

Bütan ve Büten Köprülü Bis(izoftalat) ve Süstitüye Bis(imidazol) Türevi
Ligandlarla Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Şeyma SULUYER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2023

Synthesis and Characterization of Coordination Polymers with Butane and Butene
Bridged Bis(isophthalate) and Substituted Bis(imidazole) Derivatives Ligands

Şeyma SULUYER

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

January 2023

Bütan ve Büten Köprülü Bis(izoftalat) ve Sübstitüye Bis(imidazol) Türevi
Ligandlarla Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Şeyma SULUYER

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Hakan ERER

Bu tez, TÜBİTAK tarafından 217Z102 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Ocak 2023

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Şeyma SULUYER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Bütan ve Büten Köprülü Bis(izoftalat) ve Sübstitüye Bis(imidazol) Türevi Ligandlarla Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hakan ERER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Hakan ERER

Üye: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Tuğba ALP ARICI

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Hakan ERER danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bütan ve Büten Köprülü Bis(izoftalat) ve Sübstitüye Bis(imidazol) Türevi Ligandlarla Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel 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. 27/01/2023

Şeyma SULUYER

ÖZET

Tez çalışmasında anyonik ligant olarak bütan ve bütan iskeletli tetrakarboksilik asitler; 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (**H₄L1**) ve 5,5'-(2-bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (**H₄L2**), nötral ligant olarak ise sübstitüye bis(imidazol) türevi olan 1,4-bis((2-metil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbmeimb**), 1,4-bis((2-etil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbetimb**), 1,4-bis((2-izopropil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbisopimb**) organik yapıları tercih edilmiştir. Ayrıca metal merkezi olarak kobalt(II) ve çinko(II) metal iyonları kullanılmıştır. Böylece altı adet üç boyutlu (3D) koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonunda ATR/ FT-IR spektroskopisi, elementel analiz, ve tek kristal X-ışını kırınımı (SCXRD) analiz yöntemleri kullanılmıştır. Komplekslerin faz saflığını belirlemek için de toz X-ışını kırınım (PXRD) yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca komplekslerin optik, lüminesans ve termal özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen koordinasyon polimerlerinin kapalı formülleri $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS1**), $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbmeimb})_2]_n$ (**SS2**), $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS3**), $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS4**), $\{[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})(\text{DEF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**SS5**) ve $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbisopimb})(\text{DMF})_2]_n$ (**SS6**) olarak belirlenmiştir. SCXRD analiz sonuçlarına göre **SS1**, **SS2**, **SS3**, **SS4** ve **SS6** kompleksleri monoklinik sistemde **SS5** kompleksinin ise ortorombik sistemde kristallendiği tespit edilmiştir. Komplekslerin topolojik özellikleri incelendiğinde, **SS1** - **SS4** kompleksleri $\{8^6\}$ nokta grubuyla yeni bir topolojiye, **SS5** kompleksi bbf/Pmna, **SS6** kompleksi ise gwg topolojik yapısına sahiptir. **SS1-SS4** kompleksleri tek 3D kafes yapısına sahipken **SS5** ve **SS6** komplekslerinde üç kat iç içe geçmiş $3\text{D}+3\text{D}+3\text{D}=3\text{D}$ kafes yapılarına sahiptir. Fotolüminesans analiz sonuçlarına göre komplekslerin emisyon bantlarında H₄L1 ve H₄L2'ye göre maviye kayma gözlemlenmiştir. Termal analiz çalışmalarında, genellikle tüm komplekslerde ilk aşamada akua ligandları veya kristal su molekülleri yapılardan uzaklaşırken diğer basamaklarda nötral ligandların ve L1, L2 anyonik ligandlarının uzaklaştığı görülmüştür. Son bozunma ürünlerinin ise kobalt ve çinko oksitleri olduğu belirlenmiştir. Difüz yansıma spektroskopisi ile yapılan optik çalışmalarda tüm komplekslerin yarı iletken özellik gösterebileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon polimerleri, tetrakarboksilik asit, sübstitüye bis(imidazol) türevleri, Co(II) ve Zn(II) kompleksleri

SUMMARY

In the thesis study, butane and butene skeletonized tetracarboxylic acids as anionic ligands; 5,5'-(butan-1,4-diylbis(oxy))dibenzene-1,3-dicarboxylic acid (**H₄L1**) and 5,5'-(2-butene-1,4-diylbis(oxy))dibenzene-1,3-dicarboxylic acid (**H₄L2**), and as neutral ligands, substituted bis(imidazole) derivatives; 1,4-bis((2-methyl-1*H*-imidazole-1-yl)methyl)benzene (**pbmeimb**), 1,4-bis((2-ethyl-1*H*-imidazole-1-yl)methyl)benzene (**pbetimb**), 1,4-bis((2-isopropyl-1*H*-imidazole-1-yl)methyl)benzene (**pbisopimb**) organic structures have been preferred. Furthermore, cobalt(II) and zinc(II) metal ions utilized as metal center. Thus, six coordination polymers with 3D structure obtained. ATR/FT-IR spectroscopy, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction (SCXRD) analysis methods performed for structural characterization. Powder X-ray diffraction (PXRD) method is also performed in order to determine phase purity of complexes. Moreover, the optic, luminescence and thermal properties examined.

Closed formulas of the obtained coordination polymers [Co₂(μ₄-L1)(μ-pbetimb)₂]_n (**SS1**), [Zn₂(μ₄-L1)(μ-pbmeimb)₂]_n (**SS2**), [Zn₂(μ₄-L1)(μ-pbetimb)₂]_n (**SS3**), [Co₂(μ₄-L2)(μ-pbetimb)₂]_n (**SS4**), {[Zn₂(μ₄-L2)(μ-pbetimb)(DEF)₂·2H₂O]_n (**SS5**) and [Zn₂(μ₄-L2)(μ-pbisopimb)(DMF)₂]_n (**SS6**). According to SCXRD analysis results **SS1**, **SS2**, **SS3**, **SS4** and **SS6** complexes were crystallized in the monoclinic system, the **SS5** complex was found to crystallize in the orthorhombic system. When the topological properties of the complexes are examined, **SS1** - **SS4** complexes have a new topology with {8⁶} point group, **SS5** complex has bbf/Pmna and **SS6** complex has gwg topology. **SS1** - **SS4** complexes have a single 3D lattice structure, while the **SS5** and **SS6** complexes have three-fold interpenetrated 3D+3D+3D=3D lattice structures. According to the photoluminescence analysis results, a blue shift was observed in the emission bands of the complexes compared to H₄L1 and H₄L2. In thermal analysis studies, in general, in all complexes, aqua ligands or crystal water molecules were removed from the structures in the first step, while neutral ligands and L1, L2 anionic ligands were removed in the other steps. The final degradation products were determined to be cobalt and zinc oxides. In optical studies with diffuse reflection spectroscopy, it has been determined that all complexes can show semiconductor properties.

Keywords: Coordination polymers, tetracarboxylic acid, substituted bis(imidazole) derivatives, Co (II) and Zn (II) complexes

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilimsel çalışma yöntemleri konusunda bilgi birikimini benimle paylaşan, cesaretlendiren ve tecrübeleriyle her zaman doğruya yönlendiren öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışmanım hocam Sayın Doç.Dr. Hakan ERER'e emekleri ve destekleri için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her anlamda beni destekleyen, tecrübe, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen kıymetli sayın hocam Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e ve çalışmalarımda destek veren her zaman tecrübelerini paylaşan kıymetli sayın hocam Doç. Dr. Mürsel ARICI'ya ve her anlamda yanımda olan tezimde büyük emeği bulunan çalışma arkadaşım, hocam sevgili Araş. Gör. Sevede DEMİR'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Eğitimim boyunca iyi ya da kötü her anımda yanımda olan destek ve motivasyon sağlayan arkadaşlarım Esengül ÇİFTÇİ'ye, Özge DEMİR'e, Cansu RENKLİTEPE'ye, Meltem KAYA'ya ve Ferihan TATAŞ'a çok teşekkür ederim.

Ders aşamasında değerli bilgilerini benimle paylaşan tüm hocalarıma ve destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince 217Z102 kodlu Tübitak 1001 projesi ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Beni bu yaşıma kadar koşulsuz, şartsız, sorgusuz bir şekilde destekleyen, her zaman çok seven ve gurur duyan Annem Nurdan SULUYER, Babam Aziz SULUYER, Ağabeylerim Ruhi SULUYER ve Recep SULUYER'e maddi ve manevi açıdan verdikleri destek için teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Bana verdikleri karşılıksız sevgi ve enerjinin farkında olmayan, çok sevdiğim her zaman yanlarında olacağım minik yeğenlerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. H ₄ L1 ve H ₄ L2	5
2.2. H ₄ L1 ve H ₄ L2 İçeren Koordinasyon Polimerleri	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1. Materyal.....	22
3.2. Yöntem	22
3.3. Sentez	24
3.3.1. H ₄ L1 ve H ₄ L2 ligandlarının sentezi	25
3.3.2. pbmeimb, pbetimb ve pbisopimb ve sentezi	26
3.3.3. Komplekslerin sentezi	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Elementel Analiz	31
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları	32
4.3. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizleri	37
4.4. Toz X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları	52
4.5. Eşzamanlı Termal Analiz Çalışmaları.....	55
4.6. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları.....	59
4.7. Optik Özellik Çalışmaları.....	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Koordinasyon Polimerlerinin Şematik Gösterimi (1D, 2D ve 3D)	1
1.2. Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması.....	2
2.1. (a) 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H ₄ L1) ve (b) 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H ₄ L2).....	5
2.2. (a) 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilat ve (b) 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilat ligandlarının bağlanma modları	6
2.3. (a) {[Ni ₂ (L1)(bpyBr) ₂]·2H ₂ O} _n , (b) [Ni ₂ (L1)(bpyBr) ₂ (H ₂ O) ₃] _n komplekslerinin yapıları	8
2.4. (a) [Cu ₂ (L1)(bpyBr)] _n , (b) [Cu ₂ (L1)(bpyBr)] _n kompleksinin 2D yapısı (c) [Ni ₂ (L1)(bpy)(H ₂ O) ₂] _n , (d) [Ni ₂ (L1)(bpy)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin 2D yapısı	9
2.5. (a) {[Co ₂ (L2)(mbimb) ₂]·2H ₂ O} _n yapısı, (b) {[Co ₂ (L2)(mbimb) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin 3D yapısı	10
2.6. (c) {[Co ₂ (L2)(pbimb) ₂]·4H ₂ O} _n yapısı, (d) {[Co ₂ (L2)(pbimb) ₂]·4H ₂ O} _n kompleksinin 2D yapısı.....	10
2.7. (e) {[Zn ₂ (L2)(mbimb) ₂]·2H ₂ O} _n yapısı, (f) {[Zn ₂ (L2)(mbimb) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin 2D yapısı.....	11
2.8. (g) {[Zn ₂ (L2)(pbimb) ₂]·4H ₂ O} _n yapısı, (h) {[Zn ₂ (L2)(pbimb) ₂]·4H ₂ O} _n kompleksinin 3D yapısı.....	11
2.9. (a) [Co ₂ (L2)(obimb) ₂] _n yapısı , (b) [Co ₂ (L2)(obimb) ₂] _n kompleksinin 3D yapısı....	12
2.10. (c) {[Zn ₂ (L2)(obimb) ₂]·2CH ₃ CN} _n yapısı, (d) {[Zn ₂ (L2)(obimb) ₂]·2CH ₃ CN} _n kompleksinin 2D yapısı	12
2.11. (e) {[Cd ₂ (L2)(H ₂ O) ₄ (obimb)] _n ·2H ₂ O} _n yapısı, (f) {[Cd ₂ (L2)(H ₂ O) ₄ (obimb)] _n ·2H ₂ O} _n kompleksinin 2D yapısı.....	13
2.12. (a) [Co ₂ (L2)(bib) ₂] _n kompleksinin moleküler yapısı (b, c) Kompleksin iki boyutlu yapısı (d) Kompleksin üç boyutlu yapısı (e) 3 katlı iç içe geçme yapısının şematik bir görünümü.....	14

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

2.13. (a) $\{[Zn_2(L3)(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, (b) $\{[Zn_2(L3)(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin kristal yapısının ve H bağlarının görüntüsü.....	15
2.14. (a) $[Cd_2(L3)]_n$ kompleksinin koordinasyon yapısı, (b) $[Cd_2(L3)]_n$ kompleksinin iki kat iç içe geçmiş hali	15
2.15. (a) $\{[Ni_2(L4)(H_2O)(pbib)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı ve (b) topolojik görüntüsü	16
2.16. (c) $\{[Zn(L4)_{0,5}(btb)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı, (d) $\{[Zn(L4)_{0,5}(btb)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı	16
2.17. (a) $[Cu_2(L4)(H_2O)(phen)_{0,5}]_n$ kompleksinin 2D yapısı , (b) $[Cu_2(L4)(H_2O)(phen)_{0,5}]_n$ kompleksinin 3D yapısı	17
2.18. (c) $\{[Ni_2(L4)(H_2O)_{0,5}(phen)_2] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı , (d) $\{[Ni_2(L4)(H_2O)_{0,5}(phen)_2] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksinin 2D→3D geçiş yapısı.....	17
2.19. (a) $\{[Cd(L5)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, (b) $\{[Cd(L5)_{0,5}(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapıyı oluşturan sarmal yapısı	18
2.20. (a) $\{[Co_2(L5)(bibp)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, (b) $\{[Co_2(L5)(bibp)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı, (c) kompleksin 3D topolojik görüntüsü, (d) $\pi \rightarrow \pi$ geçişleri ile 3D istifleme görüntüsü.	19
2.21. (a) $\{[Zn_2(L6)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin koordinasyon yapısı, (b) $\{[Zn_2(L6)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 2D koordinasyon yapısı	20
2.22. (a) $\{[Zn_3(L6)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin koordinasyon yapısı, (b) $\{[Zn_3(L6)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin 1D koordinasyon yapısı, (c) $\{[Zn_3(L6)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin 3D koordinasyon yapısı, (d) $\{[Zn_3(L6)(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin topolojik görüntüsü.	20
2.23. (a) $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 3H_2O \cdot DEF\}_n$ kompleksinin 2D koordinasyon yapısı, (b) $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 3H_2O \cdot DEF\}_n$ kompleksinin 3D koordinasyon yapısı.....	21
2.24. (c) $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ kompleksinin koordinasyon yapısı, (d) $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ kompleksinin 2D koordinasyon yapısı	21
3.1. $(CH_3)_4L1$ ligandının sentez şeması.....	25
3.2. $(CH_3)_4L2$ ligandının sentez şeması.....	25

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

3.3. 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H ₄ L1) ligandının sentez şeması	26
3.4. 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H ₄ L2) ligandının sentez şeması	26
3.5. pbmeimb ligandının sentez şeması	27
3.6. pbetimb ligandının sentez şeması	27
3.7. pbisopimb ligandının sentez şeması	28
4.1. H ₄ L1' in infrared spektrumu	33
4.2. H ₄ L2' nin infrared spektrumu	33
4.3. SS1' in infrared spektrumu.....	34
4.4. SS2' nin infrared spektrumu.....	34
4.5. SS3' ün infrared spektrumu.....	35
4.6. SS4' ün infrared spektrumu.....	35
4.7. SS5' in infrared spektrumu.....	36
4.8. SS6' nın infrared spektrumu.....	36
4.9. Kompleks SS1'in molekül yapısı	40
4.10. (a) ab düzlemi boyunca SS1'in 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS1'in 2D yapısı (c) ab düzlemi boyunca SS1'in 3D kafes yapısı (d) SS1'in topolojik yapısı.....	41
4.11. Kompleks SS2'in molekül yapısı	42
4.12. (a) ab düzlemi boyunca SS2'nin 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS2'nin 2D yapısı (c) bc düzlemi boyunca SS2'nin 3D kafes yapısı (d) SS2'nin topolojik yapısı	43
4.13. Kompleks SS3'ün molekül yapısı	44
4.14. (a) ab düzlemi boyunca SS3'ün 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS3'ün 2D yapısı (c) bc düzlemi boyunca SS3'ün 3D kafes yapısı (d) SS3'ün topolojik yapısı.....	45
4.15. (a) Kompleks SS4'ün molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı	47
4.16. (a) Kompleks SS5'in molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı, (e) 3D+3D+3D=3D yapılı kompleksin 3,4-bağlı bbf/Pmna topolojisi	49
4.17. (a) Kompleks SS6'nın molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı ve (e) Kompleksin 3 kat iç içe geçmiş topolojik yapısı.....	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. Program ile elde edilen ve deneysel SS1 kompleksine ait PXRD deseni	52
4.19. Program ile elde edilen ve deneysel SS2 kompleksine ait PXRD deseni	53
4.20. Program ile elde edilen ve deneysel SS3 kompleksine ait PXRD deseni	53
4.21. Program ile elde edilen ve deneysel SS4 kompleksine ait PXRD deseni	54
4.22. Program ile elde edilen ve deneysel SS5 kompleksine ait PXRD deseni	54
4.23. Program ile elde edilen ve deneysel SS6 kompleksine ait PXRD deseni	55
4.24. SS1 kompleksinin termogramı	56
4.25. SS2 kompleksinin termogramı	56
4.26. SS3 kompleksinin termogramı	57
4.27. SS4 kompleksinin termogramı	57
4.28. SS5 kompleksinin termogramı	58
4.29. SS6 kompleksinin termogramı	58
4.30. SS2 numaralı kompleksin emisyon spektrumları	60
4.31. SS3 numaralı kompleksin emisyon spektrumları	60
4.32. SS5 numaralı kompleksin emisyon spektrumları	61
4.33. SS6 numaralı kompleksin emisyon spektrumları	61
4.34. SS1 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	63
4.35. SS2 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	63
4.36. SS3 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	64
4.37. SS4 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	64
4.38. SS5 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	65
4.39. SS6 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1. Literatürde H ₄ L1 ve H ₄ L2 içeren iki boyutlu ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin özellikleri	7
3.1. Sentezlenen kompleksler ve yapısal özellikleri	24
3.2. Sentezlenen nötral liganlar ve yapısal özellikleri	28
4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları	31
4.2. Elde edilen komplekslerin karakteristik ATR/FT-IR titreşim değerleri.....	32
4.3. Elde edilen komplekslere (SS1-SS3) ait tek kristal verileri	37
4.4. Elde edilen komplekslere (SS4-SS6) ait tek kristal verileri	38
4.5. SS1'in bağ parametre özellikleri	40
4.6. SS2'nin bağ parametre özellikleri	42
4.7. SS3'ün bağ parametre özellikleri	44
4.8. SS4'ün bağ parametre özellikleri	46
4.9. SS5'in bağ parametre özellikleri	48
4.10. SS6'nın bağ parametre özellikleri	50
4.11. Komplekslerin Eksitasyon ve Emisyon Dalgaboyları	59
4.12. Komplekslerin Band Aralıkları (eV)	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Derece Celcius
eV	Elektronvolt
nm	Nanometre

Kisaltmalar

Açıklama

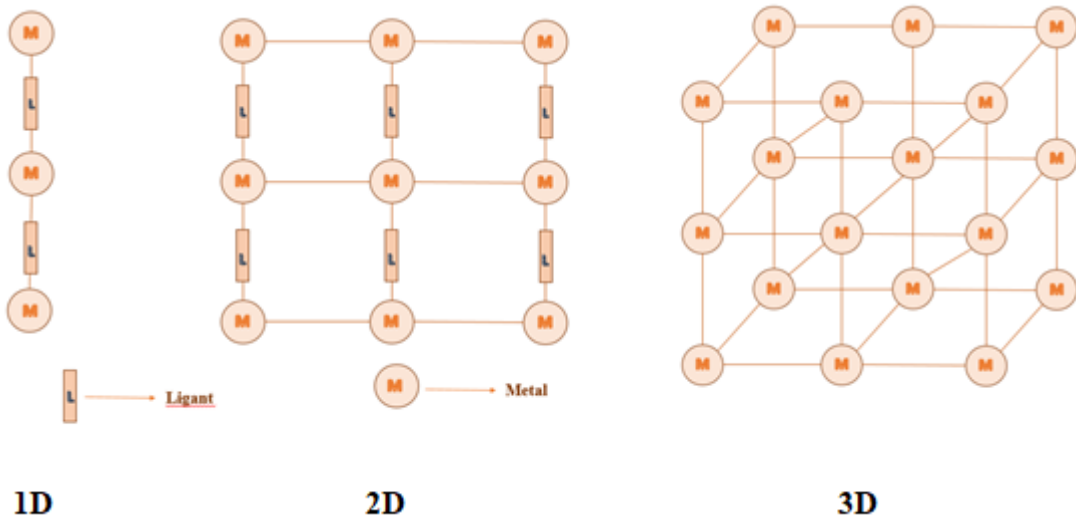
H ₄ L1	5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
H ₄ L2	5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
H ₄ L3	5,5'-(metilen diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
H ₄ L4	5,5'-(etan-1,2-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
H ₄ L5	5,5'-(pentan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
H ₄ L6	5,5'-(1,4-fenilenbis(metilen)bis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit
pbmeimb	1,4-bis((2-metil-1 <i>H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
pbetimb	1,4-bis((2-etil-1 <i>H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
pbisopimb	1,4-bis((2-isopropil-1 <i>H</i> -imidazol-1-il)metil)benzen
bib	1,4-bis(1 <i>H</i> -imidazol-1-il)bütan
bpyBr	4,4'-dibromo-2,2'-bipiridil
bpy	4,4'-bipiridil
mbimb	1,3-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
obimb	1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
pbimb	1,4-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
bib	1,4-bis(imidazol-1-il)bütan
pbtmb	1,4-bis(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ilmetil)benzen

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
bipr	1,3-bis(imidazol-1-il)propan
btp	1,3-bis(1,2,4-triazol-1-il)propan
btb	1,4-bis(1,2,4-triazol-1-il)bütan
dpp	1,3-di(piridin-4-il)propan
dpe	1,3-di(piridin-4-il)etan
phen	1,10-fenantrolin
bibp	4,4'-diimidazolil bifenil
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
KP	Koordinasyon Polimeri
Hes.	Hesaplanan
Den.	DeneySEL
M _A	Molekül ağırlığı
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
PXRD	Toz X-ışınları difraksiyonu
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMA	N,N-Dimetilasetamit
DEF	N,N-Dietilformamit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

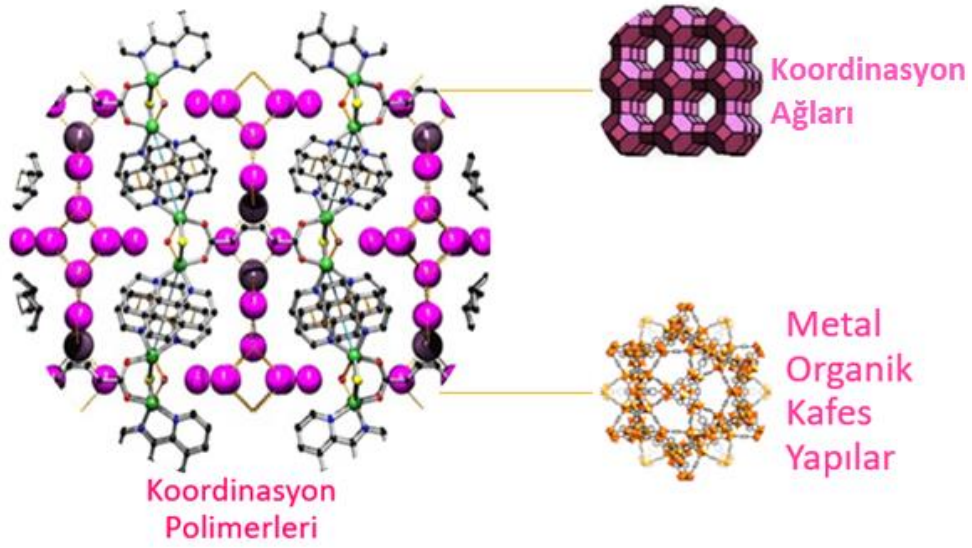
Birçok metal merkezinin bir veya daha fazla ligandla birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılar koordinasyon polimerleri (KP) olarak adlandırılır. Koordinasyon polimerleri bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) olabilmektedirler. 2D ve 3D koordinasyon polimerleri, 1D polimerik zincirlerin köprü ligandlar ile koordine kovalent bağlar yardımı ile bağlanmasıyla oluşturulur (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Koordinasyon Polimerlerinin Şematik Gösterimi (1D, 2D ve 3D)

Son birkaç yılda gelişen teknolojiyle kristal yapıların aydınlatılmasında kullanılan bilgisayarlar ve bilgisayar programları, X-ışını analiz cihazları önemli ölçüde gelişmiştir. Bu araştırmacılar yeni topolojik özelliklere sahip koordinasyon polimerlerinin elde edilmesi için kristal mühendisliği alanında araştırmalar yapmıştır (Zhai vd., 2022).

Koordinasyon Polimerleri gözenekli malzemeler alanında önemli bir konum almış ve geleneksel sınıflandırmaya yeni bir kategori eklemiştir. Gözenekli bileşikler, nanometre boyutlu alanların yaratılmasına ve bunlardaki yeni gruplara olan ilgiden dolayı kimyagerlerin, fizikçilerin ve malzeme bilimcilerinin dikkatini çekmiştir. Ayırma, depolama ve heterojen katalizdeki uygulamaları ticari olarak kullanılmaktadır (Kitagawa vd., 2004).



Şekil 1.2. Gözenekli Malzemelerin Sınıflandırılması

Koordinasyon polimeri, iki ana başlık altında incelenmektedir. Bunlar Batten vd. vasıtasıyla metal-organik kafes yapılar (MOF) ve koordinasyon ağları olarak adlandırılmıştır (Şekil 1.2.). İki ya da ikiden fazla koordinasyon zincirinin birbiri ile bağlanması ile koordinasyon ağları oluşurken, MOF'lar ise kalıcı gözeneklere sahip maddeler olarak tanımlanmıştır (Batten vd., 2013). Son zamanlarda gelişen MOF'lar metal iyonları veya metal oksit kümelerine organik ligandların koordine kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşan yüksek yüzey alanına sahip ve gözenekli malzemelerdir. Farklı topolojik özellikleri, birçok uygulama alanıyla klasik koordinasyon kimyasına farklı bir çerçeveden bakmayı sağlayan bir bileşikler sınıfıdır. Bu yapılar ilk kez 1995 yılında Omar Yaghi vd. tarafından sentezlenmiştir. MOF terimi 1995 yılında Yaghi tarafından önerilmiş ve birden fazla boyuta ve kalıcı gözenekliliğe sahip yapılar için kullanılmıştır.

Son zamanlarda gelişen teknoloji, sanayi ve tarımla birlikte daha fazla enerji ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların çok fazla kullanılması hem gelecekte enerji açığı oluşmasına hem de küresel çevre sorunlarının ortaya çıkmasına sebep olacaktır. Atmosferdeki CO₂ miktarı artışı, çevresel sorunlara ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Sera gazının etkisini azaltmak için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılabilir. Fakat ekonomik sebepler ve çevre koşulları her zaman yeterli değildir. Endüstride adsorban olarak zeolitler yaygın olarak

kullanılmaktadır. Zeolitler, petrol ve kimya endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Alışlagelmiş adsorbanlara alternatif olarak bilim insanları düzenli gözenek yapısına sahip ve geniş yüzey alanı bulunduran koordinasyon polimerleri (KP) keşfetmişlerdir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde genellikle difüzyon sentez yöntemi, hidro(solvo)termal sentez yöntemi, ultrasonik sentez yöntemi ve mikrodalga sentez yöntemi gibi farklı sentez yöntemleri kullanılmaktadır. En sık kullanılan yöntem hidro(solvo)termal sentez yöntemidir. Hidro(solvo)termal sentez yönteminde düşük sıcaklıkta H₂O, DMA, DMF, DEF, asetonitril, etanol ve metanol gibi çözücüler ya da çözücü karışımları ile karıştırılan organik ligandlar ve metal tuzları içleri teflon olan asit sindirim bombalarına ilave edilerek, 100-240 °C sıcaklık aralığında 3-7 gün boyunca bekletilir. Deney esnasında cam şişeler (vialler) kullanılırsa daha düşük (50-120 °C) sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşebilir. Sistemde dışardan bir etken olmadan oluşan basınçta çözücünün sıcaklığı atmosferik basınçta kaynama noktası seviyesinin üzerine çıkar ve bu reaksiyon sonucunda çözücünün dielektrik sabiti ve viskozitesi azalır. Dielektrik sabitinde ve viskozitedeki azalma, kristal büyümesini hızlandırır. Ultrasonik sentez yöntemiyle de koordinasyon polimerleri sentezlenebilmektedir. Aynı zamanda, hidrotermal sentez tekniğinde ön karıştırma işlemi esnasında uygulanarak sentez verimi arttırılabilir. Difüzyon metodunda ise metal tuzları ve organik ligandlar farklı çözücüler içerisinde çözdürülerek difüzyon metodu ile reaksiyon gerçekleşebilir. Mikrodalga sentez metodu diğer yöntemlere bakarak daha az kullanılmaktadır. Hidro(solvo)termal yöntemle sentezlenen kompleksler mikrodalga sentez metoduyla daha az zaman ve enerji kullanılarak sentezlenebilir. Ligant ve metal tuzu miktarı, çözeltinin pH'sı, çözücünün polaritesi, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenler sentez esnasında farklı kompleks yapıların oluşumuna sebep olabilmektedir. Değişkenler koordinasyon polimerinin oluşumunda kristalin partikül boyutunu, biçimini ve kalitesini etkileyebilmektedir.

Bu tez içeriğinde ana ligand olarak bütan ve büten iskeletli 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (**H₄L1**) ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (**H₄L2**) kullanılmıştır. Nötral ligand olarak sübstitüye bis(imidazol) türevli ligantlar; 1,4-bis((2-metil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbmeimb**), 1,4-bis((2-etil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbetimb**), 1,4-bis((2-izopropil-1*H*-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbisopimb**) kullanılmıştır. Metal olarak Zn(II) ve Co(II)

tuzları kullanılmıştır. Toplamda altı yeni koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen maddelerin karakterizasyonları elementel analiz, ATR/FT-IR spektroskopisi, tek kristal/toz X-ışını kırınımı yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bununla birlikte, termal özellikleri termik analiz (TG ve DTA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Optik özellikleri difüz yansımali UV-Vis. spektrofotometresi ile lüminesans özellikleri ise fotolüminesans spektrofotometresi ile incelenmiştir.

Elementel analiz sonuçları deneysel ve hesaplanan değerlerin uyumlu olup olmadığını göstermektedir. Bu veriler koordinasyon polimerlerinin kapalı formüllerinin doğru olduğunu göstermektedir.

ATR ve FT-IR verilerinden elde edilen koordinasyon polimerlerinin fonksiyonel grupları ve bağ türleri hakkında bilgi alınmaktadır ve yapının aydınlatılması açısından önemlidir. OPUS veri toplama programı yardımıyla spektrumlar kaydedilmiştir.

Tek kristal X-ışını kırınım yöntemi çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-ışını demetlerinin analiz edilecek numune üzerine gönderilmesiyle, atomlara çarptırılarak yansıtılmasıdır. Bir koordinasyon polimerinin birim hücre parametreleri, atomların pozisyonları ve üç boyutlu dizilimleri hakkında bilgi vermektedir. Kristal örgüyü tamamlayan ve tanımlayan en küçük parça birim hücredir. Yedi farklı birim hücre türü vardır; triklinik, monoklinik, ortorombik, rombohedral, tetragonal, hekzagonal ve kübik. Tez kapsamında iki farklı çeşit olan monoklinik ve ortorombik birim hücreler görülmüştür.

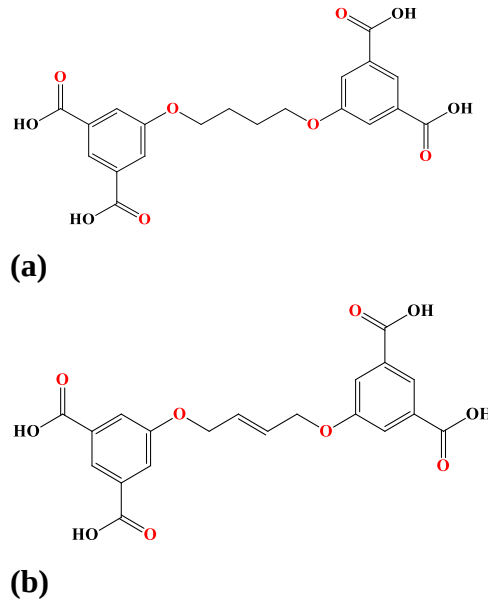
Toz kristal X-ışını kırınım yöntemi her bir kompleksin fazın kendine özel atomik dizilimine bağlı olarak, X-ışınlarını bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Sonuç olarak yapının aynı faz sahip olup olmadığı görülür.

Termal analiz yöntemiyle, koordinasyon polimerine kontrollü bir şekilde sıcaklık programı uygulandığında kompleksin ve tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Aynı zamanda termal kararlılıkları ve termal bozunma mekanizmaları eş zamanlı olarak TG ve DTA eğrileriyle belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

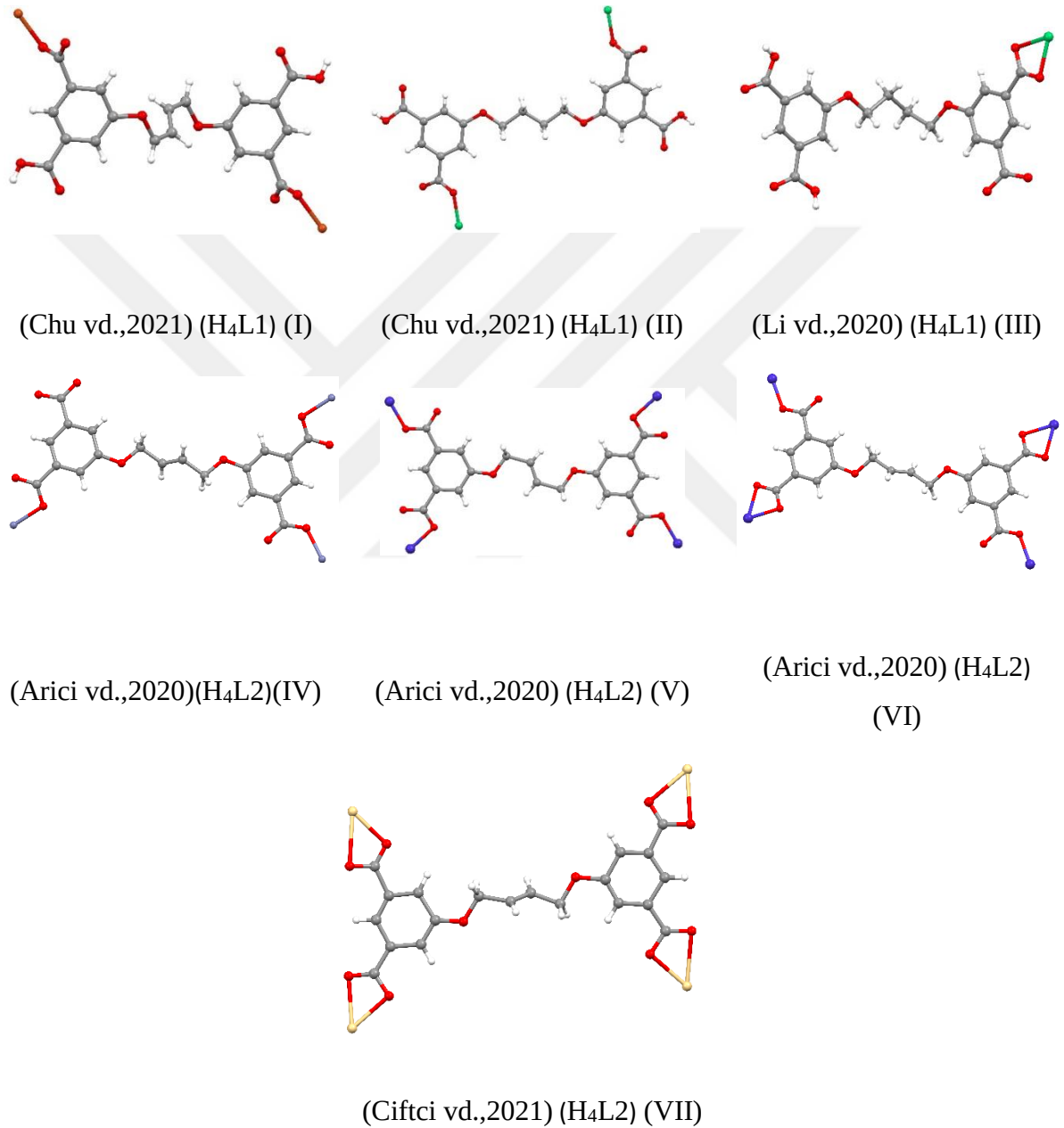
2.1. H₄L1 ve H₄L2

Koordinasyon polimerlerinin kullanımı günümüzde kullanım alanlarının çeşitliliği ile artmaktadır. Günümüzde koordinasyon polimerleri gaz depolama, manyetizma, kataliz aktivitesi, iyon değişimi, moleküler tanıma ve optik alanlarında kullanılmaktadır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde anyonik ligant olarak karboksilik asitler ve türevleri önemli bir şekilde yer almaktadır. Karboksilik asitler sağlamlıkları, bükülebilirlikleri, çeşitli bağlanma şekilleri ve termal özellikleri nedeniyle koordinasyon polimerlerinin sentezinde çeşitlilik ve kolaylık tanımıştır. Metalin yük dengesini sağlaması ve yüksek kararlılıkta kompleks oluşturması açısından karboksilat gruplarının varlığı çok önemlidir. Karboksilik asitler di, tri ve tetra bağlanma noktasına sahip olabilirler. Literatürde bütan ve büten iskeletli 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L1) ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L2) tetrakarboksilat grubu içermektedir. (Şekil 2.1.). Karboksil grubu içeren aromatik gruplar, esnek bir eter bağlantısı vasıtasıyla merkezi bir iskelete eklenir. Bu çerçeve esnekliğinin ve oksijen gruplarının gaz depolama uygulamalarında etkili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.1. (a) 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L1) ve (b) 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L2)

Geçmiş yıllarda H₄L1 ve H₄L2 ile birçok koordinasyon polimeri elde edilmiş yapıları ve özellikleri farklı yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. H₄L1 ve H₄L2 ligandları metal iyonlarına dört dişli köprü ligant olarak koordine olabilmektedir. Literatürde birden fazla iki boyutlu ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir.(Şekil 2.2.)



Şekil 2.2. (a) 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilat ve (b) 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilat ligandlarının bağlanma modları

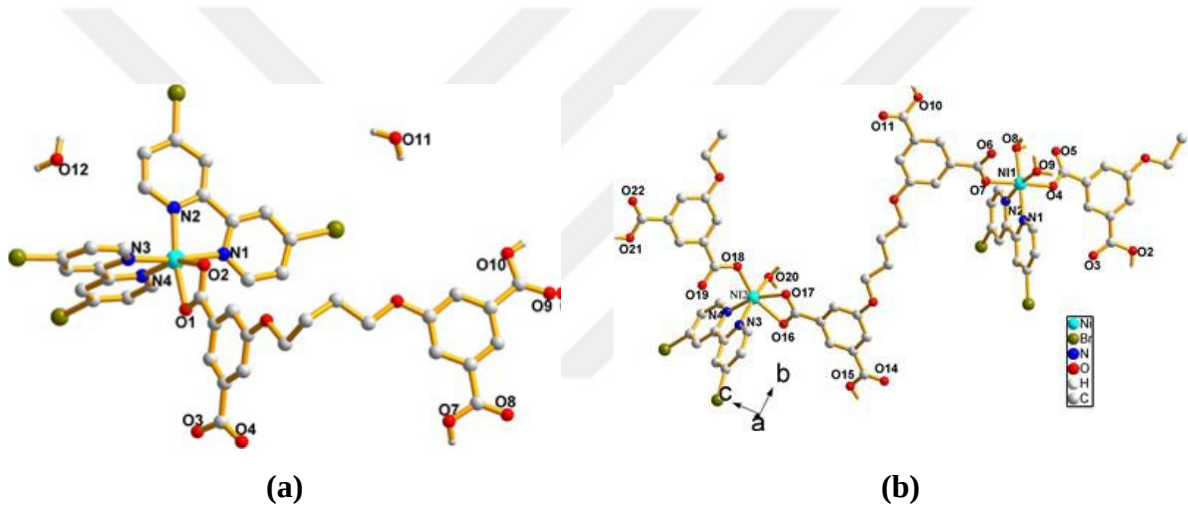
2.2. H₄L1 ve H₄L2 İçeren Koordinasyon Polimerleri

Günümüze kadar H₄L1 ve H₄L2 içeren birçok koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Literatürde bulunan H₄L1 ve H₄L2 içeren iki boyutlu ve 3D koordinasyon polimerlerinin kapalı formülleri, sentez yöntemleri, geometrileri, yapıları ve sentez yılları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürde H₄L1 ve H₄L2 içeren iki boyutlu ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin özellikleri

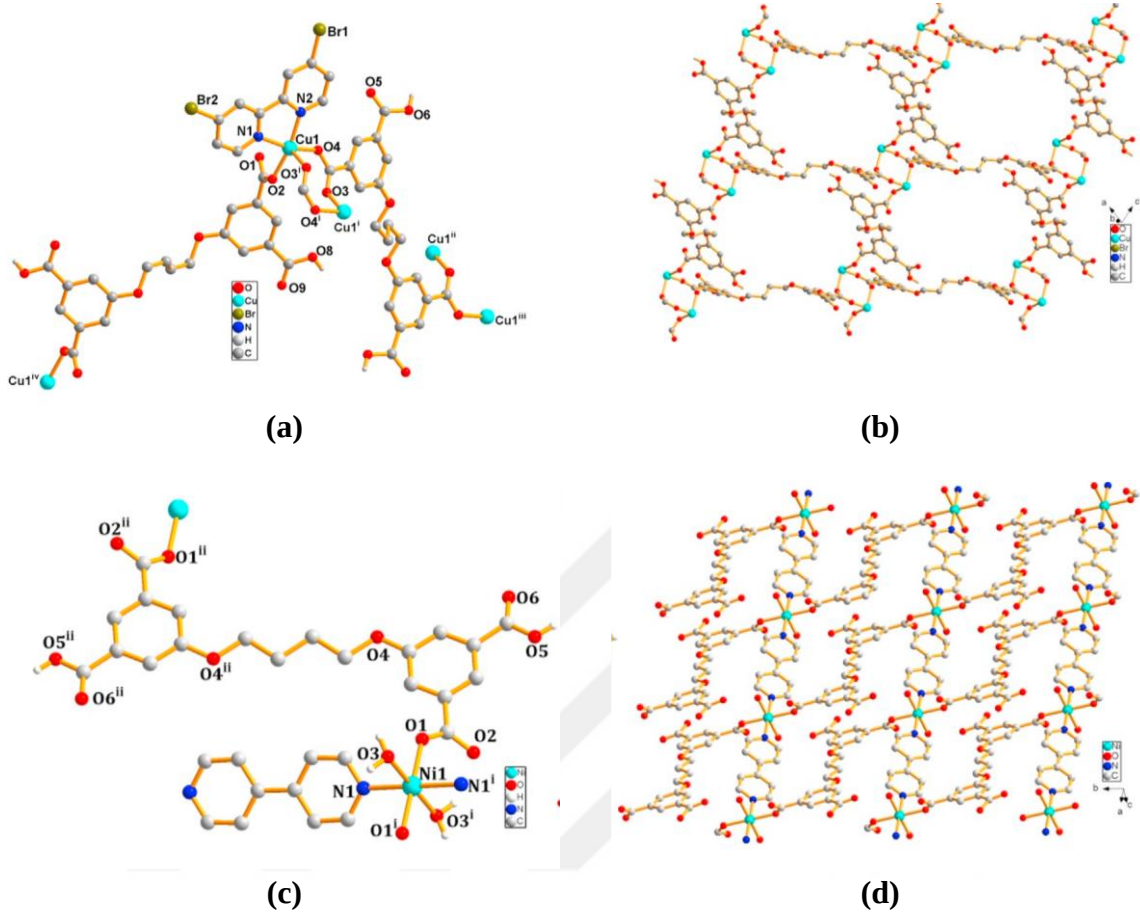
Kapalı Formülü	Yapısı	Geometrisi	Sentez Yöntemi	H ₄ L ₁ ve H ₄ L ₂ Bağlanma Modları	Yıl
$\{[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	tetrahedral	Hidrotermal	H ₄ L1-I	2020
$[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	2D	tetrahedral	Hidrotermal	H ₄ L1-II	2020
$[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})]_n$	2D	oktahedral	Hidrotermal	H ₄ L1-III	2021
$[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	2D	tetrahedral	Solvotermal	H ₄ L2-V	2021
$\{[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{mbimb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	üçgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VI	2020
$\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{mbimb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	tetrahedral	Solvotermal	H ₄ L2-V	2020
$\{[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{pbimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	tetrahedral	Solvotermal	H ₄ L2-IV	2020
$\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{pbimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	üçgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VI	2020
$[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$	3D	üçgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VI	2021
$[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$	2D	üçgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VI	2021
$\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$	2D	beşgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VII	2021
$\{[\text{Cd}_2(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{obimb})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D	beşgen çiftpiramit	Solvotermal	H ₄ L2-VII	2021
$[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{bib})_2]_n$	3D	tetrahedral	Solvotermal	H ₄ L2-V	2022

2020 yılında iki boyutlu $\{[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ iki tane koordinasyon polimeri sentezlenmiştir (Li vd.,2020). $\{[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinde yapı supramolekül zincirler ve hidrojen bağlarıyla iki boyuta gitmiştir. $\{[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi ise ilk olarak bir boyutluyken koordine olmamış -COOH gruplarıyla bir boyutlu koordinasyon zincirlerini birbirine bağlayarak iki boyuta gitmiştir. Sonrasında oluşan iki boyutlu yapı koordine olmamış -COOH ve -COO gruplarının hidrojen bağları etkileşimleri ile üç boyuta genişlemiştir. (Şekil 2.3.) Li vd. elde ettikleri komplekslerin proton iletimleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Proton iletkenlikleri alternatif akımla incelenmiş olup saf nafyona kıyasla ilk maddenin yaklaşık %51.80 ve ikinci maddenin %20.94 oranına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



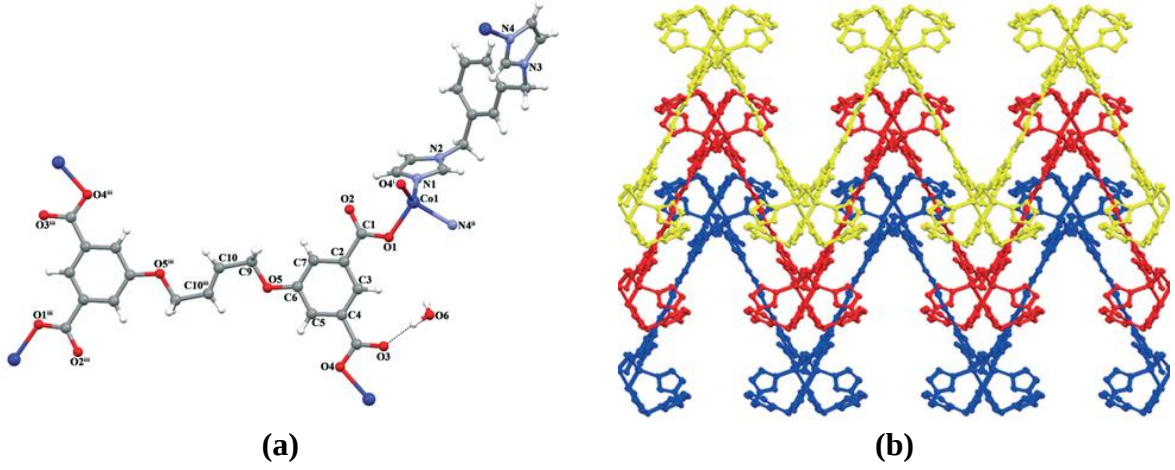
Şekil 2.3. (a) $\{[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, **(b)** $[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ komplekslerinin yapıları

Chu vd. $\text{H}_4\text{L1}$ 'i kullanarak iki farklı koordinasyon polimeri elde etmişlerdir ve elde ettikleri koordinasyon polimerlerinin proton iletkenliklerini ölçmüşlerdir (Chu vd.,2021). Proton iletkenliğinde ilk yapı $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})]_n$, saf nafyona göre % 15.97 ikinci yapı ise $[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ % 24.61 oranında artış göstermiştir. Elde edilen iki koordinasyon polimeride iki boyutludur. (Şekil 2.4.)

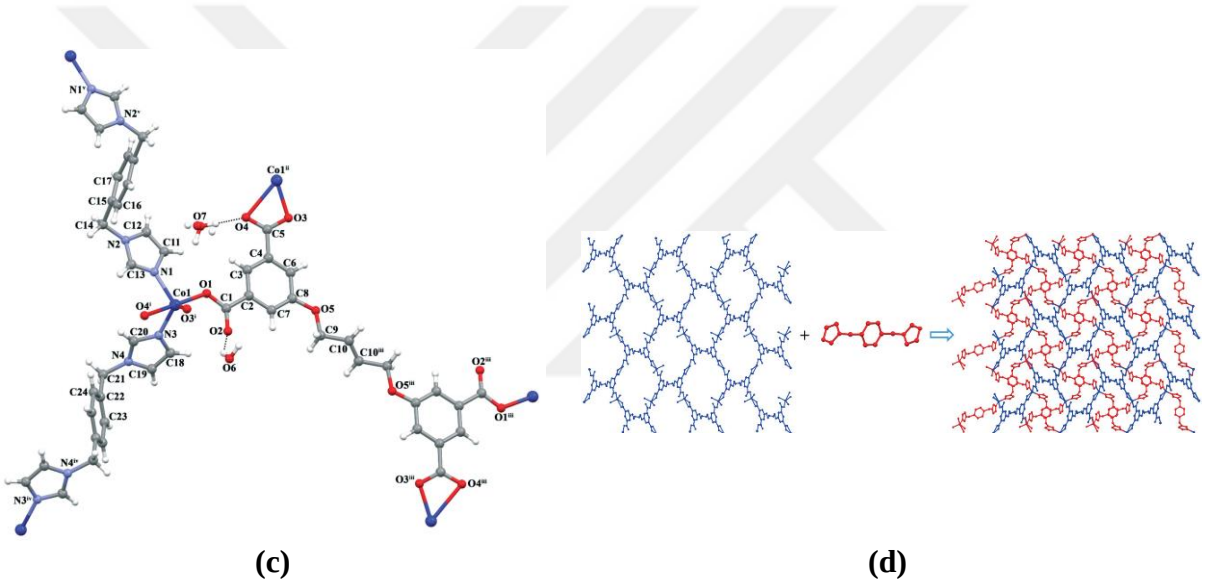


Şekil 2.4. (a) $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})]_n$, (b) $[\text{Cu}_2(\text{L1})(\text{bpyBr})]_n$ kompleksinin 2D yapısı (c) $[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (d) $[\text{Ni}_2(\text{L1})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin 2D yapısı

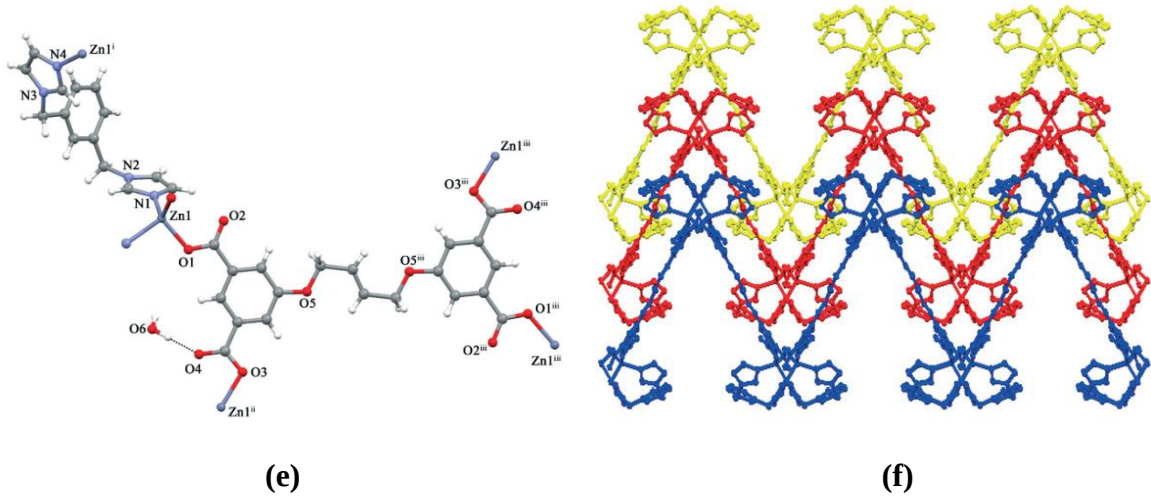
2020 yılında Arıcı vd. $\text{H}_4\text{L2}$ 'yi kullanarak dört farklı koordinasyon polimeri elde etmiştir (Şekil 2.5.-2.6-2.7.-2.8.). Elde edilen koordinasyon polimerleri $\{[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{mbimb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3D), $\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{mbimb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2D), $\{[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{pbimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2D), ve $\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{pbimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3D) kapalı formülüne sahiptir (Arici vd,2020).



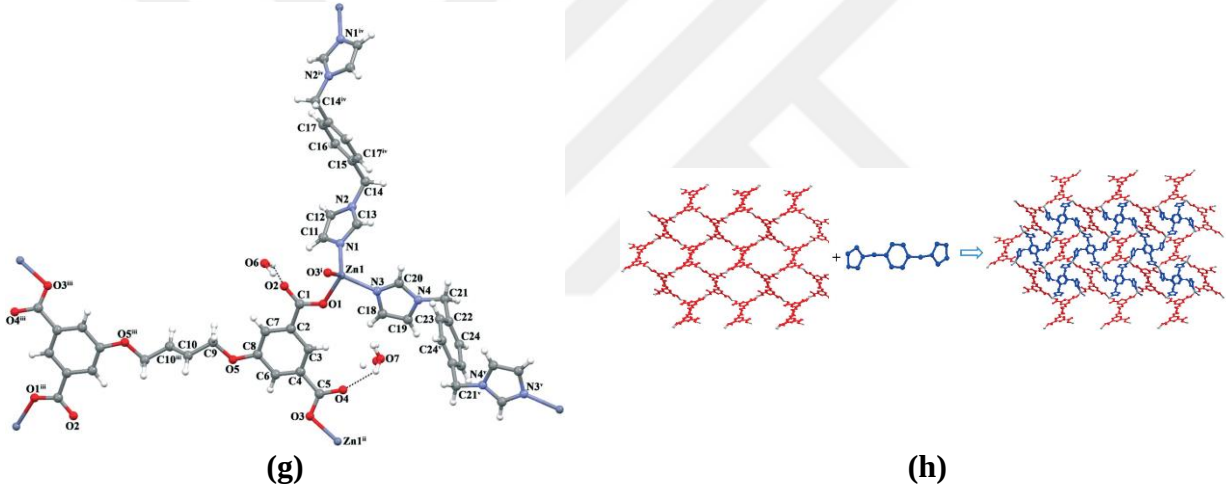
Şekil 2.5. (a) $\{[Co_2(L2)(mbimb)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ yapısı, (b) $\{[Co_2(L2)(mbimb)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı



Şekil 2.6. (c) $\{[Co_2(L2)(pbimb)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ yapısı, (d) $\{[Co_2(L2)(pbimb)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı



Şekil 2.7. (e) $\{[Zn_2(L2)(mbimb)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ yapısı, **(f)** $\{[Zn_2(L2)(mbimb)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı

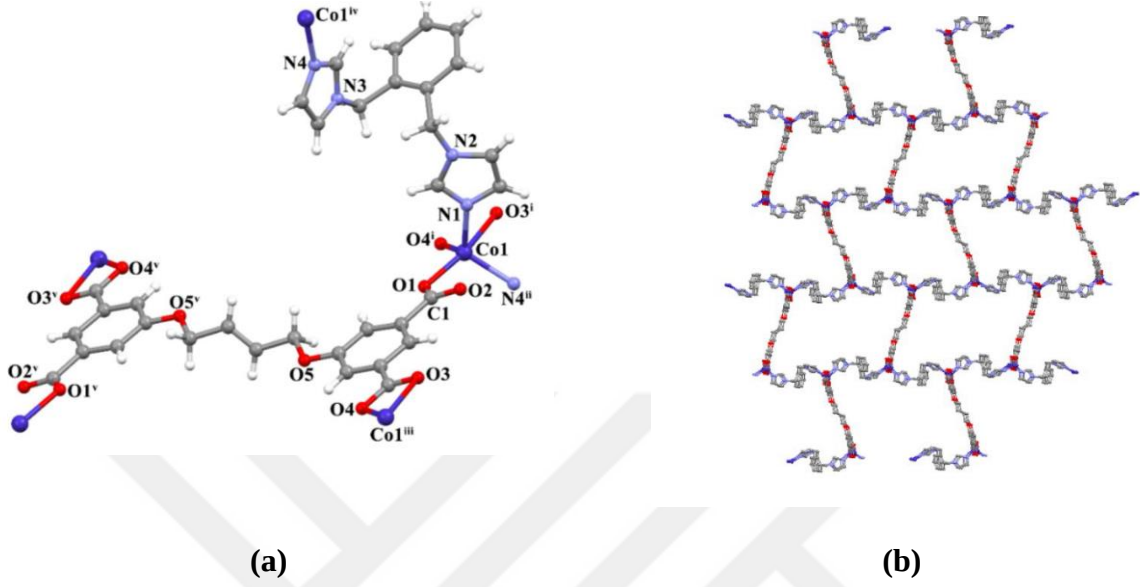


Şekil 2.8. (g) $\{[Zn_2(L2)(pbimb)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ yapısı, **(h)** $\{[Zn_2(L2)(pbimb)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı

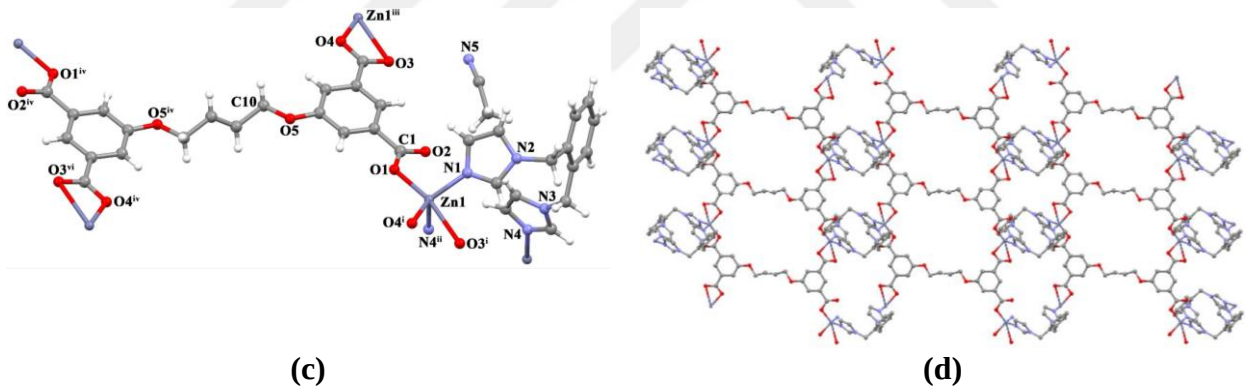
Arıcı vd. sentezledikleri komplekslerin iki tanesiyle floresans özellikleri üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır. $\{[Zn_2(L2)(mbimb)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin Fe^{+3} iyonunun tespitinde lüminesans sensörü olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

2021 yılında H_4L2 ile dört yeni iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir (Ciftci vd., 2021). Sentezlenen komplekslerin $[Co_2(L2)(obimb)_2]_n$, $[Zn_2(L2)(obimb)_2]_n$, $\{[Zn_2(L2)(obimb)_2] \cdot 2CH_3CN\}_n$ ve $\{[Cd_2(L2)(H_2O)_4(obimb)]_n \cdot 2H_2O\}_n$ kapalı formülleri bu şekildedir (Şekil 2.9.-2.10.-2.11.). Yapıları aydınlatılan bileşiklerin lüminesans ve termal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. $[Zn_2(L2)(obimb)_2]_n$ ve $\{[Cd_2(L2)(H_2O)_4(obimb)]_n \cdot 2H_2O\}_n$ yapıları d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için

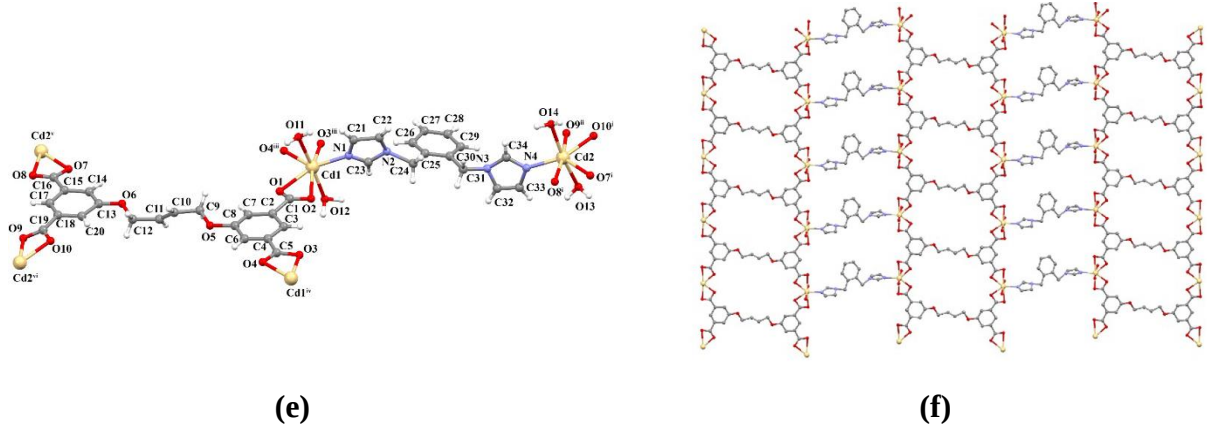
lümnesans özellik sergilemiştir. $[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$ kompleksi ile $[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$ kompleksinin yapıları birbirinin izomorfudur.



Şekil 2.9. (a) $[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$ yapısı, (b) $[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2]_n$ kompleksinin 3D yapısı

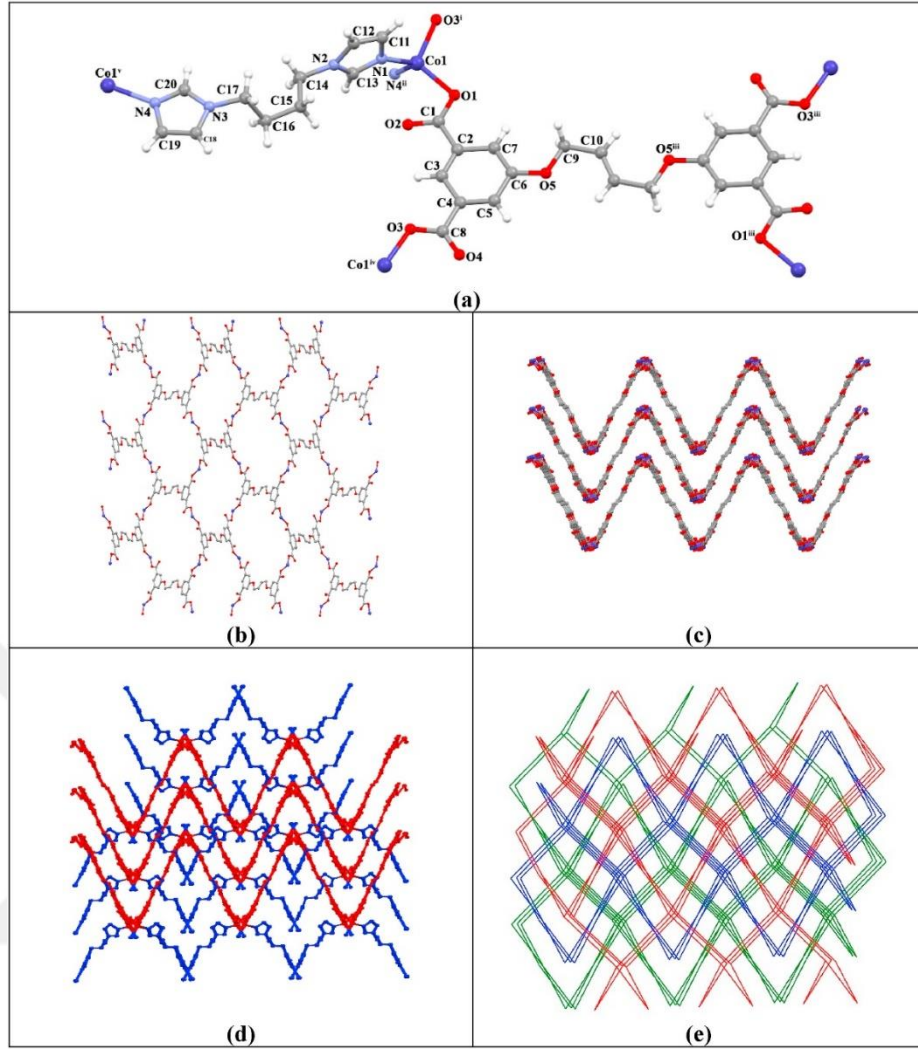


Şekil 2.10. (c) $\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ yapısı, (d) $\{[\text{Zn}_2(\text{L2})(\text{obimb})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ kompleksinin 2D yapısı



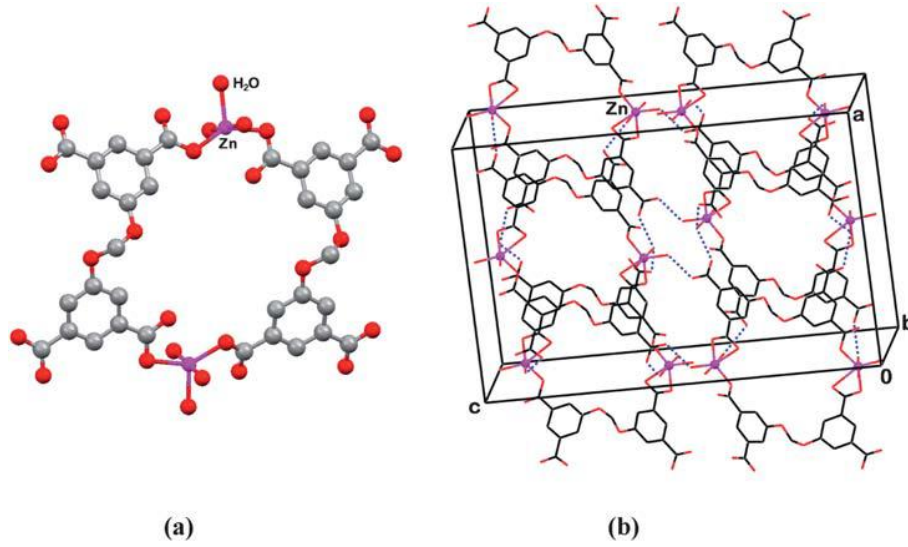
Şekil 2.11. (e) $\{[Cd_2(L2)(H_2O)_4(obimb)]_n \cdot 2H_2O\}_n$ yapısı, **(f)** $\{[Cd_2(L2)(H_2O)_4(obimb)]_n \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı

5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ile son olarak 2022 yılında üç boyutlu $[Co_2(L2)(bib)_2]_n$ koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler ATR/FT-IR spektroskopisi, elementel analiz ve tek kristal X-ışını kırınımı (SCXRD) tekniği ile karakterize edildi. SCXRD analiz sonucu, kompleksin bbf topolojisi ile 3 kat iç içe geçmiş bir 3D çerçeve gösterdiğini ortaya konulmuştur (Şekil 2.12.). Çeşitli parametrelerle (pH, bileşik miktarı, sıcaklık, temas süresi ve ilk MB konsantrasyonu) değerlendirildi. Kompleksin metilen mavisine (MB) adsorpsiyon kabiliyeti gösterdiği ortaya çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi, ikinci dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelleri ile iyi uyum sağlamıştır (Çiftçi vd., 2022).

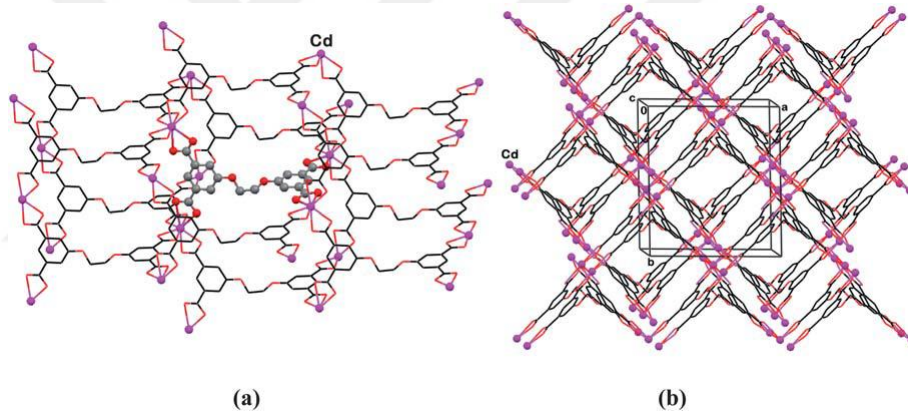


Şekil 2.12. (a) $[\text{Co}_2(\text{L2})(\text{bib})_2]_n$ kompleksinin moleküler yapısı **(b, c)** Kompleksin iki boyutlu yapısı **(d)** Kompleksin üç boyutlu yapısı **(e)** 3 katlı iç içe geçme yapısının şematik bir görünümü

Literatürde 2011 yılında 5,5'-(metilendiilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ($\text{H}_4\text{L3}$) ve 5,5'-(etan-1,2-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ($\text{H}_4\text{L4}$) kullanılarak 13 farklı koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Kompleksler $\{[\text{Zn}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{py})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Mn}_2(\text{L3})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{MeOH})]_n$, $[\text{Co}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})(\text{O})]_n$, $[\text{Ag}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cd}_2(\text{L3})]_n$, $\{[\text{Zn}_2(\text{L4})(\text{DMF})] \cdot \text{DMF}\}_n$, $[\text{Ni}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})(\text{O})]_n$, $\{[\text{Ag}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}_2(\text{L3})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Ag}_2(\text{L3})(\text{bpy})]_n$, $[\text{Co}_2(\text{L4})(\text{bpy})]_n$, $[\text{Co}_2(\text{L4})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ şeklinde adlandırılmıştır. Ana ligant olarak davranan 5,5'-(metilen-1,3-benzen dikarboksilik asit ve 5,5'-(etan-1,2-diil)-1,3-benzen dikarboksilik asit esnek ve bükülebilir bir yapıya sahip olduğu için sentezlenen kompleksler de esnek yapıya sahip olmuştur (Karmakar vd.,2011). Örnek olarak komplekslerinin yapıları $\{[\text{Zn}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Cd}_2(\text{L3})]_n$ verilmiştir (Şekil 2.13.- 2.14.).

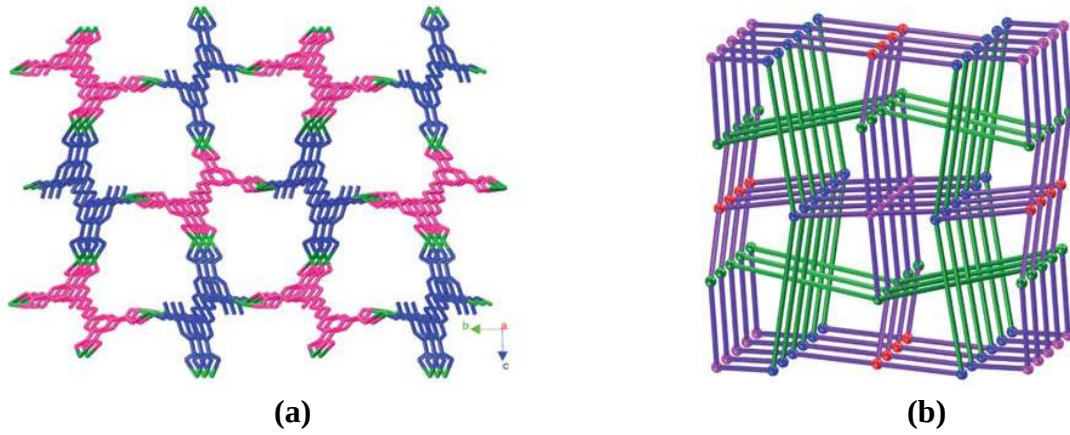


Şekil 2.13. (a) $\{[Zn_2(L3)(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, **(b)** $\{[Zn_2(L3)(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin kristal yapısının ve H bağlarının görüntüsü

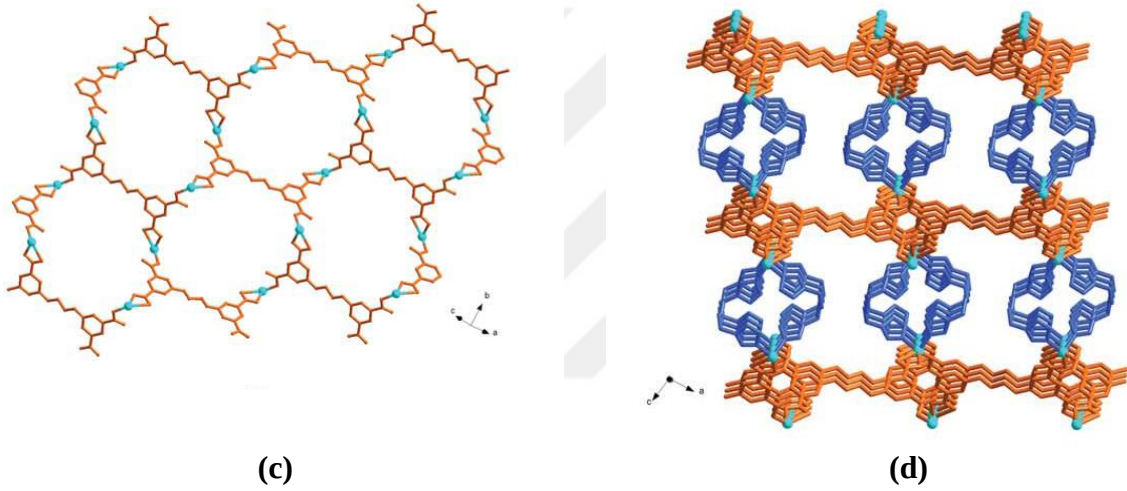


Şekil 2.14. (a) $[Cd_2(L3)]_n$ kompleksinin koordinasyon yapısı, **(b)** $[Cd_2(L3)]_n$ kompleksinin iki kat iç içe geçmiş hali

Kan vd. 2011 yılında 5,5'-(etan-1,2-diil)bis(oksi)-1,3-benzen dikarboksilik asit (H_4L4) ve bis(imidazol) türevi ligandlar kullanılarak on farklı kompleks sentezlemiştir (Kan vd.,2012). İki ve üç boyuta sahip bu komplekslerin kapalı formülleri; $\{[Ni_2(L4)(H_2O)(pbib)_2] \cdot H_2O\}_n$, $\{[Zn_2(L4)(btp)_2] \cdot 3H_2O\}_n$, $\{[Co_2(L4)(pbib)_{1,5}] \cdot 2,5H_2O\}_n$, $\{[Ni_2(L4)(H_2O)_3] \cdot 5H_2O\}_n$, $[Co_2(L4)(H_2O)_5(pbtmb)_{1,5}]_n$, $\{[Ni(L4)_{0,5}(bipr)_{0,5}(EtOH)_{0,5}(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$, $[Zn_3(L4)(bipr)(OH)_2]_n$, $\{[Ni_2(L4)(H_2O)_2(btp)_{0,5}] \cdot H_2O\}_n$, $\{[Co(L4)_{0,5}(H_2O)_2(btb)_{0,5}] \cdot 5H_2O\}_n$ ve $\{[Zn(L4)_{0,5}(btb)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ şeklindedir. Komplekslerin yapıları aydınlatılmış $[Zn_2(L4)(bipr)(OH)_2]_n$, $\{[Zn_2(L4)(btp)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ ve $\{[Zn(L4)_{0,5}(btb)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ komplekslerinin lüminesans özellikleri incelenmiştir.(Şekil 2.15.-2.16.)

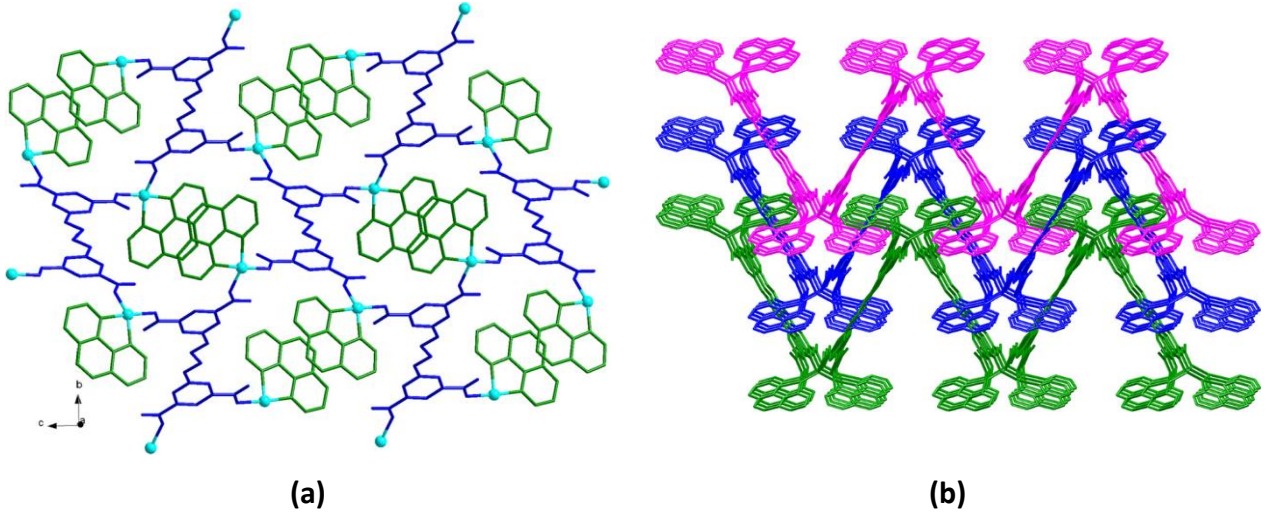


Şekil 2.15. (a) $\{[Ni_2(L4)(H_2O)(pbib)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı ve (b) topolojik görüntüsü

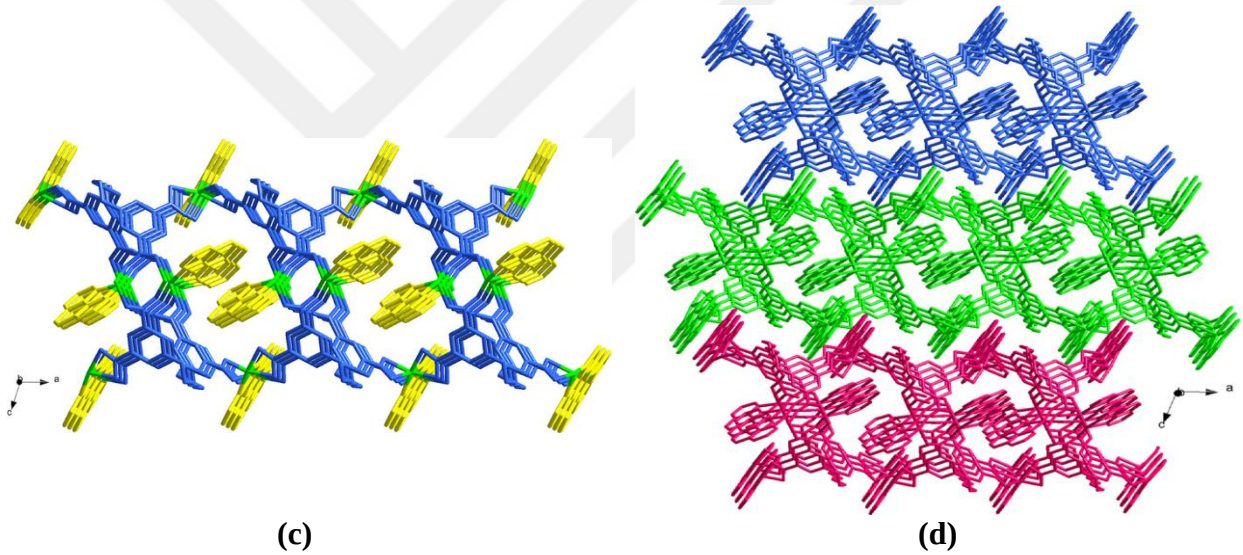


Şekil 2.16. (c) $\{[Zn(L4)_{0.5}(btb)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı, (d) $\{[Zn(L4)_{0.5}(btb)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı

Kan vd. 2014 yılında 5,5'-(etan-1,2-diil)bis(oksi)-1,3-benzen dikarboksilik asit (H_4L4) ve 1,10-fenantrolin kullanılarak $[Cu_2(L4)(H_2O)(phen)_{0.5}]_n$, $\{[Ni_2(L4)(H_2O)_{0.5}(phen)_2] \cdot 0.5H_2O\}_n$ kapalı formüllerine sahip iki farklı koordinasyon polimeri sentezlemişlerdir (Kan vd.,2014). Sentezlenen komplekslerin ikisi de iki boyutludur. Birinci kompleks 1,10-fenantrolin ligandının Cu(II) iyonlarıyla etkileşime girmesiyle iki boyuttan üç boyuta taşır (Şekil 2.17.). İkinci yapıda ise iki boyutlu yapı $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleriyle üç boyuta taşınır (Şekil 2.18.). Koordinasyon polimerlerinin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatılmıştır ve iki kompleks içinde optik bant aralığı hesaplanmıştır.

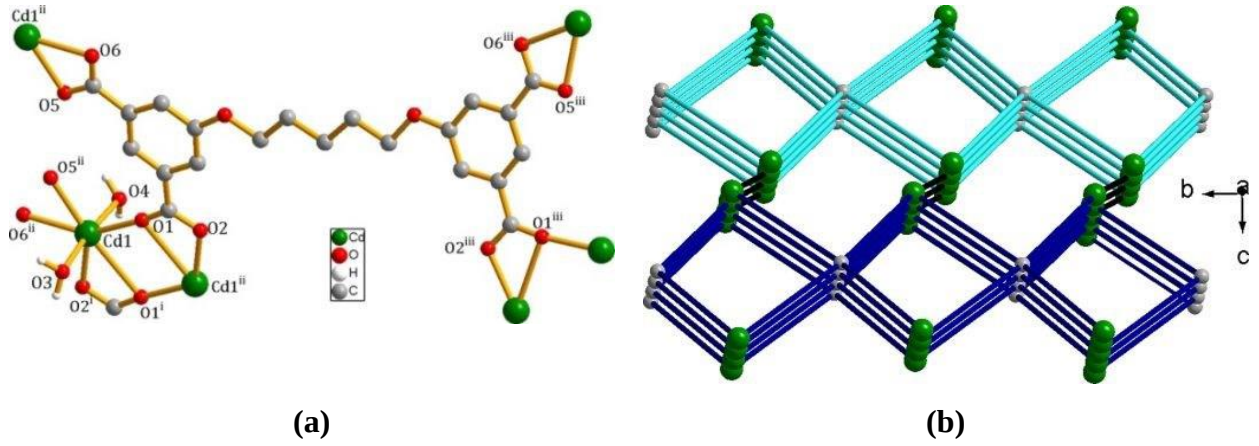


Şekil 2.17. (a) $[\text{Cu}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_{0.5}]_n$ kompleksinin 2D yapısı , (b) $[\text{Cu}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_{0.5}]_n$ kompleksinin 3D yapısı



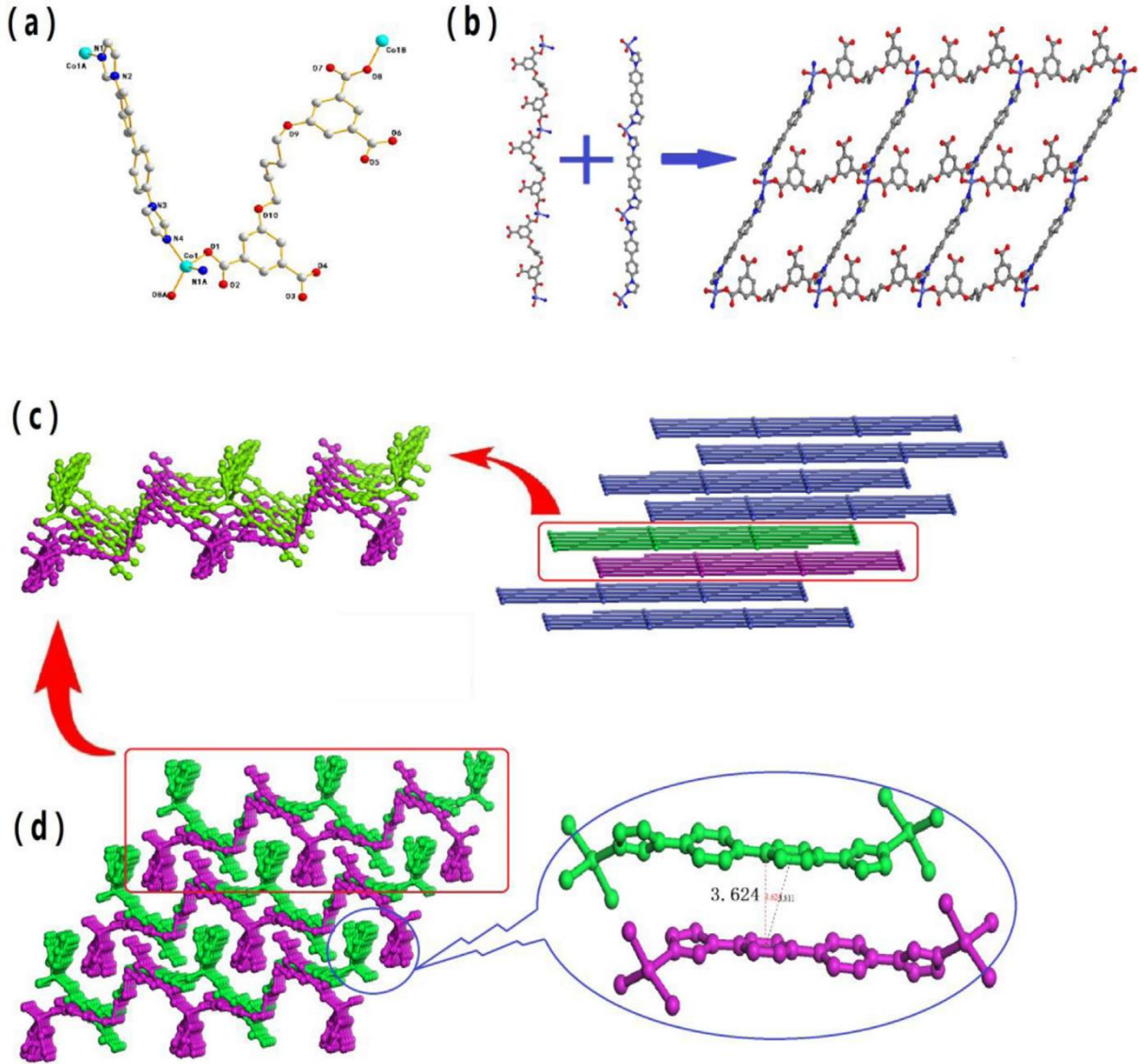
Şekil 2.18. (c) $\{[\text{Ni}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{phen})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 2D yapısı , (d) $\{[\text{Ni}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{phen})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 2D→3D geçiş yapısı

Literatürde yapılan başka bir çalışmada 5,5'-(pentan-1,4-diilbis(oksi))-1,3-benzen dikarboksilik asit ($\text{H}_4\text{L5}$) ve bpyBr =4,4'-dibromo-2,2'-bipiridil, bipy =4,4'-bipiridin nötral ligandları kullanılarak $\{[\text{Cd}(\text{L5})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Ni}_2(\text{L5})(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Ni}_2(\text{L5})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $[\text{Co}_2(\text{L5})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ koordinasyon polimerleri elde edilmiştir (Liu vd.,2020). Elde edilen komplekslerin proton iletkenlikleri incelenmiştir (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. (a) $\{[Cd(L5)_{0.5}(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, (b) $\{[Cd(L5)_{0.5}(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapıyı oluşturan sarmal yapısı

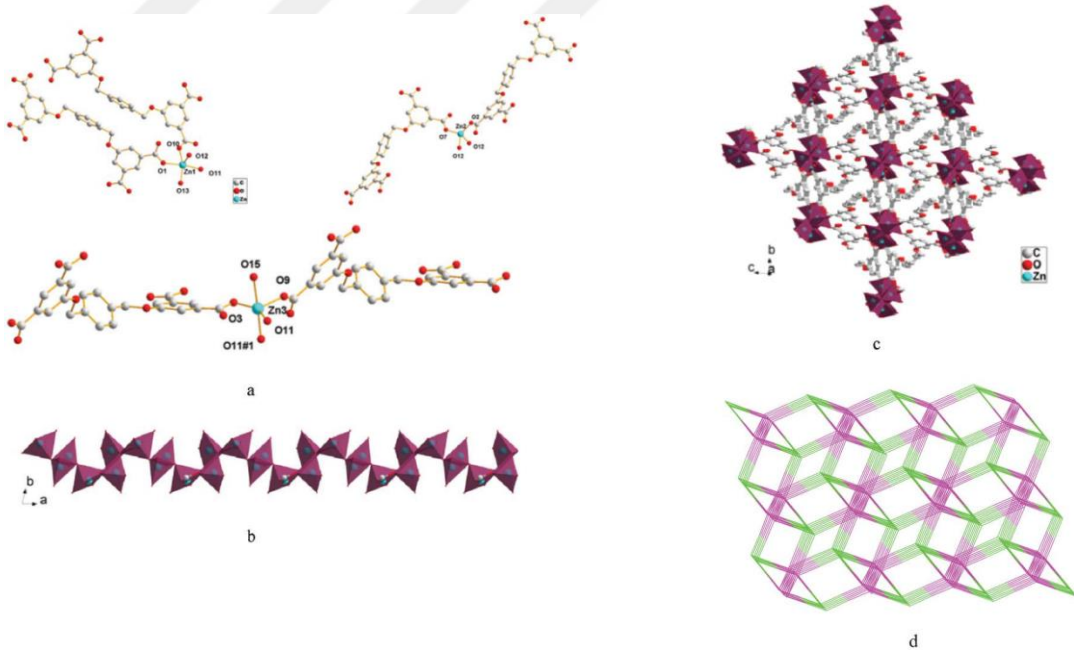
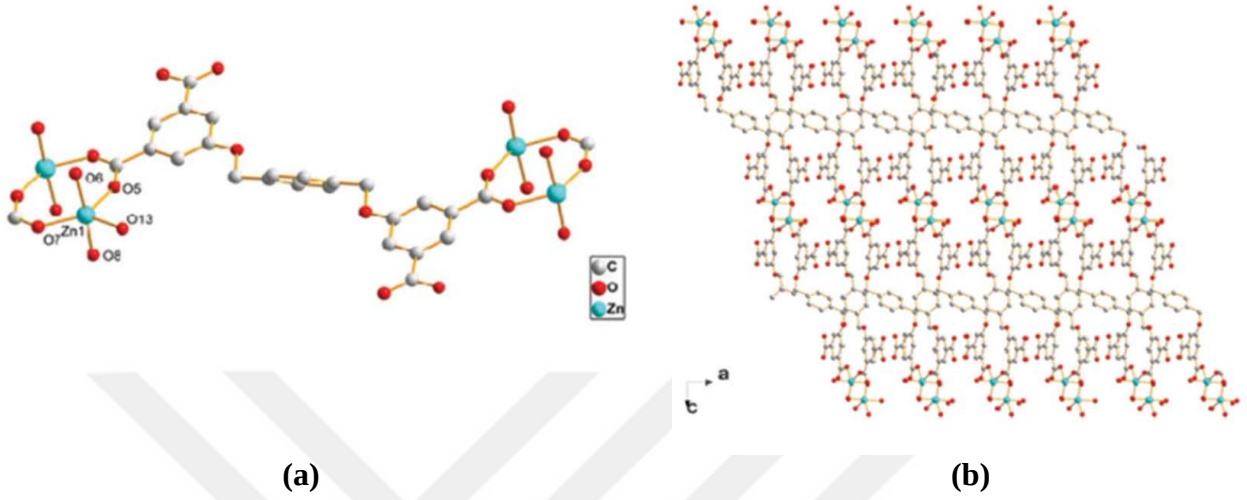
2018 yılında Meng vd. tarafından yapılan çalışmada iki tane yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiştir (Meng vd. 2019). Sentezinde 5,5-(pentan-1,4-diylbis(oksi))1,3-benzen dikarboksilik asit(H_4L5) ve nötral ligant olarak da bib = 1,4-diimidazolilbütan, bibp = 4,4'-diimidazolilbifenil kullanılmıştır (Şekil 2.20.). İki kompleksin de elektrokimyasal alanda kullanılabilmesi için gerekli analizler yapılmıştır. $\{[Co_2(L5)(bibp)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin $363^\circ C$ 'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.



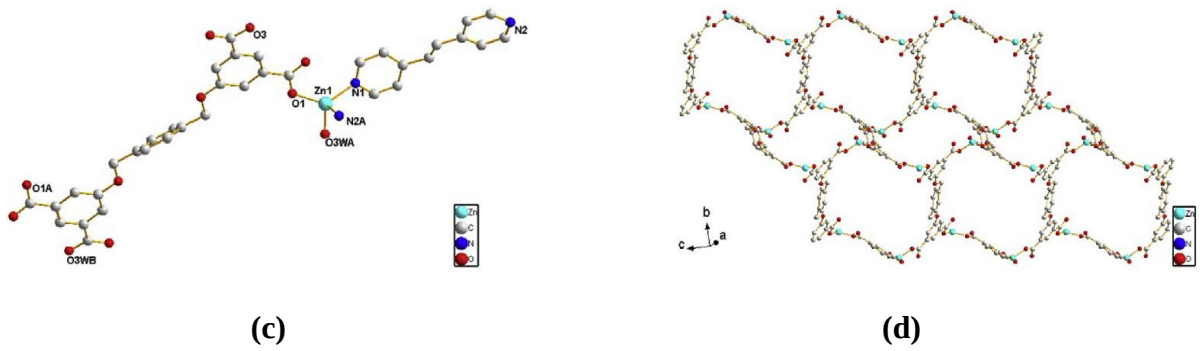
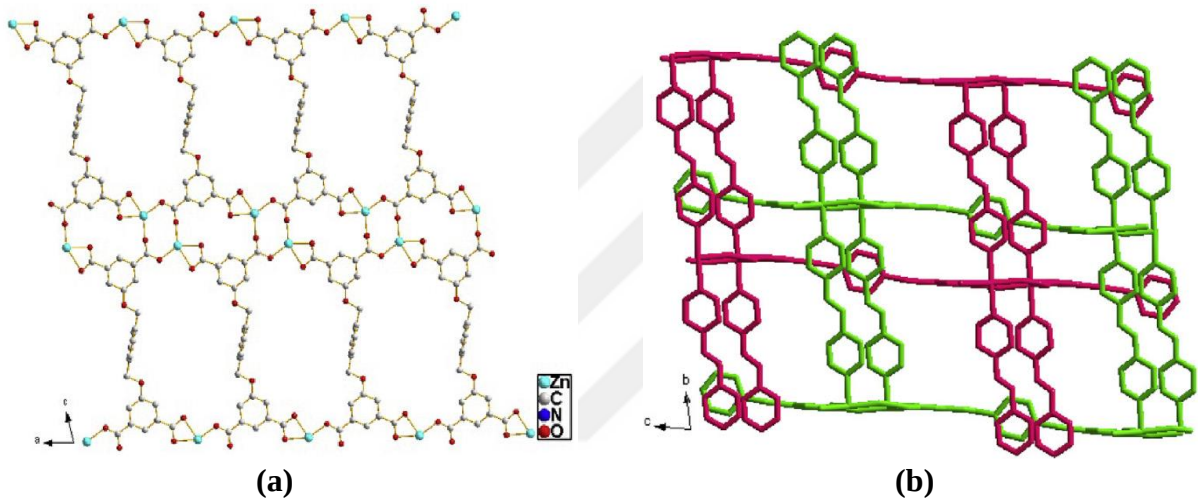
Şekil 2.20. (a) $\{[Co_2(L5)(bibp)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı, (b) $\{[Co_2(L5)(bibp)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 2D yapısı, (c) kompleksin 3D topolojik görüntüsü, (d) $\pi \rightarrow \pi$ geçişleri ile 3D istifleme görüntüsü.

5,5'-(1,4-fenilenbis(metilen)-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L6) kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada 2014 yılında He vd. $\{[Zn_3(L6)(H_2O)_2(OH)_2] \cdot 3H_2O\}_n$, $\{[Zn(L6)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$, $[Zn_2(L6)(H_2O)_2]_n$, $[Zn_3(L6)(H_2O)_2(MeCN)_2]_n$, $[Zn_2(L6)(bipy)_2]_n$, $[Zn_2(L6)(phen)_2]_n$, $\{[Zn_2(L6)(bipy)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, $\{[Zn_2(L6)(bpe)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, $\{[Zn_2(L6)(pdp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, $\{[Zn_2(L6)(bpmp)_2] \cdot 6H_2O\}_n$ koordinasyon polimerlerini sentezlenmiştir (He vd.,2013). Sentezlenen komplekslerin en dikkat çekici özelliği fotoluminesans davranışıdır. Sentezlenen kompleksler çinko metali kullanılarak elde edilmiştir. (Şekil 2.21.- 2.22.) Çinko

metali d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip olduğundan elde edilen kompleksler aydınlatma, biyolojik problemler ve elektrolüminesans ekranlar gibi potansiyel uygulamalarda kullanılması nedeniyle büyük ilgi görmüştür.



2016 yılında Fang vd. 5,5-(1,4-fenilenbis(metilen))bis(oksi)-1,3-benzen dikarboksilik asit (H_4L6) kullanarak dört farklı kompleks elde etmiştir (Şekil 2.23.- 2.24.). Elde edilen dört koordinasyon polimeride d^{10} konfigürasyonuna sahip Zn metali kullanılarak sentezlenmiştir. Analizler sonucu komplekslerin lüminesans özellik gösterdiği belirtilmiştir. Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri $\{[Zn_2(L6)(dpp)] \cdot DEF\}_n$, $\{[Zn_2(L6)(dpp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 3H_2O \cdot DEF\}_n$ ve $\{[Zn_2(L6)(dpe)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ şeklindedir (Fang vd.,2016).



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Ligandların eldesinde Alfa Aesar marka dimetil-5-hidroksiizoftalat, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-izopropilimidazol, Merck marka; 1,2/1,3/1,4-bis(klorometil)benzen, 1,4-diklorobütan ve 1,4-dikloro-2-büten kullanılmıştır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde ise Riedel-de Haen marka; çinko(II) nitrat, Sigma-Aldrich marka kobalt(II) nitrat metal tuzları kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan çözücüler ise saf su, etanol, N,N-dietilformamit, metanol, diklorometan, dimetilsülfoksit, N,N-dimetilasetamit ve N,N-dimetilformamittir.

3.2. Yöntem

FT-IR spektroskopisi analizlerinde cihaz olarak Bruker marka Tensor 27 model FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. Elde edilen ligandların ve komplekslerin FT-IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. OPUS veri toplama programı yardımıyla spektrumlar kaydedilmiştir.

ATR spektroskopisi analizlerinde cihaz olarak Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. $4000-225\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

Perkin Elmer Diamond marka Termal Analiz Cihazı ile numunelerin termal özellikleri belirlenmiştir. TG ve DTA termogram eğrileri 200 ml/dk akış hızlı kuru hava atmosferinde $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızında yaklaşık $3-10\text{ mg}$ numune kullanılarak, $30-1000^{\circ}\text{C}$ aralığında analiz edilmiştir. Sonuçlar Pyris programı yardımıyla düzenlenmiştir.

Referans olarak BaSO_4 kullanılarak Shimadzu UV-2600 spektrofotometresiyle komplekslerin UV-vis. spektrumları, katı halde $200-800\text{ nm}$ dalga boyu aralığında elde edilmiştir.

Perkin-Elmer LS-55 spektrofotometresi kullanılarak komplekslerin katı hal fotoluminesans spektrumları ölçülmüştür.

Tek kristal X-ışınları kırınım yöntemi kullanılarak komplekslerin yapılarının aydınlatılması sağlanmıştır. Kullanılan cihaz Bruker APEX II difraktometresidir. (ışın kaynağı; Mo-K α (λ = 0,71073 Å). Yapılar SHELXT-2015 programı ile içsel fazlama (intrinsic phasing) yöntemi kullanılarak çözülmüştür. SHELXT-2015 yazılımı OLEX2 içerisine entegre edilmiştir (Dolomanov vd.2009). Hidrojen hariç tüm atomlar, SHELXL-2015 kullanılarak, en küçük kareler yöntemiyle anizotropik olarak arıtılmıştır (Sheldrick, 2015). Moleküler grafikler, Mercury 3.6 programı ile çizilmiştir. (Macrae vd. 2006).

Toz X-ışını kırınım analizleri, tek kristal halde elde edilen kompleksler toz haline getirildikten sonra Panalytical Empyrean marka difraktometre (Işın kaynağı; Cu-K α (λ = 1,5406 Å; 45 kV; 40 mA) kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen ligandların CDCl₃ çözücüsü içerisinde, ¹H-NMR spektrumu, 500 MHz hız ile JEOL ECZ500R marka NMR cihazı ile yapılmıştır.

Komplekslerin topolojik özellikleri TOPOSPro programı kullanılarak elde edilmiş ve yorumlanmıştır (Blatov vd.2014).

3.3. Sentez

Tez kapsamında 6 adet yeni koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Komplekslerin sentezinde 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ile birlikte 3 adet süstitüye bis(imidazol) türevli ligant kullanılmıştır. Sentezlenen kompleksler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

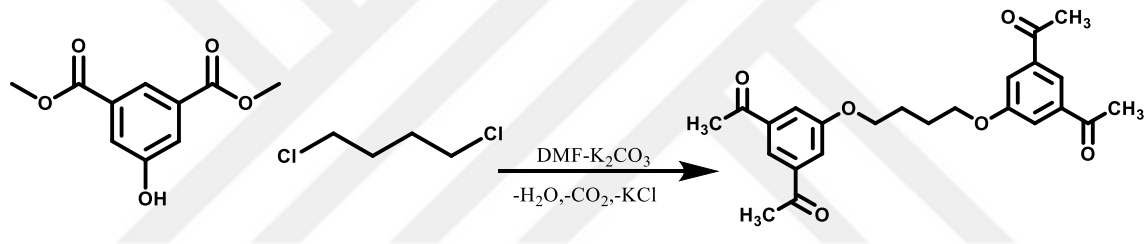
Çizelge 3.1. Sentezlenen kompleksler ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	Geometri	Yapısal Özellik
(SS1) $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D
(SS2) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbmeimb})_2]_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D
(SS3) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D
(SS4) $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D
(SS5) $\{[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})(\text{DEF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D+3D+3D=3D
(SS6) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbisopimb})(\text{DMF})_2]_n$	Bozulmuş Tetrahedral	3D+3D+3D=3D

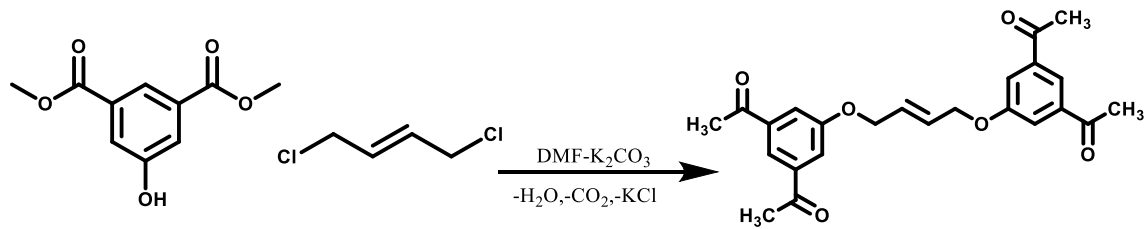
3.3.1. H₄L1 ve H₄L2 ligandlarının sentezi

Elde edilen 6 farklı koordinasyon polimerinin sentezinde kullanılan ligandların sentez yöntemi ve sentez şemaları ayrıntılı olarak aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 3.1., Şekil 3.2.).

20 mL DMF çözücüsü içerisinde dimetil-5-hidroksiizoftalat (2,43 g, 11,6 mmol) ve K₂CO₃ (3 g, 22 mmol) 70 °C’de 50 mL’lik bir balonda 60 dk boyunca karıştırıldı (Şekil 3.1.). Daha sonra bu karışıma yavaş yavaş H₄L1 için 1,4-diklorobütan (5 mmol, 0,64 g), H₄L2 için ise 1,4-dikloro-2-büten (5 mmol, 0,625 g) eklendi ve 80 °C’de 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonrasında karışım 25-30 °C’ye kadar soğutularak hazırlanan 100 mL buzlu su içerisinde çöktürüldü ve yıkandı.



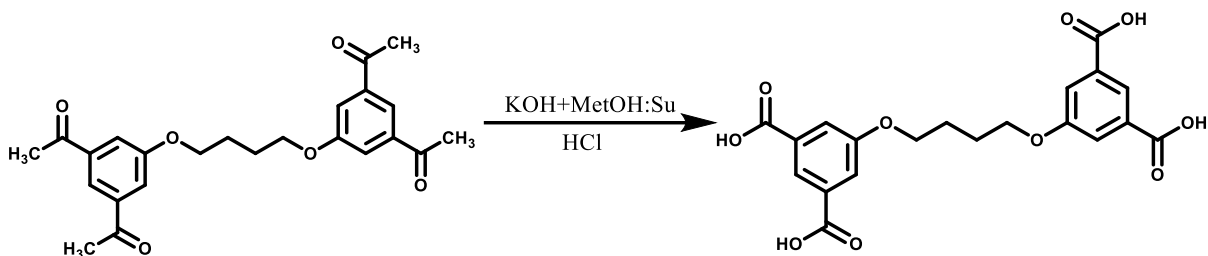
Şekil 3.1. (CH₃)₄L1 ligandının sentez şeması



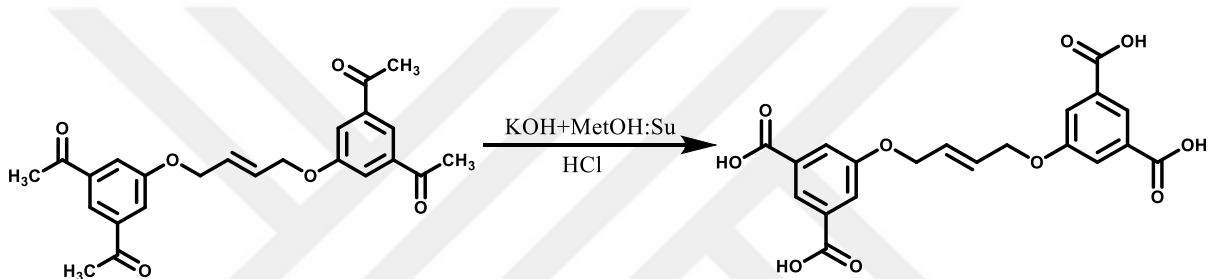
Şekil 3.2. (CH₃)₄L2 ligandının sentez şeması

H₄L1 ve H₄L2 ligandları ve KOH (0,71 g, 12,7 mmol) karışımı su/MeOH (25:25, mL) içerisinde 48 saat boyunca 60°C’de karıştırıldı (Şekil 3.2.). Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzüldü. Süzüntüye 0 °C sıcaklıkta pH’sı 3 olana kadar 6 M, 20 mL HCl yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Ligandlar saf bir şekilde elde edildi (Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.). H₄L1 için; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8,00 (s, 4H), 7,17 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 4,15 (d, J = 1,5 Hz, 2H),

2,12 (s, 6H), H_4L2 için; ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 8,03 (s, 4H), 7,78 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 6,00 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 4,15 (s, 6H).



Şekil 3.3. 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksii))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H_4L1) ligandının sentez şeması

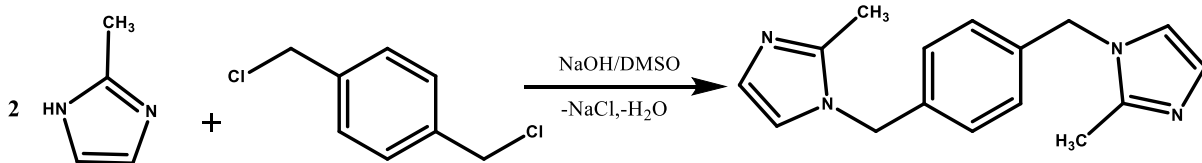


Şekil 3.4. 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksii))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H_4L2) ligandının sentez şeması

3.3.2. pbmeimb, pbetimb ve pbisopimb ve sentezi

1,4-bis((2-metil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbmeimb**)

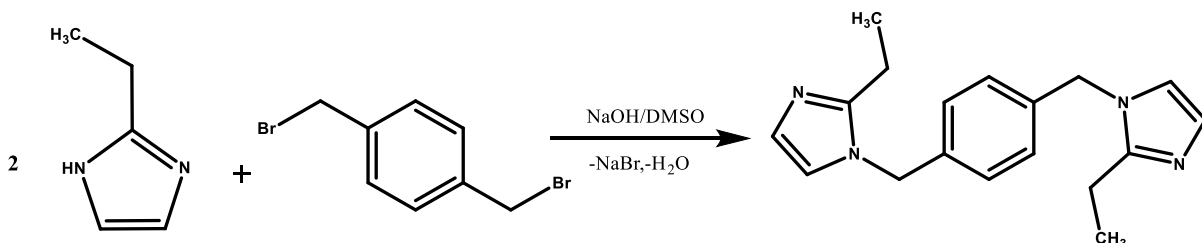
2-metilimidazol (8,21 g, 100 mmol), NaOH (4 g, 100 mmol) ve 90 mL DMSO çözücüsü 60 °C'de bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra 1,4-bis(klorometil)benzen (8,052 g, 46 mmol) 30 ml DMSO içerisinde çözdürülüp yavaş yavaş reaksiyon karışımına eklenmiştir ve 60 °C'de 24 saat karıştırılmıştır. Sonrasında evaporatör yardımıyla DMSO uzaklaştırılmıştır. Oluşan yan ürünleri uzaklaştırmak için kalan katı karışım soğutulmuş saf suda karıştırılarak süzme işlemi yapılmıştır. Katı ürün su/MeOH (4:1) karışımında çözülerek kristallendirmeye bırakılmıştır. Bir gün sonra parlak sarı iğnemsî kristaller elde edilmiştir. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 7,06 (s, 4H), 6,70 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 5,05 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 2,15 (s, 6H).



Şekil 3.5. pbmeimb ligandının sentez şeması

1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbetimb)

2-etilimidazol (9,61 g, 100 mmol) ve NaOH (4 g, 100 mmol) 60 mL DMSO içerisinde 60 °C’de üç saat karıştırıldıktan sonra 1,4-bis(bromometil)benzen (8,052 g, 46 mmol) 30 ml DMSO içerisinde çözdürülüp yavaş yavaş reaksiyon karışımına eklenmiştir ve 60 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra evaporatör yardımıyla çözücü olan DMSO uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı 100 mL etil asetat ile yıkanmış ve süzülerek ayrılmıştır. Evaporatör yardımıyla etil asetat uzaklaştırılmıştır ve kalan turuncu renkli yağimsı madde (10:1) dietil eter/diklorometan çözücü karışımı içinde açık sarı renkli ürün çöktürülmüştür. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6,87 (s, 4H), 6,80 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 6,66 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 4,88 (s, 4H), 2,47-2,41 (m, 4H), 1,09 (t, J = 19 Hz, 6H).

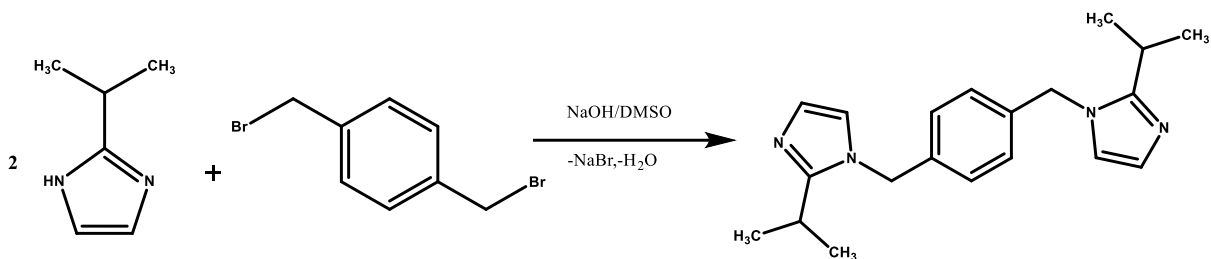


Şekil 3.6. pbetimb ligandının sentez şeması

1,4-bis((2-izopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbisopimb)

2-izopropilimidazol (11,01 g, 100 mmol) ve sodyum hidroksit (4 g, 100 mmol) 60 °C’de 90 mL DMSO içerisinde iki saat karıştırıldı. Daha sonra 1,4-bis(bromometil)benzen (8,052 g; 46 mmol) 30 ml DMSO içerisinde çözdürülüp yavaş bir şekilde reaksiyon karışımına eklenmiştir ve 60 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Oluşan yan ürünleri uzaklaştırmak için kalan katı karışım 400 mL soğutulmuş saf su içerisinde yirmi dakika karıştırıldıktan sonra ürün

çöktürülmüştür ve süzölmüştür. Ürün (4:1) su/MeOH karışımında çözölerek kristallendirmeye bırakılmıştır. Bir gün sonra parlak beyaz iğnemi kristaller elde edilerek saflaştırılmıştır. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6,97 (s, 4H), 6,94 (d, $J = 1$ Hz, 2H), 6,72 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 5,03 (s, 4H), 2,90-2,84 (m, 2H), 1,20 (d, $J = 5$ Hz, 12H).



Şekil 3.7. pbisopimb ligandının sentez şeması

Sentezlenen nötral ligandların özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen nötral liganlar ve yapısal özellikleri

No	Adı ve Kaba Formülü	Kısaltma	Açık Yapısı	MA (g/mol)	Yapısal Özellikleri
1	1,4-bis((2-metil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$	pbmeimb		266,34	Yarı Bükülebilir
2	1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$	pbetimb		294,39	Yarı Bükülebilir
3	1,4-bis((2-izopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4$	pbisopimb		322,45	Yarı Bükülebilir

3.3.3. Komplekslerin sentezi

Komplekslerin tamamı solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir.

$[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (SS1) sentezinde H_4L_1 (0,041 g, 0,01 mmol), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,018 g, 0,01 mmol), pbetimb (0,020 g, 0,06 mmol), DMF:Su, 1:1 mL karışımı 8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 120 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 7 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 2:2 mL oranında DMF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

$[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbmeimb})_2]_n$ (SS2) sentezinde H_4L_1 (0,041 g, 0,01 mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,043 g, 0,15 mmol), pbmeimb (0,020g, 0,07 mmol), DMF:su, 1:1 mL karışımı 8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 120 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 1 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 2:2 mL oranında DMF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

$[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (SS3) sentezinde H_4L_1 (0,041 g, 0,01 mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,043 g, 0,15 mmol), pbetimb (0,020 g, 0,06 mmol), DEF/su, 2:0,5 mL, karışımı 8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 80 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 4 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 2:1 mL oranında DEF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

$[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L}_2)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ H_4L_2 (SS4) (0,020 g, 0,05 mmol), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,018 g, 0,01 mmol), pbetimb (0,294 g, 0,1 mmol), DMF:Su, 3:3 mL, 8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 120 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 4 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 2:2 mL oranında DMF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

$\{[Zn_2(\mu_4-L_2)(\mu-pbetimb)(DEF)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**SS5**) H_4L_2 (0,020 g, 0,05 mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,030 g, 0,1 mmol), pbetimb (0,026 g, 0,1 mmol) DEF/Su 0,5:2 8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 80 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 3 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 3:1 mL oranında DEF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

$[Zn_2(\mu_4-L_2)(\mu-pbisopimb)(DMF)_2]_n$ (**SS6**) sentezinde H_4L_2 (0,041 g, 0,01 mmol), $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0,018 g, 0,1 mmol), pbisopimb (0,032g, 0,01 mmol), DMF/su, 1:1 mL8 mL' lik viallere alınarak otuz dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra 120 °C sıcaklığa ayarlı etüvde 1 gün bekletildi ve tek kristal halinde elde edilen kristaller 2:2 mL oranında DMF/su karışımında yıkandı ve 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Solvotermal yöntem ile elde edilen koordinasyon polimerlerinin elementel analiz verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları*

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N
(SS1) $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	560,48	59,48 (59,32)	5,13 (5,16)	9,85 (10,00)
(SS2) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbmeimb})_2]_n$	538,87	58,75 (57,97)	5,23 (4,91)	10,32 (10,40)
(SS3) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L1})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	566,92	59,48 (59,32)	5,13 (5,16)	9,95 (9,88)
(SS4) $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$	559,48	60,18 (60,11)	5,01 (5,04)	10,06 (10,01)
(SS5) $\{[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbetimb})(\text{DEF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	537,88	53,65 (53,59)	5,80 (5,62)	7,53 (7,81)
(SS6) $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L2})(\mu\text{-pbisopimb})(\text{DMF})_2]_n$	505,84	54,73 (53,96)	5,86 (5,43)	8,28 (8,31)

*Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda da görüldüğü üzere hesaplanan ve deneysel olarak bulunan sonuçlar birbirleriyle uyumludur. Bu veriler komplekslerin kapalı formüllerinin doğru olduğunu göstermektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre metal:H₄L1 ve metal:H₄L2 oranının koordinasyon polimerlerinde 1:1 olduğu anlaşılmıştır. Azot atomu verici olan köprü ligandlara bakıldığında metal/köprü ligant oranının **1, 2, 3 ve 4** numaralı koordinasyon polimerlerinde; 2:2, **5 ve 6** numaralı koordinasyon polimerlerinde ise 2:1 olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin yapıları ve içlerinde bulundurdıkları kristal su molekülleri termogravimetrik analiz ve tek kristal X-ışınları analiz çalışmalarıyla da desteklenmiştir.

4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

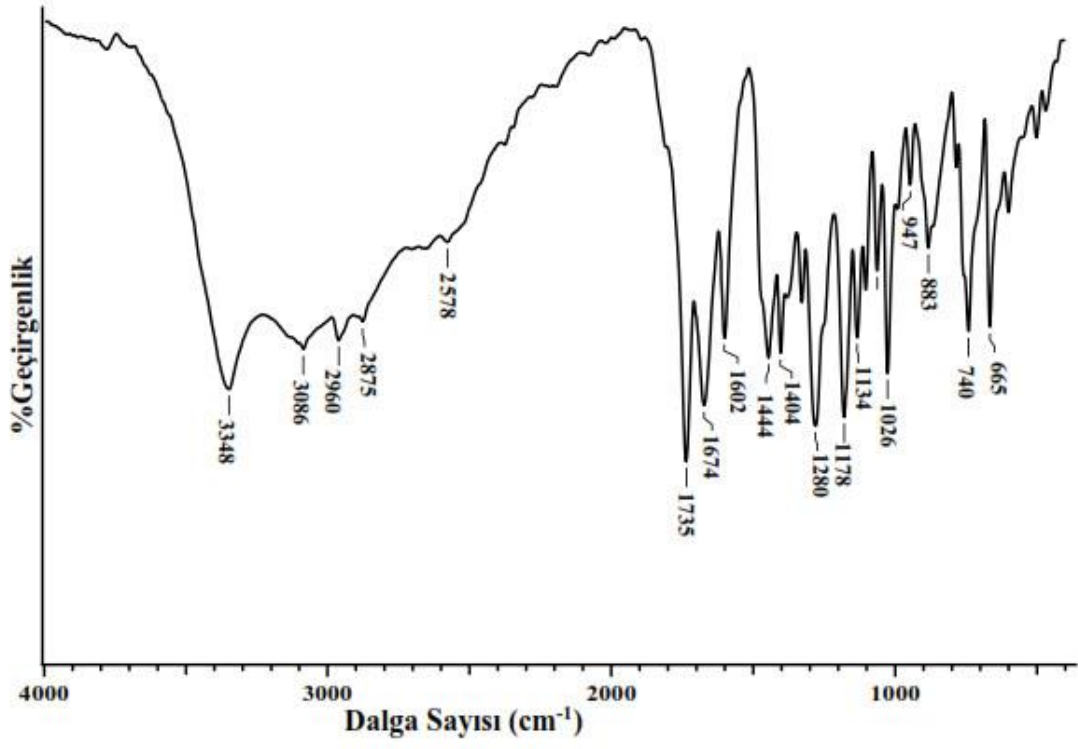
H₄L1 ve H₄L2'nin ATR/FT-IR spektrumları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de, komplekslerin ATR/FT-IR spektrumları ve karakteristik ATR/FT-IR titreşim pikleri sırasıyla Şekil 4.3.-4.8.'de Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin titreşim spektrumları yapıyı tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamaktadır. Kompleksteki fonksiyonel gruplar ve bağ türleri hakkında önemli bilgiler vermektedir.

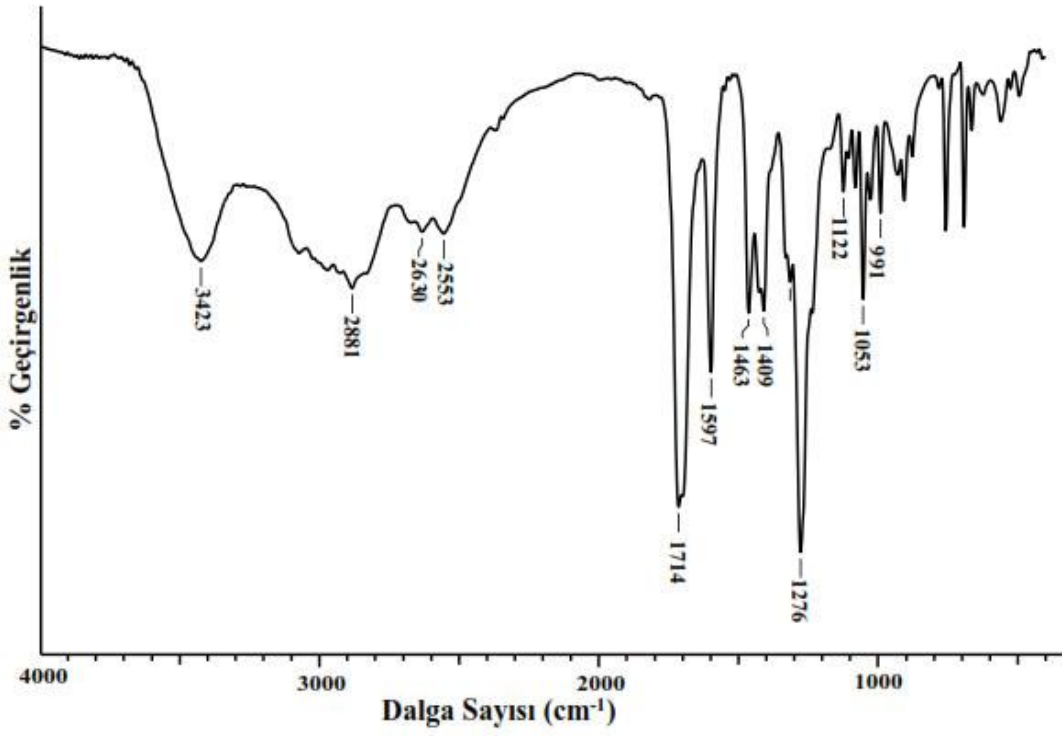
Komplekslerin ATR/FT-IR spektrumlarından, karakteristik titreşim pikleri belirlenmiş ve yapılarıyla ilişki kurularak incelenmiştir. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilen 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit (H₄L1) ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asitin (H₄L2) IR spektrumunda, 3086-2960, 3040-2881 cm⁻¹ aralığında gözlenen titreşim pikleri C-H ve O-H gerilmelerine aittir. H₄L1'in FT-IR spektrumunda karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleri ($\nu(\text{C=O})$) ait pikler 1735-1674, 1714-1597 cm⁻¹ aralığında şiddetli pik olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 Elde edilen komplekslerin karakteristik ATR/FT-IR titreşim değerleri*

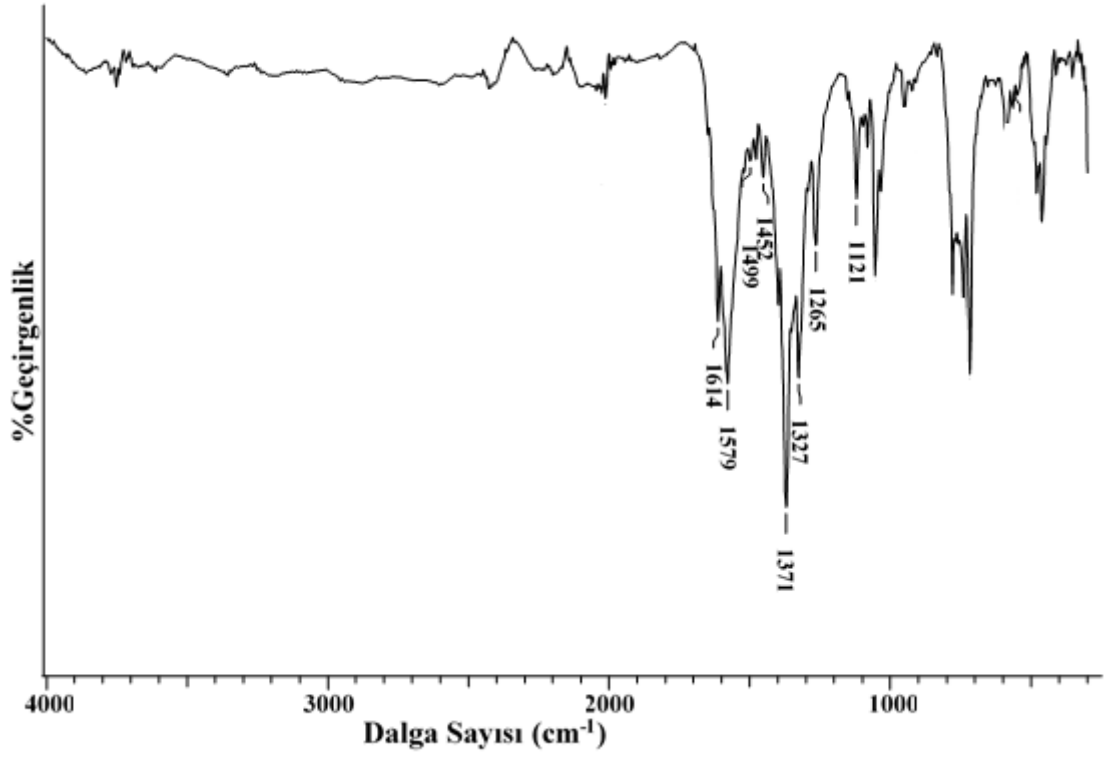
Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$
SS1	-	3186-2876 z	1614 ş	1371 ş
SS2	-	-	1623 ş	1378 ş
SS3	-	3122-2866 z	1483 ş	1374 ş
SS4	-	3137-2800 z	1614 ş	1326 ş
SS5	3421 y	3124-2881 z	1625 ş	1379 ş
SS6	-	3106-2914 z	1654 ş	1376 ş
* ş = şiddetli; z = zayıf; y = yayvan; ν = frekans				



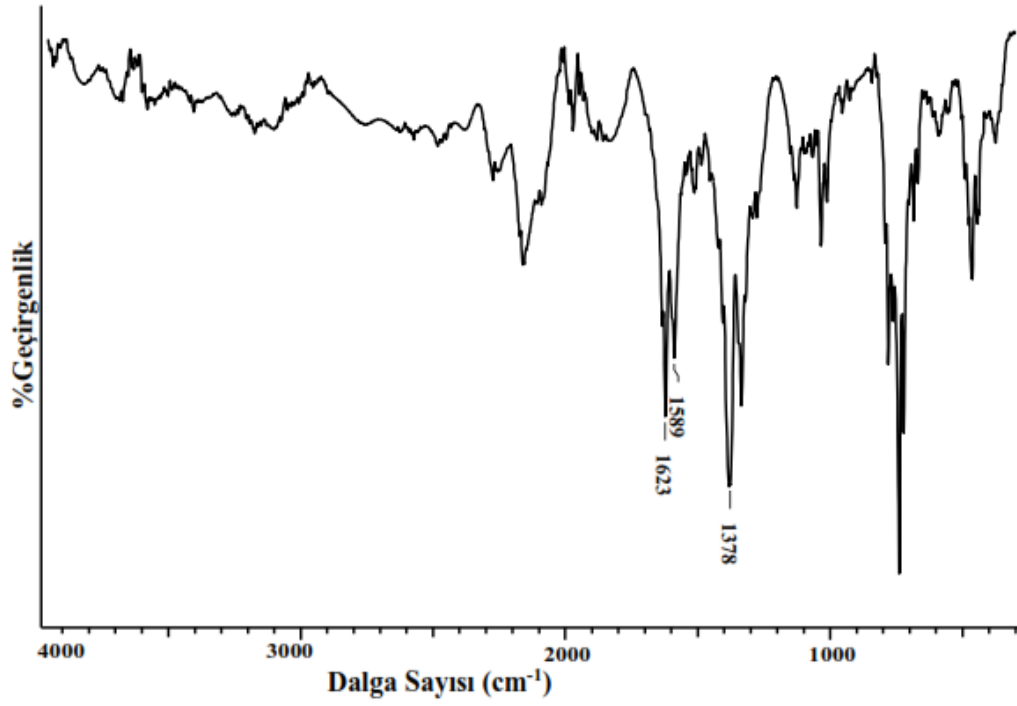
Şekil 4.1. H_4L1' in infrared spektrumu



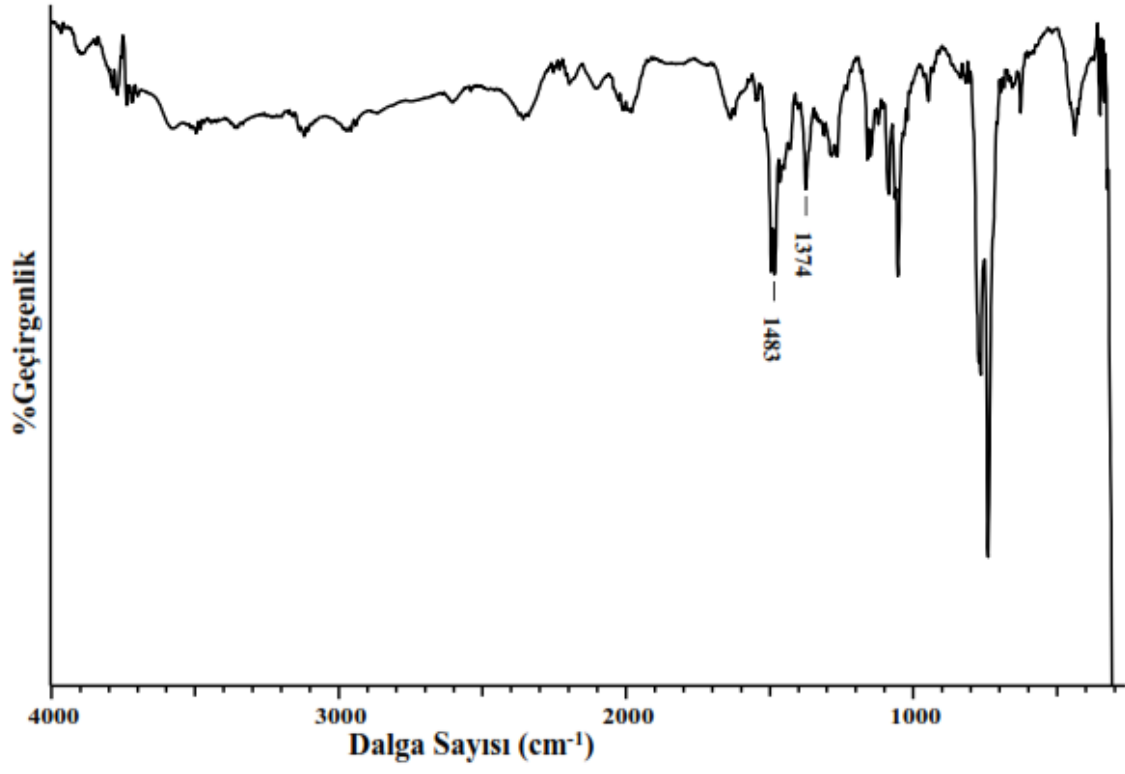
Şekil 4.2. H_4L2' nin infrared spektrumu



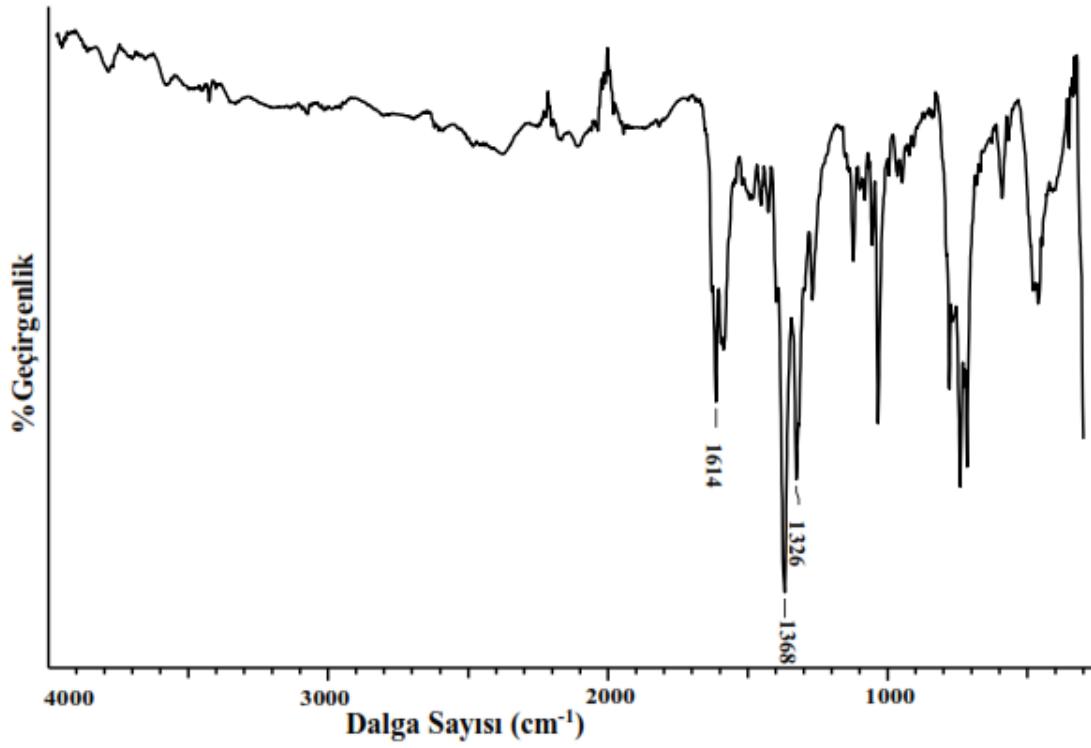
Şekil 4.3. SS1' in infrared spektrumu



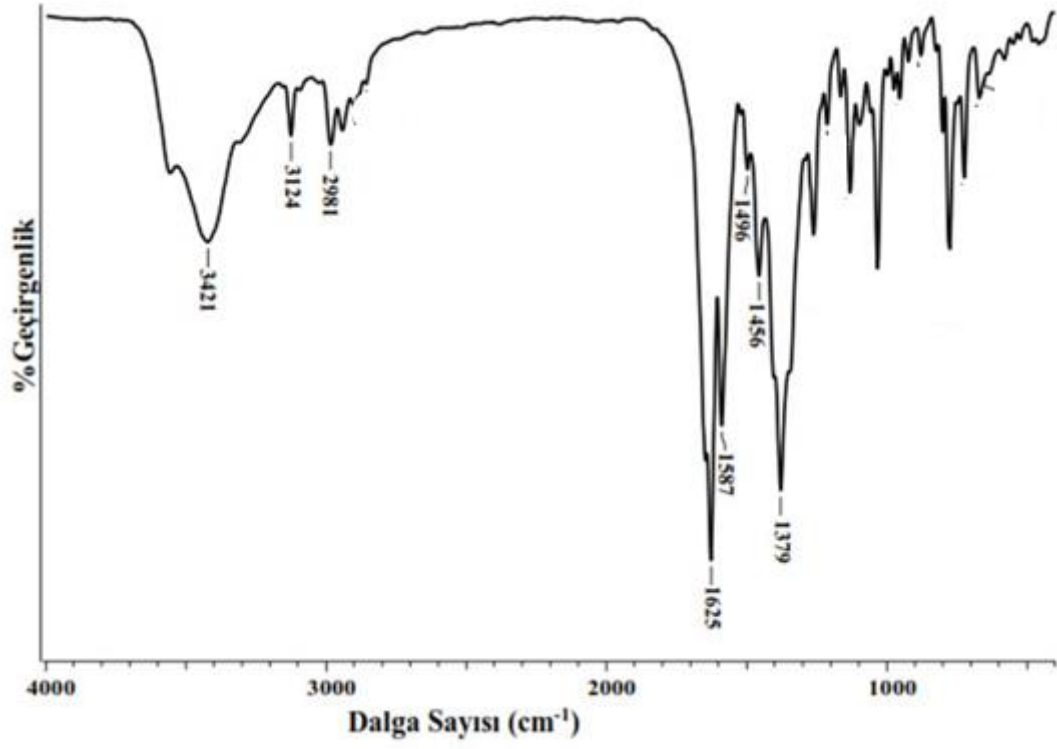
Şekil 4.4. SS2' nin infrared spektrumu



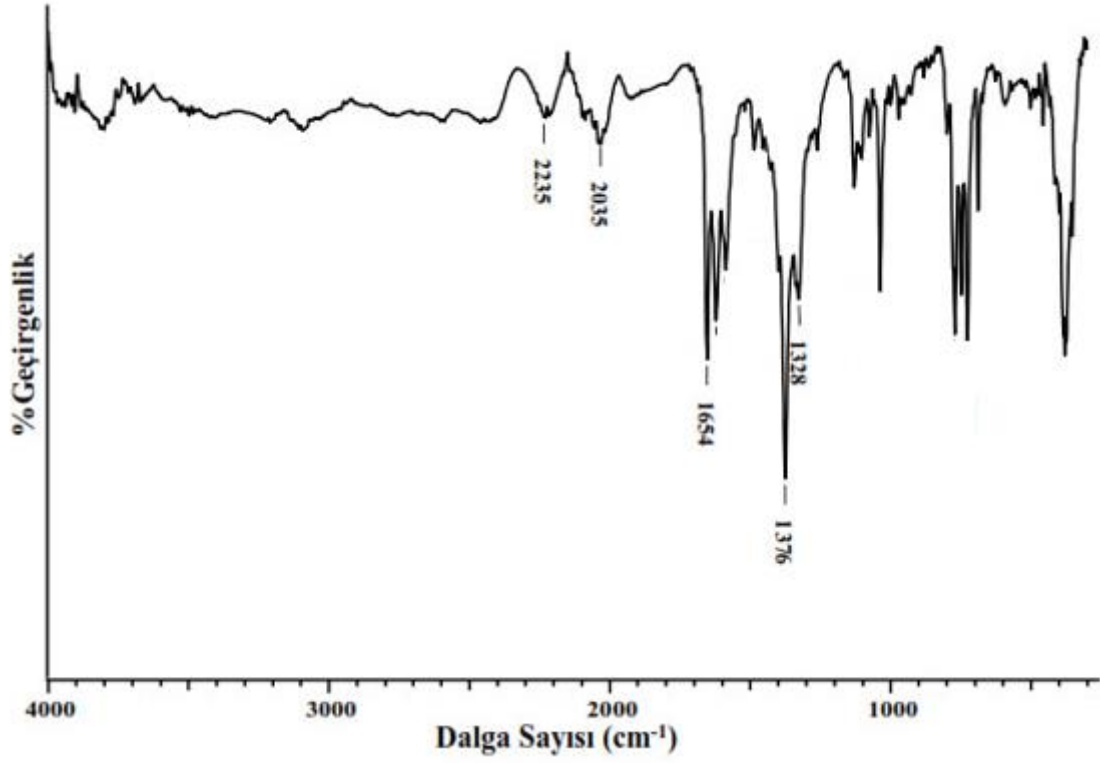
Şekil 4.5. SS3' ün infrared spektrumu



Şekil 4.6. SS4' ün infrared spektrumu



Şekil 4.7. SS5' in infrared spektrumu



Şekil 4.8. SS6' nin infrared spektrumu

4.3. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizleri

Bu çalışma kapsamında solvotermal sentez yöntemi kullanılarak altı adet yeni koordinasyon polimeri tek kristal formda elde edilmiştir. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır. Elde edilen komplekslere ait kristal yapıları ve verileri sırasıyla Şekil 4.9.-4.17’de ve Çizelge 4.3-4.10.’da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde edilen komplekslere (SS1-SS3) ait tek kristal verileri

Kompleks	SS1	SS2	SS3
Formülü	$C_{28}H_{29}CoN_4O_5$	$C_{26}H_{25}ZnN_4O_5$	$C_{28}H_{29}ZnN_4O_5$
MA (gmol^{-1})	560,48	538,87	566,92
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	1,54178	1,54178	0,71073
Sıcaklık (K)	293	293	293
Renk	Mor	Renksiz	Renksiz
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	8,2591 (5)	8,3286 (3)	8,2647 (18)
b (Å)	19,0464 (11)	18,8691 (8)	19,093 (4)
c (Å)	16,4937 (10)	15,9203 (7)	16,515 (4)
α (°)	90	90	90
β (°)	98,463 (3)	101,503 (2)	98,381 (7)
γ (°)	90	90	90
V (Å³)	2566,3 (3)	2451,67 (17)	2578,2 (10)
Z	4	4	4
d (gcm^{-3})	1,451	1,460	1,461
θ_{maks} (°)	59,2	65,4	28,5
R[I>2σ(I)]	0,053	0,057	0,041
wR[I>2σ(I)]	0,147	0,173	0,109
S	1,05	1,07	1,04

Çizelge 4.4. Elde edilen komplekslere (SS4-SS6) ait tek kristal verileri

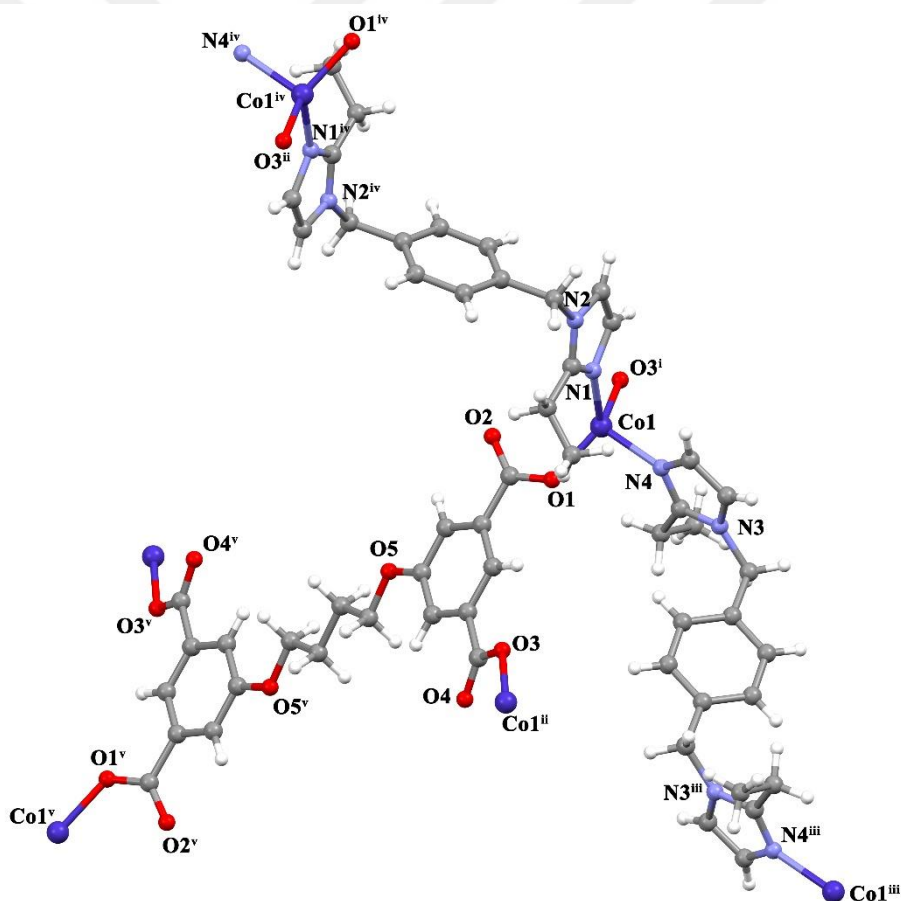
Kompleks	SS4	SS5	SS6
Formülü	C ₂₈ H ₂₈ CoN ₄ O ₅	C ₂₄ H ₃₀ ZnN ₃ O ₇	C ₂₃ H ₂₆ ZnN ₃ O ₆
MA (g·mol⁻¹)	559,47	537,88	505,84
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sıcaklık (K)	297	293	293
Renk	Mor	Renksiz	Renksiz
Kristal sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	8,2822 (5)	20,26 (2)	8,6684 (3)
b (Å)	19,2911 (11)	16,311 (16)	18,0966 (7)
c (Å)	16,4156 (9)	15,481 (17)	15,9066 (6)
α (°)	90	90	90
β (°)	99,174 (2)	90	101,092 (2)
γ (°)	90	90	90
V (Å³)	2589,2 (3)	5117 (9)	2448,63 (16)
Z	4	8	4
d (g·cm⁻³)	1,435	1,396	1,372
θ_{maks} (°)	28,3	28,5	28,5
R[I>2σ(I)]	0,050	0,092	0,049
wR[I>2σ(I)]	0,139	0,301	0,163
S	1,03	1,03	1,07

[Co₂(μ₄-L₁)(μ-pbetimb)₂]_n (SS1) ve [Zn₂(μ₄-L₁)(μ-pbmeimb)₂]_n (SS2) ve [Zn₂(μ₄-L₁)(μ-pbetimb)₂]_n (SS3)

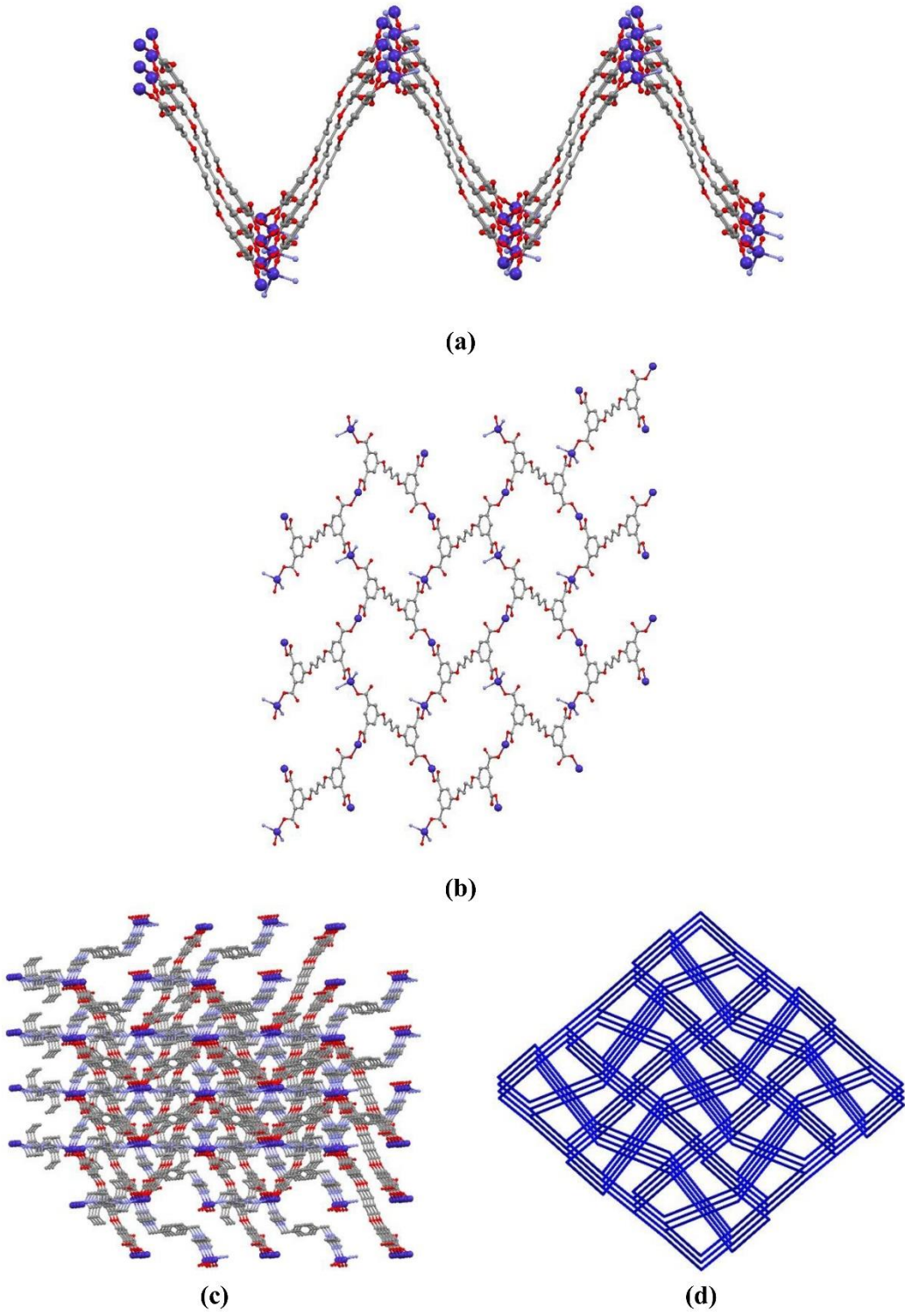
SS1, SS2 ve SS3 komplekslerinin kristal yapıları benzerdir. Komplekslerin molekül yapıları Şekil 4.9.-4.11. ve 4.13.'de, bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.5.,4.6. ve 4.7.'de verilmiştir. Kompleksler, *P2₁/c* uzay gruplarına ve monoklinik sistemlere sahiptir. Komplekslerin asimetrik biriminde bir M(II) [Co(II) veya Zn(II)] iyonu, yarım L₁ ligandı ve iki farklı yarımşar pbetimb veya pbmeimb ligandları bulunmaktadır. Şekil 4.9.-4.11.-4.13.'de görüldüğü gibi M(II) iyonlarının çevresi dört koordinasyonlu [MO₂N₂] bozulmuş tetrahedral geometrilidir (**SS1** kompleksi için $\tau_4 = 0,803$; **SS2** kompleksi için $\tau_4 = 0,810$; **SS3** kompleksi için $\tau_4 = 0,802$) (Yang vd. 2007). M(II) iyonlarına iki farklı L₁ ligandlarının karboksilat oksijenlerinden, pbetimb veya pbmeimb ligandlarının ise imidazol halkalarındaki azot atomları üzerinden köprü ligandları olarak koordine olmuşlardır. M-N ve M-O bağ uzunlukları 1,920(3)-2,048(3) Å aralığında değişmektedir. Anyonik L₁ ligandlarının karboksilat gruplarından hepsi tek dişli olarak dört farklı M(II) iyonuna *tetrakis(monodentat)* modunda koordine olmuş ve dalgalı 2D yapılar meydana gelmiştir (Şekil 4.10.-4.12.-4.14.). Bu dalgalı 2D yapılar ortalama 8,227...18,337 Å boyutlarında (M...M mesafeleri) paralelkenar boşluklar içermektedir. Bükülebilir özelliğe sahip pbetimb veya pbmeimb ligandlarının komşu 2D birimlerdeki M(II) iyonlarına köprü olarak koordine olmasıyla 3D koordinasyon polimerleri oluşmuştur (Şekil 4.10.-4.12.-4.14.). Nötral pbetimb veya pbmeimb ligandlarında bulunan imidazol halkaları arasındaki dihedral açı 180°'dir (N1-N2-N2^{iv}-N1^{iv} ile). Ayrıca pbetimb veya pbmeimb ligandları ile köprülenen M(II) iyonları arasındaki ortalama uzaklık 14,291 Å olarak ölçülmüştür. 3D yapıların topolojik analizi yapıldığında, 4,4-bağlı M(II) birimlerinden oluşan 3D kafes yapısı, {8⁶} nokta sembolü ile yeni bir topoloji sergilemiştir (Şekil 4.10.-4.12.-4.14.).

Çizelge 4.5. SS1'in bağ parametre özellikleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Co1—O3 ⁱ	1,937 (3)	Co1—N3	2,029 (3)
Co1—O1	1,933 (3)	Co1—N1	2,048 (3)
Bağ açıları (°)			
O3 ⁱ —Co1—N3	110,83 (12)	O1—Co1—N3	98,36 (11)
O3 ⁱ —Co1—N1	93,83 (13)	O1—Co1—N1	118,66 (13)
O1—Co1—O3 ⁱ	128,11 (13)	N3—Co1—N1	105,98 (12)
Simetri kodları: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x, -y+2, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+3, -y+2, -z+1$.			



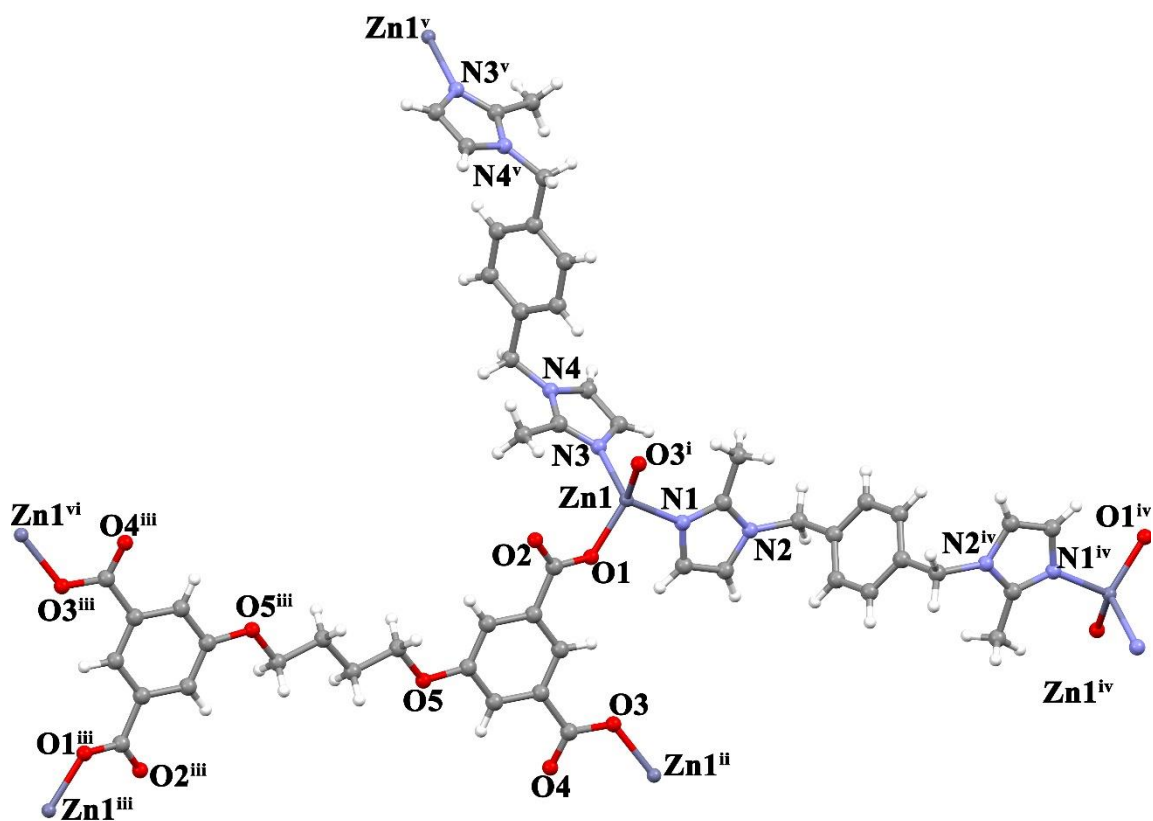
Şekil 4.9. Kompleks SS1'in molekül yapısı



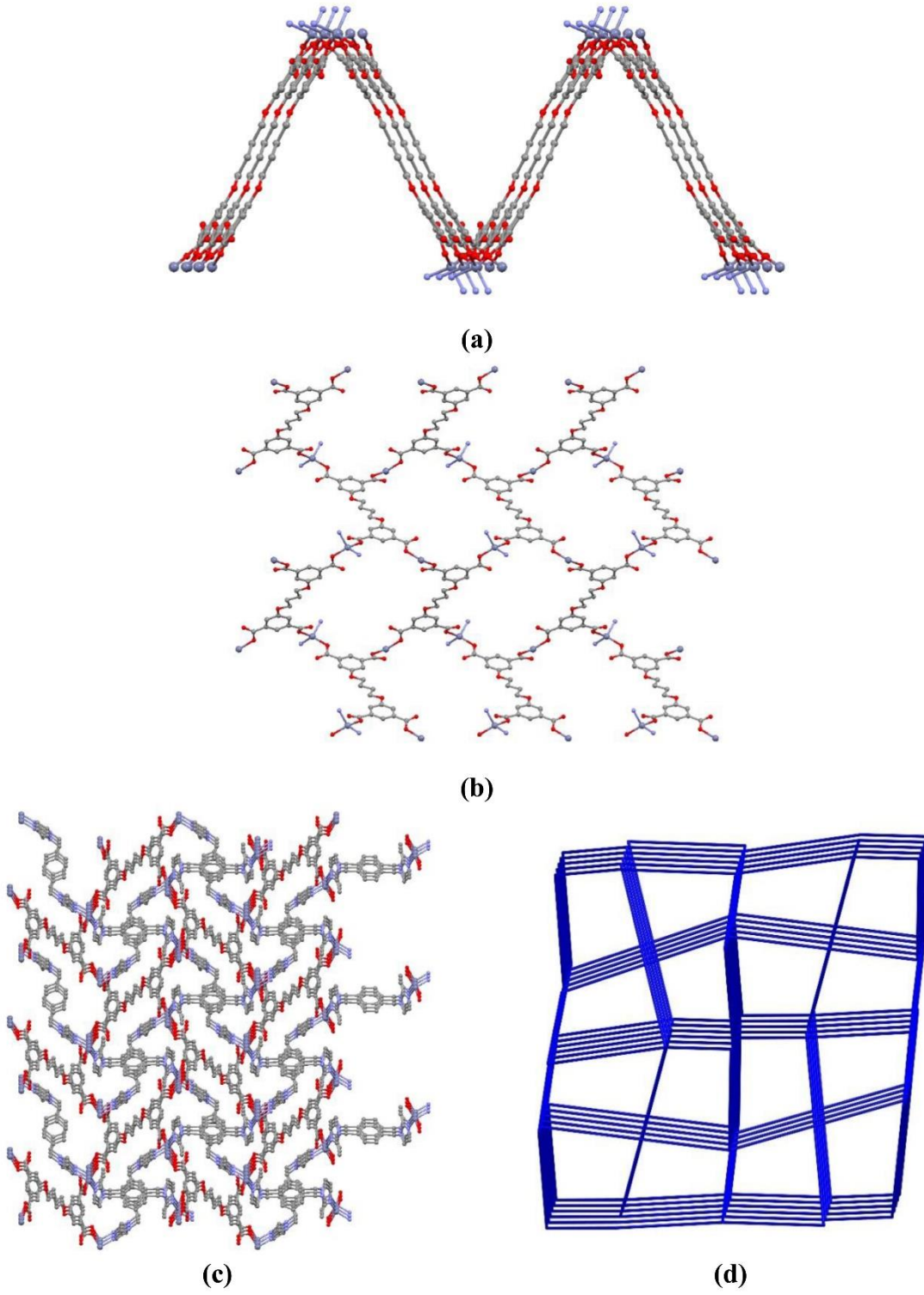
Şekil 4.10. (a) ab düzlemi boyunca SS1'in 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS1'in 2D yapısı (c) ab düzlemi boyunca SS1'in 3D kafes yapısı (d) SS1'in topolojik yapısı

Çizelge 4.6. SS2'nin bağ parametre özellikleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O1	1,920 (3)	Zn1—N3	2,027 (3)
Zn1—O3 ⁱ	1,920 (3)	Zn1—N1	2,023 (3)
Bağ açıları (°)			
O1—Zn1—O3 ⁱ	128,01 (13)	O3 ⁱ —Zn1—N3	96,89 (13)
O1—Zn1—N3	112,29 (14)	O3 ⁱ —Zn1—N1	117,69 (14)
O1—Zn1—N1	95,65 (13)	N1—Zn1—N3	105,15 (14)
Simetri kodları: (i) $x, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $-x+3, -y+1, -z+1$; (iv) $-x, -y+2, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$.			



Şekil 4.11. Kompleks SS2'in molekül yapısı

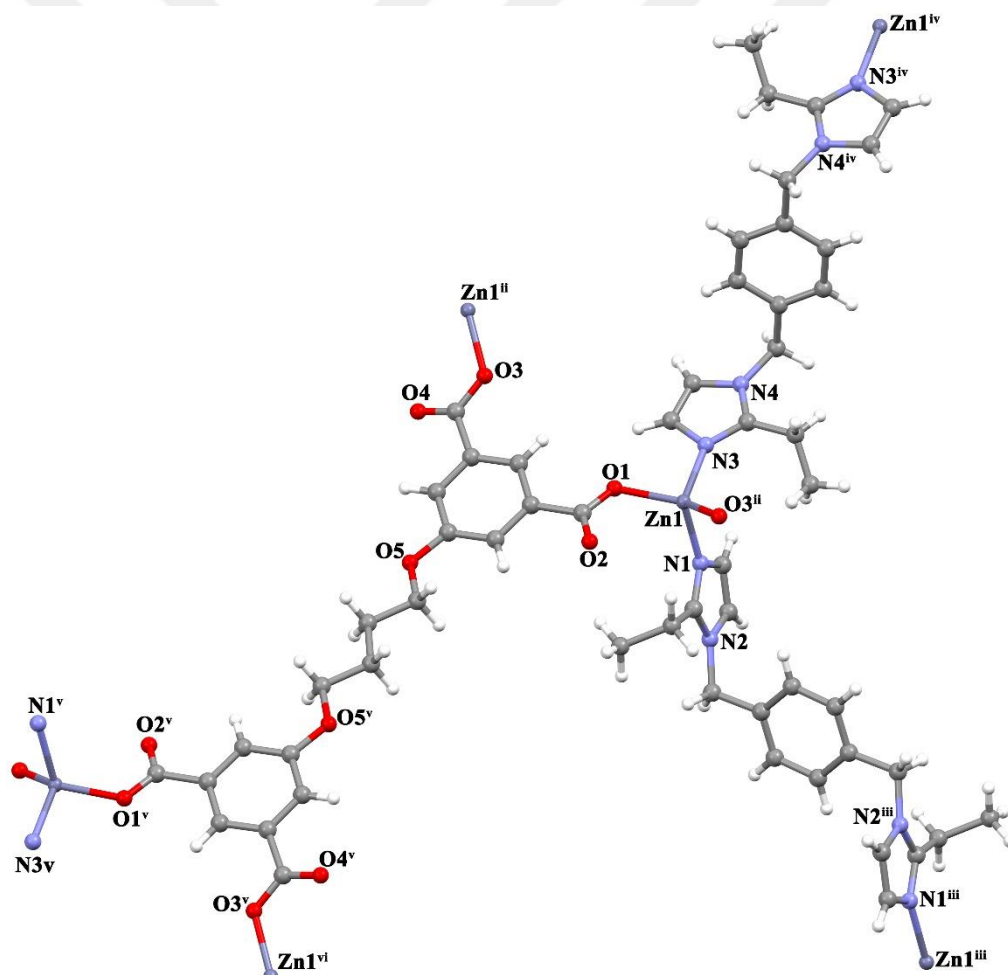


Şekil 4.12. (a) ab düzlemi boyunca SS2'nin 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS2'nin 2D yapısı (c) bc düzlemi boyunca SS2'nin 3D kafes yapısı (d) SS2'nin topolojik yapısı

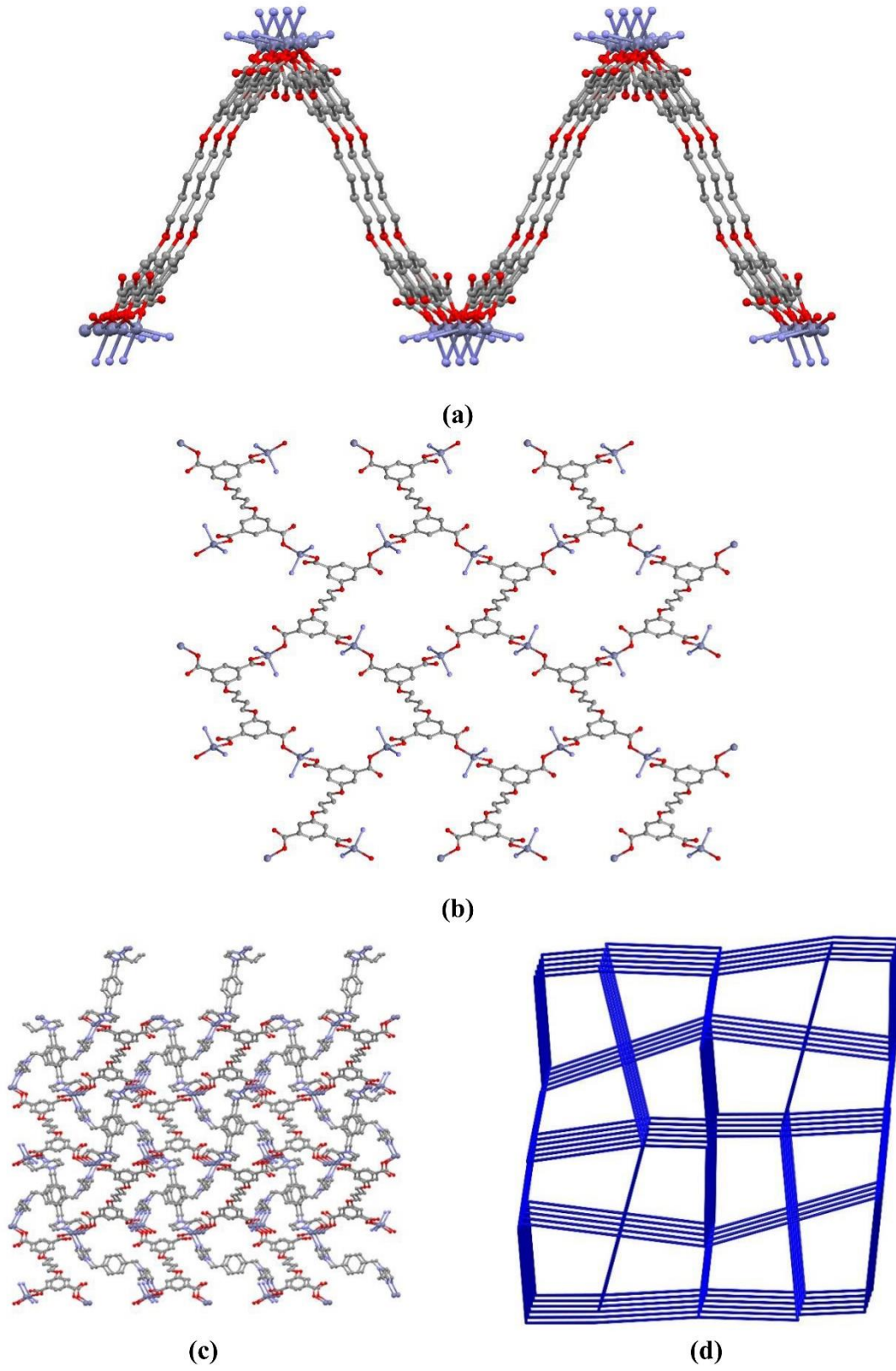
Çizelge 4.7. SS3'ün bağ parametre özellikleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O3 ⁱ	1,9362 (17)	Zn1—N1	2,041 (2)
Zn1—O1	1,9475 (18)	Zn1—N3	2,037 (2)
Bağ açıları (°)			
O3 ⁱ —Zn1—O1	128,29 (9)	O1—Zn1—N1	109,18 (9)
O3 ⁱ —Zn1—N1	98,31 (8)	O1—Zn1—N3	95,06 (8)
O3 ⁱ —Zn1—N3	118,59 (9)	N3—Zn1—N1	106,10 (8)

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



Şekil 4.13. Kompleks SS3'ün molekül yapısı



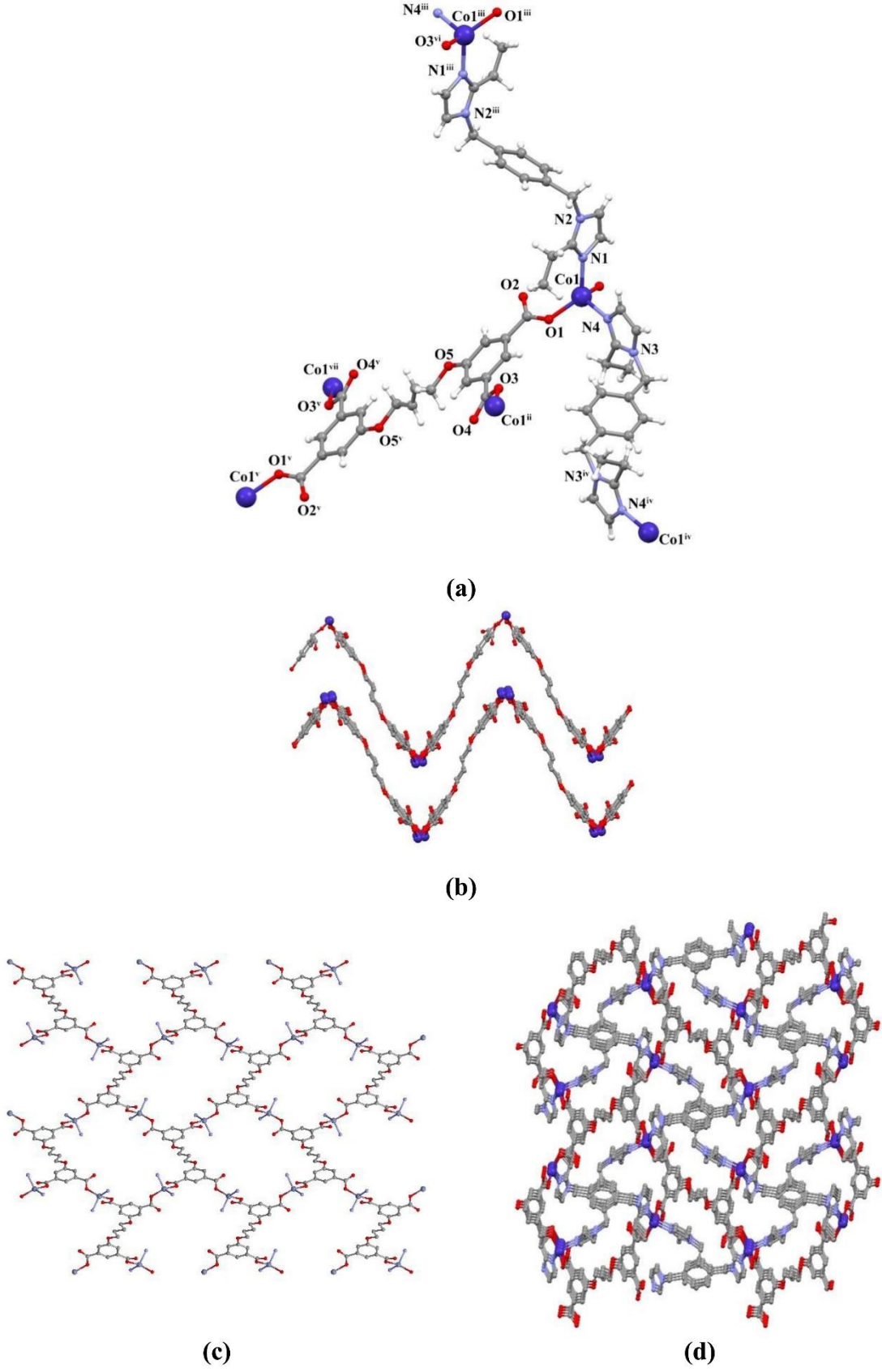
Şekil 4.14. (a) ab düzlemi boyunca SS3'ün 2D yapısı (b) bc düzlemi boyunca SS3'ün 2D yapısı (c) bc düzlemi boyunca SS3'ün 3D kafes yapısı (d) SS3'ün topolojik yapısı

[Co₂(μ_4 -L₂)(μ -pbtimb)₂]_n (SS4)

SS4 kompleksi de SS1, SS2 ve SS3 kompleksleri ile benzer yapılıdır. SS1- SS3 komplekslerinde bütan iskeletli bis(oksi)diizoftalat (L₁) ligandı bulunurken, SS4'ün yapısında 2-büten iskeletli bis(oksi)diizoftalat (L₂) ligandı bulunmaktadır. SS4'ün molekül yapısı Şekil 4.15.'de verilmiştir. SS4 monoklinik birim hücreye ve *P2₁/c* uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Co(II) iyonu, yarım L₂ ligandı ve iki yarım pbtimb ligandı bulunmaktadır. Co(II) iyonuna, iki farklı L₂ ligandının karboksilat oksijenleri ve iki farklı pbtimb ligandlarının azot atomları koordine olarak [CoO₂N₂] bozulmuş tetrahedral geometri oluşmuştur ($\tau_4 = 0,806$). L₂ ligandı dört karboksilat grubu ile tek dişli olarak dört farklı Co(II) iyonuna koordine olmuş ve iki boyutlu (2D) dalgali yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.15.). Komşu 2D yapılarının pbtimb ligandları ile birbirine bağlanmasıyla üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 4.15.). Co(II) iyonları arasındaki uzaklıklar 8,247, 18,193 ve 14,348 Å olarak ölçülmüştür. 4,4-bağlı Co(II) birimlerinden oluşan 3D yapı, {8⁶} nokta sembolü ile yeni bir topoloji sergilemiştir.

Çizelge 4.8. SS4'ün bağ parametre özellikleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Co1-O3 ⁱ	1,9432 (18)	Co1-N4	2,036 (2)
Co1-O1	1,9331 (19)	Co1-N1	2,057 (2)
Bağ açıları (°)			
O3 ⁱ -Co1-N4	111,08 (10)	O1-Co1-N4	99,21 (9)
O3 ⁱ -Co1-N1	95,51 (9)	O1-Co1-N1	120,98 (10)
O1-Co1-O3 ⁱ	125,37 (9)	N4-Co1-N1	103,18 (9)
Simetri kodları: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+3, -y, -z+1$.			



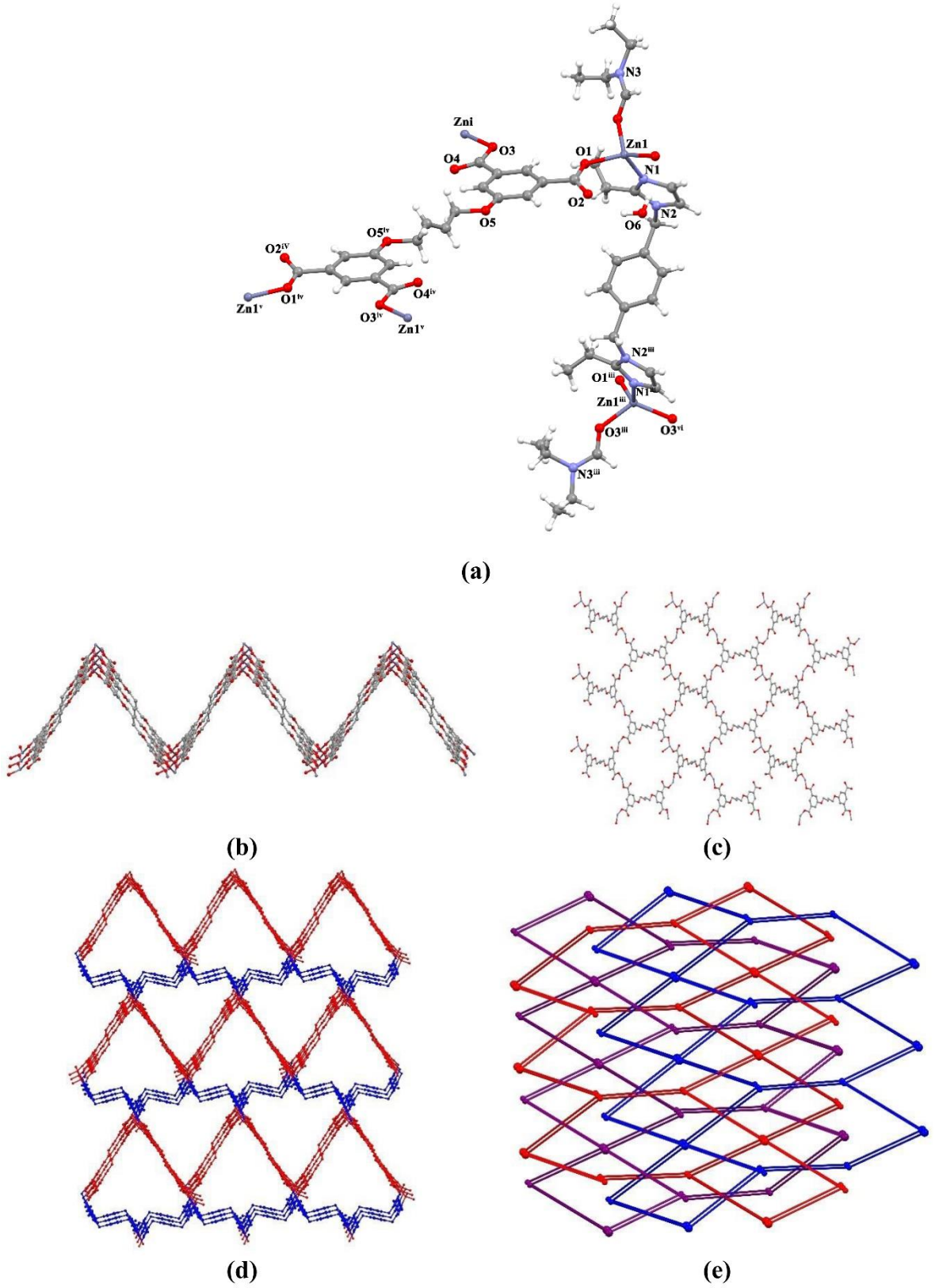
Şekil 4.15. (a) Kompleks SS4'ün molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı

$\{[Zn_2(\mu_4-L_2)(\mu-pbetimb)(DEF)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (SS5)

Kompleks SS5, ortorombik sisteme ve *Pbcn* uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım L_2 , yarım pbetimb, bir DEF ligandı ve bir adet kristal su molekülü vardır (Şekil 4.16). Komplekste Zn(II) iyonu iki farklı L_2 ligandının karboksilat oksijen atomu, bir pbetimb ligandının azot atomu ve bir DEF ligandının oksijen atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş tetrahedral geometri sergilemiştir ($\tau_4 = 0,817$). Kompleksin iki boyutlu (2D) dalgali yapısı, L_2 ligandının karboksilat oksijen atomlarından tek dişli olarak dört Zn(II) iyonuna bağlanması ile oluşmuştur (Şekil 4.16.). Kompleksin üç boyutlu (3D) yapısı ise, pbetimb ligandlarının komşu 2D yapılara bağlanmasıyla meydana gelmiştir (Şekil 4.16.). Topos programı kullanılarak yapılan topolojik analiz ile kompleksin 3D birimlerinin 3 kat iç içe geçme sergilediği belirlenmiştir. 3D+3D+3D=3D yapılı kompleksin 3,4-bağlı bbf/Pmna topolojide olduğu ve nokta sembolünün ise $\{8^3\}_2\{8^5.12\}$ olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.16.).

Çizelge 4.9. SS5'in bağ parametre özellikleri

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O3 ⁱ	1,968 (5)	Zn1—O1	1,930 (5)
Zn1—O6	2,004 (5)	Zn1—N1	1,991 (6)
Bağ açıları (°)			
O3 ⁱ —Zn1—O6	120,1 (2)	O1—Zn1—O6	97,6 (2)
O3 ⁱ —Zn1—N1	96,3 (2)	O1—Zn1—N1	115,4 (2)
O1—Zn1—O3 ⁱ	124,7 (2)	N1—Zn1—O6	101,3 (2)
Simetri kodları: (i) $-x+3/2, y-1/2, z$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, z$; (iii) $-x+2, y, -z+3/2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z$.			



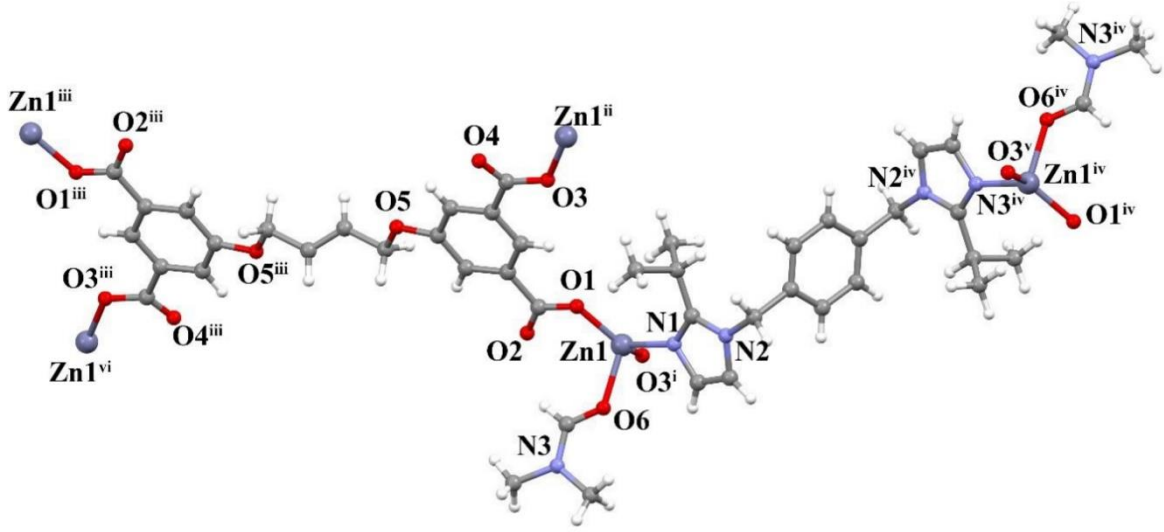
Şekil 4.16. (a) Kompleks SS5'in molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı, (e) $3D+3D+3D=3D$ yapılı kompleksin 3,4-bağlı bbf/Pmna topolojisi

[Zn₂(μ₄-L₂)(μ-pbisopimb)(DMF)₂]_n (SS6)

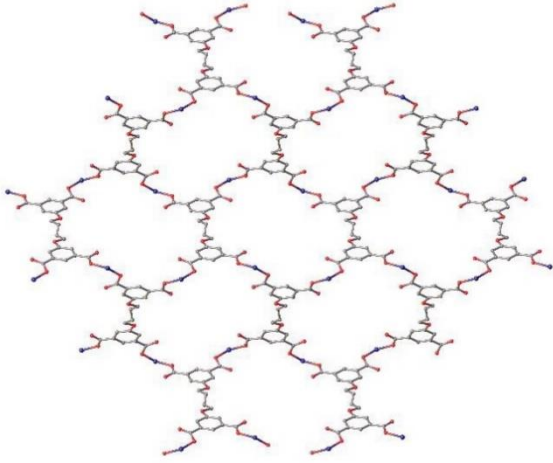
[Zn₂(μ₄-L₂)(μ-pbisopimb)(DMF)₂]_n (SS6) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.17’de verilmiştir. SS6 kompleksi, monoklinik birim hücreye ve *P*2₁/*c* uzay grubuna sahiptir. SS6’nın asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım L₂ ligandı, yarım pbisopimb ligandı ve bir DMF ligandı bulunmaktadır. Zn(II) iyonuna, iki farklı L₂ ligandının karboksilat oksijenleri, DMF ligandının oksijen atomu ve pbisopimb ligandının azot atomu koordine olarak bozulmuş tetrahedral geometri oluşmuştur ($\tau_4 = 0,851$). L₂ ligandı dört karboksilat grubu ile tek dişli olarak dört farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve iki boyutlu (2D) dalgalı yapı meydana gelmiştir. Komşu 2D yapılarının pbisopimb ligandları ile birbirine bağlanmasıyla üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 4.17.). Zn(II) iyonları arasındaki uzaklıklar 8,044, 18,320 ve 14,338 Å olarak ölçülmüştür. 3,4-bağlı Zn(II) birimlerinden oluşan üç kat içiçe geçmiş 3D+3D+3D=3D yapı, {8³}₂{8⁵.10} nokta sembolü ile gwg topoloji sergilemiştir.

Çizelge 4.10. SS6’nın bağ parametre özellikleri

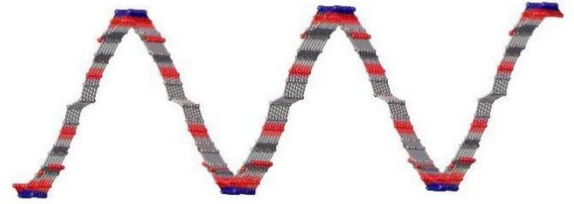
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1—O1	1,905 (2)	Zn1—O3 ⁱ	1,924 (2)
Zn1—O6	2,034 (2)	Zn1—N1	2,021 (2)
Bağ açıları (°)			
O1—Zn1—O6	108,53 (10)	O3 ⁱ —Zn1—O6	96,63 (10)
O1—Zn1—O3 ⁱ	128,87 (10)	O3 ⁱ —Zn1—N1	109,30 (11)
O1—Zn1—N1	111,08 (9)	N1—Zn1—O6	96,39 (10)
Simetri kodları: (i) <i>x</i> , $-y+3/2$, $z+1/2$; (ii) <i>x</i> , $-y+3/2$, $z-1/2$; (iii) $-x+3$, $-y+1$, $-z+1$; (iv) $-x$, $-y+2$, $-z+1$.			



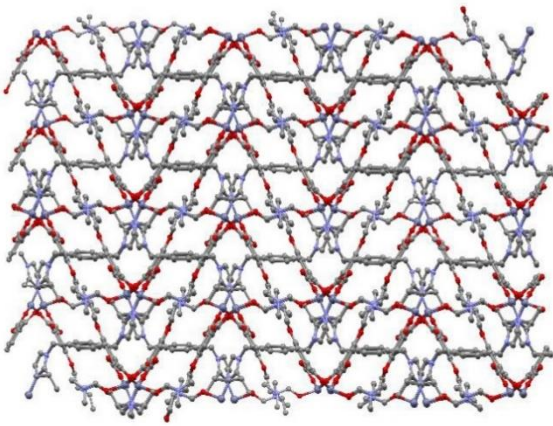
(a)



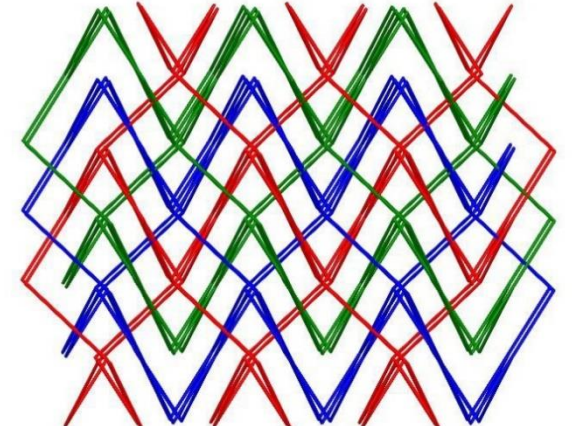
(b)



(c)



(d)

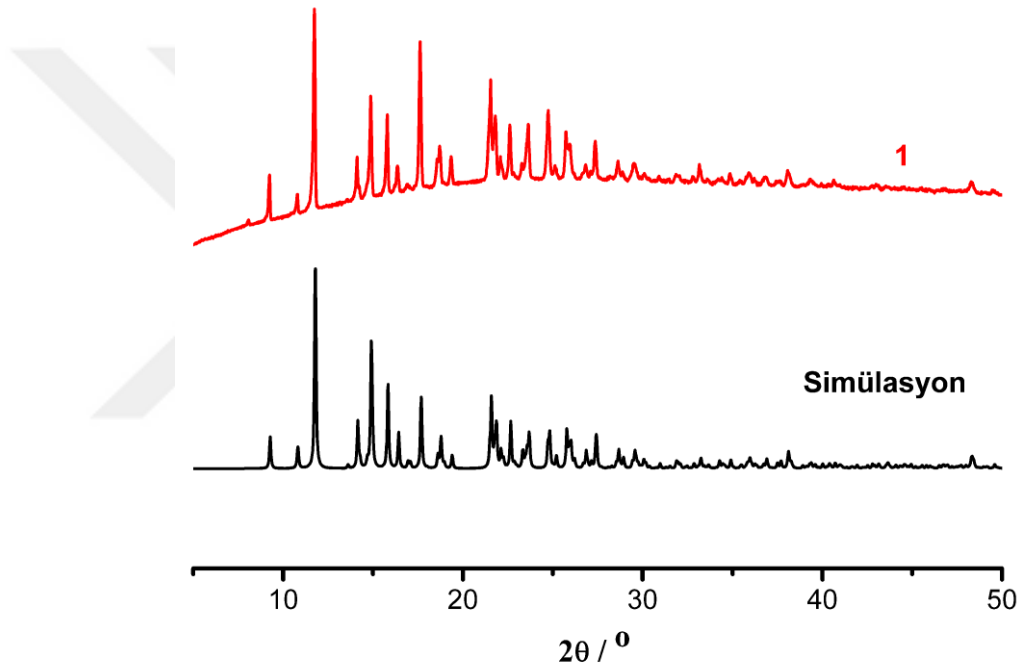


(e)

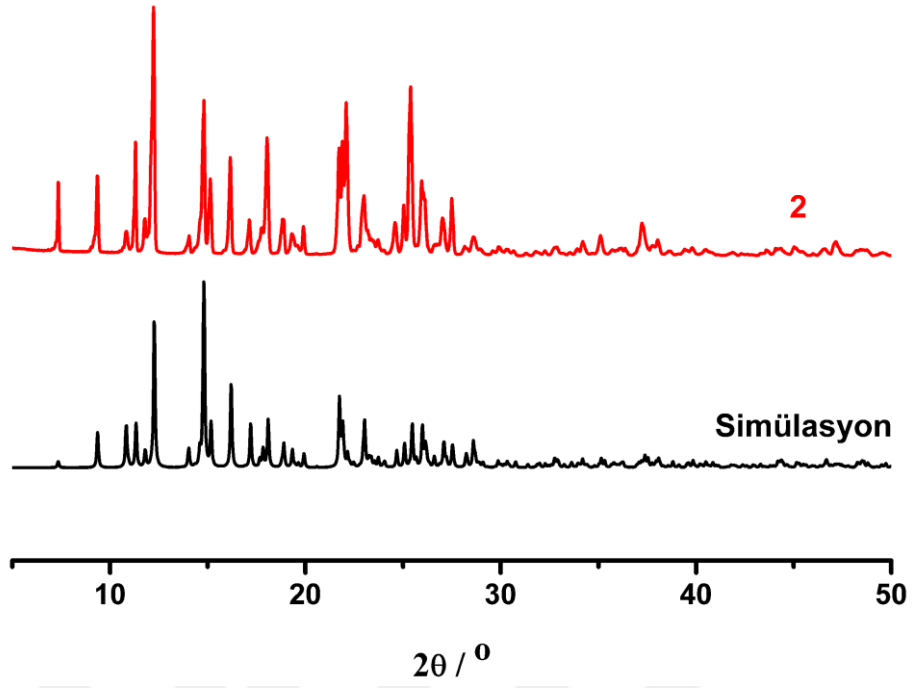
Şekil 4.17. (a) Kompleks SS6'nın molekül yapısı, (b ve c) 2D yapısı, (d) 3D yapısı ve (e) Kompleksin 3 kat iç içe geçmiş topolojik yapısı

4.4. Toz X-Işınları Difraksiyon Çalışmaları

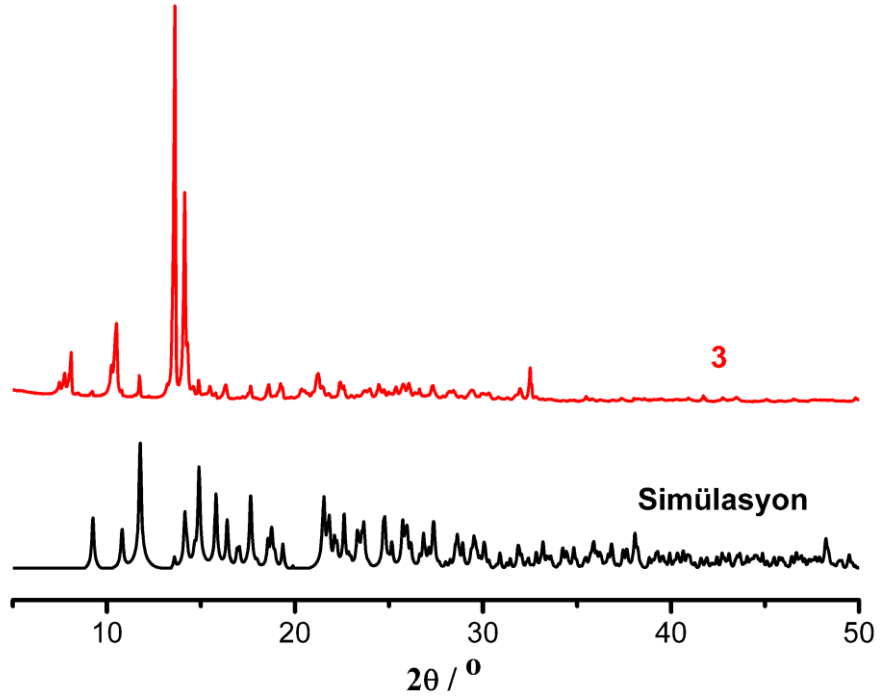
Tez çalışmasında elde edilen koordinasyon polimerlerinin yapılarına ait teorik toz X-ışını kırınımı desenleri, Mercury programı kullanılarak simüle edilmiştir. Elde edilen bu desenler, toz X-ışını kırınımı analiz yöntemiyle elde edilen deneysel desenler ile karşılaştırılmıştır. Komplekslere ait teorik ve deneysel sonuçların tümünün birbirleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre tekrar sentezlenen yapılar, ilk elde edilen kristal yapılar ile aynı faz saflığına sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.18.-4.23.).



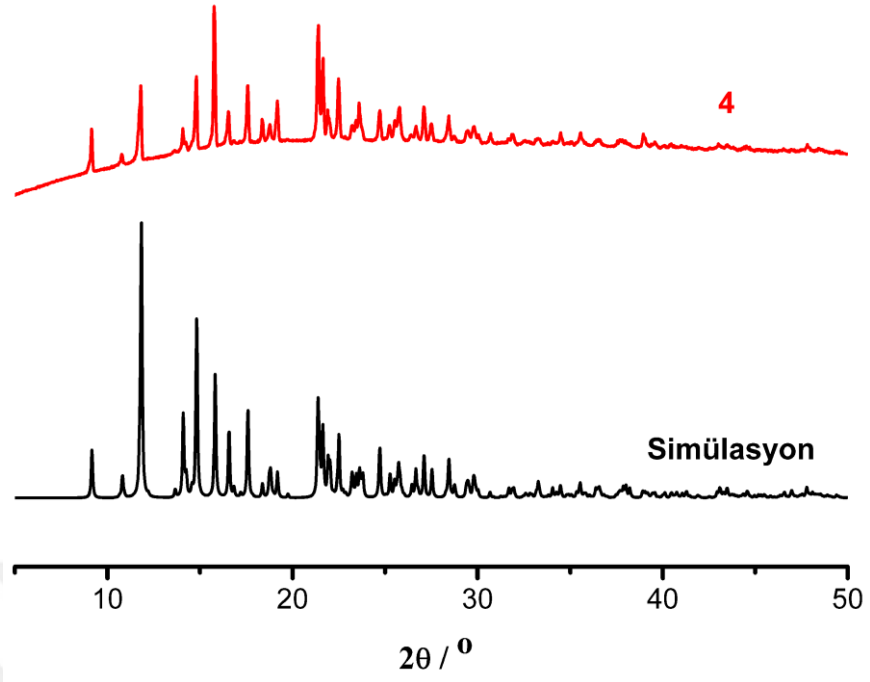
Şekil 4.18. Program ile elde edilen ve deneysel SS1 kompleksine ait PXRD deseni



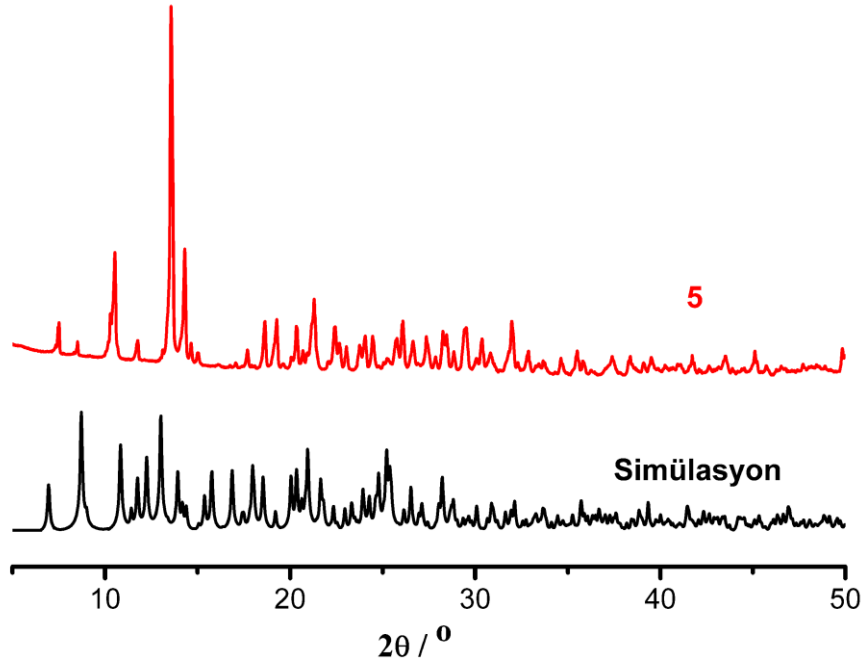
Şekil 4.19. Program ile elde edilen ve deneysel SS2 kompleksine ait PXRD deseni



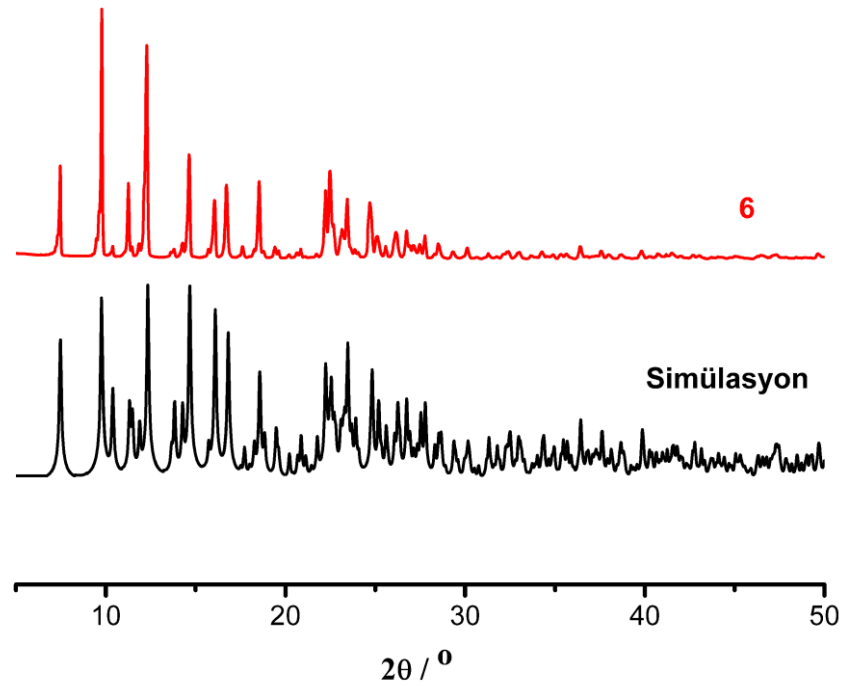
Şekil 4.20. Program ile elde edilen ve deneysel SS3 kompleksine ait PXRD deseni



Şekil 4.21. Program ile elde edilen ve deneysel SS4 kompleksine ait PXRD deseni



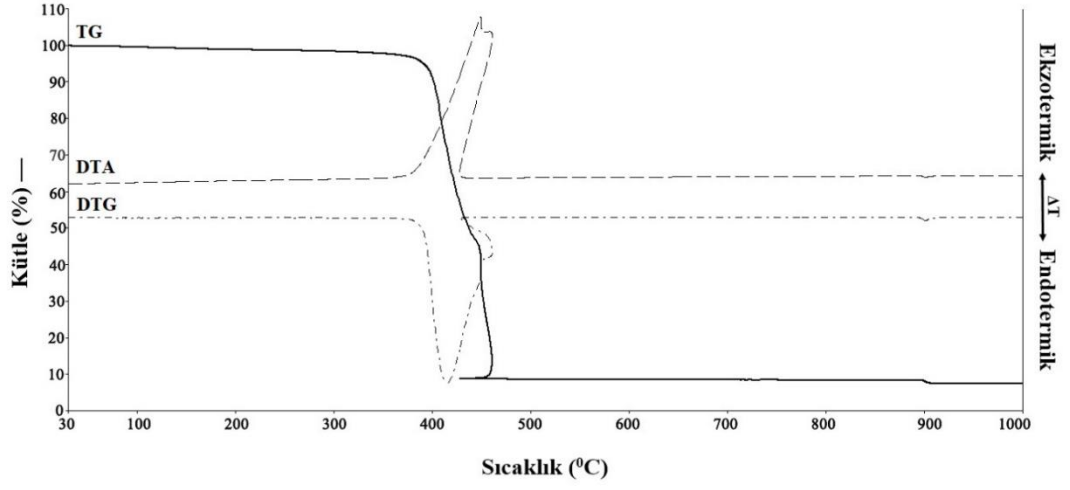
Şekil 4.22. Program ile elde edilen ve deneysel SS5 kompleksine ait PXRD deseni



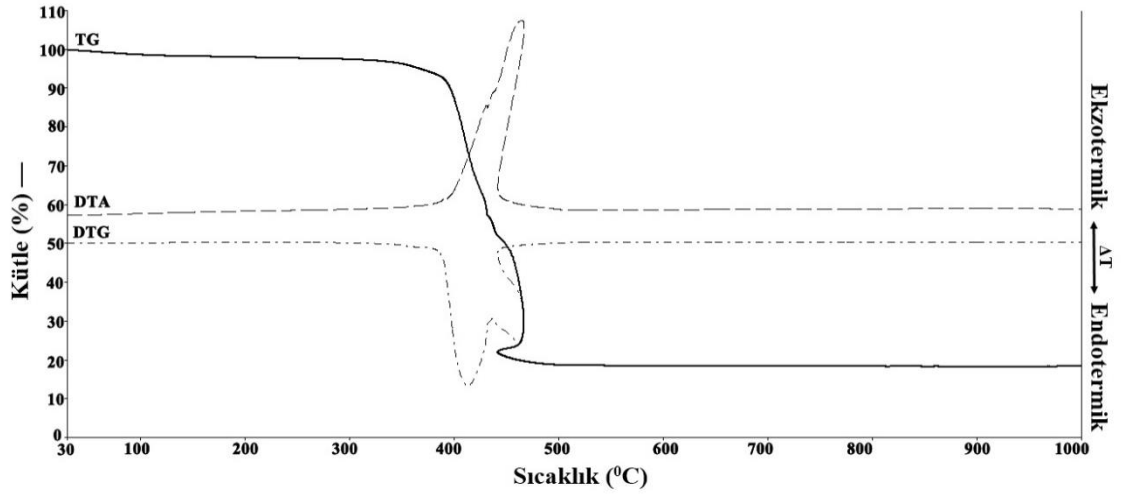
Şekil 4.23. Program ile elde edilen ve deneysel SS6 kompleksine ait PXRD deseni

4.5. Eşzamanlı Termal Analiz Çalışmaları

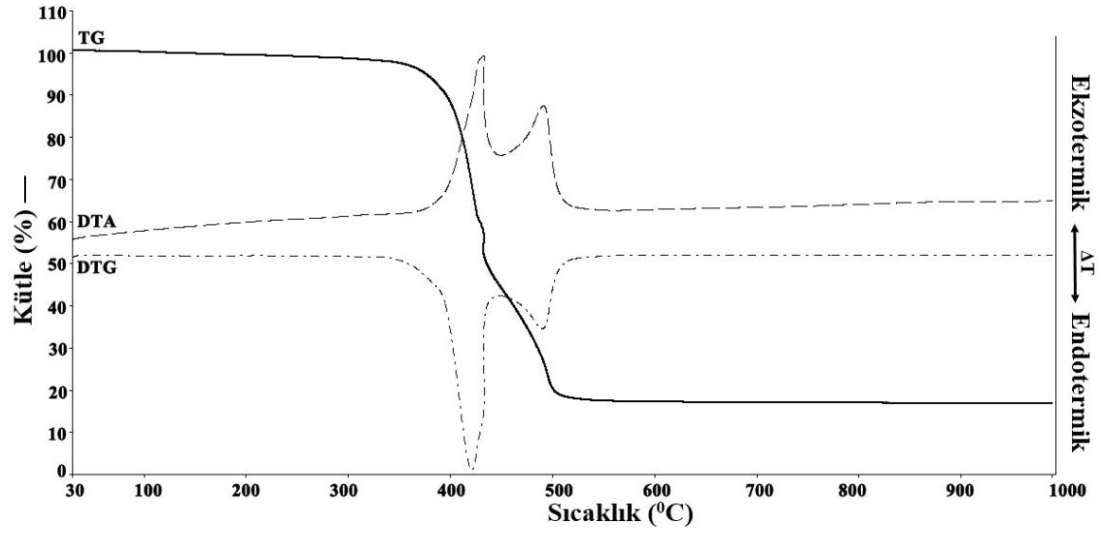
Elde edilen koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıkları ve termal bozunma mekanizmaları, eşzamanlı termogravimetrik (TG) analiz ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılarak belirlenmiştir. Analizler 10 °C/dk ısıtma hızıyla kuru hava atmosferinde 30-1000 °C sıcaklık aralığında, gerçekleştirilmiş ve termogramlar Şekil 4.24.-4.29.'de verilmiştir. Yapısında kristal su molekülü bulunduran kompleks 5 benzer bozunma mekanizması sergilemiştir. Kristal su molekülleri uçurulduktan sonra 5 kompleksi 340°C'ye kadar kararlıdır. Ortalama 330-390 °C sıcaklık aralığında nötral ligandlar (p-betimb, p-bimeimb, p-bisopimb) yapıdan ayrılmış olabilir (DTA maks. = ort. 372 °C). Son basamakta H₄L1 ve H₄L2 ana ligandları ve bis imidazol türevi ligandlar birbiri ardına iki basamakta ekzotermik bozunmaya uğramıştır. Son bozunma ürünleri CoO ve ZnO tir. Co(II) iyonu barındıran 1 ve 4 kompleksinde yaklaşık olarak 905 °C'de gözlenen kütle kaybı, Co₃O₄'ün CoO'ye dönüşümünü göstermektedir. 1 kompleksi için CoO (den.: % 6,64, teo.: % 7,15), 2 kompleksi için ZnO (den.: 18,55 %, teo.: % 15,01), 3 kompleksi için ZnO (den.: 16,63 %, teo.: % 14,35), 4 kompleksi için CoO (den.: 14,79 %, teo.: % 13,39), 5 kompleksi için ZnO (den.: % 14,03, teo.: % 15,12), 6 kompleksi için ZnO (den.: % 18,07, teo.: % 16,08) olarak bulunmuştur.



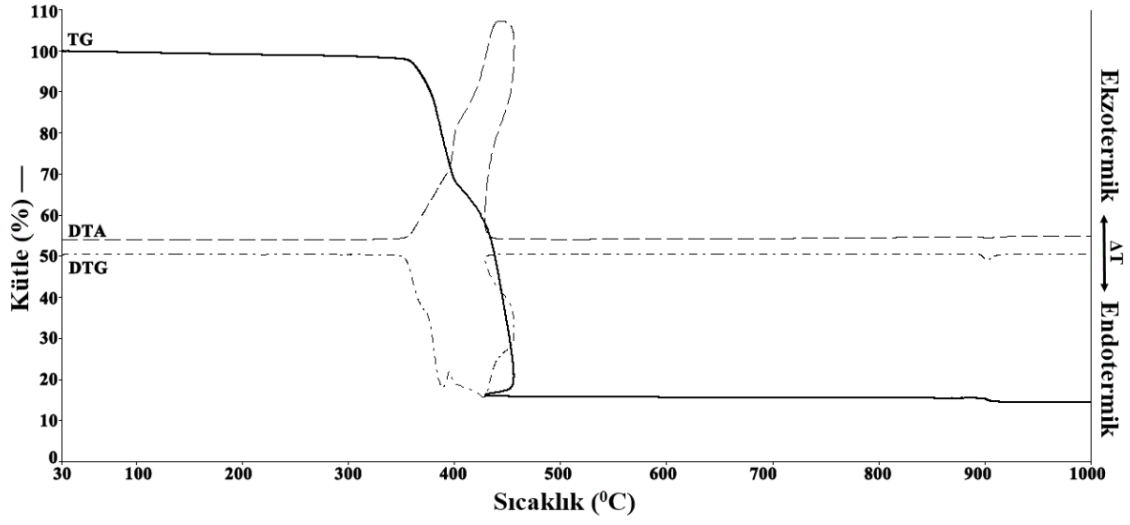
Şekil 4.24. SS1 kompleksinin termogramı



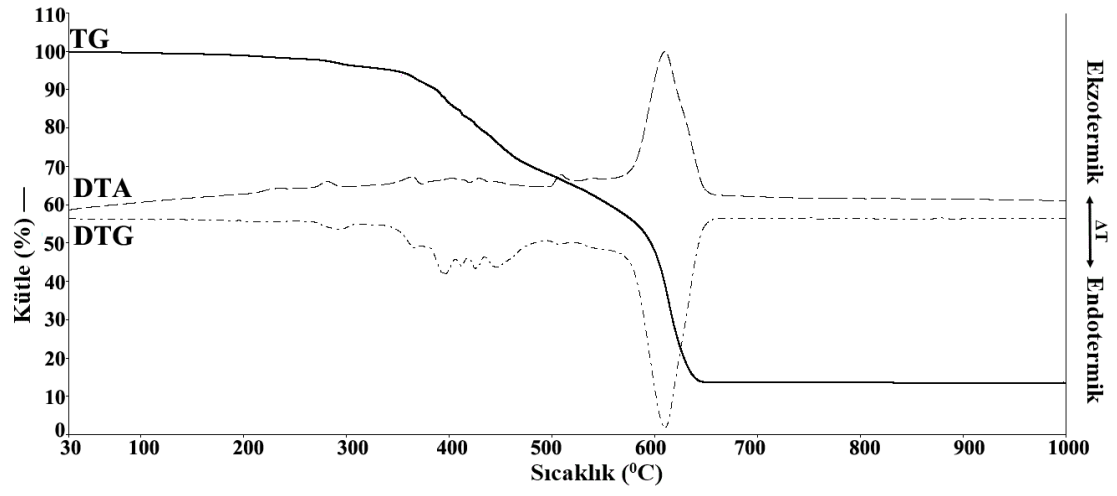
Şekil 4.25. SS2 kompleksinin termogramı



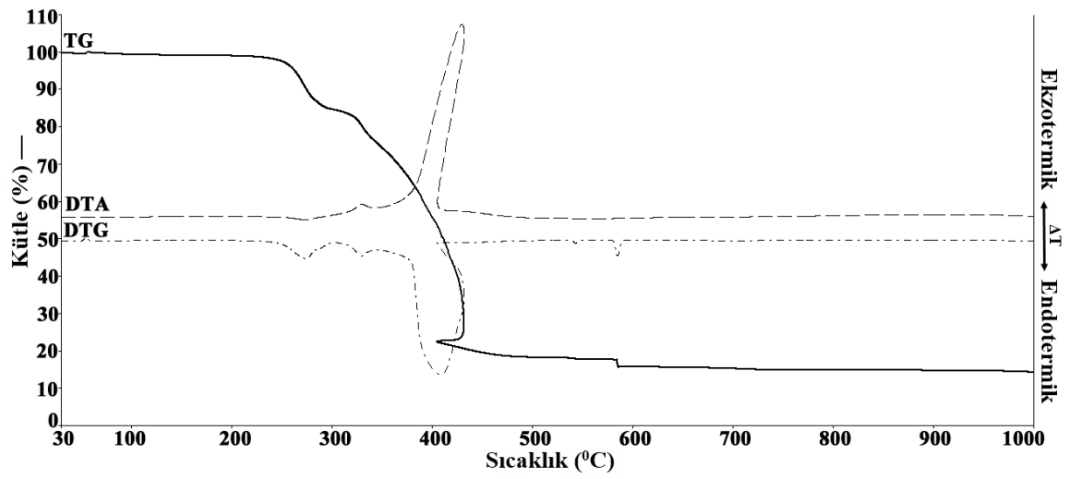
Şekil 4.26. SS3 kompleksinin termogramı



Şekil 4.27. SS4 kompleksinin termogramı



Şekil 4.28. SS5 kompleksinin termogramı



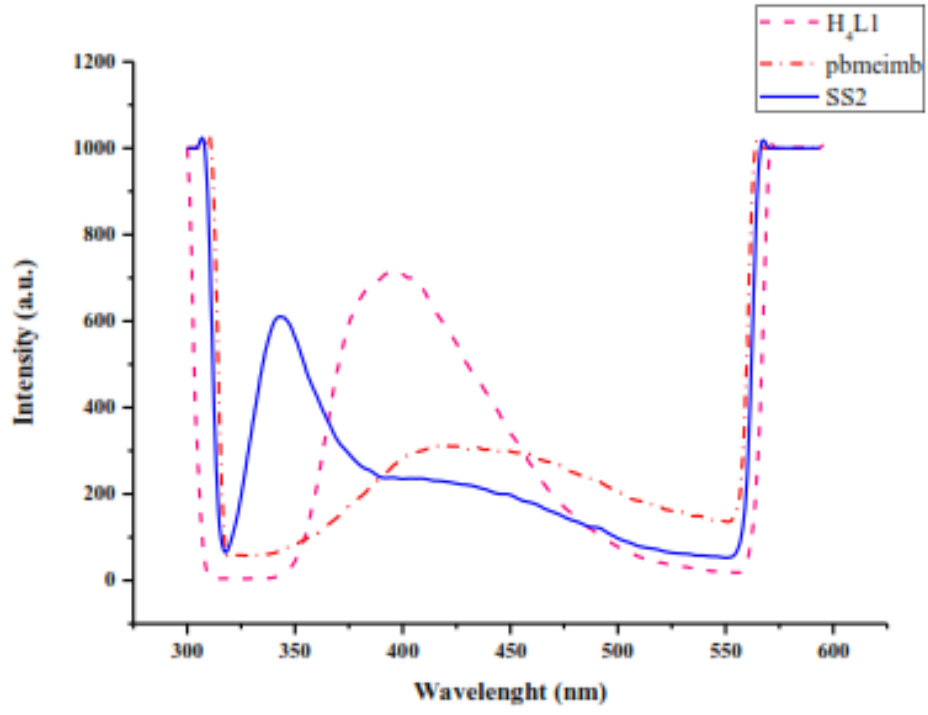
Şekil 4.29. SS6 kompleksinin termogramı

4.6. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

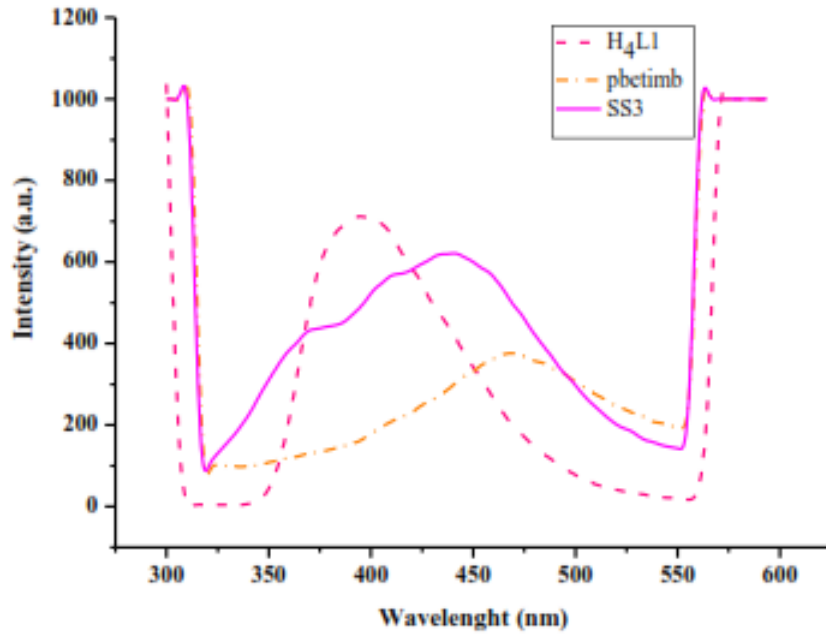
5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ve elde edilen komplekslerin katı halde ve oda sıcaklığında lüminesans özellikleri incelenmiştir. H₄L1 ve H₄L2 ligandları ve tüm komplekslerin emisyon spektrumları emisyon monokromatörü aralık genişliği 5 nm'ye ve uyarma monokromatörü aralık genişliği 15 nm ayarlanarak kaydedilmiştir. H₄L1, H₄L2 ligandları ve komplekslerinin emisyon spektrumları Şekil 4.30-4.33.'de, H₄L1, H₄L2 ve komplekslere ait uyarma ve maksimum emisyon dalga boyları Çizelge 4.11.'de verilmiştir. H₄L1 ve H₄L2 ligandları 290 nm'de uyarıldığında 350 ve 427 nm'de emisyon yapmaktadır. Gözlenen emisyon bantlarının H₄L1 ve H₄L2 ligandlarındaki $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. H₄L1 ana ligandına sahip kompleksler 290 nm'de uyarılmış ve ortalama 404 nm civarında emisyon yapmışlardır. H₄L2 ana ligandına sahip kompleksler 290 nm'de uyarılmış ve ortalama 352 nm civarında emisyon yapmışlardır. Serbest H₄L1 ve H₄L2 ligandları ile komplekslere ait emisyon spektrumları karşılaştırıldığında kompleks oluşumu sonrası emisyonlarının maviye kaydığı (hipsokromik etki) belirlenmiştir. Komplekslere ait emisyonların, metalden liganda yük transfer (MLCT) ve/veya ligandtan metale yük transfer (LMCT) geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.11. Komplekslerin Eksitasyon ve Emisyon Dalga boyları

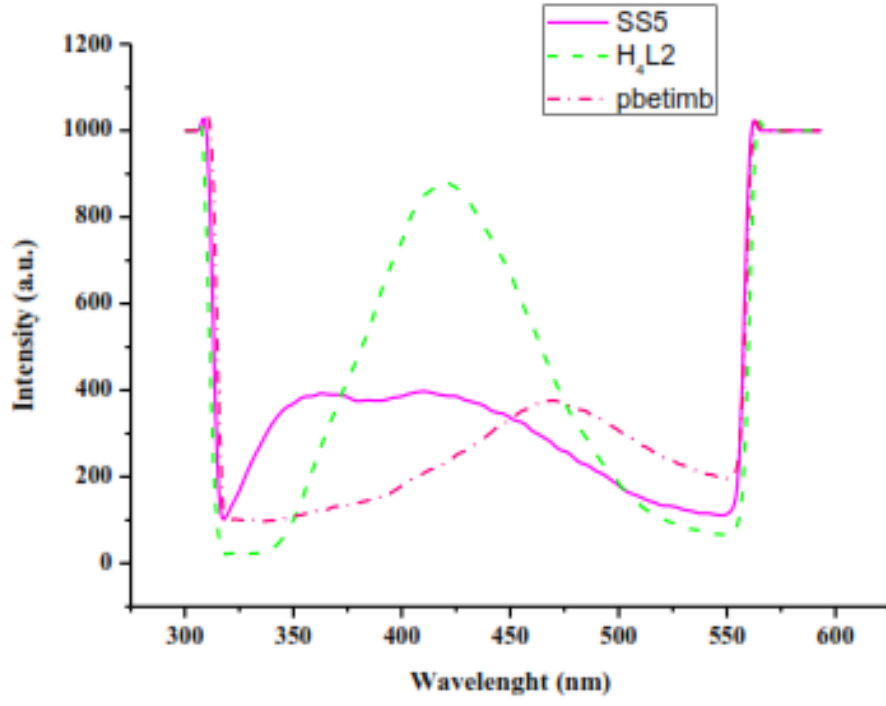
Ligantlar/Kompleksler	$\lambda_{\text{eks.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.}}$ (nm)
H₄L1	290	395
H₄L2	290	418
SS2	290	343
SS3	290	466
SS5	290	360
SS6	290	344



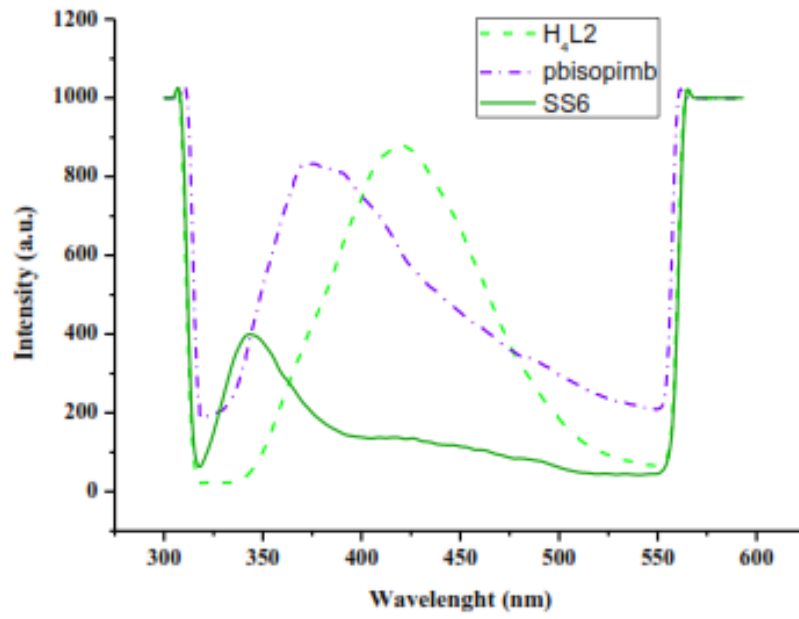
Şekil 4.30. SS2 numaralı kompleksin emisyon spektrumları



Şekil 4.31. SS3 numaralı kompleksin emisyon spektrumları



Şekil 4.32. SS5 numaralı kompleksin emisyon spektrumları



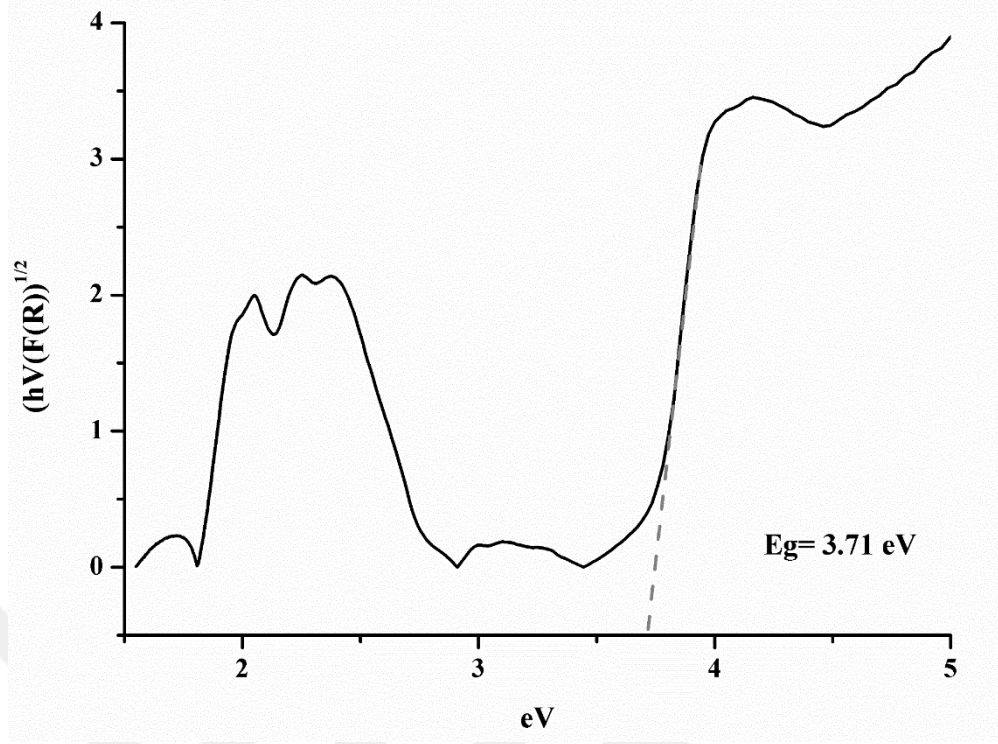
Şekil 4.33. SS6 numaralı kompleksin emisyon spektrumları

4.7. Optik Özellik Çalışmaları

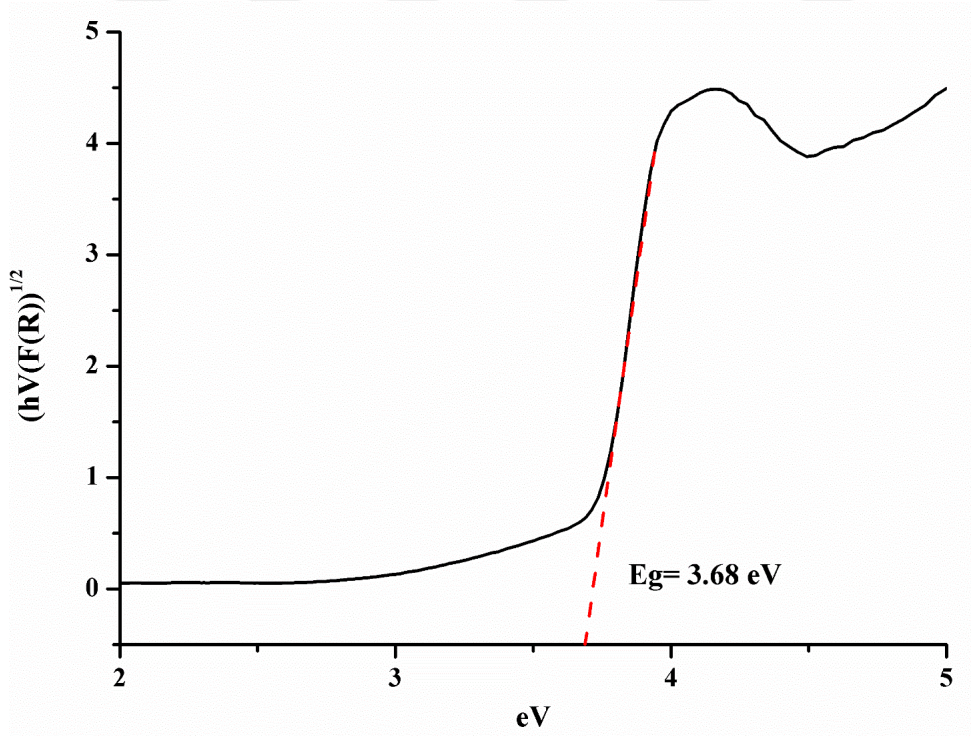
Tez kapsamında sentezlenen komplekslerinin yarı iletkenlik özelliklerini ve optik absorpsiyon özelliklerini belirlemek için UV–Vis dağınık yansıma spektrumları elde edildi (referans madde; BaSO₄). Oda sıcaklığında ve katı halde elde edilen verilere göre, elde edilen komplekslerin Kubelka-Munk eğrileri ve hesaplanan optik band aralıkları (E_g) değerleri sırasıyla Şekil 4.34.-4.39. aralığında ve Çizelge 4.12.’ de verilmiştir. Kubelka-Munk fonksiyonları ((F(R) = (1-R)² /2R)) teorisi kullanılarak yansıma spekturumundaki veriler ile E_g değerlerini belirlemek için absorpsiyon değerlerine dönüştürülür. Ölçümler sonucu veriler kullanılarak, komplekslerin yarı iletken özellikleri optik band aralıkları (E_g) hesaplanarak belirlenmiştir. E_g değerleri, foton enerjisine (eV) karşılık $h\nu(F(R))^{1/2} (F(R);$ Kubelka-Munk fonksiyonu) absorpsiyon eğrileri oluşturulması sonucu doğrusal kısımların ekstrapolasyon ile x eksenini kestiği noktadan belirlenmiştir (Arıcı,2018). **SS1-SS6** kompleksleri için bulunan değerler sırasıyla 3,71; 3,68; 3,59; 3, 65; 3,57 ve 3,70 eV’dir. Çizelge 4.12. incelendiğinde tüm komplekslerin yarı iletkenlik özelliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.12. Komplekslerin Band Aralıkları (eV)

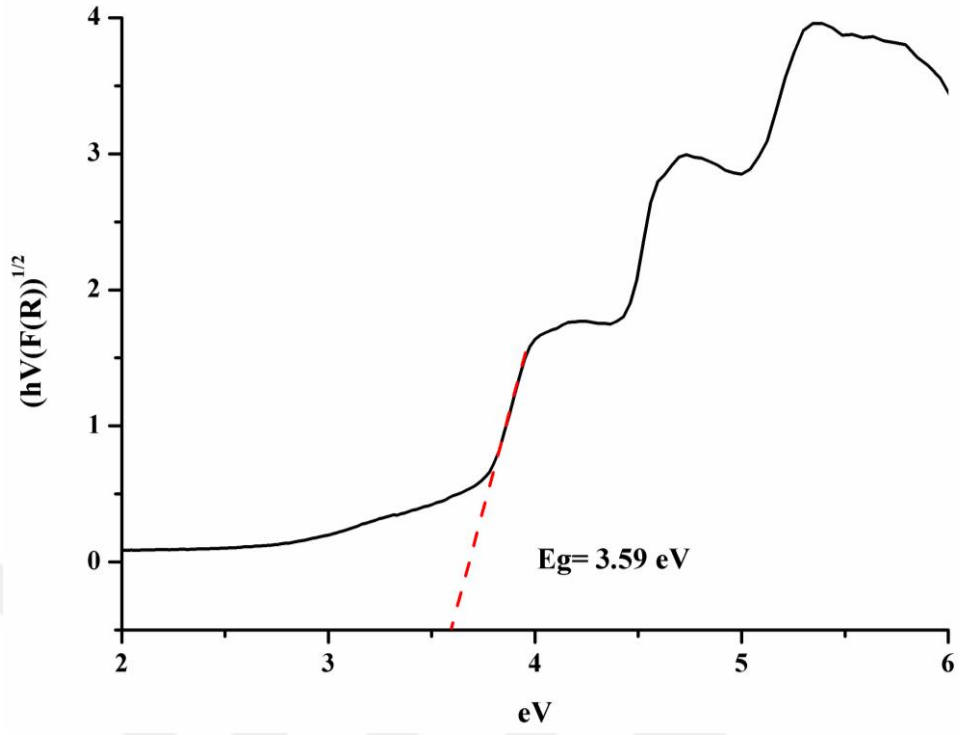
Kompleksler	Band Aralığı, eV
SS1	3,71
SS2	3,68
SS3	3,59
SS4	3,65
SS5	3,57
SS6	3,70



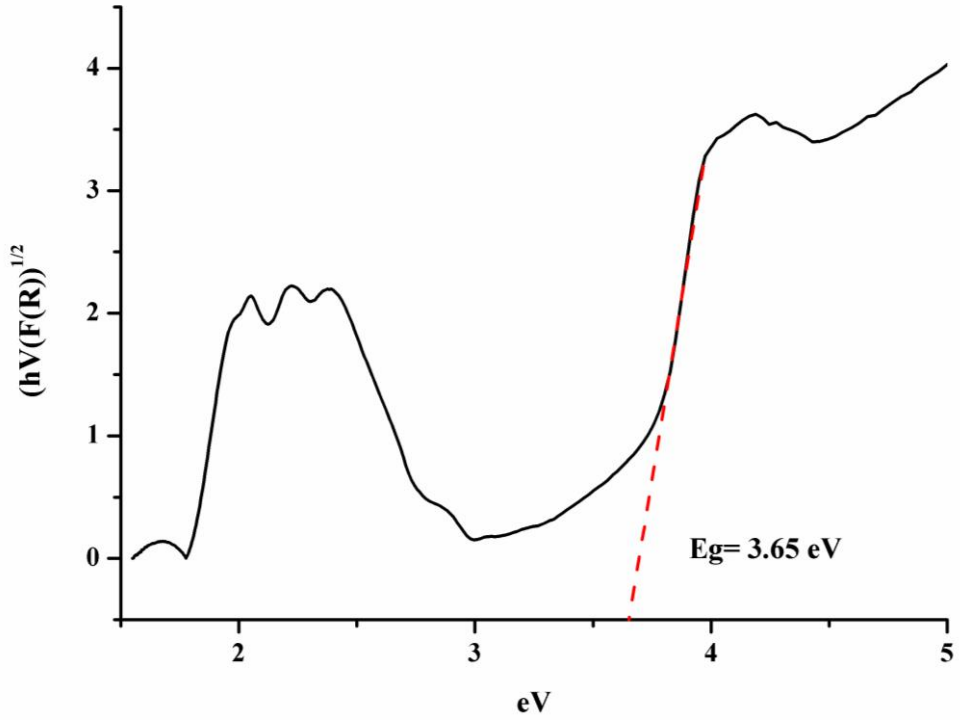
Şekil 4.34. SS1 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi



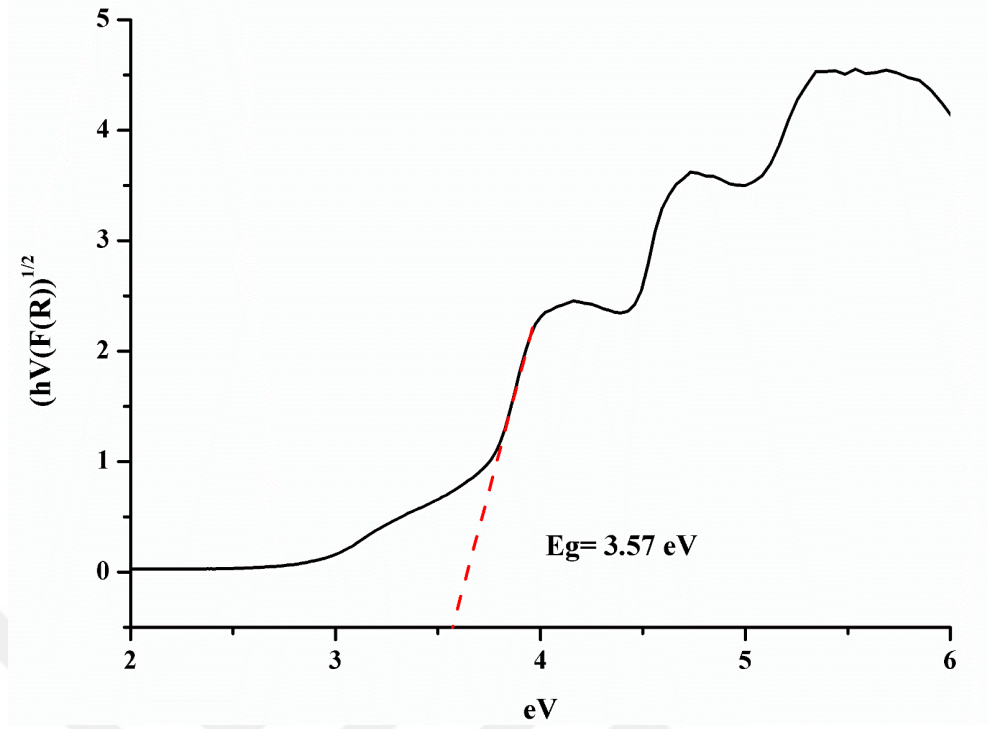
Şekil 4.35. SS2 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi



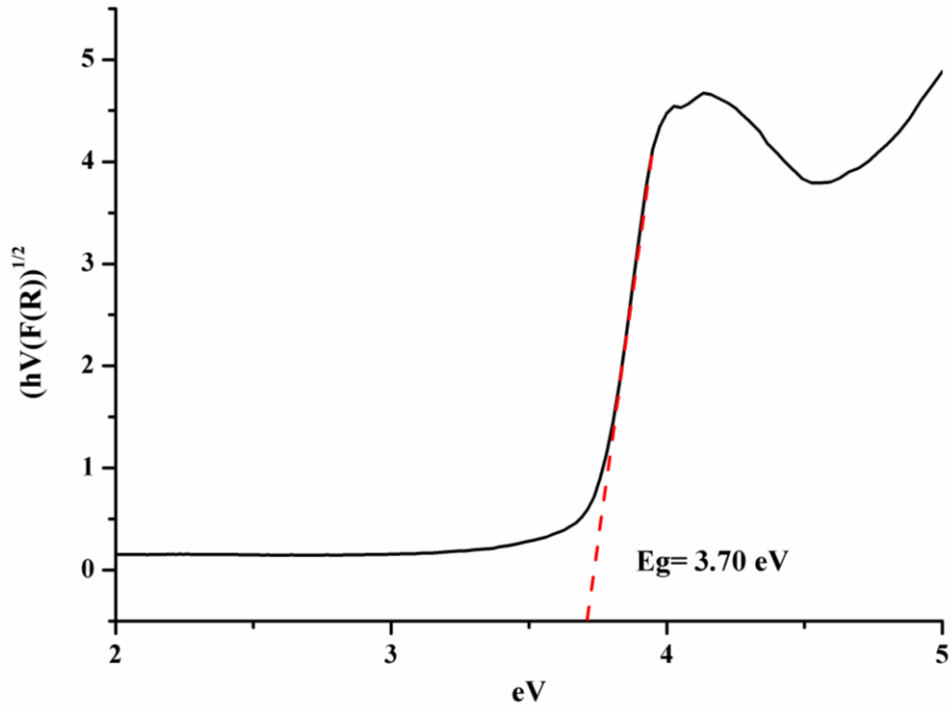
Şekil 4.36. SS3 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi



Şekil 4.37. SS4 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi



Şekil 4.38. SS5 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi



Şekil 4.39. SS6 numaralı kompleksin Kubelka Munk eğrisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında bütan ve büten iskeletli 5,5'-(bütan-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ve 5,5'-(2-büten-1,4-diilbis(oksi))dibenzen-1,3-dikarboksilik asit ve nötral ligant olarak 3 adet sübstitüye bis(imidazol) türevi kullanılmıştır. Üç boyutlu 6 farklı koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. 1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbetimb**) nötral ligandı kullanılarak $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS1**), $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS3**), $[\text{Co}_2(\mu_4\text{-L}_2)(\mu\text{-pbetimb})_2]_n$ (**SS4**), $\{[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_2)(\mu\text{-pbetimb})(\text{DEF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**SS5**), 1,4-bis((2-metil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbmeimb**) kullanılarak $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_1)(\mu\text{-pbmeimb})_2]_n$ (**SS2**) ve 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbisopimb**) nötral ligandı kullanılarak $[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-L}_2)(\mu\text{-pbisopimb})(\text{DMF})_2]_n$ (**SS6**) adlı 6 adet koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Kompleksler solvotermal yöntemle 80-100°C aralığında sentezlenmiştir. **SS1-SS6** koordinasyon polimerlerinin yapıları fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), elementel analiz ve Tek Kristal X-Işını Kırınım (SCXRD) yöntemiyle aydınlatılmıştır.

Komplekslerin FT-IR Spektrumları H₄L₁ ve H₄L₂ ligandlarının spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimlerindeki kaymalar doğrultusunda metal iyonuna bağlanma şekli hakkında bilgi vermiştir.

Komplekslerin kristal yapısında taşıdığı su ve çözücü molekülleri eşzamanlı termal analiz yöntemleri yardımıyla belirlenmiş ve son bozunma ürünü olan metal oksitlerin teorik ve deneysel yüzdeleri hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm teorik ve deneysel sonuçların uyumlu olduğu saptanmıştır. Genellikle ilk kütle kaybında kristal su molekülü veya akua ligandı yapıdan ayrılırken diğerlerinde, ana ligandlar ve nötral ligandlar yapıdan ayrılmıştır.

Tek kristal X-ışınları analiz sonuçlarına göre **SS1-SS6** komplekslerinin üç boyutlu olduğu gözlemlenmiştir. Koordinasyon polimerlerinin X-ışını kırınım analizlerine göre **SS5**'in ortorombik, diğer komplekslerin ise monoklinik kristal sistemine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin topolojik analizlerine göre **SS1**, **SS2**, **SS3** ve **SS4** kompleksleri tek 3D yapı $\{8^6\}$ nokta sembolü ile yeni bir topoloji sergilemiştir. **SS5** kompleksi bbf/Pmna topolojisi, **SS6** ise gwg topolojisi sergilemiştir. **SS5** ve **SS6** komplekslerinde üç kat iç içe geçmiş $3D+3D+3D=3D$ yapı tespit edilmiştir.

Tez çalışmaları kapsamında yapılan fotoluminesans çalışmalarına göre koordinasyon polimerlerinin H₄L1 ve H₄L2 ana ligandlarına göre daha yüksek dalgaboyunda emisyon yaptığı gözlemlenmiştir. Bu emisyonların metalden liganda yük transferi ya da ligandtan metale yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tez çalışmaları kapsamında elde edilen koordinasyon polimerlerinin yarı iletkenlik ve optik adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için katı hal UV.-Vis dağınık yansıma spektrumları kaydedilerek koordinasyon polimerlerinin iletkenlik özellikleri ölçülmüştür ve yarı iletken özellik gösterebilecekleri tespit edilmiştir.

TEZ KAPSAMINDA YAPILAN AKADEMİK ÇALIŞMALAR

- Tez kapsamında 8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresinde poster sunumu yapılmıştır.
Şeyma Suluyer, Mürsel Arıcı, Hakan Erer, Okan Zafer Yeşilel
8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02-05 Eylül 2021, PS-026
- Tez kapsamında 7.Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresinde (ICAR) sözlü sunum yapılmıştır.
Şeyma Suluyer, Sevde Demir, Mürsel Arıcı, Hakan Erer, Okan Zafer Yeşilel
7. Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresinde (ICAR), 24-26 Ocak 2022
- Tez kapsamında 5.Uluslararası Avrasya Kongresinde (EURASIAN) sözlü sunum yapılmıştır.
5. Uluslararası Avrasya Kongresinde (EURASIAN), 23-25 Kasım 2022, ID-746
Şeyma Suluyer, Hakan Erer

YAPILMASI PLANLANAN ÇALIŞMALAR

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde ligandların yapıya katkısı önemlidir. Bu tez kapsamında kullanılan H₄L1 ve H₄L2 ligandlarına ilave olarak etan, propan, pentan, hekzan gibi farklı alifatik gruplarla birlikte yeni köprü ligandlar sentezlenebilir. Tezde ek olarak sübstitüye bis(imidazol) türevi nötral ligandlar da kullanılmıştır. Bis(imidazol) türevi ligandlarında üzerinde değişiklik yapılarak yeni yapılar sentezlenebilir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde pH, sıcaklık, derişim, zaman, anyonik ve nötral ligandların oranı çok önemlidir. Bu parametreler değıştirilerek yeni koordinasyon polimerleri elde edilebilir.

Yeni kompleksler sentezlenerek sensör, boya adsorpsiyonu ve yüksek gözenekliliğe sahip malzemelerle gaz adsorpsiyonu çalışılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arici, M., 2018, Hydrothermal synthesis and characterization of one dimensional (1D) 5-nitroisophthalate Cu(II) and Cd(II)-coordination polymers. Sakarya University Journal of Science.22, 870-879.
- Arici, M., Dikilitas, Y. C., Erer, H. and Yesilel, O. Z., 2020, Cobalt(II) and zinc(II)-coordination polymers constructed from ether-linked tetracarboxylic acid and isomeric bis(imidazole) linkers: luminescence-based Fe(m) detection in aqueous media, Crystengcomm, 22 (35), 5776-5785.
- Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., vd., 2013, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013), Pure and Applied Chemistry, 85(8), 1715-1724.
- Blatov, V.A., Shevchenko, A.P., Proserpio, D.M., 2014, Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro, Crystal Growth and Design, 14, 3576-3586.
- Chu, Z. T., Li, R. Y., Zhou, C. C.,vd., 2021, Two acidic coordination polymers containing uncoordinated carboxyl groups: Syntheses, crystal structures and proton conductivities in Nafion composite membranes, Journal of Solid State Chemistry, 295.
- Ciftci, E., Erer, H., Arici, M. and Yesilel, O. Z., 2021, Cobalt(II), Zinc(II) and Cadmium(II) Coordination Polymers Assembled by Flexible 5,5'-(But-2-ene-1,4-diylbis(oxy))diisophthalic Acid and 1,2-Bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene Ligands, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 31 (6), 2436-2444.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ciftci, E., Erer, H., Arici, M., Arici Alp T. and Yesilel, O. Z., 2022, Synthesis, characterization and dye adsorption properties of a 3-fold interpenetrated cobalt(II)-metal organic framework based on (E)-5,5'-(but-2-ene-1,4-diylbis(oxy))diisophthalate and 1,4-bis(imidazole-1-yl)butane ligands, Journal of Solid State Chemistry, 311.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A., Puschmann, H., 2009, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, J. Appl. Crystallogr., 42, 339-341.
- Fang, K., He, X., Shao, M. and Li, M. X., 2016, Solvent-regulated assemblies of four Zn(II) coordination polymers constructed by flexible tetracarboxylates and pyridyl ligands, Journal of Molecular Structure, 1118, 233-240.
- He, X., Lu, X. P., Ju, Z. F., vd., 2013, Syntheses, structures, and photoluminescent properties of ten metal-organic frameworks constructed by a flexible tetracarboxylate ligand, Crystengcomm, 15 (14), 2731-2744.
- Kan, W. Q., Kan, Y. H., Hu, H. Y., vd., 2014, Syntheses, Structures and Optical Band Gaps of Two Coordination Polymers with 2D -> 3D Polythreaded and Interdigitated Structures, Journal of Chemical Crystallography, 44 (10), 527-533.
- Kan, W. Q., Ma, J. F., Liu, B. and Yang, J., 2012, A series of coordination polymers based on 5,5'-(ethane-1,2-diyl)-bis(oxy)diisophthalic acid and structurally related N-donor ligands: syntheses, structures and properties, Crystengcomm, 14 (1), 286-299.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karmakar, A. and Goldberg, I., 2011, Coordination polymers of flexible tetracarboxylic acids with metal ions. II. Supramolecular assemblies of 5,5 '-methylene- and 5,5 '-(ethane-1,2-diyl)-bis(oxy)diisophthalic acid ligands with d-transition metals, *Crystengcomm*, 13 (1), 350-366.
- Li, R. Y., Liu, H. T., Zhou, C. C., vd., 2020, Ligand substitution induced single-crystal-to-single-crystal transformations in two Ni(ii) coordination compounds displaying consequential changes in proton conductivity, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7 (9), 1880-1891.
- Liu, H. T., Li, R. Y., Lu, J., vd., 2020, Proton conduction studies on four porous and nonporous coordination polymers with different acidities and water uptake, *Crystengcomm*, 22 (41), 6935-6946.
- Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., vd., 2006, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- Meng, L., Zhao L., Zhao L. and Xin L., 2019, Synthesis, characterization and electrochemical properties of two metal cobalt complexes constructed by tetradentate carboxylic, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 425-430.
- Sheldrick, G., 2015, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 71, 3-8.
- Yang, L., Powell, D.R., Houser, R.P., 2007, Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 , *Dalton Transactions*, 955-964.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhai, V. Liuqin G., Mengjie, S. Yanan M., Wenkai C.,Yulan C., 2022, Metal-induced different structures and properties of two coordination polymers based on a semi-flexible carboxylic ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, 147.

