

Furan-2,5-dikarboksilik Asit ve Bazı Bis(imidazol) Türevleri Kullanılarak Çinko(II) ve
Kadmiyum(II) ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sevde Demir

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2022

Synthesis and Characterization of Coordination Polymers with Zinc(II) and Cadmium(II)
Using Furan-2,5-dicarboxylic Acid and Some Bis(imidazole) Derivatives

Sevde Demir

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2022

Furan-2,5-dikarboksilik Asit ve Bazı Bis(imidazol) Türevleri Kullanılarak Çinko(II) ve Kadmiyum(II) ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sevde Demir

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Hakan ERER

Haziran 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Hakan ERER danışmanlığında hazırlamış olduğum “Furan-2,5-dikarboksilik Asit ve Bazı Bis(imidazol) Türevleri Kullanılarak Çinko(II) ve Kadmiyum(II) ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” 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.

15/06/2022

Sevde DEMİR

ÖZET

Tez çalışmasında anyonik ligant olarak furan-2,5-dikarboksilik asit, nötral ligant olarak bis(imidazol) türevi organik yapılar tercih edilmiştir. Ayrıca metal merkezleri olarak Zn(II) ve Cd(II) metal iyonları kullanılmıştır. Böylece beş adet iki boyutlu (2D), bir adet üç boyutlu (3D) olmak üzere toplam altı adet yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, FTIR spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınımı ve toz X-ışını kırınımı yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Komplekslerin kapalı formülleri $\{[Zn(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-mbix})]\cdot H_2O\}_n$ (SD1), $\{[Cd(\mu\text{-fdc})(H_2O)(\mu\text{-mbix})]\cdot 3H_2O\}_n$ (SD2), $\{[Zn(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-pbix})]\cdot DMF\cdot 0,25H_2O\}_n$ (SD3), $[Cd(\mu\text{-fdc})(H_2O)(\mu\text{-pbix})]_n$ (SD4), $\{[Zn(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-obmix})]\cdot H_2O\}_n$ (SD5), $\{[Cd(\mu\text{-fdc})(H_2O)(\mu\text{-pbmix})]\cdot H_2O\}_n$ (SD6) şeklindedir. Tek kristal X-ışınları kırınımı analiz sonuçlarına göre SD1, SD2 ve SD3 kompleksleri monoklinik sistemde, SD4 ve SD6 triklinik sistemde ve SD5 kompleksinin ise ortorombik sistemde kristallendiği belirlenmiştir.

Elde edilen komplekslerin topolojik özellikleri TOPOS-Pro programı kullanılarak belirlenmiştir. SD1, SD2, SD3, SD4 ve SD6 kompleksleri sql (Shubnikov), SD5 ise dia (Diamond) topolojiye sahiptir. 3D yapıya sahip olan SD5'in topolojik analizine göre dört katlı $3D+3D+3D+3D\rightarrow 3D$ paralel iç içe geçme olduğu tespit edilmiştir. Fotoluminesans sonuçlarına göre komplekslerin emisyon bantlarında H_2fdc 'ye göre kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Komplekslerin termal özelliklerini belirleyebilmek için gerçekleştirilen termik analiz sonuçlarına göre, komplekslerin yapısında bulunan su moleküllerinin ilk basamakta, nötral organik köprü ligandların ikinci basamakta, anyonik ana ligandların ise üçüncü basamakta yapıdan uzaklaştığı ve bozunma ürünlerinin ZnO ve CdO olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin yarı iletken özellikleri difüz yansıma spektroskopisi ile belirlenmiştir ve tüm kompleksler yarı-iletken özellik sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon polimerleri, furan-2,5-dikarboksilik asit, bis(imidazol) türevleri, Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri, hidro(solvo)termal sentez.

SUMMARY

In this work, furan-2,5-dicarboxylic acid were preferred as anionic ligand and bis(imidazole) derivative organic structures were preferred as neutral ligand. In addition, Zn(II) and Cd(II) metal ions were used as metal centers. Thus, a total of six new coordination polymers, five of them two-dimensional (2D) and one of them three-dimensional (3D), were synthesized. The structures of the obtained complexes were elucidated by elemental analysis, FTIR spectroscopy, single crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction methods.

The formulas of complexes $\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-mbix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD1), $\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-mbix})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD2), $\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-pbix})]\cdot\text{DMF}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD3), $[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbix})]_n$ (SD4), $\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-obmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD5), $\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD6). According to the results of single crystal X-ray diffraction analysis, SD1, SD2 and SD3 complexes were determined to crystallize in the monoclinic system, SD4 and SD6 in the triclinic system, and SD5 complex in the orthorhombic system.

The topological properties of the obtained complexes were determined using the TOPOS-Pro software. SD1, SD2, SD3, SD4 and SD6 complexes have sql (Shubnikov) topology, SD5 has dia (Diamond) topology. According to the topological analysis of SD5, which has a 3D structure, it has been determined that there is a four fold $3\text{D}+3\text{D}+3\text{D}+3\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ parallel interpenetration. According to the photoluminescence results, a red shift was observed in the emission bands of the complexes compared to H_2fdc . According to the results of the thermal analysis carried out to determine the thermal properties of the complexes, it was determined that the water molecules in the structure of the complexes were removed in the first step, the neutral organic bridging ligands in the second step, and the anionic ligands in the third step, and the decomposition products were ZnO and CdO. The semiconductor properties of the complexes were determined by diffuse reflection spectroscopy and all complexes exhibited semiconductor properties.

Keywords: Coordination polymers, 2,5-furandicarboxylic acid, bis(imidazole) derivatives, Zn(II) and Cd(II) complexes, hydro(solvo)thermal synthesis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1. Nötral Ligant Bulundurmayan fdc Koordinasyon Polimerleri	8
2.2. Nötral Ligant Bulunduran fdc Koordinasyon Polimerleri	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Materyal	29
3.2. Yöntem.....	29
3.3. Sentez.....	30
3.3.1. Bis(imidazol) türevi ligandların sentezleri.....	31
3.3.2. Koordinasyon polimerlerinin sentezleri	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Elementel Analiz.....	35
4.2. FTIR Spektroskopisi Analizi	36
4.3. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizleri	41
4.4. Toz X-Işınları Kırınım Analizi	56
4.5. Komplekslerin Termik Analizi (TG ve DTA)	59
4.6. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları	63
4.7. Komplekslerin Optik Absorpsiyon Özellikleri	66
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
5.1. Sonuçlar	70
5.2. Öneriler	71
KAYNAKLAR DİZİNİ	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. 1D, 2D ve 3D boyutlu yapılar	1
1.2. MOF-5 ve MOF-177'de oktahedral $Zn_4O(-COO)_6$. Renk kodu: siyah, C; kırmızı, O; mavi çokyüzlü, Zn; sarı küre, çerçevedeki boş alanı temsil eder. (Schoedel & Zaworotko, 2014)	3
1.3. MOF-5'e dayalı izoretiküler IRMOF serisi.....	5
2.1. (a) Metal IM'lerde ve zeolitlerde görülen köprü açılar (b) H_2fdc görülen köprü açısı	7
2.2. $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (1Ln), $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (2Ln) (1Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, 2Ln= Sm, Tb, Dy, Ho, Yb) (Ox = oksalat) komplekslerinin sentez prosedürü ve 3D yapıları	8
2.3. (a) 24 Zn_4O tetramerleri kafes yapıyı oluşturmak için fdc'lar tarafından bağlanır (b) 3D sodalit tipi çerçeve (c) Dört trimer 1 (yeşil) ve dört trimer 2 (sarı) fdc ligandları tarafından bir küp halinde birleştirilir (a tipi bağlantı olarak gösterilmiştir). İki bitişik küp, bir Zn^{2+} monomeri (b tipi bağlantı olarak gösterilmiştir), (d) 3D çerçeve yapısı.....	9
2.4. $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Co_3(fdc)_4(CH_3OH)_2]_n\}$ (1), $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Co_3(fdc)_4] \cdot 2DMF\}_n$ (2), $\{[Gd_2Co(fdc)_4(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) ve $\{[Dy_2Co(fdc)_4(glikol)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (4) komplekslerinin sentez yöntemi ve 3D yapıları.....	10
2.5. Komplekslerin sıcaklığa bağlı sentezi ve Zn ikincil yapı birimlerinin koordinasyon ortamındaki farklılıkları	11
2.6. Elde edilen komplekslerin geometrik yapılarının çözücü molekülü etkisiyle değişimi	12
2.7. (a) Trimerlerden oluşan 3D pozitif çerçeveli $\{[In_3O(fdc)_3(H_2O)_3] \cdot [NO_3]\}_n$ (1) kompleksi, (b) Monomerlerden oluşan 2D negatif çerçeveli $\{[(CH_3)_2NH_2] \cdot [In(fdc)_2]\}_n$ (2) kompleksi (c) 1D zincirlerden inşa edilmiş 3D nötr çerçeveli $[In_2(\mu_2-OH)_2(fdc)_2(H_2O)]_n$ (3) kompleksi.....	13
2.8. Petek tipi kanallara sahip üç boyutlu $[Tb_2(fdc)_3]$ (1) ve $[Eu_2(fdc)_3]$ (2) komplekslerinin çerçeve görüntüsü.....	13

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.9. $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Zn_3(fdc)_4] \cdot 2DMF\}_n$ (1), $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Zn_3(fdc)]\}$ (2) ve $\{[(CH_3)_2NH_2][Zn_3(fdc)_2(\mu_2-OH)_2(\mu_3-OH)] \cdot 1,03H_2O\}_n$ (3) komplekslerinin sentez şemaları ve topolojik yapıları.....	14
2.10. Kompleksin kristal yapısı: (a) Kompleksin asimetric biriminin ORTEP çizimi (b) Nd1 ve Nd2 çift çekirdekli SBU birimleri	15
2.11. $\{[Zn(fdc)] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı	15
2.12. $\{[In(fdc)(Hfdc)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}$ (1) kompleksinin (a) O–H···O etkileşimleri boyunca 1D zinciri (b) O–H···O etkileşimleri yoluyla 2D katmanlar (c) 3D çerçeve yapısı (d) 3D yapının topolojik gösterimi.....	16
2.13. (a) $\{[(CH_3)_2NH_2][Sc(H_2O)_2(fdc)_2] \cdot 1,5CH_3CN\}_n$ (1) kompleksindeki Sc(III) iyonlarının koordinasyon çevresi. (b) $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Sc(fdc)_2(HCOO)]\}_n$ (2) kompleksindeki Sc(III) iyonlarının koordinasyon çevresi.....	17
2.14. Komplekslerin; (a) $[Zn_3(fdc)_4]_n$ (b) $[Zn(fdc)(H_2O)_3]_n$ (c) $[Zn(udp)(fdc)]_n$ (d) $[Zn_2(Sedp)_2(fdc)_2]_n$ üç boyutlu yapıları.....	17
2.15. (a) Oktahedral $Zn_2Ln_2(COO)_{10}$ düğümü (b) Komplekslerin topolojik yapısı (c) Komplekslerin 3D yapılarının doldurulmuş gösterimi	18
2.16. C eksenini boyunca kompleksin çerçeve yapısı ve basitleştirilmiş çerçevenin kag topolojisi.....	19
2.17. Komplekse ait 3D kristal yapının şematik gösterimi	19
2.18. (a) $\{[(CH_3)_2NH_2]_2[Eu_4(fdc)_7(DMF)_2] \cdot 0,5DMF\}_n$ kompleksindeki basitleştirilmiş 12 bağlantılı düğüm (b) Kompleksin sqc15 topolojisi	20
2.19. (a) Kompleksin dört koordineli Zn(II) iyonlarından ve fdc^{2-} ligandlarından oluşan çift sarmallı yapısı (b) Zn iyonlarının oluşturduğu zikzak deseni (c) a eksenini boyunca uzanan sarmalların oluşturduğu iki boyutlu ağ yapısı.....	21
2.20. (a) Kompleksin asimetric birimi (b) Kompleksin 2D ağ yapısı	21
2.21. Komplekslerin 2D görünümü	22
2.22. İtiryum içeren yapının 2D ağ yapısı.	23
2.23. a) $\{[Zn_3(fdc)_3(bpp)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (1) kompleksine ait Zn ikincil yapı birimleri b) 3D yapısı c) $\{[Zn(fdc)(bipy)] \cdot 2H_2O\}_n$ (2) kompleksine ait Zn ikincil yapı birimleri d) 3D-3D gözenekleri arasındaki iç içe geçme	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.24. Komplekslerin 1D, 2D ve 3D yapıları.....	24
2.25. (a) Asimetrik birimin perspektif görünümü ve (b) b eksenini boyunca 1D altıgen kanalları gösteren bir 3D çerçevenin uzay dolgu modeli.....	25
2.26. $[Cd(fdc)(bipy)_{1,5}]_n$ (1), $\{[Cd(fdc)(bpee)_{1,5}] \cdot 3H_2O\}_n$ (2), $[Cd(fdc)(3bpdb)(H_2O)]_n$ (3) ve $\{[Cd_2(fdc)_2(4bpdb)_3] \cdot 1,5(4bpdb) \cdot 2H_2O\}_n$ (4) komplekslerinin sentez şeması.....	26
2.27. (a) Kompleksin molekül yapısı (b) Kompleksin 3D yapısı (c) Kompleksin topolojisine ait şematik görüntüsü	26
2.28. (a) Kompleksin asimetrik birimi (b) Kompleksin 3D çerçeve yapısı (c) Kompleksin basitleştirilmiş dört bağlantılı düğüm gösterimi (d) Kompleksin usf topolojik yapısı.....	27
2.29. Kompleksin c eksenini boyunca 3D perspektif görünümü.....	28
3.1. Tez kapsamında sentezlenen bis(imidazol) türevleri	32
4.1. H_2fdc ligandına ait FTIR spektrumu	37
4.2. SD1 kompleksine ait FTIR spektrumu	37
4.3. SD2 kompleksine ait FTIR spektrumu	38
4.4. SD3 kompleksine ait FTIR spektrumu	38
4.5. SD4 kompleksine ait FTIR spektrumu	39
4.6. SD5 kompleksine ait FTIR spektrumu	39
4.7. SD6 kompleksine ait FTIR spektrumu	40
4.8. (a) SD1'in molekül yapısı (b) zikzak 1D yapısı (c) düz 2D tabaka yapısı (d) sql/Shubnikov topolojisine sahip paralel düz 2D tabaka yapılar	44
4.9. (a) SD2'nin molekül yapısı (b) düz 1D yapısı (c) ab düzleminde 2D tabaka yapısı (d) ac düzleminde 2D tabaka yapısı (e) sql topolojili 2D tabaka yapılar	46
4.10. (a) SD3'ün molekül yapısı (b) a eksenini boyunca düz 1D yapısı (c) bc düzleminde 2D tabaka yapısı	48
4.11. (a) SD4'ün molekül yapısı (b) 1D yapısı (c) ac düzleminde dalgalı 2D yapısı (d) ab düzleminde dalgalı 2D yapısı	50
4.12. (a) SD5'in molekül yapısı (b) zikzak 1D yapısı (c) 2D tabaka yapısı	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13. (a) SD5'in tek 3D kafes yapısı (b) 4-kat iç içe geçmiş 3D+3D+3D+3D→3D yapısı	53
4.14. (a) SD6'nın molekül yapısı (b) 1D yapısı (c) 2D tabaka yapısı	55
4.15. SD1'in PXRd deseni	56
4.16. SD2'nin PXRd deseni	57
Şekil 4.17. SD3'ün PXRd deseni	57
4.18. SD4'ün PXRd deseni	58
4.19. SD5'in PXRd deseni	58
4.20. SD6'nın PXRd deseni	59
4.21. SD1'in TA eğrileri	60
4.22. SD2'nin TA eğrileri	60
4.23. SD3'ün TA eğrileri	61
4.24. SD4'ün TA eğrileri	61
4.25. SD5'in TA eğrileri	62
4.26. SD6'nın TA eğrileri	62
4.27. H₂fdc, mbix, SD1 ve SD2 ligandlarının ve komplekslerinin emisyon spektrumları	64
4.28. H₂fdc, pbix, SD3 ve SD4 ligandlarının ve komplekslerinin emisyon spektrumları	64
4.29. H₂fdc, obmix ve SD5 ligandlarının ve kompleksinin emisyon spektrumları	65
4.30. H₂fdc, obmix ve SD6 ligandlarının ve kompleksinin emisyon spektrumları	65
4.31. SD1'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	67
4.32. SD2'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	67
4.33. SD3'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	68
4.34. SD4'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	68
4.35. SD5'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	69
4.36. SD6'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

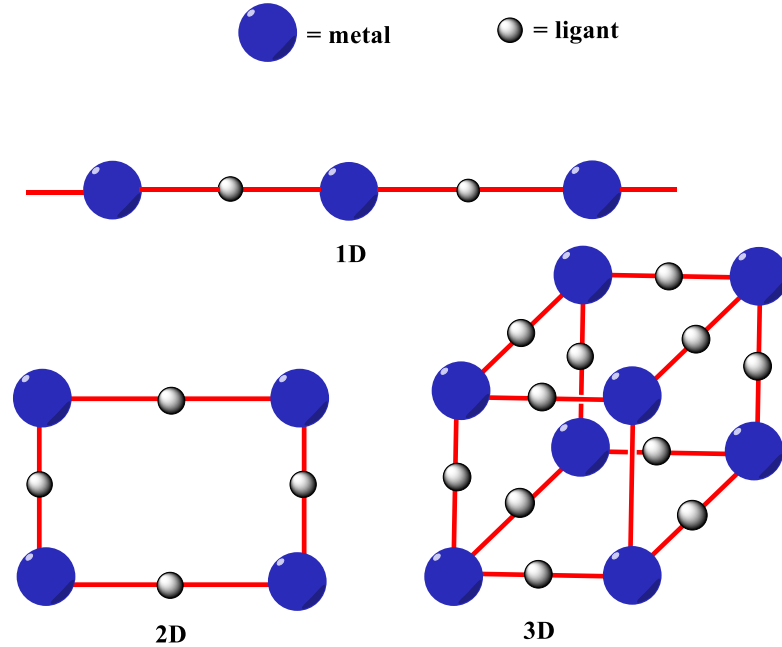
<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sentezlenen nötral ligandların isimleri, kısaltmaları ve özellikler	31
3.2. Sentezlenen koordinasyon polimerleri ve özellikleri	31
4.1. Elementel Analiz Verileri*	35
4.2. Komplekslerin karakteristik FTIR titreşim değerleri*	36
4.3. Komplekslere (SD1-SD3) ait tek kristal verileri	41
4.4. Komplekslere (SD4-SD6) ait tek kristal verileri	42
4.5. SD1'in bağ parametreleri	43
4.6. SD2'nin bağ parametreleri	45
4.7. SD3'ün bağ parametreleri.....	47
4.8. SD4'ün bağ parametreleri.....	49
4.9. SD5'in bağ parametreleri	51
4.10. SD6'nın bağ parametreleri.....	54
4.11. H ₂ fcd ve komplekslerin emisyon ve uyarma dalga boyları	63
4.12. Komplekslerin band aralıkları (eV).....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
H ₂ fdc	Furan-2,5-dikarboksilik Asit
pbix	1,4-bis((<i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
mbix	1,3-bis((<i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
obmix	1,2-bis((2-metil- <i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
pbmix	1,4-bis((2-metil- <i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
PBU	Birincil yapı birimi
SBU	İkincil yapı birimi
Hes.	Hesaplanan
Den.	Deneysel
M _A	Molekül ağırlığı
TA	Termal Analiz
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
PXRD	Toz X-ışınları difraksiyonu
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
sql	Square layer (kare tabaka topoloji)
dia	diamond (elmas benzeri topoloji)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bir metal atomuna, ortaklaşmamış elektron çiftleri taşıyan ligandların yaklaşması ile metal-ligant arasında bir elektron paylaşımı söz konusudur. Bu elektron paylaşımı sonucunda metal-ligant arasında bir bağ oluşur ve bu bağ sadece ligant üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektronlar ile oluşmaktadır. Bu tür bağlara koordine kovalent bağ denilmektedir. Koordine kovalent bağlar ile oluşmuş metal merkezli yapılar ise koordinasyon bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Metal atomuna yaklaşan ligant en az iki dişli ise bu durumda ligant üzerinde bulunan verici atomlardan her biriyle metal atomlarına ayrı ayrı koordine olabilmektedir. Bunun sonucunda birbirini tekrar eden bir bağlanma söz konusudur ve bu bağlanma sonucu oluşan boyutlu yapılara koordinasyon polimeri adı verilmektedir. Tekrar eden bağlanmalar bir doğru boyunca yani bir zincir şeklinde devam ediyorsa bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerleri oluşmaktadır. 1D polimerik zincirlerin köprü ligandlar aracılığıyla koordine kovalent bağ oluşturarak bağlanması sonucu iki boyutlu (2D) veya üç boyutlu (3D) koordinasyon polimerleri oluşabilir. (Şekil 1.1.)



Şekil 1.1. 1D, 2D ve 3D boyutlu yapılar

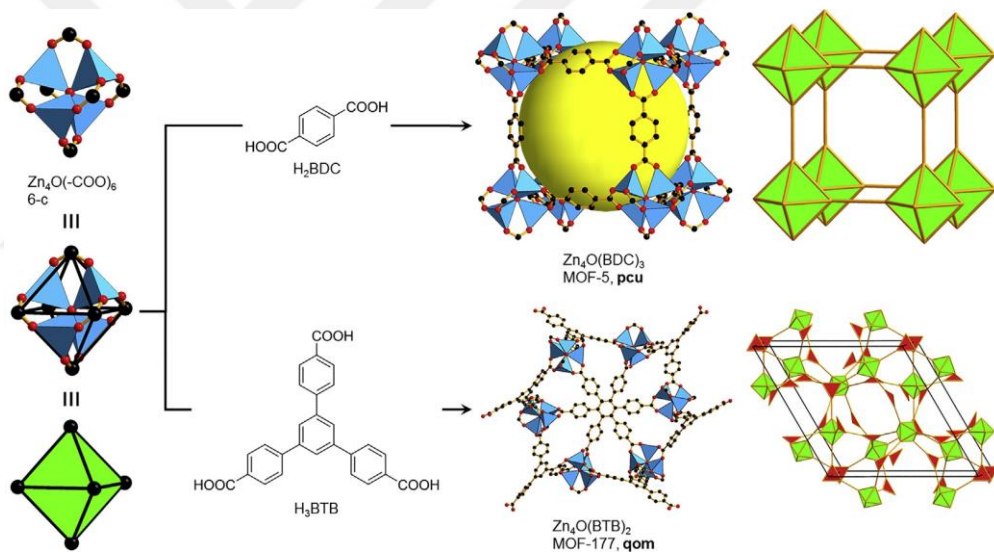
Koordinasyon polimerlerinin eldesinde kullanılan ligandların yapısında bulunan donör atomlar sayesinde ligandlar metale elektron vererek koordine olabilmektedir. Ligant üzerinde bulunan donör atomların sayısı ile orantılı olarak ligandlar çok dişli davranarak köprü ligant özelliğini gösterebilmektedir. Bu sebeple koordinasyon polimerleri sentezinde en az iki dişli ligandların kullanılması sonucunda köprü bağlar oluşacak ve dolayısıyla boyutlu kompleksler elde edilebilecektir. Ligandların verici atom sayısı ile birlikte fonksiyonel yapısı da önemlidir. Hedefe yönelik doğru ligandların seçilmesi sonucunda elde edilecek koordinasyon polimerlerinin fiziksel özellikleri de değiştirilerek fonksiyonel bir hale getirilebilmektedir. Ayrıca ligandların yapısındaki çeşitlilik sonucunda farklı topolojilere sahip çeşitli koordinasyon polimerleri de elde etmek mümkündür (Kuppler vd, 2009).

Son yıllarda araştırmacılar gözenekli ve bu gözeneklerde konuk moleküller barındırabilecek koordinasyon polimerleri oluşturabilmek için metal iyonları ve ligandların birleşimine odaklanmıştır. Tek metal merkezi bulunan çoğu bileşik yapısal zayıflıkları ve geometrileri sebebiyle gözeneklerine hapsedilen konuk moleküllerin çıkarılması sonucu geri dönüşümsüz olarak çökmektedir. Bu sebeple polinükleer anorganik kümeler yani ikincil yapı birimleri (SBU) bulunduran koordinasyon polimerlerinin keşfi ve kullanımı, metal merkezlerinin bir araya gelmesi ve köprü özelliği gösteren organik çok dişli ligandların bağlanması ile polimerik yapılara termodinamik ve mekanik olarak daha kararlı bir koordinasyon çevresi sağlamaktadır. 3D koordinasyon polimerlerinin temel bileşenlerinden biri olan SBU'lar, organik ligandları birbirlerine bağlayarak potansiyel gözenekli kafes yapıların oluşmasına yardımcı olur ve bu nedenle boyutlu yapıların topolojisinin belirlenmesinde de kritik bir öneme sahiptir.

Buna en açıklayıcı örneklerden biri Yaghi vd tarafından 1999'da elde edilen MOF-5'tir (H. Li vd., 1999). MOF-5 $Zn_4O(BDC)_3$, tetrahedral Zn_4O birimlerinin bulunduğu oktahedral SBU'ların ($Zn_4O(-COO)_6$), doğrusal 1,4-benzendikarboksilat organik iskeletlerinin bağlanmasıyla oluşmuş kübik ağ yapısındadır. MOF-5, yapısında bulunan oktahedral bağlantı noktalarının, SBU birimlerinin hareketlerini kısıtlayarak metal merkezlerinin konumunu sabitlemesinden dolayı rijit ve kararlı çerçeve yapısına sahiptir. MOF-5 2900 m²/g tahmini Langmuir yüzey alanı ile o zamanlar bilinen zeolitler

veya gözenekli karbon gibi çoğu geleneksel gözenekli malzemeleri geride bırakmıştır (Şekil 1.3.) (McCusker vd., 2007) (Zakhidov vd., 1998).

SBU stratejisi daha sonra kalıcı gözeneklilik, yapısal kararlılık ve yüksek yüzey alanına sahip birçok boyutlu yapının sentezini sağlamıştır. Bir başka örnek 2004 yılında elde edilen MOF-177 ($Zn_4O(BTB)_2$), $Zn_4O(-COO)_6$ SBU birimlerinin ve üçgen 1,3,5-tris(4-karboksifenil)benzen köprü ligandlarının bir araya gelmesi sonucu oluşmuştur (Chae vd., 2004). Yapısında bulunan SBU'lardan dolayı yüksek yüzey alanı ve kararlılık gösteren MOF-177'nin Langmuir yüzey alanı $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 1.2.) (Schoedel & Zaworotko, 2014).



Şekil 1.2. MOF-5 ve MOF-177'de oktahedral $Zn_4O(-COO)_6$. Renk kodu: siyah, C; kırmızı, O; mavi çokyüzlü, Zn; sarı küre, çerçevedeki boş alanı temsil eder. (Schoedel & Zaworotko, 2014)

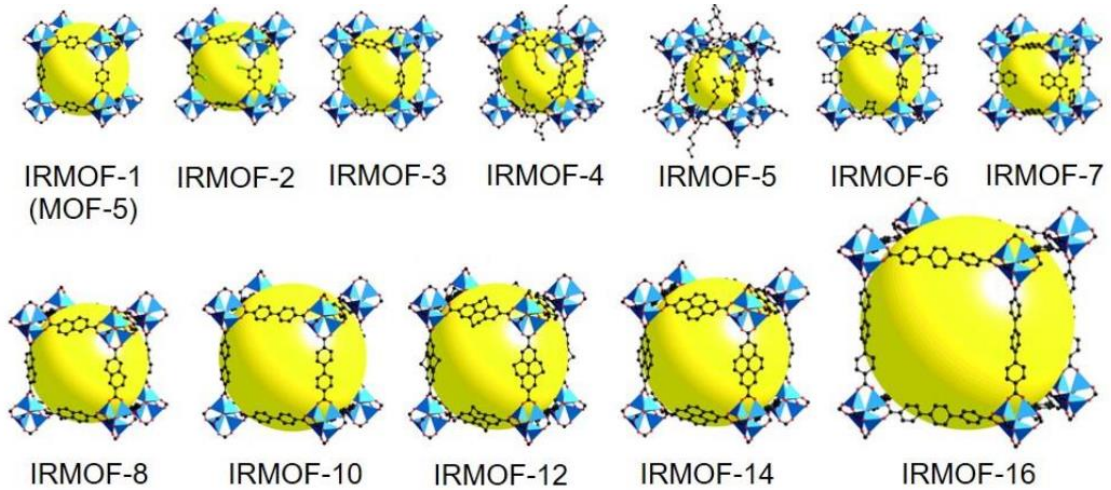
Koordinasyon polimerleri tasarlanırken metal merkezi olarak genellikle d ve f blok elementleri kullanılmakla birlikte s ve p blok elementleri de kullanılmaktadır. Homonükleer koordinasyon polimerleri sentezlenirken merkezde bir metal iyonu ve her merkezi metal iyonlarını birbirine bağlayarak boyutlu yapıları oluşturan organik köprü ligandlar kullanılmaktadır. Polinükleer koordinasyon polimerleri sentezlenirken merkezde metal kümeleri ve bu kümeleri çeviren karboksilat grupları kullanılmaktadır. Tercih edilen organik ligandların metal iyonlarına farklı koordinasyon modlarında

bağlanabilmesi ile özellikleri birbirinden farklı olan çeşitli geometrilere sahip koordinasyon polimerleri elde edilebilmektedir. Bu durum farklı fonksiyonel gruplar bulduran organik ligandlara olan ilgiyi arttırmaktadır. Metal merkezlerinin yük denkliliğini sağlamak amacıyla genellikle reaksiyon ortamına proton verebilen anyonik karboksilik asit türevi fonksiyonel ligandlar tercih edilmektedir. Kompleks yapının kararlılığı arttırabilmek ve kristal yapının oluşumunu kolaylaştırabilmek için nötral yardımcı ligandlar kullanılmaktadır ve bu ligandlar da genellikle en az iki dışli simetrik nötral organik ligandlardır. Kompleks oluşumunda tercih edilen organik yapılardan birinin rijit yapıda olması, kompleksin boyutluluğu açısından büyük öneme sahiptir. Bükülebilir ligandların tercih edilmesi sonucunda, asimetrik moleküler birimlerin bir araya gelmesi ile oluşan tabakalar arasında iç içe geçmeler (interpenetration) meydana gelebilir ve bu durumda yapı üçüncü boyuta genişleyebilse bile gözenek boyutları işlevsiz hale gelebilir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde birden fazla yöntem kullanılabilir. Bu yöntemler genellikle mikrodalga, hidro(solvo)termal ve difüzyon sentez yöntemleridir. Mikrodalga sentez yönteminde moleküllerin dönme hareketlerine karşılık soğurulan mikrodalga enerjisi ile hızlı ısınma gerçekleşmektedir. Mikrodalgaların ısıtma etkisi geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla çok daha yüksek kapasitede olduğu için sentez amacıyla kullanıldığında çok daha kısa sürede hedef ürün oluşturulabilmektedir. Mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen koordinasyon polimerleri genellikle tek tip moleküler yapı ve boyutluluk sağlamaktadır (Jin vd., 2014). Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem hidro(solvo)termal sentez yöntemidir. Bu yöntem 1960 yıllarından beri çeşitli nanomalzemelerin eldesinde araştırmacılar tarafından tercih edilmiştir. Teflon sızdırmaz çelik basınçlı kaplar içerisinde gerçekleştirilen bu sentez yönteminde çözücü olarak su kullanılması durumunda yöntem hidrotermal sentez yöntemidir. Reaksiyon karışımı çelik reaktörler içerisinde hazırlandıktan sonra istenilen sıcaklıkta bekletilir. Bu yöntemde su yerine organik çözücüler (DMF, DMA, DEF) veya su-organik çözücü karışımları kullanıldığında solvotermal sentez yöntemi olarak bilinir. Sızdırmaz çelik kaplarda oluşan basınç ve yüksek sıcaklık ile belirli boyut ve geometrilere çeşitli koordinasyon polimerleri elde edilebilmektedir. Difüzyon yönteminde kompleks yapıyı oluşturacak tüm birimlerin kontrollü ve yavaş bir şekilde

bir araya gelmeleri sonucu kristal yapının oluşumu sağlanmaktadır. Birimleri çözen farklı polariteye sahip çözücüler yavaşça birleşerek ara yüzeyde tek kristal oluşumu için gereken süreyi sağlamış olur.

Koordinasyon bileşiklerindeki işlevselleştirilebilirlik, ayarlanabilir gözenek boyutu ve kararlılıkları sebebiyle gaz depolama ve ayırma, katalizör, manyetik malzemeler, lüminesans, iyon değişimi ve daha birçok farklı uygulama alanına sahiptirler. Koordinasyon bileşiklerini işlevselleştirebilmek için yapıda bulunan organik köprü ligandlar hedefe yönelik süstitüe gruplar ile fonksiyonel hale getirilir. Organik ligandların yapısına dahil edilen farklı gruplar gözenekli kafes yapıya konuk edilmek istenen bileşikler ile çeşitli etkileşime girer ve böylece bu konuk moleküllere birçok adsorpsiyon alanı sunmaktadır. Gözenek boyutunun ayarlanabilir olması da koordinasyon polimerlerini uygulama alanlarında öne çıkarmaktadır. Bu strateji ile 2002 yılında Yaghi ve arkadaşları bir seri izoretiküler MOF (IRMOF) elde edebilmek için benzendikarboksilik asit (BDC) türevi, naftalin-2,6-dikarboksilik asit (2,6-NDC) ve trifenildikarboksilat (TPDC) ligandlarını kullanmıştır (Şekil 1.3.) (Chae vd., 2004).



Şekil 1.3. MOF-5'e dayalı izoretiküler IRMOF serisi

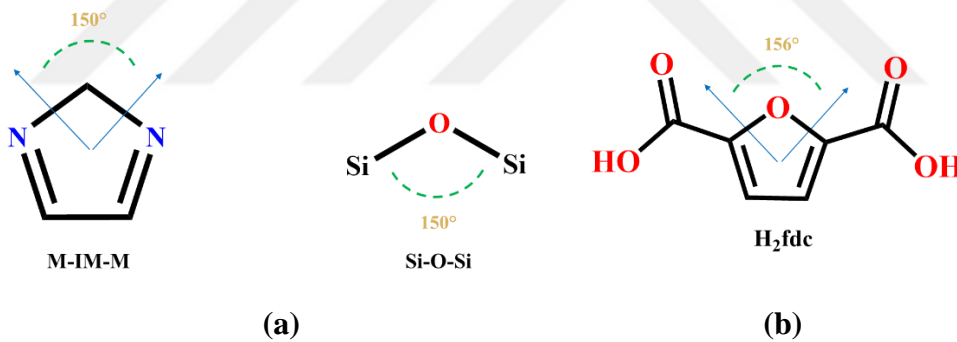
Tez çalışmaları kapsamında, bir adet furan halkası ve dikarboksilat grupları taşıyan anyonik ana ligant (furan-2,5-dikarboksilat) ile birlikte nötral bis(imidazol) türevi yardımcı ligandlar kullanılarak Zn(II) ve Cd(II) koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları tek kristal ve toz X-ışını kırınımı yöntemi, FTIR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin termal kararlılıkları TG-DTA cihazı ile belirlenmiştir. Tüm komplekslerin fotoluminesans, yarı iletken özellikleri incelenmiştir ve topolojik yapıları TOPOSpro programı ile belirlenmiştir.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Koordinasyon polimerleri, metal iyonu (PBU) veya metal kümeleri (SBU), organik anyonik ligandlar ve bazen de yardımcı nötral ligandlar ile çeşitli sentez yöntemleriyle elde edilebilen 1D, 2D veya 3D polimerik yapılardır. Metal organik kafes yapılar (MOF) koordinasyon polimerlerinin bir alt sınıfı olmakla birlikte kalıcı gözenekliliğe sahip üç boyutlu malzemelerdir (Öhrström, 2015). MOF'lar gözeneklilik ve kararlılıkları sebebiyle gaz depolama, gaz ayırımı, kataliz gibi birçok farklı uygulama alanına sahiptirler.

MOF'ların bir alt sınıfı olan zeolitik imidazol kafes yapılar (ZIF), imidazol türevi organik ligandlar ile metal iyonlarının bağlanması sonucu oluşmuş geniş yüzey alanı, yüksek kimyasal kararlılığa sahip yapılardır. ZIF'lar üzerinde bulunan imidazol (IM) köprüleri birçok zeolitte yaygın olarak bulunan Si-O-Si açısıyla benzer olan 150° 'ye yakın M-IM-M açısına ve açısal geometriye sahiptir (Şekil 2.1.) (Park vd., 2006).

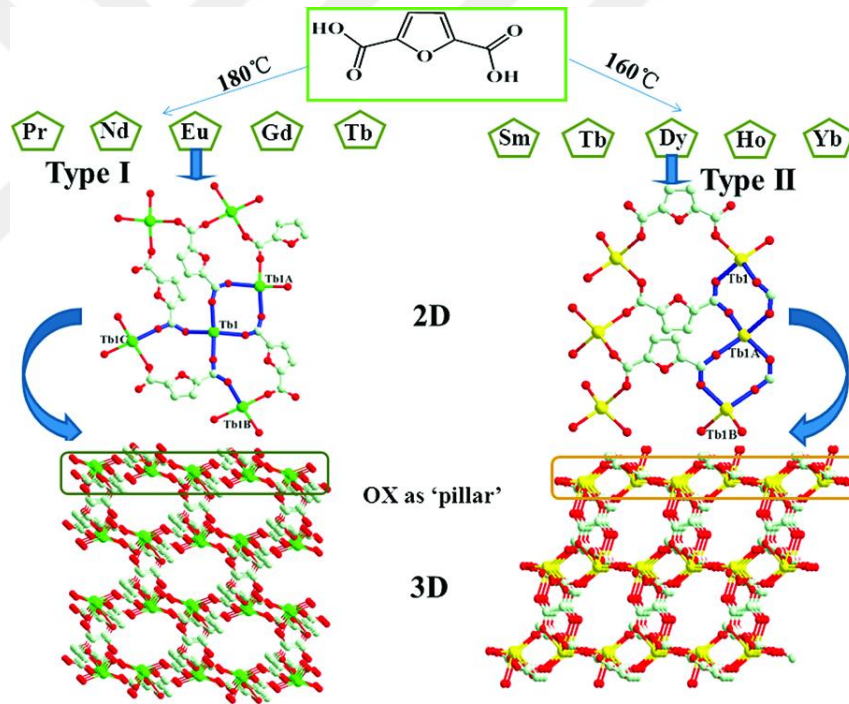


Şekil 2.1. (a) Metal IM'lerde ve zeolitlerde görülen köprü açıları **(b)** H₂fdc görülen köprü açısı

ZIF'lara benzer açısal geometriye sahip olan ve tez kapsamında ana ligant olarak tercih edilen furan-2,5-dikarboksilik asit (H₂fdc) ligandı yapısında bir adet furan halkası ve iki adet karboksilat grubu barındırmaktadır. M-fdc-M açısı da ZIF'lara benzer olarak 156° 'dir. C₂ moleküler simetri grubuna dahil olması ve açısal geometrisi sebebiyle tez kapsamında elde edilen komplekslerin ZIF'lara benzer şekilde kararlı ve düzenli olması hedeflenmiştir. H₂fdc ile birlikte yardımcı nötral ligant olarak bis(imidazol) türevi organik bağlayıcılar tercih edilmiştir. Bu ligandlar ile birlikte Zn(II) ve Cd(II), 2D ve 3D koordinasyon polimerleri hidro(solvo)termal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.

2.1. Nötral Ligant Bulundurmeyan fdc Koordinasyon Polimerleri

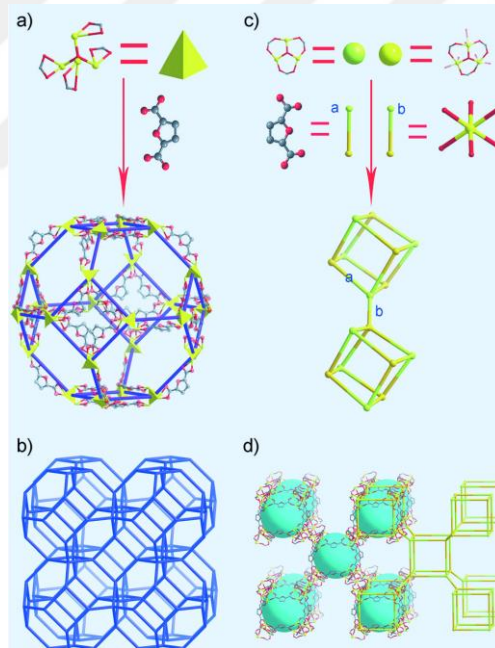
Furan-2,5-dikarboksilik asit (H_2fdc) ile yapılan ilk çalışmada bir grup lantanit metal iyonları kullanılarak üç boyutlu koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (1Ln), $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (2Ln) (1Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, 2Ln= Sm, Tb, Dy, Ho, Yb) (Ox = oksalat). $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ tuzları, H_2fdc ile su içerisinde reaksiyona sokularak 160 ve 180°C de kristal oluşumu gözlenmiştir. 1Ln grubuna ait kristaller prizmatik şeklinde, 2Ln grubu kristalleri ise blok şeklinde elde edilmiştir. Elde edilen kristaller $P2_1/c$ monoklinik uzay grubunda kristallenmiştir. 1-10 numaralı tüm kristallerin asimetrik birimlerinde bir adet metal iyonu, bir adet fdc^{2-} ligandı, yarım oksalat ligandı, iki adet akua ligandı ve bir adet kristal su molekülü bulunmaktadır (Şekil 2.2.) (H. Wang vd., 2014).



Şekil 2.2. $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (1Ln), $[Ln(fdc)(Ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ (2Ln) (1Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, 2Ln= Sm, Tb, Dy, Ho, Yb) (Ox = oksalat) komplekslerinin sentez prosedürü ve 3D yapıları

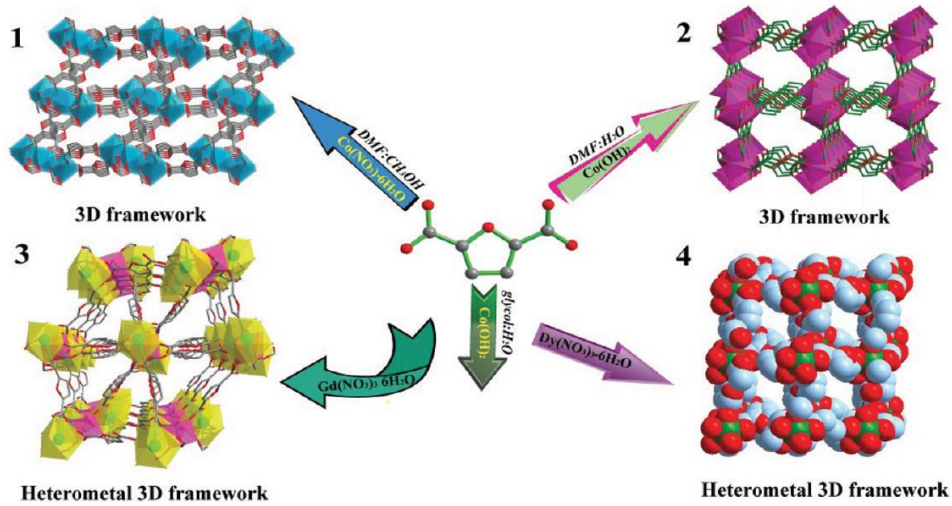
Bu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, aynı kafes yapısı içerisinde birden çok kristalografik yapı bloğunu bir arada bulunduran $\{[(CH_3CH_2)_2NH_2]_{12}[Zn_{52}(fdc)_{48}(O)_6(OH)_8(H_2O)_{24}] \cdot 22DEF\}_n$ kapalı formülüne sahip üç boyutlu gözenekli koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Elde edilen kristal yapı kübik

sistemde kristallenmiştir. Dört farklı yapı birimi olarak; Zn_4O tetramer, iki tür $Zn_3(OH)$ trimeri ve Zn monomeri kristal yapı taşlarını oluşturmaktadır. Grupların yapıda bulunması dışında bağlanma türlerinde de farklılıklar mevcuttur. Örnek olarak Zn_4O yapısında, Zn^{2+} iyonları tetrahedral köşelerde bulunurken, oksijen atomu ise tetrahedron merkezinde bulunmaktadır. Zn_4O tetramerine bağlı sekiz fdc ligandı bulunmaktadır. Bu durum ikiye ayrılabilir. İlk grup içerisinde Zn_4O tetramerinin diğer dört Zn_4O tetramerine birleştirildiği dört çift dişli $COO-Zn$ bağları bulunmaktadır. Diğer durumda ise her bir $COO-Zn_2$ bağlantısı, sırasıyla bir Zn monomerinden ve bir Zn trimerinden gelen iki Zn bölgesini köprülemek için fdc'nin diğer ucu kullanılarak oluşturulmuştur. Yapı içerisinde kristallografik olarak iki farklı trimer yapı bulunmaktadır; susuz $[Zn_3(OH)(O_2CR)_3]^{2+}$ (trimer 1) ve su içeren $[Zn_3(OH)(O_2CR)_3(H_2O)_6]^{2+}$ (trimer 2). Trimer 1'de, her Zn dört-koordineli iken, trimer 2'de her Zn , iki adet su molekülünün varlığı nedeniyle altı koordinelidir (Şekil 2.3.) (Bu vd., 2012).



Şekil 2.3. (a) 24 Zn_4O tetramerleri kafes yapısını oluşturmak için fdc'lar tarafından bağlanır (b) 3D sodalit tipi çerçeve (c) Dört trimer 1 (yeşil) ve dört trimer 2 (sarı) fdc ligandları tarafından bir küp halinde birleştirilir (a tipi bağlantı olarak gösterilmiştir). İki bitişik küp, bir Zn^{2+} monomeri (b tipi bağlantı olarak gösterilmiştir), (d) 3D çerçeve yapısı

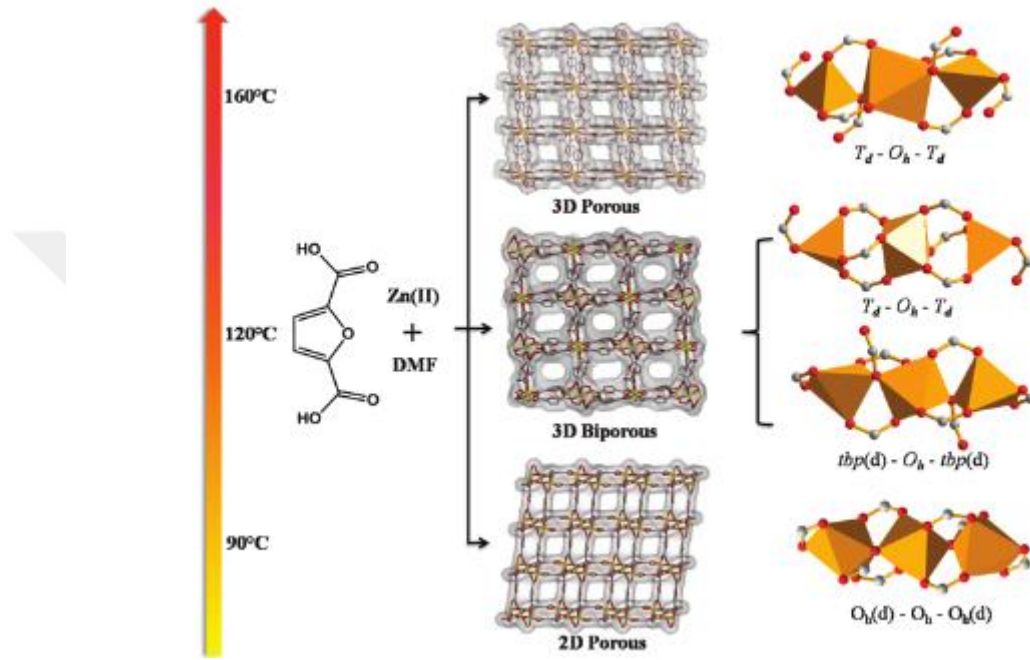
Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada dört yeni homo ve heterometalik MOF; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Co}_3(\text{fdc})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (1), $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Co}_3(\text{fdc})_4]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (2), $\{[\text{Gd}_2\text{Co}(\text{fdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) ve $\{[\text{Dy}_2\text{Co}(\text{fdc})_4(\text{glikol})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), solvotermal sentez yöntemi ile elde edilmiştir ve elde edilen kristallerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle karakterize edilmiştir. Dört MOF'un yapı taşları, karboksilat grupları tarafından stabilize edilmiş üç çekirdekli kümelerdir ve bu kümelerin yapıları reaksiyon koşulları değiştirildiğinde farklılık göstermiştir. 120 °C'de DMF/metanol çözelti karışımı içerisinde H_2fdc ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonu sonucunda [0,1,0] yönü boyunca eşkenar dörtgen kanalları olan 1 numaralı kompleks mor kristaller halinde elde edilmiştir. 100 °C'de DMF/su çözelti karışımı içerisinde H_2fdc ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in reaksiyonu sonucunda [0,0,1] yönü boyunca dörtgen kanallardan oluşan 2 numaralı kompleks, prizmatik mor kristaller halinde elde edilmiştir. H_2fdc ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in 120 °C'de glikol/su çözücü karışımı içerisindeki reaksiyonuna $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklendiğinde [1,1,0] yönü boyunca trigonal kanallardan oluşan kompleks 3 prizmatik pembe kristaller halinde elde edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile değiştirildiğinde [0,0,1] yönünde dörtgen kanalları bulunan kompleks 4 prizmatik pembe kristaller halinde elde edilmiştir (Şekil 2.4.) (H. H. Li vd., 2012).



Şekil 2.4. $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Co}_3(\text{fdc})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ (1), $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Co}_3(\text{fdc})_4]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (2), $\{[\text{Gd}_2\text{Co}(\text{fdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) ve $\{[\text{Dy}_2\text{Co}(\text{fdc})_4(\text{glikol})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) komplekslerinin sentez yöntemi ve 3D yapıları

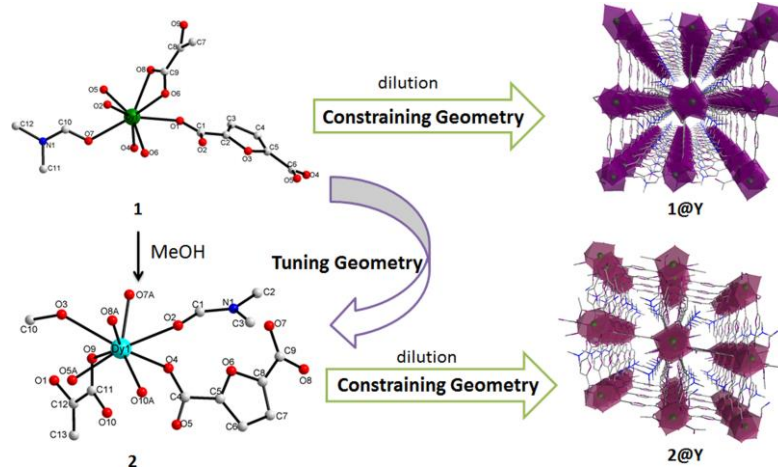
Nagarkar ve arkadaşları, 2012 yılında solvotermal sentez yöntemi ile genel formülü $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_{1,5}(\text{fdc})_2]\}_n$ olan üç yeni anyonik MOF sentezlemiştirler. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_{1,5}(\text{fdc})_2]\cdot \text{G}$ (1), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_3(\text{fdc})_4]\cdot \text{G}$ (2) ve $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_{1,5}(\text{fdc})_2]\cdot \text{G}$ (3) $\text{G} =$

konuk), formüllerine sahip üç yapıda da farklı sıcaklıklar uygulanarak farklı kristal yapılar elde edilmiştir. 90 °C’de sentezlenen kompleks 1, 2D bir tabaka yapısına sahipken, sırasıyla 120 ve 160 °C’de sentezlenen kompleksler 3D yapıya sahiptir. Kompleks 2, hidrofobik ve hidrofilik kanallara sahiptir. Kompleks 3, yalnızca bir tür gözeneğe sahiptir. Üç bileşiğin tümü sekiz koordinasyona sahip $Zn_3(RCOO)_8$ ikincil yapı birimlerine sahiptir (Şekil 2.5.) (Nagarkar vd., 2012).



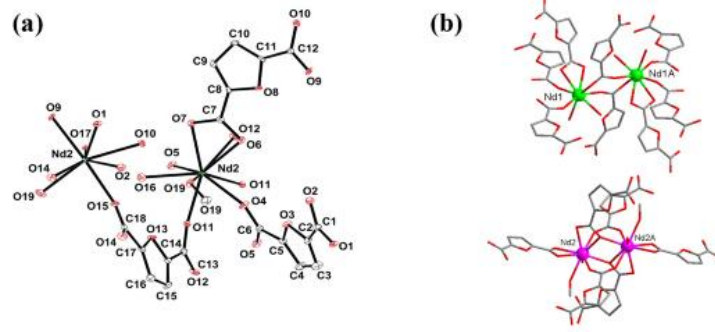
Şekil 2.5. Komplekslerin sıcaklığa bağlı sentezi ve Zn ikincil yapı birimlerinin koordinasyon ortamlarındaki farklılıkları

Bir başka çalışmada $\{[Dy_2(fdc)_3(DMF)_2] \cdot 1,5DMF\}_n$ (1) ve $[Dy_2(fdc)_3(DMF)_2(CH_3OH)]_n$ (2) kapalı formüllerine sahip üç boyutlu metal organik kafes yapılar elde edilmiştir. Her iki yapıda da bulunan Dy(III) atomlarının koordinasyon çevresi, koordine olan çözücü molekülleri sebebiyle birbirlerinden farklıdır. 1 numaralı komplekste bulunan Dy(III) metal merkezi, fdc^{2-} ligandlarından gelen yedi adet oksijen atomuyla ve bir adet koordine DMF molekülünün oksijeni ile toplam sekiz koordinasyona sahiptir. Kompleks 2’de bulunan Dy(III) metal merkezi, karboksilat gruplarından gelen altı adet oksijen, DMF molekülüne ait bir oksijen ve bir metanol ile toplam sekiz koordinasyonludur. (Şekil 2.6.)(Liu vd., 2015).



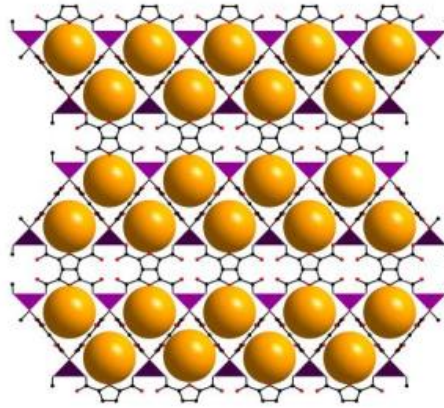
Şekil 2.6. Elde edilen komplekslerin geometrik yapılarının çözücü molekülü etkisiyle değişimi

Yapılan başka bir çalışmada H_2fdc ligandı ile üç farklı yapı elde edilmiştir. Elde edilen yapıların üçü de farklı yüklere sahip olmakla birlikte birinci yapı pozitif $\{[In_3O(fdc)_3(H_2O)_3][NO_3]\}_n$ (1), ikinci yapı negatif $\{[(CH_3)_2NH_2][In(fdc)_2]\}_n$ (2) ve üçüncü yapı da $[In_2(\mu_2-OH)_2(fdc)_2(H_2O)]_n$ (3) nötral yüzeylere sahiptir. Kompleks 1'in asimetric biriminde bir merkez oksijen atomu ile birbirine bağlı üç adet indiyum iyonları bulunmaktadır. Her bir indiyum metaline iki adet karboksilat iyonundan gelen dört oksijen atomu koordine olmaktadır ve her bir indiyum metaline bir su molekülü bağlanmıştır. Aynı sentez koşullarında elde edilen ikinci yapının kristal yapısında birinci yapıya kıyasla yarı oranda indiyum atomu bulundurmaktadır. Bir adet indiyum katyonu ve dört karboksilatla oluşturulduğundan, çerçevenin yükü negatiftir. Kompleks 3, tetrametilüre ilavesiyle sentezlenmiştir. 3D çerçeve, fdc tarafından çapraz bağlanan zincirlerle oluşturulmuştur. Zincirler oktahedral geometriye sahip indiyum metal merkezlerinden oluşturulmuştur (Şekil 2.7.) (Bu vd., 2015).



Şekil 2.10. Kompleksin kristal yapısı: (a) Kompleksin asimetric biriminin ORTEP çizimi (b) Nd1 ve Nd2 çift çekirdekli SBU birimleri

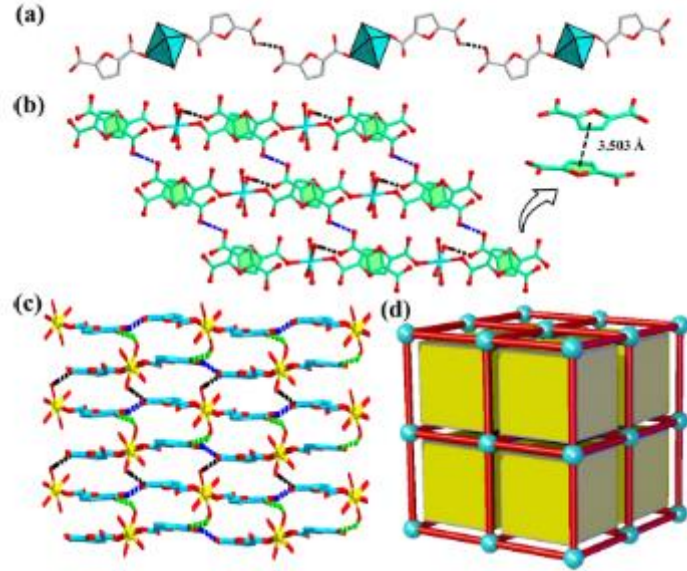
2017 yılında yapılan bir çalışmada $\{[Zn(fdc)] \cdot H_2O\}_n$ kapalı formülüne sahip üç boyutlu kompleks sentezlenmiştir. Kompleks tetragonal sistemde kristallenmiştir ve asimetric biriminde bir Zn(II) atomu ve yarım fdc^{2-} anyonu bulunmaktadır. Zn atomu dört farklı fdc ligandından gelen dört karboksilat oksijen atomu tarafından dört koordinasyona sahiptir. Elde edilen yapı CH_4 , N_2 , O_2 , CO ve H_2 gibi küçük gazlarla karşılaştırıldığında yüksek miktarda CO_2 adsorpsiyon seçiciliği göstermiştir (Şekil 2.11.).(Ma vd., 2017) .



Şekil 2.11. $\{[Zn(fdc)] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı

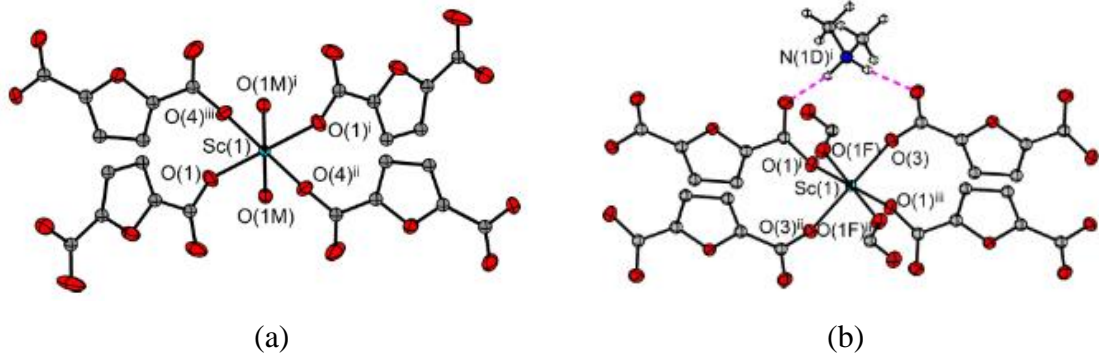
2017 yapılan bir başka çalışmada dört yeni $\{[In(fdc)(Hfdc)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}$ (1), $\{[Dy_2(fdc)_2(H_2O)_{10}][fdc] \cdot 6H_2O\}_n$ (2), $\{[Eu_2(fdc)_2(H_2O)_{10}][fdc] \cdot 6H_2O\}_n$ (3) ve $\{[Gd_2(fdc)_2(H_2O)_{10}][fdc] \cdot 6H_2O\}_n$ (4) kapalı formüllerine sahip 3D koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir. 1 kompleksi asimetric biriminde bir In(III) iyonu, bir fdc^{2-} ligandı, $Hfdc^-$ ligandı, dört akua ligandı ve iki adet kristal su molekülü bulundurmaktadır. Kompleks 2-4 benzer yapıya sahiptir ve triklinik sistemde kristallenmiştir. Asimetric birimleri iki metal(III) iyonu, iki fdc^{2-} iyonu, on adet akua ligandı, bir serbest fdc^{2-} iyonu ve altı adet

kristal su molekülü bulundurmaktadır. Metal merkezleri iki fdc^{2-} iyonundan dört oksijen atomu ve beş akua ligandından beş oksijen atomu aracılığıyla dokuz koordinasyona sahiptir (Şekil 2.12.) (Du vd., 2017).



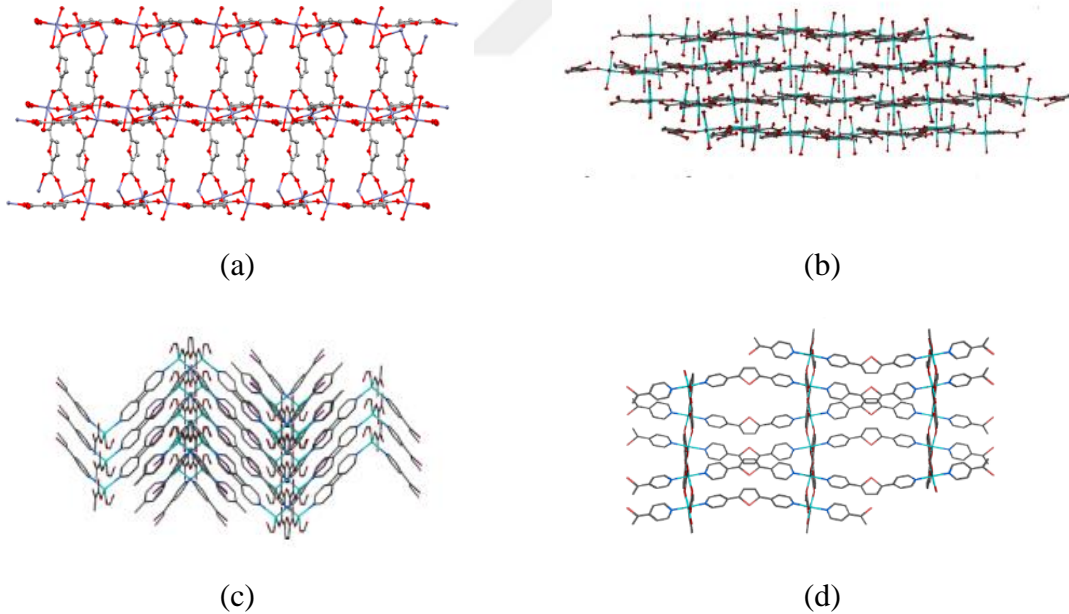
Şekil 2.12. $\{[\text{In}(\text{fdc})(\text{Hfdc})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (1) kompleksinin (a) O–H···O etkileşimleri boyunca 1D zinciri (b) O–H···O etkileşimleri yoluyla 2D katmanlar (c) 3D çerçeve yapısı (d) 3D yapının topolojik gösterimi

2017 yılında Barsukova ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (1), $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]\}_n$ (2), $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]_n$ (3) kapalı formüllerine sahip üç yeni 3D koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir. 1 numaralı kompleksin asimetrik biriminde yarım Sc(III) iyonu, bir fdc^{2-} iyonu ve bir adet akua ligandı bulunmaktadır. 2 numaralı yapının asimetrik biriminde yarım Sc(III) iyonu, bir fdc^{2-} iyonu, yarım $-\text{HCOO}$ anyonu ve bir dimetilamonyum katyonu bulunmaktadır. 3 numaralı yapının asimetrik biriminde iki Sc(III) metal iyonu, üç fdc^{2-} iyonu ve iki adet akua ligandı bulunmaktadır (Şekil 2.13.) (Barsukova vd., 2018).



Şekil 2.13. (a) $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (1) kompleksindeki Sc(III) iyonlarının koordinasyon çevresi. (b) $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]\}_n$ (2) kompleksindeki Sc(III) iyonlarının koordinasyon çevresi

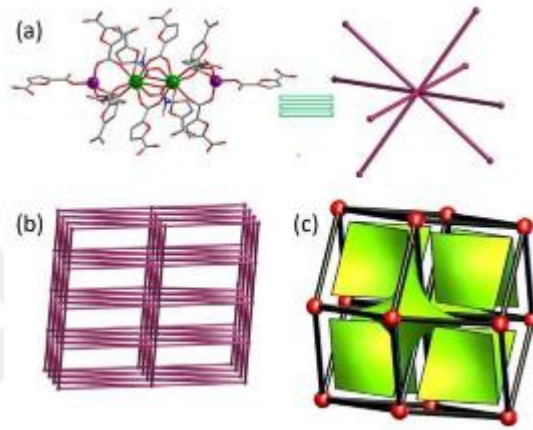
Yapılan başka bir çalışmada fdc^{2-} iyonu barındıran yapıları birbirinden farklı dört adet $[\text{Zn}_3(\text{fdc})_4]_n$ (1), $[\text{Zn}(\text{fdc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2), $[\text{Zn}(\text{tdp})(\text{fdc})]_n$ (3) ve $[\text{Zn}_2(\text{Sedp})_2(\text{fdc})_2]_n$ (4) (tdp= 2,5-dipiridiltiyofen, Sedp= 2,5-dipiridilselenofen) kapalı formüllerine sahip 3D kompleksler çalışma kapsamında elde edilmiştir. (Şekil 2.14.) (Hua, D'Alessandro, 2017).



Şekil 2.14. Komplekslerin; (a) $[\text{Zn}_3(\text{fdc})_4]_n$ (b) $[\text{Zn}(\text{fdc})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (c) $[\text{Zn}(\text{tdp})(\text{fdc})]_n$ (d) $[\text{Zn}_2(\text{Sedp})_2(\text{fdc})_2]_n$ üç boyutlu yapıları

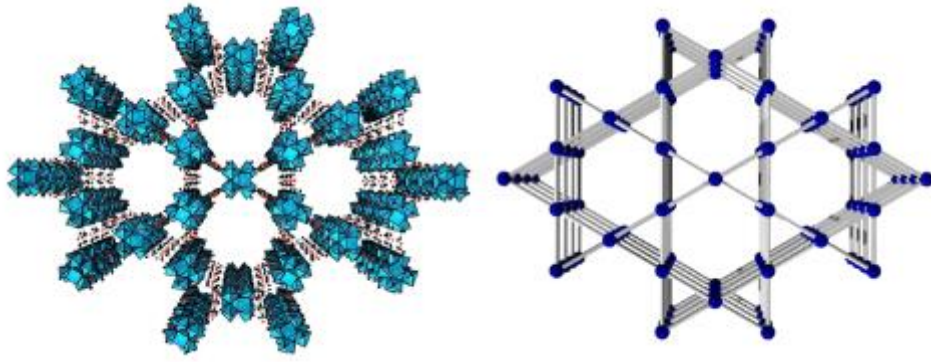
Li ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Ln}_2(\text{fdc})_6(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (Ln = Eu (Zn-Eu) (1) ve Tb (Zn-Tb) (2)); kapalı formülüne sahip iki adet heterometalik ve üç boyutlu koordinasyon polimeri elde

edilmiştir. Elde edilen yapılarda $Zn_2Ln_2(COO)_{10}$ tetrametalik kümeler bulunmaktadır ve iki kompleksin yapıları benzerdir. Kompleks 2'nin asimetrik biriminde kristalografik olarak bağımsız Eu(III) iyonu, bir Zn(II) iyonu, üç fdc^{2-} ligandı, bir dimetilamonyum katyonu, bir koordineli ve bir serbest DMF molekülü vardır. Eu (III) atomu dokuz koordinasyonludur ve yedi fdc^{2-} ligandına ve bir DMF ligandına ait toplam dokuz oksijen atomu ile koordine olmuştur. Zn(II) iyonu ise, dört fdc^{2-} ligandına ait dört oksijen atomu tarafından koordine edilmiştir (Şekil 2.15.) (L. Li vd., 2017).



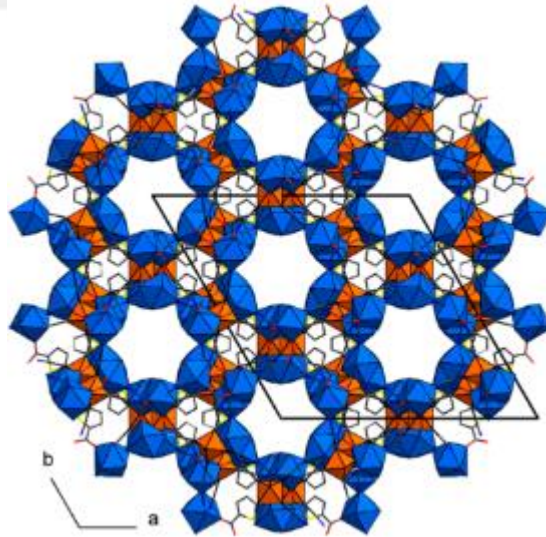
Şekil 2.15. (a) Oktahedral $Zn_2Ln_2(COO)_{10}$ düğümü (b) Komplekslerin topolojik yapısı (c) Komplekslerin 3D yapılarının doldurulmuş gösterimi

2017 yılında $[Zr_6O_4(OH)_4(fdc)_4(OH)_4(H_2O)_4]$ kompleksi, yeşil sentez yöntemi ile H_2O ve asetik asit solvent karışımı ve mikrodalga destekli ısıtma kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen yapı hegzagonal sistemde $P6_3/mmc$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kafes yapısı kagome benzeri topoloji sergilemektedir. Komplekste bulunan SBU birimi Zr_6O_8 kümesidir. Zr-okso çekirdeği, sekiz farklı köprü ligandan gelen sekiz karboksilat grubu ile koordine olmuştur. Kümede bulunan ekvatoryal konumlardan hidroksit ve su molekülleri yapıya koordine olarak kompleksi oluşturmuştur (Şekil 2.16.) (Dreischarf vd., 2017).



Şekil 2.16. C eksenine boyunca kompleksin çerçeve yapısı ve basitleştirilmiş çerçevenin kag topolojisi

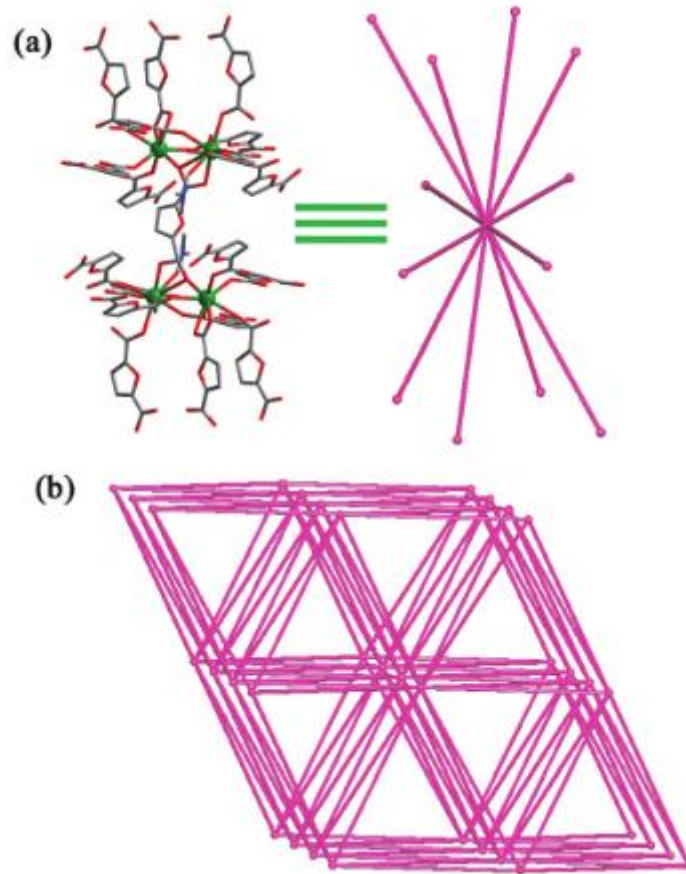
2018 yılında yapılan başka bir çalışmada $\{[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{fdc})\}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ kapalı formülüne sahip yeni üç boyutlu koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Elde edilen kompleks $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ küme iyonları, Gd^{3+} iyonları ve fdc^{2-} 'in reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde kümeye ait üç adet Re atomu, üç adet Se atomu, üç adet CN^- ligandı, bir Gd iyonu, akua ligandı ve bir adet fdc^{2-} ligandı bulundurmaktadır. (Şekil 2.17.) (Litvinova vd., 2018).



Şekil 2.17. Komplekse ait 3D kristal yapının şematik gösterimi

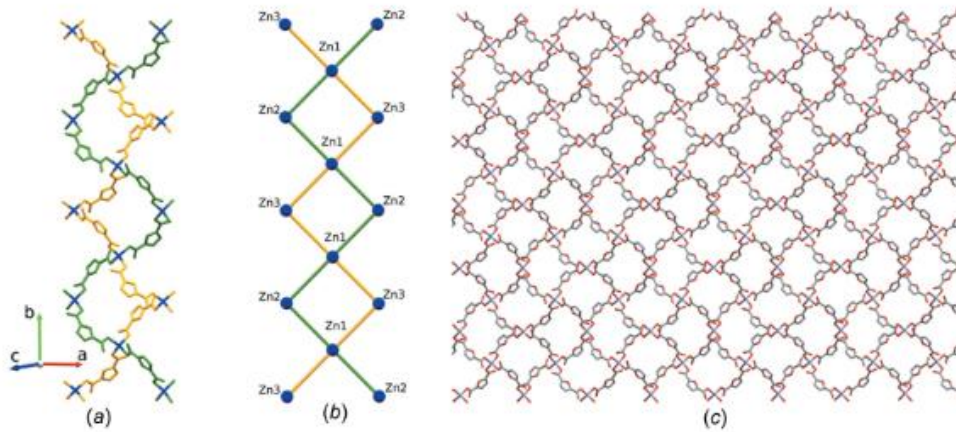
Zou ve arkadaşları tarafından $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ln}_4(\text{fdc})_7(\text{DMF})_2]\cdot 0,5\text{DMF}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (1) ve Tb (2)) kapalı formülüne sahip iki adet 3D koordinasyon polimeri elde edilmiştir. İki yapıda aynı kristal yapısına sahiptir ve asimetrik birimlerinde iki adet metal atomu, üç adet

yarım fdc^{2-} ligandı, yarım kristal DMF molekülü, bir adet koordine DMF molekülü ve bir adet dimetilamonyum katyonu bulundurmaktadır. Metal iyonları yedi tanesi fdc^{2-} ligandından gelen toplam sekiz adet oksijen atomuyla sekiz koordinasyonlu bozulmuş dodekahedral yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 2.18.) (Zou, Li, You, Liu, vd., 2018).



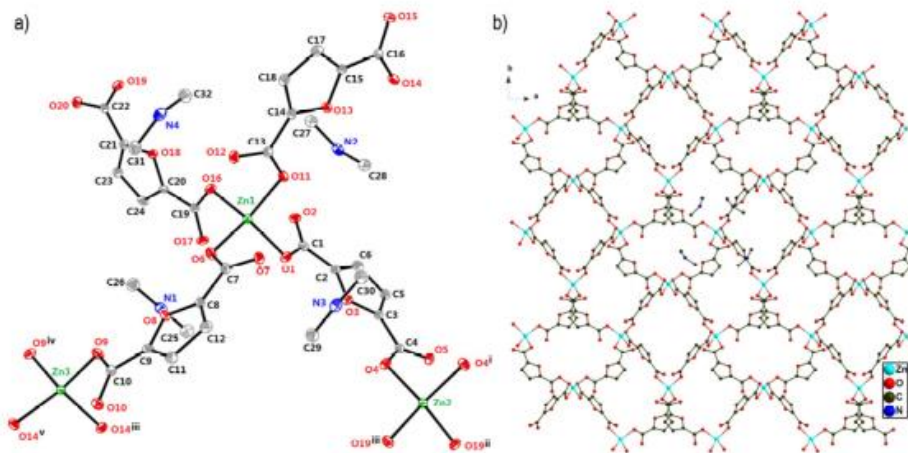
Şekil 2.18. (a) $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Eu}_4(\text{fdc})_7(\text{DMF})_2] \cdot 0,5\text{DMF}\}_n$ kompleksindeki basitleştirilmiş 12 bağlantılı düğüm (b) Kompleksin sqc15 topolojisi

Mao ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan başka bir çalışmada $\{[\text{DMA}]_4[\text{Zn}_2(\text{fdc})_4]\}_n$ (DMA = dimetilazanyum) kapalı formülüne sahip, fdc^{2-} ile Zn(II) kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle iki boyutlu helix yapısına sahip yeni koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Elde edilen kompleksin asimetric biriminde dört adet fdc^{2-} ligandı Zn(II) metal merkezlerine koordine olarak tetrahedral yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 2.19.) (Mao & Zavalij, 2018).



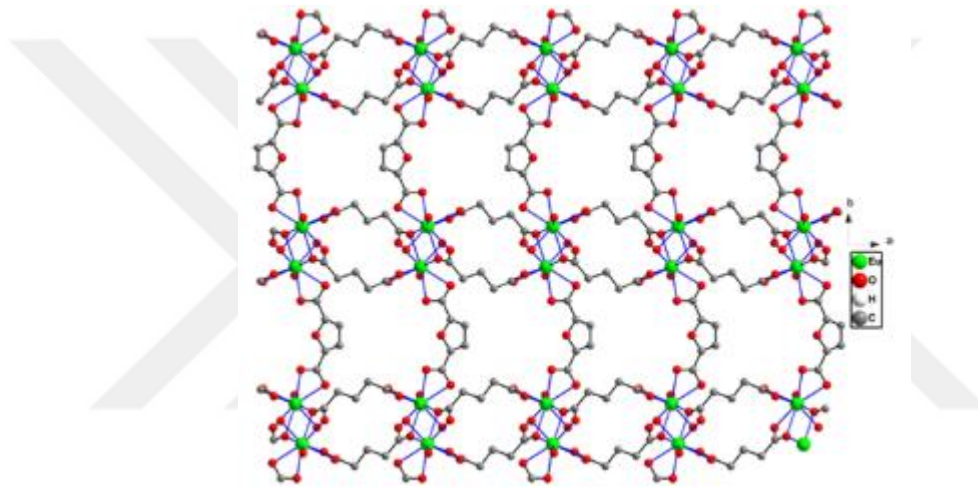
Şekil 2.19. (a) Kompleksin dört koordineli Zn(II) iyonlarından ve fdc^{2-} ligandlarından oluşan çift sarmallı yapısı (b) Zn iyonlarının oluşturduğu zikzak deseni (c) a eksenini boyunca uzanan sarmalların oluşturduğu iki boyutlu ağ yapısı.

2018 yılında yapılan bir çalışmada kimyasal formülü $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{Zn}_2(\text{fdc})_4]\}_n$ olan iki boyutlu Zn(II) koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Asimetrik biriminde üç adet Zn(II) metal atomu, dört adet fdc^{2-} iyonu ile birlikte yük denliğini sağlayan dört adet $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ kationu bulunmaktadır. Yapılan TG ve PXRD sonuçlarına göre termal olarak kararlı ve suya dayanıklı olan yapının *in vitro* MTT testleri ve *in vivo* Zebra balığı testleri sonucunda kompleksin toksik olmadığı ortaya konulmuştur (Şekil 2.20.) (Zhang & Wang, 2018).



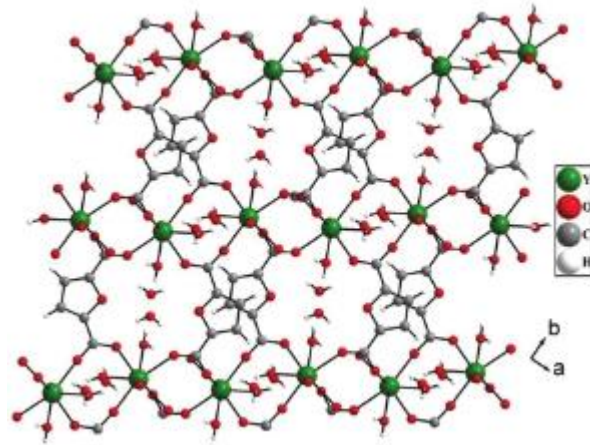
Şekil 2.20. (a) Kompleksin asimetrik birimi (b) Kompleksin 2D ağ yapısı

2019 yılında Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada iki boyutlu lantanit(III) koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. $[Ln(fdc)_{0,5}(Glu)(H_2O)_2] \cdot H_2O)_n$ [$Ln = Sm$ (1), Eu (2), Gd (3), Tb (4), Dy (5), Ho (6), Er (7) ve Yb (8); $Glu^{2-} = \text{glutarat}$]. Karışık ligant stratejisi yoluyla yapı içerisinde hem fdc^{2-} hem de Glu^{2-} ligandları kullanılarak sekiz benzer yapı elde edilmiştir. X ışını kırınımı yöntemiyle karakterize edilmiş yapıların asimetrik biriminde metal atomu, yarım fdc^{2-} ligandı, bir Glu^{2-} ligandı ve iki akua ligandı ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır. Elde edilen komplekslerin lüminesans ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.21.) (Kumar vd., 2019).



Şekil 2.21. Komplekslerin 2D görünümü

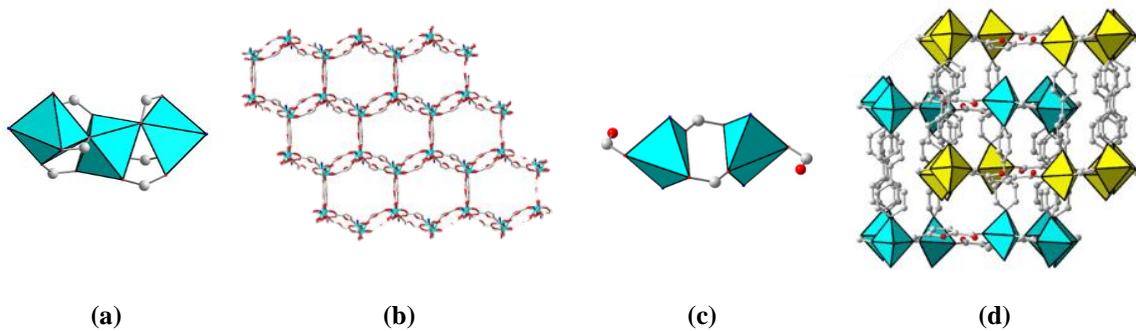
2019 yılında terbiyum katkılı itriyum içeren $\{[Tb_{0,2}Y_{0,8}(fdc)(ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot H_2O)_n$ (1) ve $\{[Y(fdc)(ox)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot H_2O)_n$ (2) kompleksleri üç boyutlu olarak hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiştir. 1 kompleksinin faz saflığını ve yapısını teyit edebilmek için 2 kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır. Asimetrik ünitesinde bir adet Y^{3+} iyonu, bir fdc^{2-} ligandı, yarım ox ligandı, iki akua ligandı ve bir kristal su molekülü bulundurmaktadır. Y^{3+} iyonu, dört fdc ligandı, bir oksalat ligandı ve iki adet akua ligandı ile sekiz koordineli bozulmuş üçgen prizma geometrisine sahiptir (Şekil 2.22.) (Singha vd, 2020).



Şekil 2.22. İttriyum içeren yapının 2D ağ yapısı.

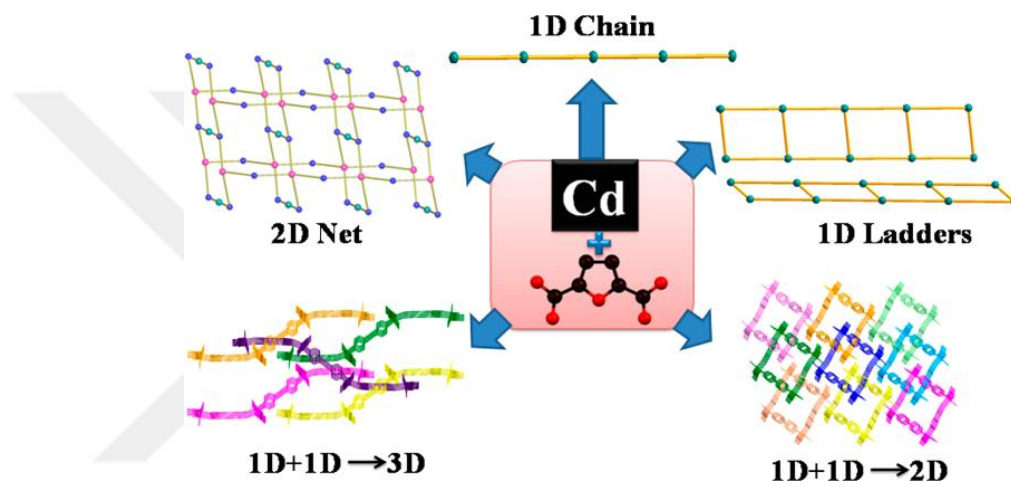
2.2. Nötral Ligant Bulunduran fdc Koordinasyon Polimerleri

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, $\{[\text{Zn}_3(\text{fdc})_3(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) ve $\{[\text{Zn}(\text{fdc})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) (bpp= 1,3-bis(4-piridil)propan, bipy= 4,4'-bipiridin) kapalı formüllerine sahip iki adet üç boyutlu yeni koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Etanol ve DMF içerisinde $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fdc ve bpp veya bipy ligandları ile elde edilen kristal yapıların birbirinden farklı özellikleri ligandların esneklik özellikleri ile öne çıkmaktadır. 1 kompleksinin asimetrik birimi, üç adet Zn iyonu, bir adet akua ligandı, üç adet fdc, bir adet bpp ligandı ve iki kristal su molekülünden oluşur. 2 numaralı kompleksin asimetrik birimi, bir adet Zn iyonu, bir adet fdc, bir adet bipy ligant molekülü ve bir kristal su molekülünden oluşur. İç içe geçme göstermeyen 1 numaralı kristal yapının gaz adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 numaralı kristal yapının yaklaşık 1,65 mmol/g CO_2 adsorpladığı hesaplanmıştır (Şekil 2.23.) (Y. F. Li vd., 2012).



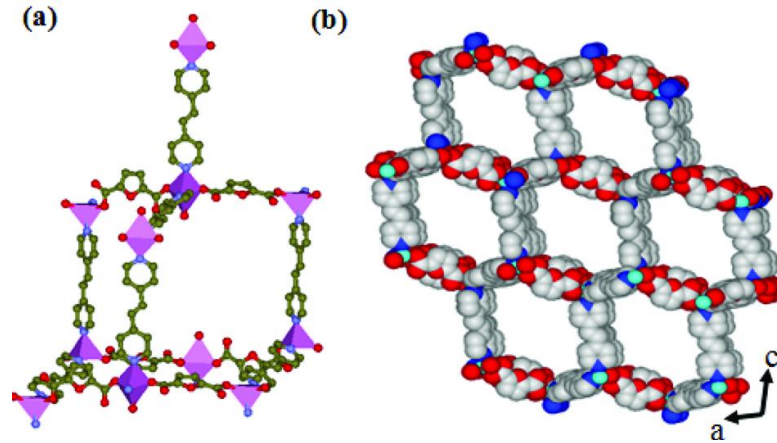
Şekil 2.23. a) $\{[\text{Zn}_3(\text{fdc})_3(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksine ait Zn ikincil yapı birimleri b) 3D yapısı c) $\{[\text{Zn}(\text{fdc})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksine ait Zn ikincil yapı birimleri d) 3D-3D gözenekleri arasındaki iç içe geçme

2013 yılında Sen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, beş yeni koordinasyon polimeri, kadmiyum iyonu ve H_2fdc kullanılarak, çeşitli köprüler oluşturan amin ligandlarının varlığında sentezlenmiştir, $[Cd(fdc)(2,2'-bpy)(H_2O)]_n$ (1), $\{[Cd(fdc)(pyz)(H_2O)_2][Cd(fdc)](H_2O)_2\} \cdot H_2O\}_n$ (2), $\{[Cd(fdc)(4,4'-bpy)(H_2O)_2] \cdot EtOH\}_n$ (3), $[Cd(fdc)(1,2-bpe)(H_2O)]_n$ (4) ve $\{[Cd_2(fdc)_2(H_2O)_4] \cdot (1,2-bpe)\}_n$ (5), (2,2'-bpy = 2,2'-bipiridin, pyz = pirazin, 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridin, 1,2-bpe = 1,2-di(4-piridil)etilen). Elde edilen tüm bileşiklerin lüminesans özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.24.) (Sen vd., 2013).



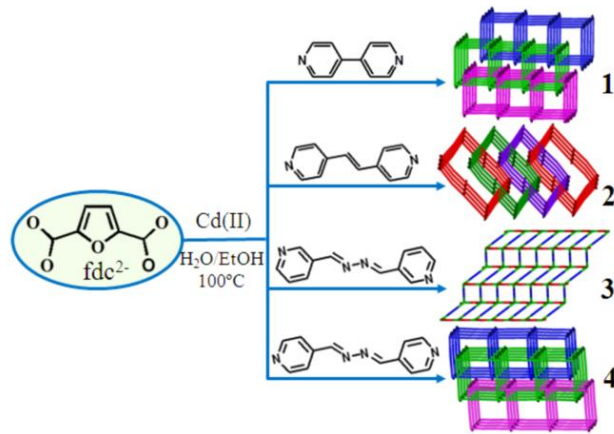
Şekil 2.24. Komplekslerin 1D, 2D ve 3D yapıları

2014 yılında Singh ve arkadaşları tarafından $\{[Zn_2(fdc)_2(bpee)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (bpee= 1,2-bis(4-piridil)etilen) kompleksi solvotermal sentez yöntemi ile üç boyutlu olarak elde edilmiştir. Kompleksin asimetric biriminde iki adet Zn(II) iyonu, iki adet fdc^{2-} iyonu, iki adet bpee ligandı, bir akua ligandı, iki kristal su molekülü bulunmaktadır. Elde edilen kompleksin lüminesans ve sensör özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.26.) (Singh & Nagaraja, 2014).



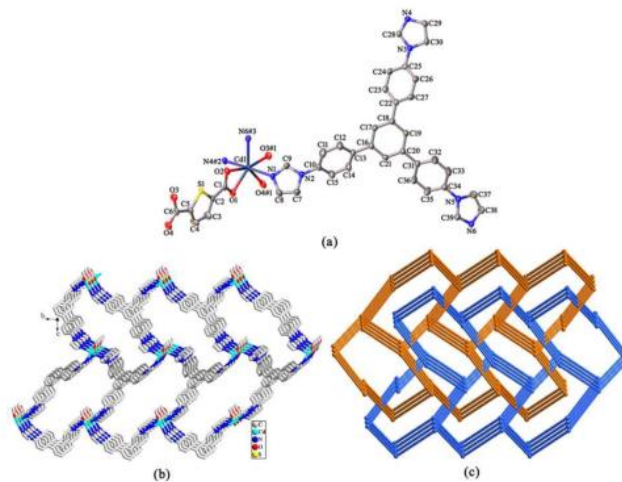
Şekil 2.25. (a) Asimetrik birimin perspektif görünümü ve (b) b eksenini boyunca 1D altıgen kanalları gösteren bir 3D çerçevenin uzay dolgu modeli

Yapılan başka bir çalışmada Cd(II) içeren dört adet yeni metal organik kafes yapı $[\text{Cd}(\text{fdc})(\text{bipy})_{1,5}]_n$ (1), $\{[\text{Cd}(\text{fdc})(\text{bpee})_{1,5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $[\text{Cd}(\text{fdc})(3\text{bpdb})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3), $\{[\text{Cd}_2(\text{fdc})_2(4\text{bpdb})_3] \cdot 1,5(4\text{bpdb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) (bipy = 4,4'-bipiridin, bpee = 1,2-bis(4-piridil)etilen, 3bpdb = 1,4-bis(3-piridil)-2,3-diaza-1,3-bütadien, ve 4bpdb = 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-bütadien) elde edilmiştir. Her bir yapı için ayrı ayrı bipy, bpee, 3bpdb ve 4bpdb ligandları kullanılmıştır. Yapısal analizler sonucunda kompleks 1 ve 4'ün 2D \rightarrow 3D polikatasyonlu iki tabakalı çerçeve yapısına sahip olduğu görülmüştür. 2 numaralı kompleks, üç katlı iç içe geçen üç boyutlu altıgen çerçeve yapısına, 3 kompleksi ise iki boyutlu zig-zag ağ yapısına sahiptir. Polikatasyon veya ağların iç içe geçmesi gibi yapısal mimariler sergileyebilen dört bileşiğin tümü, ligant bazlı yük aktarımı ($n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$) geçişleri nedeniyle lüminesans emisyonu göstermektedir (Şekil 2.27.) (Singh & Nagaraja, 2015).



Şekil 2.26. $[Cd(fdc)(bipy)]_{1,5}n$ (1), $\{[Cd(fdc)(bpee)1,5] \cdot 3H_2O\}_n$ (2), $[Cd(fdc)(3bpdb)(H_2O)]_n$ (3) ve $\{[Cd_2(fdc)_2(4bpdb)_3] \cdot 1,5(4bpdb) \cdot 2H_2O\}_n$ (4) komplekslerinin sentez şeması

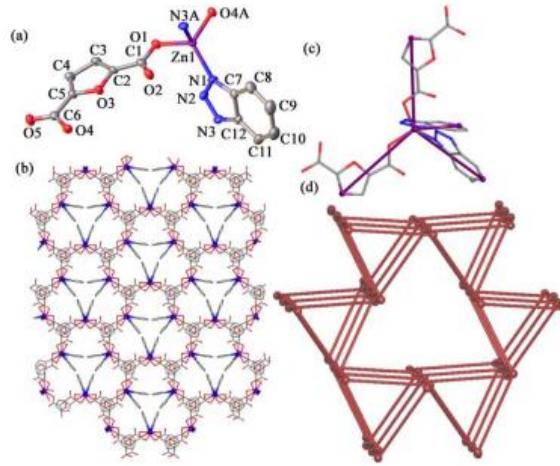
2018 yılında Zen ve arkadaşları tarafından sentezlenen $[Cd(Tipb)(fdc)] \cdot G$ kompleksi (G = konuk moleküller, Tipb=3,5-tris(p-imidazolilfenil)benzen) monoklinik sistemde $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir adet Cd iyonu, bir adet Tipb ligandı bir adet fdc ligandı bulunmaktadır. Cd iyonu iki adet fdc ligandına ait dört karboksilat grubu ve Tipb ligandlarında bulunan üç adet azot atomu ile koordine olmuştur. İç içe geçmelerin bulunduğu kompleks üç boyutludur. (Şekil 2.28.) (Zeng vd., 2018).



Şekil 2.27. (a) Kompleksin molekül yapısı (b) Kompleksin 3D yapısı (c) Kompleksin topolojisine ait şematik görüntüsü

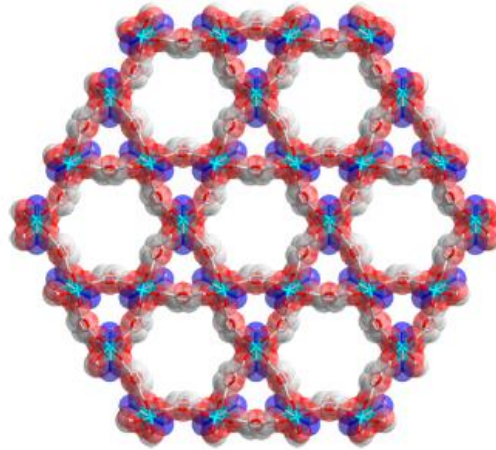
2018 yılında elde edilen $\{[(CH_3)_2NH_2][Zn(fdc)(btz)_2]\}_n$ (Hbtz = *1H*-benzotriazol) kompleksi solvotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Komplekste bulunan metal

iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ile kation değişimi sonucu karışık metal yüklü kompleksler elde edilmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir fdc^{2-} ligandı, bir btz^- ligandı ve bir dimetilamonyum katyonu vardır. Zn1 , iki fdc^{2-} ligandına ait iki oksijen atomu ve iki btz^- ligandına ait iki azot atomu ile koordine olmuş ve tetrahedral geometri oluşturmuştur (Şekil 2.29.) (Zou, Li, You, Chen, vd., 2018).



Şekil 2.28. (a) Kompleksin asimetrik birimi (b) Kompleksin 3D çerçeve yapısı (c) Kompleksin basitleştirilmiş dört bağlantılı düğüm gösterimi (d) Kompleksin usf topolojik yapısı

2020 yılında Dinh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_2(\text{fdc})_2(\text{mtz})]\}_n$ (1) ve $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_2(\text{fdc})_2(\text{atz})]\}_n$ kompleksleri DMF içerisinde 120°C 'de elde edilmiştir. (Hmtz = 5-metiltetrazol, Hatz = 5-aminotetrazol) $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_2(\text{fdc})_2(\text{mtz})]\}_n$ kompleksinde fdc^{2-} köprü ligandları ile oluşmuş Zn_2 çarkları bir araya gelerek 3D kagome kafesini oluşturmaktadır. $\text{P6}_3/\text{mmc}$ uzay grubunda ve hegzagonal sistemde kristallenen komplekste bulunan Zn_2 çarkı, dört adet karboksilat grubunun oksijen atomlarının iki adet Zn atomu ile koordinasyonu sonucu oluşmuştur. Elde edilen her iki kompleks birbirlerinin eş yapıları olduğu için nötral ligandların değişmesi dışında yapıları aynıdır. Komplekslerin gaz adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ ve $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_4$ ayırımı yaparak CO_2 ve C_2H_6 gazlarına karşı seçicilik gösterdiği ortaya konulmuştur (Şekil 2.31.) (Dinh vd., 2020).



Şekil 2.29. Kompleksin c eksenine boyunca 3D perspektif görünümü.

Literatürde de görüldüğü gibi fdc ile geçiş metalleri ve lantanitleri içeren çeşitli koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komplekslerin sentezindeki genel yaklaşım çoğunlukla ikincil ligandlar olmadan sadece fdc içeren koordinasyon polimerlerinin sentezinin tercih edilmesidir. Karışık ligandlı fdc kompleksleri ise sınırlıdır. Literatür araştırmasına göre ikincil ligant olarak genellikle piridin ve tetrazol türevi rijit ve çok dişli ligandlar tercih edilmiştir. Karışık ligandlı fdc içeren komplekslerin içerisinde yarı esnek nötral ligandlar varlığında fdc'nin koordinasyon davranışı ve kompleksin boyutlarındaki değişim incelenmemiştir.

Bu tez kapsamında yarı esnek nötral ligandlar ve fdc içeren yeni koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Ana ligant olarak Merck marka furan-2,5-dikarboksilik asit kullanılmıştır. Nötral ligandların sentezinde, Alfa Aesar marka sodyum hidroksit, Sigma-Aldrich marka; 1,2-bis(klorometil)benzen, 1,3-bis(klorometil)benzen, 1,4-bis(klorometil)benzen kullanılmıştır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, Sigma-Aldrich marka; $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzları ile çalışılmıştır. Sentezlerde kullanılan çözücüler ise saf su ve N,N-dimetilformamit ve dimetilsülfoksittir.

3.2. Yöntem

LECO TruSpec Micro marka cihaz kullanılarak tez kapsamında elde edilen koordinasyon polimerlerinin elementel analizleri (C, H ve N) yapılmıştır.

FTIR spektroskopisi analizleri için Bruker marka Tensor 27 model FTIR Spektrometresi kullanılmıştır. OPUS programı kullanılarak spektrumlar kaydedilmiştir. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin IR spektrumları KBr disk tekniği ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

Termal analiz çalışmaları Perkin Elmer Diamond TG/DTA Eşzamanlı Termal Analiz Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG ve DTA eğrileri, 200 mL/dak akış hızlı kuru hava atmosferinde, $3-5\text{ mg}$ numune kullanılarak, referans olarak boş platin kroze ile, $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında, $30-1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında analiz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen termal analiz verileri Pyris programı ile düzenlenmiştir.

Komplekslerin UV-vis. spektrumları, katı halde referans olarak $BaSO_4$ kullanılarak $200-800\text{ nm}$ dalga boyu aralığında Shimadzu UV-2600 spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Komplekslerin katı hal fotoluminesans spektrumları Perkin-Elmer LS-55 spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Koordinasyon polimerlerinin kristal yapılarının karakterizasyonunda tek kristal X-ışınları kırınım yöntemi ve analiz için Bruker APEX II tek kristal X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Difraktometrelerde kullanılacak ışın kaynağı, Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçilmiştir. Yapılar OLEX2 programı içerisinde entegre edilmiş SHELXT-2015 yazılımı kullanılarak içsel fazlama (intrinsic phasing) yöntemiyle aydınlatılmıştır. (Dolomanov v.d., 2009). Hidrojen dışındaki tüm atomlar, anizotropik olarak tam matrisli en küçük kareler yöntemleriyle SHELXL-2015 kullanılarak arıtılmıştır (Sheldrick, 2015). Mercury 3.0 grafik programı ile moleküler grafikler çizilmiştir (Macrae vd, 2006).

Tek kristal halinde elde edilen koordinasyon polimerlerinin toz X-ışınları kırınım analizleri, Panalytical Empyrean toz X-ışınları difraktometresi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Difraktometrede ışın kaynağı, Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 30 mA) ışınması seçilmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin topolojik yapıları TOPOSPro programı kullanılarak belirlenmiştir (Blatov vd, 2014).

3.3. Sentez

Tez kapsamında elde edilen 6 adet koordinasyon polimerlerinin sentezinde ana ligant olarak furan-2,5-dikarboksilik asit, nötral ligant olarak bis(imidazol) türevi ligandlar ve Zn(II) ve Cd(II) iyonları içeren metal tuzları kullanılmıştır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligandların isimleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal özellikleri ve kapalı formülleri ise Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen nötral ligandların isimleri, kısaltmaları ve özellikler

	Ligant	Kısaltma	Özellik
1.	1,3-bis((<i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen	mbix	Yarı esnek
2.	1,4-bis((<i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen	pbix	
3.	1,2-bis((2-metil- <i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen	obmix	
4.	1,4-bis((2-metil- <i>1H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen	pbmix	

Çizelge 3.2. Sentezlenen koordinasyon polimerleri ve özellikleri

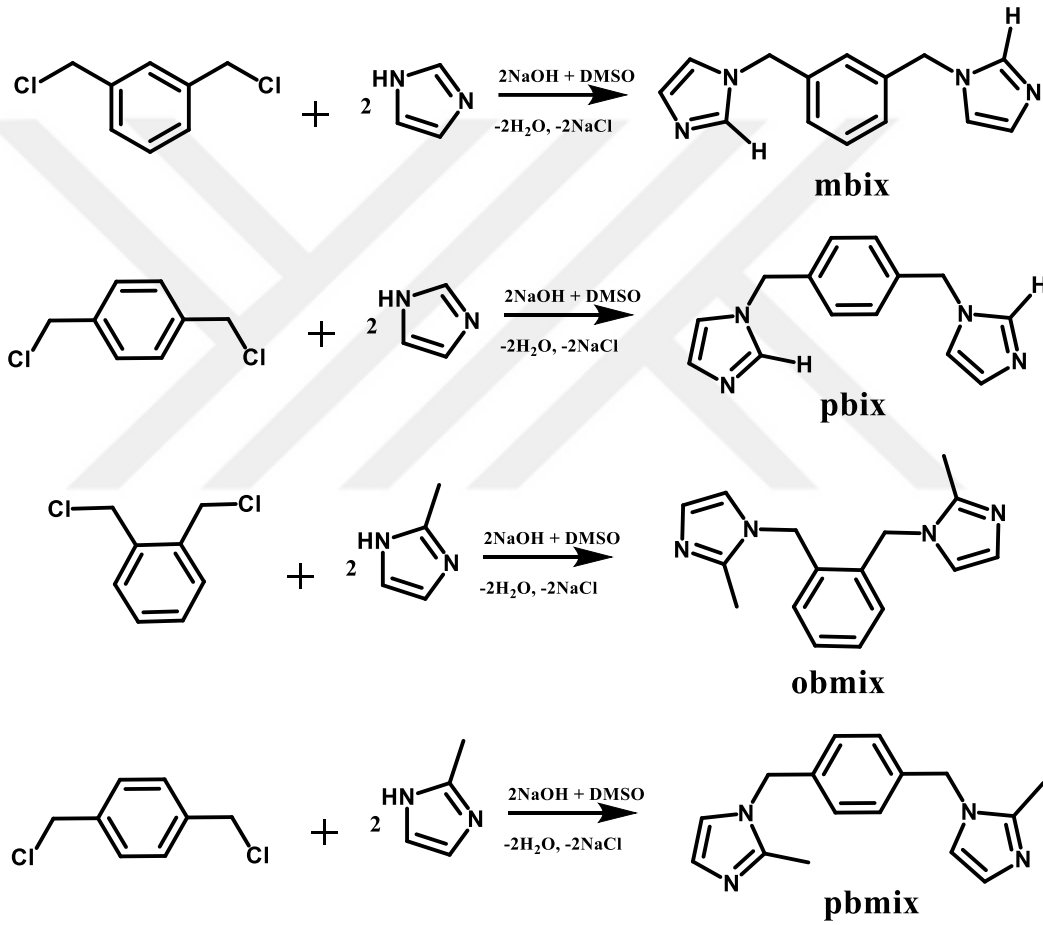
Kapalı Formül	Kod	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Geometri	Yapısal Özellikleri
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-mbix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	SD1	475,77	Tetrahedral	2D
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-mbix})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	SD2	576,86	Beşgen çiftpiramit	2D
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-pbix})]\cdot\text{DMF}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}\}_n$	SD3	535,35	Tetrahedral	2D
$[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbix})]_n$	SD4	522,80	Beşgen çiftpiramit	2D
$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-obmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	SD5	503,83	Tetrahedral	3D+3D+3D+3D→3D
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$	SD6	568,88	Beşgen çiftpiramit	2D

3.3.1. Bis(imidazol) türevi ligandların sentezleri

Nötral yardımcı ligant olarak kullanılan bis(imidazol) türevi ligandların (mbix, pbix, obmix, pbmix) sentez şemaları Şekil 3.1’de verilmiştir. Tüm ligandların sentez yöntemi benzer olduğundan sadece pbix ligandının sentez prosedürü verilmiştir.

1,4-bis((1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (pbix)

60 mmol imidazol (4,08 g) tartılarak 250 mL'lik balon içerisine alınmıştır. Üzerine 20 mL DMSO ve 60 mmol NaOH (2,4 g) ilave edilerek 60 °C'de karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı tamamen berrak olduktan sonra üzerine 1,4-bis(klorometil)benzen (28 mmol, 7,39 g) ilave edilmiştir. Karışım 60 °C'de, 24 saat karıştırılarak reaksiyon bittikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Reaksiyon karışımı 200 mL su içerisine dökülerek çöktürülmüştür ve oluşan çökelek süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen katı madde sudan kristallendirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen bis(imidazol) türevleri

3.3.2. Koordinasyon polimerlerinin sentezleri

Tez kapsamında elde edilen koordinasyon bileşikleri hidro(solvo)termal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir.

$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-mbix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD1)

H₂fdc (0,20 g, 1,28 mmol), Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,38 g, 1,28 mmol) ve 1,3-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,30 g, 1,28 mmol) 50 mL'lik beher içerisine alınmış ve üzerine 30 mL su eklenerek 30 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı 45 mL'lik hidrotermal sentez reaktörü içerisine alınarak 170 °C sıcaklıkta 5 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve metanol ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

$\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-mbix})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD2)

H₂fdc (0,20 g, 1,28 mmol), CdCl₂·2.5H₂O (0,58 g, 1,28 mmol) ve 1,3-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,30 g, 1,28 mmol) 50 mL'lik beher içerisine alınmış ve üzerine 30 mL su eklenerek 30 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı 45 mL'lik hidrotermal sentez reaktörü içerisine alınarak 170 °C sıcaklıkta 5 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve metanol ile yıkanarak ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-pbix})]\cdot\text{DMF}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD3)

H₂fdc (0,15 g, 1 mmol), Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,28 g, 1 mmol) ve 1,4-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,24 g, 1 mmol) 25 mL'lik şişe içerisine alınmış ve üzerine 10 mL su 10 mL DMF eklenerek 30 dk boyunca sonikatör yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı 120 °C sıcaklıkta 3 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve DMF ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

$[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbix})]_n$ (SD4)

H₂fdc (0,20 g, 1,28 mmol), Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,39 g, 1,28 mmol) ve 1,4-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,30 g, 1,28 mmol) 50 mL'lik beher içerisine alındı ve üzerine 30 mL su eklenerek 30 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı 45 mL'lik hidrotermal sentez reaktörü içerisine alınarak 150 °C sıcaklıkta 4 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

$\{[\text{Zn}(\mu\text{-fdc})(\mu\text{-obmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD5)

H₂fdc (0,20 g, 1,28 mmol), Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,38 g, 1,28 mmol) ve 1,2-bis((2-metil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,34 g, 1,28 mmol) 50 mL'lik beher içerisine alınmış ve üzerine 30 mL su eklenerek 30 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı 45 mL'lik hidrotermal sentez reaktörü içerisine alınarak 170 °C sıcaklıkta 5 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

$\{[\text{Cd}(\mu\text{-fdc})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-pbmix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SD6)

H₂fdc (0,20 g, 1,28 mmol), Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,39 g, 1,28 mmol) ve 1,4-bis((2-metil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (0,34 g, 1,28 mmol) 50 mL'lik beher içerisine alınmış ve üzerine 30 mL su eklenerek 30 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımı 45 mL'lik hidrotermal sentez reaktörü içerisine alınarak 170 °C sıcaklıkta 5 gün bekletilmiştir. Elde edilen tek kristaller süzülerek su ve metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Elde edilen komplekslerin elementel analiz verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz verileri doğrultusunda teorik ve deneysel değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Elementel Analiz Verileri*

Kompleksler	M _A g/mol	%C	%H	%N
{[Zn(μ-fdc)(μ-mbix)]·H ₂ O} _n (SD1)	475,77	50,83 (50,49)	3,78 (3,81)	11,69 (11,78)
{[Cd(μ-fdc)(H ₂ O)(μ-mbix)]·3H ₂ O} _n (SD2)	576,86	41,82 (41,64)	4,08 (4,19)	9,55 (9,71)
{[Zn(μ-fdc)(μ-pbix)]·DMF·0,25H ₂ O} _n	535,35	51,08 (51,60)	3,90 (4,42)	12,34 (13,08)
{[Cd(μ-fdc)(H ₂ O)(μ-pbix) _{0,5}]} _n (SD4)	522,80	46,23 (45,95)	3,65 (3,47)	10,24 (10,72)
{[Zn(μ-fdc)(μ-obmix)]·H ₂ O} _n (SD5)	503,83	52,35 (52,45)	4,07 (4,40)	10,98 (11,12)
{[Cd(μ-fdc)(H ₂ O)(μ-pbmix)]·H ₂ O} _n (SD6)	568,88	47,41 (46,45)	4,89 (4,25)	9,18 (9,85)

*Teorik sonuçlar parantez içinde verilmiştir.

4.2. FTIR Spektroskopisi Analizi

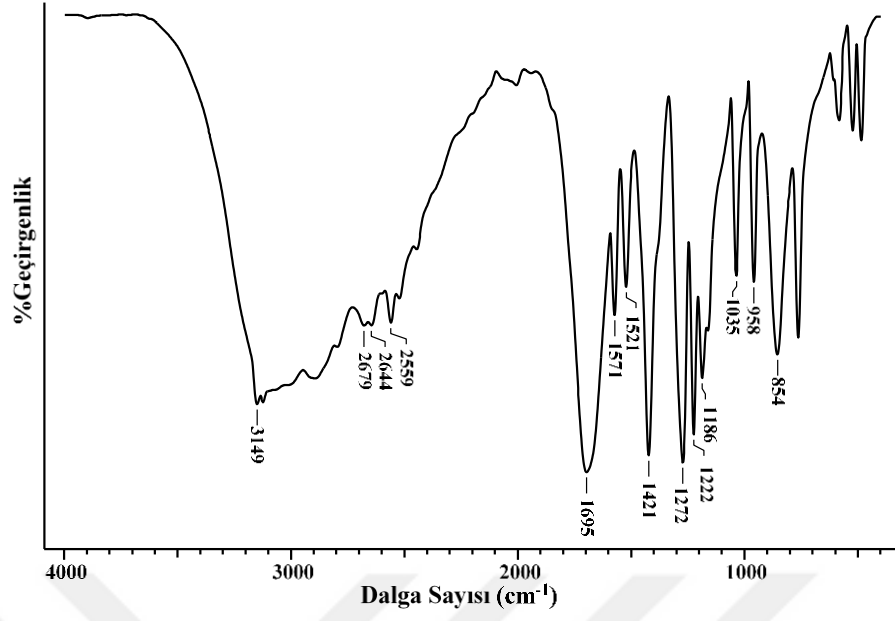
Tez kapsamında ana ligant olarak kullanılan H₂fcd'e ait FTIR spektrumunu Şekil 4.1.'de verilmiştir. Spektrumda 3149 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli ve yayvan pik karboksilik asit gruplarının $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Furan halkasına bağlı karboksilat gruplarına ait simetrik ($\nu_s\text{COO}$) ve asimetrik ($\nu_{as}\text{COO}$) gerilme titreşimleri sırasıyla 1695 ve 1713 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen koordinasyon polimerlerine ait infrared spektrumları Şekil 4.2-4.7.'de ve karakteristik titreşimler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Elde edilen her kompleksin yapısında kristal su molekülü veya akua ligandı bulunmaktadır ve bunlara ait $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleri spektrumlarda 3479-3419 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Komplekslerin yapısında bulunan alifatik ve aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşimlerini ifade eden zayıf pikler ise 3136-3124 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ($\nu_{as}\text{COO}$) gerilme titreşimleri 1639-1583 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Asimetrik gerilme titreşimlerinin ana ligant olan H₂fcd ligandında bulunan asimetrik gerilme titreşimine kıyasla daha düşük dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. Bu durum H₂fcd ligandının yapısında bulunan iki protonu da kaybettiği ve oksijen atomlarından metal merkezlerine koordine olduğunu göstermiştir. Karboksilat gruplarına ait simetrik ($\nu_s\text{COO}$) gerilme titreşimleri ise 1369-1357 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

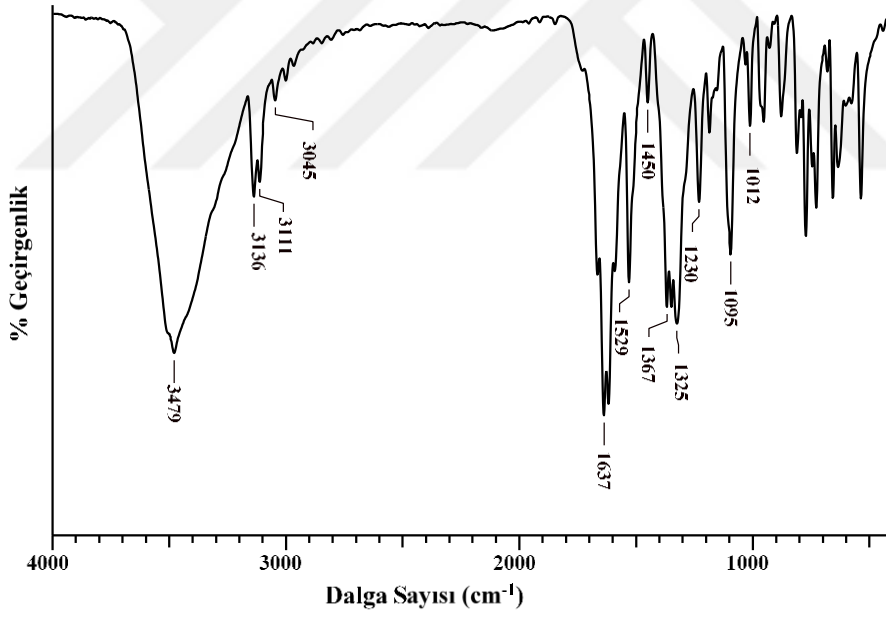
Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik FTIR titreşim değerleri*

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{as}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$
SD1	3479 y	3136-3045 z	1637 ş	1367 ş
SD2	3423 y	3124 z	1598 ş	1365 ş
SD3	3448 y	3124 z	1585 ş	1369 ş
SD4	3435 y	3132 z	1583 ş	1361 ş
SD5	3460 y	3132 z	1639 ş	1357 ş
SD6	3419 y	3126 z	1591 ş	1367 ş

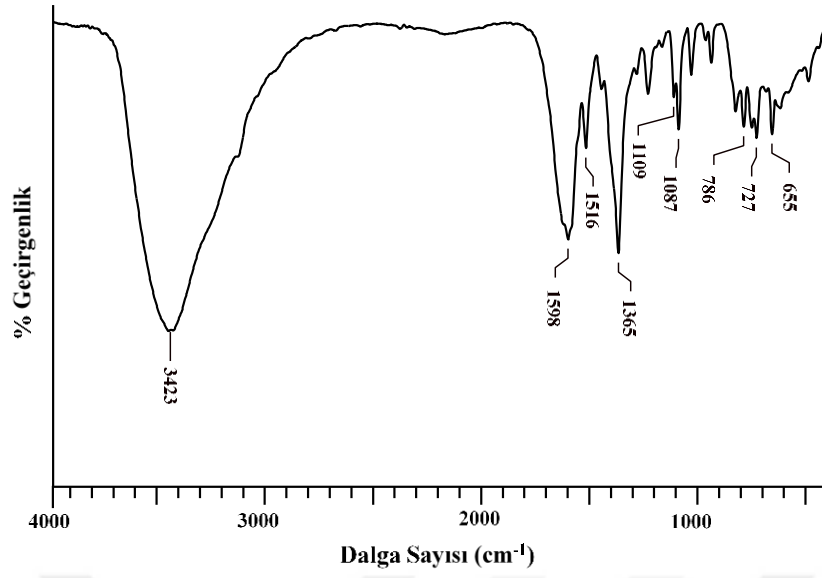
* z = zayıf; ş = şiddetli; y = yayvan; ν = frekans



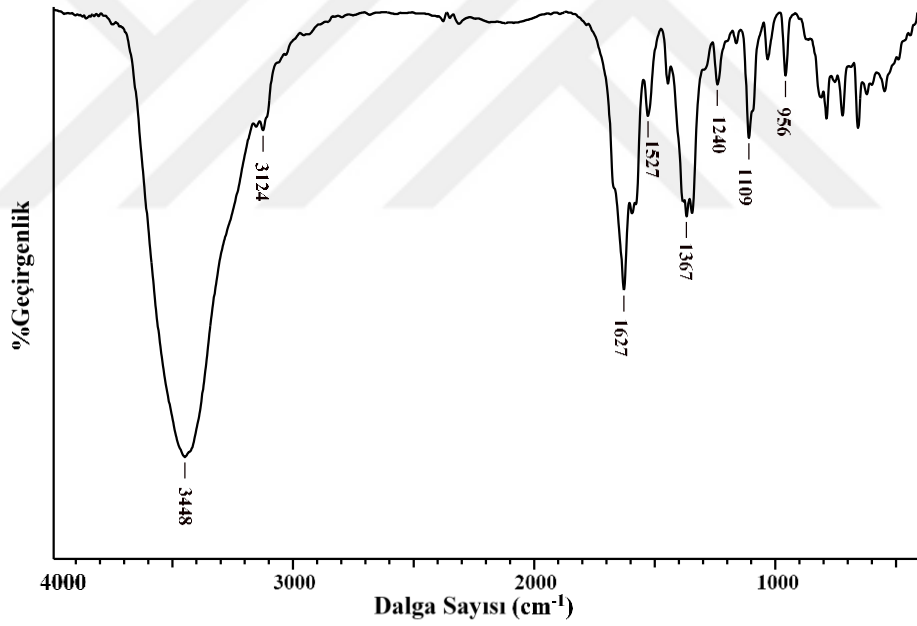
Şekil 4.1. H₂fdc ligandına ait FTIR spektrumu



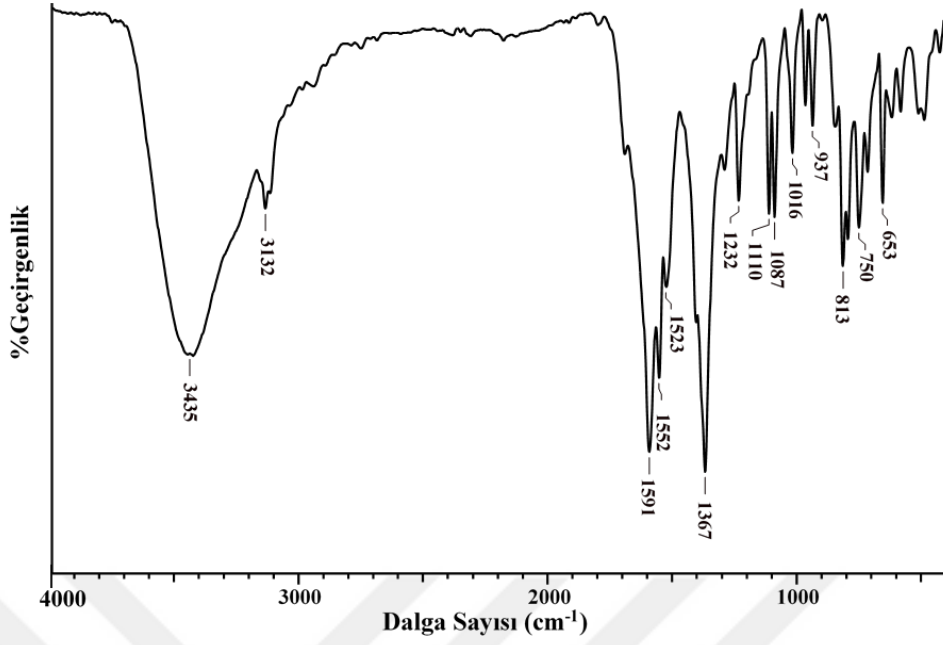
Şekil 4.2. SD1 kompleksine ait FTIR spektrumu



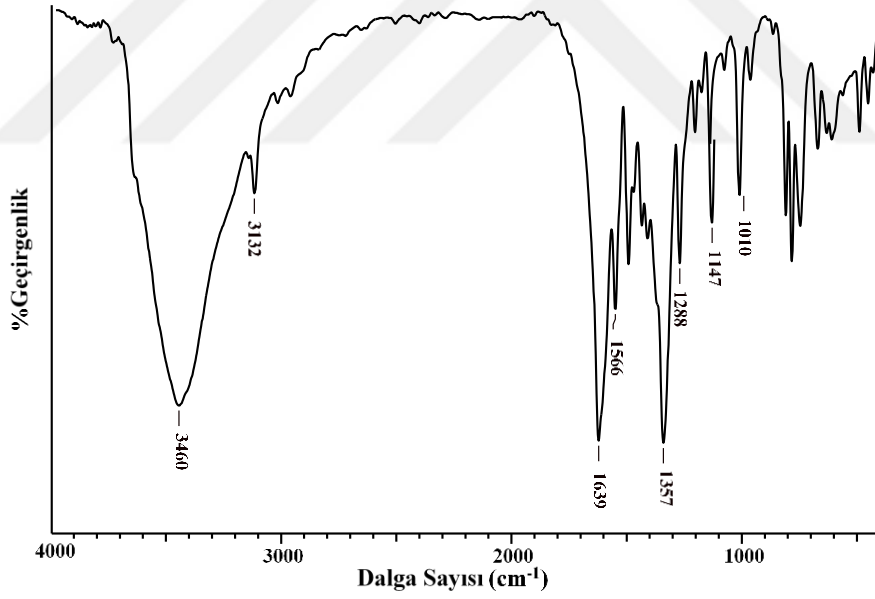
Şekil 4.3. SD2 kompleksine ait FTIR spektrumu



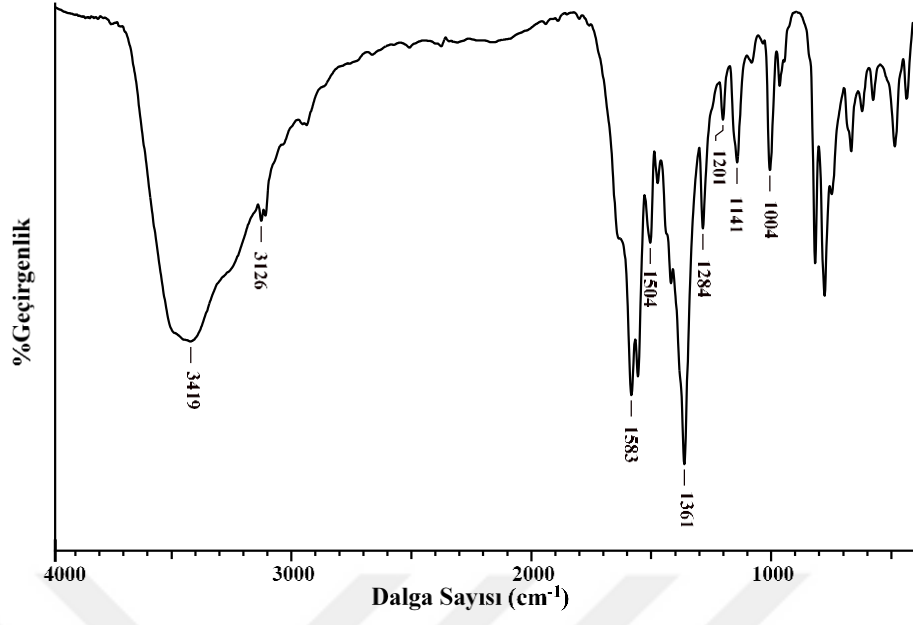
Şekil 4.4. SD3 kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.5. SD4 kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.6. SD5 kompleksine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.7. SD6 kompleksine ait FTIR spektrumu

4.3. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizleri

Tez çalışmaları kapsamında altı adet yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiştir ve yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen koordinasyon polimerlerine ait kristal yapılar Şekil 4.8-4.14'de, tek kristal verileri Çizelge 4.3-4.4'de ve bağ parametreleri ise Çizelge 4.5-4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Komplekslere (SD1-SD3) ait tek kristal verileri

Kompleks	SD1	SD2	SD3
Formülü	C ₂₀ H ₁₈ ZnN ₄ O ₆	C ₂₀ H ₂₄ CdN ₄ O ₉	C ₂₃ H _{23,50} ZnN ₅ O _{6,25}
MA (g mol⁻¹)	475,75	576,83	535,34
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sıcaklık (K)	293	293	293
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
a (Å)	11,826 (4)	10,2909 (15)	19,628 (3)
b (Å)	12,756 (4)	27,039 (4)	9,4495 (11)
c (Å)	14,407 (5)	8,6283 (13)	28,002 (5)
α (°)	90	90	90
β (°)	113,825 (10)	106,723 (5)	108,736 (5)
γ (°)	90	90	90
V (Å³)	1988,1 (12)	2299,3 (6)	4918,4 (12)
Z	4	4	8
d (g cm⁻³)	1,589	1,666	1,446
θ_{maks} (°)	28,3	28,2	28,4
R[I>2σ(I)]	0,025	0,038	0,044
wR[I>2σ(I)]	0,065	0,069	0,110
S	1,03	1,30	1,05

Çizelge 4.4. Komplekslere (SD4-SD6) ait tek kristal verileri

Kompleks	SD4	SD5	SD6
Formülü	C ₂₀ H ₁₈ CdN ₄ O ₆	C ₂₂ H ₂₂ ZnN ₄ O ₆	C ₂₂ H ₂₄ CdN ₄ O ₇
MA (gmol ⁻¹)	522,78	503,81	568,85
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sıcaklık (K)	293	293	293
Renk	Renksiz	Turuncu	Kahverengi
Kristal sistemi	Triklinik	Ortorombik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
a (Å)	9,5269 (15)	16,491 (3) Å	9,499 (3)
b (Å)	10,1069 (14)	15,211 (3) Å	10,232 (4)
c (Å)	10,7640 (18)	19,124 (4) Å	13,326 (5)
α (°)	82,874 (5)	90	111,547 (11)
β (°)	83,421 (6)	90	110,463 (11)
γ (°)	84,466 (5)	90	90,964 (12)
V (Å ³)	1018,1 (3)	4797,0 (17)	1113,0 (7)
Z	2	8	2
d (gcm ⁻³)	1,705	1,345	1,697
θ _{maks} (°)	28,4	28,3	28,8
R[I>2σ(I)]	0,042	0,042	0,081
wR[I>2σ(I)]	0,106	0,131	0,218
S	1,06	1,02	1,16

{[Zn(μ-fdc)(μ-mbix)]·H₂O}_n (SD1)

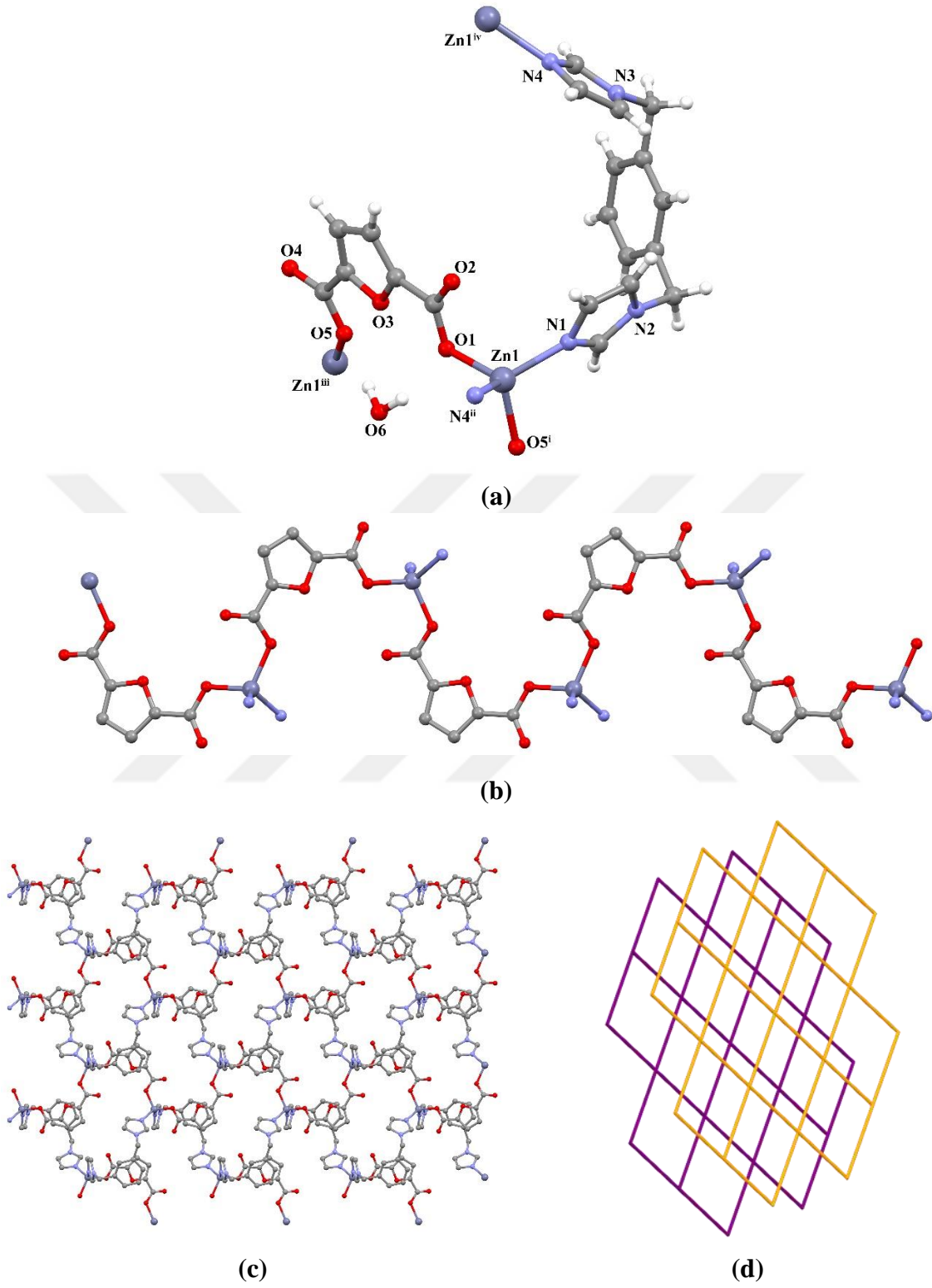
{[Zn(μ-fdc)(μ-mbix)]·H₂O}_n (SD1) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.8'de, bağ parametreleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. SD1 kompleksi, *P*2₁/*n* uzay grubuna ve monoklinik kristal sistemine sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir fdc ligandı, bir mbix ligandı ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Zn(II) iyonlarının çevresi dört koordinasyonludur [ZnO₂N₂]. Dört koordinasyonlu kristal

sistemlerde karedüzlem geometri veya tetrahedral geometri olmak üzere iki tür mevcuttur. Yapının hangi geometri de olduğu 4-koordinasyon geometri indeksi $\{\tau, \tau_4=[360-(\alpha+\beta)]/141\}$ ile belirlenebilmektedir. $\tau_4 = 0$ ise karedüzlem geometri ve $\tau_4 = 1$ ise tetrahedral geometri oluşmuştur (Mao & Zavalij, 2018). Kompleks için hesaplanan tau değeri $\tau_4 = 0,90$ olduğundan kompleksin geometrisinin bozulmuş tetrahedral olduğu söylenebilir. Zn(II) iyonuna fdc ligandları karboksilat oksijenlerinden, mbix ligandı ise imidazol halkasındaki azot atomlarından köprü ligandı olarak koordine olmuştur. Anyonik fdc ligandının karboksilat gruplarından $\mu-\eta^1:\eta^0:\eta^0:\eta^1$ bis(monodentat) olarak iki farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve zikzak şeklinde 1D yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.8). Zn(II) merkezleri arasındaki en yakın uzaklık 7,999 Å olarak ölçülmüştür. Bu bir boyutlu zincirlerin mbix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) tabaka yapısı oluşmuştur (Şekil 4.8). Nötr mbix ligandında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı 7,21°'dir (N1-N2-N3-N4 ile). Ayrıca mbix ligandı ile köprülenen Zn(II) iyonları arasındaki uzaklık 9,484 Å olarak ölçülmüştür. Zn-N ve Zn-O bağ uzunlukları 1,9577(12)-2,0136(13) Å aralığında değişmektedir. Kompleksin 3D supramoleküler yapısı, $\pi\cdots\pi$, C-H $\cdots\pi$ ve C-O $\cdots\pi$ etkileşimleri ile oluşmuştur. İki boyutlu kompleksin Zn(II) metal iyon merkezleri bağlantı noktası olarak değerlendirilerek topolojik analizi yapıldığında birbirine paralel düz 2D tabaka yapıları gözlenmiştir (Şekil 4.8). 4-bağlı Zn1 birimlerinden oluşan 2D tabaka yapısı, $\{4^4.6^2\}$ nokta sembolü ile sql/Shubnikov topolojisi göstermektedir.

Çizelge 4.5. SD1'in bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O5 ⁱ	1,9577 (12)	Zn1—N4 ⁱⁱ	2,0136 (13)
Zn1—O1	1,9649 (12)	Zn1—N1	2,0064 (14)
Bağ açıları (°)			
O5 ⁱ —Zn1—O1	108,51 (5)	O1—Zn1—N4 ⁱⁱ	106,26 (5)
O5 ⁱ —Zn1—N4 ⁱⁱ	103,76 (5)	O1—Zn1—N1	113,86 (5)
O5 ⁱ —Zn1—N1	104,46 (6)	N1—Zn1—N4 ⁱⁱ	119,13 (6)

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



Şekil 4.8. (a) SD1'in molekül yapısı (b) zikzak 1D yapısı (c) düz 2D tabaka yapısı (d) sql/Shubnikov topolojisine sahip paralel düz 2D tabaka yapılar

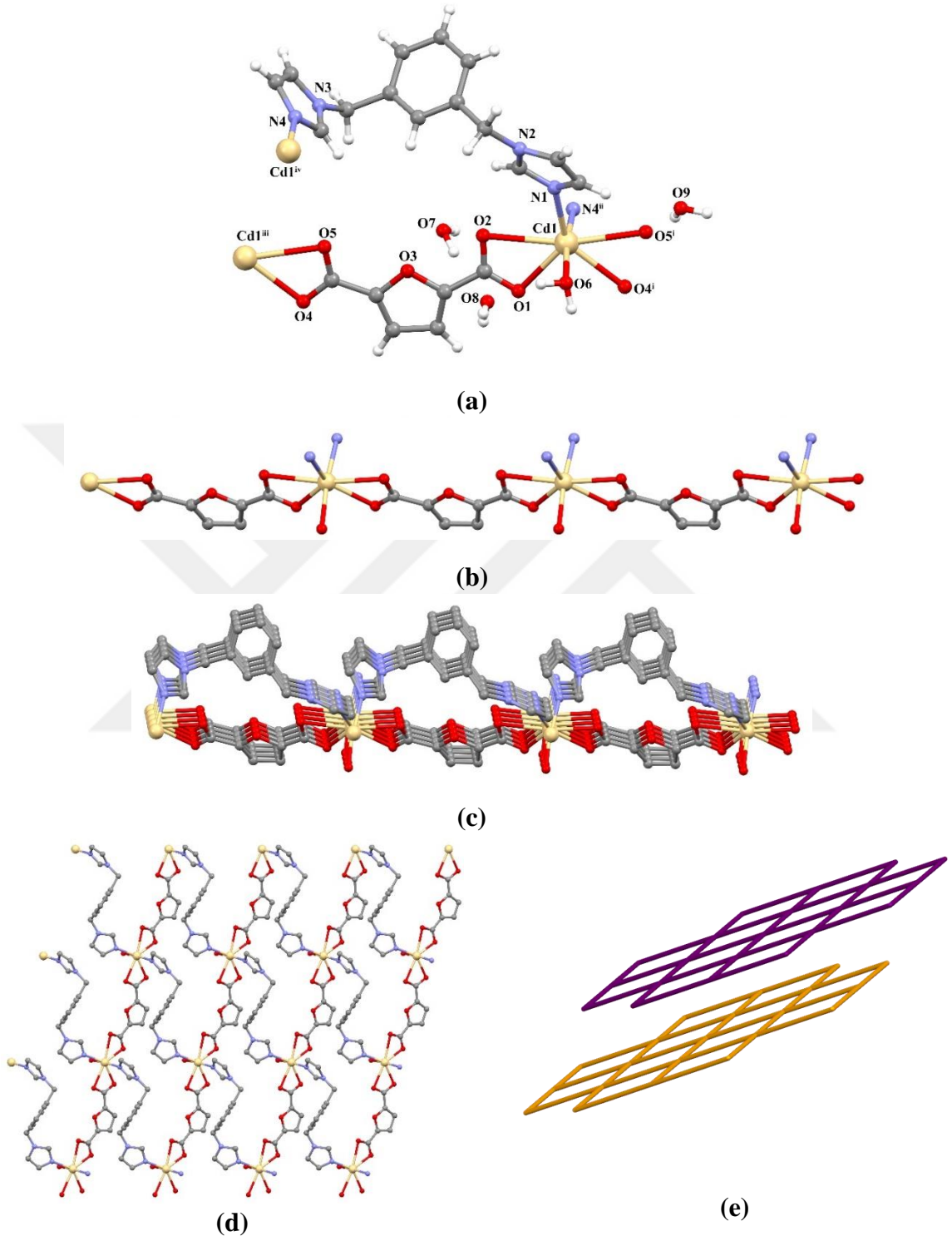
{[Cd(μ -fdc)(H₂O)(μ -mbix)]·3H₂O}_n (SD2)

SD1 kompleksinin sentezinde kullanılan Zn(NO₃)₂·6H₂O yerine Cd(NO₃)₂·4H₂O kullanıldığında **SD2** kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.9’da, bağ parametreleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. **SD2** kompleksi, *P2₁/c* uzay grubuna ve monoklinik kristal sistemine sahiptir. Kompleksin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, bir fdc ligandı, bir mbix ligandı ve üç kristal su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi Cd(II) iyonlarının çevresi yedi koordinasyonlu [CdO₅N₂] ve bozulmuş beşgen çiftpiramit geometrilidir. Cd(II) iyonuna akua ligandı, fdc ligandları karboksilat oksijenlerinden bağlanmış ve mbix ligandı ise imidazol halkasındaki azot atomlarından köprü ligandı olarak koordine olmuştur. Anyonik fdc ligandının karboksilat gruplarından herbiri çift dişli olarak [bis(bidentat)] iki farklı Cd(II) iyonuna koordine olmuş (μ - η^1 : η^0 : η^1 : η^1) ve düz zincirli 1D yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.9). Bu bir boyutlu zincirlerin mbix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) tabaka yapısı oluşmuştur (Şekil 4.9). Nötral mbix ligandında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı 134,17 °’dir (N1-N2-N3-N4 ile). Fdc ligandı ile köprülenen Cd(II) iyonları arasındaki uzaklık 11,369 Å olarak ölçülmüştür. Cd-N ve Cd-O bağ uzunlukları 2,289(2)-2,589(2) Å aralığında değişmektedir. Topolojik analize göre 2D kompleks, 4-bağlı {4⁴.6²} nokta sembolü ile sql/Shubnikov topoloji sergilemiştir (Şekil 4.9).

Çizelge 4.6. SD2’nin bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1—O5 ⁱ	2,589 (2)	Cd1—O6	2,314 (2)
Cd1—O1	2,358 (2)	Cd1—N4 ⁱⁱ	2,310 (3)
Cd1—O4 ⁱ	2,405 (2)	Cd1—N1	2,289 (2)
Bağ açıları (°)			
O1—Cd1—O5 ⁱ	142,98 (7)	N4 ⁱⁱ —Cd1—O4 ⁱ	86,98 (8)
O1—Cd1—O4 ⁱ	90,77 (7)	N4 ⁱⁱ —Cd1—O6	172,85 (8)
O4 ⁱ —Cd1—O5 ⁱ	52,43 (7)	N1—Cd1—O5 ⁱ	86,21 (7)
O6—Cd1—O5 ⁱ	85,14 (8)	N1—Cd1—O1	129,48 (8)
O6—Cd1—O1	88,72 (8)	N1—Cd1—O4 ⁱ	138,19 (7)
N4 ⁱⁱ —Cd1—O1	90,14 (8)		

Simetri kodları: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x+1, y, z+1$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x-1, y, z-1$; (v) $-x+2, -y+1, -z+2$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $-x+1, -y+1, -z+2$.



Şekil 4.9. (a) SD2'nin molekül yapısı (b) düz 1D yapısı (c) ab düzleminde 2D tabaka yapısı (d) ac düzleminde 2D tabaka yapısı (e) sql topolojili 2D tabaka yapılar

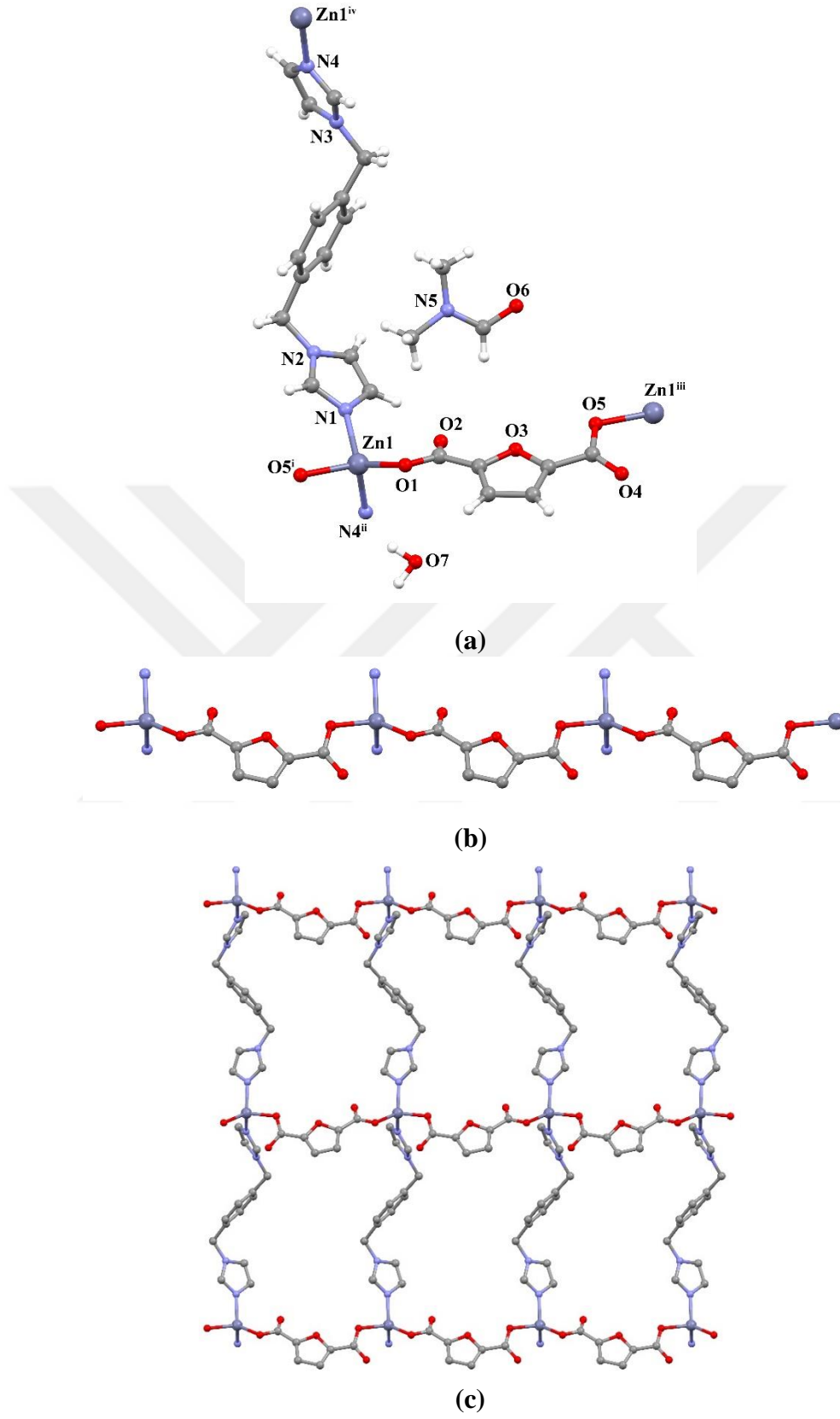
{[Zn(μ -fdc)(μ -pbix)]·DMF·0,25H₂O}_n (SD3)

Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.10'da, bağ parametreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. SD3 kompleksi, C2/c uzay grubuna ve monoklinik sisteme sahiptir. Kompleksin asimetric biriminde bir Zn(II) iyonu, bir fdc ligandı, bir pbix ligandı, bir kristal DMF molekülü ve 0,25 kristal su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi Zn(II) iyonlarının çevresi dört koordinasyonlu bozulmuş tetrahedral geometridir ($\tau_4 = 0,87$). Zn(II) iyonuna iki farklı fdc ligandının iki karboksilat oksijen atomları ve iki pbix ligandının azot atomları ile koordine olmuştur. Anyonik fdc karboksilat gruplarından bis(monodentat) (μ - $\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0$) ligandı olarak iki farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve düz 1D polimerik zincir yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.10). Zn(II) merkezleri arasındaki en yakın uzaklık 9,450 Å olarak ölçülmüştür. Bu bir boyutlu zincirlerin pbix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) tabaka yapısı oluşmuştur (Şekil 4.10). Nötral pbix ligandında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı 107,93°'dir (N1-N2-N3-N4 ile). Ayrıca pbix ligandı ile köprülenen Zn(II) iyonları arasındaki uzaklık 14,297 Å olarak ölçülmüştür. Kompleksin 3D supramoleküler yapısı, C–H \cdots π ve C–H \cdots O etkileşimleri ile oluşmuştur. Topolojik analize göre 2D kompleks, 4-bağlı $\{4^4.6^2\}$ nokta sembolü ile sql/Shubnikov topoloji sergilemiştir.

Çizelge 4.7. SD3'ün bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O5 ⁱ	1,9726 (17)	Zn1—N4 ⁱⁱ	2,025 (2)
Zn1—O1	1,9496 (17)	Zn1—N1	2,0072 (19)
Bağ açıları (°)			
O5 ⁱ —Zn1—N4 ⁱⁱ	101,91 (8)	O1—Zn1—N4 ⁱⁱ	108,75 (9)
O5 ⁱ —Zn1—N1	97,98 (8)	O1—Zn1—N1	118,48 (8)
O1—Zn1—O5 ⁱ	118,19 (7)	N1—Zn1—N4 ⁱⁱ	110,03 (9)

Simetri kodları: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.



Şekil 4.10. (a) SD3'ün molekül yapısı (b) a eksenini boyunca düz 1D yapısı (c) bc düzleminde 2D tabaka yapısı

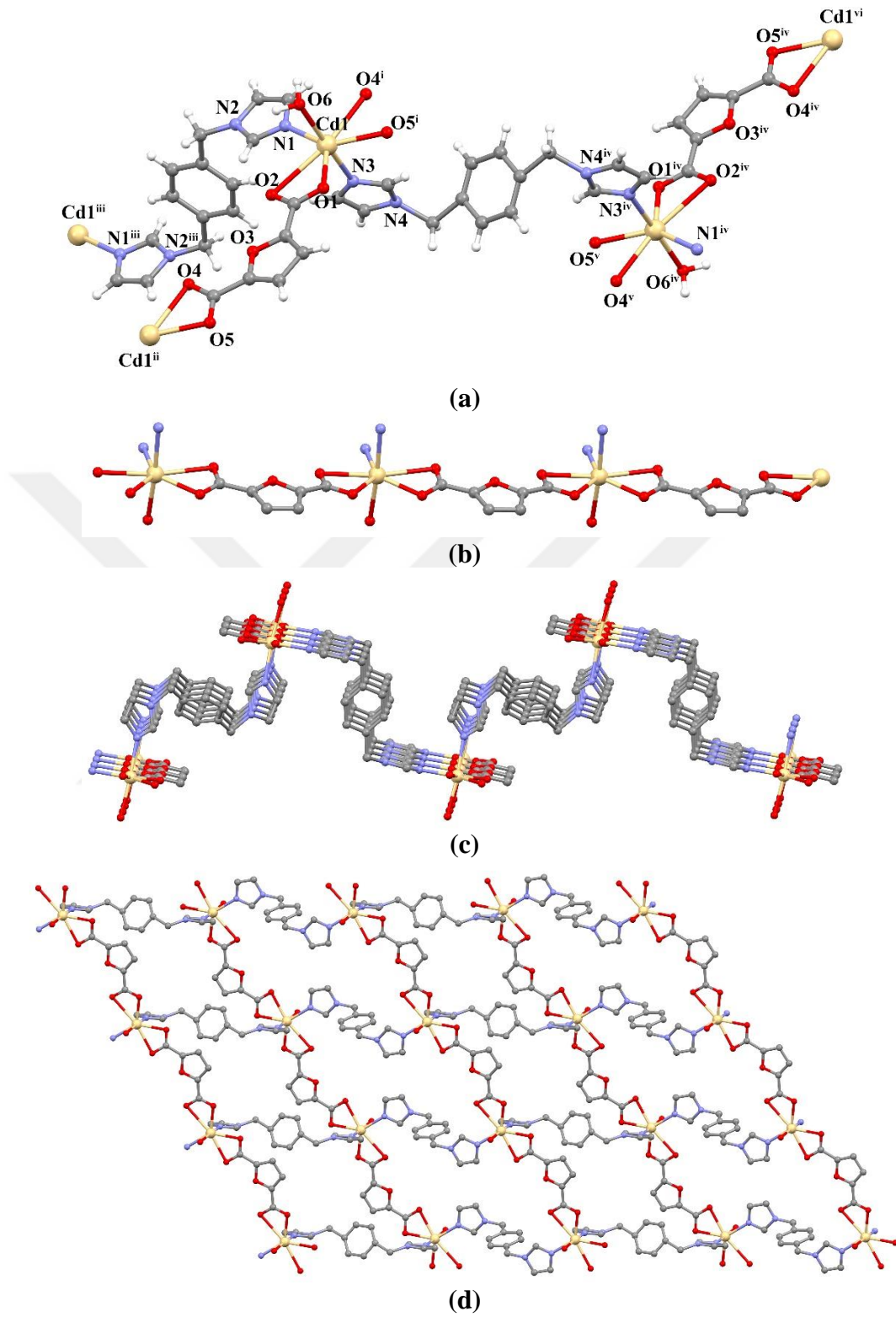
[Cd(μ -fdc)(H₂O)(μ -pbix)]_n (SD4)

SD4 kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.11’de, bağ parametreleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. **SD4** kompleksi, *P*-1 uzay grubuna ve triklinik kristal sistemine sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir fdc ligandı, iki farklı yarım pbix ligandları ve bir akua ligandı bulunmaktadır. Komplekste Cd(II) iyonun çevresi yedi koordinasyonlu ve [CdO₅N₂] bozulmuş beşgen çiftpiramit geometrilidir. Cd(II) iyonuna iki farklı fdc ligandının karboksilat oksijenleri, iki farklı pbix ligandlarının azot atomları ve bir akua ligandı koordine olmuştur. Anyonik fdc ligandları, karboksilat gruplarından herbiri çift dişli olarak iki farklı Cd(II) iyonuna koordine olmuştur (μ - η^1 : η^1 : η^1 : η^1). Anyonik fdc ligandlarının Cd(II) iyonlarını köprülemesiyle bir boyutlu (1D) düz polimerik zincirler meydana gelmiştir (Şekil 4.11). Bu bir boyutlu zincirlerin pbix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) dalgalı yapı oluşmuştur (Şekil 4.11). Nötral pbix ligandlarında bulunan triazol halkaları arasındaki dihedral açılar -180° (N1-N2-N2ⁱⁱⁱ-N1ⁱⁱⁱ ile) ve -180°’dir (N3-N4-N4^{iv}-N3^{iv} ile). Ayrıca pbix ligandları ile köprülenen Cd(II) iyonları arasındaki uzaklıklar 14,350 Å ve 13,099 Å olarak ölçülmüştür. Kompleksin 3D supramoleküler yapısı, hidrojen bağı ve C-H...O etkileşimleri ile oluşmuştur. 2D kompleks, 4-bağlı {4⁴.6²} nokta sembolü ile sql/Shubnikov topoloji sergilemiştir.

Çizelge 4.8. SD4’ün bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1—O5 ⁱ	2,348 (3)	Cd1—N1	2,253 (3)
Cd1—O4 ⁱ	2,536 (3)	Cd1—O6	2,408 (3)
Cd1—O1	2,251 (3)	Cd1—N3	2,348 (4)
Bağ açıları (°)			
O5 ⁱ —Cd1—O4 ⁱ	53,79 (9)	N1—Cd1—O4 ⁱ	85,74 (10)
O5 ⁱ —Cd1—O6	96,25 (11)	N1—Cd1—O6	86,09 (10)
O1—Cd1—O5 ⁱ	90,76 (10)	N1—Cd1—N3	89,75 (12)
O1—Cd1—O4 ⁱ	144,07 (10)	O6—Cd1—O4 ⁱ	90,45 (11)
O1—Cd1—N1	129,83 (11)	N3—Cd1—O5 ⁱ	85,06 (12)
O1—Cd1—O6	87,64 (11)	N3—Cd1—O4 ⁱ	86,40 (12)
O1—Cd1—N3	97,22 (13)	N3—Cd1—O6	174,96 (12)
N1—Cd1—O5 ⁱ	139,40 (11)		

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



Şekil 4.11. (a) SD4'ün molekül yapısı (b) 1D yapısı (c) ac düzleminde dalgalı 2D yapısı (d) ab düzleminde dalgalı 2D yapısı

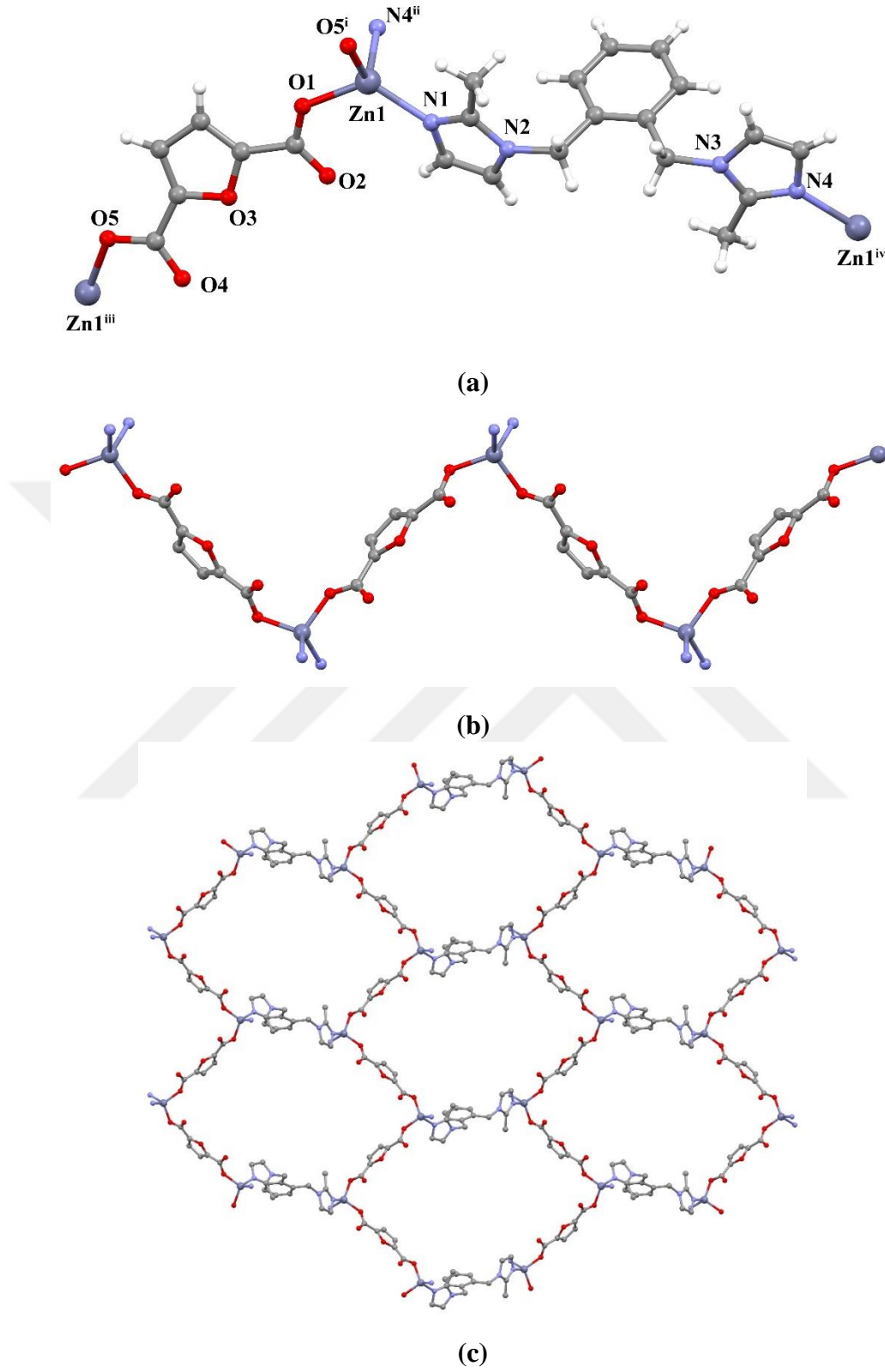
{[Zn(μ -fdc)(μ -obmix)] \cdot H₂O}_n (SD5)

SD5 kompleksinin {[Zn(μ -fdc)(μ -obmix)] \cdot H₂O}_n molekül yapısı Şekil 4.12’de, bağ parametreleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. **SD5** kompleksi, *Pbca* uzay grubuna ve ortorombik kristal sistemine sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir fdc ligandı, bir obmix ligandı ve üç farklı 1/3’er birimden toplam bir kristal su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi Zn(II) iyonlarının çevresi dört koordinasyonlu [ZnO₂N₂] ve bozulmuş tetrahedral geometrilidir ($\tau_4 = 0,84$). Anyonik fdc ligandının karboksilat gruplarından bis(monodentat) olarak iki farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş (μ - η^1 : η^0 : η^0 : η^1) ve bir boyutlu (1D) zikzak polimerik zincirler meydana gelmiştir (Şekil 4.12). Bu bir boyutlu zikzak zincirlerin obmix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) tabaka yapısı ve üç boyutlu (3D) kafes yapısı oluşmuştur (Şekil 4.13). Nötral obmix ligandlarında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı $-110,16^\circ$ ’dir (N1-N2-N3-N4 ile). Ayrıca obmix ligandları ile köprülenen Zn(II) iyonları arasındaki uzaklık 13,501 Å olarak ölçülmüştür. Komplekste aynı üç boyutlu birimin birbiri içine girmesi ile 4-kat iç içe geçmiş 3D+3D+3D+3D \rightarrow 3D yapı meydana gelmiştir. 4,4-bağlı Zn(II) birimlerinden oluşan 3D yapı, {6⁶} nokta sembolü ile dia topolojisi sergilemiştir (Şekil 4.13).

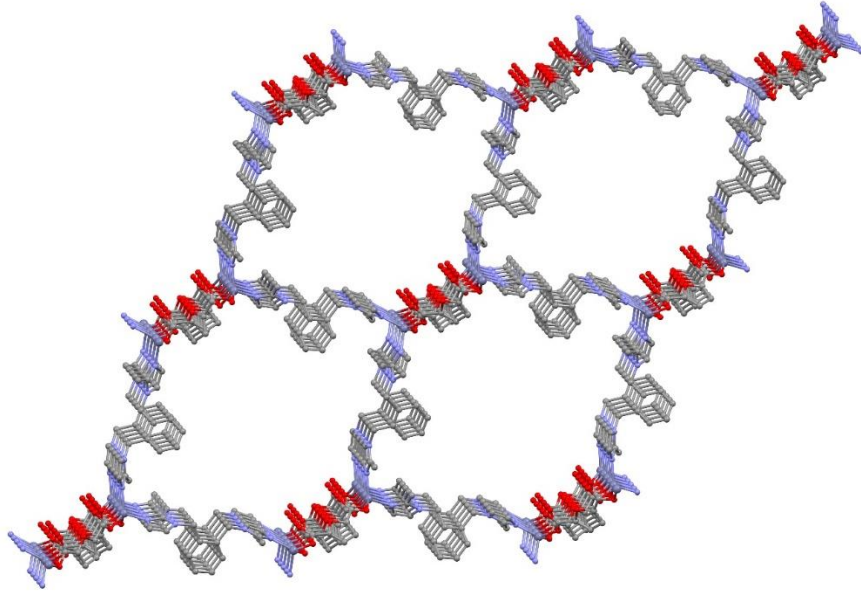
Çizelge 4.9. SD5’in bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O5 ⁱ	1,9702 (19)	Zn1—N1	1,998 (2)
Zn1—O1	1,944 (2)	Zn1—N4 ⁱⁱ	2,027 (2)
Bağ açıları (°)			
O5 ⁱ —Zn1—N1	115,57 (9)	O1—Zn1—N1	125,31 (9)
O5 ⁱ —Zn1—N4 ⁱⁱ	107,16 (10)	O1—Zn1—N4 ⁱⁱ	97,05 (10)
O1—Zn1—O5 ⁱ	100,96 (10)	N1—Zn1—N4 ⁱⁱ	108,32 (9)

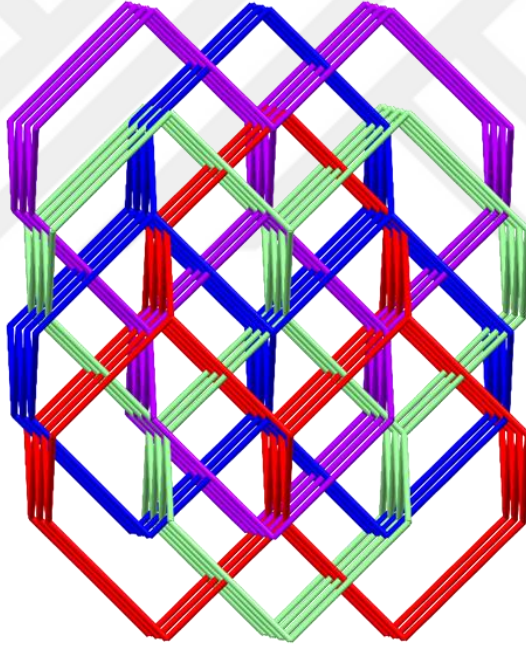
Simetri kodları: (i) $-x+3/2, y+1/2, z$; (ii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y-1/2, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$.



Şekil 4.12. (a) SD5'in molekül yapısı (b) zikzak 1D yapısı (c) 2D tabaka yapısı



(a)



(b)

Şekil 4.13. (a) $SD5$ 'in tek 3D kafes yapısı (b) 4-kat iç içe geçmiş $3D+3D+3D+3D \rightarrow 3D$ yapısı

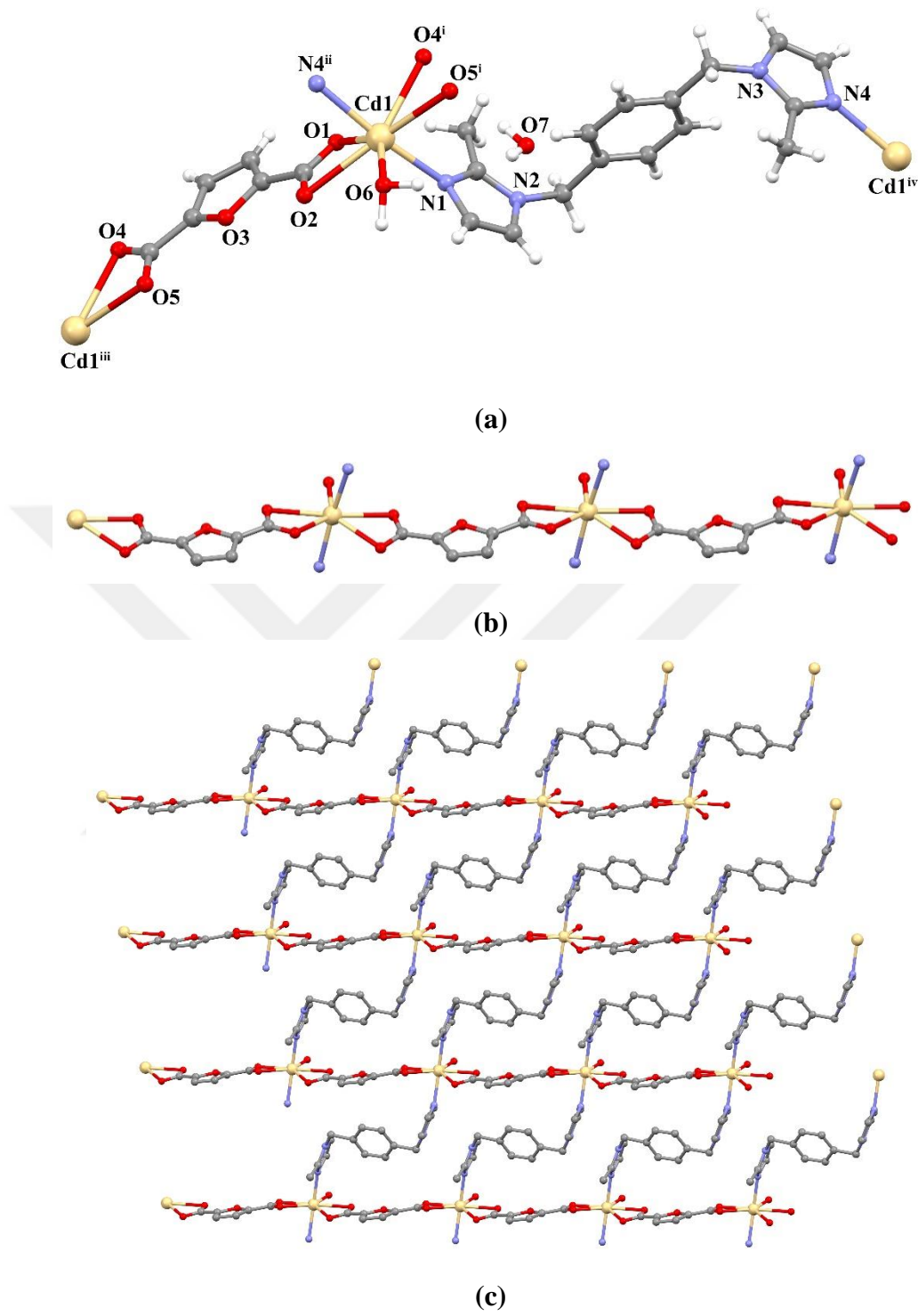
{[Cd(μ -fdc)(H₂O)(μ -pbmix)]·H₂O}_n (SD6)

SD6 kompleksinin {[Cd(μ -fdc)(H₂O)(μ -pbmix)]·H₂O}_n molekül yapısı Şekil 4.14’de, bağ parametreleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. **SD6** kompleksi, *P*-1 uzay grubuna ve triklinik sisteme sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir fdc ligandı, bir pbmix ligandı, bir akua ligandı ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi Cd(II) iyonlarının çevresi yedi koordinasyonlu [CdO₅N₂] beşgen çiftpiramit geometrilidir. Cd(II) iyonuna akua ligandı, fdc ligantları karboksilat oksijenlerinden ve pbmix ligandı ise imidazol halkasındaki azot atomlarından köprü ligandı olarak koordine olmuştur. Anyonik fdc ligandı iki Cd(II) iyonu arasında köprü oluşturarak iki dişli şelat ligandı olarak davranmıştır. fdc ligandının iki Cd(II) iyonu arasında köprü oluşturmasıyla düz bir boyutlu (1D) yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.14). Bu bir boyutlu zincirlerin pbmix ligandları ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) tabaka yapısı oluşmuştur (Şekil 4.14). Nötral pbmix ligandında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı 161,76°’dir (N1-N2-N3-N4 ile). pbmix ligandı ile köprülenen Cd(II) iyonları arasındaki uzaklık 13,844 Å olarak ölçülmüştür. Cd-N ve Cd-O bağ uzunlukları 2,269(9)-2,588(6) Å aralığında değişmektedir. Kompleksin 3D supramoleküler yapısı, C–H··· π ve hidrojen bağ etkileşimleri ile oluşmuştur. 2D kompleks, 4-bağlı {4⁴.6²} nokta sembolü ile sql/Shubnikov topoloji sergilemiştir.

Çizelge 4.10. SD6’nın bağ parametreleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1—O1	2,367 (7)	Cd1—N1	2,269 (9)
Cd1—O4 ⁱ	2,517 (8)	Cd1—N4 ⁱⁱ	2,297 (9)
Cd1—O2	2,588 (6)	Cd1—O6	2,383 (7)
Cd1—O5 ⁱ	2,521 (8)		
Bağ açıları (°)			
O1—Cd1—O4 ⁱ	92,4 (2)	N1—Cd1—O4 ⁱ	90,3 (3)
O1—Cd1—O2	53,4 (2)	N1—Cd1—O2	102,2 (3)
O1—Cd1—O5 ⁱ	142,6 (2)	N1—Cd1—O5 ⁱ	82,3 (3)
O1—Cd1—O6	136,7 (2)	N1—Cd1—N4 ⁱⁱ	171,6 (3)
O4 ⁱ —Cd1—O2	143,5 (2)	N1—Cd1—O6	89,9 (3)

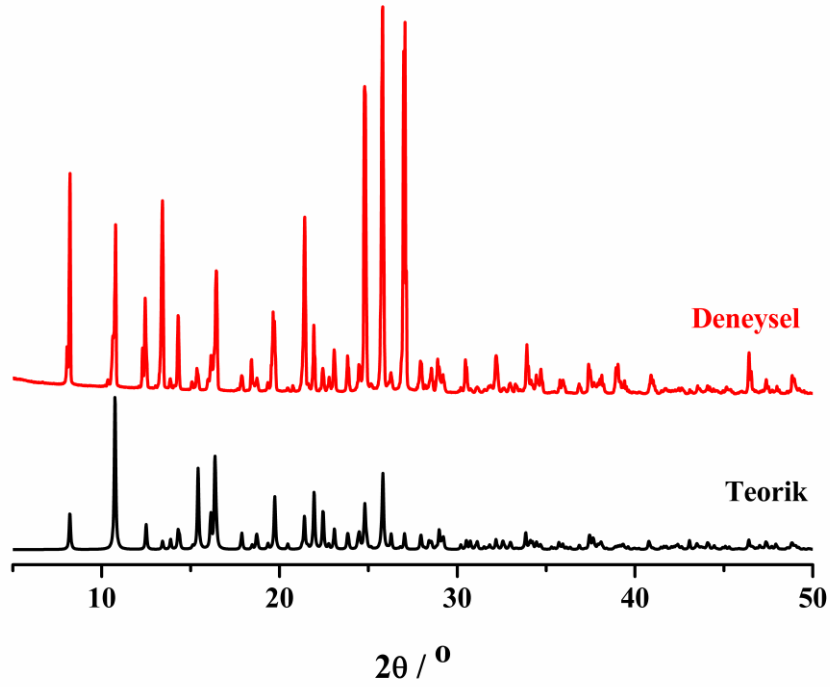
Simetri kodları: (i) *x*, *y*+1, *z*; (ii) *x*-1, *y*-1, *z*; (iii) *x*, *y*-1, *z*; (iv) *x*+1, *y*+1, *z*.



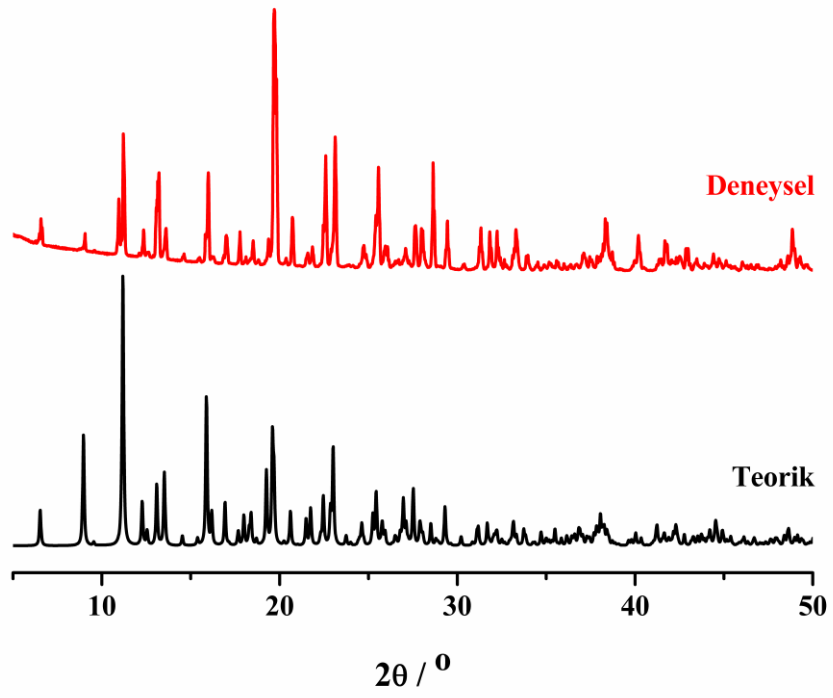
Şekil 4.14. (a) SD6'nın molekül yapısı (b) 1D yapısı (c) 2D tabaka yapısı

4.4. Toz X-Işınları Kırınım Analizi

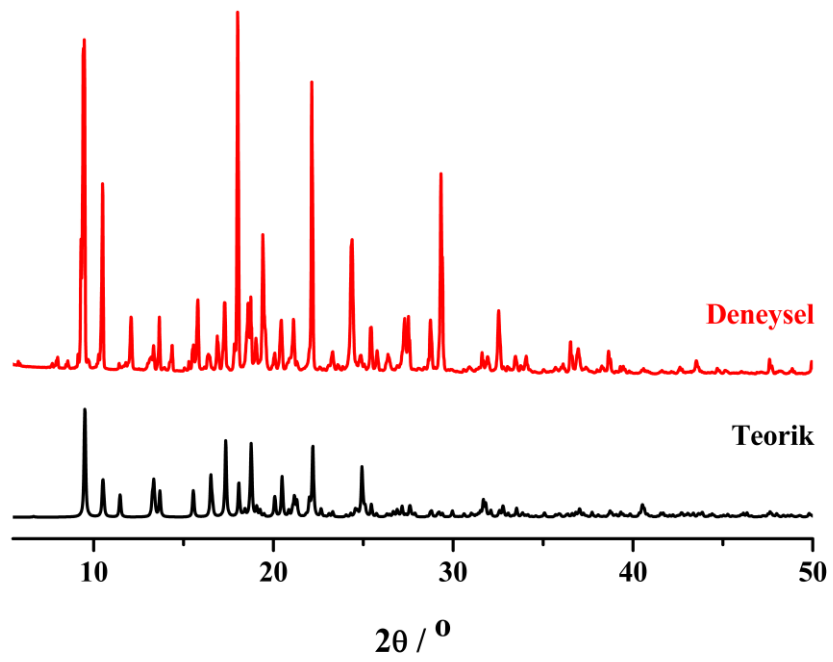
Tek kristal X-ışınları kırınım analizleri ile yapıları aydınlatılan koordinasyon polimerlerinin faz saflıkları, toz X-ışınları kırınım analizleri ile kontrol edilmiştir. Şekil 4.15-4.20'den de görüldüğü gibi Mercury programı yardımıyla elde edilen teorik PXRD desenleri ile deneysel olarak toz X-ışınları difraktometresinden elde edilen PXRD desenleri birbirleriyle uyumludur. Dolayısıyla sentezlenen komplekslerin tek fazlı olduğu belirlenmiştir.



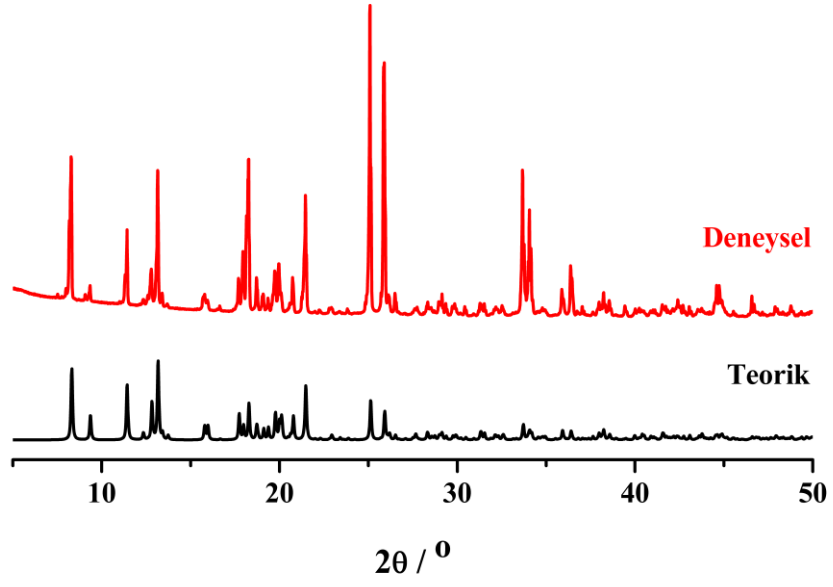
Şekil 4.15. SD1'in PXRD deseni



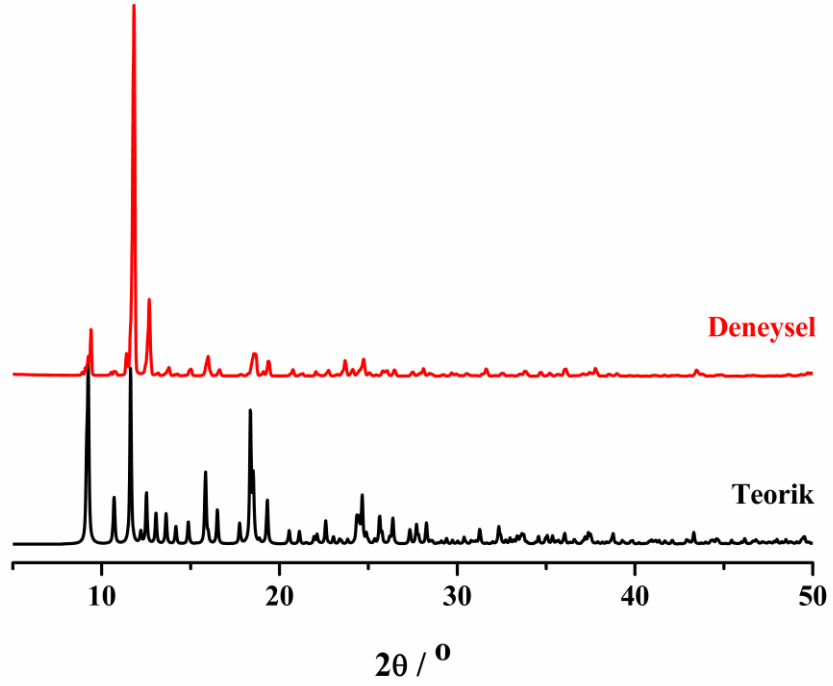
Şekil 4.16. SD2'nin PXR D deseni



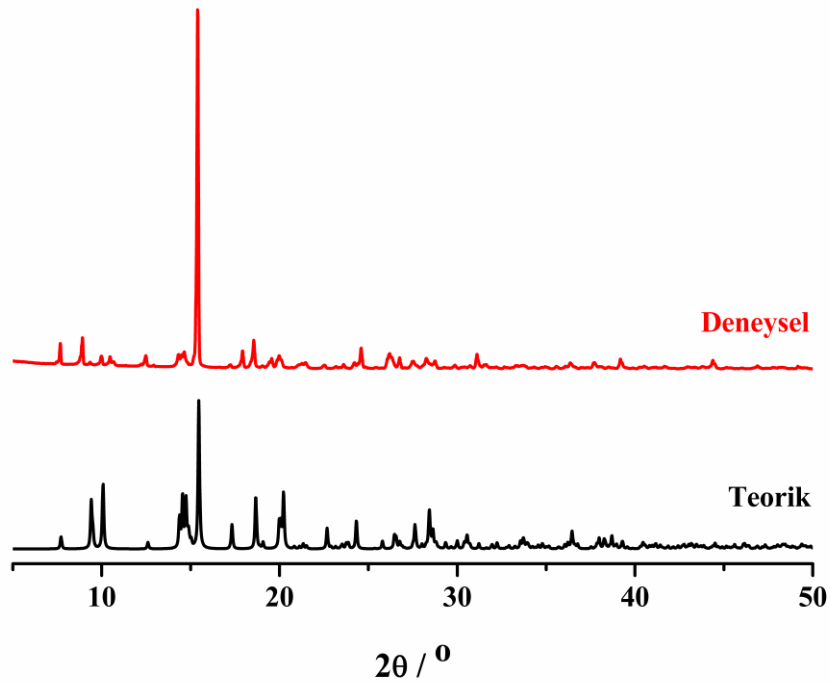
Şekil 4.17. SD3'ün PXR D deseni



Şekil 4.18. SD4'ün PXR D deseni



Şekil 4.19. SD5'in PXR D deseni

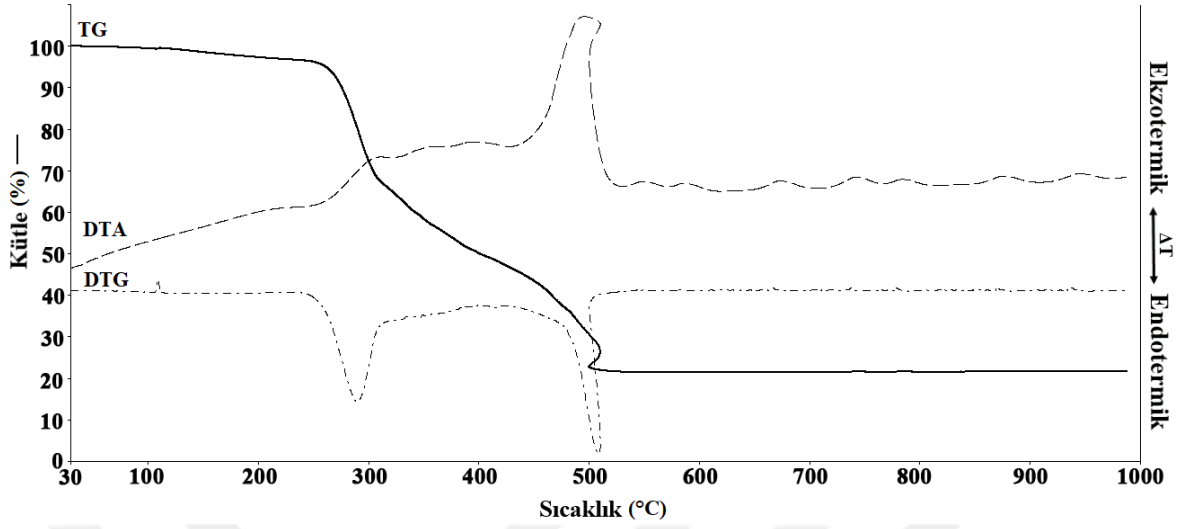


Şekil 4.20. SD6'nın PXR D deseni

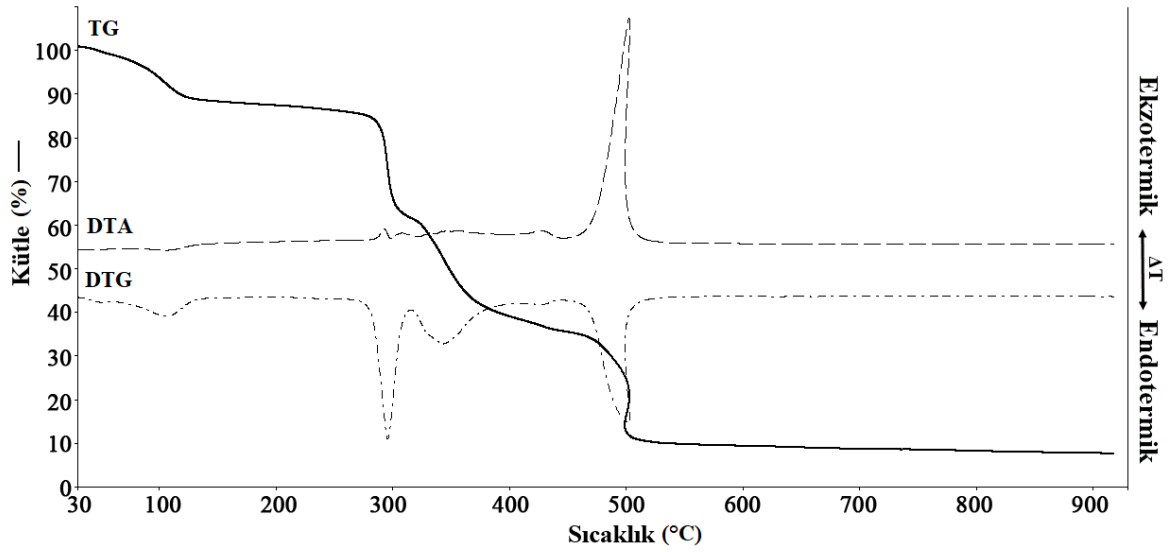
4.5. Komplekslerin Termik Analizi (TG ve DTA)

Koordinasyon polimerlerinin termal kararlılığı eşzamanlı termik analiz (TA) teknikleri (TG ve DTA) ile belirlenmiştir. Termik analizler 30-1000 °C sıcaklık aralığında, kuru hava atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 4.21.-4.26.'da verilmiştir.

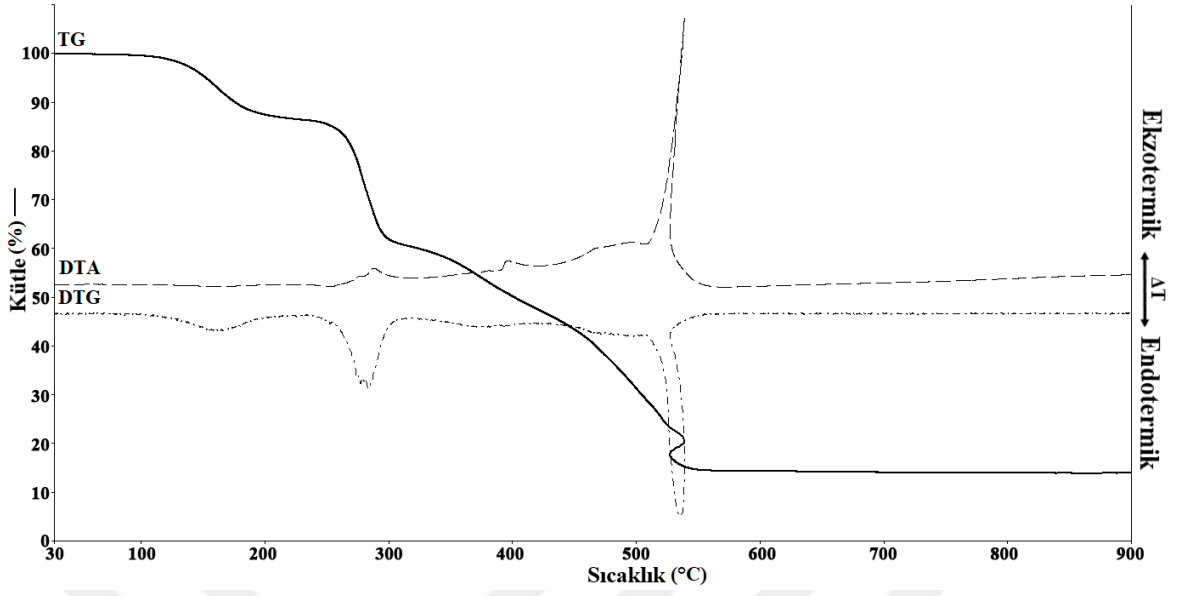
Tez kapsamında sentezlenen koordinasyon polimerlerinin tümü yapısında aqua ligandı ve/veya kristal su molekülü bulundurmaktadır. Komplekslerin yapısında bulunan bu su molekülleri yaklaşık 150 °C' de yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleksler sırasıyla 260, 300, 260, 280, 300 ve 280 °C'ye kadar kararlıdır (Şekil 4.21-4.26. Komplekslerin üç basamakta bozunduğu belirlenmiştir. Üçüncü basamakta görülen şiddetli ekzotermik pik, ($DTA_{maks.} = \text{ort. } 511 \text{ } ^\circ\text{C}$) fdc ligandının yanarak yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir. Termik bozunma ürünleri ise ZnO ve CdO'dir. Bozunma ürünlerinin kütle kayıplarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (**SD1** = (den.: 21 %, teo.: % 17), **SD2**= (den.: 20 %, teo.: % 22), **SD3**= (den.: 14 %, teo.: % 15), **SD4**= (den.: 23%, teo.: % 24), **SD5**= (den.: 19 %, teo.: % 16), **SD6**= (den.: 20 %, teo.: % 22)).



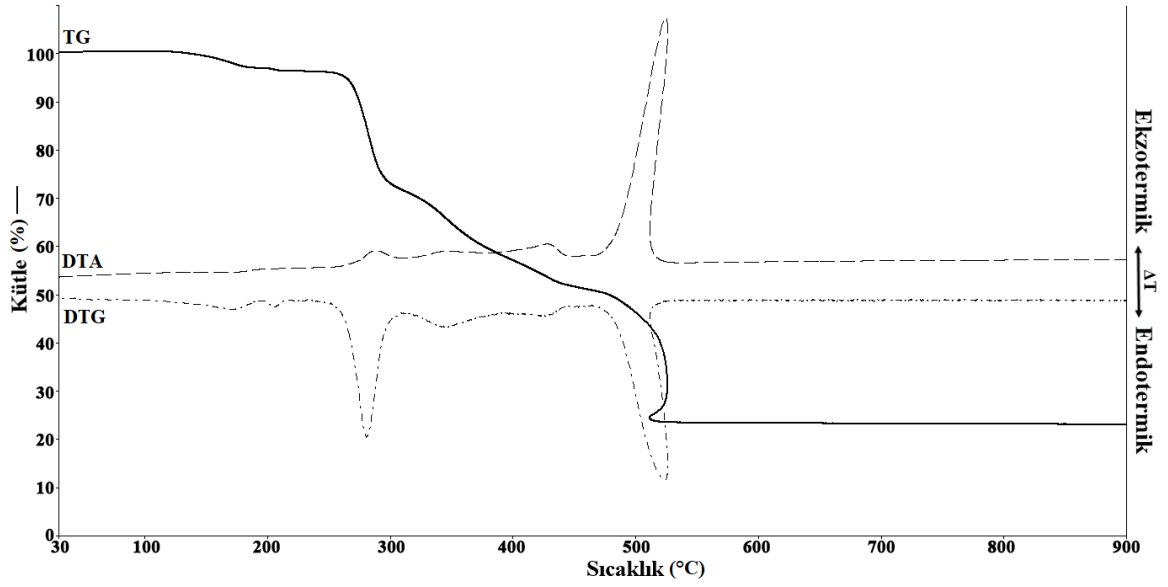
Şekil 4.21. SD1'in TA eğrileri



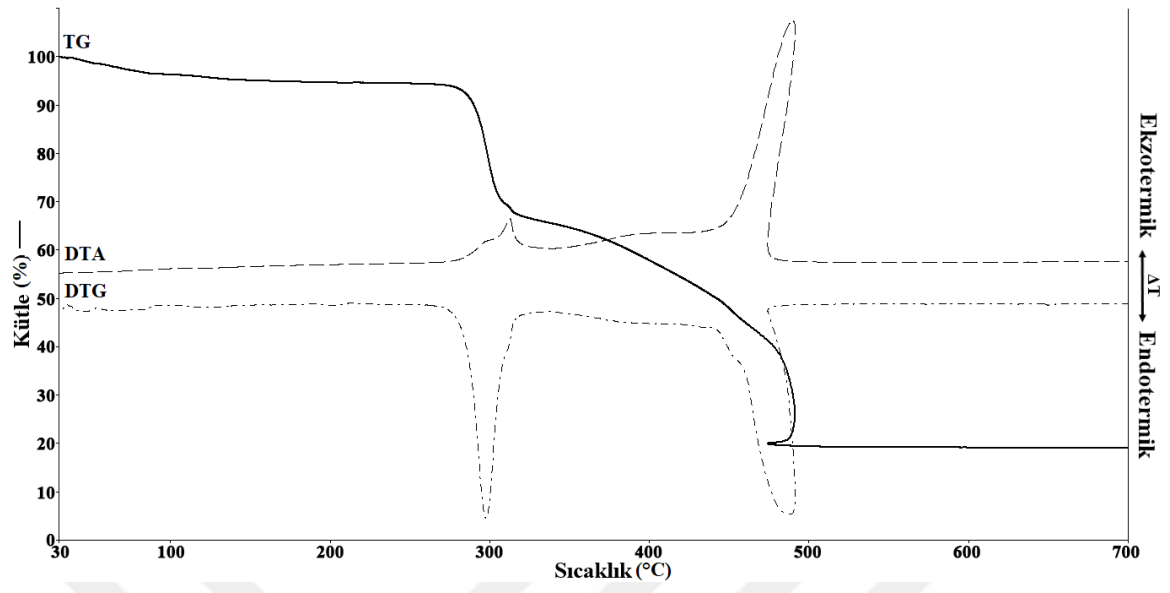
Şekil 4.22. SD2'nin TA eğrileri



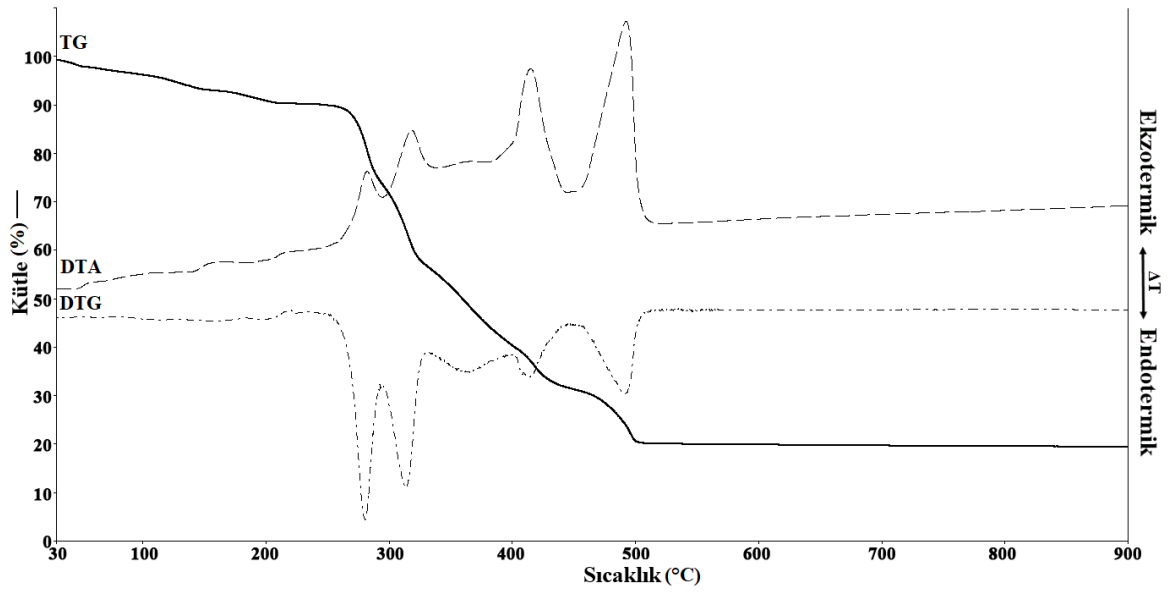
Şekil 4.23. SD3'ün TA eğrileri



Şekil 4.24. SD4'ün TA eğrileri



Şekil 4.25. SD5'in TA eğrileri



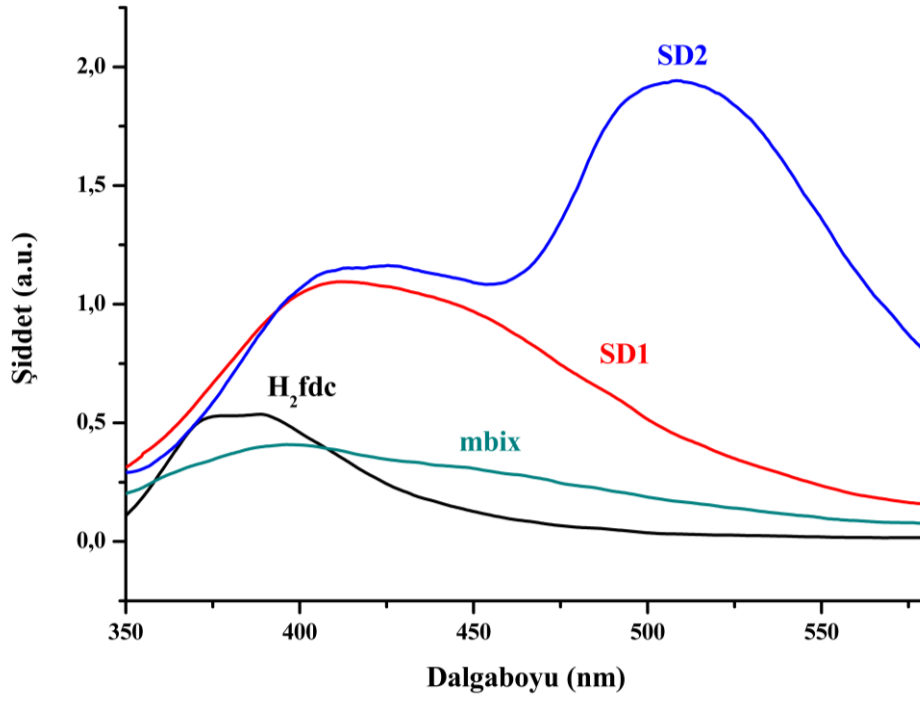
Şekil 4.26. SD6'nın TA eğrileri

4.6. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

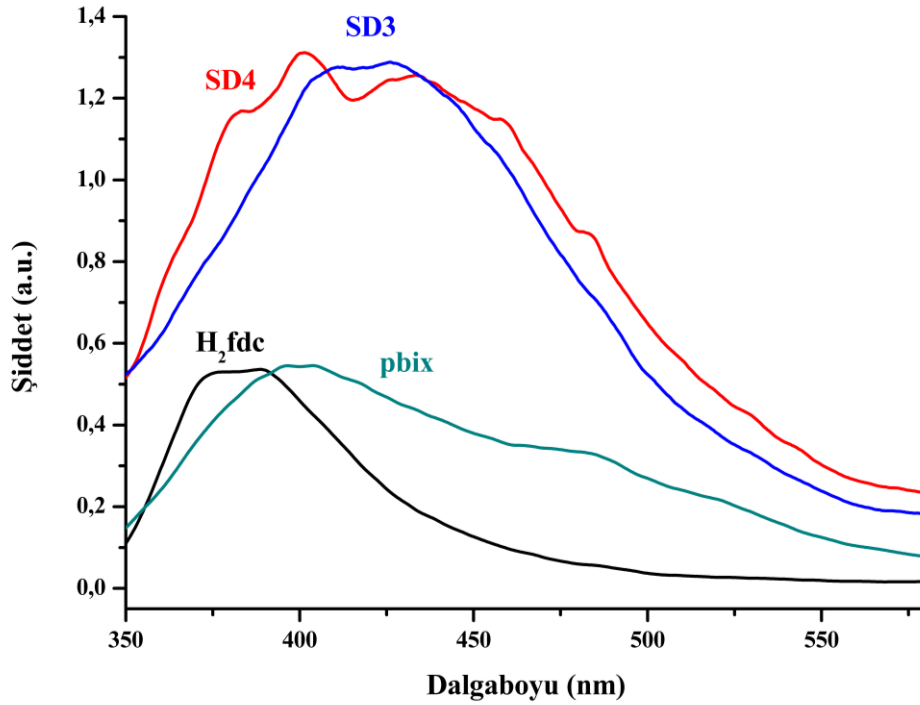
Tez kapsamında kullanılan H₂fdc ve elde edilen komplekslerin lüminesans özellikleri katı halde ve oda sıcaklığında incelenmiştir. H₂fdc ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.27-4.30'da H₂fdc ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.11.'de verilmiştir. H₂fdc ligandı 320 nm'de uyarıldığında 381 nm'de şiddetli emisyon yapmıştır. Nötral ligandlar (mbix, pbix, obmix, pbmix) ise 320 nm'de uyarıldığında sırasıyla, 393, 399, 447-468, 409 nm'de emisyon yapmıştır. Bu emisyon bandlarının H₂fdc ligandı ve nötral ligandlardaki $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksler 320 nm'de uyarıldıklarında ortalama 397-507 nm aralığında emisyon yapmışlardır. Komplekslerdeki emisyon bandlarının, serbest H₂fdc ile karşılaştırıldığında kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Bu emisyonların, ligandlardan kaynaklanan $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. H₂fdc ve komplekslerin emisyon ve uyarma dalga boyları

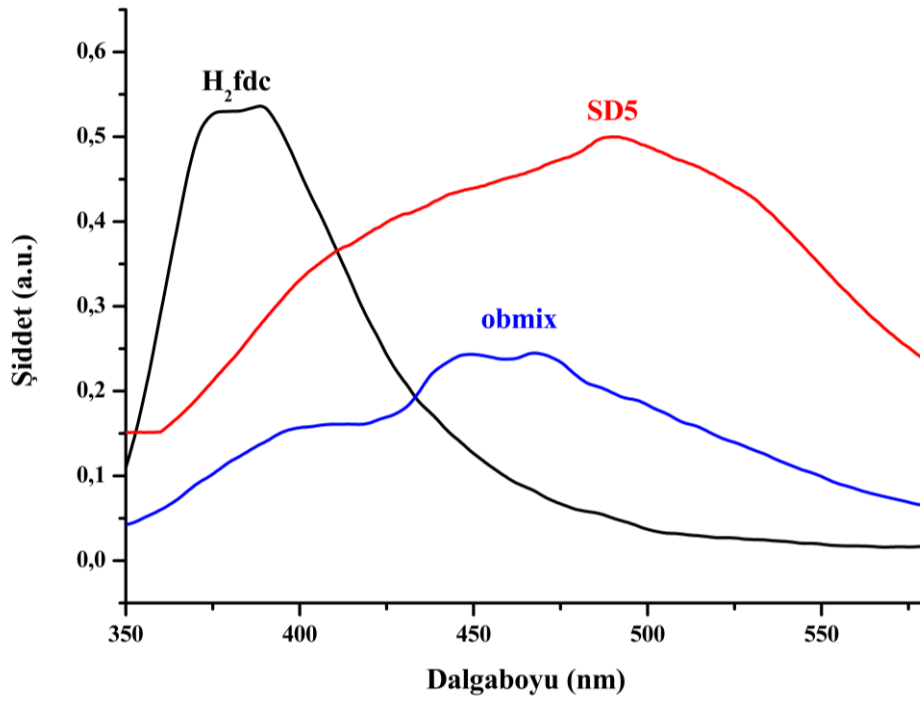
Ligant/Kompleksler	$\lambda_{\text{eks. (nm)}}$	$\lambda_{\text{em. (nm)}}$
H ₂ fdc	320	381
mbix	320	393
pbix	320	399
obmix	320	447, 468
pbmix	320	409
SD1	320	411
SD2	320	417, 507
SD3	320	410, 427
SD4	320	401, 435
SD5	320	484
SD6	320	397



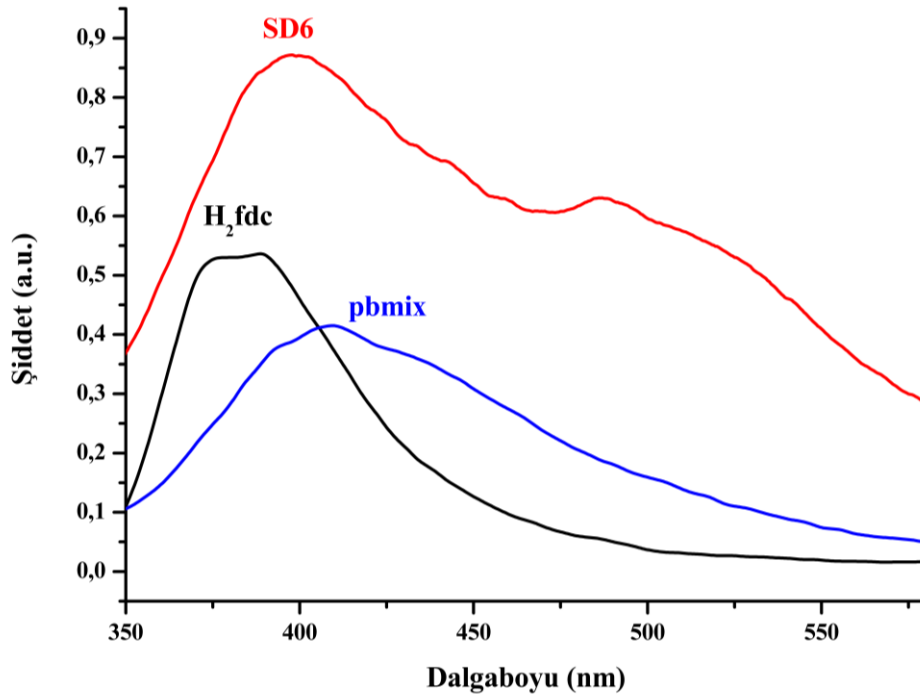
Şekil 4.27. H₂fdc, mbix, SD1 ve SD2 ligandlarının ve komplekslerinin emisyon spektrumları



Şekil 4.28. H₂fdc, pbix, SD3 ve SD4 ligandlarının ve komplekslerinin emisyon spektrumları



Şekil 4.29. H₂fdc, obmix ve SD5 ligandlarının ve kompleksinin emisyon spektrumları



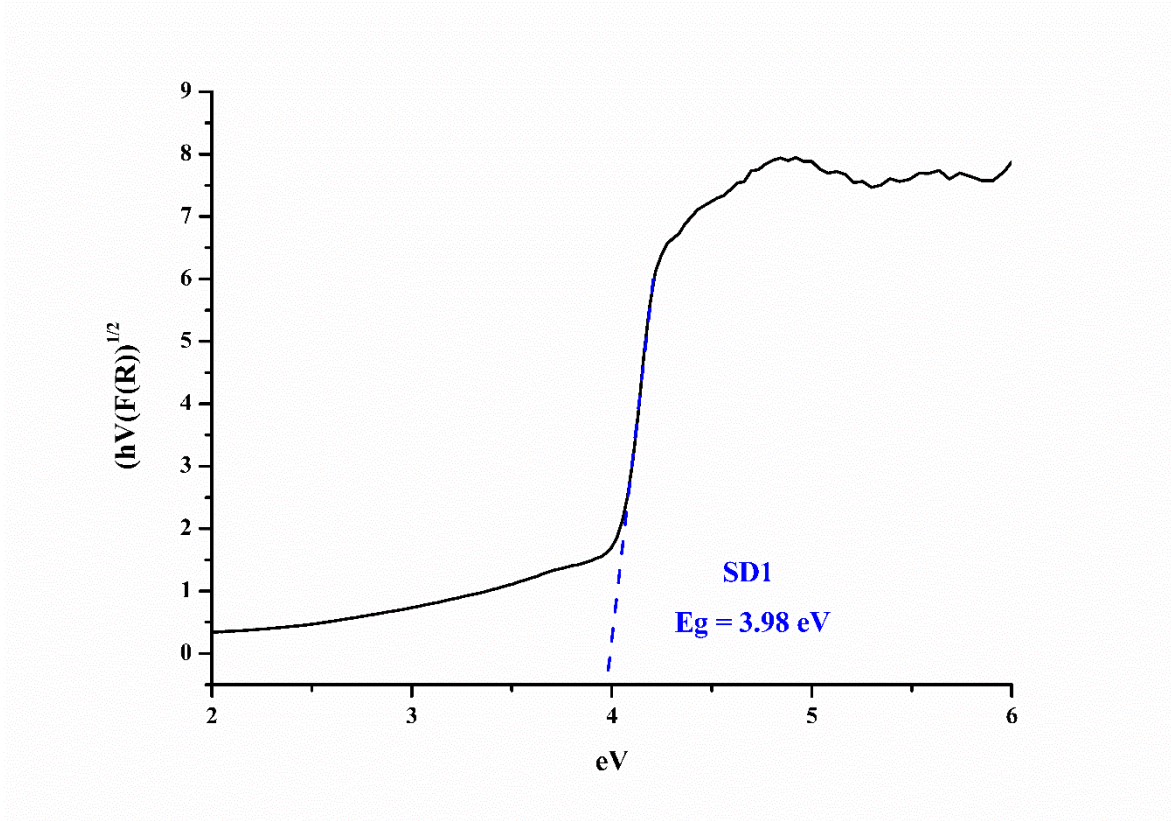
Şekil 4.30. H₂fdc, obmix ve SD6 ligandlarının ve kompleksinin emisyon spektrumları

4.7. Komplekslerin Optik Absorpsiyon Özellikleri

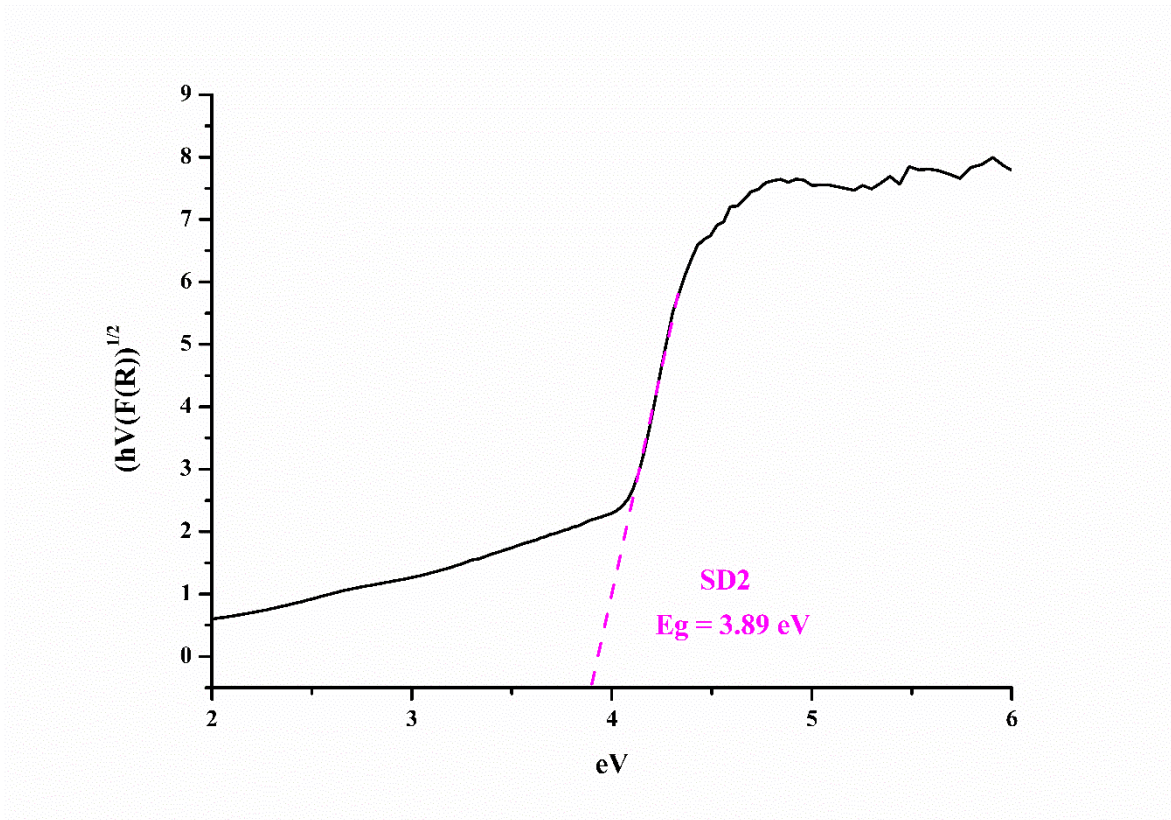
Tez kapsamında elde edilen komplekslerin optik absorpsiyon özelliklerini belirlemek ve yarı iletken özelliklerini değerlendirmek için katı hal UV-Vis. dağınık yansıma spektrumları elde edildi. Oda sıcaklığında elde edilen veriler sonucu komplekslerin hesaplanan optik band aralıkları (E_g) değerleri Çizelge 4.12’de, enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrileri Şekil 4.31-4.36’de verilmiştir. Kubelka-Munk teorisini kullanarak komplekslerin E_g değerlerini belirleyebilmek için yansıma spektrumundaki veriler, Kubelka-Munk fonksiyonları ($(F(R) = (1-R)^2/2R)$) kullanılarak absorpsiyon değerlerine dönüştürülür. Ölçümler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, komplekslerin optik band aralıkları (E_g), foton enerjisine (eV) karşılık $h\nu(F(R))^{1/2}$ eğrisi ile belirlendi. Burada $F(R)$ Kubelka–Munk fonksiyonudur. E_g değerleri, elde edilen absorpsiyon eğrilerinin ekstrapole edilerek doğrusal kısımların x eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır (Arıcı, 2018). Yapılan ölçümlerde referans malzeme olarak $BaSO_4$ kullanılmıştır. **SD1-SD6** kompleksleri için belirlenen E_g değerleri sırasıyla 3,98; 3,89; 4,04; 3,81; 3,91 ve 3,46 eV’dir. Elde edilen bu sonuçlara göre **SD3**’ün, **SD1**, **SD2**, **SD4**, **SD5** ve **SD6** numaralı komplekslere kıyasla daha az iletken olduğu ve **SD1**, **SD2**, **SD4**, **SD5** numaralı komplekslerin yarı iletkenlik özellikleri birbirlerine yakın olmakla birlikte, **SD4** numaralı kompleksin **SD1**, **SD2** ve **SD5** numaralı komplekslere göre daha iletken olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Komplekslerin band aralıkları (eV)

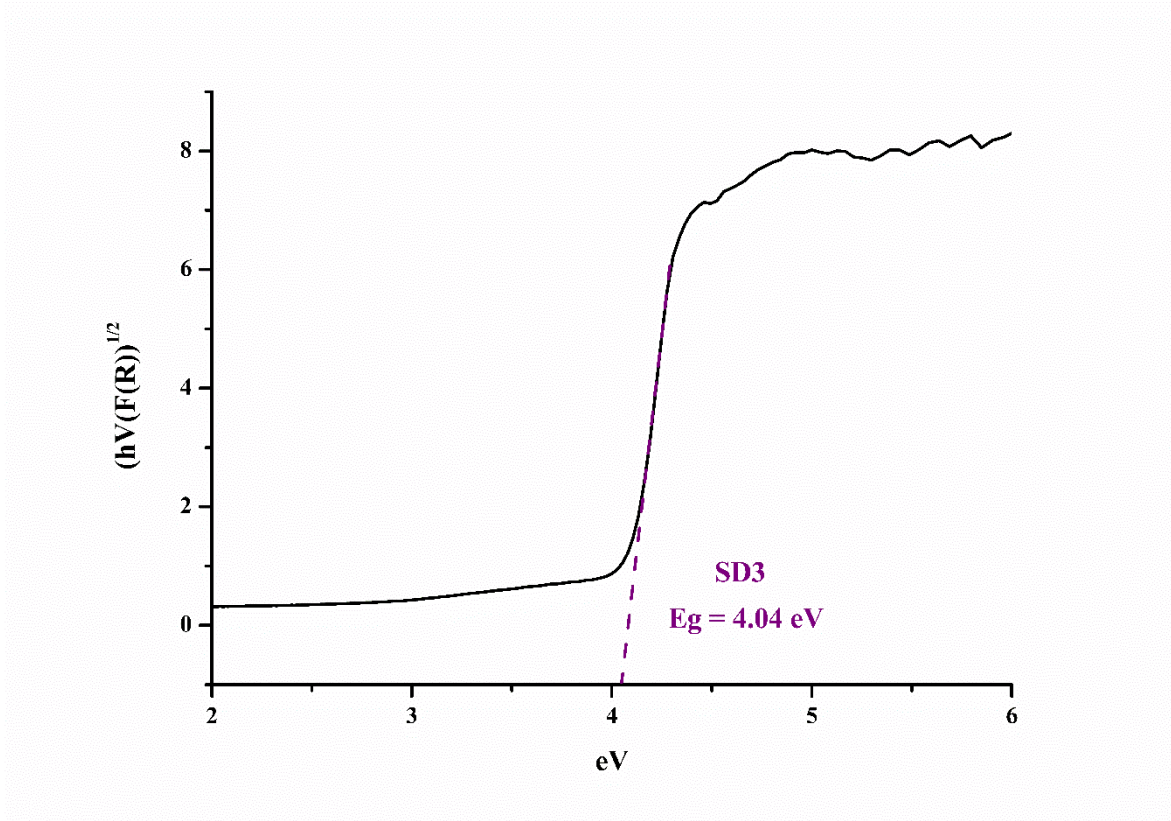
Kompleksler	Band aralığı, eV
SD1	3,98
SD2	3,89
SD3	4,04
SD4	3,81
SD5	3,91
SD6	3,46



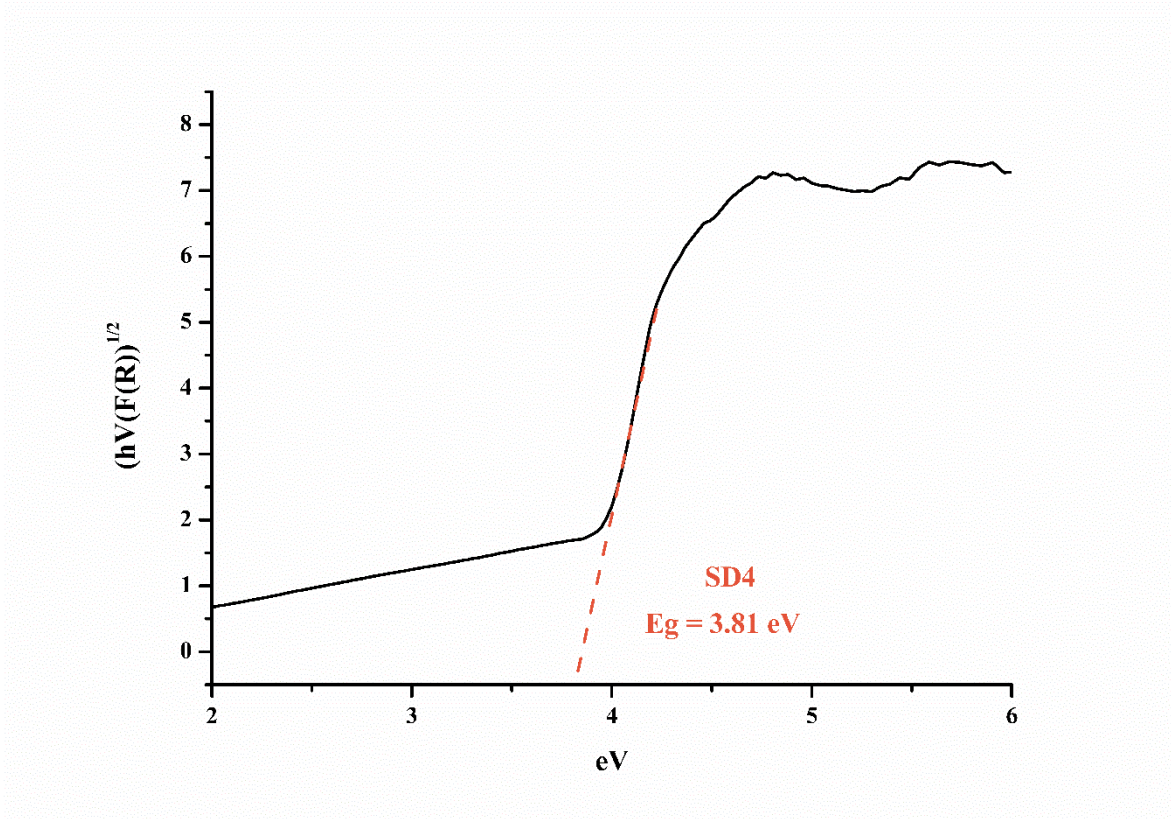
Şekil 4.31. SD1'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi



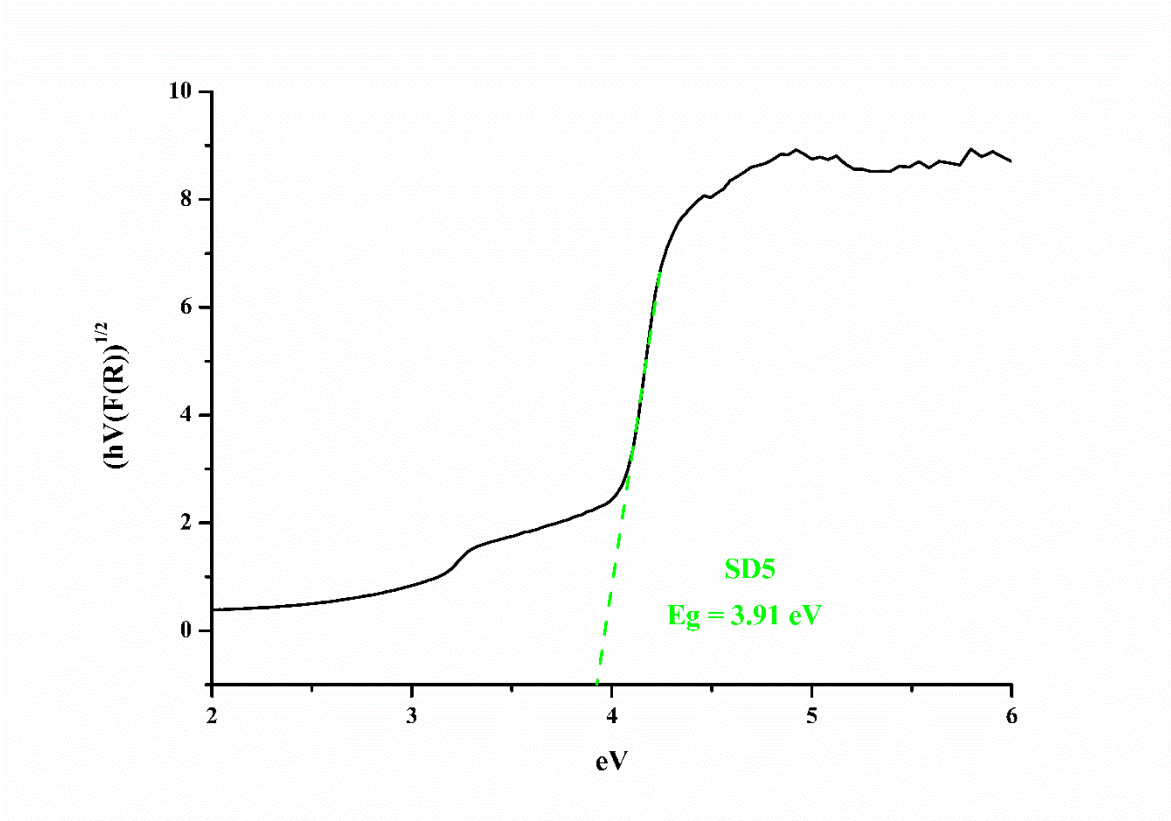
Şekil 4.32. SD2'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi



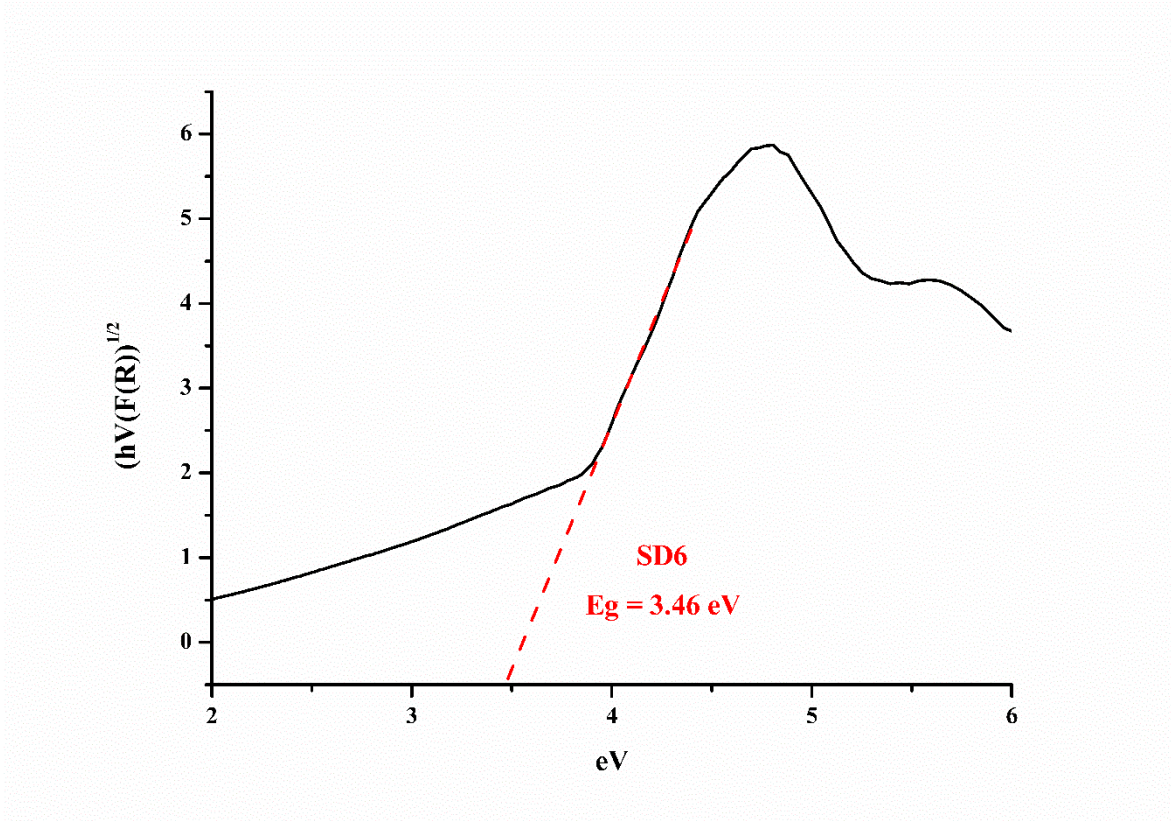
Şekil 4.33. SD3'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi



Şekil 4.34. SD4'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi



Şekil 4.35. SD5'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi



Şekil 4.36. SD6'in enerjinin bir fonksiyonu olarak Kubelka-Munk eğrisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında elde edilen komplekslerin sentezinde anyonik ligant olarak furan-2,5-dikarboksilik asit ve yardımcı nötral ligant olarak pbix (1,4-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen, mbix (1,3-bis((*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen, obmix (1,2-bis((2-metil-*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen), pbmix (1,4-bis((2-metil-*IH*-imidazol-1-il)metil)benzen) ligantları ile Zn(II), Cd(II) metal iyonları kullanılmıştır. **SD3** kompleksi solvotermal sentez yöntemiyle 120 °C’de, diğer kompleksler ise hidrotermal sentez yöntemiyle 170 °C’de sentezlenmiştir. Tüm komplekslerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı, toz X-ışını kırınımı yöntemi, FTIR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

FTIR sonuçlarına göre komplekslerin yapılarında bulunan su moleküllerine ait $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri 3479-3419 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. H_2fdc yapısına ait FTIR spektrumunda gözlenen simetrik ($\nu_s\text{COO}$) gerilme titreşimlerinin kompleks oluşumuyla birlikte daha düşük dalga sayısına kaydıkları gözlemlenmiştir.

Komplekslerin termal kararlılıklarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen eş zamanlı TA çalışmalarına göre tüm komplekslerin yapısında bulunan su molekülleri birinci basamakta yapıdan uzaklaşmıştır. Komplekslerin termik eğrilerinde bulunan ikinci basamaklarda bis(imidazol) türevi ligantların, üçüncü basamaklarda ise fdc’nin yanarak yapıdan uzaklaştığı ve son bozunma ürünü olarak komplekslerin metal merkezlerinin oksitleri olan ZnO ve CdO kaldığı gözlemlenmiştir.

Komplekslerin tek kristal X-ışını kırınımı analiz sonuçlarına göre **SD1**, **SD2**, **SD3**, **SD4** ve **SD6** kompleksleri iki boyutlu (2D), **SD5** kompleksi ise üç boyutlu (3D) yapıdadır. **SD1**, **SD3** ve **SD5** kompleksleri bozulmuş tetrahedral geometriye, **SD2**, **SD4** ve **SD6** kompleksleri ise bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahiptir.

Komplekslerin topolojik analiz sonuçlarına göre SD5 hariç tüm komplekslerin s_ql (Shubnikov) topolojiye, **SD5**’in ise dia (diamond) topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca **SD5** kompleksinin dört kat iç içe geçmiş $3\text{D}+3\text{D}+3\text{D}+3\text{D}=3\text{D}$ yapı olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan fotoluminesans çalışmalarına göre tüm komplekslerin ana ligant olarak tercih edilen H_2fdc ligandına göre daha yüksek dalgaboyunda emisyon yaptığı

gözlemlenmiştir. Bu emisyonların, liganddan kaynaklanan $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tez kapsamında elde edilen komplekslerin optik absorpsiyon özelliklerini belirlemek ve yarı iletken özelliklerini değerlendirmek için oda sıcaklığında elde edilen katı hal UV-Vis dağınık yansıma spektrumlarına göre tüm komplekslerin yarı-iletken özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Komplekslerin Eg değerleri sırasıyla 3,98, 3,89, 4,04, 3,81, 3,91, ve 3,46 eV'dir.

- Tez kapsamında 8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresinde bildiri sunulmuştur.
2,5-Furandikarboksilat ve 1,3-Bis((İmidazol-1il)Metil)Benzen Ligandları ile Cd(II) Koordinasyon Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
Demir S., Erer H.
8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tekirdağ, Türkiye, 2 - 05 Eylül 2021, P-027.
- Tez kapsamında 33. Ulusal Kimya Kongresinde bildiri sunulmuştur.
2,5-Furandikarboksilat ve 1,3-Bis((İmidazol-1il)Metil)Benzen Ligandları ile Zn(II) Koordinasyon Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
Demir S., Erer H.
32. Ulusal Kimya Kongresi, 7 - 09 Ekim 2021, PS-029.

5.2. Öneriler

Koordinasyon polimerlerinin eldesinde ligantların yapıya katkısı çok önemlidir. Bu tez kapsamında kullanılan H₂fdc ligandına ilave olarak bis(imidazol) türevi nötral ligantlar da kullanılmıştır. Bis(imidazol) türevi ligantların türevleri tasarlanıp sentezlenerek yeni koordinasyon polimerleri elde edilebilir.

Tez kapsamında d¹⁰ Zn(II) ve Cd(II) metal iyonları tercih edilmiştir. Elde edilen komplekslerin farklı metal iyonlarıyla da yeni kompleksler elde edilebilir. Ayrıca farklı nötral ligantlar ve farklı metal merkezleriyle birçok yeni koordinasyon polimeri elde edilebilir.

Koordinasyon polimerlerinin eldesinde ortam koşulları oluşan tek kristal yapıyı önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla sitokiyometri, pH, çözücü, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek farklı yapıya ve topolojiye sahip çok çeşitli yeni koordinasyon polimerleri elde edilebilir.

Yeni koordinasyon polimerleri sentezlendikten sonra gözeneklilik gösteren komplekslerin gaz adsorpsiyon özellikleri incelenebilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arıcı, M. (2018). Hydrothermal synthesis and characterization of one dimensional (1D) 5-nitroisophthalate Cu(II) and Cd(II)-coordination polymers. *Sakarya University Journal of Science*.
- Barsukova, M. O., Samsonenko, D. G., Sapiyanik, A. A., Sapchenko, S. A., & Fedin, V. P. (2018). Influence of synthetic conditions on the formation of thermally and hydrolytically stable Sc-based metal–organic frameworks. *Polyhedron*, *144*, 219–224.
- Bu, F., Lin, Q., Zhai, Q. G., Bu, X., & Feng, P. (2015). Charge-tunable indium-organic frameworks built from cationic, anionic, and neutral building blocks. *Dalton Transactions*, *44*(38), 16671–16674.
- Bu, F., Lin, Q., Zhai, Q., Wang, L., Wu, T., Zheng, S. T., Bu, X., & Feng, P. (2012). Two zeolite-type frameworks in one metal-organic framework with Zn₂₄@Zn₁₀₄ cube-in-sodalite architecture. *Angewandte Chemie - International Edition*, *51*(34), 8538–8541.
- Chae, H. K., Siberio-Pérez, D. Y., Kim, J., Go, Y. B., Eddaoudi, M., Matzger, A. J., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, *427*(6974).
- Crapo, H., & Ryan, J. (1986). Scene analysis and geometric homology. *Proceedings of the 2nd Annual Symposium on Computational Geometry, SCG 1986*.
- Dinh, A., Yang, H., Peng, F., Nguyen, T. C., Hong, A., Feng, P., & Bu, X. (2020). Isorecticular three-dimensional kagome metal-organic frameworks with open-nitrogen-donor pillars for selective gas adsorption. *Crystal Growth and Design*, *20*(5), 3523–3530.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dreischarf, A. C., Lammert, M., Stock, N., & Reinsch, H. (2017). Green Synthesis of Zr-CAU-28: Structure and properties of the first Zr-MOF based on 2,5-furandicarboxylic acid. *Inorganic Chemistry*, 56(4), 2270–2277.
- Du, X., Fan, R., Qiang, L., Wang, P., Song, Y., Xing, K., Zheng, X., & Yang, Y. (2017). Encapsulation and sensitization of Ln^{3+} within indium Metal-Organic Frameworks for Ratiometric Eu^{3+} sensing and linear dependence of white-light emission. *Crystal Growth and Design*, 17, 6262–6272.
- Hua C., D'Alessandro D. M., (2017). Systematic Tuning of Zn(II) Frameworks with Furan, Thiophene and Selenophene Dipyridyl and Dicarboxylate Ligands. *Crystal Growth and Design*, 17(5), 2746–2756.
- Jin, L. N., Liu, Q., & Sun, W. Y. (2014). An introduction to synthesis and application of nanoscale metal-carboxylate coordination polymers. *CrystEngComm*, 16, 19.
- Kumar, M., Wu, L. H., Kariem, M., Franconetti, A., Sheikh, H. N., Liu, S. J., Sahoo, S. C., & Frontera, A. (2019). A series of lanthanide-based metal-organic frameworks derived from furan-2,5-dicarboxylate and glutarate: structure-corroborated density functional theory study, magnetocaloric effect, slow relaxation of magnetization, and luminescent properties. *Inorganic Chemistry*, 58(12), 7760–7774.
- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., & Zhou, H. C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 23–24.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, H. H., Niu, Z., Chen, L., Jiang, H. Bin, Wang, Y. P., & Cheng, P. (2015). Three luminescent metal-organic frameworks constructed from trinuclear zinc(II) clusters and furan-2,5-dicarboxylate. *CrystEngComm*, 17(27), 5101–5109.
- Li, H. H., Shi, W., Xu, N., Zhang, Z. J., Niu, Z., Han, T., & Cheng, P. (2012). Structural diversity of four metal-organic frameworks based on linear homo/heterotrimeric nodes with furan-2,5-dicarboxylic acid: Crystal structures and luminescent and magnetic properties. *Crystal Growth and Design*, 12(5), 2602–2612.
- Li, L., Zou, J. Y., You, S. Y., Cui, H. M., Zeng, G. P., & Cui, J. Z. (2017). Tuning the luminescence of two 3d-4f metal-organic frameworks for the fast response and highly selective detection of aniline. *Dalton Transactions*, 46(47), 16432–16438.
- Li, Y. F., Gao, Y., Qin, X. L., Xu, Y., Gao, W. Y., & Zhang, L. (2012). Structural diversity through tuning pillar: Porous robust $[Zn_3(FDA)_3 \cdot bpp \cdot H_2O] \cdot 2H_2O$ and 3D-3D dual interpenetrating $[Zn(FDA)bipy] \cdot 2H_2O$. *Inorganic Chemistry Communications*, 25, 86–88.
- Litvinova, Y. M., Gayfulin, Y. M., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Van Leusen, J., Korolkov, I. V., Fedin, V. P., & Mironov, Y. V. (2018). Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Redox-Active Rhenium Octahedral Clusters. *Inorganic Chemistry*, 57(4), 2072–2084.
- Liu, K., Li, H., Zhang, X., Shi, W., & Cheng, P. (2015). Constraining and Tuning the Coordination Geometry of a Lanthanide Ion in Metal-Organic Frameworks: Approach toward a Single-Molecule Magnet. *Inorganic Chemistry*, 54(21), 10224–10231.
- Ma, D. Y., Xie, J., Zhu, Z., Huang, H., Chen, Y., Su, R., & Zhu, H. (2017). Drug delivery and selective CO₂ adsorption of a bio-based porous zinc-organic framework from 2,5-furandicarboxylate ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 86, 128–132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mao, Y., & Zavalij, P. Y. (2018). Two- and three-dimensional coordination polymers based on zinc(II) and furan-2,5-dicarboxylic acid: structure variation due to metal-to-linker ratio. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74(12), 1719–1724.
- McCusker, L. B., Olson, D. H., & Baerlocher, C. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types.
- Nagarkar, S. S., Chaudhari, A. K., & Ghosh, S. K. (2012). Role of temperature on framework dimensionality: Supramolecular isomers of $Zn_3(RCOO)_8$ based metal organic frameworks. *Crystal Growth and Design*, 12(2), 572–576.
- Öhrström, L. (2015). Let's talk about MOFs—Topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them. *Crystals*, 5(1).
- Park K. S., Ni Z., Cote A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O'Keeffe M., Yaghi O. M., (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Pnas* 103(27), 10186-10191.
- Schoedel, A., & Zaworotko, M. J. (2014). $[M_3(\mu_3-O)(O_2Cr)_6]$ and related trigonal prisms: Versatile molecular building blocks for crystal engineering of metal-organic material platforms. *Chemical Science*, 5, 4.
- Sen, R., Mal, D., Brandão, P., Ferreira, R. A. S., & Lin, Z. (2013). Cadmium-furandicarboxylate coordination polymers prepared with different types of pyridyl linkers: Synthesis, divergent dimensionalities, and luminescence study. *Crystal Growth and Design*, 13(12), 5272–5281.
- Singh, D., & Nagaraja, C. M. (2014). A luminescent 3D interpenetrating metal-organic framework for highly selective sensing of nitrobenzene. *Dalton Transactions*, 43(48), 17912–17915.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Singh, D., & Nagaraja, C. M. (2015). Auxiliary ligand-assisted structural variation of Cd(II) metal-organic frameworks showing 2D → 3D polycatenation and interpenetration: synthesis, structure, luminescence properties, and selective sensing of trinitrophenol. *Crystal Growth and Design*, 15(7), 3356–3365.
- Singha, D. K., Majee, P., Hui, S., Mondal, S. K., & Mahata, P. (2020). Luminescent metal-organic framework-based phosphor for the detection of toxic oxoanions in an aqueous medium. *Dalton Transactions*, 49(3), 829–840.
- Wang, H., Wen, R. M., & Hu, T. L. (2014). Two series of lanthanide metal-organic frameworks constructed from crown-ether-like secondary building units. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 7, 1185–1191.
- Wang, Y. P., Li, X. Y., Li, H. H., Zhang, H. Z., Sun, H. Y., Guo, Q., Li, H., & Niu, Z. (2016). A novel 3D Nd(III) metal-organic frameworks based on furan-2,5-dicarboxylic acid exhibits new topology and rare near-infrared luminescence property. *Inorganic Chemistry Communications*, 70, 27–30.
- Zakhidov, A. A., Baughman, R. H., Iqbal, Z., Cui, C., Khayrullin, I., Dantas, S. O., Marti, J., & Ralchenko, V. G. (1998). Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science*, 282(5390).
- Zeng, X. S., Xu, H. L., Xu, Y. C., Li, X. Q., Nie, Z. Y., Gao, S. Z., & Xiao, D. R. (2018). A series of porous interpenetrating metal-organic frameworks based on fluorescent ligands for nitroaromatic explosive detection. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(7), 1622–1632.
- Zhang, Y., & Wang, J. (2018). A water-stable and biofriendly 2D anionic zinc(II) metal-organic framework for drug delivery. *Inorganica Chimica Acta*, 477(January), 8–14.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhou, J., Li, H., Zhang, H., Li, H., Shi, W., & Cheng, P. (2015). A bimetallic lanthanide metal-organic material as a self-calibrating color-gradient luminescent sensor. *Advanced Materials*, 27(44), 7072–7077.

Zou, J. Y., Li, L., You, S. Y., Chen, K. H., Dong, X. N., Chen, Y. H., & Cui, J. Z. (2018). A usf Zinc(II) metal-organic framework as a highly selective luminescence probe for acetylacetone detection and its postsynthetic cation exchange. *Crystal Growth and Design*, 18(7), 3997–4003.

Zou, J. Y., Li, L., You, S. Y., Liu, Y. W., Cui, H. M., Cui, J. Z., & Zhang, S. W. (2018). Two luminescent lanthanide(iii) metal-organic frameworks as chemosensors for high-efficiency recognition of Cr(VI) anions in aqueous solution. *Dalton Transactions*, 47(44), 15694–15702.