

Fenilendiasetat Türevleri ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin
Sentezi, Yapılarının ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması

Güneş Günay Sezer

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık 2015

The Synthesis of Zinc(II) and Cadmium(II)-Coordination Polymers with
Phenylenediacetate Derivatives, the Investigation of Their Structures and Gas Adsorption
Properties

Güneş Günay Sezer

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

December 2015

Fenilendiasetat Türevleri ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin
Sentezi, Yapılarının ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması

Güneş Günay Sezer

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

Danışman: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

"Bu Tez TÜBİTAK-BİDEB 2211-Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs
Programı tarafından 1649B031402373 ve ESOGÜ tarafından 201519029 numaralı projeler
çerçevesinde desteklenmiştir"

Aralık 2015

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Güneş Günay Sezer'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Fenilendiasetat Türevleri ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye: Prof. Dr. Murat TAŞ

Üye: Prof. Dr. Sibel TUNALI AKAR

Üye: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Üye: Doç. Dr. Filiz YILMAZ

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL danışmanlığında hazırlamış olduğum “Fenilendiasetat Türevleri ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması ” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 01/12/2015

Güneş GÜNAY SEZER

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, anyonik ligant olarak yapısında aromatik, alifatik ve karboksilik asit grupları bulunduran fenilendiasetik asit türevleri (o/m/p-H₂pda), nötral ligant olarak bis(imidazol) ve bis(piridin) türevi ligandlar kullanılarak, Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile hidro(solvo)termal sentez yöntemiyle 17 adet yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiştir.

Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek ve toz kristal yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin termal ve fotoluminesans özellikleri incelenmiş ve hidrojen adsorplama performansları araştırılmıştır. Ayrıca komplekslerden biri mikrodalga sentez yöntemiyle de sentezlenmiş ve her iki kompleksin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen komplekslerin saflıklarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz çalışmaları yapılmış ve elde edilen desenlerin, kristal verilerinden elde edilen X-ışınları desenleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. X-ışınları tek kristal analiz sonuçlarına göre 13 kompleksin iki boyutlu (2D), üç kompleksin üç boyutlu (3D) ve bir kompleksin ise iki boyutlu tabakaların iç içe geçmesiyle oluşmuş üç boyutlu (2D+2D → 3D) olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin topolojik özelliklerini belirlemek için TOPOSPro programı kullanılmıştır. Kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen termik analiz çalışmalarında, ilk basamakta su moleküllerinin ve takip eden basamaklarda ise sırasıyla nötral ligandların uzaklaştığı ve pda ligandının bozunduğu gözlenmiştir. Son ekzotermik basamakta ise kalan organik kısmın tamamen yandığı ve bozunma ürününün ZnO veya CdO olduğu belirlenmiştir. Fotoluminesans spektroskopisi çalışmalarına göre komplekslerin emisyon bantlarının, serbest H₂pda ile kıyaslandığında kırmızıya veya maviye kaydığı belirlenmiştir. Büyük Kanonik Monte Karlo (GCMC) simülasyon yöntemiyle 298 K'de, 100 bar basınçta yapılan çalışmada en yüksek hidrojen adsorplama miktarının 4,43 mg/g olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fenilendiasetat kompleksleri, bis(imidazol) kompleksleri, bis(piridin) kompleksleri, çinko(II) kompleksleri, kadmiyum(II) kompleksleri, hidrotermal sentez, koordinasyon polimerleri, hidrojen depolama.

SUMMARY

In this study, 17 new coordination polymers have been synthesized by using phenylenediacetic acid derivatives which possess aromatic, aliphatic and carboxylic acid groups as an anionic ligand and bis(imidazol) and bis(pyridine) derivatives as a neutral ligand with Zn(II) and Cd(II) ions via hydro(solvo)thermal synthesis.

The structures of complexes were characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal and X-ray powder diffraction analyses. The thermal and photoluminescence properties of the complexes were examined and hydrogen absorption performances were investigated. In addition, one of the complexes was synthesized by microwave synthesis method, and surface characteristics of both complexes were analyzed by a scanning electron microscope. X-ray powder diffraction was used to identify the purity of the complexes obtained, and the patterns were found to be compatible with the X-ray powder patterns of the crystal data. According to the results of X-ray single-crystal analysis, 13 complexes were found to be two-dimensional (2D), three of the complexes were three-dimensional (3D), and one of the complexes was found to be 3D which was formed with two 2D interpenetrated layers. TOPOSPro program was used to determine the topological properties of complexes. In thermal analysis performed in a dry air atmosphere, it was observed that at the first stage the water molecules removed and at the following stages neutral ligands removed and PDA ligand decomposed respectively. In the last exothermic stage, it was determined that remaining organic ligands completely burned and the final decomposition products of complexes were identified as ZnO and CdO. Photoluminescence spectroscopy studies showed that the emission bands of complexes shifted to red or blue when compared to those of free H₂pda. It was found that the highest amount of hydrogen adsorption was 4.43 mg/g in the study carried out at the pressure of 100 bar and 298 K with Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation method.

Keywords: Phenylenediacetate complexes, bis(imidazole) complexes, bis(pyridine) complexes, zinc(II) complexes, cadmium(II) complexes, hydrothermal synthesis, coordination polymers, hydrogen storage.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, insani ve ahlaki değerleriyle örnek olan ve tezimin her aşamasında göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüsünden dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Destekleriyle her zaman yanımda olan değerli hocam Araş. Gör. Dr. Hakan ERER ve çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Fatih SEMERCİ, Araş. Gör. Mürsel ARICI'ya teşekkür ederim.

Tez izleme jürisinde bulunan Sayın Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a ve Sayın Doç. Dr. Filiz YILMAZ'a öneri ve yorumlarıyla katkıda buldukları için teşekkür ederim.

Komplekslerin hidrojen adsorplama performanslarının teorik olarak araştırılmasında katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Seda KESKİN'e, komplekslerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında katkıda bulunan Sayın Uzman Dr. Onur ŞAHİN'e, IR spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKCÜOĞLU, Dr. Elvan SAYIN ve Kansu GÖR'e teşekkür ediyorum.

Doktora çalışmalarım boyunca verdiği izinlerle beni destekleyen Sayın Doç. Dr. İbrahim TÜMEN'e ve Bartın Üniversitesindeki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum. Akademik çalışmalarımda desteğini esirgemeyen değerli hocam Öğr. Gör. Ece Selva KÜÇÜKOĞLU'na teşekkür ederim.

Tüm gayretim menzili mutluluğu olan, başarıyı, azmimi, öğrendiğim her kıymetli bilgiyi borçlu olduğum; yokluğuna, özlemine rağmen benden bir ömür tebessüm ve çalışkan olma sözü alan başarılarımın gizli kahramanı ışığım kıymetli babam Hakkı GÜNAY'a sonsuz teşekkürler.

Zor anlarımda bulduğu pratik çözümlerle beni rahatlatan, her türlü sıkıntı ve sevincimi paylaştığım, her konuda desteğini gördüğüm ve tezimin her aşamasında yardımcı olan değerli eşim Serkan SEZER'e verdiği destek, gösterdiği sabır ve sevgi için teşekkür ederim.

Bu doktora tez projesinin gelişim sürecinde her zaman yoğun destek aldığım, ancak yeterli ilgi ve zamanı ayıramama rağmen hiçbir serzenişte bulunmayan kıymetli annem Zehra GÜNAY başta olmak üzere aileme, anlayışları ve verdikleri destek için eşimin ailesine, ilgi ve destekleri ile güç verdikleri ve bana inanıp güvendikleri için tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tezime maddi destek sağlayan, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (201519029 numaralı bilimsel araştırma projesi) ve TÜBİTAK-BİDEB'e (1649B031402373 numaralı 2211-Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı) teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	6
2.1. Fenilendiasetik Asit.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM	20
3.1. Materyal.....	20
3.2. Yöntem	20
3.3. Sentez	21
3.3.1. Yarı esnek bis(imidazol) türevi 1,2-, 1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandlarının sentezi	23
3.3.2. Esnek olmayan bis(imidazol) türevi 1,4-bis(imidazol-1-il)benzen'in sentezi	23
3.3.3. Esnek olmayan bis(piridin) türevi 4,4'-azobispiridin'in sentezi	24
3.3.4. Komplekslerin sentezi (1-17).....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Elementel Analiz	27
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	27
4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	41
4.4. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmaları.....	87
4.5. Termik Analiz Çalışmaları.....	97
4.6. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları	105
4.7. Moleküler Simülasyon ile Hidrojen ve Metan Adsorbsiyon Çalışmaları.....	109
4.8. Mikrodalga ve Hidro(Solvo)Termal Yöntemle ile Elde Edilen Komplekslerin SEM Görüntüleri	118
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	120

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1. Sonuçlar	120
5.2. Öneriler	124
KAYNAKLAR DİZİNİ	125
ÖZGEÇMİŞ	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. MOF sentezi ve MOF'ların uygulama alanları	1
1.2. Gözenekli malzemeler ve yüzey alanları.....	2
1.3. Yaygın olarak bilinen bazı MOF yapıları.....	4
2.1. o/m/p-pda ligandlarının açık yapıları	6
2.2. pda ligandlarının bağlanma biçimleri.....	7
2.3. (a) Kompleksin dört tabakalı iç içe geçmiş yapısı ve (b) fotoluminesans spektrumu	9
2.4. İzomerik fenilendiasetik ve bis(piridin) türevi ligandlardan elde edilen farklı yapısal özelliklere sahip koordinasyon polimerleri	10
2.5. (a) $\{[Zn(opda)(dpetan)] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin üç boyutlu gözenekli yapısı (b) Kompleksteki 1D su kümesi	11
2.6. Anyonik ve nötral ligandların konformasyon üzerine etkisi	12
2.7. $[Zn(ppda)(obix)]$ 'in kristal yapısı.....	13
2.8. (a) $[Cd(opda)(pbix)]_n$, (b) $[Cd(mpda)(pbix)]_n$ kompleksinin 2D yapısı (c) $[Cd(ppda)(pbix)]_n$ kompleksinin iç içe geçmiş 3D yapısı	14
2.9. (a) Kompleksin bir boyutlu yapısı ve (b) iki boyutlu supramoleküler yapısı.....	15
2.10. (a) Kompleksin molekül yapısı ve (b) tüp biçimli 1D yapısı	16
2.11. (a) Kompleksin bir boyutlu çift zincirli yapısı ve (b) iki boyutlu yapısı.....	17
2.12. (a) $\{[Cd_2(mpda)_2(dib)_2] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksinin 2D ve (b) 3D yapısı.....	17
3.1. 1,2-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandının sentez şeması.....	23
3.2. Esnek olmayan bis(imidazol) türevi ligandın sentez şeması	23
3.3. Yarı esnek bis(piridin) türevi ligandların sentez şeması	24
4.1. Fenilendiasetik asit izomerlerinin IR spektrumu.....	29
4.2. $\{[Zn(\mu-opda)(\mu-dpetan)] \cdot 2H_2O\}_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu	31
4.3. $[Zn(\mu_3-opda)(\mu-dib)_{0,5}]_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu	33
4.4. $[Zn_2(\mu_4-opda)_2(\mu-abpy)]_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu.....	33
4.5. $\{[Zn(\mu-opda)(\mu-mbix)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu.....	34
4.6. $\{[Zn(\mu-mpda)(\mu-obix)] \cdot H_2O\}_n$ (5) kompleksinin IR spektrumu.....	34
4.7. $\{[Zn(\mu-mpda)(\mu-mbix)]_n \cdot 2H_2O\}_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu	35
4.8. $\{[Zn(\mu-mpda)(\mu-pbix)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (7) kompleksinin IR spektrumu	35
4.9. $[Zn(\mu_3-ppda)(\mu-dpetan)]_n$ (8) kompleksinin IR spektrumu.....	36
4.10. $\{[Zn(\mu-ppda)(\mu-mbix)] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (9) kompleksinin IR spektrumu	36
4.11. $[Cd(\mu_3-mpda)(\mu-dpetan)]_n$ (10) kompleksinin IR spektrumu	37
4.12. $[Cd(\mu_3-mpda)(\mu-bipy)]_n$ (11) kompleksinin IR spektrumu	37
4.13. $[Cd(\mu_3-ppda)(\mu-dpetan)]_n$ (12) kompleksinin IR spektrumu	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. {[Cd(μ -mpda)(μ -obix)] \cdot H ₂ O} _n (13) kompleksinin IR spektrumu	38
4.15. {[Cd(μ -mpda)(μ -obix) _{1,5}] \cdot H ₂ O} _n (14) kompleksinin IR spektrumu	39
4.16. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ -obix)] _n (15) kompleksinin IR spektrumu	39
4.17. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ -mbix)] _n (16) kompleksinin IR spektrumu	40
4.18. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ -pbix)] _n (17) kompleksinin IR spektrumu	40
4.19. (a) Kompleks 1'in kristal yapısı, (b) 2D dalgali tabaka yapısı.....	46
4.20. 1 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı ve su molekülleri ile doldurulmuş boşluklar (kırmızı küreler su moleküllerini göstermektedir).....	47
4.21. (a) R(4) tipi su kümesi ve (b) 2D tabakalar ile su kümeleri arasındaki hidrojen bağ etkileşimi	47
4.22. S _q l topolojisine sahip 1 kompleksinin şematik gösterimi	48
4.23. Kompleks 2'nin kristal yapısı	49
4.24. 2 kompleksinin (a) 1D, (b) 2D yapısı ve (c) S _q l topolojisine sahip şematik gösterimi.....	50
4.25. Kompleks 3'ün kristal yapısı.....	51
4.26. 3 kompleksinin (a) 1D ve (b) 2D yapısı.....	52
4.27. 3 kompleksinin 3D yapısı.....	53
4.28. 3 kompleksinin şematik gösterimi.....	53
4.29. {[Zn(μ -opda)(μ -mbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n (4) kompleksinin kristal yapısı	55
4.30. 4 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı.....	56
4.31. 4 kompleksinin şematik gösterimi.....	56
4.32. {[Zn(μ -mpda)(μ -obix)] \cdot H ₂ O} _n (5) kompleksinin kristal yapısı.....	57
4.33. 5 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı.....	58
4.34. 5 kompleksinin şematik gösterimi.....	58
4.35. {[Zn(μ -mpda)(μ -mbix)] \cdot 2H ₂ O} _n (6) kompleksinin kristal yapısı	60
4.36. 6 kompleksinin 2D yapısı.....	60
4.37. 2D topolojik yapıya sahip 6 kompleksinin şematik gösterimi	61
4.38. {[Zn(μ -mpda)(μ -pbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n (7) kompleksinin kristal yapısı	62
4.39. 7 kompleksinin 2D yapısı.....	63
4.40. 7 kompleksinin (a) 3D yapısı ve (b) Basitleştirilmiş dört katlı iç içe geçmiş yapısı.....	63
4.41. [Zn(μ ₃ -ppda)(μ -dpetan)] _n (8) kompleksinin kristal yapısı.....	65
4.42. 8 kompleksinin (a) 3D ve (b) basitleştirilmiş topolojik yapısı	65
4.43. {[Zn(μ -ppda)(μ -mbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n (9) kompleksinin kristal yapısı	66
4.44. 9 kompleksinin 2D yapısı.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.45. 9 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı.....	67
4.46. 9 kompleksinin basitleştirilmiş 2D topolojik yapısı.....	68
4.47. (a) 10 ve (b) 11 komplekslerinin kristal yapısı.....	69
4.48. (a) 10 ve (b) 11 komplekslerinin 1D zincirli yapısı	70
4.49. (a) 10 ve (b) 11 kompleksinin 2D yapısı.....	71
4.50. S _q l topolojisine sahip 10 ve 11 komplekslerinin şematik gösterimi	72
4.51. 12 kompleksinin (a) kristal yapısı ve (b) 2D yapısı	74
4.52. S _q l topolojisine sahip 12 kompleksinin şematik gösterimi	74
4.53. {[Cd(μ-mpda)(μ-obix)]·H ₂ O} _n (13) kompleksinin kristal yapısı	75
4.54. 13 kompleksinin 2D yapısı.....	76
4.55. 13 kompleksinin 3D yapısı.....	76
4.56. 13 kompleksinin basitleştirilmiş 2D+2D → 3D yapısı	77
4.57. {[Cd(μ-mpda)(μ-obix) _{1,5}]·H ₂ O} _n (14) kompleksinin kristal yapısı	78
4.58. 14 kompleksinin 2D yapısı.....	79
4.59. 14 kompleksinin basitleştirilmiş 2D yapısı	79
4.60. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ-obix)] _n (15) kompleksinin kristal yapısı	81
4.61. 15 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı.....	82
4.62. 15 ve 16 komplekslerinin basitleştirilmiş yapısı	83
4.63. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ-mbix)] _n (16) kompleksinin kristal yapısı	83
4.64. 16 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı.....	84
4.65. [Cd(μ ₃ -ppda)(μ-pbix)] _n (17) kompleksinin kristal yapısı	84
4.66. 17 kompleksinin 2D yapısı.....	85
4.67. 17 kompleksinin basitleştirilmiş yapısı	86
4.68. Simüle edilen ve sentezlenen 1 kompleksine ait XRPD spektrumları	87
4.69. Simüle edilen ve sentezlenen 2 kompleksine ait XRPD spektrumları	88
4.70. Simüle edilen ve sentezlenen 3 kompleksine ait XRPD spektrumları	88
4.71. Simüle edilen ve sentezlenen 4 kompleksine ait XRPD spektrumları	89
4.72. Simüle edilen ve sentezlenen 5 kompleksine ait XRPD spektrumları	89
4.73. Simüle edilen ve sentezlenen 6 kompleksine ait XRPD spektrumları	90
4.74. Simüle edilen ve sentezlenen 7 kompleksine ait XRPD spektrumları	90
4.75. Simüle edilen ve sentezlenen 8 kompleksine ait XRPD spektrumları	91
4.76. Simüle edilen ve sentezlenen 9 kompleksine ait XRPD spektrumları	91
4.77. Simüle edilen ve sentezlenen 10 kompleksine ait XRPD spektrumları	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.78. Simüle edilen ve sentezlenen 11 kompleksine ait XRPD spektrumları	92
4.79. Simüle edilen ve sentezlenen 12 kompleksine ait XRPD spektrumları	93
4.80. Simüle edilen ve sentezlenen 13 kompleksine ait XRPD spektrumları	93
4.81. Simüle edilen ve sentezlenen 14 kompleksine ait XRPD spektrumları	94
4.82. Simüle edilen ve sentezlenen 15 kompleksine ait XRPD spektrumları	94
4.83. Simüle edilen ve sentezlenen 16 kompleksine ait XRPD spektrumları	95
4.84. Simüle edilen ve sentezlenen 17 kompleksine ait XRPD spektrumları	95
4.85. Simüle edilen ve sentezlenen 1@MW kompleksine ait XRPD spektrumları	96
4.86. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	98
4.87. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	98
4.88. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	98
4.89. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	99
4.90. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	99
4.91. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	99
4.92. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	100
4.93. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	101
4.94. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	102
4.95. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	102
4.96. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	102
4.97. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	103
4.98. 13 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	103
4.99. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	103
4.100. H ₂ opda ligandı ve 1, 2, 4 komplekslerinin emisyon spektrumu	106
4.101. H ₂ mpda ligandı ve 5, 6 komplekslerinin emisyon spektrumu	106
4.102. H ₂ ppda ligandı ve 9 kompleksinin emisyon spektrumu	107
4.103. H ₂ mpda ligandı ve 10, 11 komplekslerinin emisyon spektrumu	107
4.104. H ₂ mpda ligandı ve 14 kompleksinin emisyon spektrumu	108
4.105. H ₂ ppda ligandı ve 16, 17 komplekslerinin emisyon spektrumu	108
4.106. Kompleks 2-4'ün 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi	109
4.107. Kompleks 3 ve 4'ün 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi	110
4.108. Kompleks 5-7'nin 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi	110
4.109. Kompleks 6'nın literatürde yaygın bilinen MOF'lar ile 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi	111

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.110. Kompleks 6'nın literatürde yaygın bilinen MOF'lar ile 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi	111
4.111. Kompleks 6 ve 7'nin 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi	112
4.112. Kompleks 8'in 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi	112
4.113. Kompleks 9'un 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.....	113
4.114. Kompleks 9'un 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	113
4.115. Kompleks 10 ve 11'in 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.....	114
4.116. Kompleks 11'in 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	114
4.117. Kompleks 13 ve 14'ün 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.....	115
4.118. Kompleks 13 ve 14'ün 298 K'de teorik CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	115
4.119. Kompleks 15'in 298 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi	116
4.120. 1 kompleksinin x50 büyütme yüzeyinin mikrografi	118
4.121. 1 kompleksinin x500 büyütme yüzeyinin mikrografi	119
4.122. 1@MW kompleksinin x50 büyütme yüzeyinin mikrografi	119
4.123. 1@MW kompleksinin x500 büyütme yüzeyinin mikrografi	119
5.1. Fenilendiasetik asit türevlerinin metal iyonlarına bağlanma biçimleri	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Literatürdeki o/m/ppda içeren bazı koordinasyon polimerleri ve özellikleri	8
3.1. Komplekslerin sentezinde kullanılan köprü ligandları ve özellikleri.....	22
3.2. Komplekslerin sentezinde kullanılan bileşenlerin miktarları ve reaksiyon şartları.....	26
4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları	28
4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri.....	32
4.3. 1-5 komplekslerinin kristal verileri	41
4.4. 6-9 komplekslerinin kristal verileri	42
4.5. 10-13 komplekslerinin kristal verileri	43
4.6. 14-17 komplekslerinin kristal verileri	44
4.7. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	48
4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	51
4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	54
4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	55
4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	59
4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	61
4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	62
4.14. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	64
4.15. 9 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	68
4.16. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	72
4.17. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	72
4.18. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	73
4.19. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	77
4.20. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	80
4.21. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	82
4.22. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	85
4.23. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	86
4.24. 1-15 komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar ...	104
4.25. o/m/p-H ₂ pda ve komplekslerin uyarma ve emisyon dalga boyları	105
4.26. Komplekslerin 298 K'de 30 ve 100 bar basınçta H ₂ adsorpsiyon miktarları	116
4.27. Komplekslerin 298 K'de 30 ve 100 bar basınçta CH ₄ adsorpsiyon miktarları	117

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

ν	Frekans
λ_{eks}	Uyarma dalga boyu
λ_{em}	Emisyon dalga boyu
τ	Geometri indeksi

Kısaltmalar

Açıklama

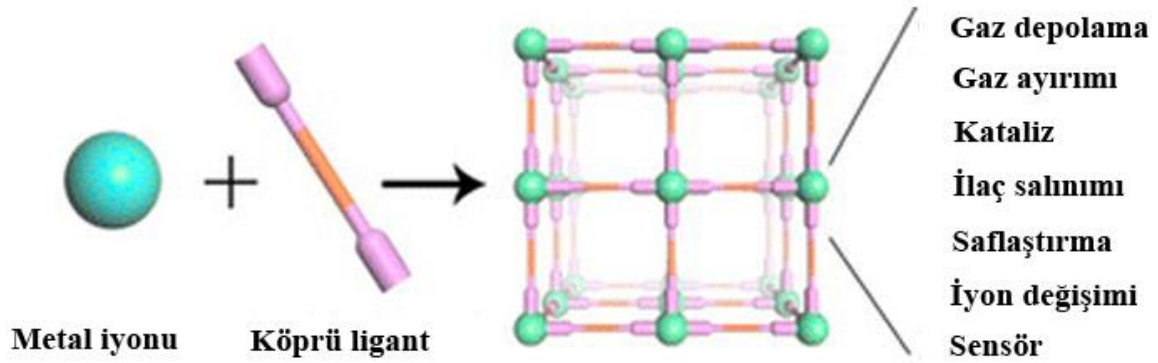
abpy	4,4'-azobispiridin
bdc	1,4-benzendikarboksilik asit
bipy	4,4'-bipiridin
dib	1,4-bis(1H-imidazol-1-il)benzen
dpetan	1,2-bis(4-piridil)etan
Den.	Deneysel
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
EtOH	Etanol
GCMC	Büyük Kanonik Monte Karlo
HKUST-1	Cu(II)-benzen-1,3,5-trikarboksilat
H ₂ opda	o-fenilendiasetik asit
H ₂ mpda	m-fenilendiasetik asit
H ₂ ppda	p-fenilendiasetik asit
IRMOF	Benzer ağ yapılı metal organik kafes
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MA	Molekül kütlesi
Maks.	Maksimum
mbix	m-bis((imidazol-1-il)metil)benzen

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MeOH	Metanol
MIL	Matériel Institut Lavoisier
MOF	Metal Organik Kafes
MOF-5	[Zn ₄ O(bdc) ₃] (bdc = tereftalat)
MOF-74	[Mg ₂ (dobdc)] (dobdc = 2,5-dihidroksitereftalat)
MW	Mikrodalga
obix	o-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
pbix	p-bis((imidazol-1-il)metil)benzen
SBU	İkincil yapı birimi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TA	Termik analiz
Teo.	Teorik
TG	Termogravimetri
XRPD	X-ışınları toz difraksiyonu
ZIF	Zeolit tipi imidazol kafes

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metal organik kafes yapılar (MOF) geçtiğimiz yirmi yıl içerisinde gelişen ve farklı topolojileri, geniş uygulama alanları ile klasik koordinasyon kimyasına farklı bir bakış açısı kazandıran yeni bileşikler sınıfıdır. Bu bileşikler Omar Yaghi ve ekibi tarafından sentezlenmiş ve ilk kez 1995 yılında MOF (metal organik framework) adıyla literatüre kazandırılmıştır (Yaghi ve Li, 1995). MOF'ların kalıcı gözeneğe ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle adsorban malzemeler olarak kullanılabileceği fikri üzerine gaz depolama, gaz ayırımı, sensör uygulamalarında çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.1) (Czaja vd., 2009; Horcajada vd., 2010; Li vd., 2009). Ayrıca yapısal ve işlevsel özelliklerini zenginleştirmeye ve geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma yürütülmektedir

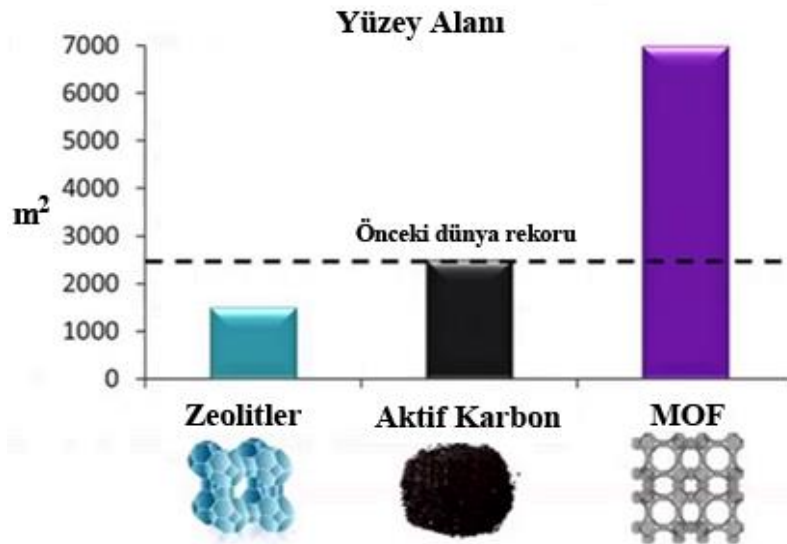


Şekil 1.1. MOF sentezi ve MOF'ların uygulama alanları

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Enerji ihtiyacının sürekli artmasına rağmen fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi gelecekte dünyamızı enerji krizi ile karşı karşıya getirecektir (Ma ve Zhou, 2010). Bunun yanında fosil yakıtlar küresel çevre sorunlarının en büyük sorumlusu olan CO₂ ve diğer sera gazlarının başlıca kaynaklarıdır. Bu denli enerjiye bağımlı olarak yaşadığımız dünyada yenilenebilir enerjinin araştırılması zorunlu hale gelmiştir. Bu arayışların en önemli sonucu, gelecek yüzyılın en temiz enerji kaynağı olarak adlandırılan hidrojen enerjisi'dir.

Hidrojenin kullanımıyla ortaya çıkan ürünler çevre dostu olmasının yanında hidrojeninden sağlanan enerji de oldukça yüksektir. Hidrojen enerjisinden günlük hayatta yaygın bir şekilde faydalanabilmek için kuşkusuz hidrojenin etkili ve güvenilir bir şekilde depolanması elzemdir. Yakın geçmişte bilim dünyasına kazandırılan gözenekli malzeme grubunun yeni bir üyesi olan MOF, düzenli gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı sayesinde hidrojen enerjisinden faydalanabilmeyi mümkün hale getirmiştir (Moellmer vd., 2011; Rowsell vd., 2004; Suh ve Cheon, 2009; Farha vd., 2012; Furukawa vd., 2010).

Günümüzde 3.000'den fazla çeşidi bulunan bazı MOF'ların 1 gramı 7000 metrekare yüzey alanına sahiptir (Farha vd., 2012). Başka bir deyişle 1 gram gözenekli malzeme bir buçuk futbol sahası büyüklüğündedir. Örneğin, zeolitler için yüzey alanı 500 m²/g olarak hesaplanırken, gözenekli malzeme grubunun bir üyesi olan MOF-177 de yüzey alanı 5500 m²/g olarak hesaplanmıştır (Yaghi ve Li, 2009). Bu sonuçlar gözenekli malzemelerin gaz depolama ve gaz ayırımı gibi uygulama alanlarında çok iyi sonuçlar verebileceğinin göstergelerinden biridir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Gözenekli malzemeler ve yüzey alanları

Hidrojen gazının depolanabilmesi ve gaz karışımlarından ayrılabilmesi için uygun gözenek büyüklüğüne ve geniş yüzey alanına sahip yeni MOF'ların sentezi ve tasarımında, metal iyonları, sıcaklık, pH ve çözücü karışımları gibi birçok parametre etkili olmasına karşın, temel parametre anyonik ve nötral ligantların seçimidir (Du vd., 2013).

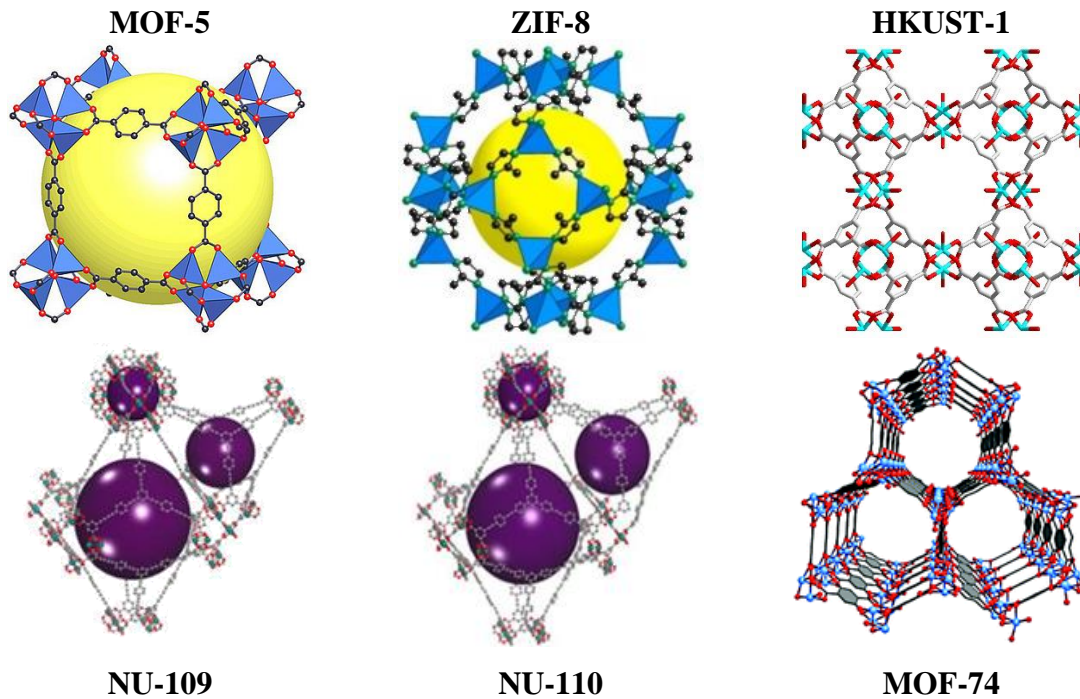
Metal iyonları arasında köprü kurarak kafes yapının oluşmasını sağlayan ligandlar, MOF'ların yapısal ve işlevsel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Du vd., 2013; Prasad ve Suh, 2012; Robin ve Fromm, 2006). Hidrojen gibi küçük gazların depolanmasında esnek ve daha kısa organik ligandların kullanımı gereklidir (Suh ve Cheon, 2009; Suh vd., 2012).

Doğal zeolitler yerin derinliklerinde yüksek basınç ve sıcaklık ortamında oluşan gözenekli malzemelerdir. Yapılan incelemeler sentezlenen MOF'ların zeolitlere benzer olduklarını göstermiştir. Bu benzerlikler MOF'ların da tıpkı zeolitleri oluşturan ortam sağlandığında meydana gelebileceği düşünülerek kapalı bir kapta çözücülerinin kaynama noktalarının altında yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal sentez yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. (Du vd., 2013) Literatürde, MOF'ların büyük bir çoğunluğunun hidro(solvo)termal yöntemle elde edildiği görülmektedir (Khan ve Jung, 2015). Son yıllarda ise, MOF'ların mikrodalga yöntem ile sentezi, reaksiyon sürelerinin kısaltılabilmesi ve daha yüksek verimlerde ürün elde edilebilmesiyle dikkat çekmektedir. Hidrotermal sentez yöntemiyle kıyaslandığında mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen kristallerin boyutlarının daha küçük olması ve buna bağlı olarak daha büyük yüzey alanına sahip MOF'ların oluşması mikrodalga sentez yönteminin diğer bir avantajı olarak yorumlanabilir.

MOF'ların zeolitlere benzer olduklarından yola çıkarak son zamanlarda topolojik özellikleri çalışılmaktadır. MOF'ların karmaşık yapıları sebebiyle, bu yapıları basitleştirmek için topolojik özellikleri belirlenerek zeolitlerde olduğu gibi sınıflandırılmalarına ihtiyaç duyulmuştur (Baerlocher vd., 2007). Bu sebeple kristal yapıların topolojik özellikleri TOPOSPro programı yardımıyla belirlenebilmektedir. Komplekslerin topolojik özellikleri belirlenirken ligantlar bir çubuk olarak kabul edilmekte, metal veya metal kümeleri ise nokta olarak alınmaktadır. Bu işlemler sonucunda koordinasyon polimerleri basitleştirilmekte ve hangi sınıfta yer aldığı tespit edilmektedir. Kristal yapıların topolojik özelliğinden yola çıkarak hangi uygulama alanında iş görebileceğine yönelik fikir yürütülebilmektedir (Du vd., 2007; Öhrström vd., 2015 a).

MOF kimyasında en önemli hedeflerden biri en yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeyi sentezleyerek gaz depolama kapasitesini en üst seviyeye ulaştırmaktır. Bu hedefe yönelik çalışmalar hızla devam ederken son araştırmalara göre, Northwestern Üniversitesi'nden araştırmacılar, iki yeni metal organik kafes yapısını sentezleyerek şimdiye kadar kaydedilmiş en büyük yüzey alanına erişerek rekor kırmışlardır. NU-109 ve NU-110 adını verdikleri materyallerin yüzey alanını $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplamışlardır. (Farha vd., 2012). Öte yandan endüstri, teknoloji ve bilim alanında etkin özelliklere sahip MOF'lardan biri olan HKUST-1 (Moellmer vd., 2011) günümüzde BASOLITE MOF ticari adıyla Alman kimya şirketi BASF tarafından piyasaya sürülmüştür (Şekil 1.3).

Daha yüksek yüzey alanına ve gözenek büyüklüğüne sahip yeni MOF'ların sentezlenebilmesi için çalışmalar devam etmektedir ve her geçen gün elde edilen MOF'ların sayısı artmaktadır. Literatürde MOF'lar, koordinasyon polimerleri, gözenekli koordinasyon polimerleri, organik-inorganik hibrit malzemeler gibi farklı şekilde adlandırılmaktadır (Ferey, 2008; Öhrström, 2015 b). 2013 yılında IUPAC tarafından literatürdeki bu karışıklığı gidermek için MOF'un tanımı yapılmıştır. Bu tanıma göre MOF, metal iyonları ve organik ligantlar ile oluşmuş ve kalıcı gözenekliliğe sahip iki veya üç boyutlu koordinasyon bileşikleridir (Şekil 1.3) (Batten vd., 2012, 2013).



Şekil 1.3. Yaygın olarak bilinen bazı MOF yapıları

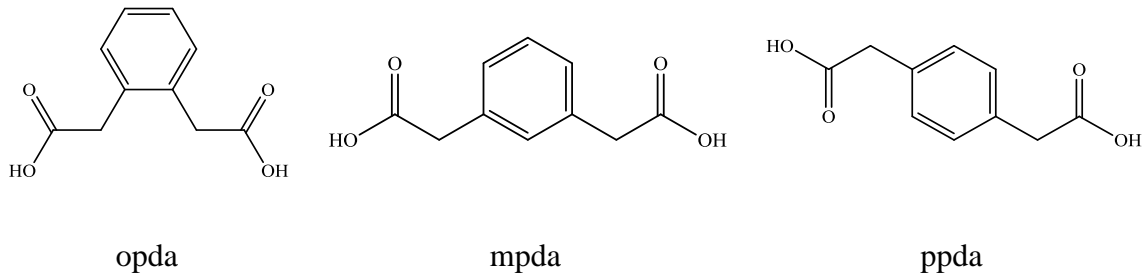
Gözenekli malzemelerin sentezi ve uygulama alanları dünyada çok hızlı biçimde gelişmesine rağmen, ülkemizde yeni yeni büyümeye başlamış ve özellikle ZIF8, MIL-101, MOF-5, MOF-74 ve IRMOF kısaltmalarıyla bilinen MOF'larla ilgili sentez ve adsorpsiyon çalışmaları, teorik gaz adsorpsiyon çalışmaları, membran teknolojisi ve katalizör gibi alanlarda çalışmalar yapılmıştır. Bu gelişmeler göstermektedir ki MOF malzemelerinin akıllı tasarımı yapılarak sentezi başarıyla gerçekleştirildiği takdirde günlük hayatta çok sayıda uygulama alanında kullanılabilir hale getirmek mümkündür.

Bu çalışmanın amacı, hem aromatik hem de alifatik gruplar içeren fenilendiasetik asit izomerleri (o/m/p-H₂pda), bis(imidazol) ve bis(piridin) türevi ligantlar ile Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile yeni koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi, yapılarının elementel analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek ve toz kristal yöntemleri ile aydınlatılmasıdır. Ayrıca, komplekslerin termal davranışlarının, fotoluminesans özelliklerinin ve hidrojen adsorplama performanslarının teorik olarak belirlenmesi, topolojik özelliklerinin TOPOSPro programıyla incelenip kristal yapıların hangi topolojiye sahip olduğu belirlenerek sınıflandırılması, hem hidrotermal hem de mikrodalga sentez yöntemleriyle sentezlenecek komplekslerin yüzey özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Fenilendiasetik Asit

MOF kimyasına yönelik yapılan çoğu çalışmada karboksilik asit ve aromatik gruplara sahip esnek olmayan organik birimler sıklıkla kullanılmıştır. Farklı topolojilerde kompleksler elde etmek ve fonksiyonel özelliklerini araştırmak amacıyla, esnek ve esnek olmayan nötral ligantlar, çeşitli metal iyonları ve esnek alifatik karboksilik asitler ile son zamanlarda yeni MOF'lar sentezlenmiştir (Yang vd., 2010). Fakat hem aromatik hem alifatik hem de karboksil gruplarını içeren ligantlar ile yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır. Aromatik yapısı sayesinde farklı boyutlarda yapılar elde edilmesini sağlayan, alifatik CH₂ grupları sayesinde metal iyonunun koordinasyon ihtiyacını giderecek şekilde konformasyonunu ayarlayabilen, aynı zamanda iki karboksil grubunun dört oksijeni ile farklı bağlanma biçimleri sergileyen izomerik fenilendiasetik asitler son zamanlarda büyük dikkat çekmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. o/m/p-pda ligandlarının açık yapıları

İzomerik fenilendiasetik asit literatürü incelendiğinde, metal iyonu değiştirilmeksizin nötral ligantların koordinasyon polimerleri üzerine etkisi veya aynı nötral ligantlar kullanıldığında farklı metal iyonlarının koordinasyon polimerlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı birçok çalışma yer almaktadır (Li vd., 2010; Liu vd., 2011; Liu vd., 2009; Murray vd., 2013; Wu vd., 2012; Yang vd., 2010; Zhang vd., 2009). Üç izomere sahip fenilendiasetik asit ile farklı yapıdaki nötral ligandların varlığında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve MOF'ların yapısal ve işlevsel özelliklerine etkisi literatürde rapor edilmiştir.

No	opda/Hopda	mpda	ppda
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

Şekil 2.2. pda ligandlarının bağlanma biçimleri

CSD (Cambridge Structural Database) 2015 verilerine göre opda içeren 85, mpda içeren 147 ve ppda içeren 151 adet koordinasyon polimeri literatüre kazandırılmıştır. mpda ve ppda ligandlarının yoğun bir şekilde çalışılmasının sebebi iki karboksil grubu arasındaki uzaklığın büyük olmasının gözenekli malzeme oluşumuna katkıda bulunduğu düşünülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple opda ligandı ile elde edilecek yeni koordinasyon polimerlerinin yapısal özellikleri üzerine organik birimlerde bulunan fonksiyonel gruplar arasındaki mesafenin etkisinin araştırılması özel bir öneme sahiptir. pda ligandlarının bağlanma biçimleri Şekil 2.2’de özetlenmiştir.

Fenilendiasetik asit izomerleri ile çok sayıda kompleks sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır. Bu çalışmaların bazıları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

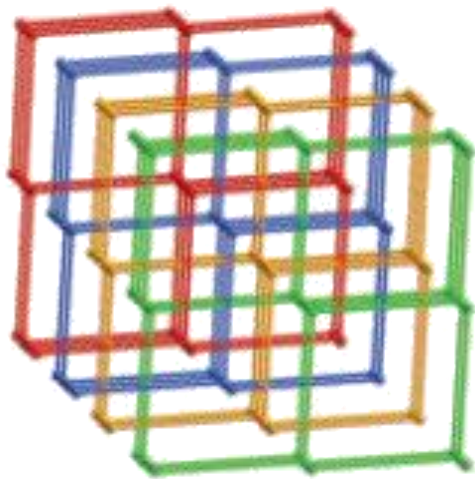
Çizelge 2.1. Literatürdeki o/m/ppda içeren bazı koordinasyon polimerleri ve özellikleri

Kapalı Formülü	Bağlanma biçimi	Yapısı	Geometrisi
$[Zn(opda)(dib)]_n \cdot H_2O$	opda-1	3D	Tetrahedral
$[Zn(opda)(bipy)(H_2O)_2]_n$	opda-1	2D	Oktahedral
$\{[Zn(opda)(dpetan)] \cdot 3H_2O\}_n$	opda-1	3D	Tetrahedral
$\{[Zn(mpda)(bipy)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$	mpda-2	2D	Oktahedral
$\{[Zn(mpda)(dpetan)] \cdot 2H_2O\}_n$	mpda-2	2D	Tetrahedral
$\{[Zn(ppda)(bipy)] \cdot CH_3OH\}_n$	ppda-5	2D	Oktahedral
$[Zn(ppda)(bipy)] \cdot H_2O$	ppda-2	2D	Üçgen çift piramit
$[Zn(ppda)(obix)]$	ppda-1	2D	Tetrahedral
$[Cd(opda)(pbix)]_n$	opda-8	2D	Beşgen çift piramit
$[Cd(Hopda)_2(bipy)_2] \cdot 2H_2O$	Hopda-2	1D	Beşgen çift piramit
$\{[Cd(mpda)(bipy)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$	mpda-4	1D	Beşgen çift piramit
$[Cd(mpda)(pbix)_{0,5}(H_2O)]_n$	mpda-3	1D	Oktahedral
$\{[Cd_2(mpda)_2(dib)_2] \cdot 0,5H_2O\}_n$	mpda-3	3D	Oktahedral
$[Cd(mpda)(pbix)]_n$	mpda-3	2D	Oktahedral
$[Cd(ppda)(bipy)] \cdot H_2O$	ppda-9	2D	Beşgen çift piramit
$[Cd(ppda)(pbix)]_n$	ppda-6	3D	Oktahedral

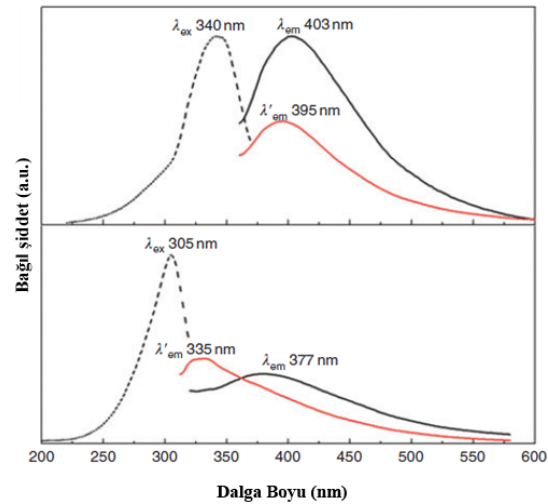
*Kaynaklar: (He vd., 2011; Liu vd., 2010; Liu vd., 2009; Xin vd., 2012; Xin vd., 2015; Yang vd., 2015; Yang vd., 2010; Zhang vd., 2009; Zhang vd., 2011; Zhu vd., 2009)

$[\text{Zn}(\text{opda})(\text{dib})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Üç boyutlu bir koordinasyon polimeri olan $[\text{Zn}(\text{opda})(\text{dib})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinde Zn iyonu iki dib ligandından gelen iki azot atomu ve iki opda ligandından gelen iki oksijen atomu ile tetrahedral geometri sergilemektedir. opda ligandları tek dişli olarak Zn iyonlarına bağlanarak $[\text{Zn}(\text{opda})]_n$ zincirlerini meydana getirmektedir. $[\text{Zn}(\text{opda})]_n$ zincirleri dib ligandları ile bağlanarak 3D yapıya genişlemektedir. Ayrıca, tek kristal yapı analizi çalışmaları kompleksin dört katlı $3\text{D}+3\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ paralel iç içe geçme yapısına sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.3) (Xin vd., 2015).

$[\text{Zn}(\text{opda})(\text{dib})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin en dikkat çekici özelliği ise fotoluminesans davranışdır. Kompleksin emisyon dalga boyu, yapısındaki su molekülüne göre farklılık göstermektedir. Susuz kompleks 305 nm uyarıldığında, 335 nm ve 340 nm’de uyarıldığında, 395 nm’de şiddetli mavi renkli emisyon vermektedir. Benzer şekilde sulu kompleks 305 nm’de uyarıldığında, 377 nm ve 340 nm’de uyarıldığında 403 nm’de mavi renkte emisyon vermiştir. $[\text{Zn}(\text{opda})(\text{dib})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ilgi çekici fotoluminesans davranışının iç içe geçme ile ilgili olduğu rapor edilmiş ve kompleksin misafir moleküle bağımlı fotoluminesans davranışından dolayı sensör molekül olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.



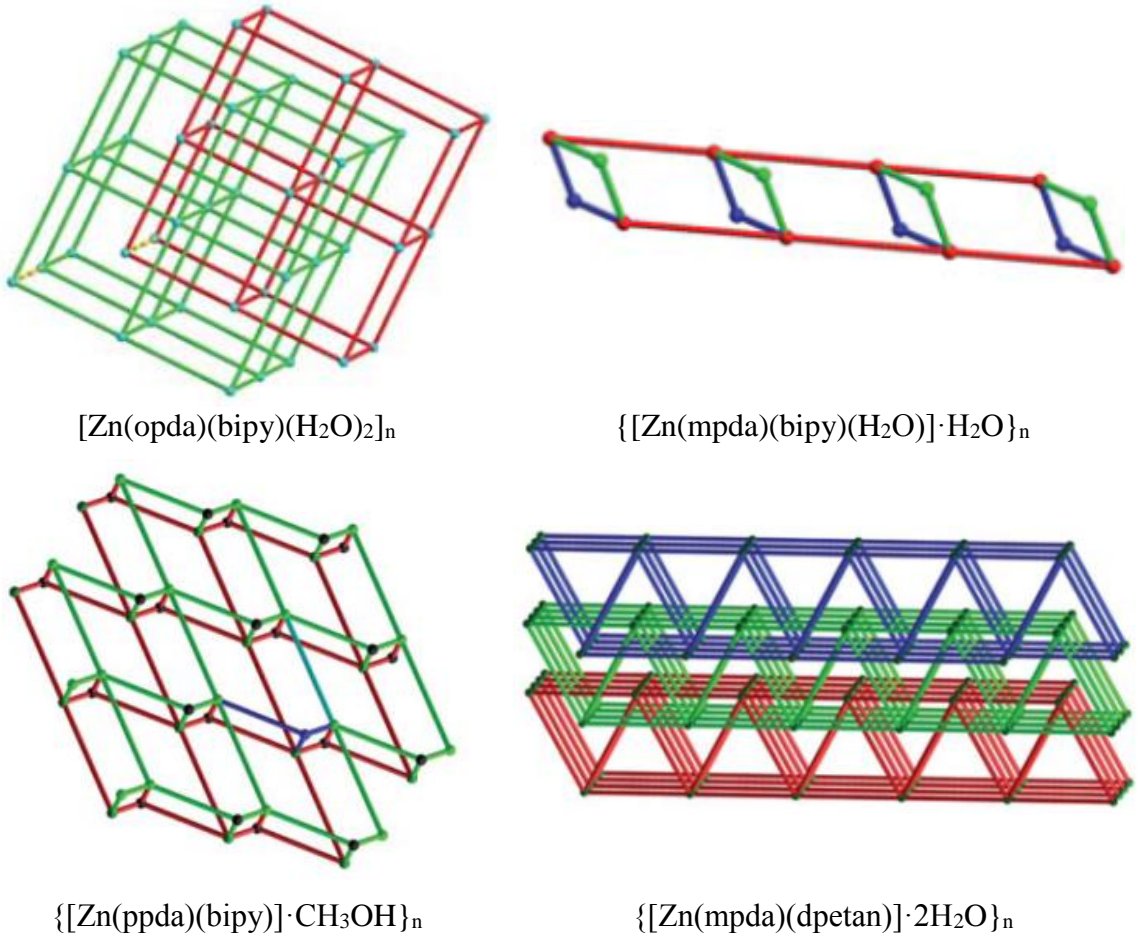
(a)



(b)

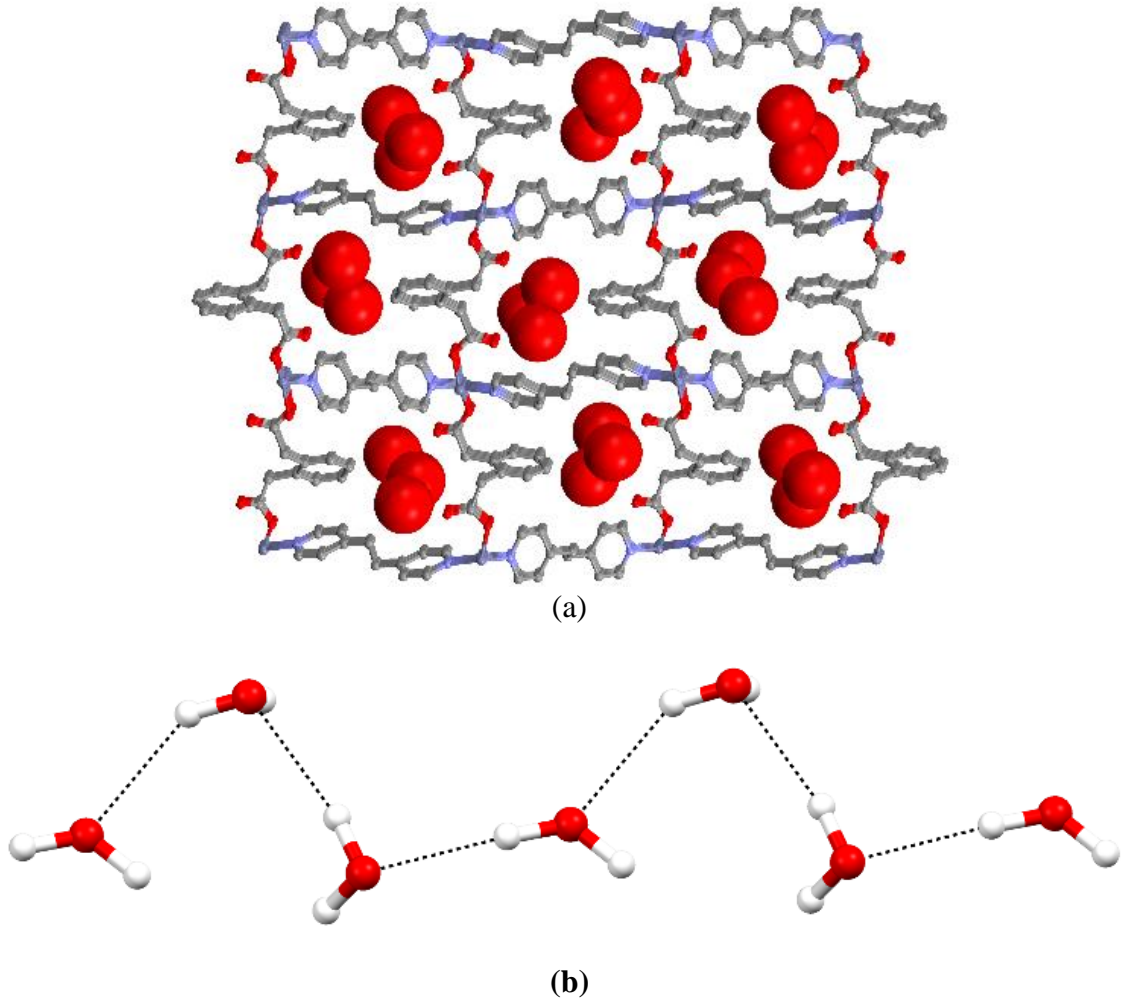
Şekil 2.3. (a) Kompleksin dört tabakalı iç içe geçmiş yapısı ve (b) fotoluminesans spektrumu

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen $[Zn(opda)(bipy)(H_2O)_2]_n$ kompleksinin bozulmuş oktahedral geometrisi, iki farklı opda ligandını karboksil grubundan gelen iki oksijen atomu, iki farklı bipy ligandından gelen iki azot atomu ve iki su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile oluşmuştur. opda ligandların Zn iyonu ile koordinasyonu sonucu 1D yapıdaki $[Zn(opda)]_n$ zinciri meydana gelmiştir. $[Zn(opda)]_n$ zincirlerinin bipy ligandı ile bağlanmasıyla kare ızgara tipi 2D tabakalar oluşmuştur. Komplekslerin yapısal olarak farklılık sergilemesinde ligandların etkisini araştırmaya yönelik Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada $\{[Zn(mpda)(bipy)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$, $\{[Zn(ppda)(bipy)] \cdot CH_3OH\}_n$ ve $\{[Zn(mpda)(dpetan)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksleri de benzer şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısal farklılıklarından yola çıkarak kullanılan nötral ligandların büyüklüğünün, konformasyonunun ve sahip oldukları fonksiyonel grupların hareket yeteneklerinin, oluşacak metal organik kafes yapılarını önemli derecede etkilediği anlaşılmıştır (Şekil 2.4) (Yang vd., 2010).



Şekil 2.4. İzomerik fenilendiasetik ve bis(piridin) türevi ligandlardan elde edilen farklı yapısal özelliklere sahip koordinasyon polimerleri

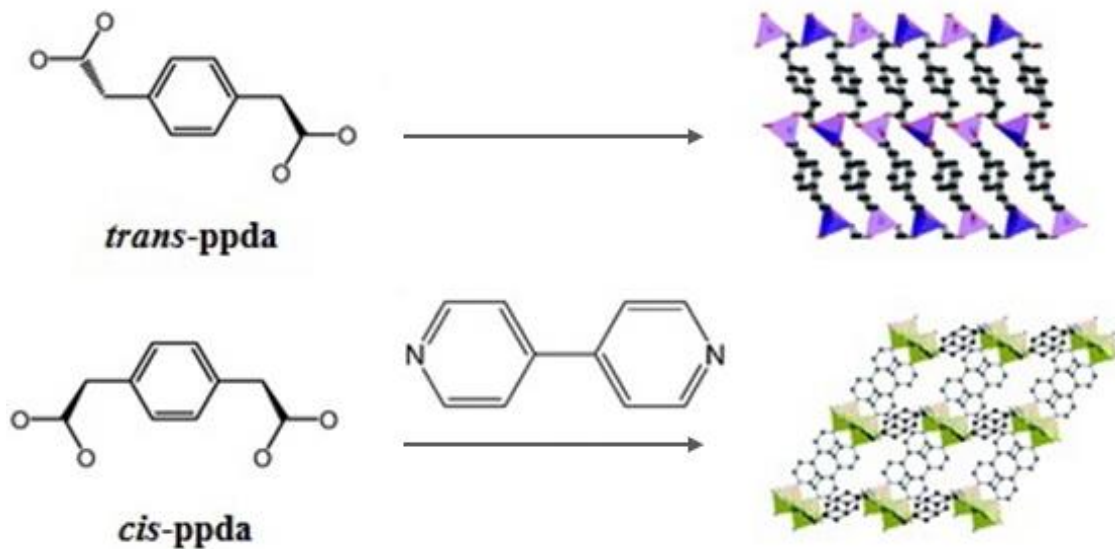
Xin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ligandların ve metal iyonlarının oluşan koordinasyon polimerleri üzerine etkisini kapsamlı bir şekilde araştırmak amacıyla aynı reaksiyon şartları altında 1,2-bis(4-piridil)eten ve 1,2-bis(4-piridil)etan ligandları, H₂opda ve dört farklı metal iyonu kullanılarak sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Üç boyutlu koordinasyon polimeri olduğu belirtilen $\{[Zn(opda)(dpetan)] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksi, monoklinik sistemde ve $P2(1)/n$ uzay grubunda kristallenmiştir ve asimetrik birimi bir Zn(II) iyonu, bir opda ligandı ve iki yarımşar dpetan ligandı oluşmuştur. opda ligandı Zn(II) iyonları arasında köprü ligant olarak davranmış $[Zn(opda)]_n$ birimlerinden meydana gelen 1D zincirleri oluşturmuştur. dpetan ligandlarının bağladığı bu zincirler 3D gözenekli yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.5). Kompleksin dikkat çeken diğer özelliği ise gözenekleri işgal eden su moleküllerinin 1D su kümesi oluşturmasıdır. Ayrıca kompleksin çözücüsü uzaklaştırıldığında kalıcı gözeneğe sahip olduğu belirtilmiştir. Komplekslerin katı halde fotoluminesans özellikleri incelenmiştir (Xin vd., 2012).



Şekil 2.5. (a) $\{[Zn(opda)(dpetan)] \cdot 3H_2O\}_n$ kompleksinin üç boyutlu gözenekli yapısı (b) Kompleksteki 1D su kümesi

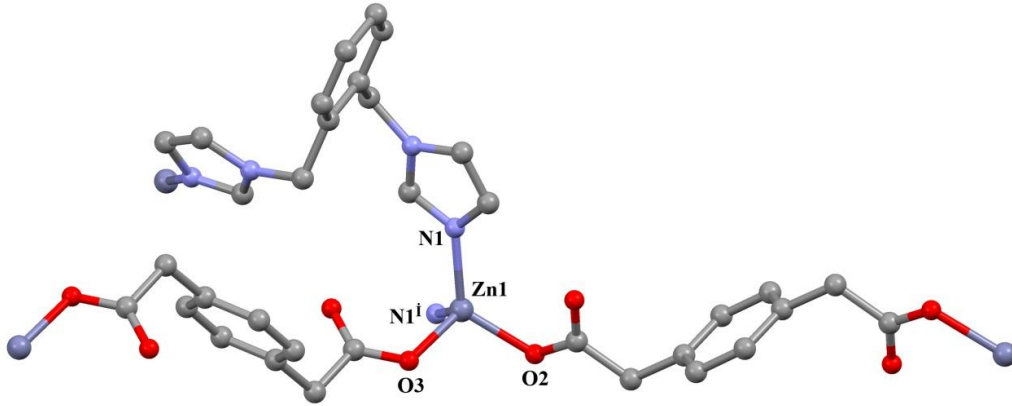
Cao ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, ppda ve 4,4'-bipiridin ligandı kullanılarak elde edilen koordinasyon polimerlerinin konformasyon kontrolü tartışılmıştır. Fenilendiasetik asit ligandının metal iyonu ile koordine olduğunda *trans* konformasyon sergilediği, karışık ligantlı koordinasyon polimerlerinde ise *cis* konformasyonu benimsediği açıklanmıştır (Şekil 2.6). Yine aynı çalışmada ppda ligandı ve metal iyonu ile elde edilen koordinasyon polimerlerin üç boyutlu yapıda olduğu, karışık ligantlı olanların ise iki boyutlu yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak bu çalışma, esnek olmayan yapıya sahip nötral ligant kullanıldığında ppda ligandının *trans* konformasyon yerine *cis* konformasyona dönüştüğünü ve beklenenin aksine üç boyutlu yapıda değil iki boyutlu yapıda olabileceğini göstermiştir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen 2D, $[Zn(ppda)(bipy)] \cdot H_2O$ kompleksi, asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir *cis*-ppda, bir bipy ve bir kristal su molekülü içermektedir. Beş koordinasyonlu Zn(II) iyonu üçgen çift piramit geometriye sahiptir.

Zn(II) iyonlarının ppda ligandları ile koordinasyonu sonucu meydana gelen 1D çift zincirli yapı bipy ligandı ile 2D'ye genişlemektedir. Aynı çalışmada yer alan $[Cd(ppda)(bipy)] \cdot H_2O$ kompleksi, $[Zn(ppda)(bipy)] \cdot H_2O$ kompleksi ile aynı yapıya sahiptir. Benzer yapıli komplekslerde dikkat çeken farklılık ise ppda ligandının farklı bağlanma biçimlerinde metal iyonlarına koordine olmasıdır (Liu vd., 2009).



Şekil 2.6. Anyonik ve nötral ligandların konformasyon üzerine etkisi

Xiang ve grubu tarafından iki boyutlu koordinasyon polimeri olan $[Zn(ppda)(obix)]$ kompleksi sentezlenmiştir. İki farklı opda ligandından gelen iki oksijen atomu ve iki farklı obix ligandından gelen iki azot atomunun $Zn(II)$ iyonlarına koordine olmasıyla bozulmuş tetrahedral geometri oluşmuştur. Tek kristal yapı çalışmaları ile opda ligandının *trans* konformasyonu sergilediği ve tek dişli köprü ligant olarak $Zn(II)$ merkezlerine koordine olduğu belirlenmiştir. Metal iyonları ve opda ligandının koordinasyonu sonucu meydana gelen 1D dalgalı biçimdeki zincirler obix ligandıyla bağlanarak 2D kare biçimdeki tabakalı yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.7) (Zhu vd., 2009).



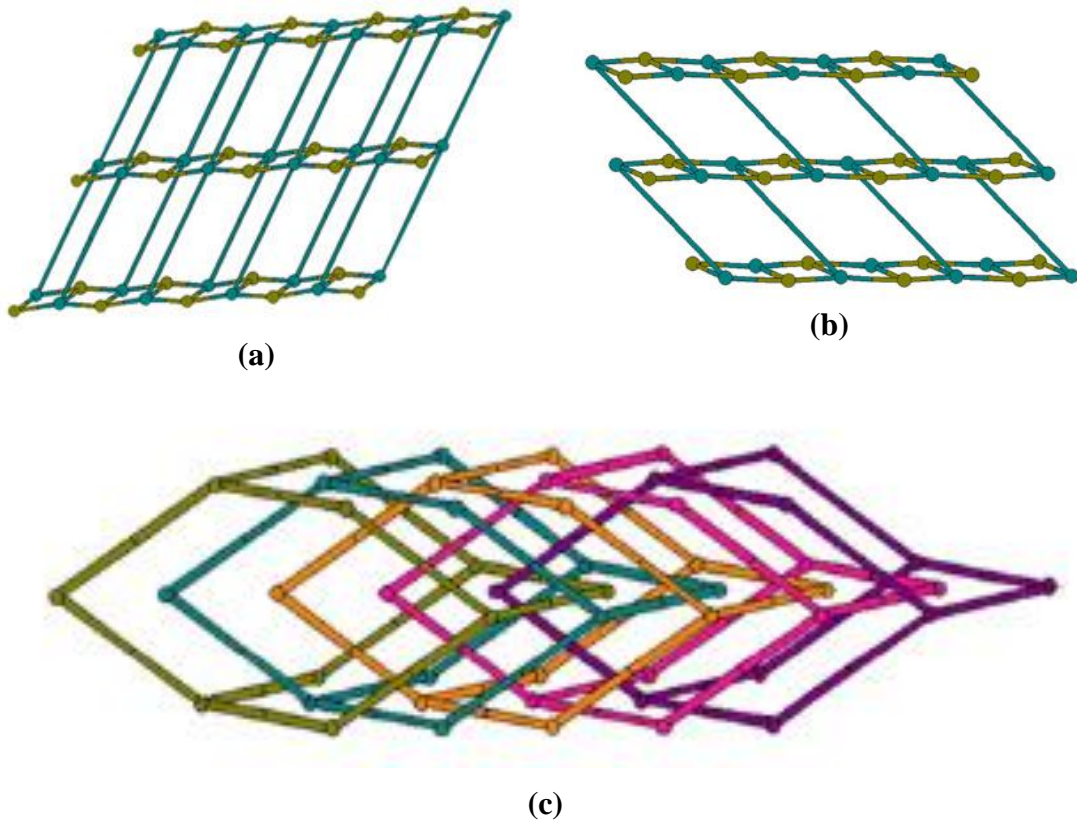
Şekil 2.7. $[Zn(ppda)(obix)]$ 'in kristal yapısı

Fenilendiasetik asit izomerlerinin literatürü incelendiğinde, metal iyonu değiştirilmeksizin nötral ligandların veya aynı nötral ligantlar kullanıldığında farklı metal iyonlarının koordinasyon polimerlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı birçok seri çalışma yer almaktadır. Özellikle bis(piridin) türevi ligantlar ile oluşturulan seriler dikkat çekmektedir.

Li ve ekibi tarafından yarı esnek özelliğe sahip bis(imidazol) türevi nötral ligant ve fenilendiasetik asit izomerleri (o/m/p-pda) kullanılarak hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen $[Cd(opda)(pbix)]_n$, $[Cd(mpda)(pbix)]_n$ ve $[Cd(ppda)(pbix)]_n$ komplekslerinin yapıları tartışılmıştır.

X-ışını tek kristal sonuçları ile $[Cd(opda)(pbix)]_n$ ve $[Cd(mpda)(pbix)]_n$ komplekslerinin 2D, $[Cd(ppda)(pbix)]_n$ kompleksinin ise 3D yapılı olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.8). Bu çalışmada, komplekslerin yapısal olarak çeşitlilik göstermesinin iki faktöre bağlı olduğu bildirilmiştir.

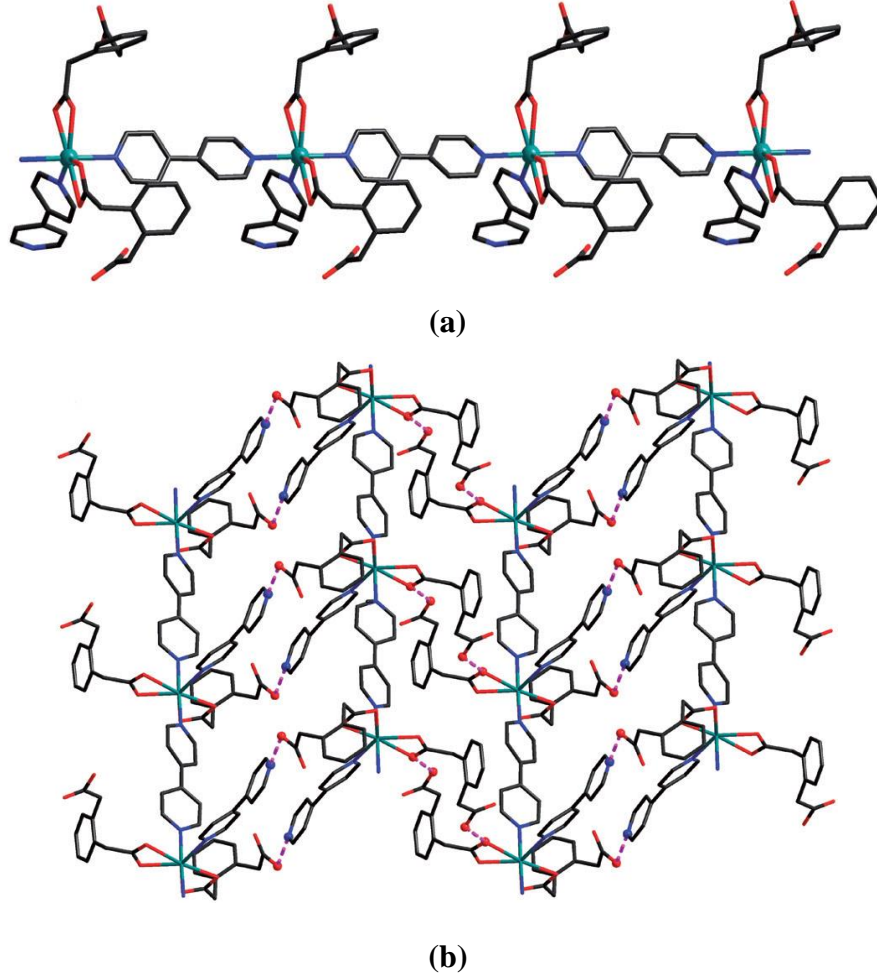
Fenilendiasetik asit izomerlerinin farklı yönelmeleri, bükülmeleri ve karboksilat gruplarının bağlanma biçimlerinin farklı olması yapısal çeşitliliğin oluşmasında önemli bir faktördür. Diğer yandan Cd(II) iyonun farklı koordinasyon sergilemesi, $[\text{Cd}(\text{opda})(\text{pbix})]_n$ kompleksinde yedi, $[\text{Cd}(\text{mpda})(\text{pbix})]_n$ ve $[\text{Cd}(\text{ppda})(\text{pbix})]_n$ komplekslerinde altı koordinasyon oluşması yapısal çeşitlilik üzerinde etkili olan bir diğer faktör olduğu tespit edilmiştir. (He vd., 2011).



Şekil 2.8. (a) $[\text{Cd}(\text{opda})(\text{pbix})]_n$, (b) $[\text{Cd}(\text{mpda})(\text{pbix})]_n$ kompleksinin 2D yapısı (c) $[\text{Cd}(\text{ppda})(\text{pbix})]_n$ kompleksinin iç içe geçmiş 3D yapısı

Tek kristal X-ışını sonuçları ile bir boyutlu koordinasyon polimeri olduğu belirlenen $[\text{Cd}(\text{Hopda})_2(\text{bipy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, iki Hopda anyonu, iki bipy ve kristal su molekülü yer almaktadır. Cd(II) bozulmuş beşgen çift piramit geometrisi, üç bipy ligandından gelen üç azot atomu ve iki Hopda anyonundan gelen iki oksijen atomundan meydana gelmiştir. Cd(II) iyonlarının bipy ligandı ile koordinasyonu sonucu bir boyutlu zincir yapısı oluşmuştur (Şekil 2.9).

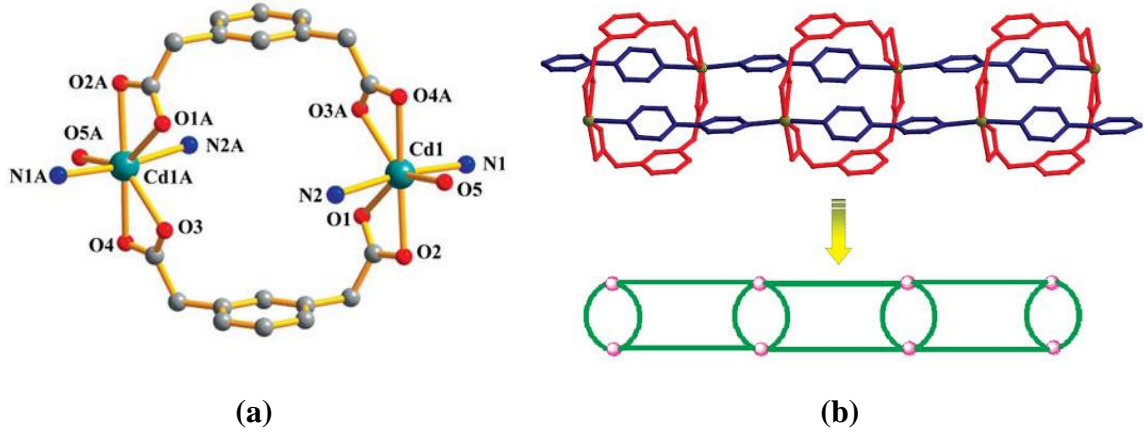
Hopda anyonunun ise yalnızca bir karboksilat grubunun oksijenlerinden çift dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olduğu belirlenmiştir. Böylelikle bir boyutlu zincirin her iki tarafında Hopda anyonu yer almaktadır. Kompleksin iki boyutlu supramoleküler yapısı ise Hopda anyonlarının kendi arasında ve Hopda anyonları ile bipy ligandı arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimleriyle meydana geldiği tespit edilmiştir. Kompleksin yapısında tetramerik su kümesinin de olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2011).



Şekil 2.9. (a) Kompleksin bir boyutlu yapısı ve (b) iki boyutlu supramoleküler yapısı

X-ışınları tek kristal çalışmalarına göre $\{[Cd(mpda)(bipy)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ kompleksinde mpda ligandı iki karboksil grubundaki oksijen atomları ile komşu Cd(II) iyonlarına bis(bidentate) olarak koordine olmuştur. Kompleksin 1D tüp biçimindeki yapısı bipy ligandının köprü ligandı olarak 20 üyeli $[Cd_2(mpda)_2]$ halkasına koordine olmasıyla oluşmuştur (Şekil 2.10). Kompleksin bozulmuş beşgen çift piramit geometrisi akua ligandının koordine olmasıyla tamamlanmıştır.

Kompleksin iki boyutlu supramoleküler yapısının karboksilat grubu ve su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimleriyle meydana geldiği tespit edilmiştir (Zhang vd., 2009).

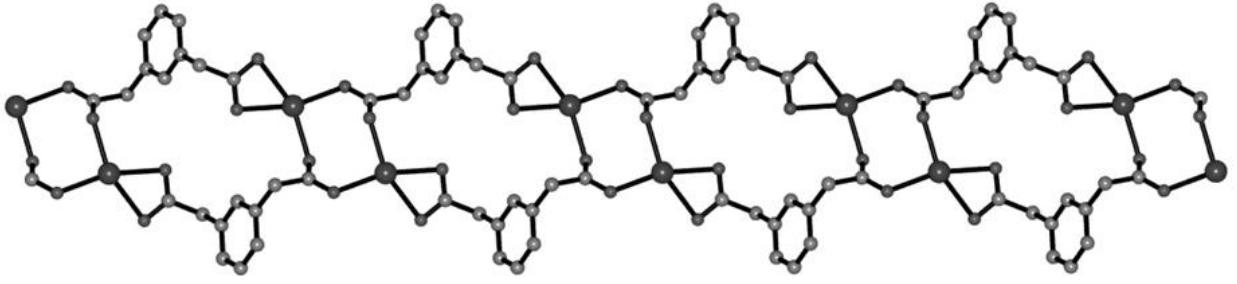


Şekil 2.10. (a) Kompleksin molekül yapısı ve (b) tüp biçimli 1D yapısı

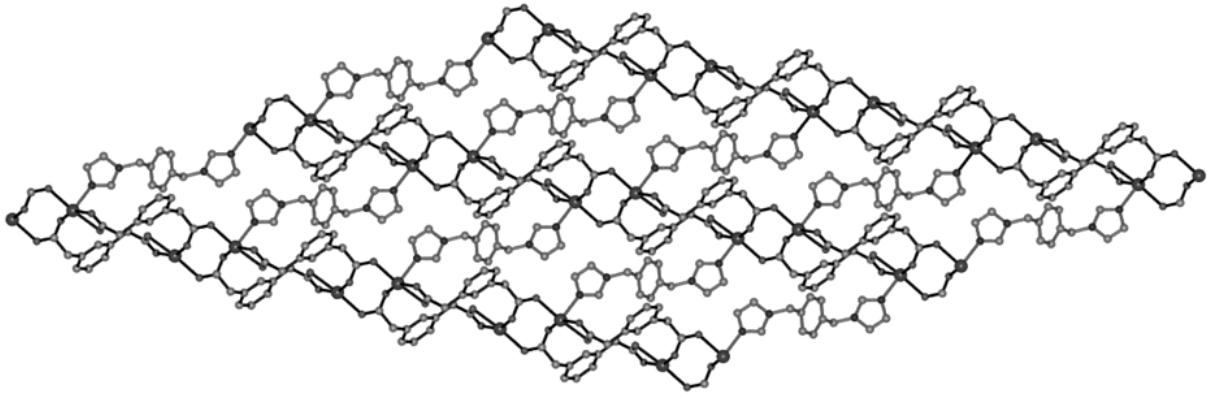
$[Cd(mpda)(pbix)_{0,5}(H_2O)]_n$ kompleksi hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, bir mpda anyonu, bir pbix ligandı ve bir kristal su molekülü yer almaktadır. Cd(II) iyonunun bozulmuş oktahedral geometrisini ekvatoryal düzlemde üç mpda ligandından gelen dört oksijen atomu, aksiyel konumda bir oksijen atomu ve bir pbix ligandından gelen bir azot atomu meydana getirmiştir.

Mpda ligandının dört dişli köprü ligandı olarak üç Cd(II) iyonuna koordine olduğu görülmüştür. Mpda ligandlarının komşu Cd(II) iyonlarına koordine olmasıyla çift zincirli 1D yapı meydana gelmiştir. Bir boyutlu çift zincirli yapı pbix ligandı ile bağlanarak kare biçiminde 2D yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 2.11) (Liu vd., 2010).

Üç boyutlu koordinasyon polimeri olduğu belirlenen $\{[Cd_2(mpda)_2(dib)_2] \cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksi hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Çift çekirdekli komplekste Cd(II) iyonları oktahedral geometriye sahiptir. Mpda anyonları üç farklı koordinasyon biçimiyle Cd(II) iyonuna koordine olarak 2D tabakalı yapıyı meydana getirmiştir. Bu tabakalar esnek olmayan özelliğe sahip dib ligandları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu yapıyı oluşturmuştur (Şekil 2.12) (Yang vd., 2015).

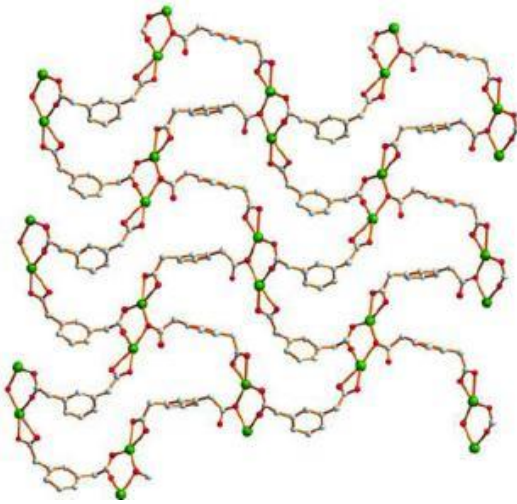


(a)

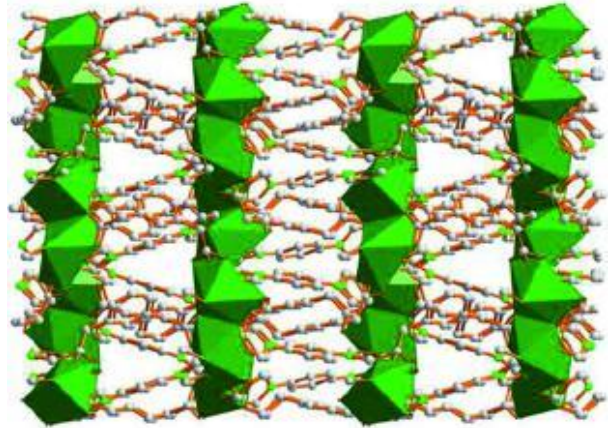


(b)

Şekil 2.11. (a) Kompleksin bir boyutlu çift zincirli yapısı ve (b) iki boyutlu yapısı



(a)



(b)

Şekil 2.12. (a) $\{[\text{Cd}_2(\text{mpda})_2(\text{dib})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 2D ve (b) 3D yapısı

Farklı yapısal özelliklere sahip nötral ligandların kullanılmasıyla oluşabilecek yeni metal organik kafeslerin topolojilerinin ve özelliklerinin ve farklı sentez yöntemlerinin koordinasyon polimerlerinin topoloji, yüzey alanı ve işlevsellik üzerine etkisini araştırmak önemlidir. Zn(II) ve Cd(II) iyonları ve esnek olmayan nötral ligantlar kullanılarak elde edilen metal organik kafes yapılarının sayısı fazla olmasına karşın gözenekli malzemelerin elde edilmesinde son yıllarda sıklıkla kullanılan 1,4-bis(imidazol-1-il)benzen ve 4,4'-azobispiridin gibi esnek olmayan nötral ligandların özellikle Zn(II) ve Cd(II) metal iyonları ile sistematik çalışmaları literatürde yer almamaktadır. Bunun yanında bis(imidazol) türevi esnek ligantlar ile Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile yapılan çalışmalar nadirdir.

Fenilendiasetik asit ve esnek nötral ligant kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerlerinin genellikle iç içe geçmiş topolojilere sahip olduğu rapor edilmiştir. Organik bağlayıcıların uzunluğunun değiştirilmesiyle MOF'ların gözenek boyutunun artması beklenirken, kullanılan ligandların uzunluğundan dolayı iç içe geçme meydana gelmekte ve gözenek boyutu küçülmektedir (Ke vd., 2011; Prasad ve Suh, 2012). İç içe geçen yapıların önceleri gözenek hacmini küçültmesinden dolayı dezavantajlı olduğu düşünülse de gaz ayırma çalışmalarında özellikle hidrojen gazının seçici olarak ortamdaki ayrılmasında büyük öneme sahiptir. İç içe geçme sonucu gözeneklerin küçülmesiyle hidrojen ile etkileşebilecek gözenek duvarlarının üst üste gelmesi ve sayısının artmasıyla adsorpsiyon miktarında artış gerçekleşmektedir (Sculley vd., 2011; Zhao vd., 2008). Bu nedenle hidrojenin depolanması ve taşınması için fenilendiasetik asit türevleri ile sentezlenecek koordinasyon polimerlerinin topolojilerinin zenginleştirilmesi, farklı nötral ligandlarla yapısal ve işlevsel özelliklerinin nasıl değiştiğinin belirlenmesi özel bir öneme sahiptir. Farklı stratejiler ile gözenek boyutunu kontrol etmek mümkündür. Bunun yanında MOFlarda metal iyonlarının koordinasyon yeteneğinden hareketle boyutluluğu belirlemekte olasıdır (Tripuramallu vd., 2014). Bu sebeple tez kapsamında depolama kapasitesini artırmak için esnek olmayan ligantlar, seçici olarak gaz karışımlarından hidrojeni ayırabilmek için esnek yapıdaki anyonik ve nötral ligantlar ve boyutluluğu artırmak için Zn(II) ve Cd(II) iyonları kullanılmıştır (Ryan vd., 2008).

Jhung ve grubu tarafından, mikrodalga sentez yöntemi ile gözenekli malzemelerin sentezine yönelik gerçekleştirilen kapsamlı bir çalışmada, hidrotermal yöntem ile sentezlenen MIL-100-Cr bileşiğinin mikrodalga sentez yönteminin ilk uygulaması olarak sentez detayları yer almaktadır. Aynı çalışmada, komplekslerin reaksiyon sürelerini, verimliklerini ve partikül büyüklüklerini karşılaştırmak amacıyla, hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen ve yaygın olarak bilinen birçok MOF'un mikrodalga sentez yöntemiyle gerçekleştirilen sistematik çalışmaları bulunmaktadır. Bu çalışmaların verilerinden hareketle reaksiyon süresi açısından mikrodalga sentez yönteminin üstünlüğü kolaylıkla anlaşılmaktadır. Yaygın olarak bilinen MOF'lar arasından yer alan MOF-5, hidrotermal yöntemle sentezlenen malzemelerin mikrodalga sentez yöntemi ile çok kısa sürede elde edilebileceğinin en güzel örneğidir. MOF-5'in birçok farklı üretimi reaksiyon koşulları değiştirilerek Yaghi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez ile 1-2 gün veya bir hafta gibi değişen sürelerde sentezlenebilen MOF-5 yapısı mikrodalga sentez yöntemi ile 25 saniyede elde edilebilmekte, fakat 20 saniyenin altında gerçekleşen deneylerde ise kristal formda elde edilememektedir. Gözenek şekil ve büyüklüğü MOF'ların çeşitli uygulama alanlarında işlevselliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bazı uygulama alanlarında MOF'ların küçük kristal boyutunda olması ciddi avantaj sağlamaktadır. Hidrotermal sentez yöntemiyle kıyaslandığında mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen kristallerin boyutlarının daha küçük olması mikrodalga sentez yönteminin diğer bir avantajı olarak yorumlanabilir. MOF-5'e benzer şekilde yaygın olarak bilinen MOF'lar arasından yer alan HKUST-1 hidrotermal yöntemle sentezlenen malzemelerin mikrodalga sentez yöntemiyle daha küçük boyutlara sahip kristaller olarak elde edilebileceğinin en güzel örneğidir. Hidrotermal sentez yöntemiyle kristal büyüklüğü 20 µm büyüklüğünde HKUST-1 kristalleri elde edilebilmişken mikrodalgada yöntemiyle kristal boyutunun 10 µm olduğu görülmüştür. Ayrıca, HKUST-1 yapısının elde edildiği hidrotermal sentez yönteminde reaksiyon verimliliği %68 iken, mikrodalga sentez yönteminde %79 olduğu belirlenmiştir (Khan ve Jhung, 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bileşiklerin sentezinde, Sigma-Aldrich marka, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CdCl_2 , o/m/p-fenilendiasetik asit, NaOH , K_2CO_3 , CuI , 1,2-bis(bromometil)benzen, 1,3-bis(bromometil)benzen, 1,4-bis(bromometil)benzen, 1,4-dibromobütan, 1,4-diiyodo benzen, imidazol, dimetilsülfoksit, N,N-dimetilformamit, asetonitril, etanol, etil asetat, metanol, kloroform, aseton, diklorometan ve dietil eter, Riedel-de Haen marka, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aeser marka, 1,10-fenantrolin ve 4-aminopiridin, Merck marka, ZnO ve NaOCl kullanıldı.

3.2. Yöntem

- Bileşiklerin elementel analizleri (C, H ve N) ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan LECO, CHNS-932 marka cihazla yapıldı.
- IR spektroskopisi çalışmalarında, BrukerTensor 27 FT-IR ve Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometreleri kullanıldı. Komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ve ATR tekniği ile $4000-225 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları, Perkin-Elmer LS-55 marka Spektrofotometrede, katı halde oda sıcaklığında alındı.
- Termal analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

Isıtma hızı : $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$,

Kroze : Platin,

Atmosfer : Kuru hava ($200 \text{ mL}/\text{dak.}$),

Numune miktarı : $10-15 \text{ mg}$,

Sıcaklık aralığı : $30-700 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Komplekslerin X-ışınları tek kristal analizleri Sinop, Dicle ve Gebze Teknik Üniversite'lerinde bulunan Bruker ApexII difraktometreleri kullanılarak yapıldı.

Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçildi ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirildi. Veri indirgemede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözüldü ve F²'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 2008). Moleküler grafikler ise Mercury grafik programı kullanılarak çizildi.

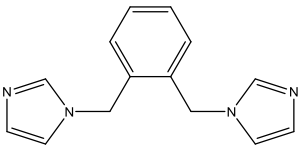
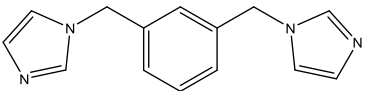
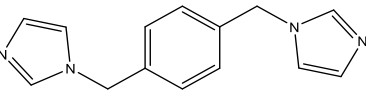
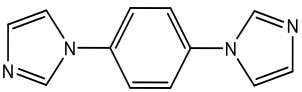
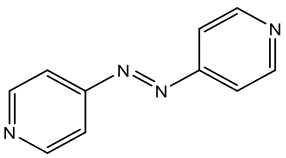
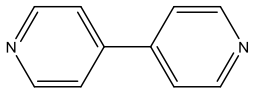
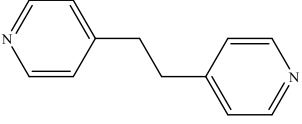
- Komplekslerin X-ışınları toz difraksiyon analizleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi'nde bulunan Rigaku SmartLab difraktometresi ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Cu-K α ışınması seçildi ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 30 mA).
- Moleküler simülasyon ile teorik hidrojen adsorpsiyon miktarları, Koç Üniversitesi, Kimya ve Biyoloji Mühendisliği, Bilgisayar Laboratuvar'ında Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) yöntemi kullanılarak belirlendi.
- Mikrodalga sentezinde CEM marka, Mars 6 modeli mikrodalga cihazı ve easy prep plus kapları kullanıldı.
- Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ölçümleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında, Jeol JSM-5600 LV marka cihaz ile yapıldı.

3.3. Sentez

Tez kapsamında iki ve üç boyutlu toplam **17** adet koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezinde fenilendiasetik asit izomerlerinin yanı sıra nötral ligant olarak verici atomu azot olan bis(imidazol) ve bis(piridin) türevi ligandlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1'de, sentezde kullanılan köprü ligandların açık yapısı ve fiziksel özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Komplekslerin sentezinde kullanılan köprü ligandları ve özellikleri

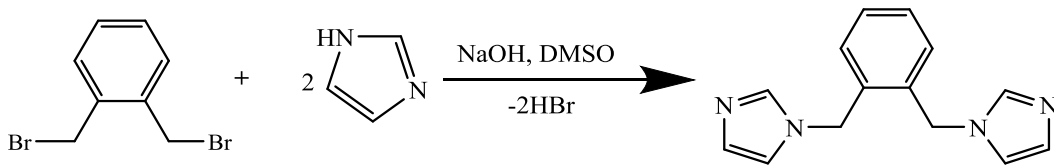
No	Adı ve Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	Yapısal Özellikleri
1	1,2-bis((imidazol-1-il)metil)benzen C ₁₄ H ₁₄ N ₄ (obix)		238,29	Yarı esnek
2	1,3-bis((imidazol-1-il)metil)benzen C ₁₄ H ₁₄ N ₄ (mbix)		238,29	Yarı esnek
3	1,4-bis((imidazol-1-il)metil)benzen C ₁₄ H ₁₄ N ₄ (pbix)		238,29	Yarı esnek
4	1,4-bis(1H-imidazol-1-il)benzen C ₁₂ H ₁₀ N ₄ (dib)		210,23	Esnek olmayan
5	4,4'-azobispiridin C ₁₀ H ₈ N ₄ (abpy)		184,20	Esnek olmayan
6	4,4'-bipirin C ₁₀ H ₈ N ₂ (bipy)		156,19	Esnek olmayan
7	1,2-bis(4-piridil)etan C ₁₀ H ₁₂ N ₂ (dpetan)		184,24	Esnek

Çizelge 3.1'de verilen 1-5 ligandları, literatürdeki yöntemlere göre sentezlenmiştir (Hoskins vd., 1997; So, 1992; Tian vd., 2007; Altman ve Buchwald, 2006).

3.3.1. Yarı esnek bis(imidazol) türevi 1,2-, 1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandlarının sentezi

İmidazolün (60 mmol, 4,08 g) DMSO'daki (20 mL) çözeltisine NaOH (60 mmol, 2,4 g) ilave edildi ve çözünene kadar 60 °C'de karıştırıldı (Şekil 3.1). Daha sonra üzerine 1,2-bis(bromometil)benzen (28 mmol, 7,39 g) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 60 °C'de 24 saat karıştırıldı ve sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti 200 mL su içerisine dökülerek oluşan çökelek süzülerek ayrıldı ve elde edilen katı madde sudan kristallendirildi.

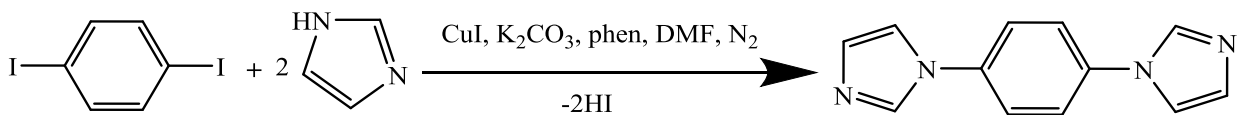
1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandları da, 1,2-bis(bromometil)benzen yerine 1,3- veya 1,4-bis(bromometil)benzen kullanılarak benzer şekilde sentezlendi.



Şekil 3.1. 1,2-bis(imidazol-1-il-metil)benzen ligandının sentez şeması

3.3.2. Esnek olmayan bis(imidazol) türevi 1,4-bis(imidazol-1-il)benzen'in sentezi

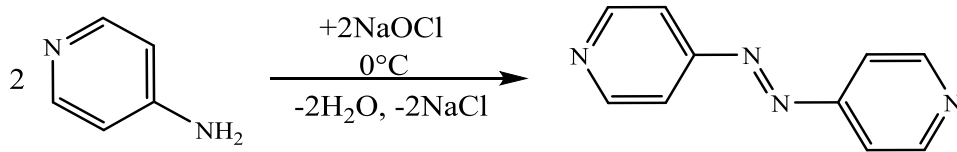
İmidazol (5 mmol, 0,34 g), CuI (0,2 mmol, 0,038 g), K₂CO₃ (16 mmol, 2,21 g), 1,10-fenantrolin (phen, 0,4 mmol, 0,072 g) ve 1,4-diiyodo benzen (2 mmol, 0,66 g) karışımı DMF çözücüsünde 130 °C'de üç gün karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu (Şekil 3.2). DMF çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan katıya diklorometan ilave edilerek ürün alındı. Daha sonra diklorometanda uçuruldu ve ele geçen ürün CH₂Cl₂:Metanol (10:1) karışımında kolon yapılarak saflaştırıldı.



Şekil 3.2. Esnek olmayan bis(imidazol) türevi ligandın sentez şeması

3.3.3. Esnek olmayan bis(piridin) türevi 4,4'-azobispiridin'in sentezi

600 mL %5,5'lik NaOCl çözeltisine, 100 mL suda çözülmüş 4-aminopiridin (10 g, %98, 0,106 mol) su-buz banyosunda bir saatte ilave edildi (Şekil 3.3). Oluşan turuncu renkli çökelek 30 dakika mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Süzüntü dietileterle ekstrakte edildi. Elde edilen çökelek, eterde çözülerek ekstrakte edilen ürünle birleştirildi. Eter fazı uçuruldu ve elde edilen ürün petrol eterinden kristallendirildi.



Şekil 3.3. Yarı esnek bis(piridin) türevi ligandların sentez şeması

3.3.4. Komplekslerin sentezi (1-17)

Kompleksler, fenilendiasetik asit, bis(imidazol) ve bis(piridin) türevleri gibi nötral ligantlar ile Zn(II) ve Cd(II) iyonları varlığında farklı süre (1-7 gün) ve farklı sıcaklık aralıkları (100-180 °C) uygulanarak hidro(solvo)termal yöntemle sentezlendi. Uygun reaksiyon koşulları ve kristalizasyonun sağlanması için, kullanılan metal ve ligant oranları, çözücü, sıcaklık, pH ve metalin farklı tuzları değiştirildi. Bazı reaksiyonlar 120, 140 ve 180 °C olmak üzere, 3 farklı sıcaklıkta eş zamanlı olarak gerçekleştirildi.

{[Zn(μ-opda)(μ-dpetan)]·2H₂O}_n (**1**) kompleksi, 1,2-fenilendiasetik asit (0,30 g), ZnO (0,16 g), dpetan (0,73 g) ve DMF/H₂O karışımı (24 mL, v:v = 1:3) kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Çözelti, 70 °C'de yarım saat karıştırıldıktan sonra 45 mL teflon kaplı parr marka asit sindirim bombasına aktarıldı ve 120 °C'de 4 gün bekletildi. Aşamalı olarak oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltiden renksiz kristaller elde edildi. **2**, **4-7**, **9-12** ve **14-17** kompleksleri de benzer yöntemle sentezlendi. Komplekslerin sentezinde kullanılan bileşenlerin miktarları ve reaksiyon şartları Çizelge 3.2'de özetlendi.

$[Zn_2(\mu_4\text{-opda})_2(\mu\text{-abpy})]_n$ (**3**) kompleksi, o-fenilendiasetik asit (0,02 g), 1/1 oranında $Zn(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,02 g) ve abpy (0,009 g), H_2O (5 mL) kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Çözelti 50 °C'de yarım saat karıştırıldıktan sonra 10 mL'lik cam şişeye aktarıldı ve 120 °C'de, 3 gün bekletildi. Daha sonra her yarım saatte, sıcaklık 5 °C düşürülerek aşamalı olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve kompleks tek kristal olarak elde edildi. **8** ve **12** kompleksleri de benzer yöntemle sentezlendi. Tüm komplekslerin sentez detayları Çizelge 3.2'de verildi.

Ayrıca $\{[Zn(\mu\text{-opda})(\mu\text{-dpetan})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi mikrodalga sentez yöntemiyle de (**1@MW**, 30 dak.) sentezlendi. Mikrodalga sentez yöntemi, hidrotermal/solvotermal sentez yöntemine benzer şekilde hazırlandı ve 30 dakika süreyle 120 °C'de 600 W'lık bir mikrodalga enerjisine maruz bırakıldı. 30 dakika sonra mikrodalga kesildi ve oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı ve kurutuldu.

Çizelge 3.2. Komplekslerin sentezinde kullanılan bileşenlerin miktarları ve reaksiyon şartları

No	Kapalı Formülü	Kompleksin Bileşenleri			Çözücü (mL, v:v)	Sıcaklık (°C)	Süre (Gün)
		Anyonik Ligant (g)	Metal Tuzu (g)	Nötral Ligant (g)			
1	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-opda})(\mu\text{-dpetan})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	0,30	ZnO (0,16)	0,73	DMF/H ₂ O (24, 1:3)	120	4
2	$[\text{Zn}(\mu_3\text{-opda})(\mu\text{-dib})_{0,5}]_n$	0,15	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,17)	0,08	Su (30)	170	5
3	$[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-opda})_2(\mu\text{-abpy})]_n$	0,02	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,018)	0,02	Su (10)	120	3
4	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-opda})(\mu\text{-mbix})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	0,15	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,17)	0,21	DMF/H ₂ O (32, 1:3)	120	7
5	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	0,15	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,16)	0,18	Su (30)	170	3
6	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-mbix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	0,10	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,11)	0,24	DMF/H ₂ O (24, 1:3)	120	5
7	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-pbix})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	0,10	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,11)	0,24	DMF/H ₂ O (24, 1:3)	120	5
8	$[\text{Zn}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$	0,2	Zn(NO ₃) ₂ (0,15 g)	0,09	Su (10)	120	3
9	$\{[\text{Zn}(\mu\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	0,15	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,17)	0,21	Su (30)	170	5
10	$[\text{Cd}(\mu_3\text{-mpda})(\mu\text{-dpetan})]_n$	0,20	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,27)	0,15	DMF/H ₂ O (20, 1:1)	120	7
11	$[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-bipy})]_n$	0,12	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (0,30)	0,09	H ₂ O (20)	160	7
12	$[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$	0,10	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (0,15)	0,09	Su (10)	120	3
13	$\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	0,15	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,21)	0,18	Su (30)	170	3
14	$\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})_{1,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	0,15	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,21)	0,18	Su (30)	170	3
15	$[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-obix})]_n$	0,20	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,27)	0,28	DMF/H ₂ O (32,1:3)	120	7
16	$[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})]_n$	0,15	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (0,20)	0,21	DMF/H ₂ O (32,1:3)	120	7
17	$[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-pbix})]_n$	0,15	CdCl ₂ (0,14)	0,21	DMF (30)	140	6

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar bize önerdiğimiz yapıların kapalı formüllerinin doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre metal:pda oranının, komplekslerde 1:1 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin önerilen yapıları ve buldukları kristal su molekülleri termal analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Fenilendiasetik asit izomerlerinin IR spektrumları Şekil 4.1’de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2-4.18’de verilmiş ve karakteristik IR titreşim bantları Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

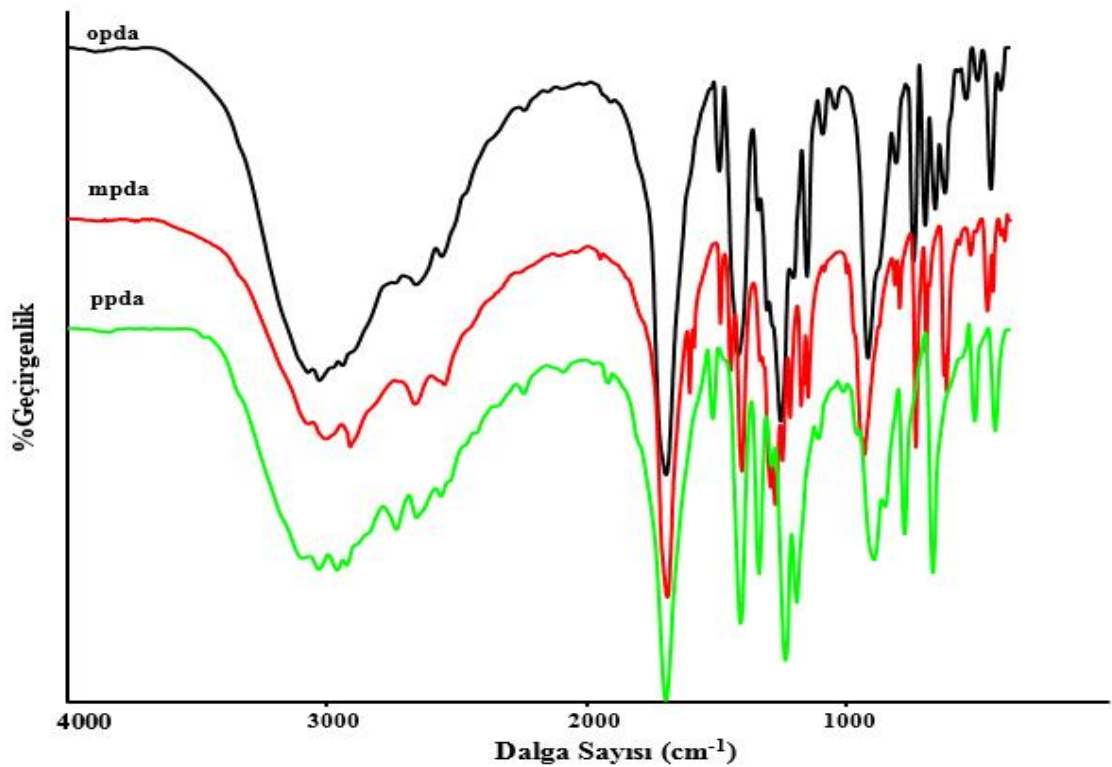
Titreşim spektrumu bir kompleksin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte bileşikteki bağ türleri ve fonksiyonel gruplar hakkında önemli bilgiler vermektedir (Coates, 2000; Nakamoto, 2008a). Fenilendiasetik asit izomerleri iki karboksilat grubu içermektedir ve bu gruplardaki oksijenlerin metal merkezi etrafındaki koordinasyon küresine veya hidrojen bağına katılıp katılmadığı veya kompleks oluşumuyla karboksilat gruplarının çevrelerinin değişip değişmediği ilgili gerilme titreşimlerinin daha düşük dalga sayısına kaymasıyla takip edilir Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimlerindeki yer değiştirmeler, ligantın metale koordinasyonu ile ilgili fikir vermektedir (Nakamoto, 2008b). Komplekslerin IR spektrumlarından karakteristik titreşimler belirlenerek, yapılarıyla ilişkileri incelendi. Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, H₂pda’ya ait 3090-3100 cm⁻¹ aralığında gözlenen zayıf $\nu(\text{OH})$ titreşimlerinin, kompleks oluşumuyla tamamen kaybolduğu, fenilendiasetik asitin karboksil gruplarından protonların uzaklaştığı ve H₂pda ligandlarının dianyonik olarak davrandığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları*

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N
{[Zn(μ -opda)(μ -dpetan)] \cdot 2H ₂ O} _n C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₆ Zn (1)	477,80	54,90 (55,30)	4,93 (5,06)	5,91 (5,86)
[Zn(μ ₃ -opda)(μ -dib) _{0,5}] _n C ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₄ Zn (2)	362,65	52,93 (52,99)	3,68 (3,61)	7,82 (7,72)
[Zn ₂ (μ ₄ -opda) ₂ (μ -abpy)] _n C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₈ Zn ₂ (3)	699,27	51,52 (51,53)	3,61 (3,46)	8,21 (8,01)
{[Zn(μ -opda)(μ -mbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n C ₉₆ H ₉₂ N ₁₆ O ₁₇ Zn ₄ (4)	2003,34	56,99 (57,55)	4,67 (4,63)	11,27 (11,19)
{[Zn(μ -mpda)(μ -obix)] \cdot H ₂ O} _n C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₅ Zn (5)	513,84	50,70 (51,10)	4,09 (4,71)	5,16 (5,90)
{[Zn(μ -mpda)(μ -mbix)] _n \cdot 2H ₂ O} _n C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₆ Zn (6)	531,86	52,12 (54,20)	5,29 (4,93)	11,09 (10,53)
{[Zn(μ -mpda)(μ -pbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n C ₄₈ H ₄₆ N ₈ O ₉ Zn ₂ (7)	1009,67	56,48 (57,10)	4,76 (4,59)	11,19 (11,10)
[Zn(μ ₃ -ppda)(μ -dpetan)] _n C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Zn (8)	441,77	59,67 (59,81)	4,72 (4,56)	6,34 (6,34)
{[Zn(μ -ppda)(μ -mbix)] \cdot 0,5H ₂ O} _n C ₄₈ H ₄₆ N ₈ O ₉ Zn ₂ (9)	504,84	52,04 (52,10)	4,74 (4,59)	8,00 (11,10)
[Cd(μ ₃ -mpda)(μ -dpetan)] _n C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cd (10)	488,80	53,48 (54,06)	4,09 (4,12)	5,82 (5,73)
[Cd(μ ₃ -mpda)(μ -bipy)] _n C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ Cd (11)	460,75	51,29 (52,13)	3,49 (3,50)	6,33 (6,08)
[Cd(μ ₃ -ppda)(μ -dpetan)] _n C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cd (12)	488,80	53,87 (54,06)	4,36 (4,12)	5,78 (5,73)
{[Cd(μ -mpda)(μ -obix)] \cdot H ₂ O} _n C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₅ Cd (13)	560,87	50,73 (51,39)	4,52 (4,31)	9,93 (9,99)
{[Cd(μ -mpda)(μ -obix) _{1,5}] \cdot H ₂ O} _n C ₃₁ H ₃₁ N ₆ O ₅ Cd (14)	680,02	53,73 (54,75)	4,70 (4,60)	11,89 (12,36)
[Cd(μ ₃ -ppda)(μ -obix)] _n C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd (15)	542,86	52,76 (53,10)	3,78 (4,08)	10,77 (10,32)
[Cd(μ ₃ -ppda)(μ -mbix)] _n C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd (16)	542,86	49,70 (50,10)	3,83 (4,08)	9,83 (10,32)
[Cd(μ ₃ -ppda)(μ -pbix)] _n C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd (17)	542,86	51,82 (53,10)	4,09 (4,08)	10,57 (10,32)

* Teorik değerler parantez içinde verilmiştir.

Şekil 4.1’de verilen fenilendiasetik asit izomerlerinin IR spektrumunda, opda, mpda ve ppda için 3027 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} civarında görülen birbirine yakın pikler sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. H_2pda türevlerinin IR spektrumunda karboksilat gruplarına ait asimetric ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) gerilme titreşimleri opda için 1696 , mpda için 1691 ve ppda için 1696 cm^{-1} ’de şiddetli pik olarak, simetric ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) titreşimler ise opda, için 1422 , mpda için 1409 ve ppda için 1414 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (Şekil 4.1). Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, H_2pda ’a ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin kompleks oluşumuyla sırasıyla $1616\text{-}1530$ ve $1402\text{-}1344\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Fenilendiasetik asit izomerlerinin IR spektrumu

opda ligandı içeren **1-4** komplekslerinin IR spektrumları bir arada incelenmiştir (Şekil 4.2-4.5). **1** ve **4** komplekslerinin IR spektrumunda 3404 ve 3426 cm^{-1} ’de gözlenen yayvan bandlar komplekslerin yapısında bulunan kristal su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

Karboksilat gruplarına ait asimetric ($\nu_{as}COO$) gerilme titreşimleri, **1-4** komplekslerinde sırasıyla 1616, 1603, 1557 ve 1604 cm^{-1} 'de, simetric (ν_sCOO) gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1354, 1402, 1393 ve 1360 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu pikler H_2O da ligandına ait piklerle karşılaştırıldığında daha düşük dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir.

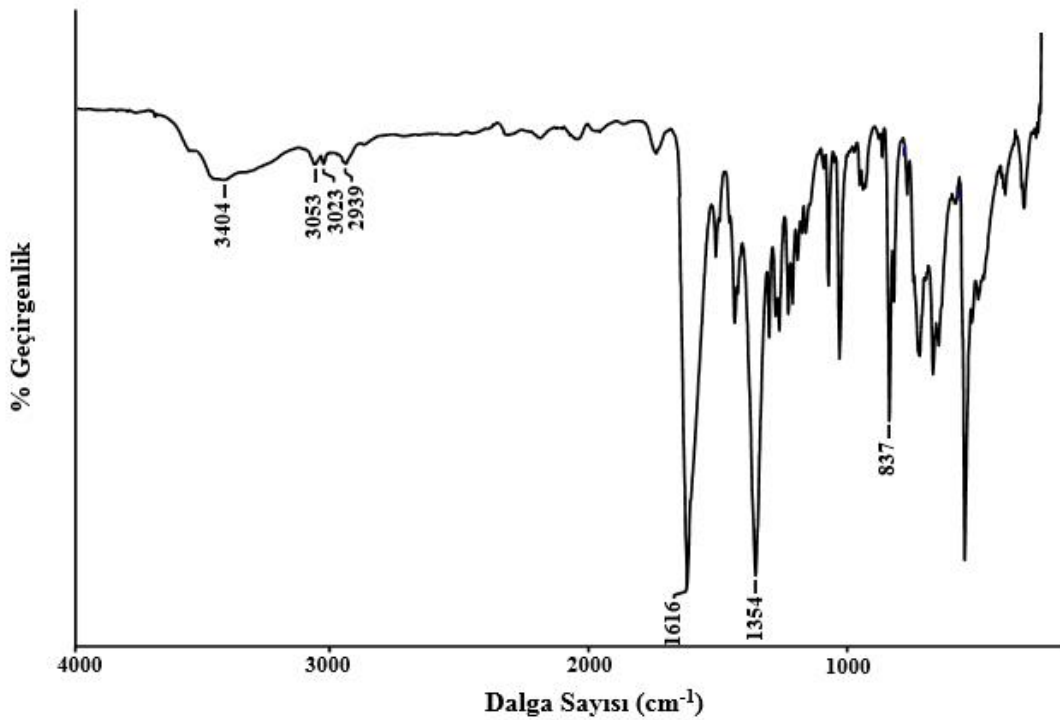
Esnek ve yarı esnek bis(imidazol) ve bis(imidazol) ligandlarının kullanıldığı **2** ve **4** komplekslerinde imidazol halkasındaki $\nu(C=N)$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1580-1506 ve 1583-1518 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. Bis(piridin) türevi ligandların kullanıldığı **1** ve **3** komplekslerinde ise piridin halkasının bükülmesinden kaynaklanan pikler sırasıyla 837 ve 724 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Nakamoto, 2008a). Ayrıca **3** kompleksinde abpy ligandına ait $\nu(N=N)$ gerilme titreşimleri ise 1416 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Mpda ve yarı esnek bis(imidazol) türevi ligantları içeren $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot H_2O\}_n$ (**5**), $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-mbix})]_n\cdot 2H_2O\}_n$ (**6**), $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-pbix})]\cdot 0,5H_2O\}_n$ (**7**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir. Komplekslerin IR spektrumunda 3444, 3404 ve 3448 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bantların komplekslerin yapısında bulunan kristal su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.6-4.8). mpda ligandında bulunan karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1584, 1607 ve 1593 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimi ise sırasıyla 1374, 1361 ve 1373 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarında 3109-3126 cm^{-1} ve 2920-2976 cm^{-1} aralığında gözlenen birbirine yakın piklerin sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Kompleksin yapısındaki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait bu pikler ile aynı zamanda yarı esnek bis(imidazol) türevi ligantların varlığı da doğrulanmaktadır.

Yapılarında ppda ligandı bulunan $[Zn(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (**8**) ve $\{[Zn(\mu\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})]\cdot 0,5H_2O\}_n$ (**9**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir. **9**'un IR spektrumunda 3471 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan piklerin kristal su moleküllerinin OH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Komplekslerin IR spektrumlarında 3065-3134 cm^{-1} ve 2884-2918 cm^{-1} aralığında gözlenen birbirine yakın piklerin sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

8 kompleksinde piridin halkasının bükülmesinden kaynaklanan gerilme titreşimi 830 cm^{-1} 'de, **9** kompleksinde mbix ligandında bulunan imidazol halkasına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimleri ise 1530 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. ppda ligandında bulunan karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri **8** ve **9** komplekslerinde sırasıyla 1608 ve 1530 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1394 ve 1361 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Mpda ve dpetan ligandlarını içeren $[\text{Cd}(\mu_3\text{-mpda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (**10**), mpda ve bipy ligantlarını içeren $[\text{Cd}(\mu_3\text{-mpda})(\mu\text{-bipy})]_n$ (**11**) ve ppda ve dpetan ligandlarını içeren $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (**12**) komplekslerinin IR spektrumları birlikte incelenmiştir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). mpda ligandında bulunan karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri **10** ve **11** komplekslerinde sırasıyla 1569 ve 1558 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1344 ve 1384 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. ppda ligandı içeren **12** kompleksinde karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri 1557 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimi 1393 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 4.13).

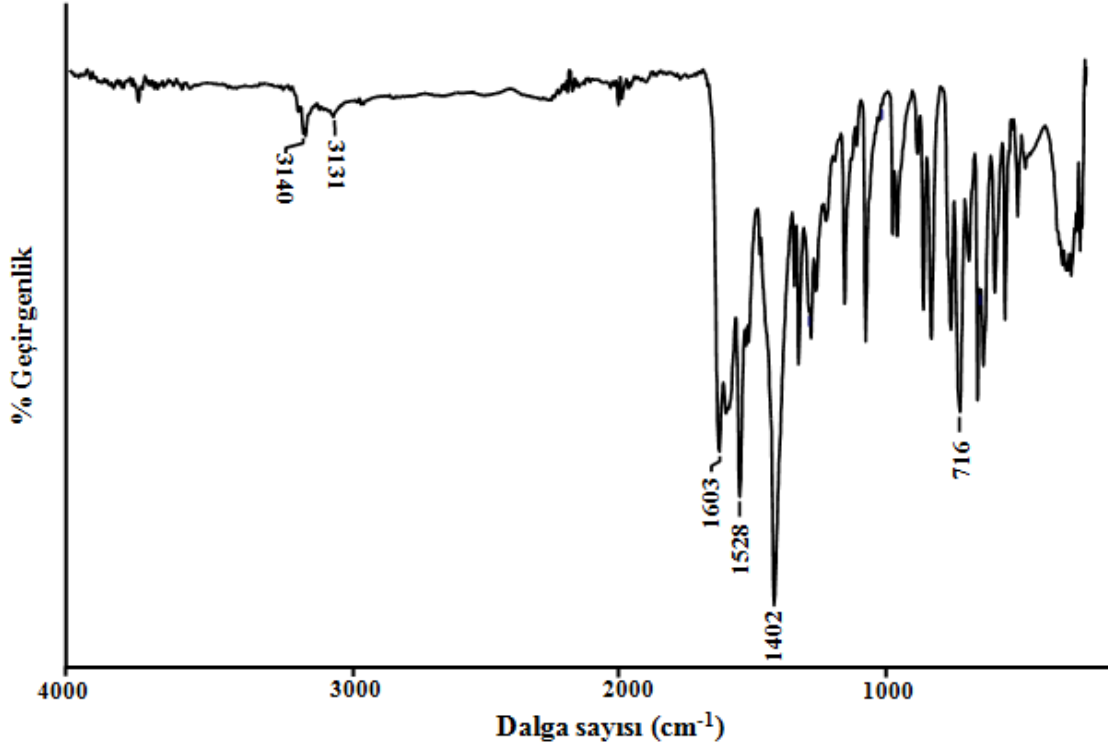


Şekil 4.2. $[\text{Zn}(\mu\text{-opda})(\mu\text{-dpetan})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) kompleksinin IR spektrumu

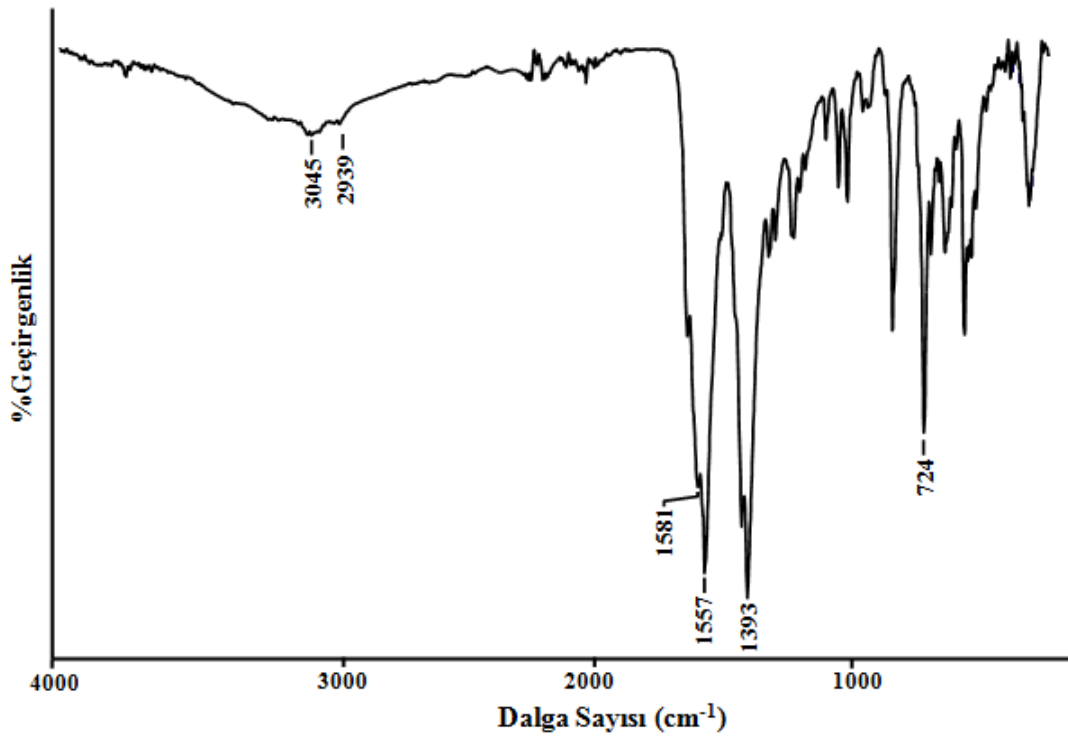
Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri*

Kompleksler / Ligant	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$
H₂opda	3090 z	3068-2911	1711-1682 §	1404 §
H₂mpda	3090 z	3080-2940	1706-1686 §	1419 §
H₂ppda	3100 z	3090-2922	1711-1688 §	1408 §
1	3404 y	3053-2939 z	1616 §	1354 §
2	–	3140-3028 z	1603 §	1402 §
3	–	3045-2939 z	1557 §	1393 §
4	3426 z	3128-2912 z	1604 §	1360 §
5	3444 z	3109-2976 z	1584 §	1374 §
6	3404 z	3126-2925 z	1607 §	1361 §
7	3448 y	3114-2922 z	1593 §	1373 §
8	–	3065-2918 z	1608 §	1394 §
9	3471 y	3134-2938 z	1530 §	1361 §
10	–	3019-2806 z	1569 §	1344 §
11	–	3061-2906 z	1558 §	1384 §
12	–	3046-2926 z	1557 §	1393 §
13	3500 z	3137-2904 z	1550 §	1394 §
14	3392 z	3123-2928 z	1566 §	1391 §
15	–	3131-2826 z	1592-1578 §	1358-1340 §
16	–	3115-2922 z	1566 §	1382 §
17	–	3123-2925 z	1562-1557 §	1382 §

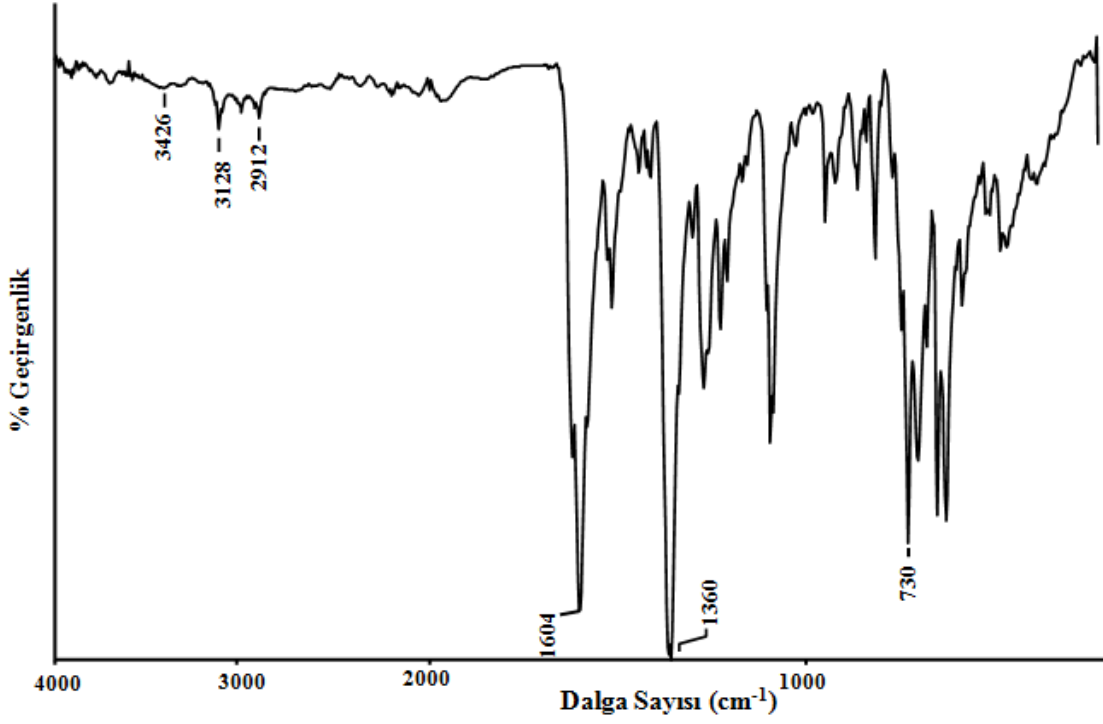
* z = zayıf; o = orta; § = şiddetli; y = yayvan



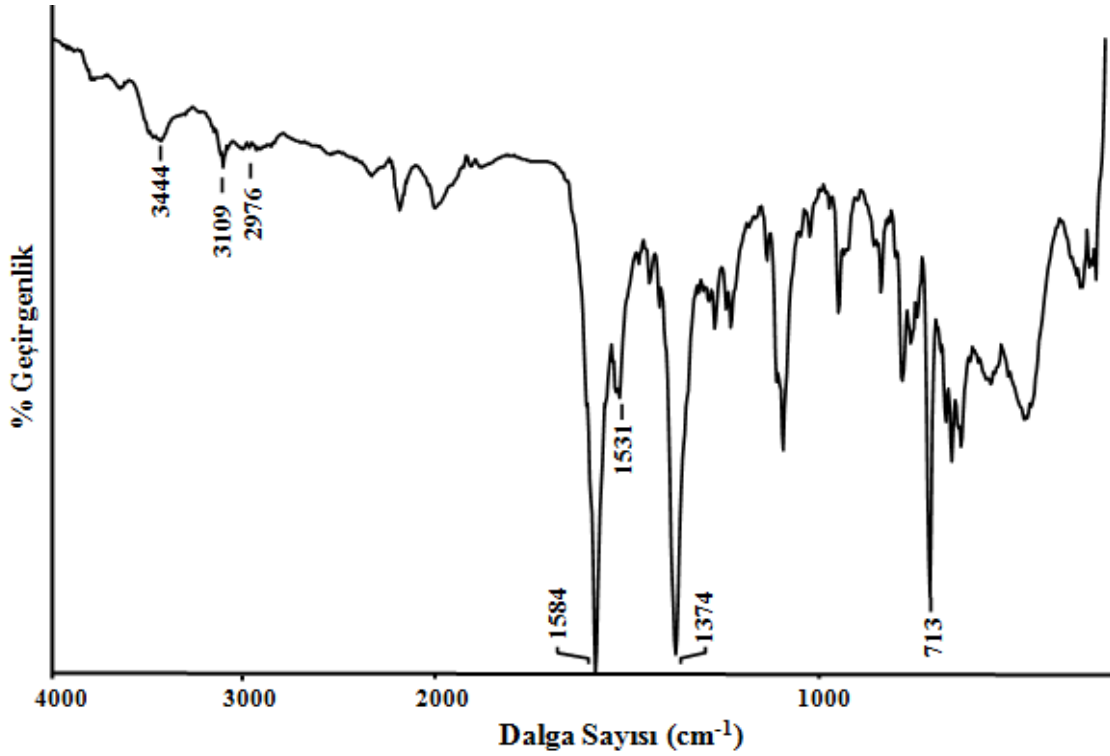
Şekil 4.3. $[Zn(\mu_3\text{-opda})(\mu\text{-dib})_{0.5}]_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu



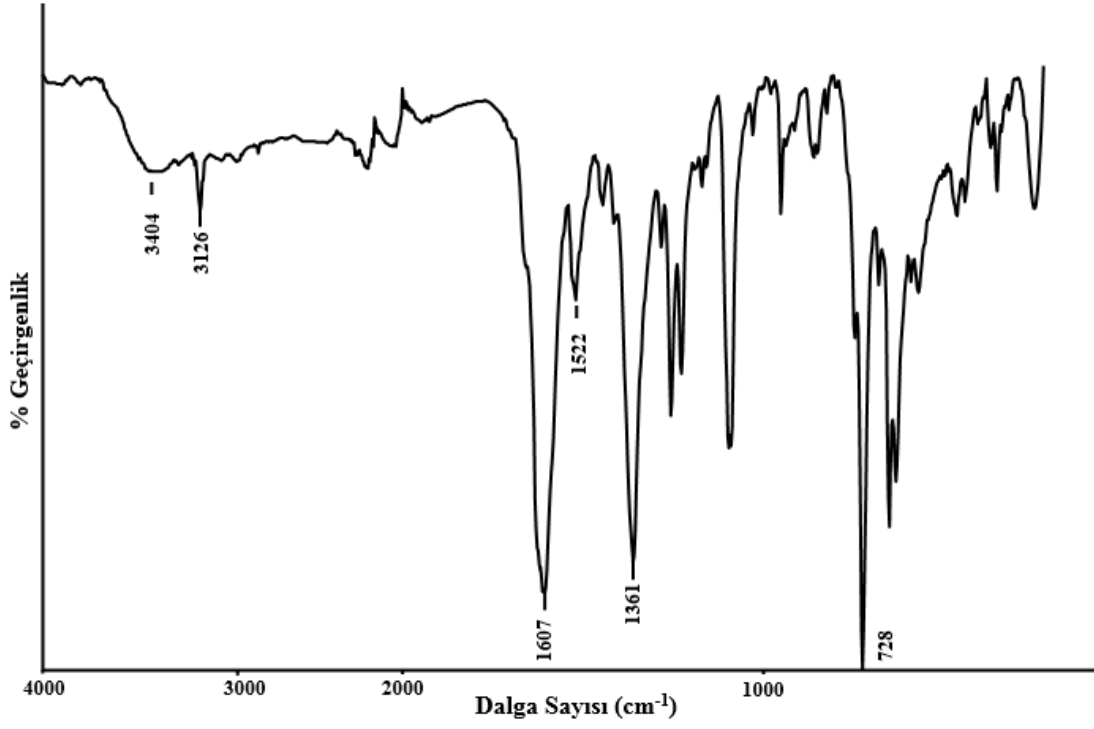
Şekil 4.4. $[Zn_2(\mu_4\text{-opda})_2(\mu\text{-abpy})]_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu



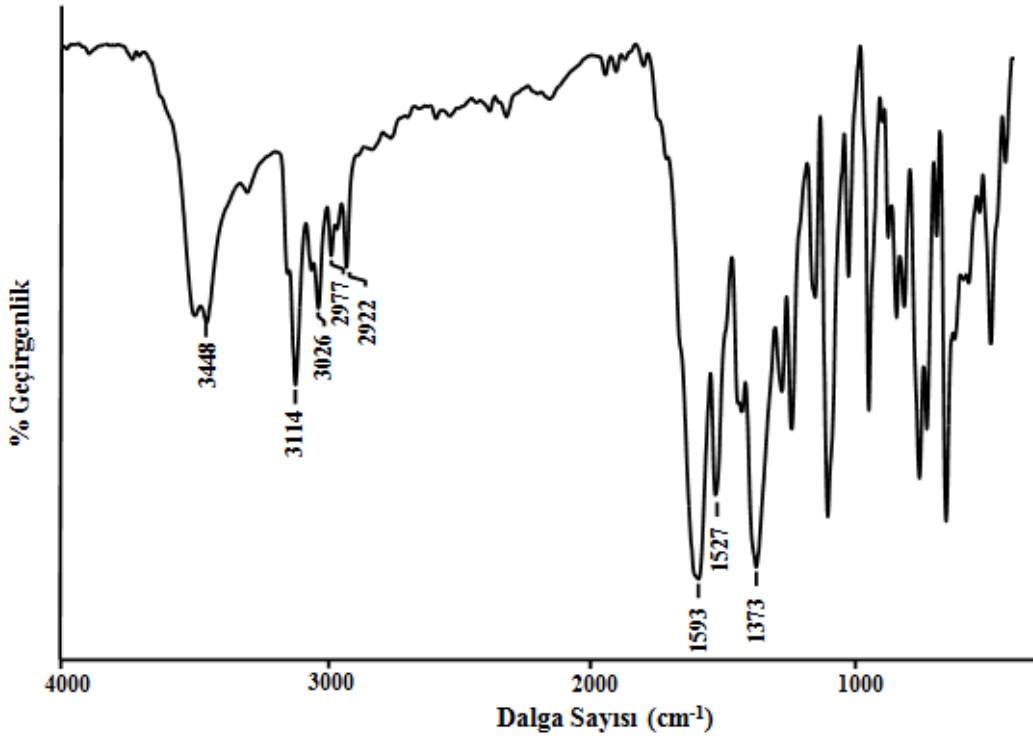
Şekil 4.5. $\{[Zn(\mu\text{-opda})(\mu\text{-mbix})]\cdot 0,5H_2O\}_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu



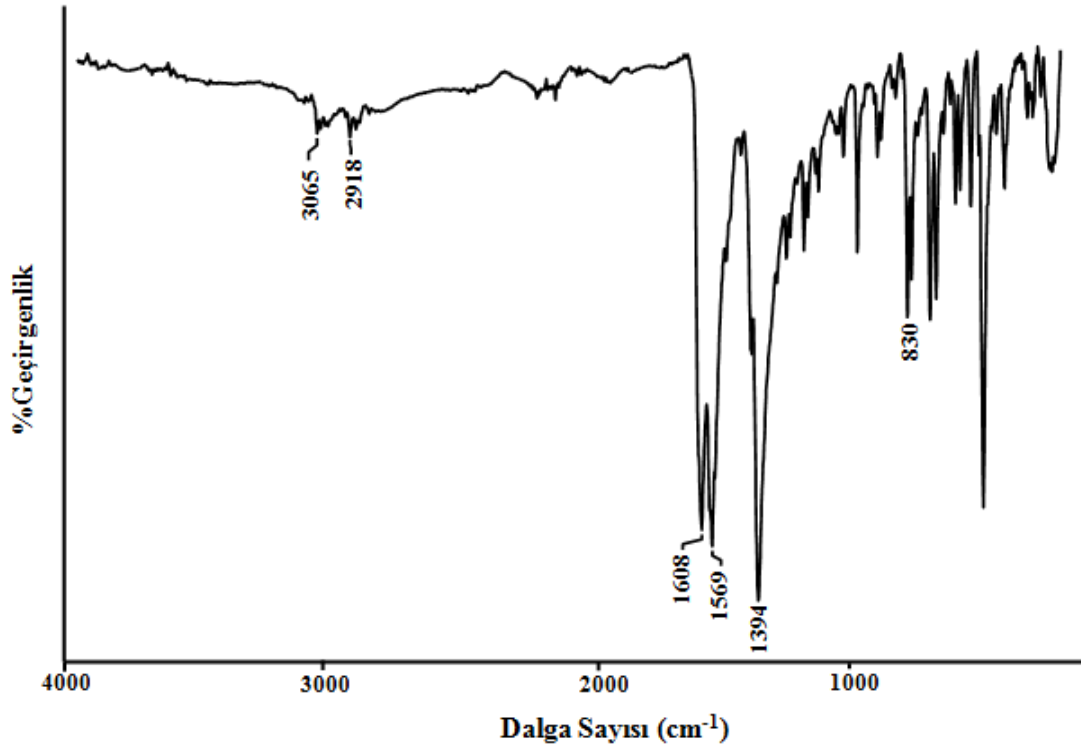
Şekil 4.6. $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot H_2O\}_n$ (5) kompleksinin IR spektrumu



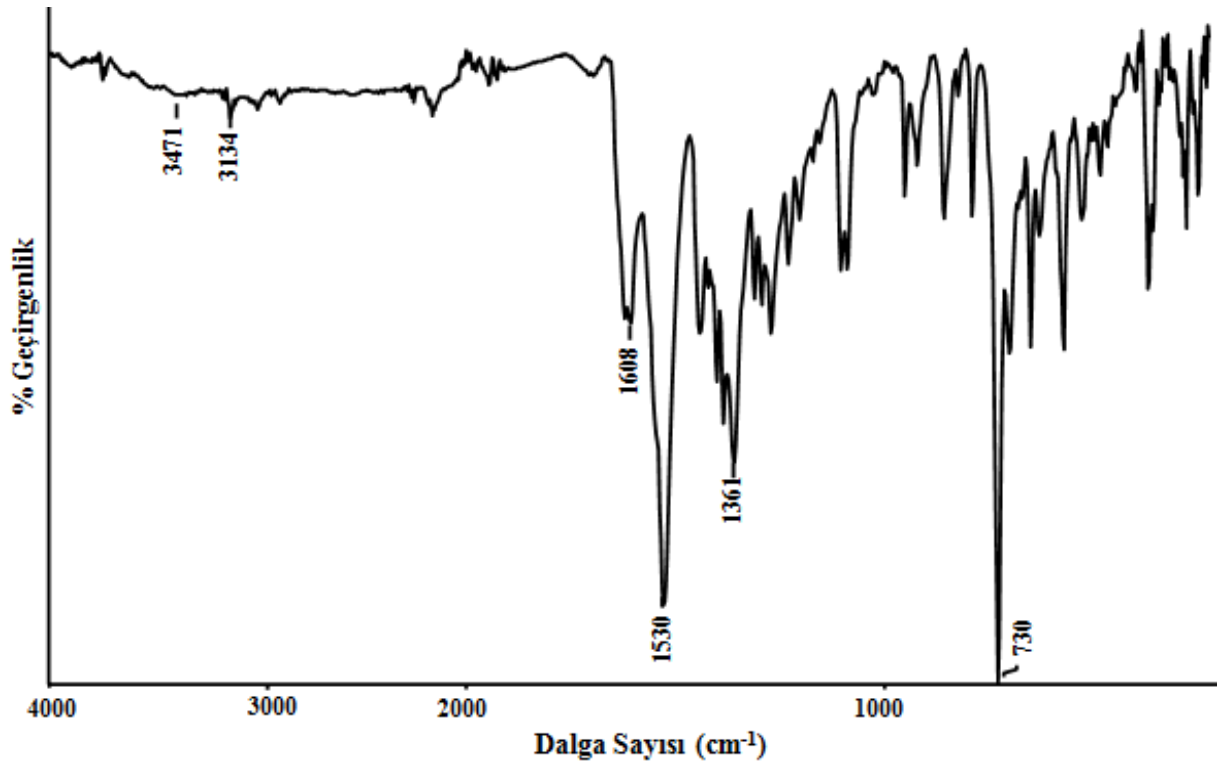
Şekil 4.7. $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-mbix})]_n \cdot 2H_2O\}_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu



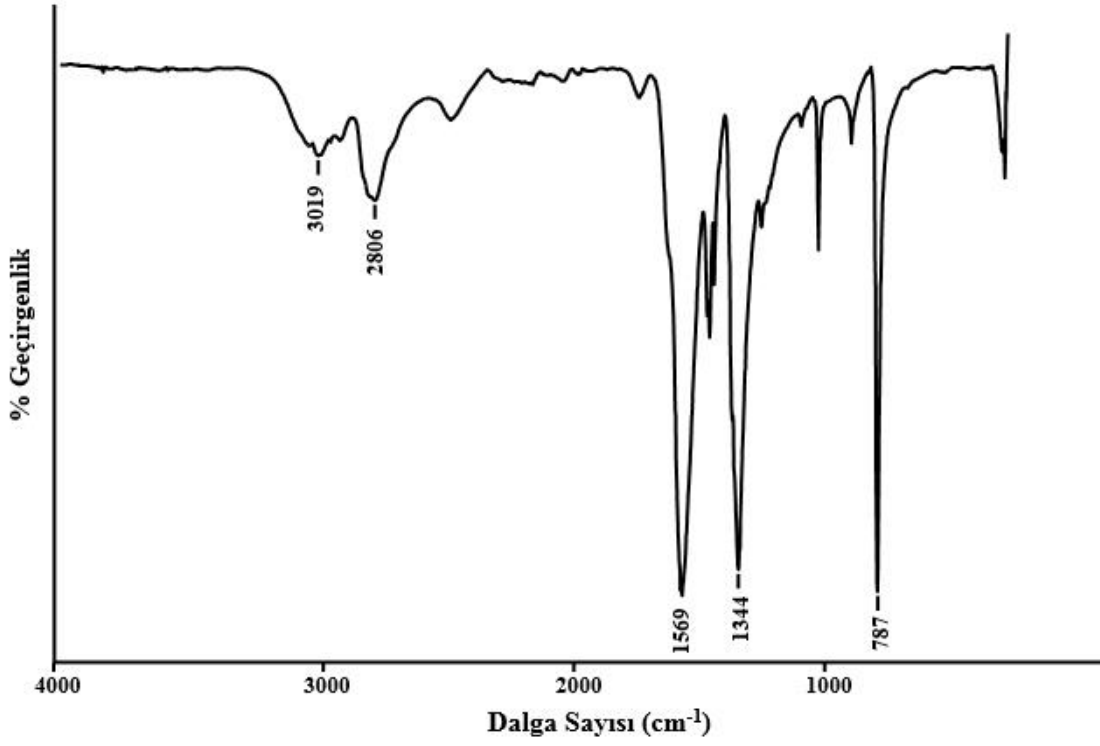
Şekil 4.8. $\{[Zn(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-pbix})] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (7) kompleksinin IR spektrumu



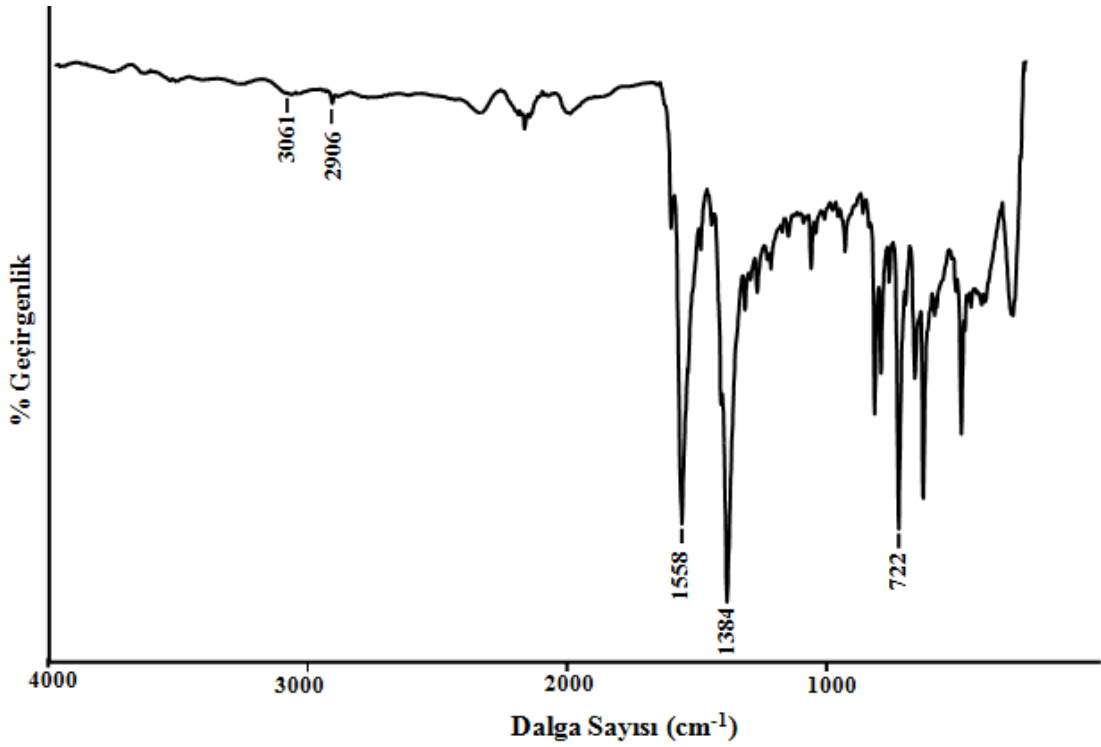
Şekil 4.9. $[Zn(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (8) kompleksinin IR spektrumu



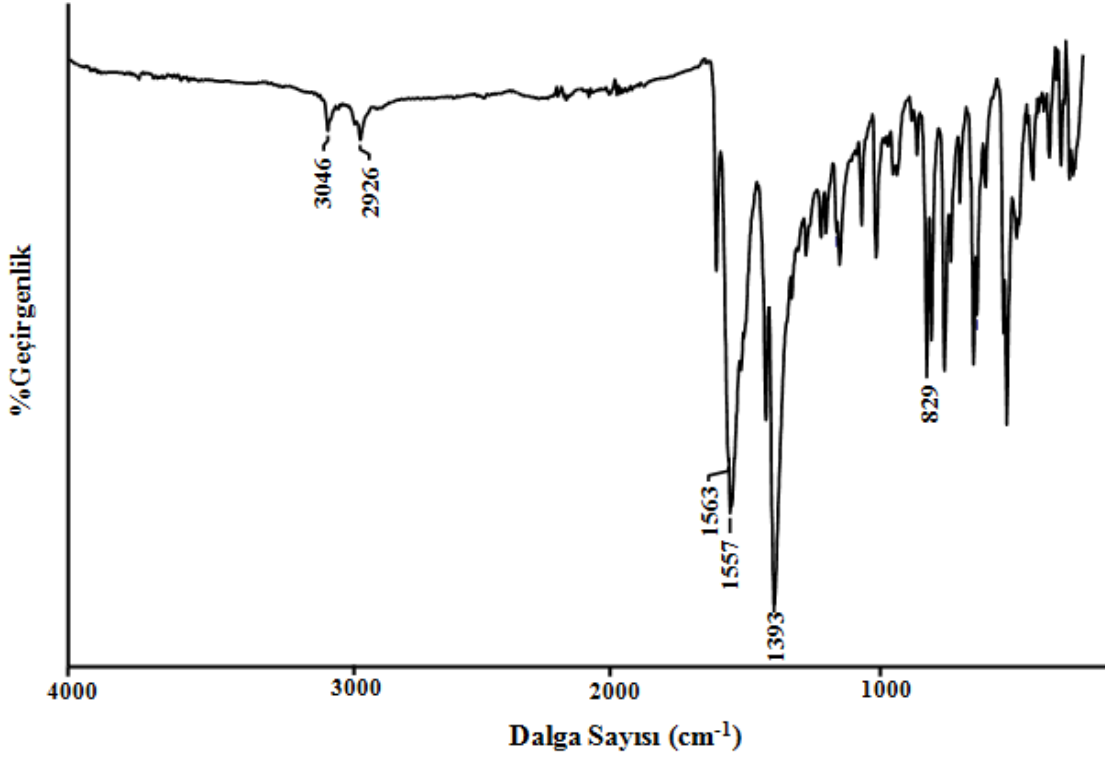
Şekil 4.10. $\{[Zn(\mu\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (9) kompleksinin IR spektrumu



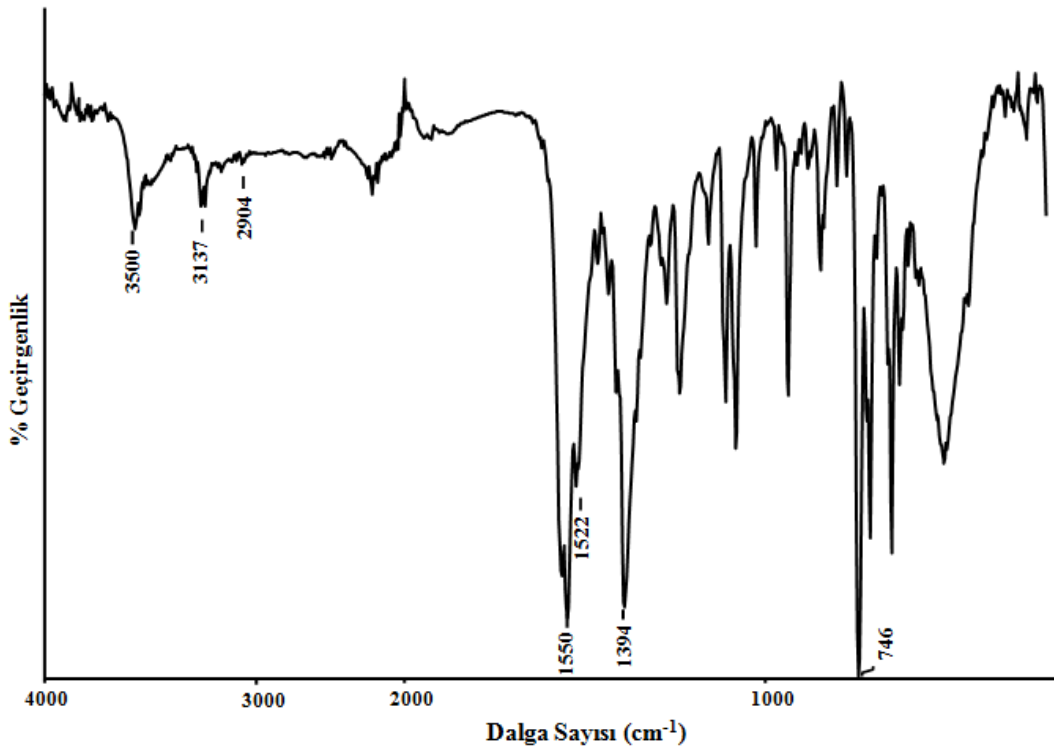
Şekil 4.11. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-mpda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (10) kompleksinin IR spektrumu



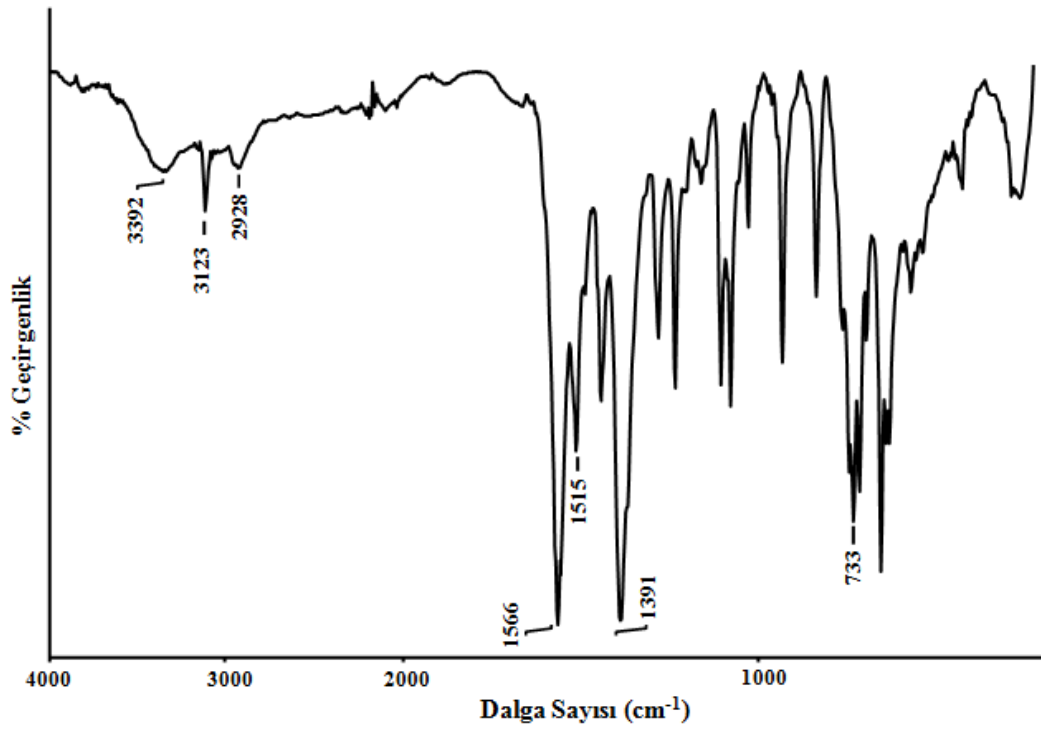
Şekil 4.12. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-mpda})(\mu\text{-bipy})]_n$ (11) kompleksinin IR spektrumu



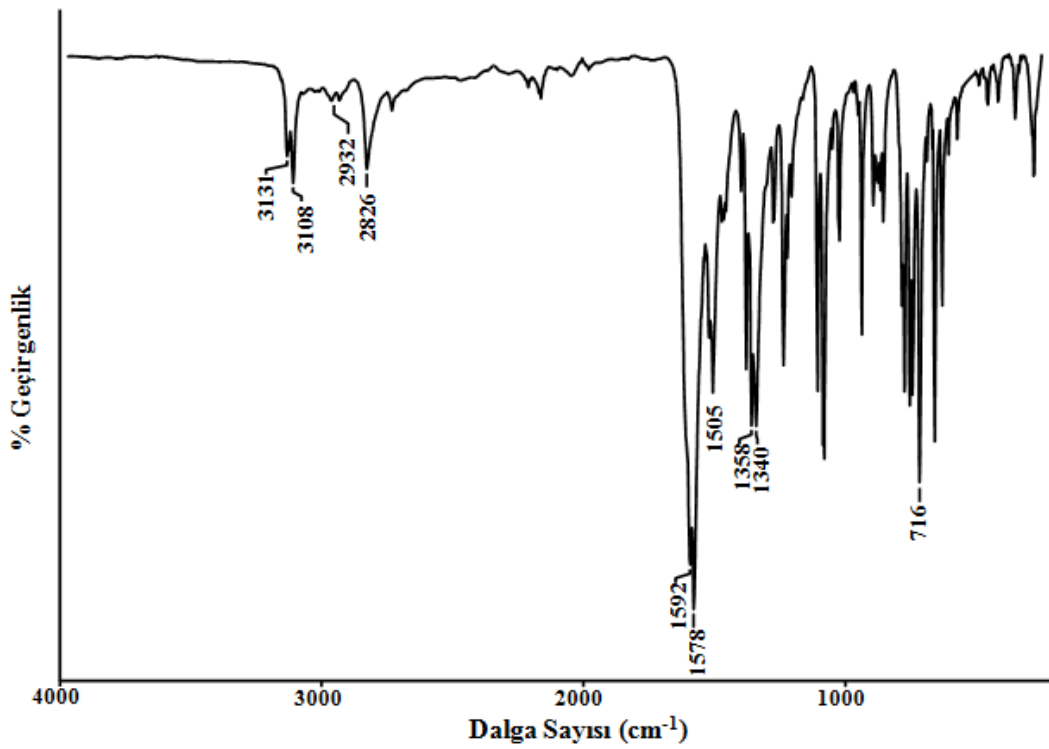
Şekil 4.13. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (12) kompleksinin IR spektrumu



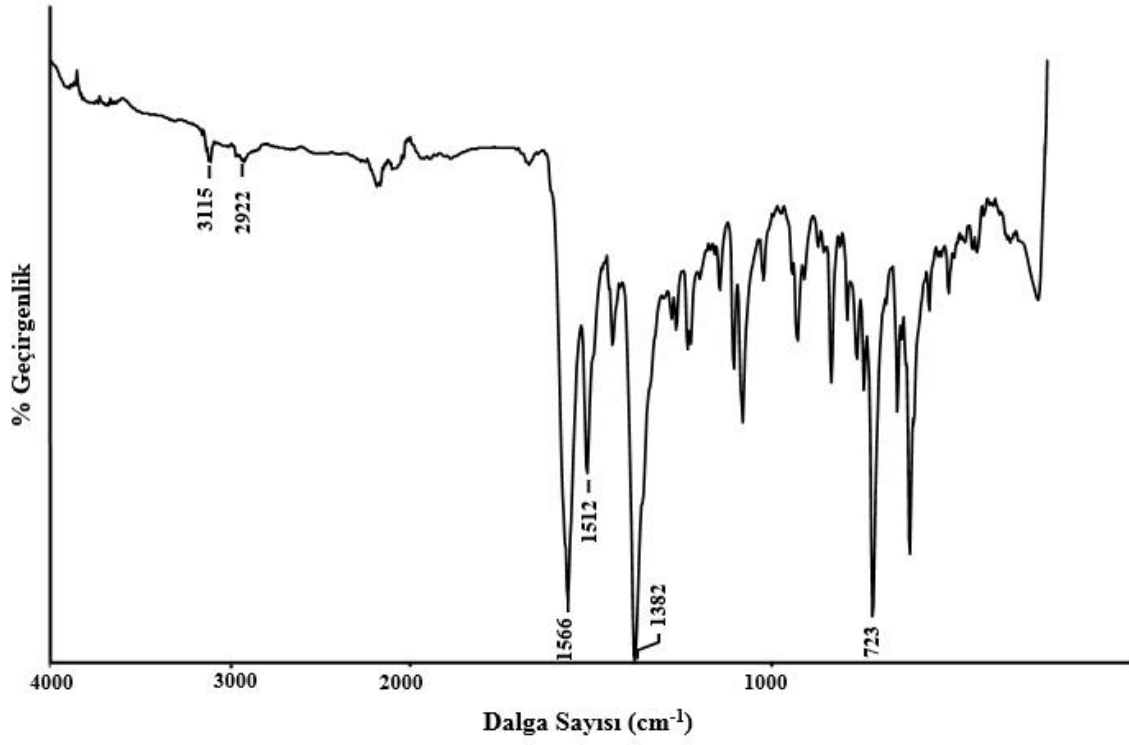
Şekil 4.14. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (13) kompleksinin IR spektrumu



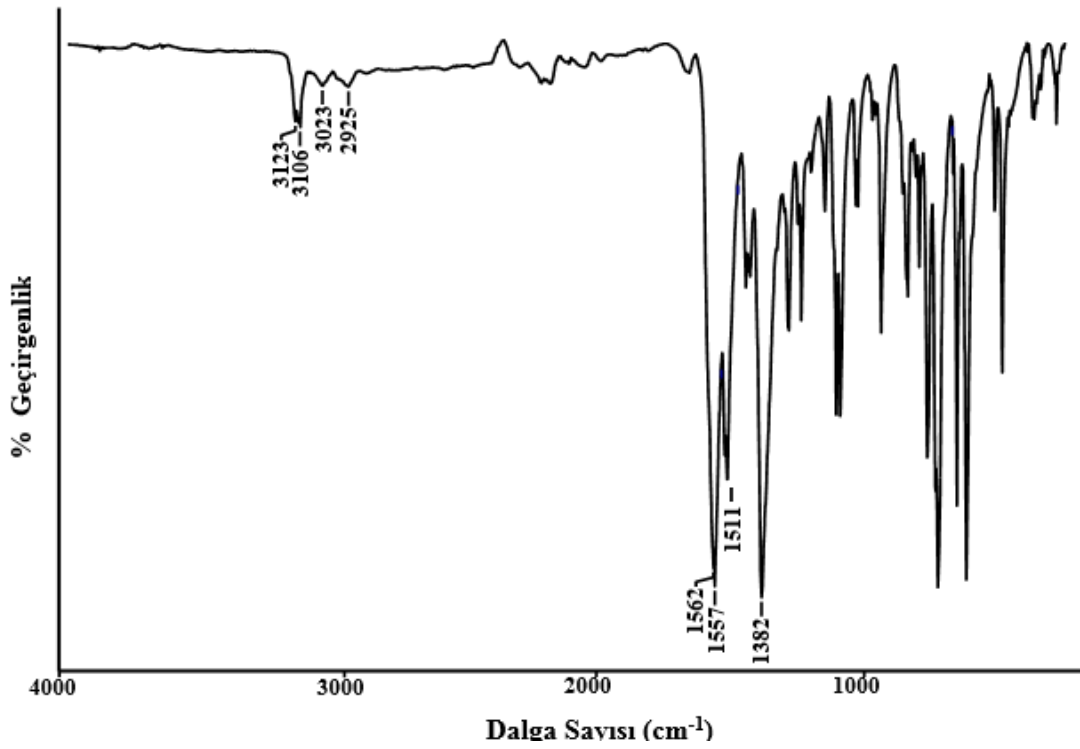
Şekil 4.15. $[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})_{1,5} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (14) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.16. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-obix})]_n$ (15) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.17. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})]_n$ (16) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.18. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-pbix})]_n$ (17) kompleksinin IR spektrumu

4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.3-4.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. 1-5 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	1	2	3	4	5
Formülü	$C_{22}H_{24}N_2O_6Zn$	$C_{16}H_{13}N_2O_4Zn$	$C_{30}H_{24}N_4O_8Zn_2$	$C_{24}H_{23}N_4O_{4,25}Zn$	$C_{24}H_{24}N_4O_5Zn$
MA (g mol⁻¹)	477,80	362,65	699,27	500,84	513,84
Difraktometre			Bruker APEX-II		
Rad. /λ (Å)			MoK α / 0,71073		
Sıcaklık (K)			296		
Renk	Renksiz	Kahverengi	Kırmızı	Açık Sarı	Açık Sarı
Kristal sistemi	triklinik	ortorombik	monoklinik	ortorombik	monoklinik
Uzay grubu	P-1	Pccn	C2/c	Pnna	P2 ₁ /n
a (Å)	7,7740 (1)	17,0474 (9)	55,7522 (10)	41,5499 (10)	11,0631 (4)
b (Å)	8,8560 (2)	10,9661 (6)	7,5557 (1)	13,3577 (4)	16,6340 (7)
c (Å)	16,4130 (2)	15,8647 (8)	14,1327 (3)	8,1361 (2)	12,8558 (5)
α (°)	86,079 (1)	90,00	90	90,00	90,00
β (°)	87,8520 (11)	90,00	100,012 (1)	90,00	93,940 (2)
γ (°)	81,940 (1)	90,00	90	90,00	90,00
V (Å³)	1115,75 (3)	2965,8 (3)	5862,69 (18)	4515,6 (2)	2360,18 (16)
Z	2	8	8	2	4
d (g cm⁻³)	1,422	1,624	1,584	1,473	1,446
θ_{maks} (°)	26,0	27,7	33,8	21,3	31,3
R[I>2σ(I)]	0,035	0,042	0,040	0,043	0,036
wR[I>2σ(I)]	0,079	0,092	0,107	0,096	0,098
S	0,97	1,07	1,11	1,03	1,04

Çizelge 4.4. 6-9 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	6	7	8	9
Formülü	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Zn	C ₄₈ H ₄₆ N ₈ O ₉ Zn ₂	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Zn	C ₄₈ H ₄₆ N ₈ O ₉ Zn
MA (g mol ⁻¹)	531,86	1009,67	441,77	504,84
Difraktometre	Bruker APEX-II			
Rad. /λ (Å)	MoK _α / 0,71073			
Sıcaklık (K)	296	296	120	296
Renk	Renksiz	Renksiz	Renksiz	Açık Sarı
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	C2/c	C2/c	P2 ₁ /n	C2
a (Å)	15,131 (5)	19,2996 (4)	10,0931 (6)	14,4485 (13)
b (Å)	24,945 (4)	21,5798 (4)	14,2804 (8)	25,5197 (19)
c (Å)	16,053 (5)	14,0145 (3)	13,4732 (8)	8,2397 (7)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	103,963 (5)	128,843 (1)	103,016 (1)	113,192 (4)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å ³)	5880 (3)	4546,07 (17)	1892,05 (19)	2792,6 (4)
Z	8	4	4	2
d (g cm ⁻³)	1,120	1,475	1,551	1,201
θ _{maks} (°)	25,9	32,9	27,5	27,1
R[I>2σ(I)]	0,101	0,034	0,035	0,064
wR[I>2σ(I)]	0,345	0,096	0,092	0,217
S	1,26	1,06	1,00	1,11

Çizelge 4.5. 10-13 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	10	11	12	13
Formülü	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cd	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ Cd	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cd	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₅ Cd
MA (gmol ⁻¹)	488,80	460,75	488,80	560,87
Difraktometre	Bruker APEX-II			
Rad. /λ (Å)	MoK _α / 0,71073			
Sıcaklık (K)	296	296	120	296
Renk	Renksiz	Açık Sarı	Renksiz	Sarı
Kristal sistemi	triklinik	triklinik	triklinik	monoklinik
Uzay grubu	P-1	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	10,0728 (5)	9,1652 (1)	9,919 (5)	11,2405 (6)
b (Å)	10,2300 (5)	9,6897 (1)	10,556 (5)	17,3127 (9)
c (Å)	11,6668 (5)	11,3093 (1)	10,562 (5)	12,0543 (7)
α (°)	102,891 (3)	93,087 (1)	82,088 (5)	90,00
β (°)	100,905 (2)	111,0030 (11)	64,752 (6)	91,120 (2)
γ (°)	118,203 (2)	110,136 (1)	71,410 (5)	90,00
V (Å ³)	970,14 (8)	862,13 (2)	948,1 (8)	2345,4 (2)
Z	2	2	2	4
d (g cm ⁻³)	1,673	1,775	1,712	1,588
θ _{maks} (°)	23,0	32,9	27,4	28,3
R[I>2σ(I)]	0,075	0,035	0,036	0,034
wR[I>2σ(I)]	0,149	0,083	0,079	0,089
S	1,06	1,14	1,01	1,15

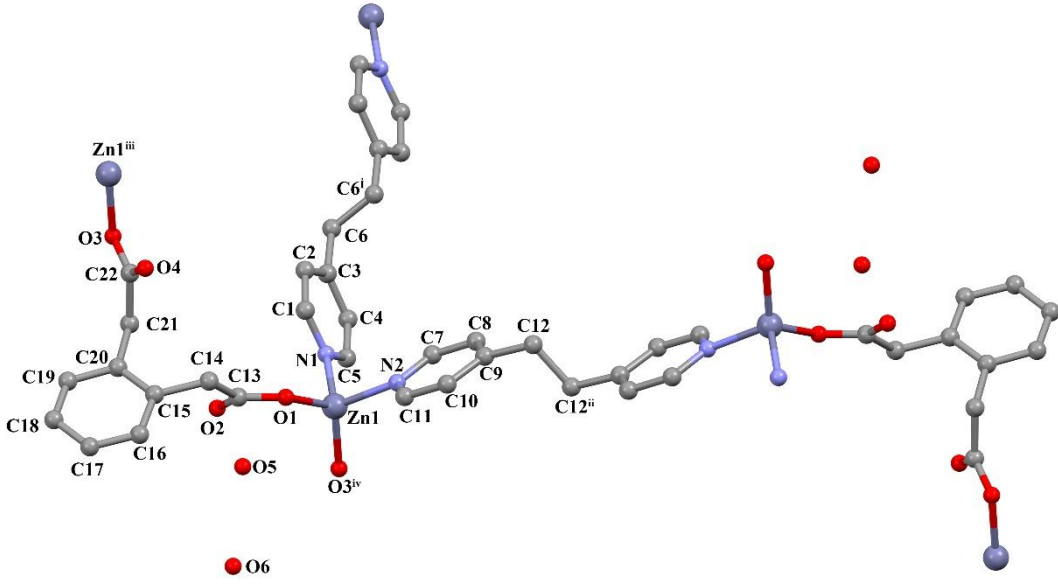
Çizelge 4.6. 14-17 komplekslerinin kristal verileri

Kompleks	14	15	16	17
Formülü	C ₃₁ H ₃₁ N ₆ O ₅ Cd	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ Cd
MA (g mol ⁻¹)	680,02	542,86	542,86	542,86
Difraktometre	Bruker APEX-II			
Rad. /λ (Å)	MoK _α / 0,71073			
Sıcaklık (K)	296			
Renk	Sarı	Renksiz	Renksiz	Renksiz
Kristal sistemi	monoklinik	triklinik	triklinik	triklinik
Uzay grubu	C2/c	P-1	P-1	P-1
a (Å)	24,287 (2)	10,4017 (13)	11,092 (5)	9,7719 (1)
b (Å)	14,3356 (12)	11,4518 (14)	11,359 (5)	11,4305 (1)
c (Å)	18,4717 (16)	11,4624 (14)	11,416 (5)	11,6532 (1)
α (°)	90,00	118,937 (5)	86,677 (5)	60,879 (1)
β (°)	109,217 (3)	101,621 (5)	61,771 (6)	74,7830 (11)
γ (°)	90,00	97,777 (6)	66,842 (5)	74,863 (1)
V (Å ³)	6072,9 (9)	1126,4 (2)	1150,5 (9)	1083,41 (2)
Z	8	2	2	2
d (g cm ⁻³)	1,488	1,601	1,567	1,664
θ _{maks} (°)	28,3	23,8	27,1	30,0
R[I>2σ(I)]	0,062	0,032	0,038	0,027
wR[I>2σ(I)]	0,153	0,083	0,081	0,064
S	1,19	1,11	1,09	1,06

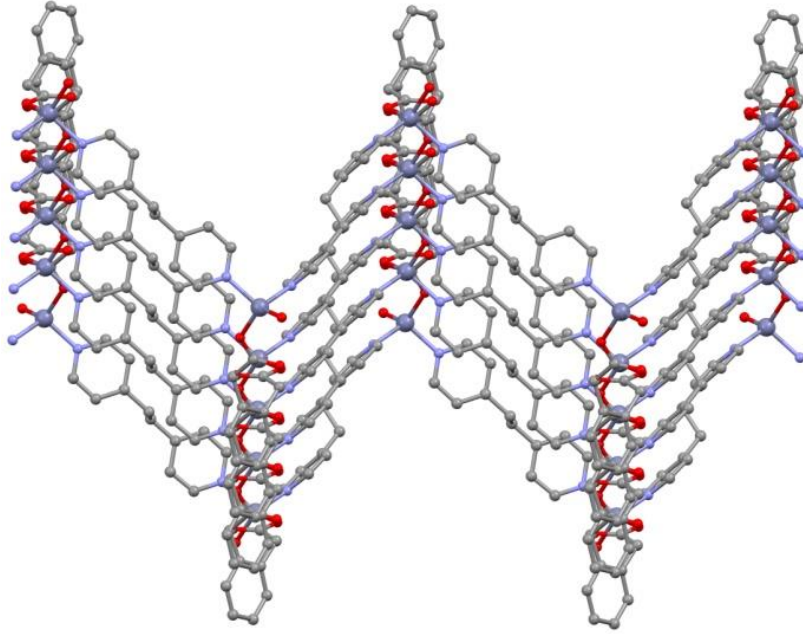
{[Zn(μ -opda)(μ -dpetan)]·2H₂O}_n (1)

{[Zn(μ -opda)(μ -dpetan)]·2H₂O}_n (1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.19'da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. 1 kompleksi triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetric birimi, bir Zn(II) iyonu, iki yarım dpetan, bir opda ligandı ve iki kristal su molekülünden oluşmaktadır. Zn(II) iyonunun iki farklı dpetan ligandına ait iki azot atomu (N1 ve N2) ve iki farklı opda ligandının iki karboksilat oksijen atomu ile (O1 ve O3^{iv}) koordine olmasıyla bozulmuş tetrahedral geometri oluşmuştur ($\tau_4 = 0,85$) [(iv) x, y-1, z]. Opda ligandının iki Zn(II) iyonuna komşu karboksilat gruplarındaki birer oksijen atomu ile köprü ligandı olarak koordine olmasıyla bir boyutlu (1D) yapı meydana gelmiştir. Opda ligandının iki asetat grubu birbirine göre -128,12 °'lik torsiyon açısıyla bükülmüş (C13–C14 ve C21–C22) ve *trans*- konformasyon sergilemiştir. Dpetan ligandlarının komşu bir boyutlu zincirlerde bulunan Zn(II) iyonlarına köprü ligandı olarak koordine olmasıyla iki boyutlu dalgalı yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.20). İki boyutlu yapıda bulunan ızgara şeklindeki birimlerde, Zn···Zn arasındaki en yakın mesafeler 8,856 x 13,054 Å ve 8,856 x 13,159 Å olarak ölçülmüştür. Kompleksin en ilginç özelliği ise kristal su moleküllerinin (O5 ve O6) O–H···O hidrojen bağı etkileşimleri ile dört üyeli ve halkalı R(4) su kümesi oluşturmasıdır. Su kümesindeki O5···O6, O5···O6ⁱ, H6c···O5 ve H6d···O5ⁱ uzunlukları sırasıyla 2,870, 2,909, 2,033 ve 2,089 Å'dur ((i) 2-x, -y, 2-z). Bu değerler {[Zn(opda)(dpetan)]·3H₂O}_n kompleksindeki hidrojen bağ uzunlukları ile uyumludur (Xin vd., 2012). Dört üyeli su kümelerinin, 2D yapılarıdaki karboksil grubundaki oksijen atomları ile hidrojen bağı yapmasıyla üç boyutlu supramoleküler yapı meydana gelmiştir ve su kümeleri kompleksin kararlı olarak kalmasında önemli rol oynamıştır (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21).

Topolojik analize göre, kompleksin uninodal 4-bağlı, nokta sembolünün 4⁴.6² ve topolojisinin sql olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.22). PLATON analizine göre kompleksin 33,5 Å³ boşluk içerdiği, birim hücre boşluk hacminin 1115,8 Å³ olduğu ve bu boşluğun birim hücrenin % 3'üne karşılık geldiği belirlenmiştir (Spek, 2003).

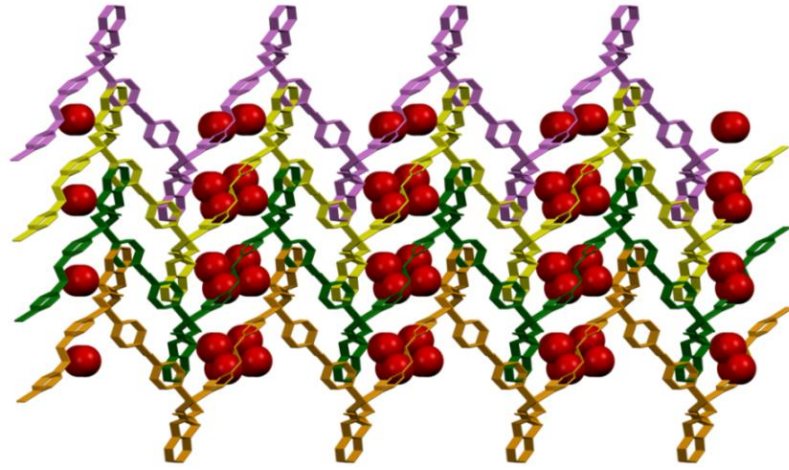


(a)

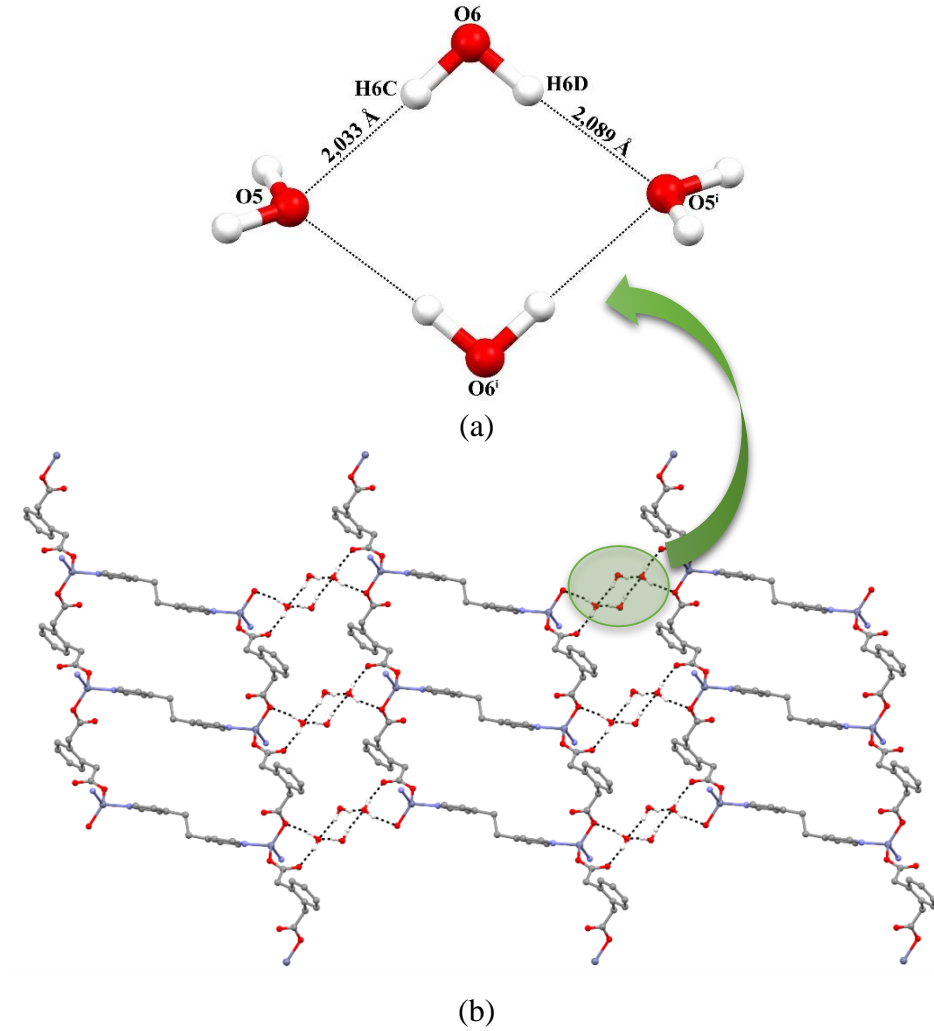


(b)

Şekil 4.19. (a) Kompleks 1'in kristal yapısı, (b) 2D dalgalı tabaka yapısı



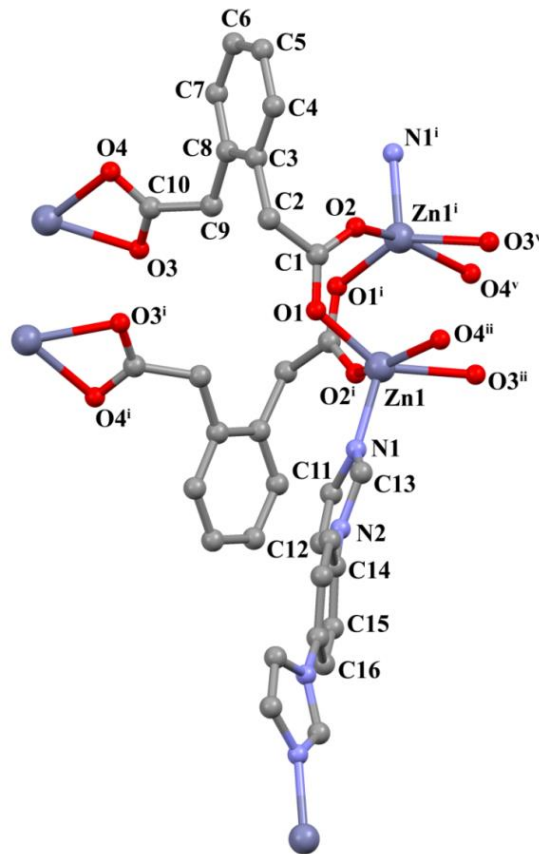
Şekil 4.20. 1 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı ve su molekülleri ile doldurulmuş boşluklar (kırmızı küreler su moleküllerini göstermektedir)



Şekil 4.21. (a) R(4) tipi su kümesi ve (b) 2D tabakalar ile su kümeleri arasındaki hidrojen bağ etkileşimi

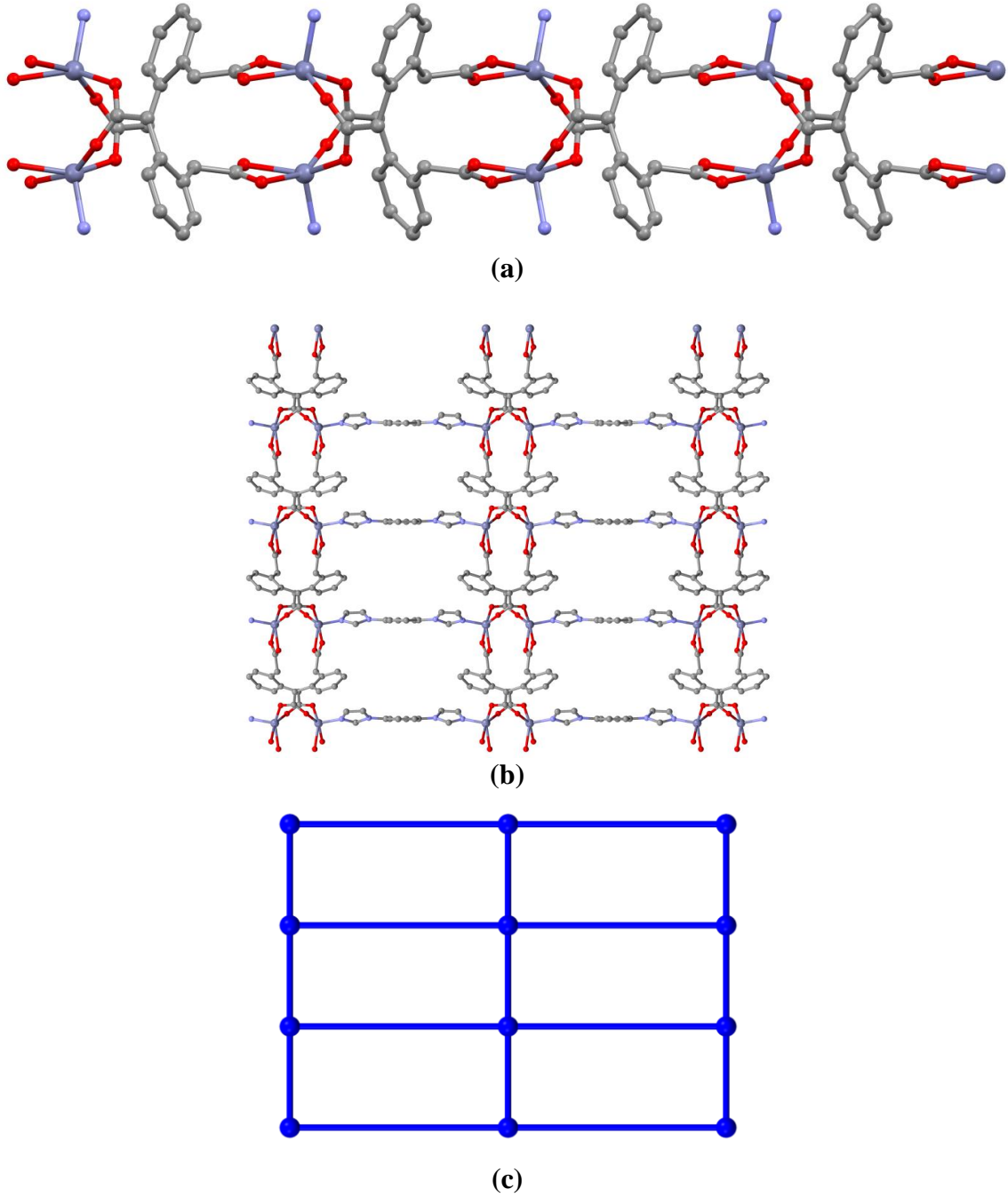
Zn(II) iyonları üç farklı opda ligandından gelen dört farklı oksijen atomu ve bir dib ligandından gelen bir azot atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş kare piramit geometri sergilemiştir ($\tau_5 = 0,087$). Beş koordinasyonlu sistemlerde karepiramit veya üçgen çift piramit olmak üzere iki tür geometri mümkündür (Addison, vd., 1984).

Yapının hangi geometri de olduğu trigonalite indeksi [τ , $\tau = (\beta - \alpha)/60$] ile belirlenebilmektedir. α , β en büyük açı olmak üzere, $\tau=0$ ise karepiramit ve $\tau=1$ ise üçgen çiftpiramit geometri tercih edilmektedir. Komşu Zn(II) iyonları dört karboksilat ve iki dib ile bağlanarak iki çekirdekli $[Zn_2O_8N_2]$ kümelerini oluşturmuştur. İki çekirdekli kümelerde Zn \cdots Zn arasındaki en yakın mesafe 3,538 Å olarak ölçülmüştür. Opda ligandları çift çekirdekli Zn₂ kümelerine $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ koordinasyon modu ile bağlanarak bir boyutlu polimerik yapıyı meydana getirmiştir. Bir boyutlu polimerik zincirler dib ligandı ile bağlanarak iki boyutlu ızgara şeklinde birimler içeren tabakalı yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 4.24). Dikdörtgene benzeyen ızgara birimlerinin boyutları 7,933 x 17,048 Å olarak (Zn2 \cdots Zn2 uzaklığı) ve dib ligandı ile köprülenen iki Zn(II) arasındaki mesafe ise 13,515 Å olarak ölçülmüştür



Şekil 4.23. Kompleks 2'nin kristal yapısı

Fenilendiasetik asit izomerlerinde bulunan asetat grupları, metal merkezinin koordinasyon gereksinimine uyumlu olarak kolaylıkla dönebilmektedir. **2** kompleksinde asetat grupları ve komşu aromatik halkalar arasında oluşan torsiyon açıları $-108,39^\circ$ (C1–C2–C3–C4) ve $-47,87^\circ$ (C10–C9–C8–C7) olarak ölçülmüştür. Topolojik analize göre, kompleksin uninodal 4-bağlı, nokta sembolünün $4^4.6^2$ ve topolojisinin sq1 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.24 (c)).



Şekil 4.24. **2** kompleksinin (a) 1D, (b) 2D yapısı ve (c) Sq1 topolojisine sahip şematik gösterimi

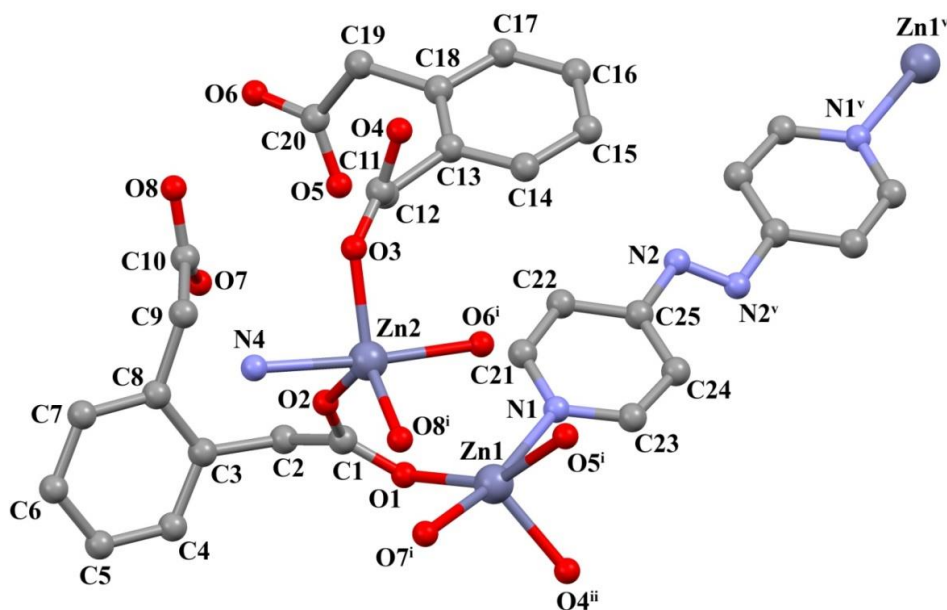
Çizelge 4.8. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O2 ⁱ	1,993 (2)	Zn1–C10 ⁱⁱ	2,481 (4)
Zn1–O1	1,985 (2)	Zn1–O3A ⁱⁱ	2,05 (3)
Zn1–N1	2,005 (2)	Zn1 ⁱ –O2	1,993 (2)
Zn1–O3 ⁱⁱ	2,41 (5)	Zn1 ⁱⁱⁱ –O3	2,42 (5)
Zn1–O4 ⁱⁱ	2,143 (3)	Zn1 ⁱⁱⁱ –O4	2,143 (3)
Bağ açıları (°)			
O2 ⁱ –Zn1–N1	98,96 (10)	O1–Zn1–O3 ⁱⁱ	147,4 (6)
O2 ⁱ –Zn1–O3 ⁱⁱ	98,3 (8)	O1–Zn1–O4 ⁱⁱ	93,46 (10)
O2 ⁱ –Zn1–O4 ⁱⁱ	152,60 (12)	N1–Zn1–O3 ⁱⁱ	98,2 (8)
O1–Zn1–O2 ⁱ	96,92 (9)	N1–Zn1–O4 ⁱⁱ	101,91 (13)
O1–Zn1–N1	107,71 (10)	O4 ⁱⁱ –Zn1–O3 ⁱⁱ	61,4 (6)

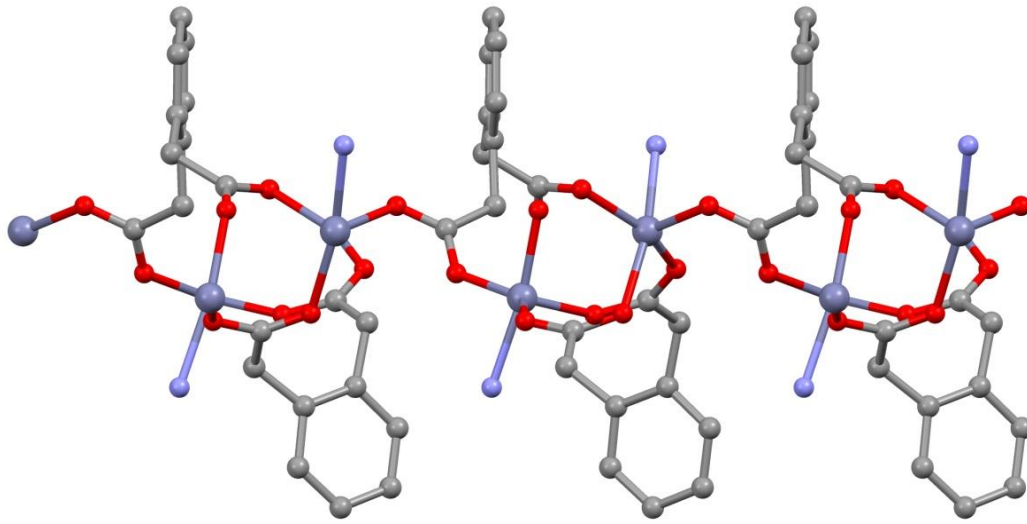
*Simetri kodları: (i) -x+3/2, -y+3/2, z; (ii) -x+3/2, y, z-1/2; (iii) -x+3/2, y, z+1/2; (iv) -x+5/2, -y+3/2, z; (v) x, -y+3/2, z-1/2.

[Zn₂(μ₄-opda)₂(μ-abpy)]_n (3)

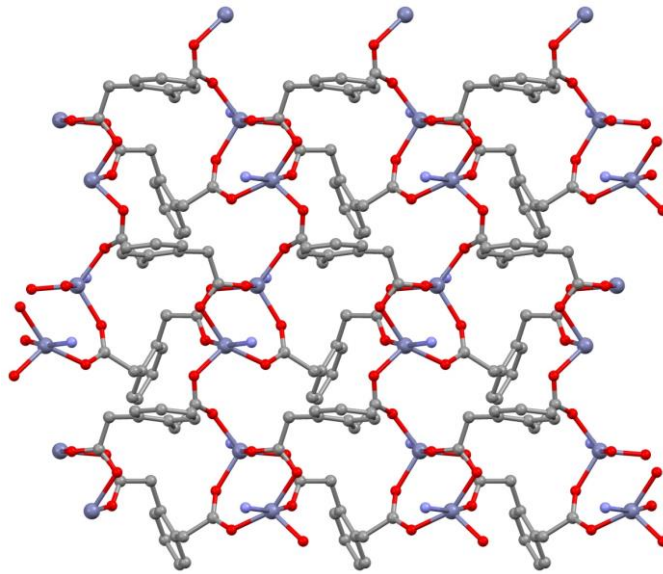
[Zn₂(μ₄-opda)₂(μ-abpy)]_n (3) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.25’de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.9’da verilmiştir. Üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri olan 3 kompleksi monoklinik sistemde ve C₂/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, farklı koordinasyon çevresine sahip iki Zn(II) iyonu, iki opda ligandı ve iki yarım abpy ligandından oluşmuştur.

**Şekil 4.25. Kompleks 3’ün kristal yapısı**

Beş koordinasyonlu Zn1 ve Zn2, dört farklı opda ligandından gelen dört oksijen atomu ve bir abpy ligandından gelen bir azot atomu ile koordine olmuş ve sırasıyla bozulmuş kare piramit ve bozulmuş üçgen çift piramit geometri sergilemiştir. Komplekste opda ligandı trans konformasyonda $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ koordinasyon modu sergilemiştir. Üç farklı opda ligandı, üç karboksil grubu oksijenlerinden Zn1 ve Zn2 iyonlarına köprü olarak koordine olmuş ve Zn_2O_6 birimlerini oluşturmuştur. Dinükleer birimdeki $Zn \cdots Zn$ arasındaki mesafe 3,473 Å olarak ölçülmüştür. Oluşan Zn_2O_6 kümelerinin opda ligandlarının diğer karboksil gruplarıyla birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu tabakalı yapı oluşturmuştur (Şekil 4.26).



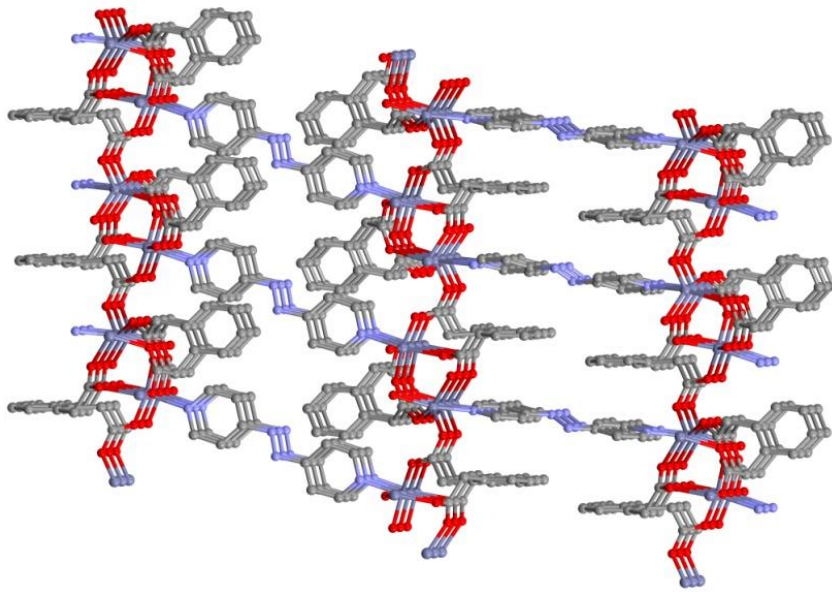
(a)



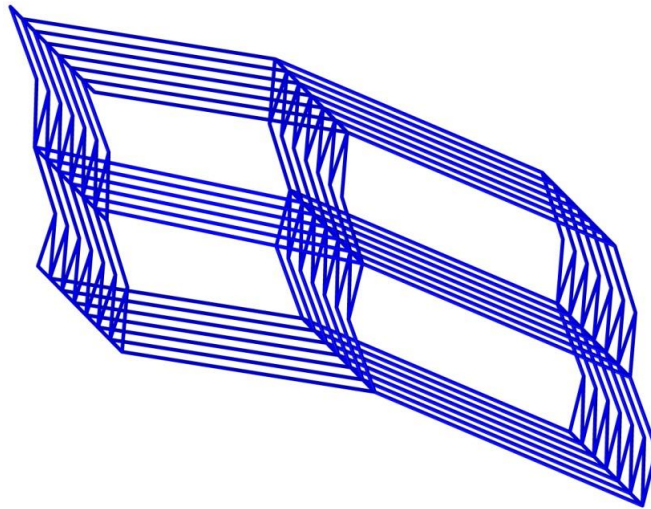
(b)

Şekil 4.26. 3 kompleksinin (a) 1D ve (b) 2D yapısı

Komşu iki boyutlu yapıların abpy ligandları ile birbirine bağlanmasıyla üç boyutlu yapı elde edilmiştir (Şekil 4.27). Kompleksteki fenil halkası ile asetat grupları arasındaki torsiyon açıları, $-98,68$ ($C1-C2-C3-C4$), $-103,28$ ($C10-C9-C8-C7$), $59,55$ ($C11-C12-C13-C14$) ve $107,50^\circ$ ($C20-C19-C18-C17$) olarak ölçülmüştür. Platon analizine göre, kompleksin 3D gözenekli yapısında toplam gözenek hacmi $81,9 \text{ \AA}^3$, birim hücre boşluk hacmi ise $5862,7 \text{ \AA}^3$ olarak hesaplanmış ve bu gözenek hacminin birim hücrenin % 1,4'üne karşılık geldiği belirlenmiştir. Topolojik analize göre, kompleksin binodal 3,7-bağlı ve nokta sembolünün $(3.5^2)(3^2.4^4.5^7.6^7.7)$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.27. 3 kompleksinin 3D yapısı



Şekil 4.28. 3 kompleksinin şematik gösterimi

Çizelge 4.9. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

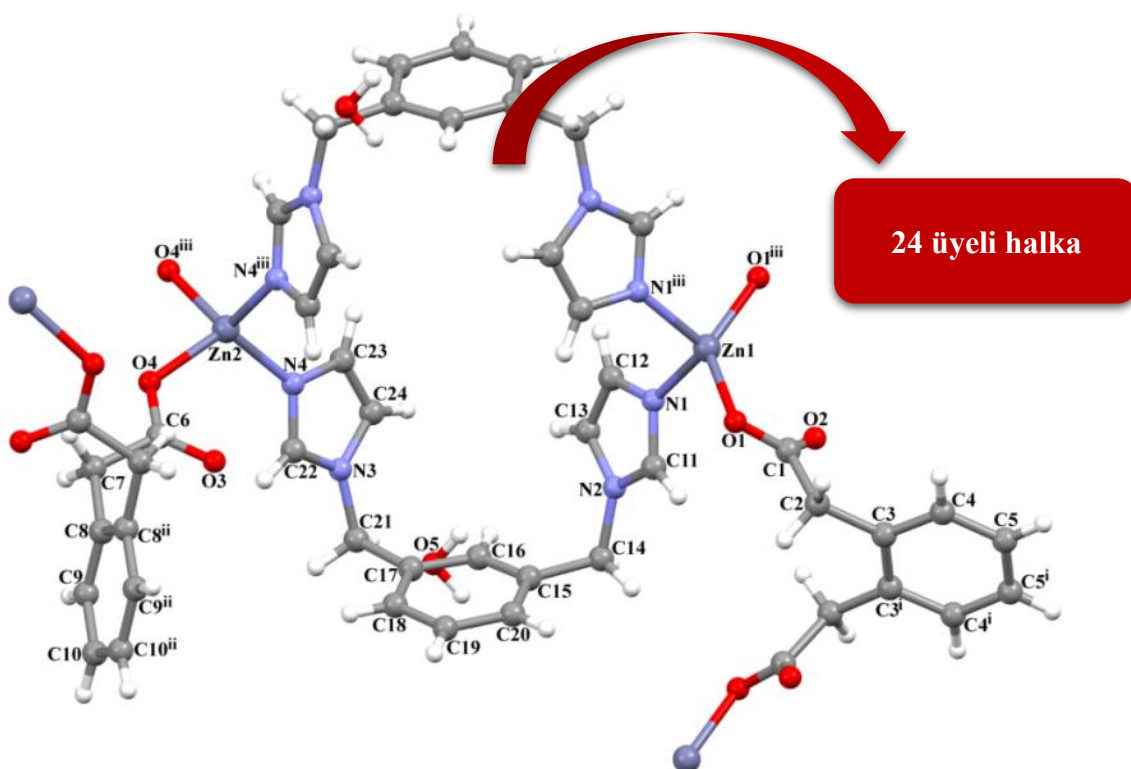
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	2,001 (2)	Zn2–O2	1,968 (2)
Zn1–O4 ⁱⁱ	1,999 (2)	Zn2–O3	1,970 (2)
Zn1–O5 ⁱ	2,058 (2)	Zn2–O6 ⁱ	2,075 (2)
Zn1–O7 ⁱ	2,118 (2)	Zn2–O8 ⁱ	1,985 (2)
Zn1–N1	2,231 (3)	Zn2–N4	2,173 (3)
Bağ açıları (°)			
O1–Zn1–O7 ⁱ	92,52 (9)	O2–Zn2–O8 ⁱ	114,87 (10)
O1–Zn1–O5 ⁱ	150,16 (10)	O2–Zn2–O6 ⁱ	99,02 (10)
O1–Zn1–N1	85,82 (10)	O2–Zn2–O3	112,26 (11)
O7 ⁱ –Zn1–N1	168,63 (10)	O2–Zn2–N4	89,50 (11)
O5 ⁱ –Zn1–O7 ⁱ	90,44 (9)	O8 ⁱ –Zn2–O6 ⁱ	91,35 (9)
O5 ⁱ –Zn1–N1	85,51 (9)	O8 ⁱ –Zn2–N4	86,45 (10)
O4 ⁱⁱ –Zn1–O7 ⁱ	99,75 (9)	O6 ⁱ –Zn2–N4	171,34 (12)
O4 ⁱⁱ –Zn1–O1	116,82 (9)	O3–Zn2–O8 ⁱ	131,97 (10)
O4 ⁱⁱ –Zn1–O5 ⁱ	91,83 (9)	O3–Zn2–O6 ⁱ	90,03 (11)
O4 ⁱⁱ –Zn1–N1	91,00 (10)	O3–Zn2–N4	85,24 (10)

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

{[Zn(μ-opda)(μ-mbix)]·0,5H₂O}_n (4)}

{[Zn(μ-opda)(μ-mbix)]·0,5H₂O}_n (4) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.29'da, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.10'da verilmiştir. 4 kompleksi Pnna uzay grubunda ve ortorombik sistemde kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, iki yarım Zn(II) iyonu, bir mbix, iki adet yarım opda ligandı ve yarım kristal su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Zn(II) iyonları iki farklı mbix ligandından gelen iki azot atomu ve iki farklı opda ligandından gelen iki oksijen atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş tetrahedral geometri sergilemiştir. Bağımsız opda ligandlarının asetat kollarındaki -C-CH₂-C- açısı 117,5 (4) ve 115,93 (4)° olarak bulunmuş ve simetrik trans konformasyon sergilemiştir. Mbix ligandının ise iki imidazol halkası arasındaki 86,92 (14)° dihedral açı ile asimetrik cis konformasyona sahip olduğu ve 24 üyeli halka oluşturduğu gözlenmiştir. Bu halkalarda bulunan Zn1...Zn2 arasındaki uzak 9,643 Å olarak ölçülmüştür. Bu uzaklığın [Zn₂(HPO₄)₂(C₁₄H₁₄N₄)]·2H₂O (10,543 Å) kompleksi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda Zn(II) iyonları ve opda ligandları [010] ve [001] doğrultuları boyunca ilerleyen 1D polimer zincirler oluşturmuştur. Komşu 1D polimer zincirler, 24 üyeli halkalar ile 2D polimer yapıya genişlemiştir. İki boyutlu polimer yapıdaki Zn...Zn uzaklıkları ise sırasıyla 7,320 Å ve 8,136 Å olarak ölçülmüştür.

Komşu iki boyutlu polimer yapılar C-H \cdots O hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak 3D yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.30). 2D polimer yapıyı oluşturan Zn(II) iyonlarının her biri üç farklı iyonla bağlandığı ve $\{8^2.10\}$ nokta sembolüne sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31).

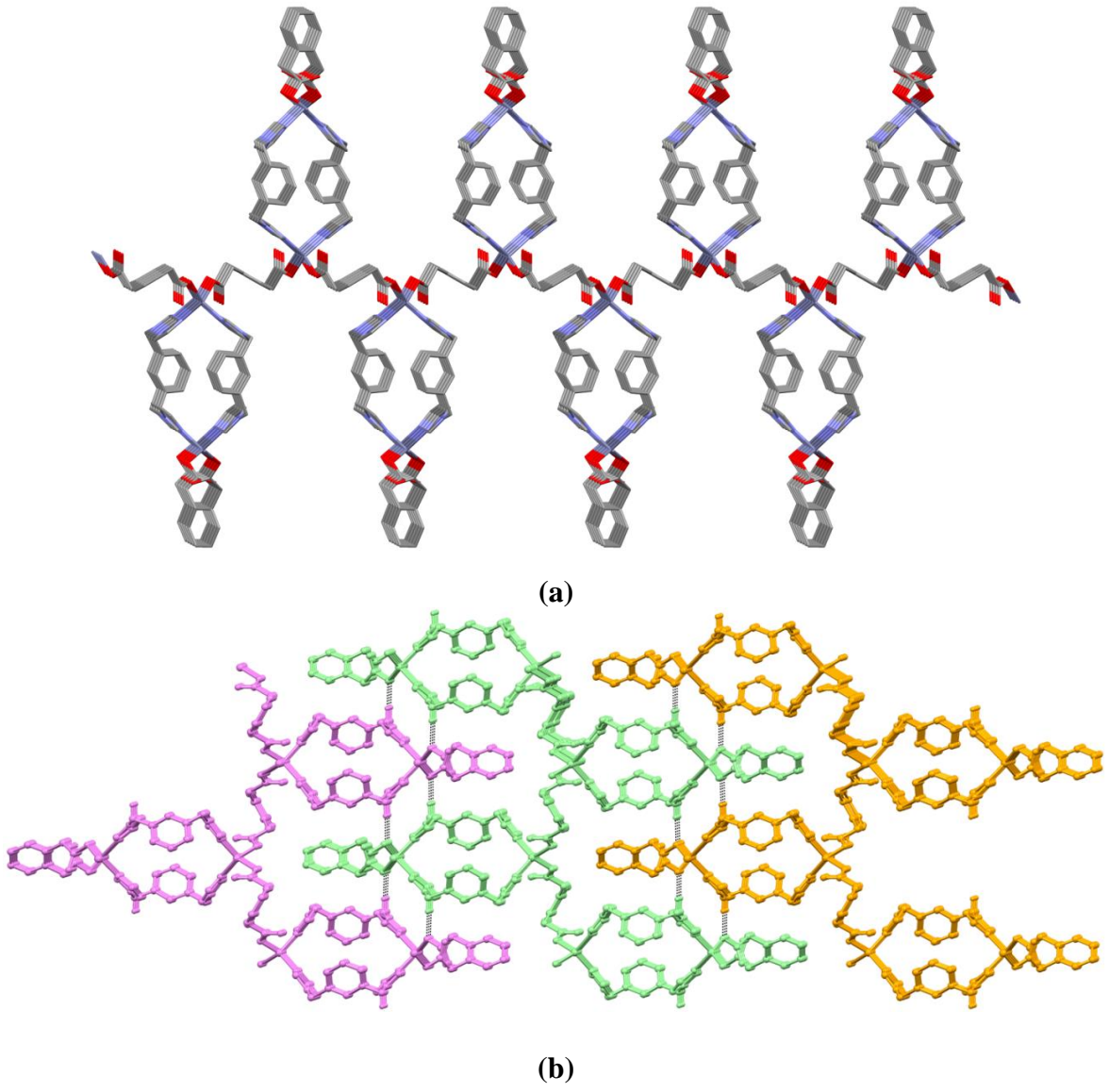


Şekil 4.29. $\{[Zn(\mu\text{-opda})(\mu\text{-mbix})]\cdot 0,5H_2O\}_n$ (4) kompleksinin kristal yapısı

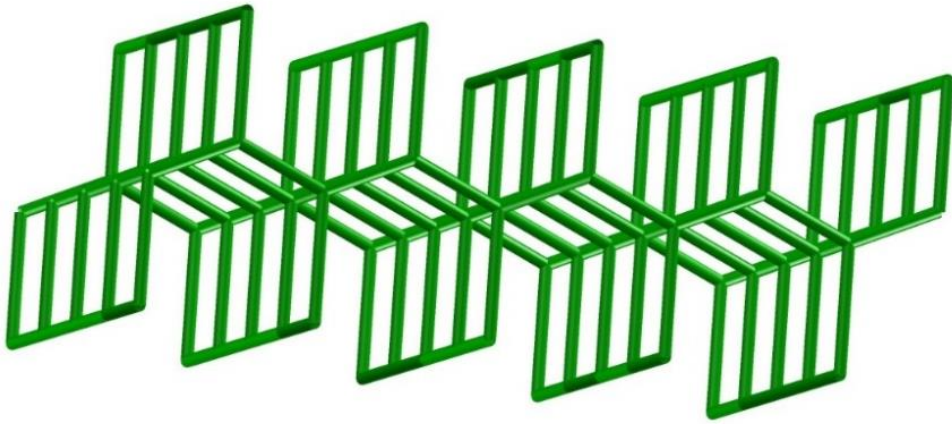
Çizelge 4.10. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1-O1	1,952 (3)	Zn1-N1	2,036 (3)
Zn2-N4	2,012 (3)	Zn2-O4	1,949 (3)
Bağ açıları (°)			
O1-Zn1-O1 ⁱⁱⁱ	131,76 (19)	O1-Zn1-N1 ⁱⁱⁱ	107,87 (14)
N1 ⁱⁱⁱ -Zn1-N1	105,53 (19)	O4 ⁱⁱⁱ -Zn2-O4	93,25 (16)
O4-Zn2-N4	113,42 (12)	O4 ⁱⁱⁱ -Zn2-N4	114,06 (13)
O1-Zn1-N1	100,82 (14)		
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H \cdots A	H \cdots A	V \cdots A	V-H \cdots A
O5-H5A \cdots O2 ^{iv}	2,48 (3)	3,286 (13)	158 (3)

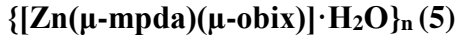
*Simetri kodu: (iii) x, -y+½, -z+5/2; (iv) -x+1, -y, -z+2



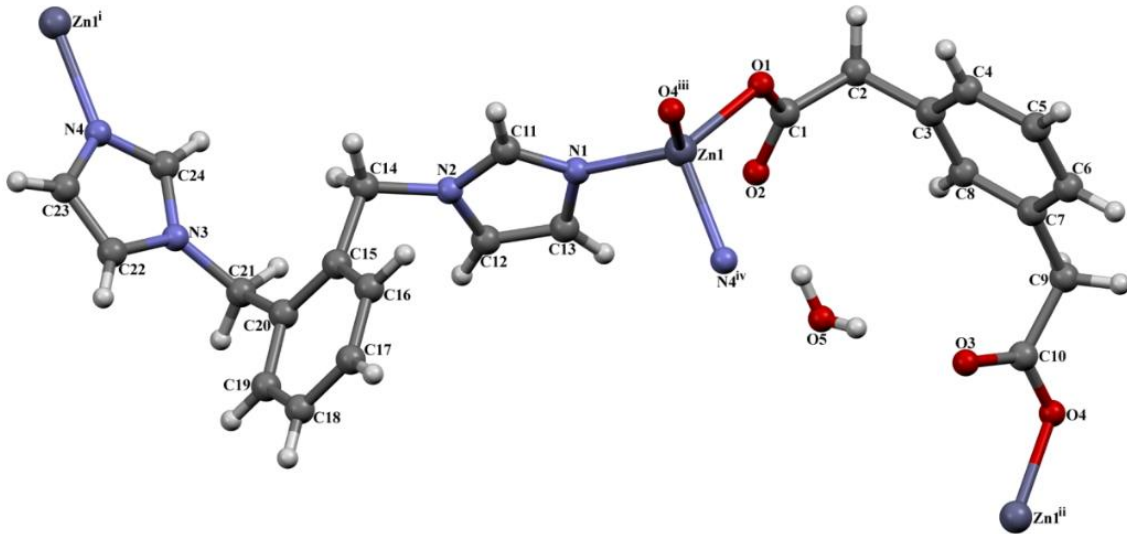
Şekil 4.30. 4 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı



Şekil 4.31. 4 kompleksinin şematik gösterimi.

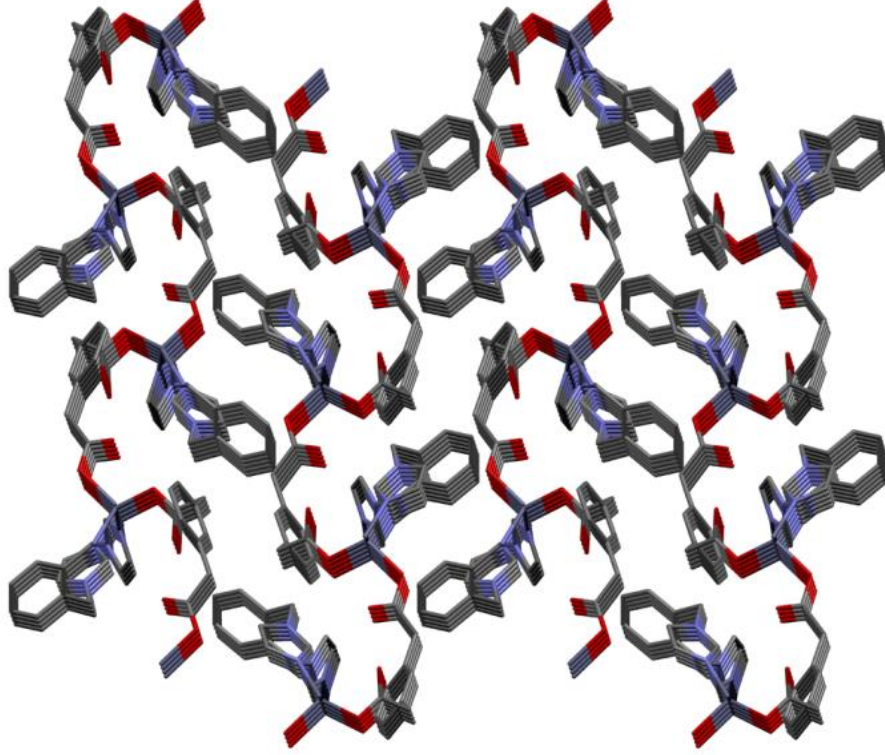


$\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.32.'de verilmiş, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.11.'de özetlenmiştir. Kompleksin asimetric biriminde bir Zn(II) iyonu, bir obix, bir mpda ligandı ve bir kristal su molekülü olduğu belirlenmiştir. Zn(II) iyonlarının bozulmuş tetrahedral geometrisi, iki farklı obix ligandına ait iki azot atomu ve iki farklı mpda ligandına ait iki oksijen atomu ile oluşmuştur. mpda ligandı iki karboksilat grubuyla asimetric cis konformasyon sergilemiş ve iki $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ grubunun açıları $109,32(12)^\circ$ ve $114,60(12)^\circ$ olarak bulunmuştur. Obix ligandı asimetric trans konformasyon sergilemiş ve iki imidazol halkası arasındaki dihedral açı $74,62(61)^\circ$ olarak ölçülmüştür. Zn(II) iyonları ve obix ligandları, $[100]$ doğrultusu boyunca ilerleyen bir boyutlu koordinasyon polimerini oluşturmuştur. Kompleksin iki boyutlu yapısı komşu bir boyutlu zincirlerin mpda ligandı ile birbirine bağlanması sonucu meydana gelmiştir (Şekil 4.33). İki boyutlu yapı, mpda ligandında bulunan benzen halkasına ait C6-H6 ile obix ligandına ait imidazol halkası arasındaki C6-H6 \cdots Cg1 etkileşimleri ile daha kararlı hale gelmiştir. C-H \cdots π etkileşiminin C6-H6 ile imidazol (Cg1) halkaları arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. (Cg1 = N1-C11-N2-C12-C13 ve H6 \cdots Cg1 = 2,89 Å). PLATON analizine göre kompleksin $65,9 \text{ \AA}^3$ boşluk içerdiği, birim hücre boşluk hacminin $2360,02 \text{ \AA}^3$ olduğu ve bu boşluğun birim hücrenin % 2,8'ine karşılık geldiği belirlenmiştir.

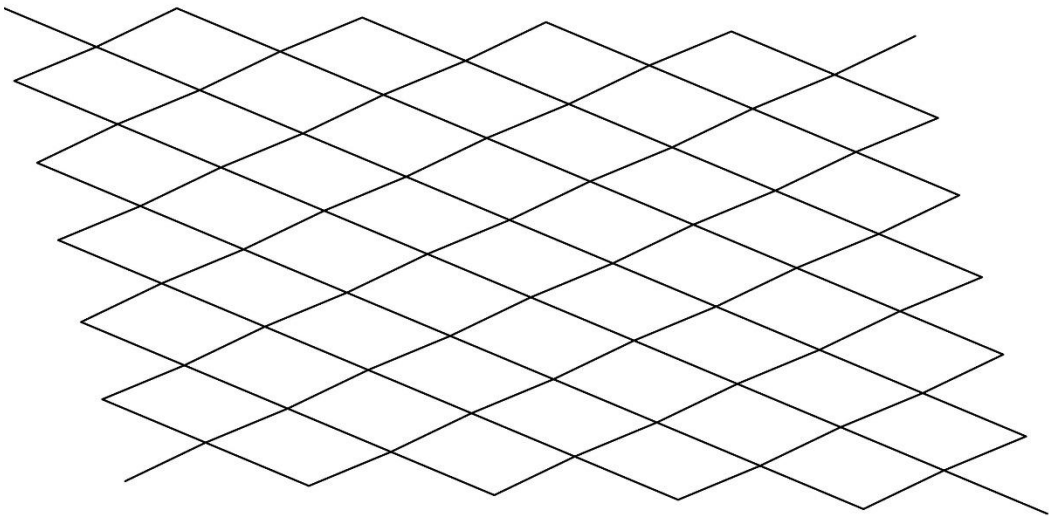


Şekil 4.32. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin kristal yapısı

Topolojik analize göre, her Zn(II) iyonunun 4-bağlı uninodal net ve nokta sembolünün $4^4.6^2$ olduğu belirlenmiştir (şekil 4.34.).



şekil 4.33. 5 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı



şekil 4.34. 5 kompleksinin şematik gösterimi

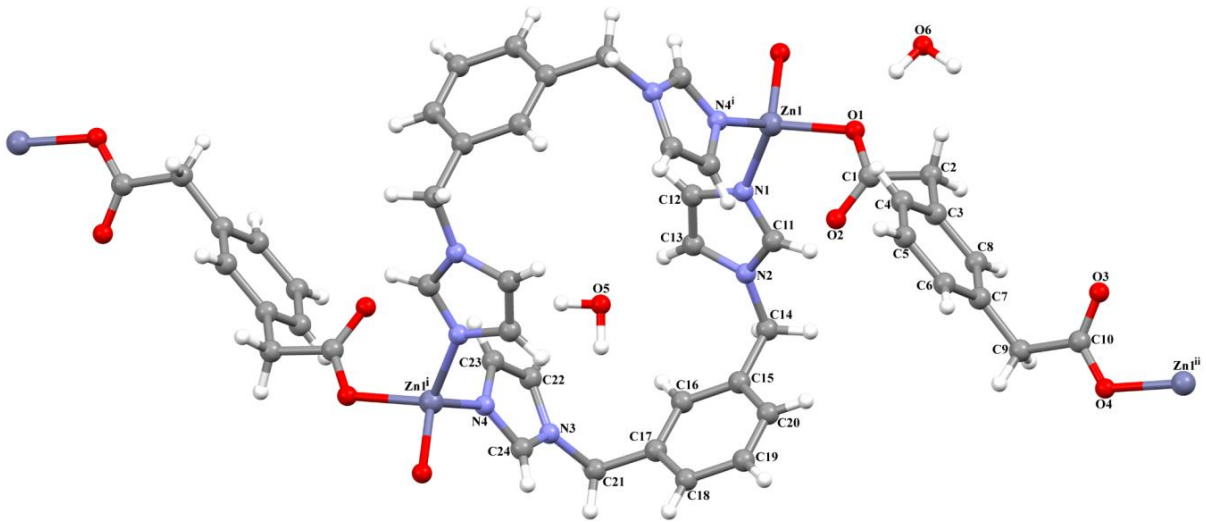
Çizelge 4.11. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Zn1	1,9913(11)	O1-Zn1	1,9439(10)
Zn1-N4 ^{iv}	2,0413(11)	Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	1,9650(10)
Bağ açıları (°)			
O1-Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	105,93(5)	O1-Zn1-N1	122,14(5)
O1-Zn1-N4 ^{iv}	110,83(5)	O4 ⁱⁱⁱ -Zn1-N4 ^{iv}	98,80(5)
O4 ⁱⁱⁱ -Zn1-N1	112,81(5)	N1-Zn1-N4 ^{iv}	103,89(5)
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H···A	H···A	V···A	V-H···A
O5-H5B···O2	2,06 (2)	2,8889 (19)	173 (2)
O5-H5A···O3	2,01 (2)	2,787 (2)	150 (3)

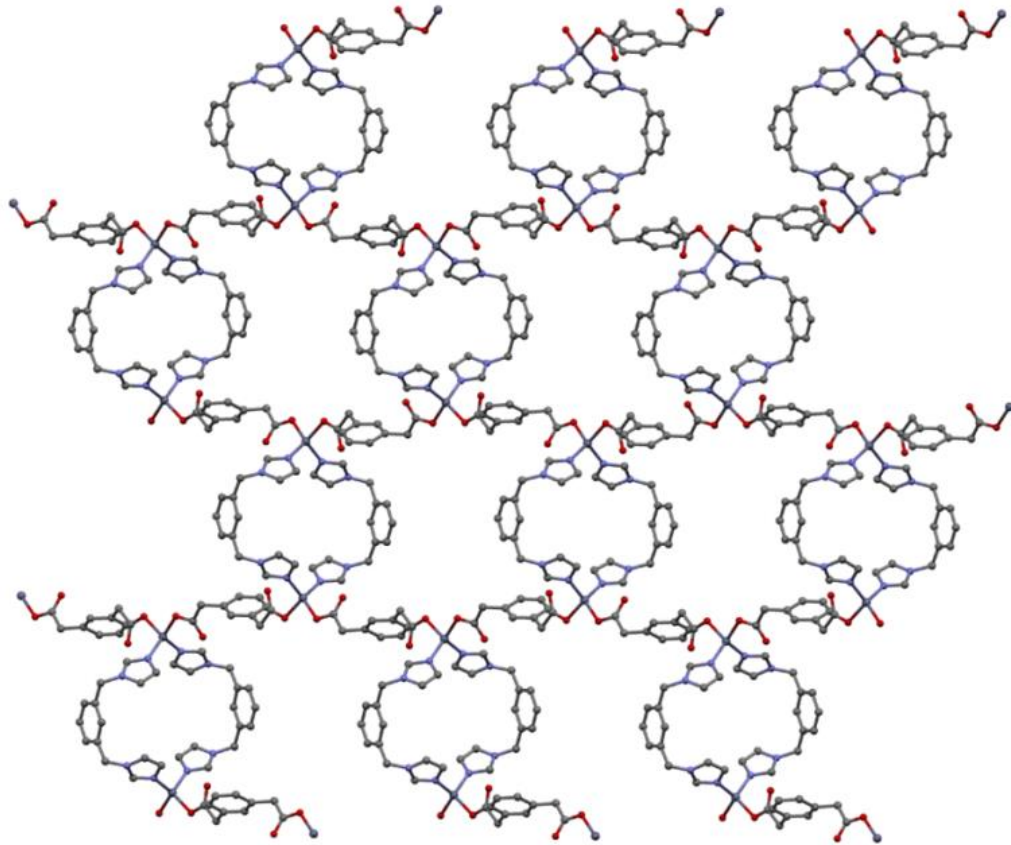
*Simetri kodları: (iii) $x+\frac{1}{2}$, $-y+\frac{1}{2}$, $z-\frac{1}{2}$; (iv) $x-1$, y , z .

{[Zn(μ -mpda)(μ -mbix)]·2H₂O}_n (6)

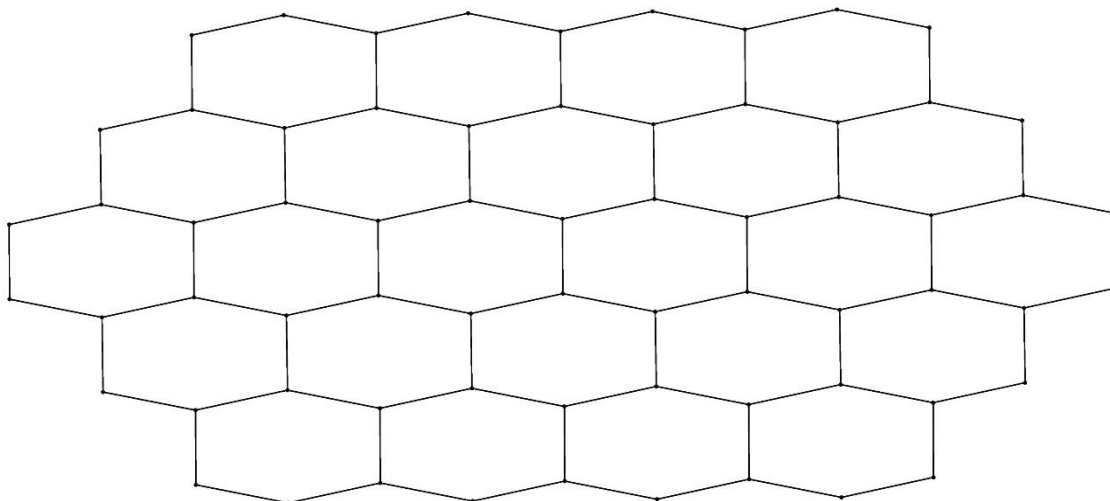
{[Zn(μ -mpda)(μ -mbix)]·2H₂O}_n (6) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.35'de, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.12'de verilmiştir. 6 kompleksi monoklinik sistemde ve C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi bir Zn(II) iyonu, bir mbix ligandı, bir mpda ligandı ve iki kristal su molekülünden oluşmuştur. Kompleks bozulmuş tetrahedral geometridir ve Zn(II) iyonu, iki farklı mbix ligandından gelen iki azot atomu ve iki farklı mpda ligandından gelen iki oksijen atomuyla koordine edilmiştir. Mbix ligandı iki imidazol halkası arasındaki 81,39° dihedral açı ile asimetrik cis konformasyon, mpda ligandları iki karboksilat grubuyla asimetrik trans konformasyon sergilemiştir. Zn(II) iyonları ve mpda ligandı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen 1D koordinasyon polimeri oluşturmuştur. Komşu bir boyutlu koordinasyon polimerleri [Zn₂(1,3-bimb)₂] metalo ligandı ile 2D yapıya genişlemiştir. İki boyutlu polimer yapıdaki Zn···Zn uzaklıkları 9,950 Å ve 12,546 Å olarak ölçülmüştür (Şekil 4.36). Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısının, molekül içi C-H···O hidrojen bağları ile oluşmuştur. Kompleksin yapısındaki gözenek hacminin platon analizine göre 1083,3 Å³, birim hücredeki gözenek hacminin ise toplam 5880,0 Å³ olduğu hesaplanmıştır. Bu boşluk birim hücrenin % 18,4'ünü oluşturmaktadır. Topolojik analize göre, her Zn(II) iyonunun 3-bağlı ve nokta sembolünün 6³ olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.35. $\{[\text{Zn}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-mbix})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.36. 6 kompleksinin 2D yapısı



Şekil 4.37. 2D topolojik yapıya sahip 6 kompleksinin şematik gösterimi

Çizelge 4.12. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Zn1	1,997(5)	O1-Zn1	1,967(4)
Zn1-N4 ⁱ	1,972(5)	Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	1,950(4)
Bağ açıları (°)			
O4 ⁱⁱⁱ -Zn1-O1	96,5(2)	O4 ⁱⁱⁱ -Zn1-N4 ⁱ	118,6(2)
O4 ⁱⁱⁱ -Zn1-N1	109,1(2)	O1-Zn1-N1	113,7(2)
O1-Zn1-N4 ⁱ	111,3(2)	N4 ⁱ -Zn1-N1	107,5(3)
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H···A	H···A	V···A	V-H···A
O6-H6B···O1	1,98	2,901 (10)	168

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

{[Zn(μ-mpda)(μ-pbix)]·0,5H₂O}_n (7)

Üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri olan kompleksin kristal yapısı Şekil 4.38'de, bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.13'de özetlenmiştir. {[Zn(μ-mpda)(μ-pbix)]·0,5H₂O}_n (7) kompleksi monoklinik sistemde ve C2/c uzay grubunda kristallenmiştir. 7'nin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, iki adet yarım pbix ligandı, bir mpda ligandı ve yarım kristal su molekülü bulunmuştur.

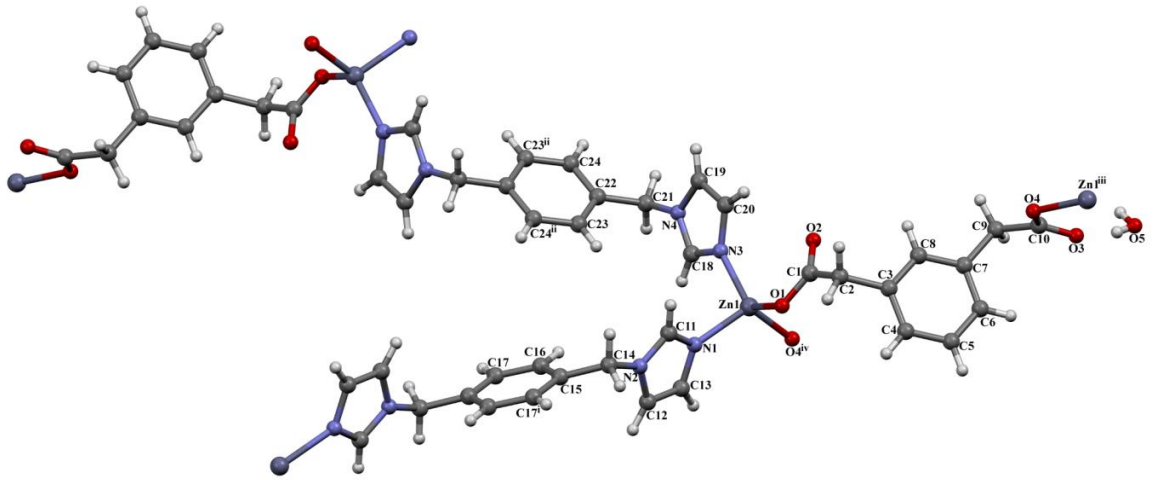
Kompleks bozulmuş tetrahedral geometridir ve Zn(II) iyonları iki farklı pbix ligandına ait iki azot atomu ve iki farklı mpda ligandına ait iki oksijen atomu ile koordine edilmiştir. mpda ligandı iki karboksilat grubuyla asimetrik trans konformasyon, her bir pbix ligandı ise iki imidazol halkasıyla simetrik trans konformasyon sergilemiştir.

Zn(II) iyonlarına pbix ligandlarının koordine olmasıyla, [101] doğrultusu boyunca ilerleyen bir boyutlu koordinasyon polimeri oluşmuş ve Zn \cdots Zn arasındaki mesafe 14,258 Å ve 15,352 Å olarak ölçülmüştür. Bir boyutlu koordinasyon polimerleri mpda ligandı ile bağlanarak [Zn₆(pbix)₄(mpda)₂] metaloligandını meydana getirmiştir (Zn \cdots Zn arasındaki mesafe 11,369 Å'dur) (Şekil 4.39). [Zn₆(pbix)₄(mpda)₂] metaloligandlarının birleşmesi sonucu üç boyutlu gözenekli koordinasyon polimeri oluşmuştur. Oluşan gözenekler ise dört farklı üç boyutlu birimlerin iç içe geçmesiyle küçülmüştür (Şekil 4.40). Zn(II) iyonlarının nokta sembolü {6⁶} olarak bulunmuştur (Şekil 4.40). Platon analizine göre, kompleksin 3D gözenekli yapısında toplam gözenek hacmi 31,8 Å³, birim hücre boşluk hacmi ise 4546,1 Å³ olarak hesaplanmış ve bu gözenek hacminin birim hücrenin % 0,7'sine karşılık geldiği belirlenmiştir.

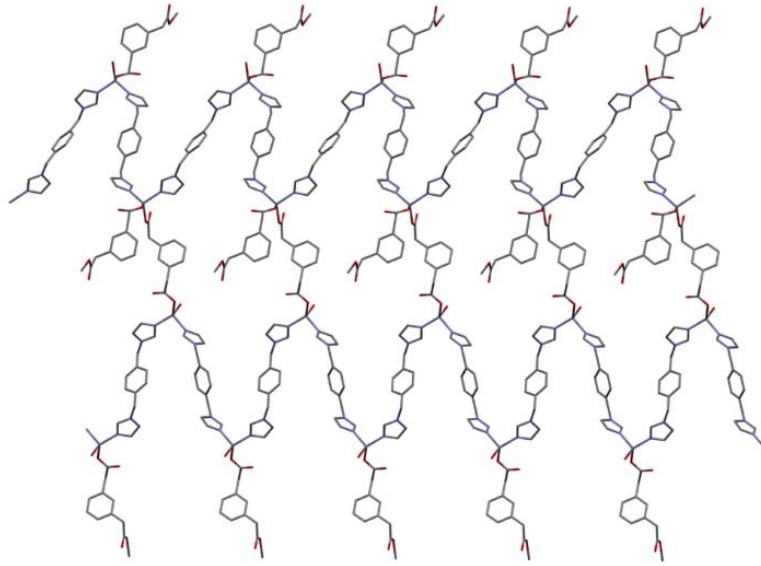
Çizelge 4.13. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Zn1	2,0267(10)	N3-Zn1	2,0039(9)
Zn1-O4 ^{iv}	1,9350(10)	O1-Zn1	1,9613(10)
Bağ açıları (°)			
O4 ^{iv} -Zn1-O1	101,44(5)	O4 ^{iv} -Zn1-N3	116,08(5)
O4 ^{iv} -Zn1-N1	113,93(5)	O1-Zn1-N1	99,47(4)
N3-Zn1-N1	102,74(4)	O1-Zn1-N3	122,42(4)

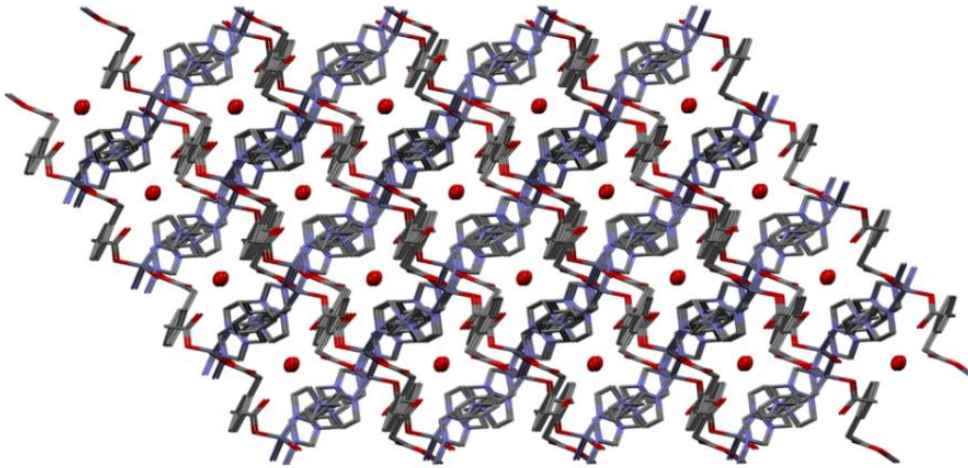
*Simetri kodu: (iv) x, -y, z+½.



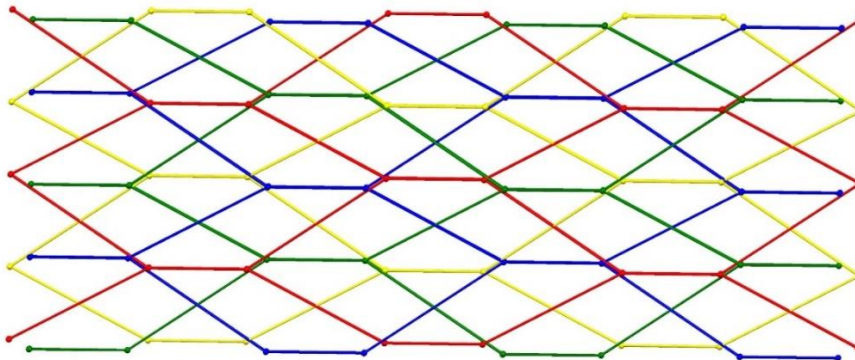
Şekil 4.38. {[Zn(μ-mpda)(μ-pbix)]·0,5H₂O}_n (7) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.39. 7 kompleksinin 2D yapısı



(a)



(b)

Şekil 4.40. 7 kompleksinin (a) 3D yapısı ve (b) Basitleştirilmiş dört katlı iç içe geçmiş yapısı

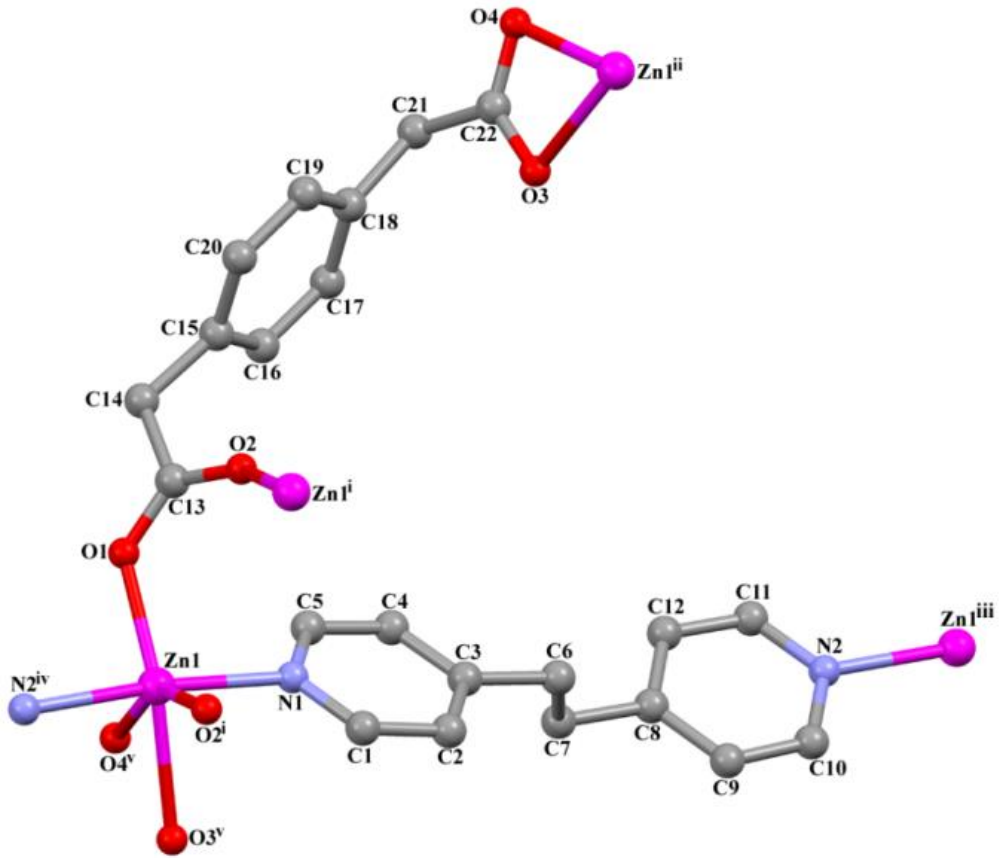
[Zn(μ_3 -ppda)(μ -dpetan)]_n (8**)**

[Zn(μ_3 -ppda)(μ -dpetan)]_n (**8**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.41'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.14'de verilmiştir. **8** kompleksi monoklinik sistemde ve P2₁/n uzay grubunda kristallenmiştir ve asimetric birimi, birer tane Zn(II) iyonu, dpetan ligandı ve ppda ligandı oluşturmuştur. Zn(II) iyonuna, iki farklı dpetan ligandından gelen iki azot atomu (N1 ve N2^{iv}) ve üç farklı ppda ligandından gelen dört oksijen atomu (O1, O2ⁱ, O3^v ve O4^v) koordine olmuştur [(i) -x, -y+1, -z+1; (v) -x-1/2, y-1/2, -z+1/2]. Komplekste ppda ligandı μ_3 - η^1 : η^1 : η^1 : η^1 koordinasyon moduyla metal merkezine koordine olmuştur. Kompleksteki torsiyon açısı -35,48° (C13–C14–C21–C22) olarak ölçülmüştür. Zn-N bağ uzunluğunun 2,1190 (16) ve 2,1428 (16) Å olduğu, Zn-O bağ uzunluğunun ise 2,0332 (15)-2,2974(16) Å aralığında değiştiği belirlenmiştir. Zn(II) iyonu altı koordinasyonludur ve kompleksin geometrisi bozulmuş sekizyüzlü olarak belirlenmiştir. Her Zn(II) iyonu üç farklı ppda ligandına ait dört karboksil oksijeni ve iki farklı dpetan ligandına ait iki azot atomu ile koordine edilmiştir. Komşu Zn(II) iyonlarının karboksilat oksijenleri ile koordine edilmesiyle Zn···Zn arasındaki mesafe 4,085 Å olan Zn₂O₄ çift çekirdekli birimler oluşmuştur. Birbirine yakın çift çekirdekli birimlerdeki Zn(II) iyonlarına ppda ligandının diğer karboksil grubuna ait oksijen atomlarıyla çift dişli koordine olmasıyla bc eksenine doğrultusunda iki boyutlu yapı oluşmuştur. Komşu 2D tabakaların dpetan ligandları ile bağlanmasıyla 3D yapı meydana gelmiştir. Kompleksin nokta sembolünün 3³.4¹³.5⁴.6 ve topolojisinin uninodal 7-c net olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.42).

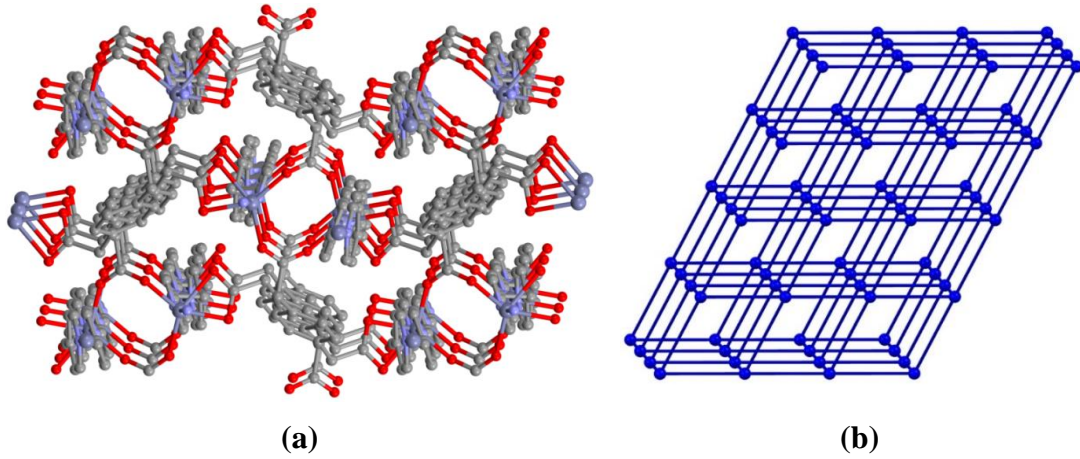
Çizelge 4.14. 8 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Zn1	2,1428(16)	O1-Zn1	2,0332(15)
Zn1-N2 ^{iv}	2,1190(16)	Zn1-O3 ^v	2,1968(16)
Zn1-O2 ⁱ	2,0456(15)	Zn1-O4 ^v	2,2974(16)
Bağ açıları (°)			
O1-Zn1-O2 ⁱ	116,53(6)	O1-Zn1-N2 ^{iv}	91,81(6)
O2 ⁱ -Zn1-N1	92,41(6)	N2 ^{iv} -Zn1-N1	174,23(7)
N1-Zn1-O3 ^v	85,39(6)	O1-Zn1-O4 ^v	151,92(6)
O1-Zn1-N1	93,91(6)	N1-Zn1-O4 ^v	82,77(6)
O1-Zn1-O3 ^v	93,17(6)		

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



Şekil 4.41. $[Zn(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-dpetan})]_n$ (**8**) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.42. **8** kompleksinin (a) 3D ve (b) basitleştirilmiş topolojik yapısı

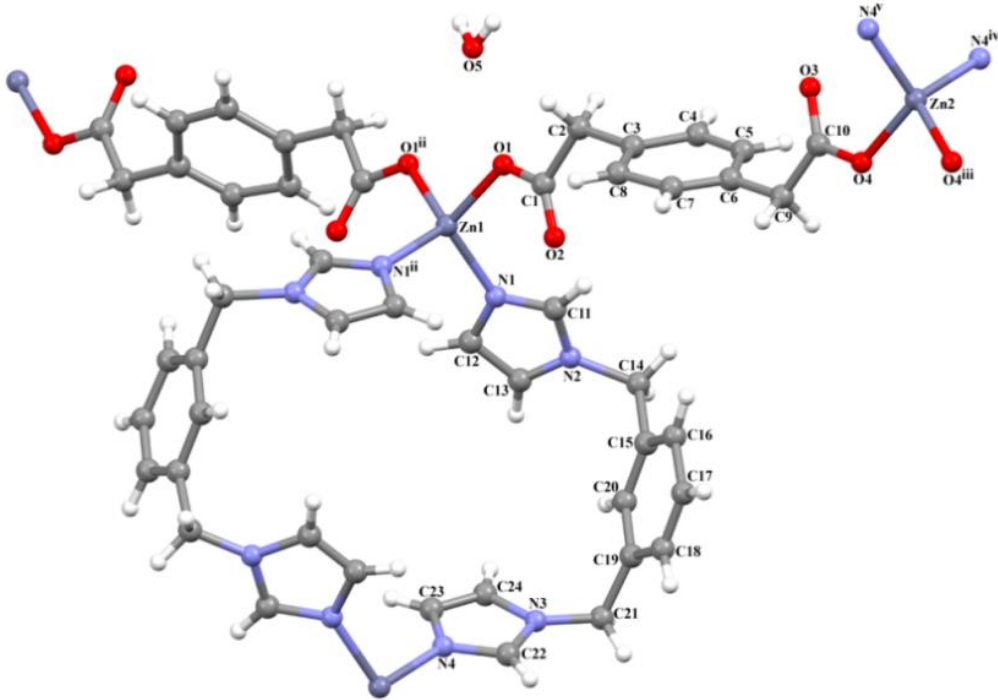


$\{[Zn(\mu\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})] \cdot 0,5H_2O\}_n$ (**9**) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.43’de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.15’de verilmiştir. İki boyutlu koordinasyon polimeri olduğu tespit edilen kompleks **9**’un asimetrik biriminde, iki yarım Zn(II) iyonu, bir mbix ligandı, bir ppda ligandı ve yarım kristal su molekülü bulunmuştur.

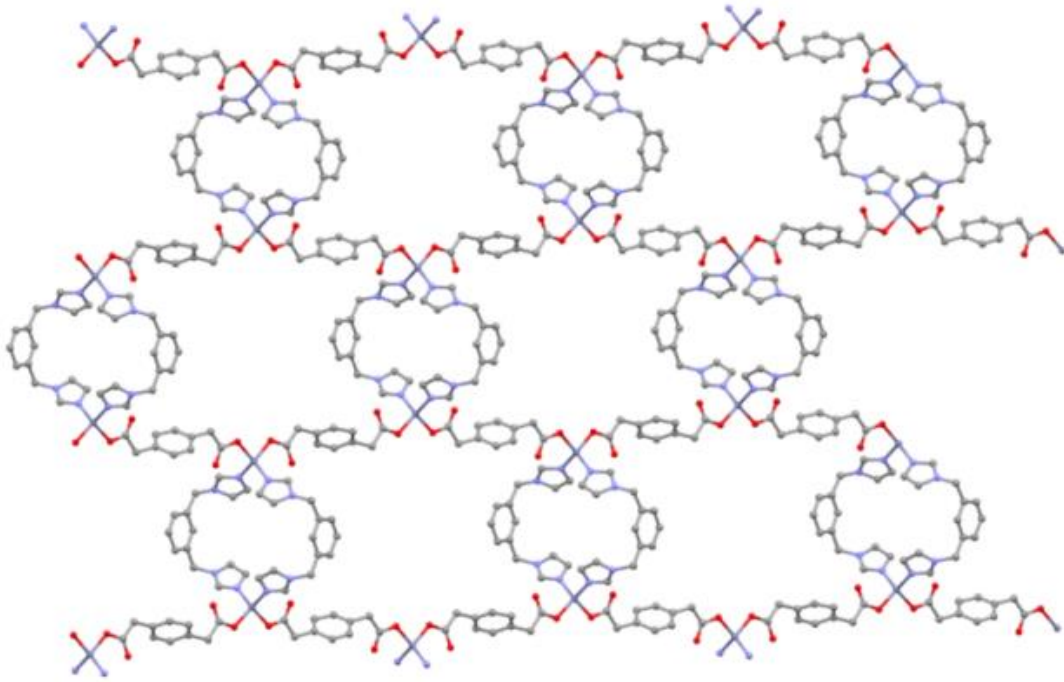
Simetri merkezine yerleşmiş her Zn(II) iyonunun dört koordinasyonlu olduğu ve iki farklı mbix ligandından gelen iki farklı azot atomu ve iki farklı ppda ligandından gelen iki oksijen atomu ile koordine edildiği belirlenmiştir. Kompleks bozulmuş tetrahedral geometri sergilemiştir. mbix ligandı iki imidazol halkasıyla asimetrik cis konformasyonu, ppda ligandı ise iki karboksilat grubuyla asimetrik trans konformasyonu sergilemiştir.

Zn(II) iyonları ve ppda ligandı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen 1D koordinasyon polimeri oluşturmuş ve Zn···Zn arasındaki mesafe 13,241 Å olarak ölçülmüştür. Bir boyutlu koordinasyon polimerleri mbix ligandları aracılığıyla $[Zn_2(mbix)_2]$ metalo ligandını oluşturmuş ve Zn···Zn arasındaki mesafe 9,867 Å olarak ölçülmüştür. $[Zn_2(mbix)_2]$ ve $[Zn_6(mbix)_2(ppda)_4]$ metalo ligandlarının birleşmesi ile iki boyutlu koordinasyon polimeri oluşmuştur(Şekil 4.44).

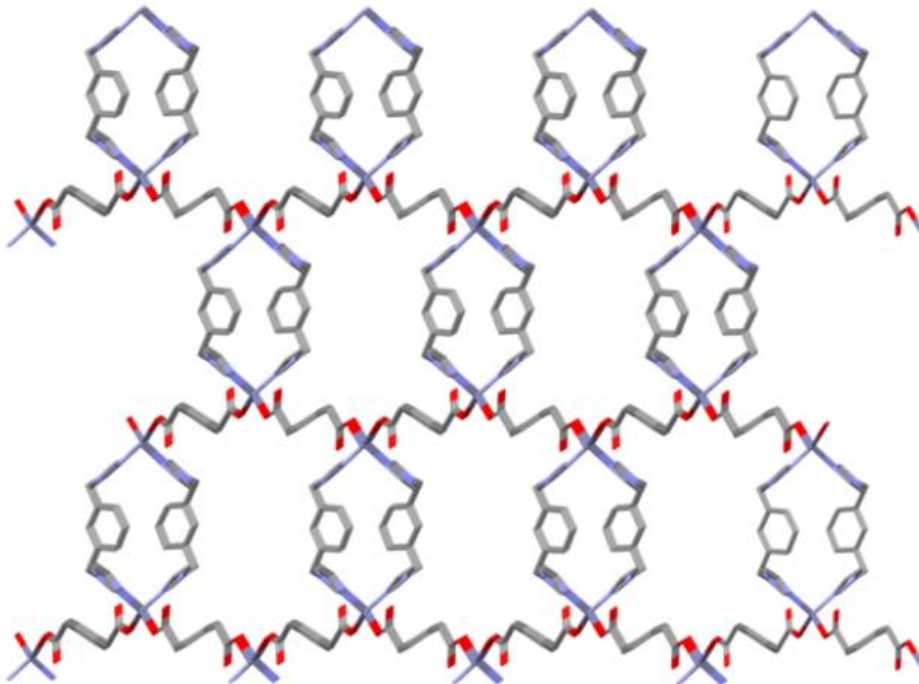
Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısı, komşu iki boyutlu birimler arasında meydana gelen C-H···O hidrojen bağı etkileşimleriyle meydana gelmiştir (Şekil 4.45). Zn(II) iyonlarının $\{6^3\}$ nokta sembolüne sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.46). PLATON analizine göre erişilebilir boşluk hacmi 2792,6 Å³, bu değer birim hücre başına % 23,4 boşluğa karşılık gelmektedir.



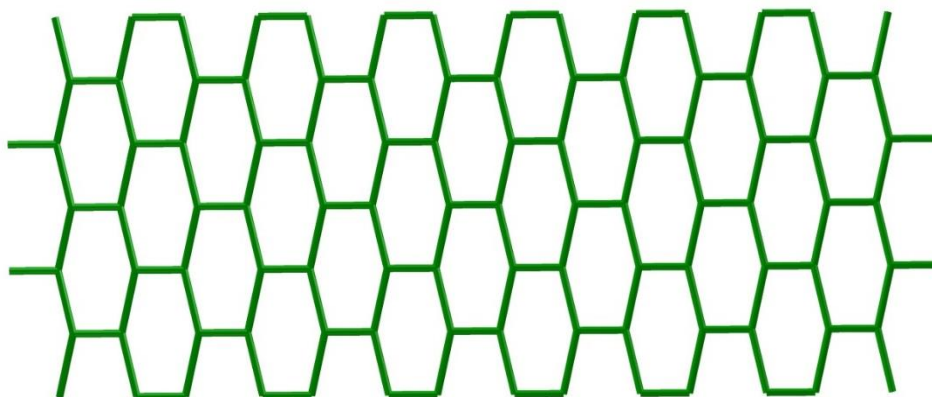
Şekil 4.43. $\{[Zn(\mu\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})]\cdot 0,5H_2O\}_n$ (9) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.44. 9 kompleksinin 2D yapısı



Şekil 4.45. 9 kompleksinin 3D supramoleküler yapısı



Şekil 4.46. **9** kompleksinin basitleştirilmiş 2D topolojik yapısı

Çizelge 4.15. **9** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

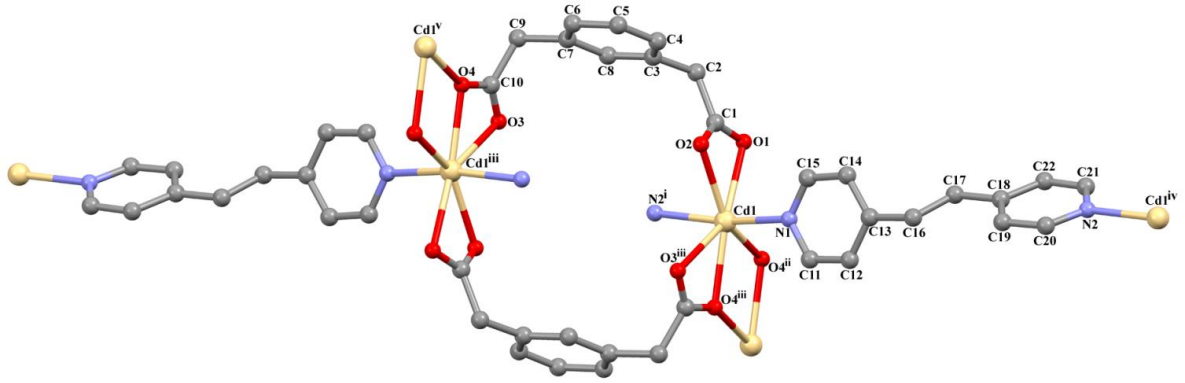
Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Zn1	2,027(14)	O1-Zn1	1,943(10)
Zn2-N4 ^{iv}	1,971(16)	O4-Zn2	1,964(11)
Bağ açıları (°)			
O1-Zn1-O1 ⁱⁱ	95,7(6)	O1-Zn1-N1	112,0(5)
O4-Zn2-N4 ^{iv}	114,0(6)	N1-Zn1-N1 ⁱⁱ	107,6(8)
O1-Zn1-N1 ⁱⁱ	114,7(6)		

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

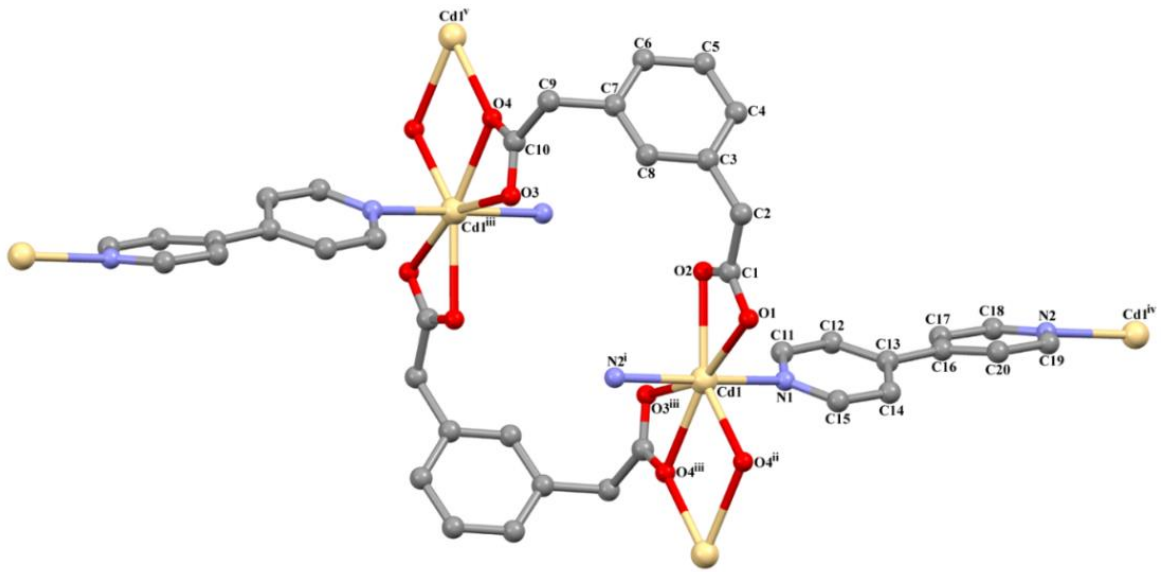
[Cd(μ_3 -mpda)(μ -dpetan)]_n (**10**) ve [Cd(μ_3 -mpda)(μ -bipy)]_n (**11**)

[Cd(μ_3 -mpda)(μ -dpetan)]_n (**10**) ve [Cd(μ_3 -mpda)(μ -bipy)]_n (**11**) kompleksleri benzer yapıdır. **10** ve **11** kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.47'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) sırasıyla Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'de verilmiştir. Kompleksler triklinik birim hücrede ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Komplekslerin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir mpda ve **10**'de bir dpetan ve **11**'de bir bipy ligandı bulunmuştur. Komplekslerde Cd(II) iyonuna iki farklı piridin halkasından gelen iki azot atomu (N1 ve N2ⁱ) ve üç farklı mpda ligandından gelen beş oksijen atomu (O1, O2, O3ⁱⁱⁱ, O4ⁱⁱ ve O4ⁱⁱⁱ) koordine olmuş ve bozulmuş beşgen çift piramit geometri meydana gelmiştir [**10** için; (i) $x-1, y, z-1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; **11** için; (i) $x-1, y, z-1$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z$]. Komplekslerdeki mpda ligandları cis konformasyonda μ_3 - η^1 : η^1 : η^1 : η^2 koordinasyon modu ile metal merkezine koordine olmuştur. Torsiyon açıları **10**'de $-3,67^\circ$ ve **11**'de $-5,92^\circ$ olarak ölçülmüştür (C1–C2–C9–C10). Dört farklı karboksil grubu iki Cd(II) iyonuna koordine olarak [Cd₂(O₂C-R)₄] tipinde SBU'lar meydana getirmiştir. **10**'da Cd···Cd arası mesafe 3,923 Å ve **11**'de 3,929 Å olarak ölçülmüştür.

Bu SBU'lar mpda ligandları ile birbirine bağlanarak b ve a eksenı yönünde çift zincirli bir boyutlu polimerler oluşturmuştur (Şekil 4.48). Komşu çift zincirli bir boyutlu polimerler, **10**'da dpetan ve **11**'de bipy ligandları ile bağlanarak 2D dikdörtgen ızgara-tipi yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.49). Piridin halkaları arasındaki dihedral açı **10**'da $-151,62^\circ$ (N1–C13–C18–N2) ve **11**'de $135,87^\circ$ (N1–C13–C16–N2) olarak ölçülmüştür.

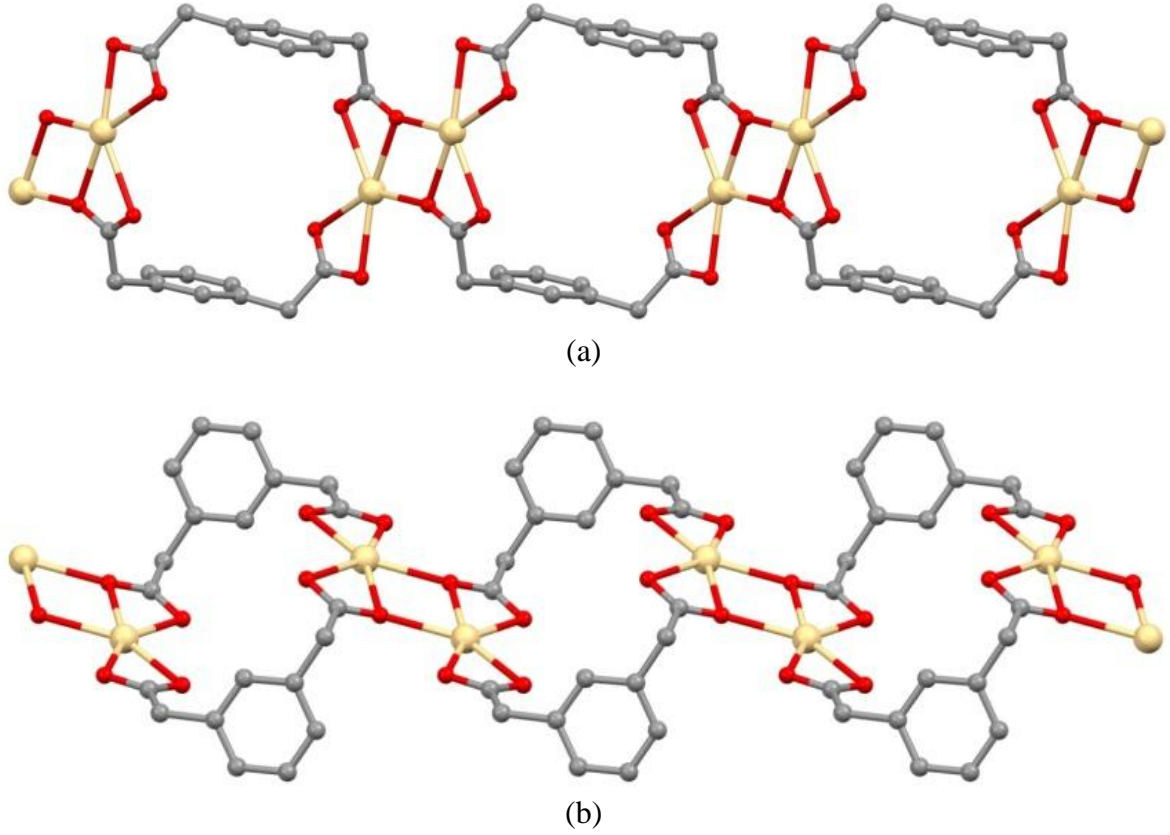


(a)



(b)

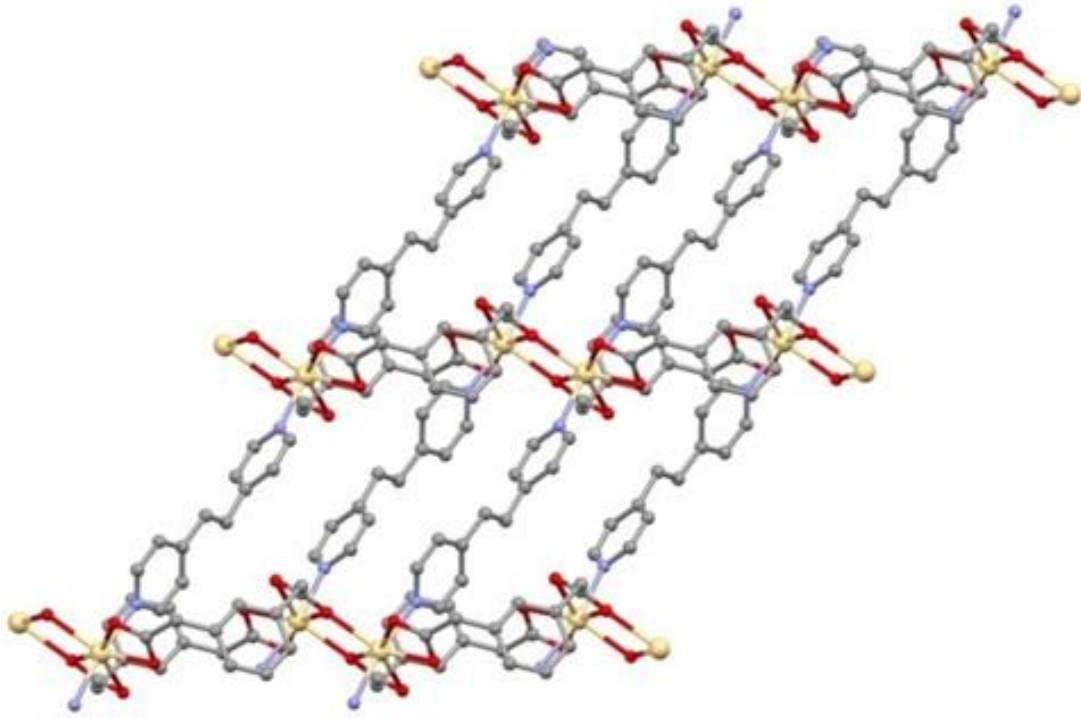
Şekil 4.47. (a) **10** ve (b) **11** komplekslerinin kristal yapısı



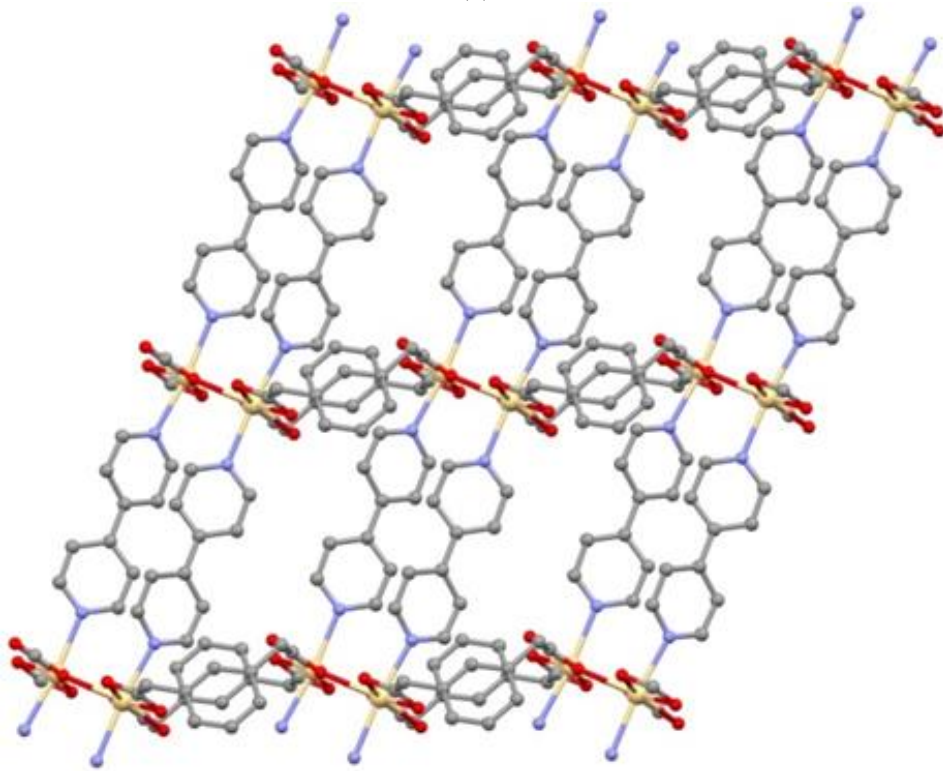
Şekil 4.48. (a) **10** ve (b) **11** komplekslerinin 1D zincirli yapısı

Kompleksin 3D supramoleküler yapısı iki boyutlu polimer tabakaları arasında meydana gelen C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimiyle oluşmuştur. C-H \cdots π etkileşimleri, **10** kompleksinde C14-H14 ile mpda ligandına ait benzen halkası (Cg1) arasında, **11** kompleksinde ise C5-H5 ile bipy ligandına ait piridin halkası (Cg3) arasında meydana gelmiştir (Cg1 = C3-C4-C5-C6-C7-C8, Cg3 = N1-C11-C12-C13-C14-C15 ve C14 \cdots Cg1ⁱ = 3,5517(2) Å ve C5 \cdots Cg3ⁱ = 3,3301(1) Å). $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri ise her iki komplekste de piridin halkaları arasında meydana gelmiştir (**10** için Cg2 = N1-C11-C12-C13-C14), **11** için Cg4: N2-C18-C17a-C16a-C20a-C19, Cg5 = C16-C17-C18-N2d-C19d-C20 ve Cg2 \cdots Cg2ⁱⁱ = 4,0195(2), Cg3 \cdots Cg4ⁱⁱ = 4,0327(1) ve Cg3 \cdots Cg5ⁱⁱⁱ = 4,0327(1) Å; **10** için (i) -x, -y, -z, (ii) -x, 1-y, -z ve **11** için (i) 1-x, 1-y, 1-z, (ii) 1-x, -y, -z (iii) 2-x, -y, 1-z).

Topolojik analize göre, kompleksin uninodal 4-bağlı, nokta sembolünün $4^4.6^2$ ve topolojisinin sql olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.50).

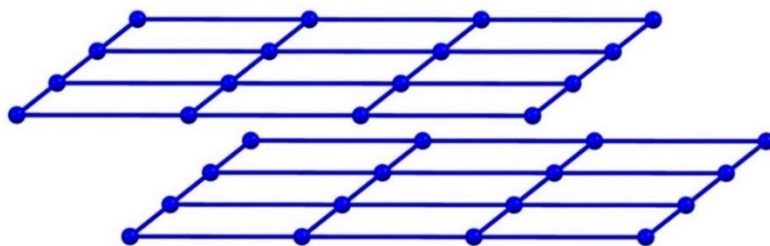


(a)



(b)

Şekil 4.49. (a) 10 ve (b) 11 kompleksinin 2D yapısı



Şekil 4.50. Sql topolojisine sahip 10 ve 11 komplekslerinin şematik gösterimi

Çizelge 4.16. 10 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N1	2,305 (5)	Cd1-N2 ⁱ	2,328 (5)
Cd1-O2	2,407 (5)	Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	2,410 (5)
Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	2,570 (6)	Cd1-O4 ⁱⁱ	2,353 (5)
Cd1-O1	2,474 (5)		
Bağ açıları (°)			
N1-Cd1-N2 ⁱ	169,5 (2)	N1-Cd1-O4 ⁱⁱ	100,6 (2)
N1-Cd1-O2	87,77 (19)	N2 ⁱ -Cd1-O2	82,26 (19)
N2 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	90,8 (2)	O2-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	146,39 (18)
O2-Cd1-O1	53,67 (17)	O4 ⁱⁱⁱ -Cd1-O1	157,94 (17)
N2 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱ	89,4 (2)	N1-Cd1-O1	94,12 (19)
N1-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	95,7 (2)	O2-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	95,10 (18)

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

Çizelge 4.17. 11 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N2 ⁱ	2,3415 (19)	Cd1-N1	2,3436 (19)
Cd1-O1	2,366 (2)	Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	2,396 (2)
Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	2,451 (2)	Cd1-O4 ⁱⁱ	2,361 (2)
Cd1-O2	2,434 (2)		
Bağ açıları (°)			
N2 ⁱ -Cd1-N1	172,58 (8)	N2 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱ	94,40 (8)
N2 ⁱ -Cd1-O1	89,41 (9)	N1-Cd1-O1	95,95 (8)
N2 ⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	83,87 (8)	N1-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	93,48 (8)
O1-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	153,55 (7)	N2 ⁱ -Cd1-O2	88,17 (8)
O4 ⁱⁱ -Cd1-O2	140,66 (7)	O1-Cd1-O2	54,23 (7)
N2 ⁱ -Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	89,69 (8)	N1-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	83,18 (7)
N1-Cd1-O4 ⁱⁱ	91,06 (8)	O4 ⁱⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	68,63 (8)
O4 ⁱⁱ -Cd1-O1	86,50 (7)	N1-Cd1-O2	90,79 (8)
O4 ⁱⁱⁱ -Cd1-O2	150,35 (7)	O2-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	98,17 (7)

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

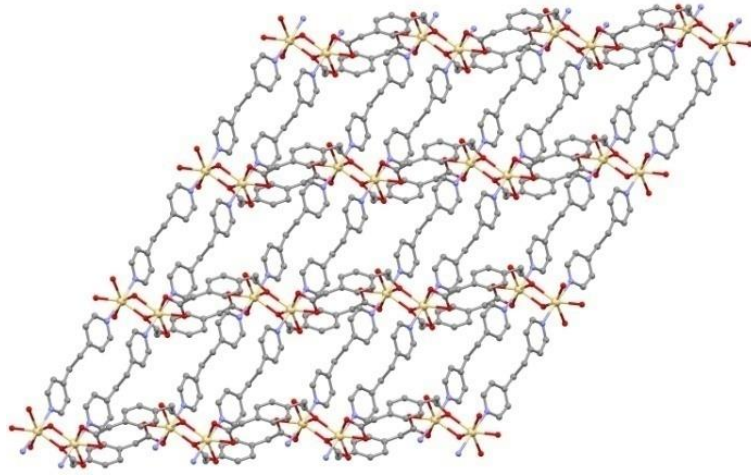
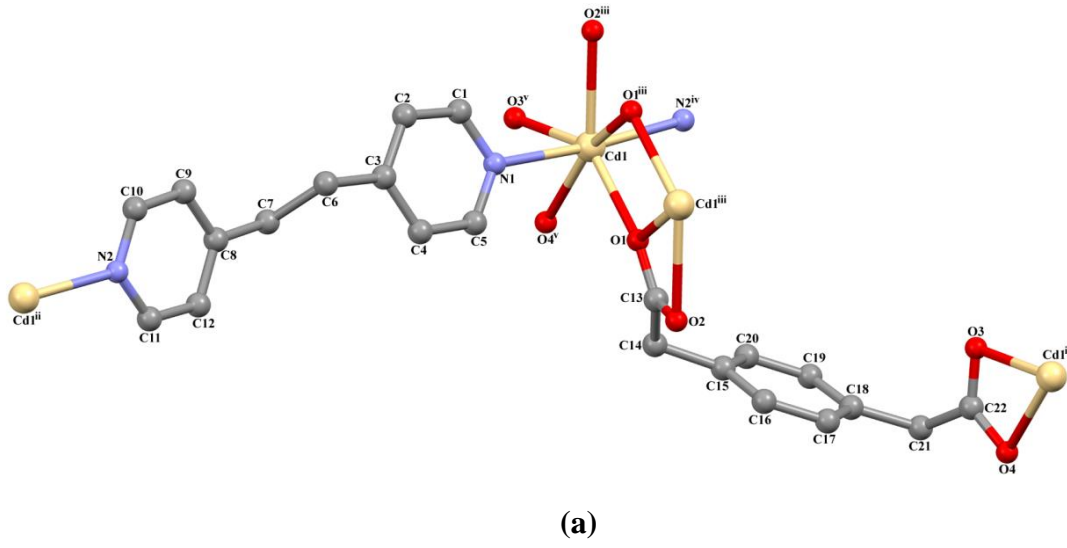
[Cd(μ_3 -ppda)(μ -dpetan)]_n (12)

[Cd(μ_3 -ppda)(μ -dpetan)]_n (12) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.51'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.18'de verilmiştir. Kompleks 12'nin asimetric birimi, bir tane Cd(II) iyonu, birer tane dpetan ve ppda ligandından oluşmuştur. Yedi koordinasyonlu Cd(II) iyonunun bozulmuş beşgen çift piramit geometrisi iki farklı dpetan ligandından gelen iki azot atomu (N1 ve N2^{iv}) ve üç farklı ppda ligandından gelen beş oksijen atomu (O1, O1ⁱⁱⁱ, O2ⁱⁱⁱ, O3^v ve O4^v) ile tamamlanmıştır [(iii) -x+1, -y+1, -z+1; (iv) x-1, y+1, z+1; (v) x, y, z-1]. Ppda ligandı Cd(II) iyonuna μ_3 - η^1 : η^1 : η^1 : η^2 koordinasyon moduyla koordine olmuş ve torsiyon açısı 8,80° (C13–C14–C21–C22) olarak ölçülmüştür. Dört tane ppda ligandının karboksil grupları komşu Cd(II) iyonları ile bağlanarak çift çekirdekli [Cd₂(O₂C-R)₄] metal kümesini oluşturmuştur. Metal kümelerindeki Cd···Cd mesafesi 3,773 Å olarak ölçülmüştür. Cd₂ kümeleri ppda ligandları ile bağlanarak b eksenini yönünde çift zincirli bir boyutlu polimer yapıyı meydana getirmiştir. Çift zincirli bir boyutlu polimerler sütun işlevi gören dpetan ligandları ile bağlanarak dikdörtgen ızgara-tipi 2D tabakalara genişlemiştir (Şekil 4.52). Piridin halkaları arasındaki dihedral açı 151,40° (N1–C3–C8–N2) olarak ölçülmüştür. Topolojik analize göre, kompleksin uninodal 4-bağlı, nokta sembolünün 4⁴.6² ve topolojisinin s_q olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.52).

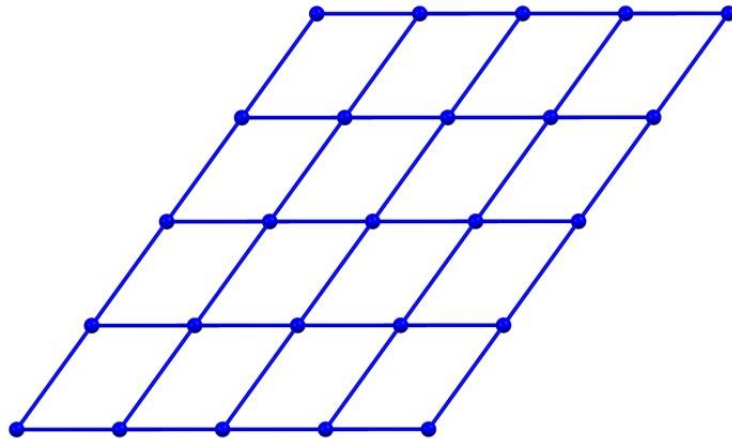
Çizelge 4.18. 12 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
O1-Cd1	2,347(2)	N1-Cd1	2,346(3)
Cd1-O4 ^v	2,372(2)	Cd1-O1 ⁱⁱⁱ	2,380(2)
Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	2,505(3)	Cd1-N2 ^{iv}	2,321(3)
Cd1-O3 ^v	2,396(2)		
Bağ açıları (°)			
N2 ^{iv} -Cd1-N1	175,34(9)	N2 ^{iv} -Cd1-O1	94,28(9)
N1-Cd1-O4 ^v	87,07(9)	N1-Cd1-O1 ⁱⁱⁱ	81,50(9)
N1-Cd1-O3 ^v	84,60(9)	O1-Cd1-O3 ^v	139,88(8)
N1-Cd1-O1	89,50(9)	O1-Cd1-O1 ⁱⁱⁱ	74,08(9)
N1-Cd1-O2 ⁱⁱⁱ	88,11(9)		

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



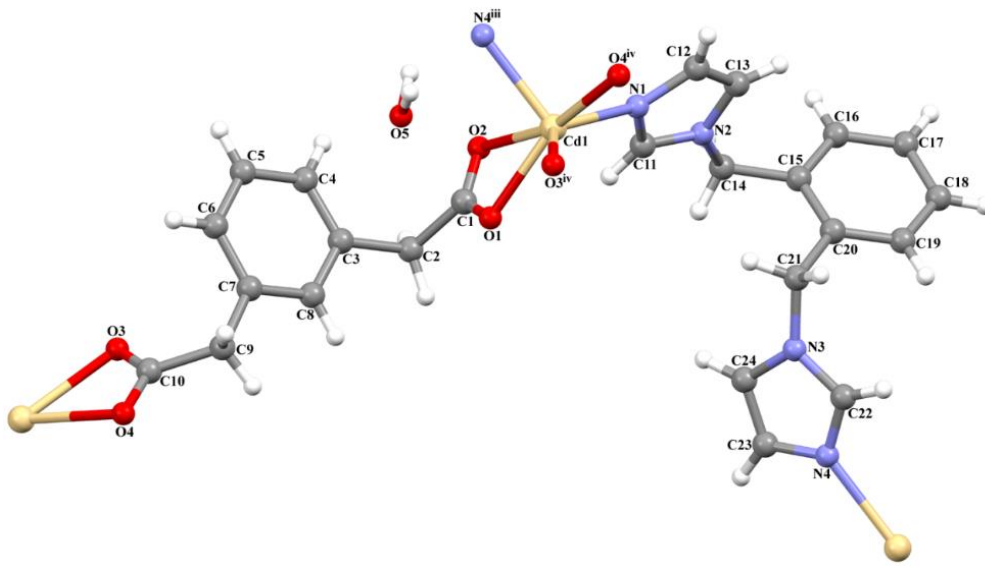
Şekil 4.51. 12 kompleksinin (a) kristal yapısı ve (b) 2D yapısı



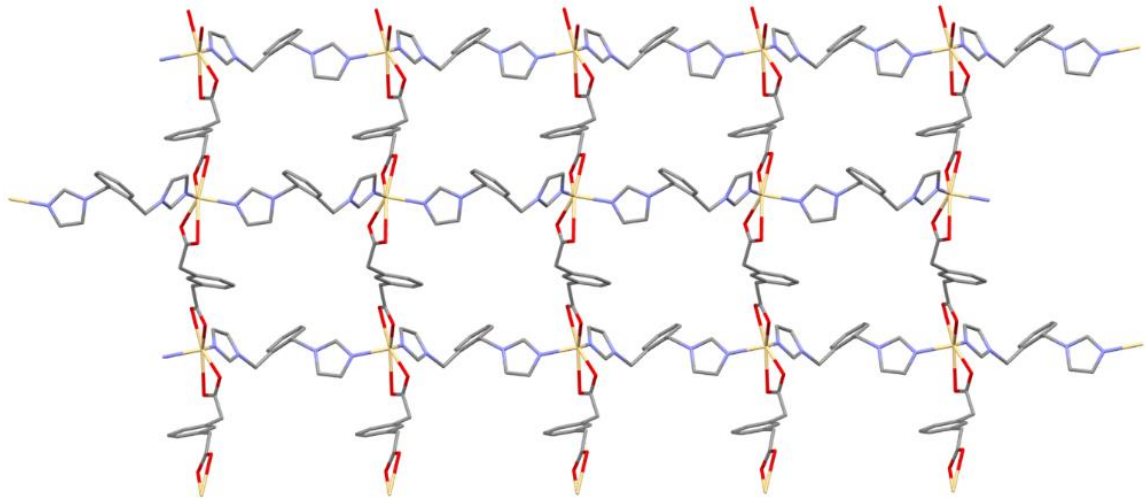
Şekil 4.52. S_ql topolojisine sahip 12 kompleksinin şematik gösterimi

$\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (13)

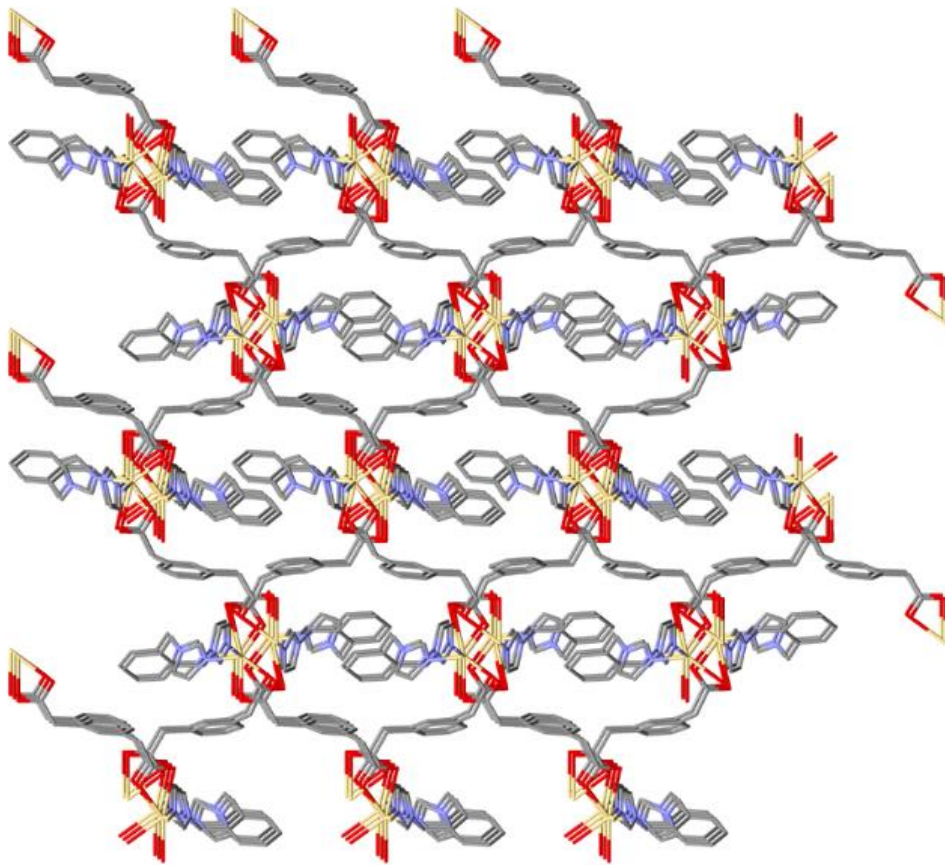
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (13) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.53'de, bağ uzunlukları ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.19'da verilmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, bir Cd(II) iyonu, bir tane obix ligandı, bir tane mpda ligandı ve bir tane kristal su molekülünün bulunduğu belirlenmiştir. Cd(II) iyonu altı koordinasyonludur ve bozulmuş sekizyüzlü geometrisi iki farklı obix ligandına ait iki azot atomu ve iki farklı mpda ligandına ait dört oksijen atomu ile oluşmuştur. obix ligandı iki imidazol halkası ile asimetrik trans konformasyon, mpda ligandı iki karboksilat grubuyla asimetrik trans konformasyon sergilemiştir. Cd(II) iyonları ve obix ligandları [101] doğrultusu boyunca ilerleyen 1D koordinasyon polimeri oluşturmuş ve Cd \cdots Cd arasındaki mesafe 11,240 Å olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde Cd(II) iyonları ve mpda ligandları [010] doğrultusu boyunca ilerleyen 1D koordinasyon polimeri oluşturmuş ve Cd \cdots Cd arasındaki mesafe 11,800 Å olarak ölçülmüştür. Bu bir boyutlu koordinasyon polimerlerinin birleşmesi ile dikdörtgen biçimli iki boyutlu tabakalar oluşmuştur (Şekil 4.54). 2D tabakaların iç içe geçmesiyle üç boyutlu (3D) MOF yapısı meydana gelmiştir. Üç boyutlu yapı, iki farklı $\pi\cdots\pi$ etkileşimiyle daha kararlı duruma gelmiştir (Şekil 4.55). $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinden birincisi obix ligandına ait imidazol (Cg1 = N3-C22-N4-C23-C24) halkaları arasında ve diğeri ise benzen (Cg2 = C15-C16-C17-C18-C19-C20) halkaları arasında meydana gelmiştir (Cg1 \cdots Cg1ⁱ = 3,606 (2) ve Cg2 \cdots Cg2ⁱⁱ = 3,804 (3) Å, (i) -x, 1-y, 1-z, (ii) -x, 1-y, 2-z). Topolojik analize göre, kompleksin uninodal 4-bağlı, nokta sembolünün 4⁴.6² ve topolojisinin sql olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.56).



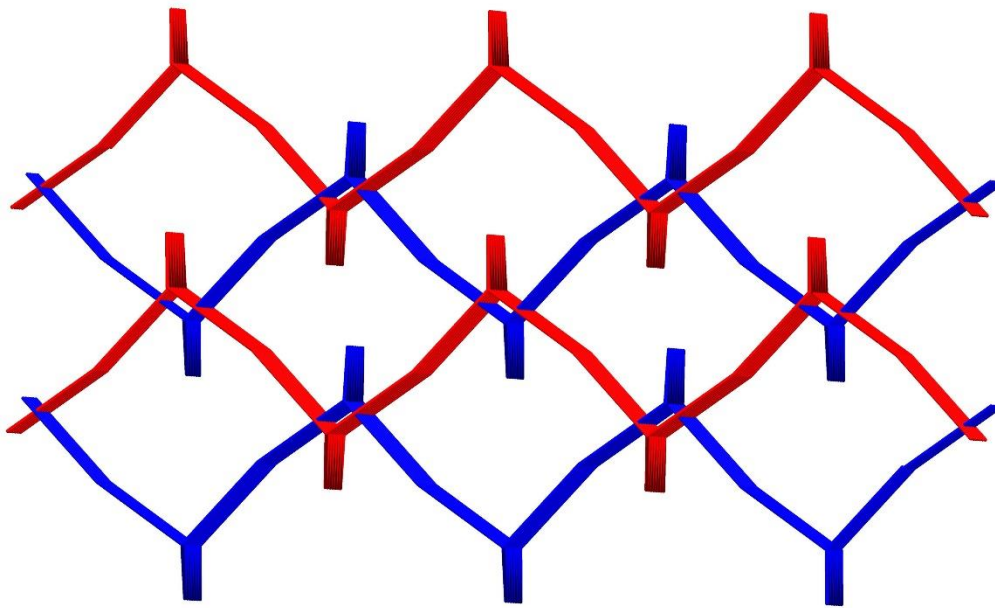
Şekil 4.53. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (13) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.54. 13 kompleksinin 2D yapısı



Şekil 4.55. 13 kompleksinin 3D yapısı



Şekil 4.56. 13 kompleksinin basitleştirilmiş 2D+2D → 3D yapısı

Çizelge 4.19. 13 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

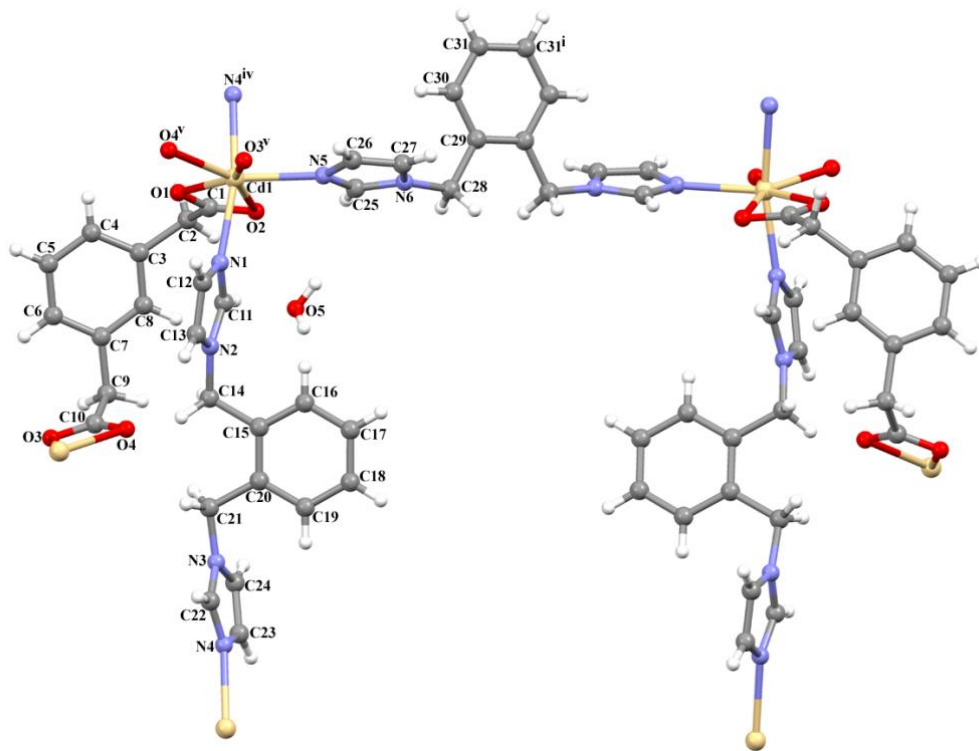
Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Cd1	2,216(2)	O1-Cd1	2,225(2)
Cd1-N4 ⁱⁱⁱ	2,260(3)	Cd1-O3 ^{iv}	2,3353(18)
Cd1-O4 ^{iv}	2,458(2)	O2-Cd1	2,736(2)
Bağ açıları (°)			
N1-Cd1-N4 ⁱⁱⁱ	109,91(8)	O1-Cd1-N4 ⁱⁱⁱ	108,01(11)
N1-Cd1-O4 ^{iv}	91,74(8)	O1-Cd1-O3 ^{iv}	90,97(7)
N1-Cd1-O3 ^{iv}	132,60(8)	O1-Cd1-O4 ^{iv}	144,64(7)
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
O5-H5A...O4 ^{vi}	1,90	2,770 (4)	147 (1)
O5-H5B...O2	2,34 (11)	2,822 (4)	116 (9)

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

{[Cd(μ -mpda)(μ -obix)_{1,5}·H₂O]_n (14)}

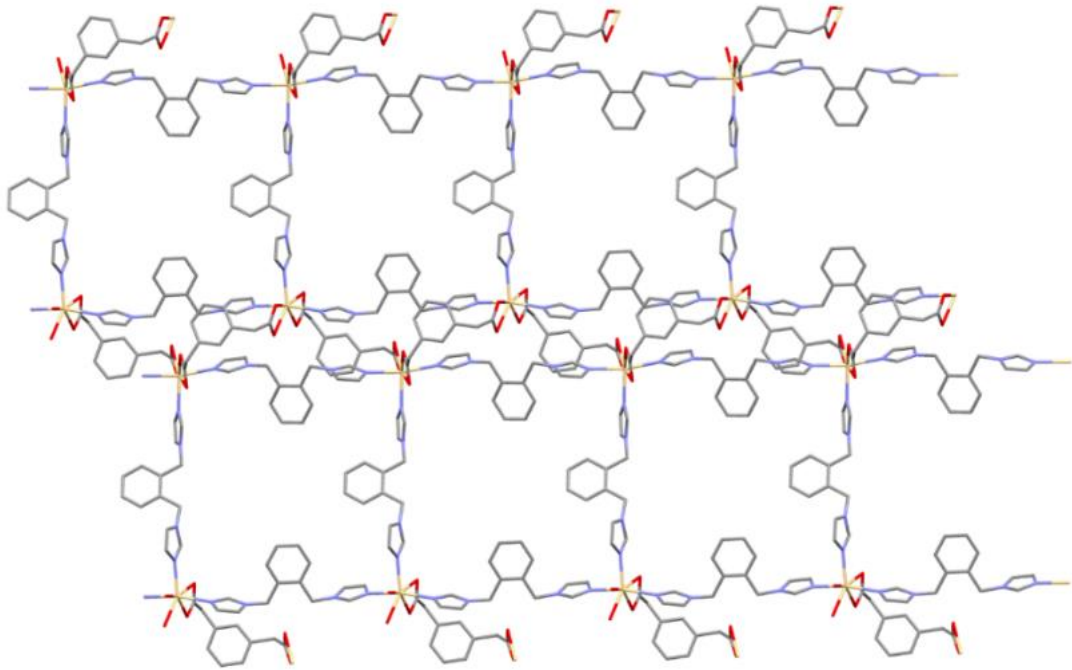
{[Cd(μ -mpda)(μ -obix)_{1,5}·H₂O]_n (14) kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.57'de, bağ uzunlukları ve hidrojen bağı geometrileri ise Çizelge 4.20'de verilmiştir. Kompleksin asimetric birimini, bir Cd(II) iyonu, 1,5 obix ligandı, bir mpda ligandı, ve bir adet kristal su molekülünden oluşmuştur.

Cd(II) iyonu yedi koordinasyonludur ve şapkalı bipiramit geometrisi üç farklı obix ligandından gelen üç azot atomu ve iki farklı mpda ligandından gelen dört oksijen atomu ile tamamlanmıştır. Yedi koordinasyonlu yapılara literatürde daha az rastlanmaktadır. Yedi koordinasyonlu kompleksler, pentagonal bipiramit, şapkalı oktahedron ve şapkalı trigonal prizma olmak üzere üç farklı geometriye sahip olabilirler. Bu üç yapının kararlılıkları birbirine yakındır ve birbirine dönüşebilmektedir. Mpda ligandı $109,7 (5)^\circ$ ve $115,2 (5)^\circ$ - CH_2 - açıları ile asimetrik *cis* konformasyon ve yarım obix ligandı simetrik *trans* konformasyon, diğer obix ligandı ise iki imidazol halkasıyla asimetrik *trans* konformasyon sergilemiştir. Cd(II) iyonları, obix ve mpda ligandları ile $[\text{Cd}_3(\text{obix})(\text{mpda})_2]$ metaloligandını oluşturmuş ve buradaki $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ mesafesi $8,484 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür.

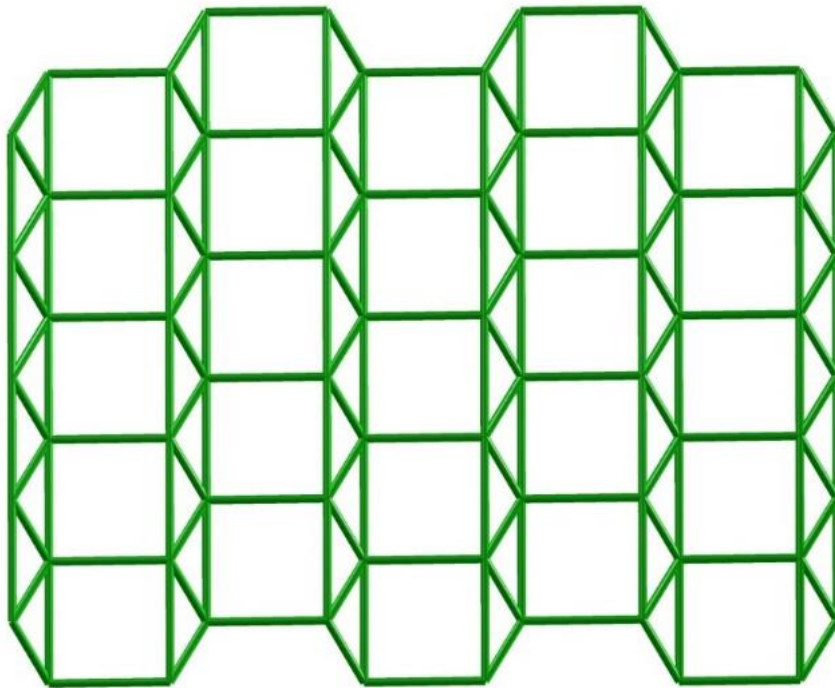


Şekil 4.57. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-mpda})(\mu\text{-obix})_{1,5}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**) kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Cd}_3(\text{obix})(\text{mpda})_2]$ metaloligandlarının birleşimiyle $[010]$ doğrultusu boyunca ilerleyen 1D yapı oluşmuş ve komşu bir boyutlu koordinasyon polimerleri $[\text{Cd}_4(\text{obix})_4]$ metaloligandları ile dikdörtgen biçiminde 2D tabakaları oluşturmuştur (Şekil 4.58). Dikdörtgen biçimindeki kafeslerin boyutları, $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ arasındaki mesafe dikkate alınarak $14,291 \times 14,336 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. 2D polimer yapıyı oluşturan Cd(II) iyonlarının nokta sembolü $\{3^3.4^4.5^3\}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.59). PLATON analizine göre erişilebilir boşluk hacmi $6072,9 \text{ \AA}^3$, bu değer birim hücre başına % 1,7 boşluğa karşılık gelmektedir.



Şekil 4.58. 14 kompleksinin 2D yapısı



Şekil 4.59. 14 kompleksinin basitleştirilmiş 2D yapısı

Çizelge 4.20. 14 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Cd1	2,303(5)	N5-Cd1	2,306(5)
Cd1-N4 ^{iv}	2,328(5)	Cd1-O3 ^v	2,497(8)
Cd1-O2	2,693(4)	O1-Cd1	2,352(5)
Cd1-O4 ^v	2,560(9)		
Bağ açıları (°)			
N5-Cd1-N4 ^{iv}	90,77(18)	N1-Cd1-O1	85,36(17)
N1-Cd1-O3 ^v	87,9(2)	N5-Cd1-O3 ^v	81,3(2)
N1-Cd1-O4 ^v	89,9(2)	N4 ^{iv} -Cd1-O4 ^v	88,3(2)
N4 ^{iv} -Cd1-O1	81,93(17)	O1-Cd1-O4 ^v	98,48(19)
O1-Cd1-O3 ^v	146,58(19)		
Hidrojen bağı geometrisi (Å, °)			
V-H...A	H...A	V...A	V-H...A
O5-H5A...O2	2,07	2,941 (12)	158,0

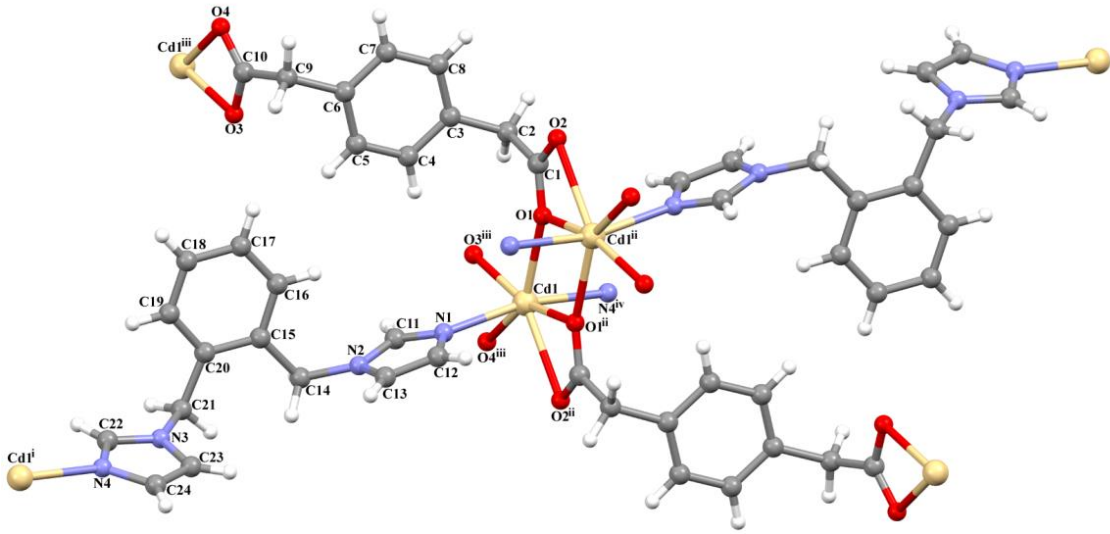
*Simetri kodları: (iv) x, y-1, z; (v) -x+3/2, y-1/2, -z+3/2.

[Cd(μ₃-ppda)(μ-obix)]_n (15), [Cd(μ₃-ppda)(μ-mbix)]_n (16) ve [Cd(μ₃-ppda)(μ-pbix)]_n (17)

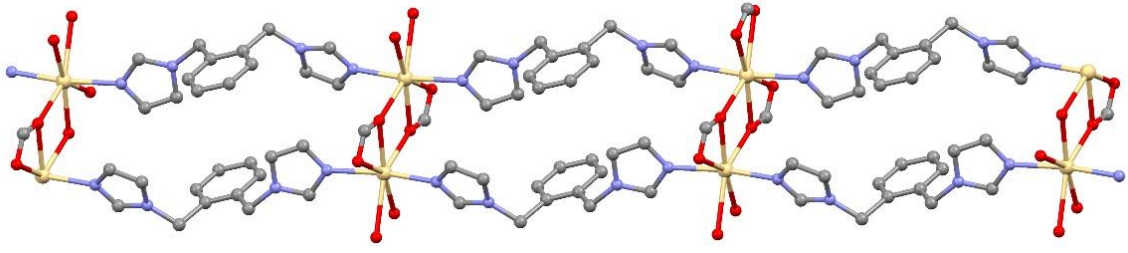
15-17 komplekslerinin kristal yapıları Şekil. 4.60, 4.63 ve 4.65'de, bağ uzunlukları ve hidrojen bağı geometrileri ise Çizelge 4.21-4.23'de verilmiştir. **15-17** komplekslerinin asimetrik birimleri, bir Cd(II) iyonu, bir ppda ligandı ve ayrıca **15** kompleksinde bir obix, **16** kompleksinde bir mbix ve **17** kompleksinde bir pbix ligandından oluşmuştur. Her komplekste Cd(II) iyonuna, iki farklı bix ligandından gelen iki azot atomu ve üç farklı ppda ligandından gelen beş oksijen atomu koordine olmuştur. Komplekslerdeki ppda ligandları asimetrik *trans* konformasyon sergilemiş, -C-CH₂-C- gruplarının açıları **15** kompleksinde 108,8 (3)° ve 113,3 (3)°, **16** kompleksinde 110,0 (3)° ve 111,2 (3)°, **17** kompleksinde ise 112,4 (2)° ve 113,8 (2)° olarak ölçülmüştür. **15** kompleksinde obix ligandı asimetrik *cis* konformasyon, **16** ve **17** komplekslerinde ise her bix ligandı asimetrik *trans* konformasyon sergilemiştir. Komplekslerdeki Cd(II) iyonları ve ppda ligandları [Cd₂(ppda)₂] metaloligandları oluşturmuş ve Cd...Cd arasındaki mesafe **15** kompleksinde 10,062 Å, **16** kompleksinde 9,858 Å ve **17** kompleksinde 9,930 Å olarak ölçülmüştür. [Cd₂(ppda)₂] metaloligandları ve Cd₂O₂ halkaları birleşerek **15** kompleksinde [010], **16** kompleksinde [101] ve **17** kompleksinde [011] doğrultusu boyunca ilerleyen bir boyutlu koordinasyon polimerini oluşturmuştur.

Diğer bir boyutlu koordinasyon polimeri ise Cd(II) iyonları ve bix ligandları arasında oluşurken, Cd \cdots Cd arasındaki mesafe **15** kompleksinde 13,840 Å, **16** kompleksinde 15,631 Å ve **17** kompleksinde 15,289 Å olarak belirlenmiştir. Ayrıca **17** kompleksinde, pbix ligandının benzen halkası (Cg1) ile ppda ligandının C2-H2B ve C9-H9A arasında C-H \cdots π etkileşimi meydana gelmiştir (Cg1 = C15-C20, C2 \cdots Cg1ⁱ = 3.601(4), C9 \cdots Cg1ⁱⁱ = 3,752(4) Å, (i) -x, 2-y, -z, (ii) 1-x, 2-y, -z).

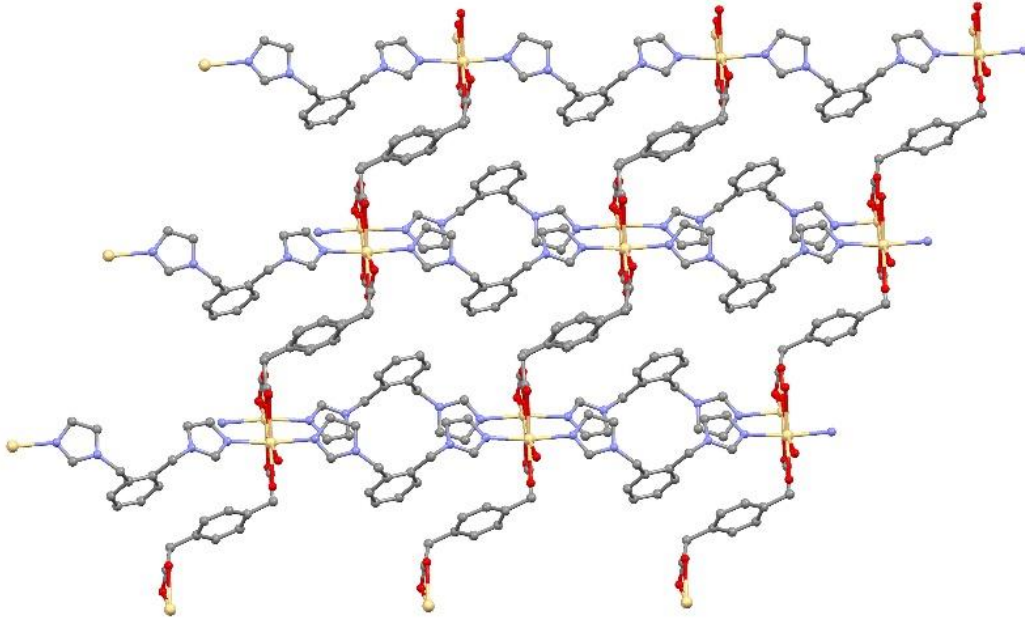
Komşu bir boyutlu koordinasyon polimerleri Cd₂O₂ halkaları ile birbirine bağlanarak **15** kompleksinde 3,763 x 13,840 Å (Şekil 4.61), **16** kompleksinde 3,975 x 15,631 Å (Şekil 4.64) ve **17** kompleksinde 4,153 x 15,289 Å (Şekil 4.66) boyutlarında dikdörtgen biçimli iki boyutlu tabakalar oluşturmuştur. Tüm komplekslerde Cd(II) iyonlarının nokta sembolleri **15** ve **16** için {3.4.5.6⁹.7.8²} (Şekil 4.62), **17** kompleksi için ise {3².4⁵.5.6¹².8} (Şekil 4.67) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, PLATON analizine göre **16** kompleksinin, 84,5 Å³ boşluk içerdiği ve bu boşluk birim hücrenin % 7,3'üne karşılık geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.60. [Cd(μ₃-ppda)(μ-obix)]_n (**15**) kompleksinin kristal yapısı



(a)



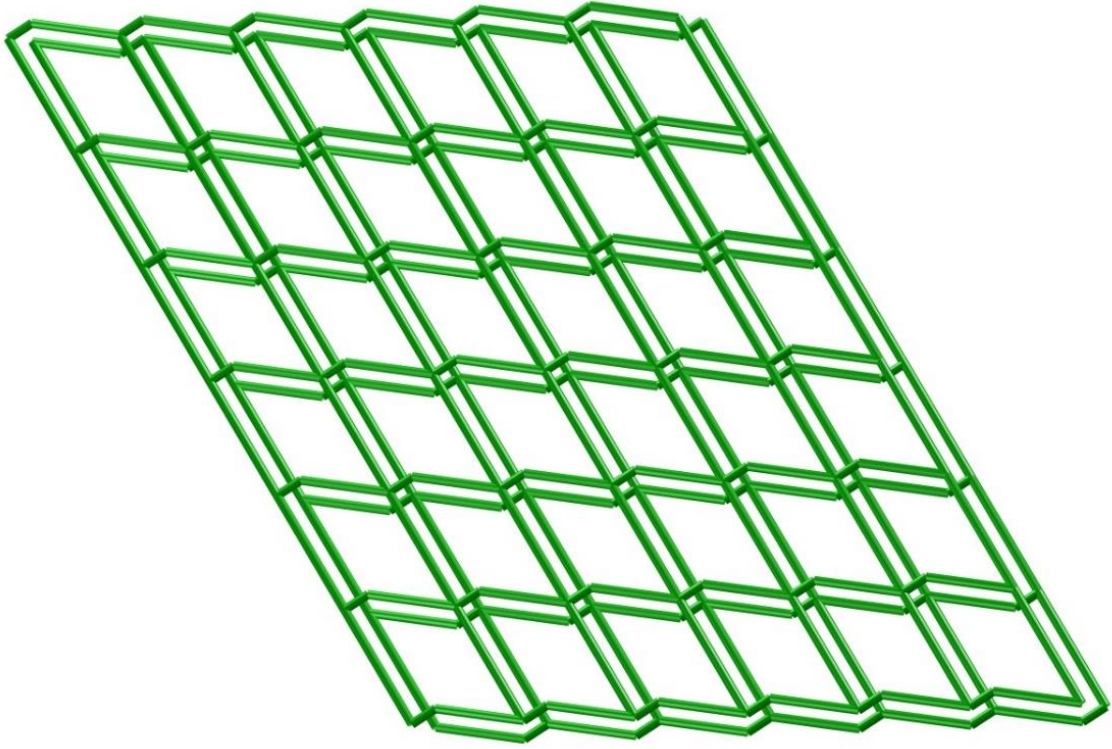
(b)

Şekil 4.61. 15 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı

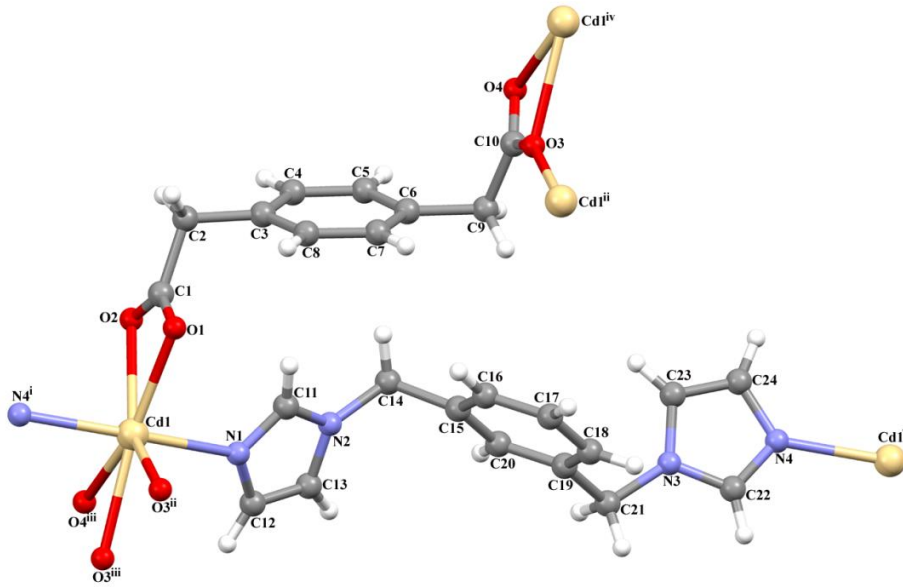
Çizelge 4.21. 15 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Cd1	2,304 (3)	Cd1-N4 ^{iv}	2,290 (3)
Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	2,352 (3)	Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	2,527 (3)
O1-Cd1	2,373 (3)	Cd1-O1 ⁱⁱ	2,327 (3)
Cd1-O2 ⁱⁱ	2,623 (3)		
Bağ açıları (°)			
N1-Cd1-O1	103,28 (12)	N4 ^{iv} -Cd1-N1	167,39 (12)
O3 ⁱⁱⁱ -Cd1-O1	88,46 (10)	O1 ⁱⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	145,38 (10)
O1 ⁱⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱ	51,84 (9)	O1-Cd1-O2 ⁱⁱ	125,38 (9)
N1-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	90,09 (12)	N1-Cd1-O2 ⁱⁱ	81,79 (11)
O4 ⁱⁱⁱ -Cd1-O2 ⁱⁱ	93,70 (9)		

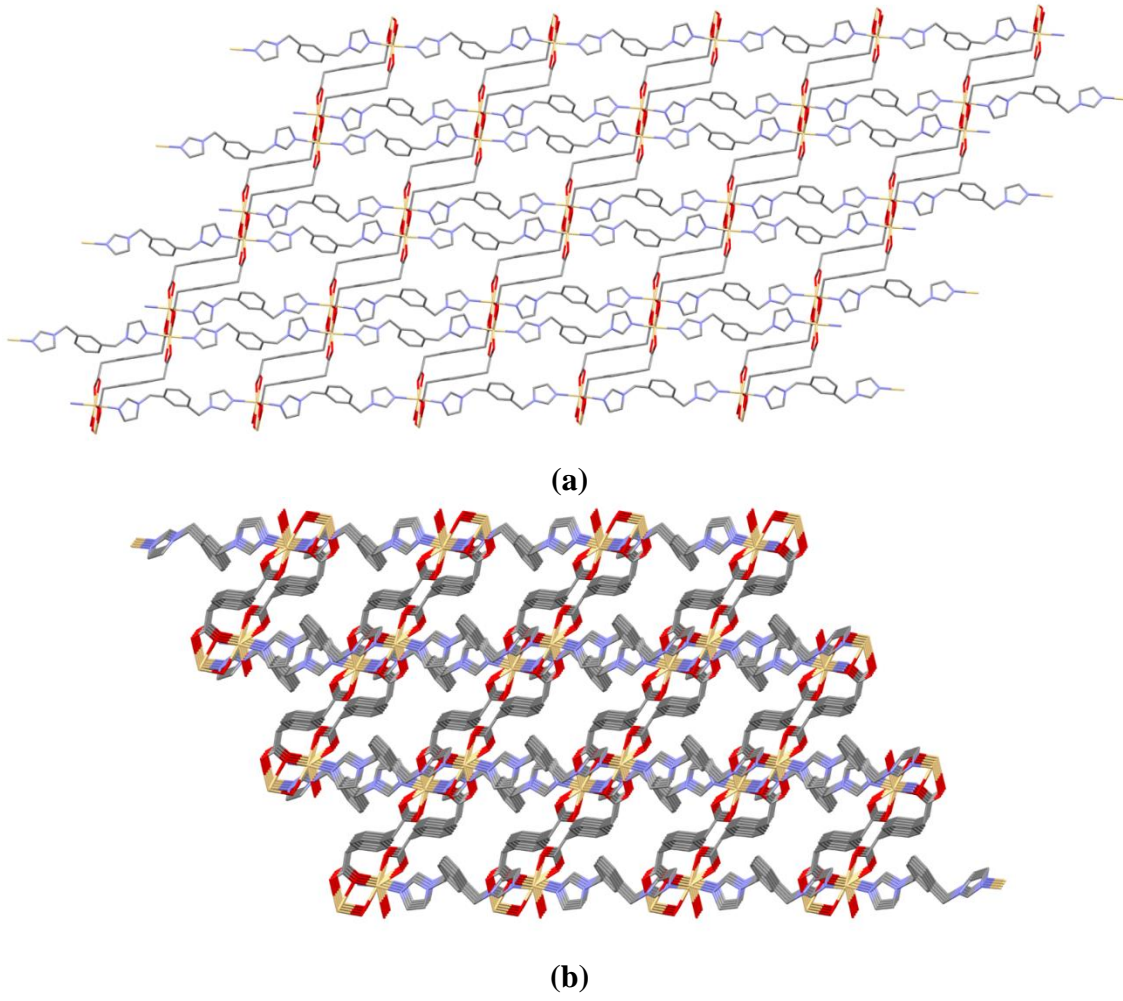
*Simetri kodları: (ii) -x, -y, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z+1; (iv) x+1, y, z+1.



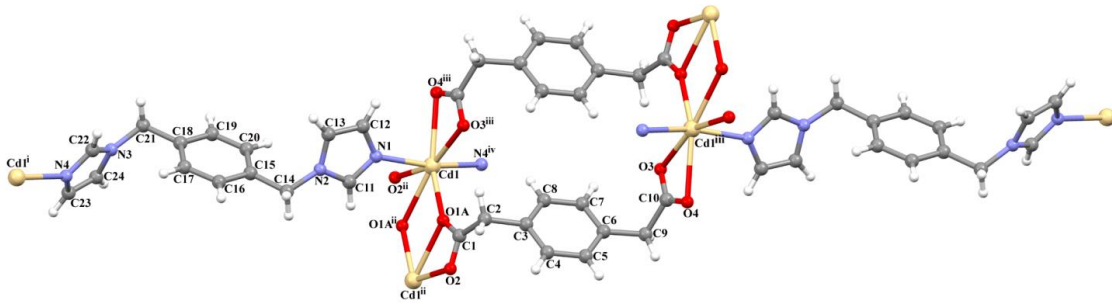
Şekil 4.62. 15 ve 16 komplekslerinin basitleştirilmiş yapısı



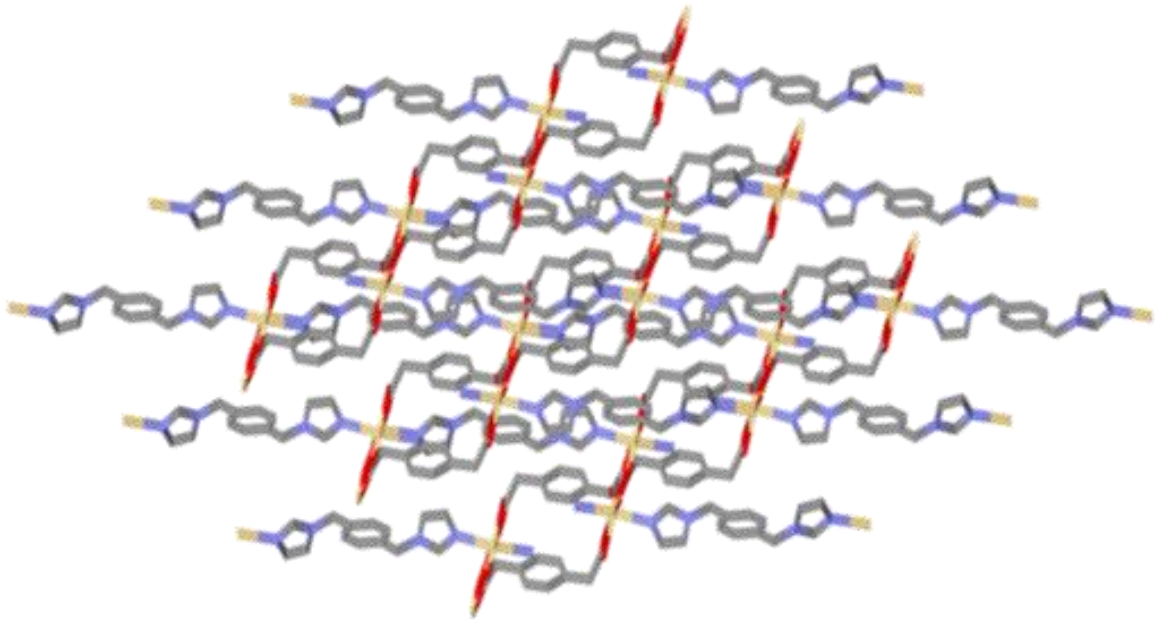
Şekil 4.63. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-mbix})]_n$ (16) kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.64. 16 kompleksinin (a) 2D yapısı ve (b) 3D supramoleküler yapısı



Şekil 4.65. $[\text{Cd}(\mu_3\text{-ppda})(\mu\text{-pbix})]_n$ (17) kompleksinin kristal yapısı

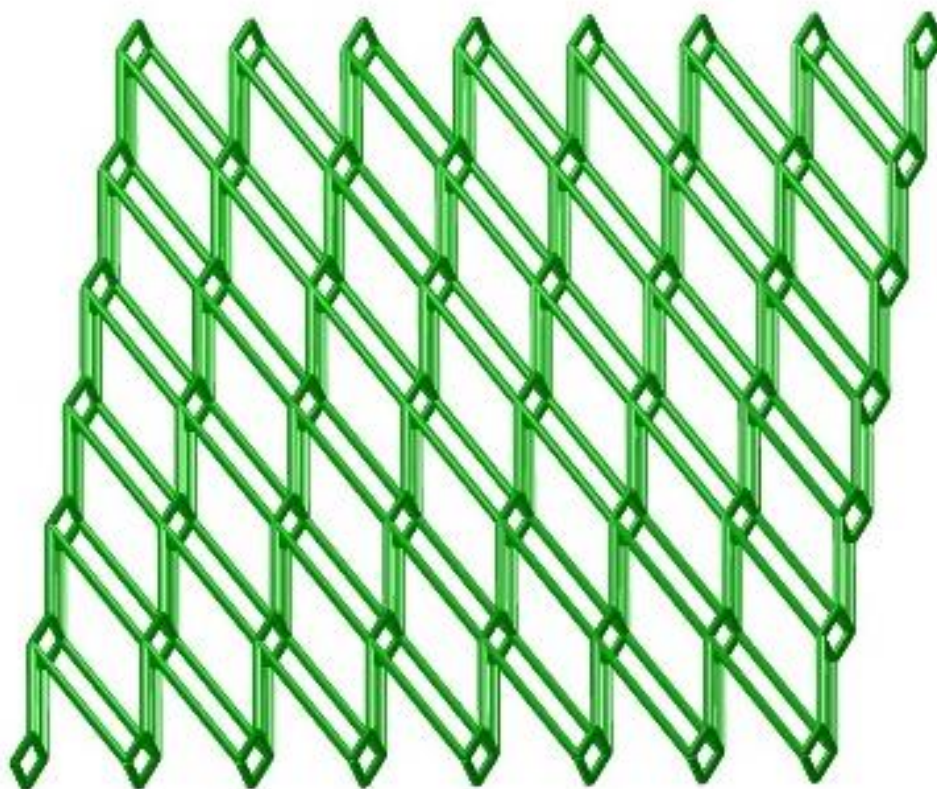


Şekil 4.66. 17 kompleksinin 2D yapısı

Çizelge 4.22. 16 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-N4 ⁱ	2,287 (3)	Cd1-O1	2,332 (3)
Cd1-N1	2,348 (3)	Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	2,466 (3)
Cd1-O2	2,566 (3)	Cd1-O3 ⁱⁱ	2,340 (3)
Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	2,480 (3)		
Bağ açıları (°)			
N4 ⁱ -Cd1-O1	96,07 (10)	O1-Cd1-O3 ⁱⁱ	92,81 (10)
O1-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	161,23 (9)	N1-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	92,24 (10)
N4 ⁱ -Cd1-O2	88,19 (10)	O1-Cd1-O2	53,00 (9)
O1-Cd1-N1	89,34 (10)	O1-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	146,83 (10)
N1-Cd1-O2	84,68 (10)		

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



Şekil 4.67. 17 kompleksinin basitleştirilmiş yapısı

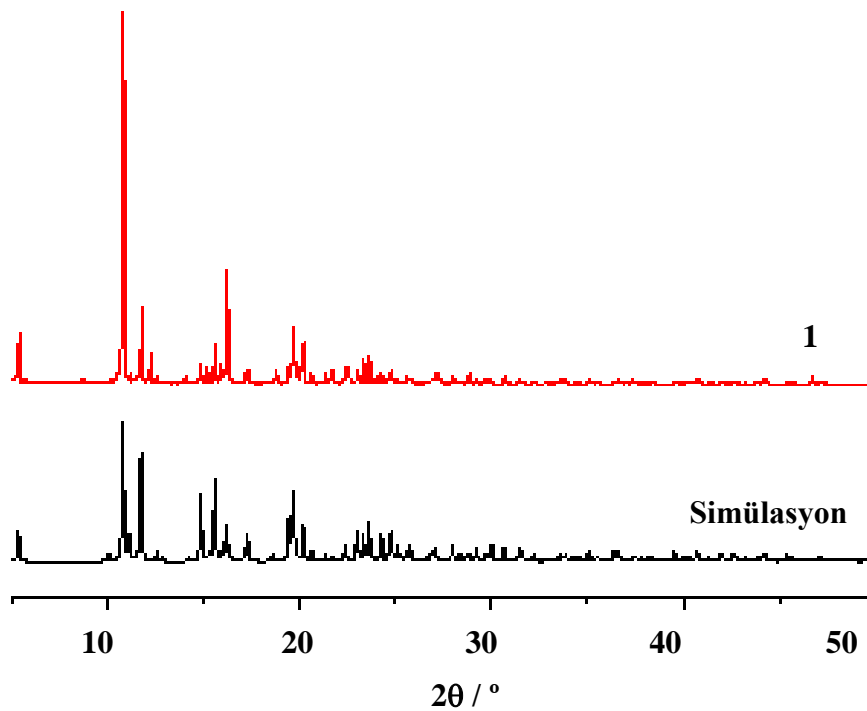
Çizelge 4.23. 17 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları (Å)			
N1-Cd1	2,289 (2)	Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	2,2922 (19)
Cd1-O1B	2,321 (8)	Cd1-N4 ^{iv}	2,3305 (19)
Cd1-O1A ⁱⁱ	2,533 (8)	Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	2,623 (2)
Cd1-O1A	2,304 (3)	Cd1-O2 ⁱⁱ	2,396 (2)
Bağ açıları (°)			
N1-Cd1-O3 ⁱⁱⁱ	92,95 (8)	N1-Cd1-O1B	102,8 (3)
N1-Cd1-O2 ⁱⁱ	85,64 (8)	O1A-Cd1-O2 ⁱⁱ	111,2 (2)
N1-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	86,68 (7)	O1A-Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	150,3 (2)
N1-Cd1-N4 ^{iv}	163,80 (8)	N1-Cd1-O1A ⁱⁱ	85,00 (17)
O2 ⁱⁱ -Cd1-O4 ⁱⁱⁱ	98,32 (7)		

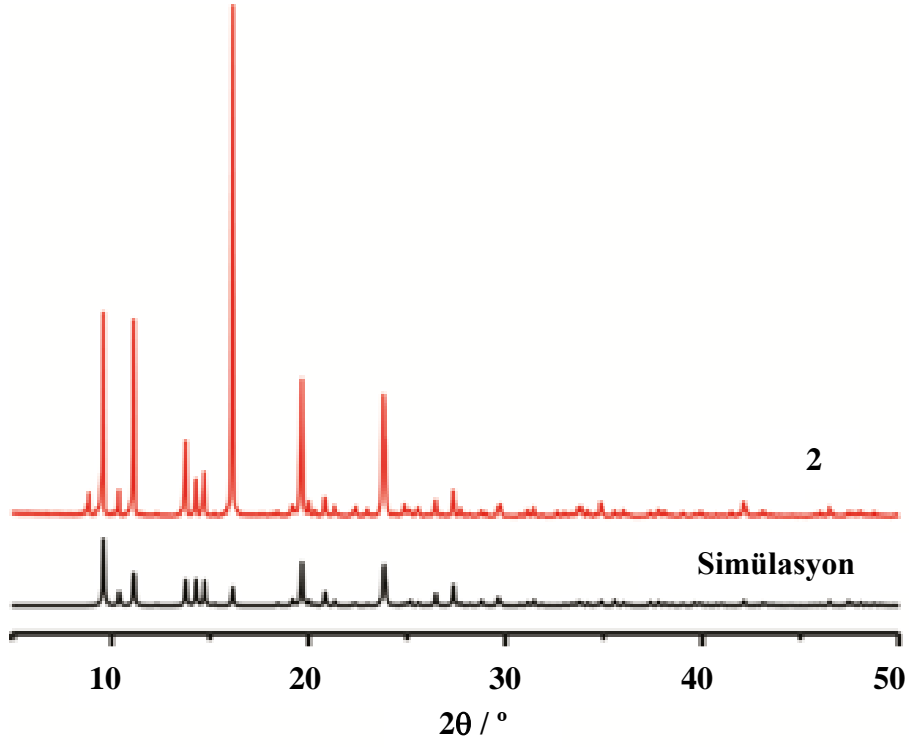
*Simetri kodları: (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $-x+1, -y-1, -z+3$; (iv) $x+1, y-1, z+1$.

4.4. X-Işınları Toz Difraksiyon Çalışmaları

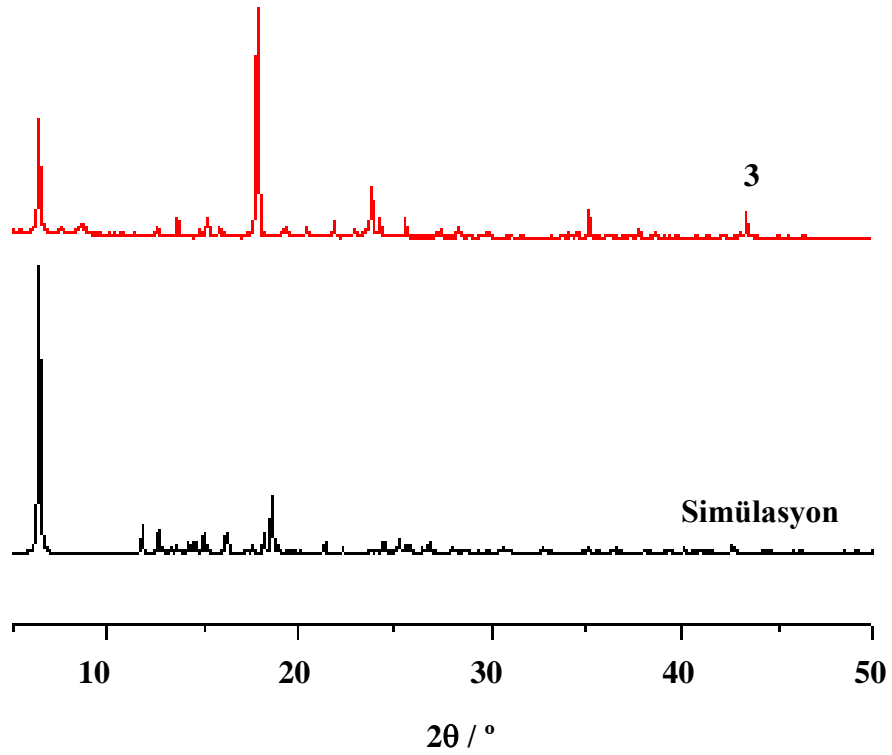
X-ışınları tek kristal analizleri ile yapıları aydınlatılan **1-17** komplekslerinin saflığı X ışınları toz difraksiyon analizleri ile kontrol edilmiştir. Mercury programı ile hesaplanarak simüle edilen XRPD spektrumları ile sentezlenen komplekslerin deneysel XRPD spektrumları karşılaştırıldığında birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sentezlenen bileşiklerin saf olduğunu göstermiştir (Şekil 4.68 - 4.85).



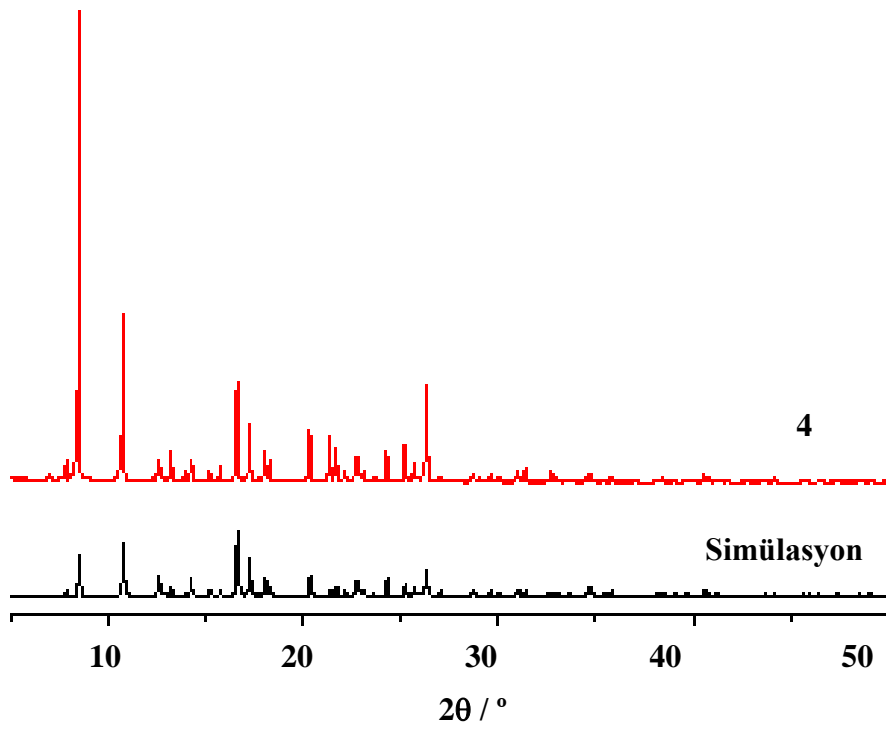
Şekil 4.68. Simüle edilen ve sentezlenen **1** kompleksine ait XRPD spektrumları



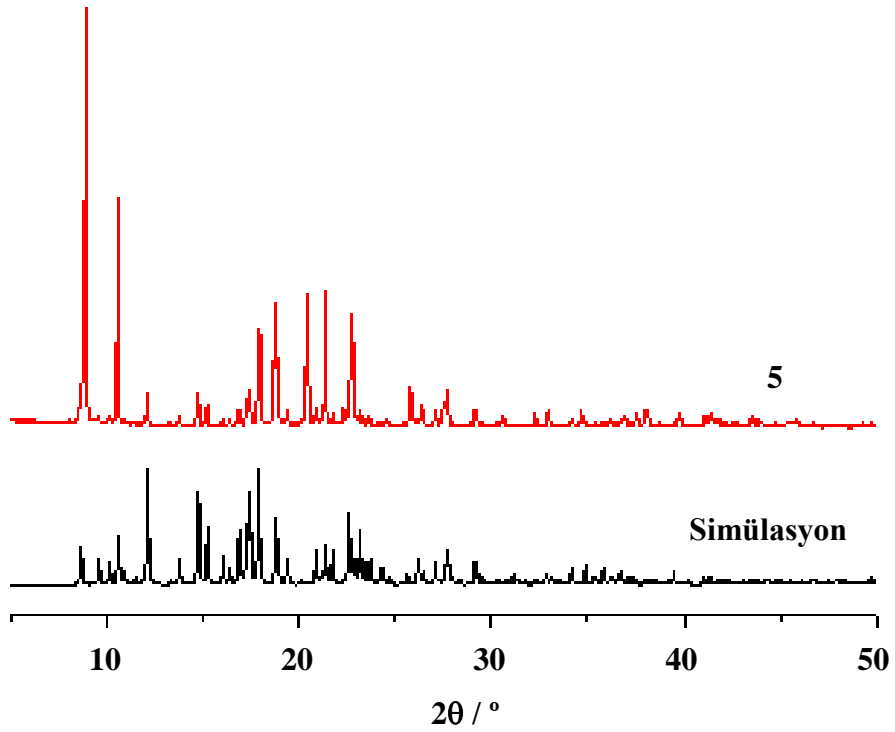
Şekil 4.69. Simüle edilen ve sentezlenen 2 kompleksine ait XRPD spektrumları



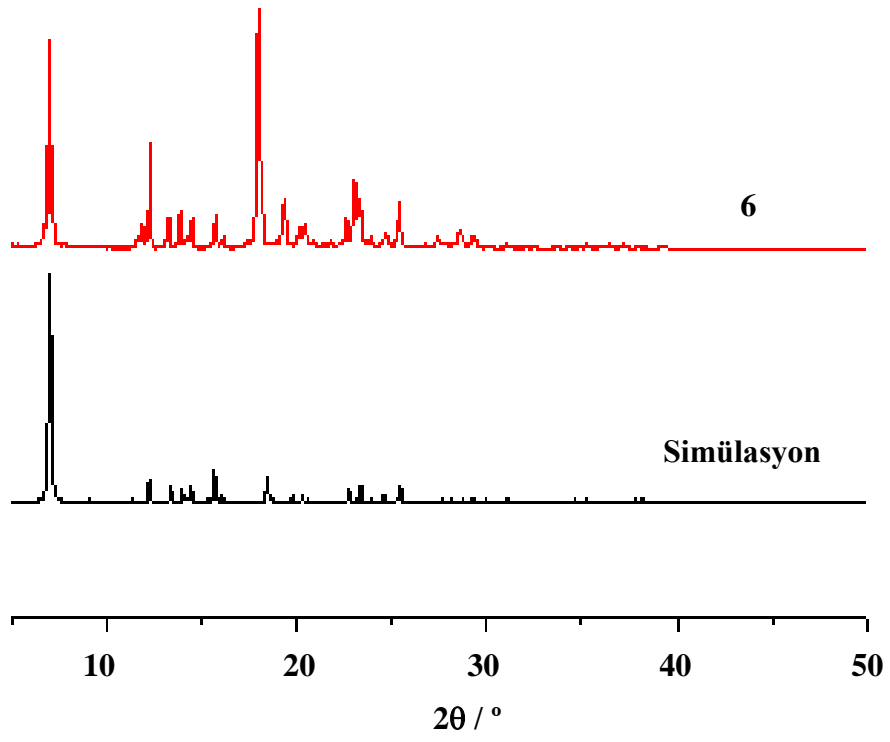
Şekil 4.70. Simüle edilen ve sentezlenen 3 kompleksine ait XRPD spektrumları



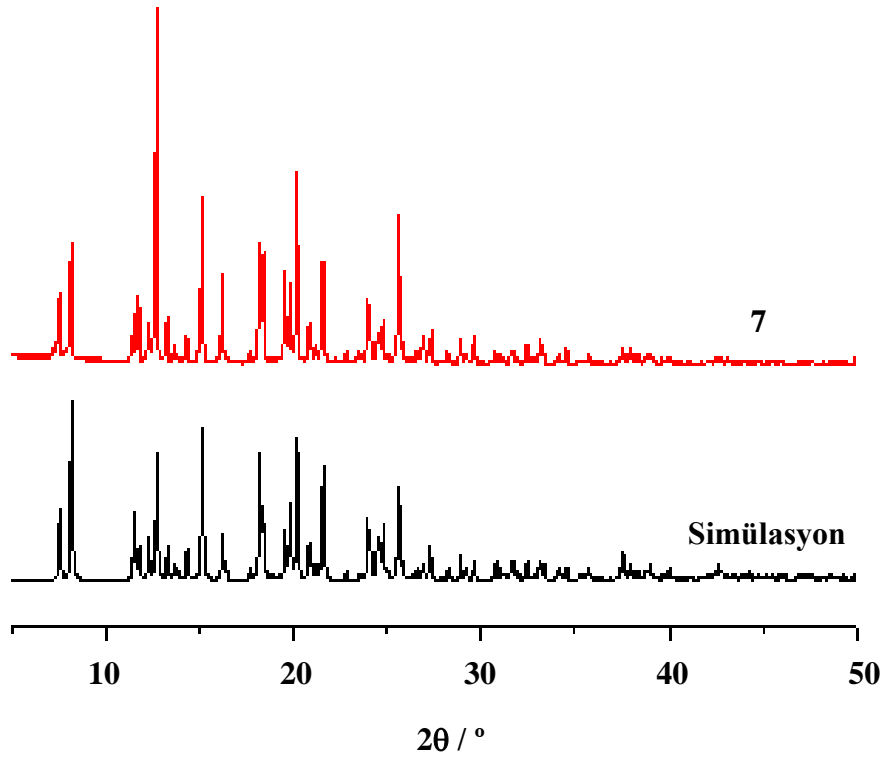
Şekil 4.71. Simüle edilen ve sentezlenen 4 kompleksine ait XRPD spektrumları



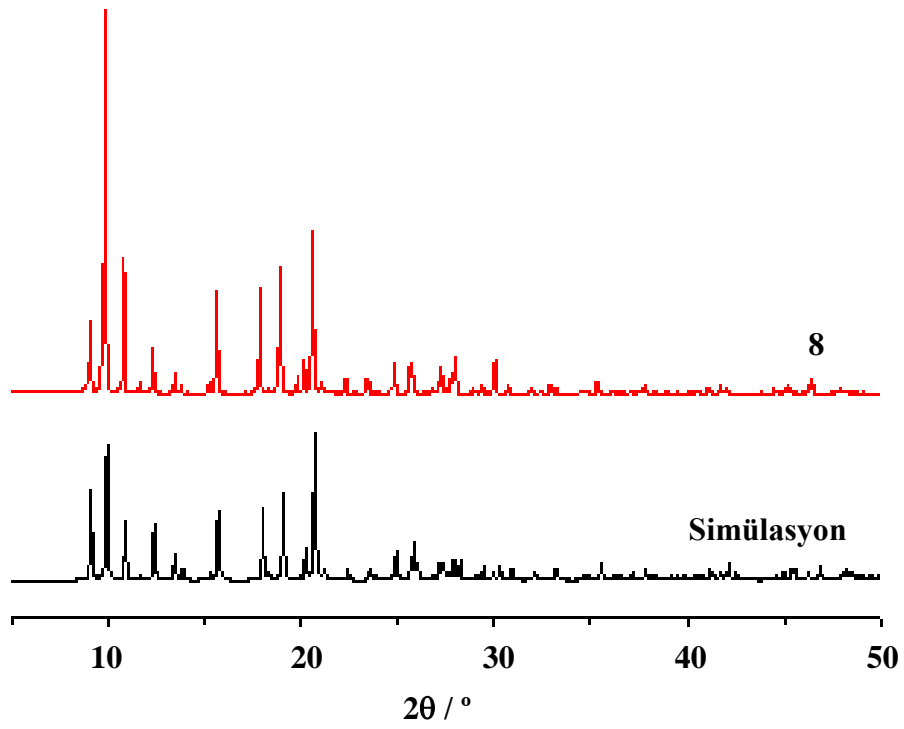
Şekil 4.72. Simüle edilen ve sentezlenen 5 kompleksine ait XRPD spektrumları



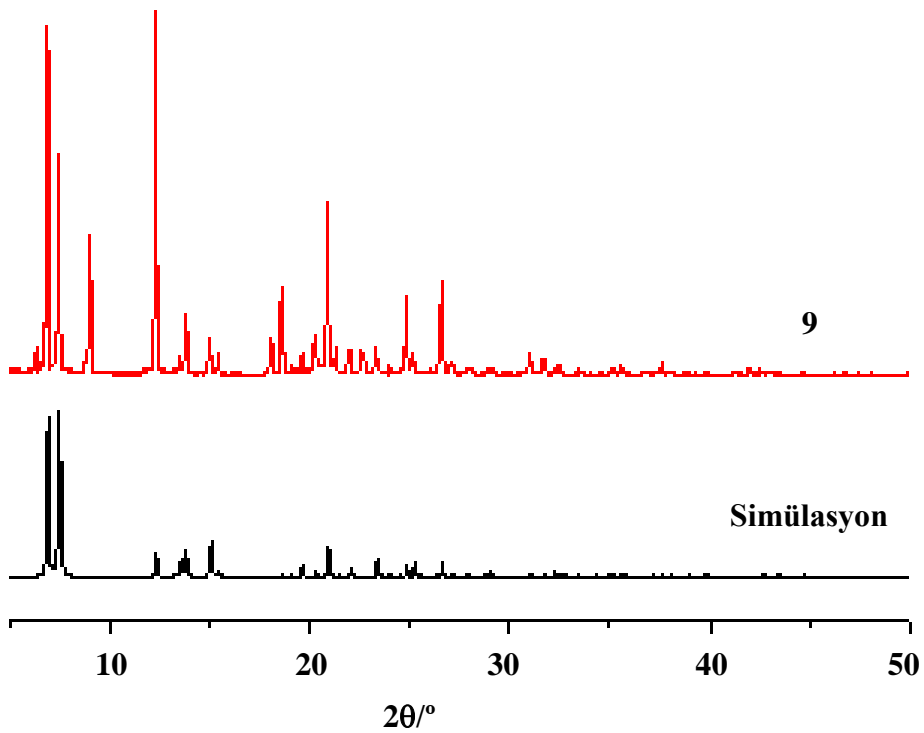
Şekil 4.73. Simüle edilen ve sentezlenen 6 kompleksine ait XRPD spektrumları



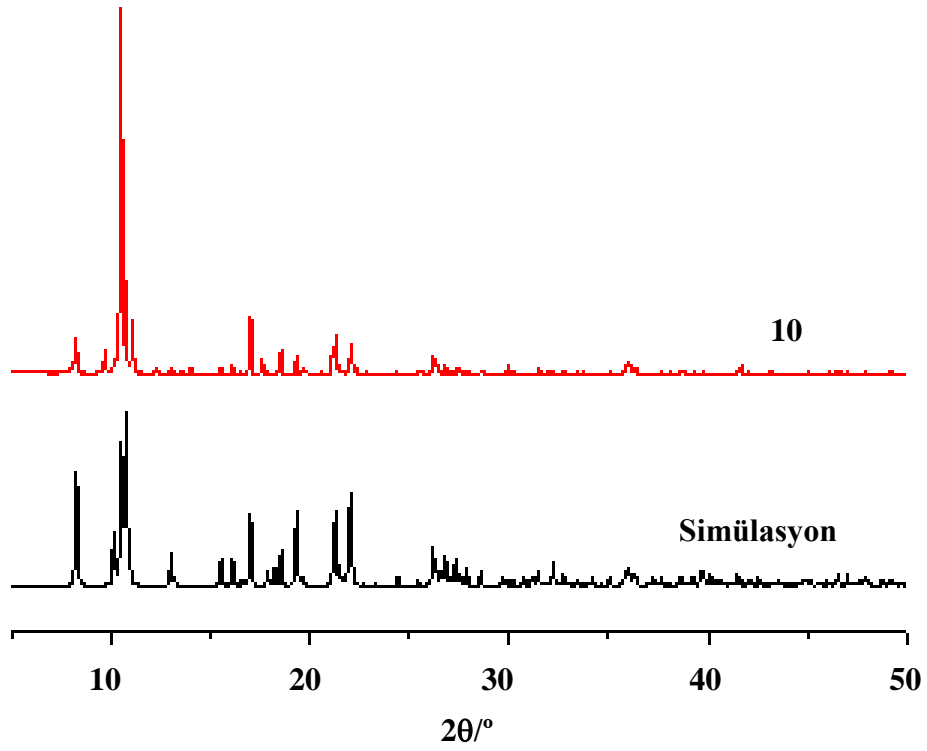
Şekil 4.74. Simüle edilen ve sentezlenen 7 kompleksine ait XRPD spektrumları



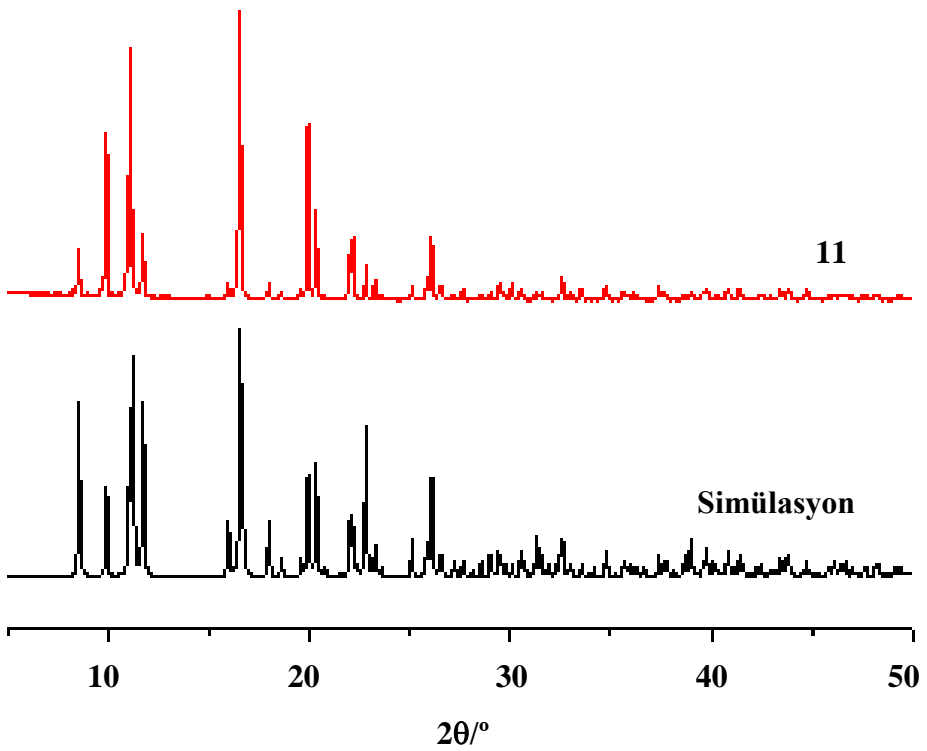
Şekil 4.75. Simüle edilen ve sentezlenen 8 kompleksine ait XRPD spektrumları



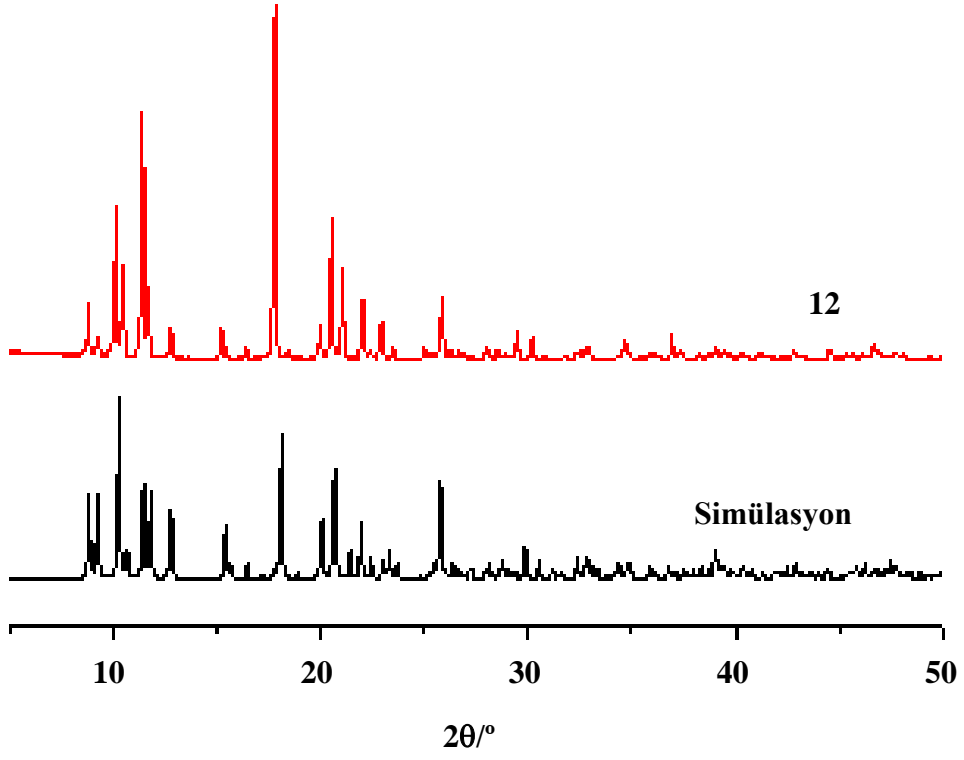
Şekil 4.76. Simüle edilen ve sentezlenen 9 kompleksine ait XRPD spektrumları



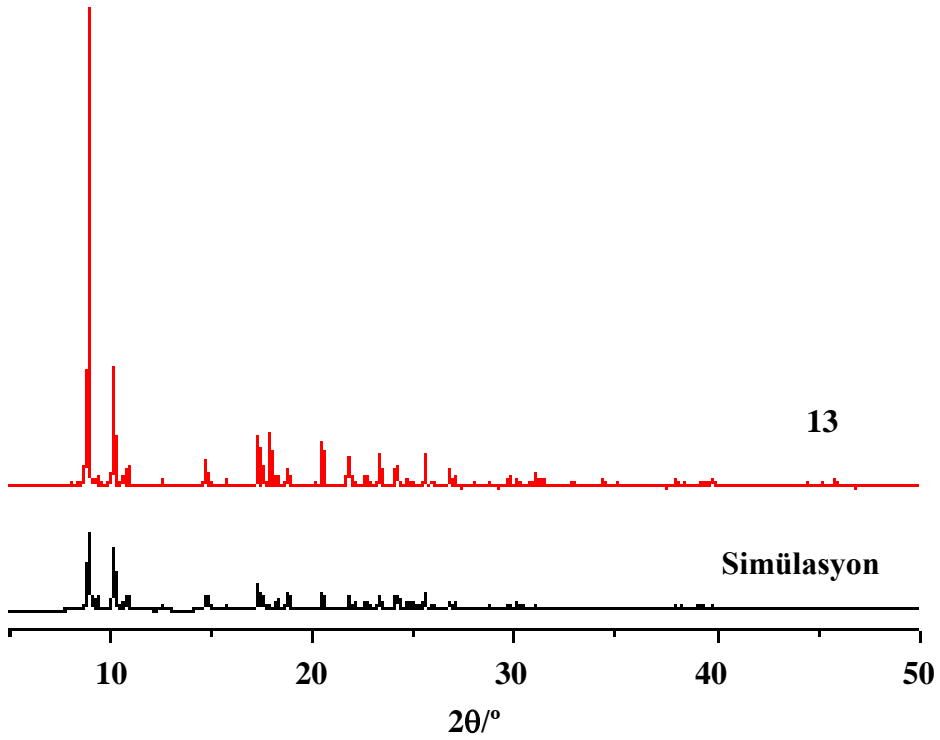
Şekil 4.77. Simüle edilen ve sentezlenen **10** kompleksine ait XRPD spektrumları



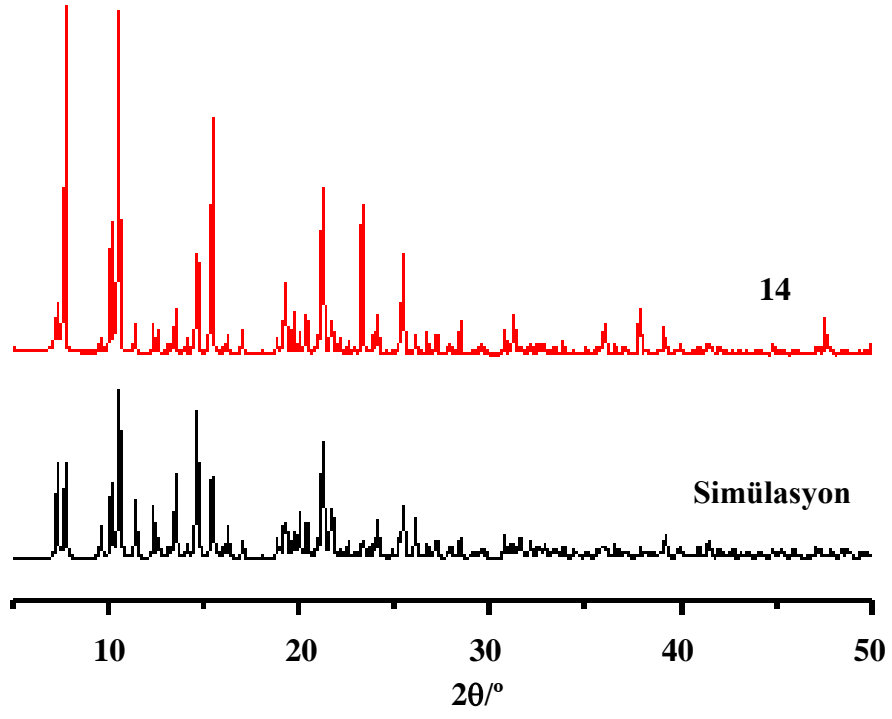
Şekil 4.78. Simüle edilen ve sentezlenen **11** kompleksine ait XRPD spektrumları



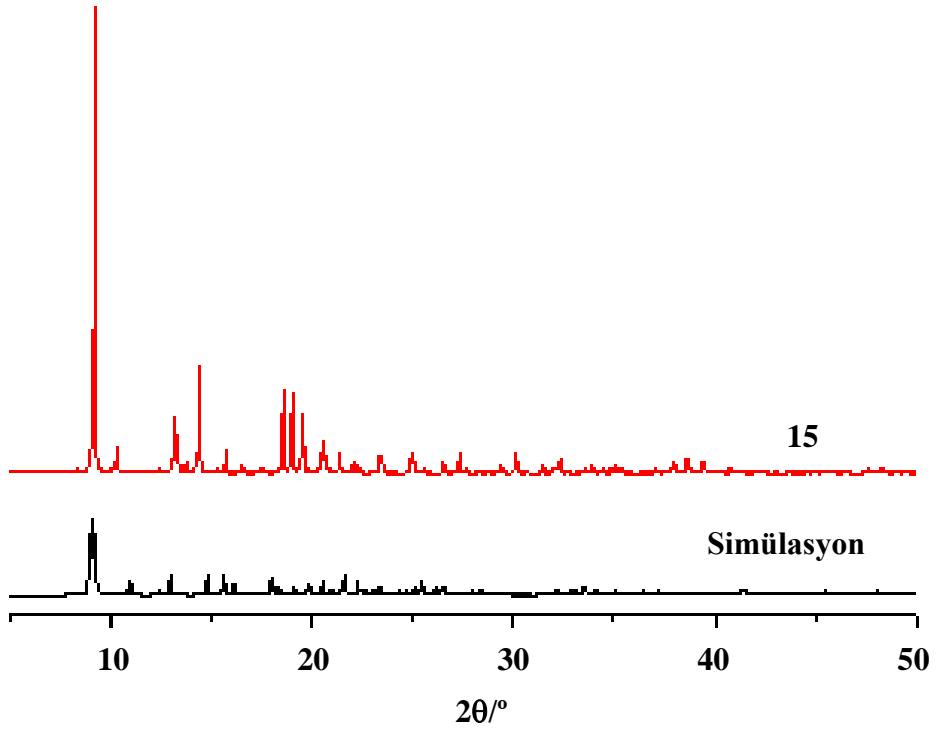
Şekil 4.79. Simüle edilen ve sentezlenen 12 kompleksine ait XRPD spektrumları



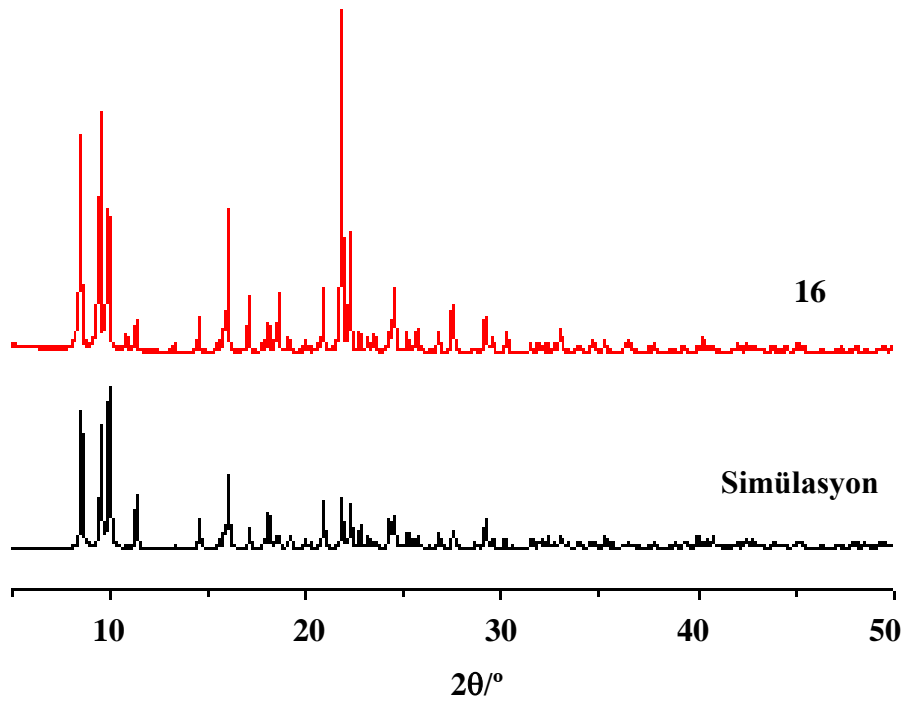
Şekil 4.80. Simüle edilen ve sentezlenen 13 kompleksine ait XRPD spektrumları



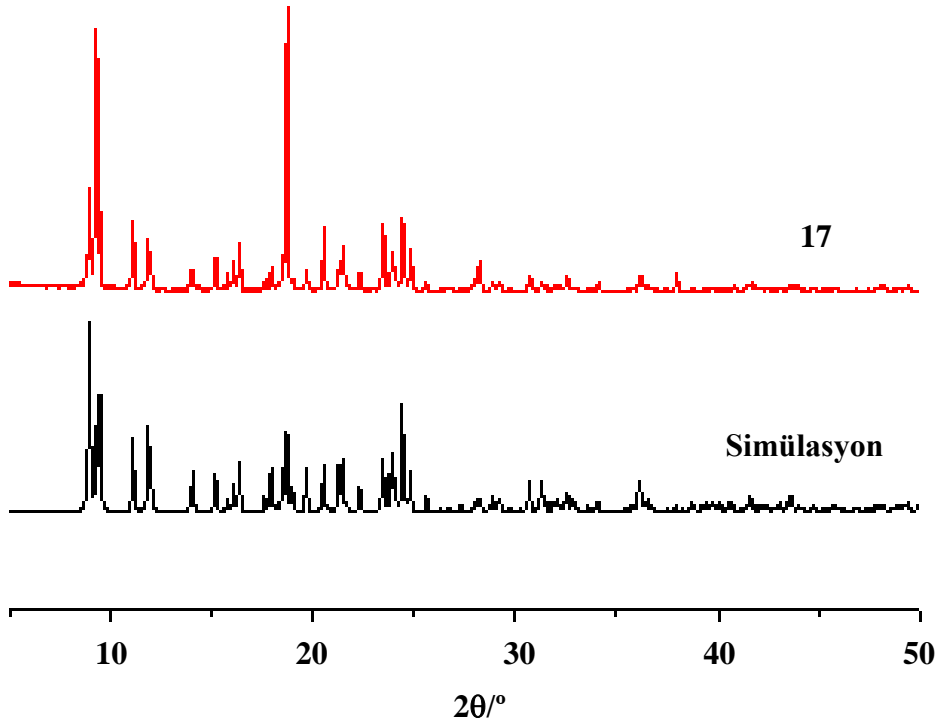
Şekil 4.81. Simüle edilen ve sentezlenen 14 kompleksine ait XRPD spektrumları



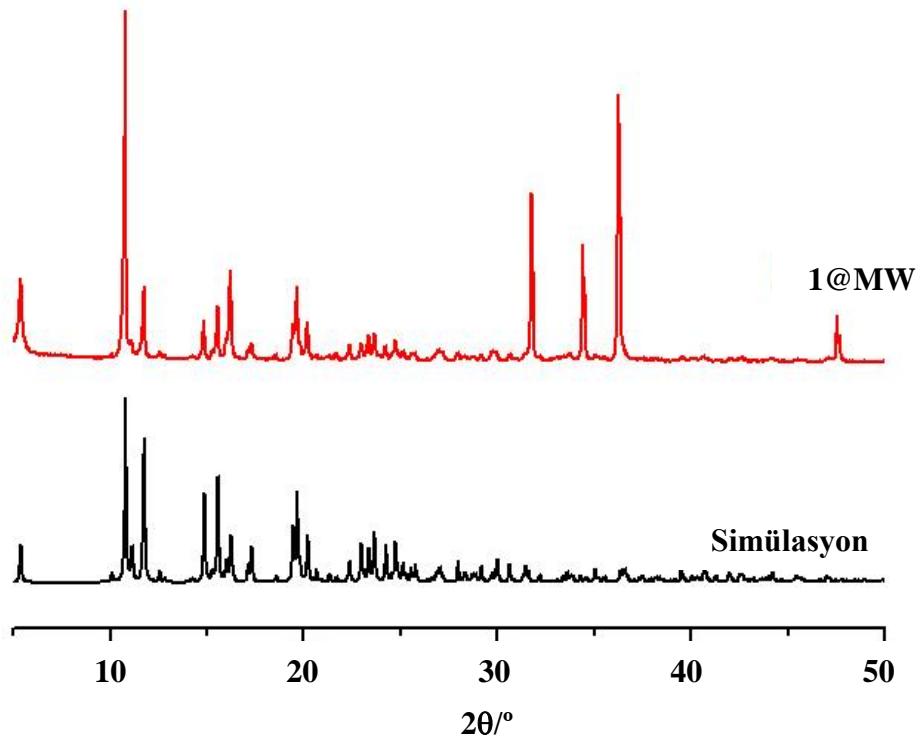
Şekil 4.82. Simüle edilen ve sentezlenen 15 kompleksine ait XRPD spektrumları



Şekil 4.83. Simüle edilen ve sentezlenen **16** kompleksine ait XRPD spektrumları



Şekil 4.84. Simüle edilen ve sentezlenen **17** kompleksine ait XRPD spektrumları



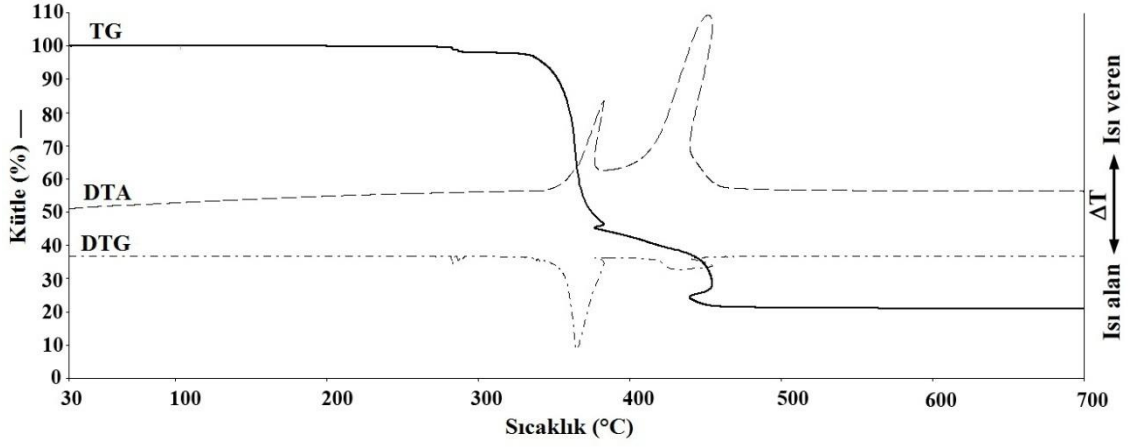
Şekil 4.85. Simüle edilen ve sentezlenen 1@MW kompleksine ait XRPD spektrumları

4.5. Termik Analiz Çalışmaları

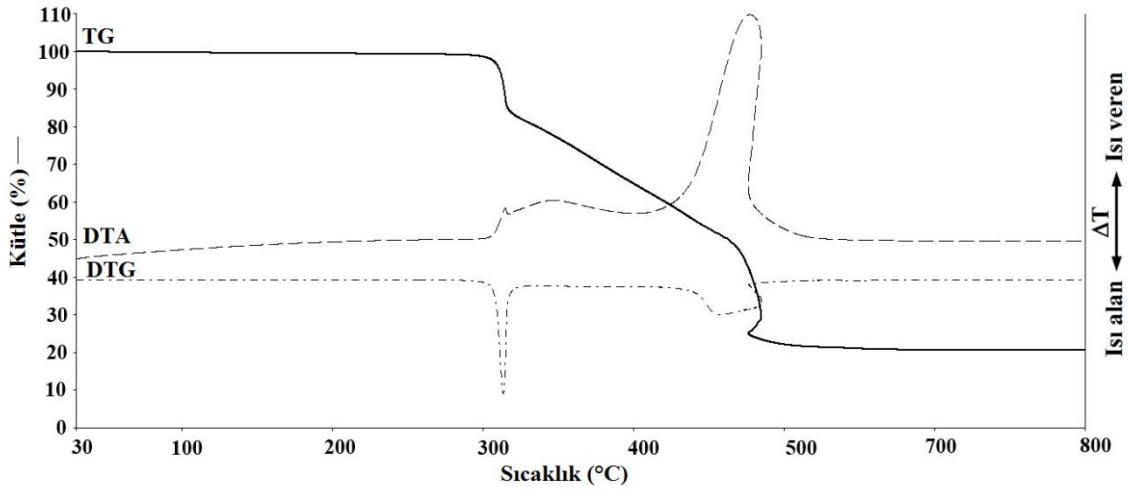
Sentezlenen komplekslerin termal analiz çalışmaları 30-700 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak. ısıtma hızıyla, kuru hava atmosferinde (200 mL/dak.) yapılmıştır. Termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.86-4.99'da verilmiş, termal bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.24'de özetlenmiştir.

Yapısında kristal su molekülü bulunmayan **2**, **3**, **8**, **10-12** ve **15** kompleksleri sırasıyla 333, 300, 240, 283, 269, 194 ve 124 °C'ye kadar kararlıdır. Kompleks **2**'nin 333-389 °C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma basamağında nötral ligant ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır. Son basamakta ise 389-468 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik kalan opda ligantının ekzotermik olarak tamamen yanmasına ilişkindir ($DTA_{maks.} = 451$ °C). Toplam deneysel ve teorik kütle kayıp (den. % 77,40; teo. % 77,55) değerleri uyumludur ve bozunma ürünü ise ZnO'tir (Şekil 4.86). Kompleks **3**'de 300-519 °C, kompleks **8**'de ise 240-312 °C sıcaklık aralığındaki şiddetli ekzotermik basamaklar organik bileşenlerin yanmasından kaynaklanmaktadır. Bozunma ürünü olarak ZnO'in kaldığı belirlenmiştir [**3** için (den. % 21,45; teo.% 23,28); **8** için den. % 18,02; teo. % 18,43] (Şekil 4.87 ve Şekil 4.88). Kristal yapıları benzer olan **10** ve **11** komplekslerinin termal davranışları da benzerdir (Şekil 4.89 ve Şekil 4.90). **10** ve **11** komplekslerinin DTA eğrilerinde görülen şiddetli ekzotermik pikler ($DTA_{maks.} = 480$ °C) nötral ve anyonik ligantlardan oluşan organik kısmın ekzotermik biçimde tamamen yanmasına ilişkindir. Bozunma ürünü olarak CdO'in kaldığı belirlenmiştir [**10** için den. % 23,66; teo. % 26,22, **11** için den. % 27,91; teo. % 27,86]. **12** kompleksinin 194-277 °C sıcaklık aralığındaki ilk basamağında gözlenen kütle kayıpları ligandların parçalanmasına karşılık gelmektedir. Son kalan ürün CdO'tir (den. % 22,21; teo. %26,18) (Şekil 4.91).

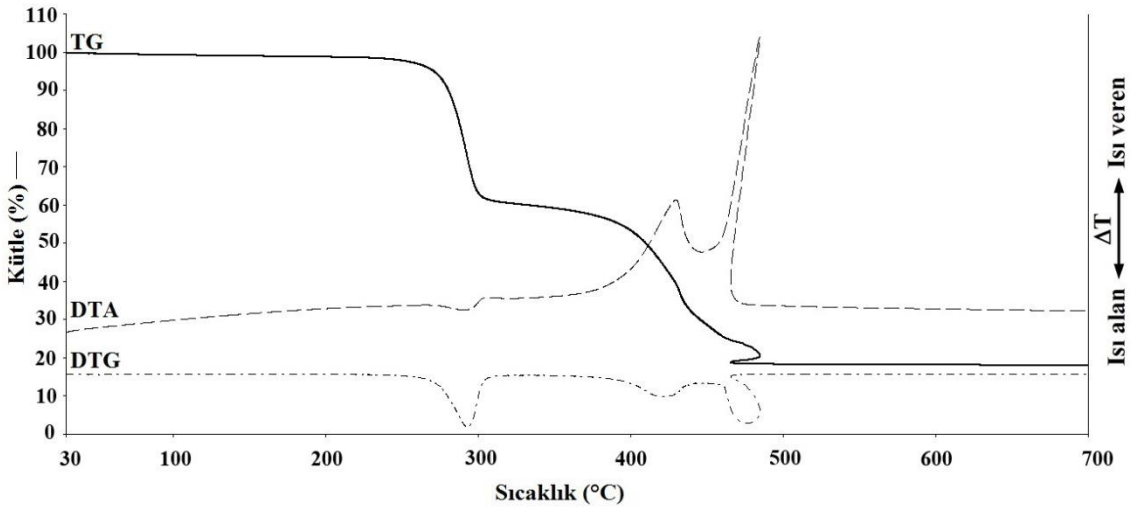
15 kompleksinin Şekil 4.92'deki termik analiz eğrisi incelendiğinde altı basamakta bozunduğu görülmektedir. 124-323°C sıcaklık aralığında birbirini takip eden endotermik ve ekzotermik bozunmalar nötral ve organik ligantların uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (den. % 74,96; teo. % 76,34, $DTA_{maks} = 478$ °C). Son bozunma ürünü ise CdO'tir (den. % 24,66; teo. % 23,57).



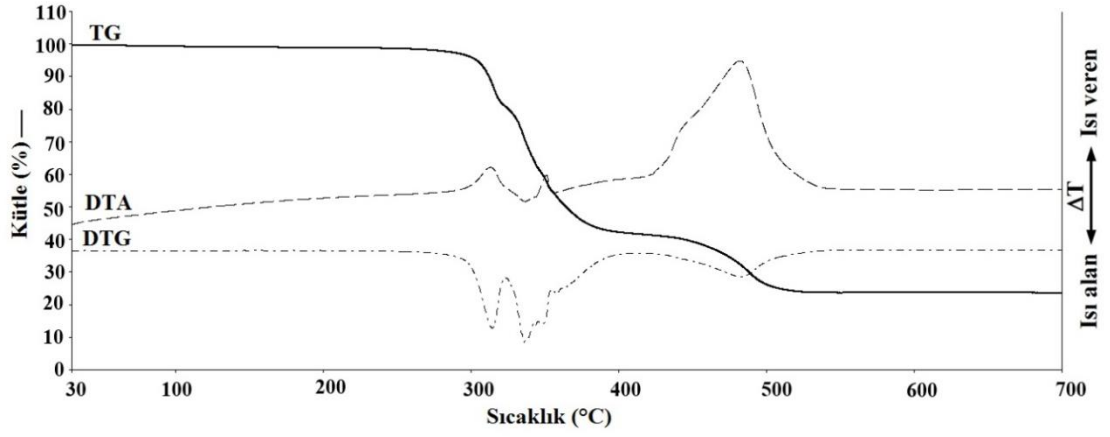
Şekil 4.86. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



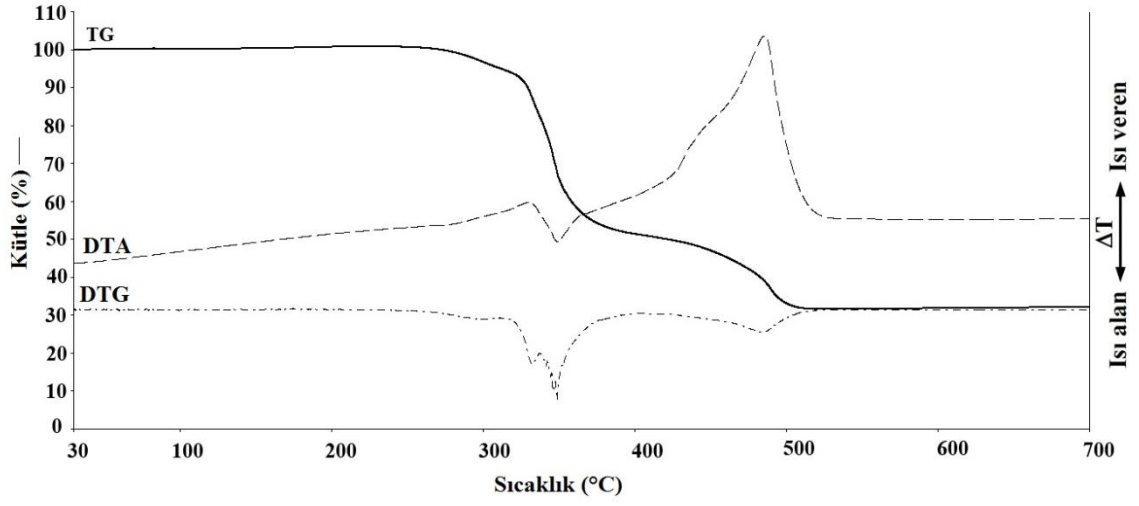
Şekil 4.87. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



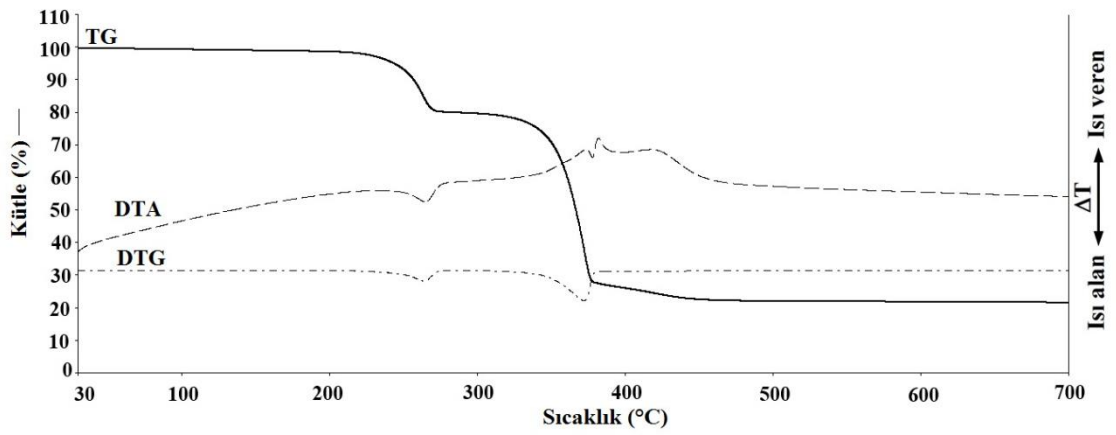
Şekil 4.88. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



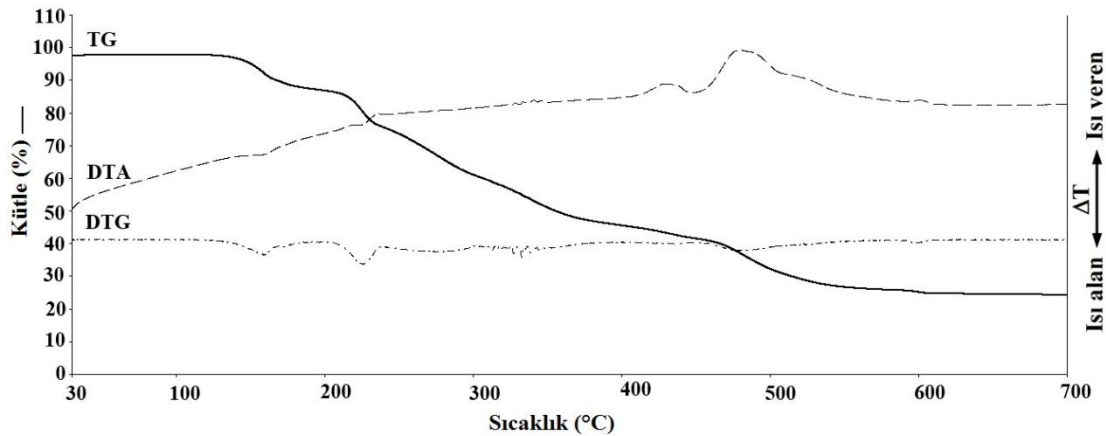
Şekil 4.89. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.90. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.91. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.92. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

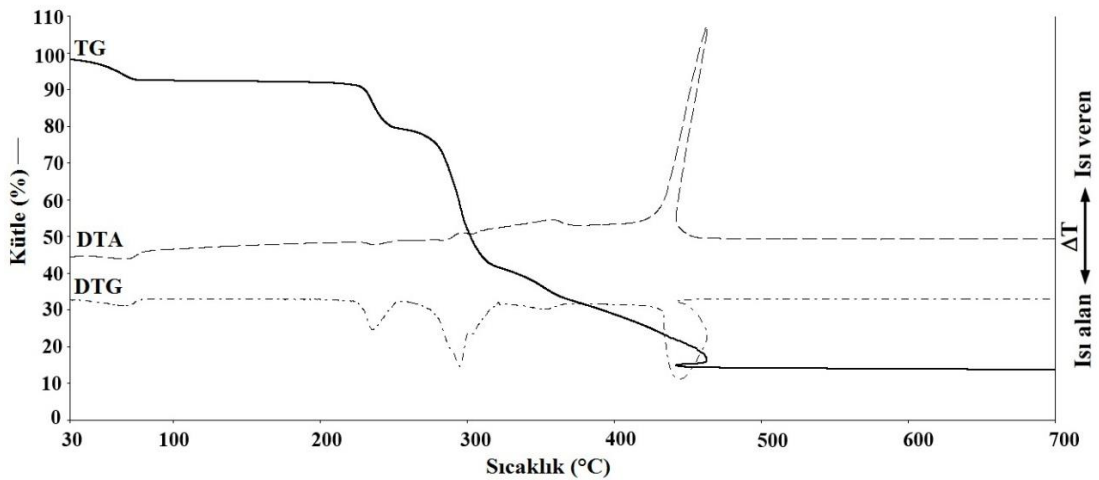
Yapısında kristal su molekülü bulunan **1**, **4-6**, **9** ve **13**, **14** komplekslerinin termik analiz eğrileri Şekil 4.93 - 4.99'da verilmiştir. Komplekslerin ilk basamakları kristal su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasına ilişkindir. Dehidrasyondan sonraki bozunma sıcaklıkları dikkate alındığında komplekslerin sırasıyla 218, 271, 130, 143, 281, 278 ve 260 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Kompleks **1**'de, 30-77 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak su molekülleri yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 7,29; teo. % 7,53). 218-465 °C sıcaklık aralığında birbirini takip eden endotermik ve ekzotermik bozunmalar dpetan ve opda ligandlarının bozunmasına karşılık gelmektedir (den. % 77,20; teo. % 78,343, $DTA_{maks.} = 463$ °C). Son bozunma ürünü ise ZnO'tir (den. % 14,28; teo. % 16,95).

Kompleks **4**'ün termal bozunması 271-558 °C sıcaklık aralığında üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.94.). Kompleksin yapısında bulunan yarım su molekülü ısı alarak yapıdan uzaklaşmış (den. % 1,42; teo. % 0,44), takip eden basamaklarda mbix ve opda ligandları ısı vererek bozunmuştur (den. % 84,43; teo. % 82,81). Kompleksin bozunma ürünü ZnO'tir (den. % 17,31; teo. % 16,17).

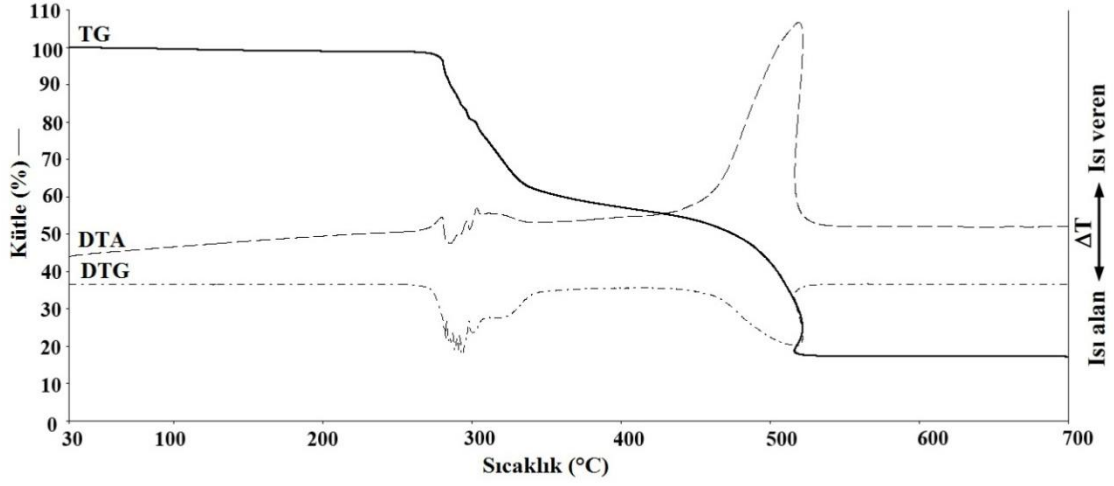
5 kompleksi üç basamakta bozunmuştur (Şekil 4.95.). 30-130 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta kristal su molekülü yapıdan ayrılmıştır (den. % 2,64; teo. % 3,50). 130-569°C aralığında gerçekleşen basamaklarında obix ve mpda ligandları yanarak yapıdan uzaklaşmıştır. Kompleksin bozunma ürünü ZnO'tir ve deneysel kütle kaybı (% 79,11) ile hesaplanan kütle kaybı (% 80,66) uyumludur.

6 kompleksinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.96). 30-143 °C sıcaklık aralığında iki kristal su molekülü ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 6,57; teo. % 6,76). Son iki basamakta organik bileşenler yanarak bozunmuştur. Toplam kütle kaybı % 88,58 olarak belirlenmiştir (teo. % 84,68). Kompleksin son bozunma ürünü ZnO'tir (den. % 15,22; teo. % 16,33). Kompleks **9** üç basamakta bozunmuştur. 30-99 °C aralığında gerçekleşen ilk aşamada yarım kristal su molekülü ısı alarak yapıdan uzaklaşmıştır (den. % 4,87; teo. % 1,78). Susuz kompleksin 281 °C'ye kadar kararlı olduğu tespit edilmiştir. Kompleksin yapısında bulunan mbix ve ppda ligantları 281–526 °C aralığındaki basamaklarda ısı vererek bozunmuştur. Toplam kütle kaybı % 81,16'dır (teo. % 82,10). Kompleksin son bozunma ürünü ise ZnO'tir (den. %14,00; teo. %16,04) (Şekil 4.97).

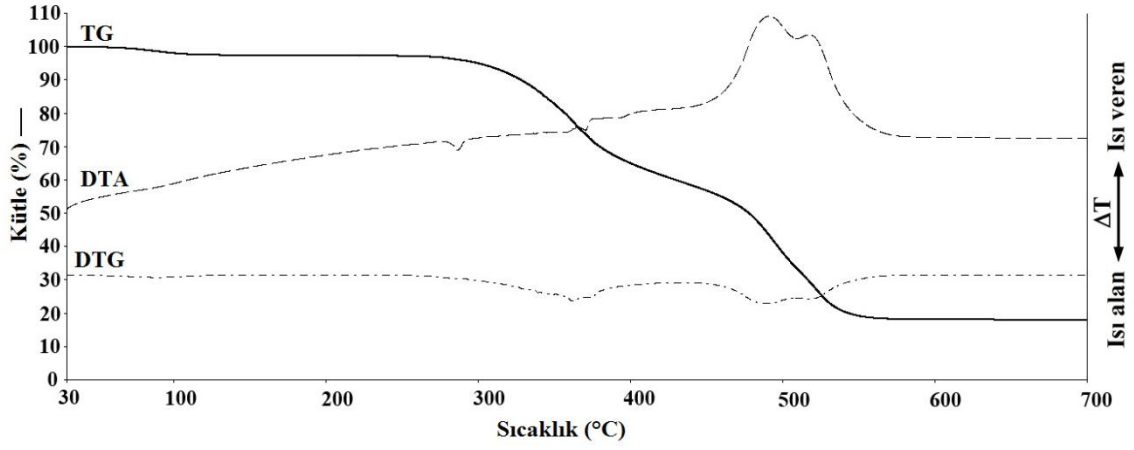
13 ve **14** komplekslerinin termal davranışları da benzerdir. **13** ve **14**'ün termal bozunmaları dört basamakta gerçekleşmiştir. Her iki komplekste de bulunan bir kristal su molekülü 30-268 °C sıcaklık aralığında uzaklaşmaktadır (**13** için den. %2,65; teo. %3,20 ve **14** için den. %3,29; teo. %2,64). İkinci basamakta **13**'de 285-323 °C aralığında, **14**'de 261-444 °C arasında bir buçuk obix ligandının ekzotermik olarak yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Takip eden basamaklarda **13**'de 366-541 °C de, **14**'de ise 444-532 °C sıcaklık aralığında DTA eğrisinde görülen şiddetli ekzotermik pik mpda ligantının ekzotermik olarak tamamen yanmasına ilişkindir (**13** için $DTA_{maks.} = 483$ ve **14** için $DTA_{maks.} = 525$ °C). Kompleksler için bozunma ürünleri CdO'tir (**13** için den. % 22,82; teo. % 20,64 ve **14** için den. % 18,82; teo. % 14,56). (Şekil 4.98 ve Şekil 4.99).



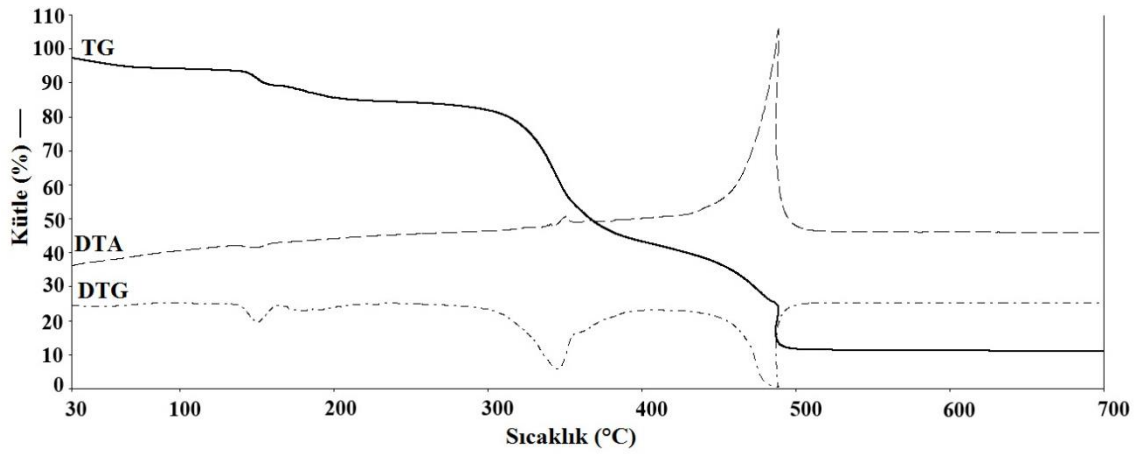
Şekil 4.93. **1** kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



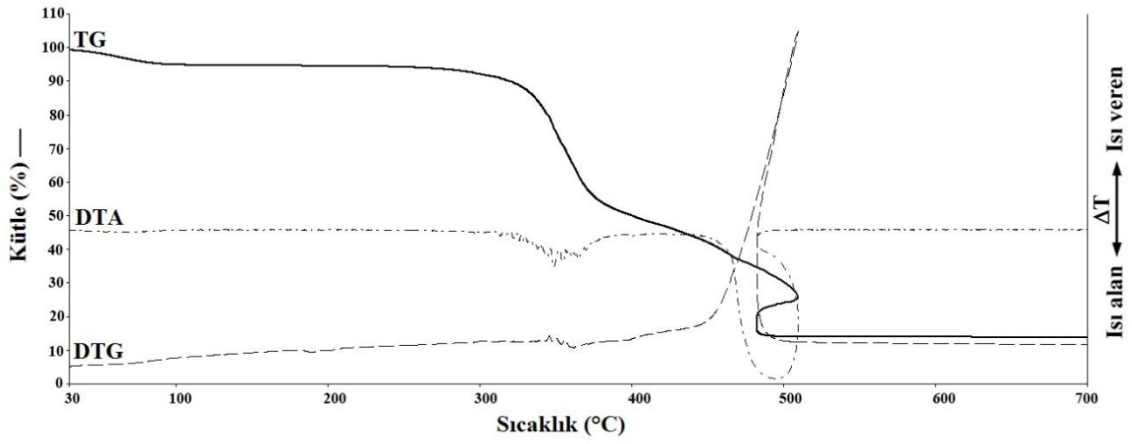
Şekil 4.94. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



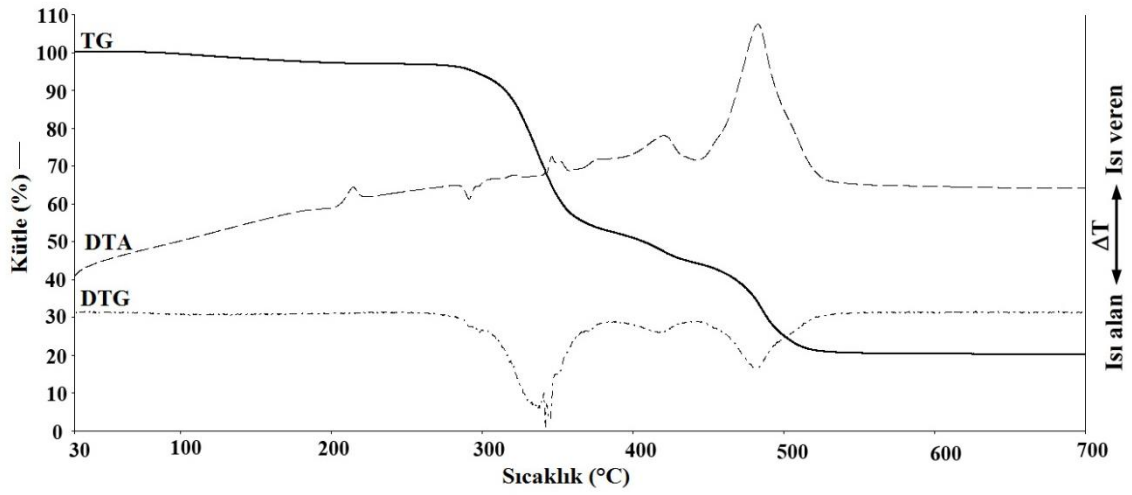
Şekil 4.95. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



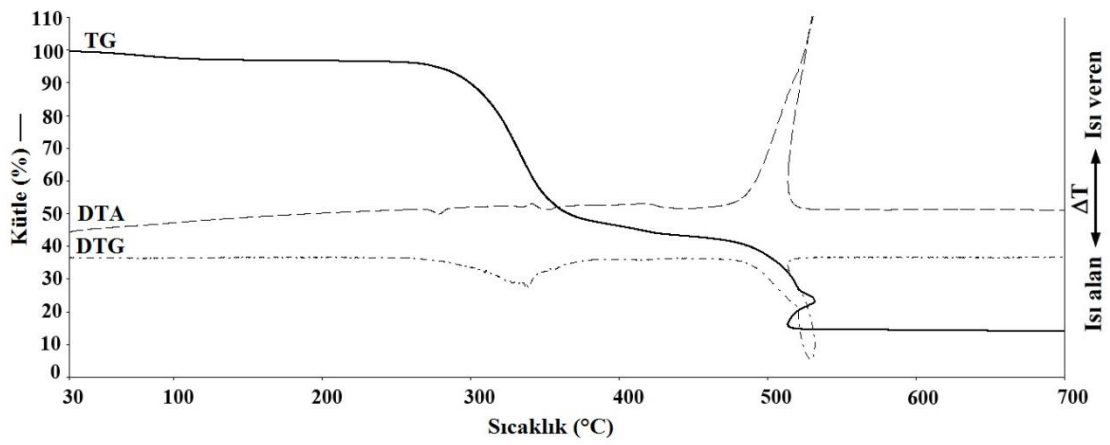
Şekil 4.96. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.97. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.98. 13 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.99. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.24. 1-15 komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı, %		Top. Ağırlık kaybı, %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Ara.(°C)			Teo.	Den.	Teo.	Den.	
1	1 2-5	30-77 218-465	68(+) 235(-), 294 (-), 354 (-), 445(-)	2H ₂ O dpetan+opda	7,53 78,34	7,50 77,20	85,87	84,70	[Zn(opda)(dpetan)] ZnO
2	1 2	333-389 389-468	364 (-) 433 (-)	0,5dib opda	28,98 48,57	28,12 49,28	77,55	77,40	[Zn(opda)] ZnO
3	1 2	300-350 350-519	313 (-) 458 (-)	abpy opda	26,34 50,39	23,26 55,69	76,73	78,95	[Zn ₂ (opda) ₂] 2ZnO
4	1-3	271-558	290 (+), 311(-), 516 (-)	0,5H ₂ O, mbix+opda	1,78 81,02	1,68 82,75	82,81	84,43	ZnO
5	1 2-3	30-130 130-569	94 (+) 363 (-), 489 (-)	H ₂ O obix+mpda	3,50 80,66	3,06 79,11	84,16	82,17	[Zn(mpda)(obix)] ZnO
6	1 2 3	30-143 143-372 372-510	149 (+) 346 (-) 488 (-)	H ₂ O mbix mpda	6,76 44,8 33,12	7,07 44,80 36,71	84,68	88,58	[Zn(mpda)(mbix)] [Zn(mpda)] ZnO
8	1 2-3	240-312 312-501	292 (+) 421(-), 476(-)	dpetan ppda	41,7 39,88	39,18 42,56	81,58	81,74	[Zn(ppda)] ZnO
9	1 2-3	30-99 281-526	67 (+) 385(-), 476(-)	H ₂ O mbix+ppda	1,78 77,6	4,87 77,23	81,16	82,10	[Zn(ppda)(mbix)] ZnO
10	1 2-3	283-346 346-550	314 (-) 351(-), 483(-)	dpetan mpda	37,69 36,04	38,68 37,70	73,73	76,38	[Cd(mpda)] CdO
11	1-2 3-4	269-349 349-538	298(-), 332(-) 348(-), 484(-)	bipy mpda	33,89 38,24	33,49 34,9	72,13	68,39	[Cd(mpda)] CdO
12	1 2-3	194-277 277-498	264(+) 381(-), 419(-)	0,5dpetan 0,5dpetan+ppda	18,84 54,89	19,72 58,23	73,73	77,95	[Cd(ppda)] CdO
13	1 2 3-4	30-278 278-371 371-541	214(+) 344(-) 417(-), 483(-)	H ₂ O obix mpda	3,59 42,48 31,41	2,82 42,77 33,77	77,09	79,36	[Cd(mpda)(obix)] [Cd(mpda)] CdO
14	1 2 3-4	30-260 260-429 429-535	82(+) 332(-) 407 (-), 525(-)	H ₂ O 1,5obix mpda	2,64 52,56 28,55	3,97 52,30 29,19	83,75	85,46	[Cd(mpda)(obix) _{1,5}] [Cd(mpda)] CdO
15	1-3 4-6	124-323 323-670	158(-), 225(-), 277(-) 341(-), 479(-), 598(-)	obix ppda	43,89 32,45	43,13 31,83	76,34	74,96	[Cd(ppda)] CdO

* (+) ısılalan, (-) ısırveren

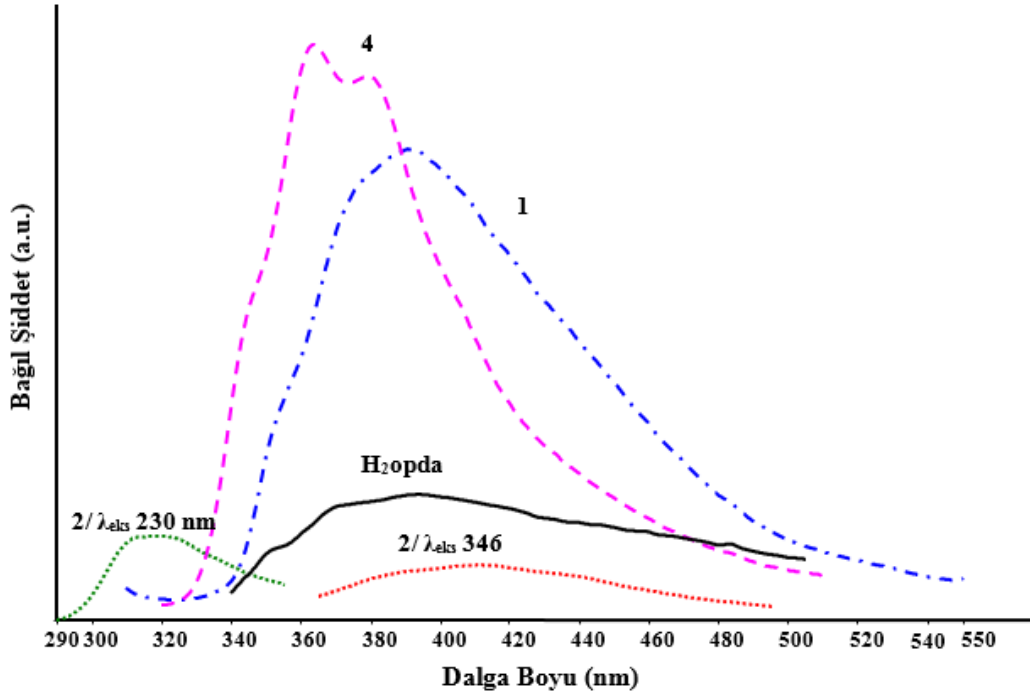
4.6. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

Fenilendiasetik asit izomerlerinin ve komplekslerin lüminesans özellikleri oda sıcaklığında ve katı halde incelenmiştir. Fenilendiasetik asit izomerlerinin ve tüm komplekslerin emisyon spektrumları uyarma monokromatörü aralık genişliği 15 nm ve emisyon monokromatörü aralık genişliği 3 nm'ye ayarlanarak kaydedildi. Fenilendiasetik asit izomerlerinin ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.100-4.105'de, fenilendiasetik asit izomerleri ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.25'de verilmiştir. **3, 7, 8, 12, 13** ve **15** komplekslerinin lüminesans özellikleri zayıf olduğu için emisyon spektrumları verilmemiştir.

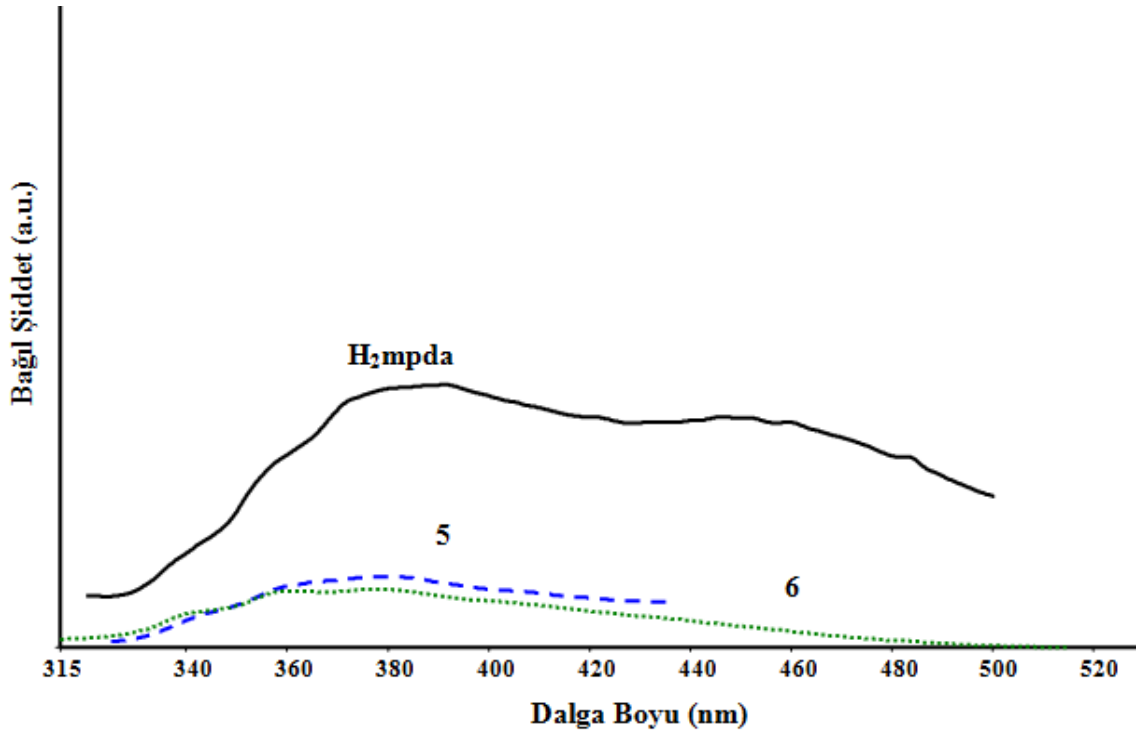
H₂opda ve H₂mpda ligantları 292 nm'de uyarıldığında, 387 nm'de emisyon sergilemektedir. H₂ppda ligandı ise 335 nm'de uyarıldığında, 484 nm'de emisyon sergilemektedir. Bu emisyonlar fenilendiasetik asit izomerlerinin $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının d¹⁰ elektron yapısına sahip olmaları nedeniyle indirgenmeleri veya yükseltgenmeleri zor olduğu için komplekslerin emisyonlarının ligandan metale veya metalden liganda yük aktarım geçişi olmadığı düşünülmektedir (Xin vd., 2012). Komplekslerin emisyonlarının, o/m/p-H₂pda ligandlarının ligant içi geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.25. o/m/p-H₂pda ve komplekslerin uyarma ve emisyon dalga boyları

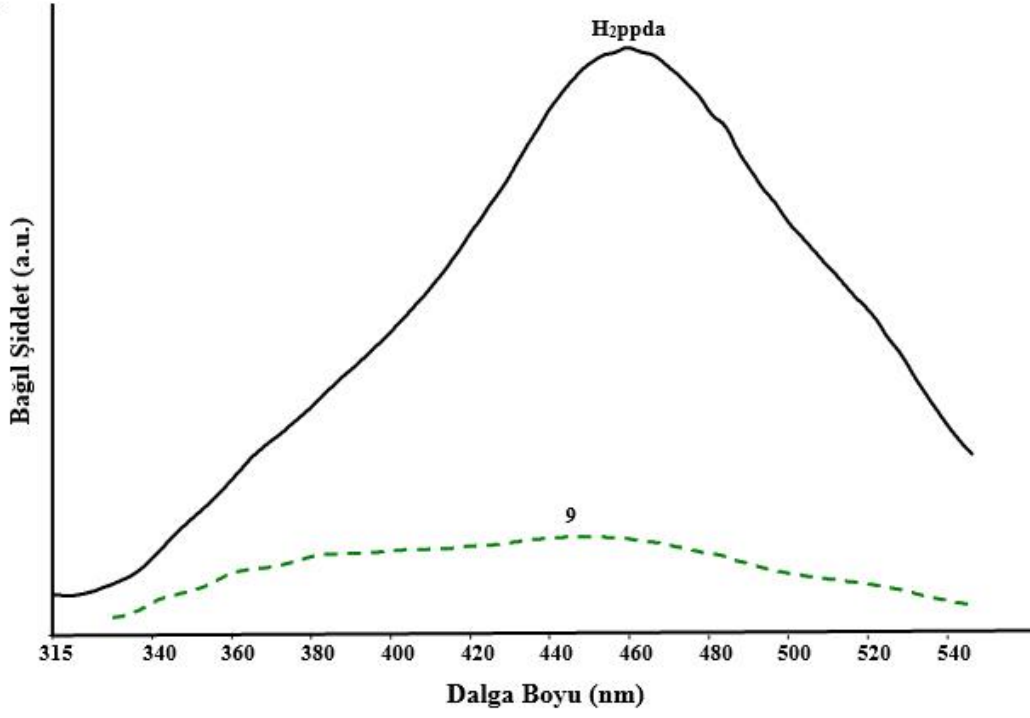
Kompleksler / Ligant	$\lambda_{\text{eks.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.}}$ (nm)	Kompleksler	$\lambda_{\text{eks.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.}}$ (nm)
H₂opda	292	387	6	292	343, 361, 380
H₂mpda	292	387	9	292	450
H₂ppda	335	484	10	292	367
1	292	391	11	347	455
2	230, 346	320, 413	14	292	380, 460
4	292	361, 379	16	346	380
5	292	380	17	292	403



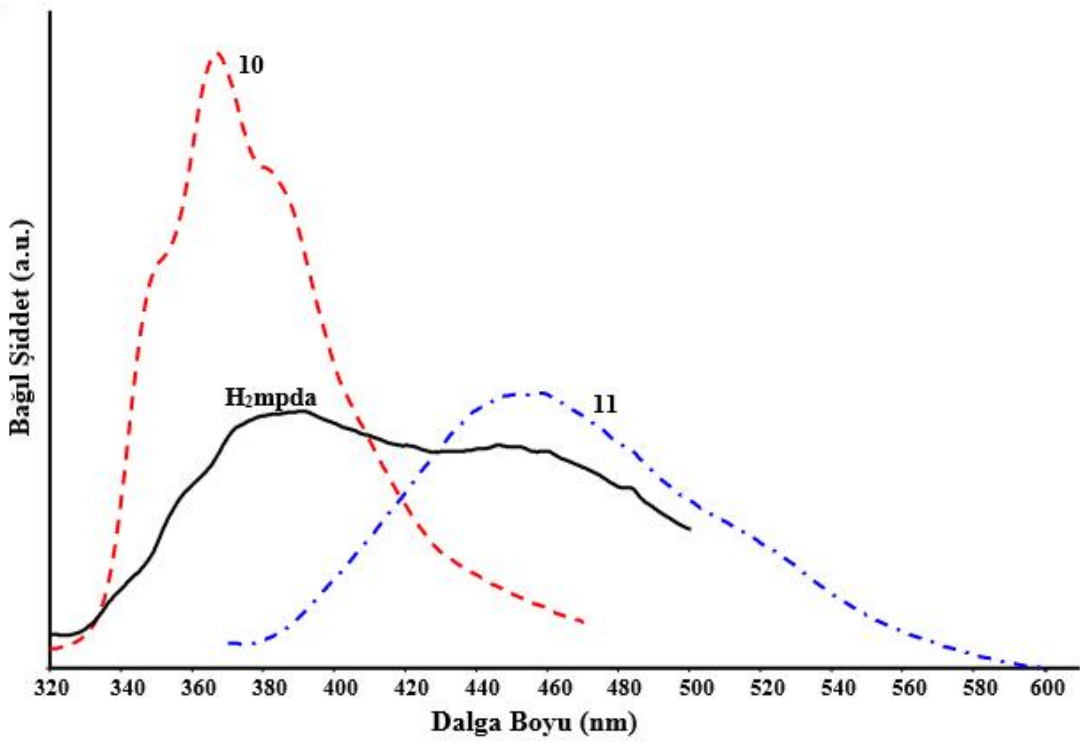
Şekil 4.100. H₂opda ligandı ve 1, 2, 4 komplekslerinin emisyon spektrumu



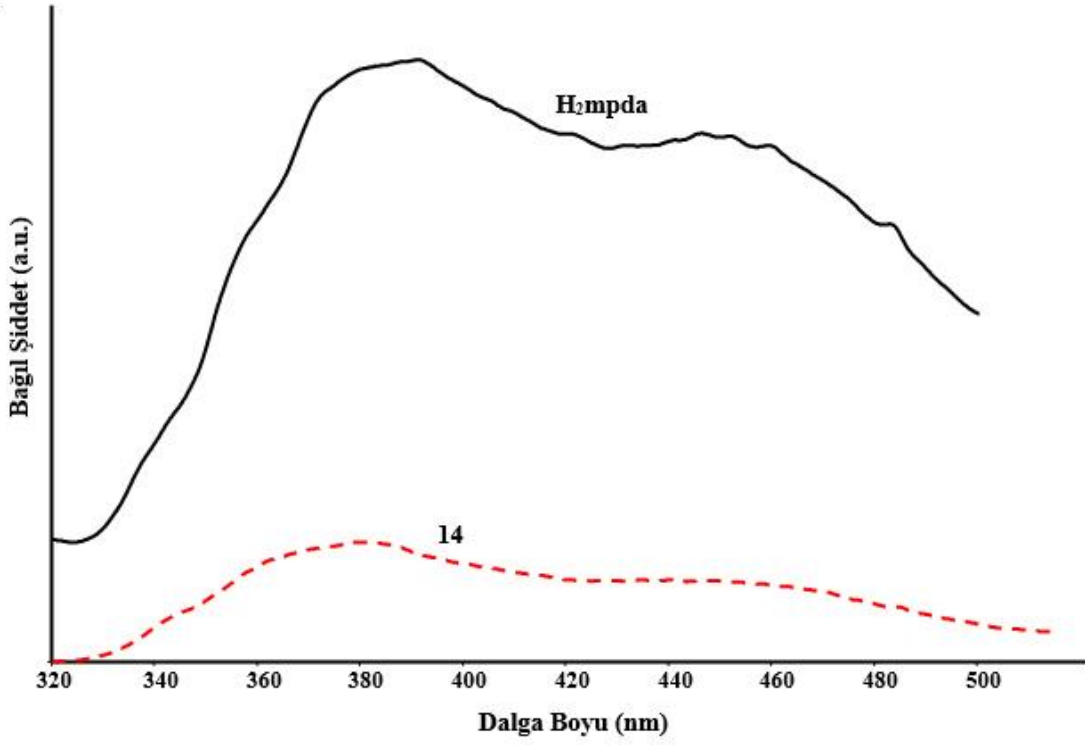
Şekil 4.101. H₂mpda ligandı ve 5, 6 komplekslerinin emisyon spektrumu



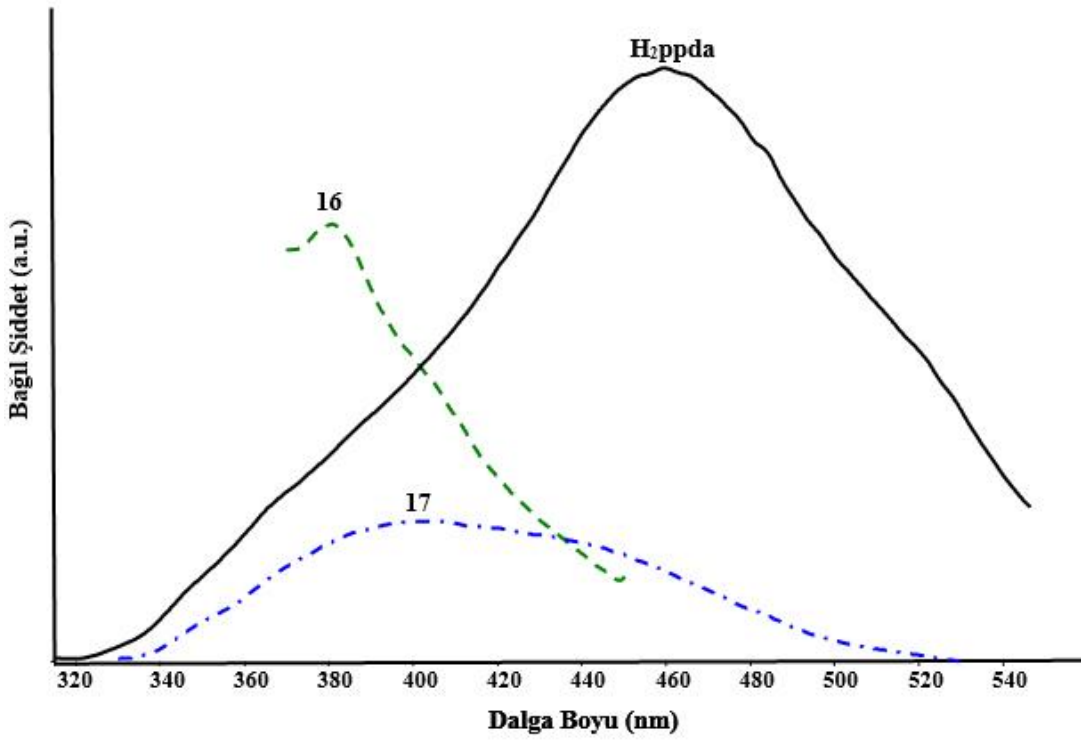
Şekil 4.102. H₂ppda ligandı ve 9 kompleksinin emisyon spektrumu



Şekil 4.103. H₂mpda ligandı ve 10, 11 komplekslerinin emisyon spektrumu



Şekil 4.104. H₂mpda ligandı ve 14 kompleksinin emisyon spektrumu

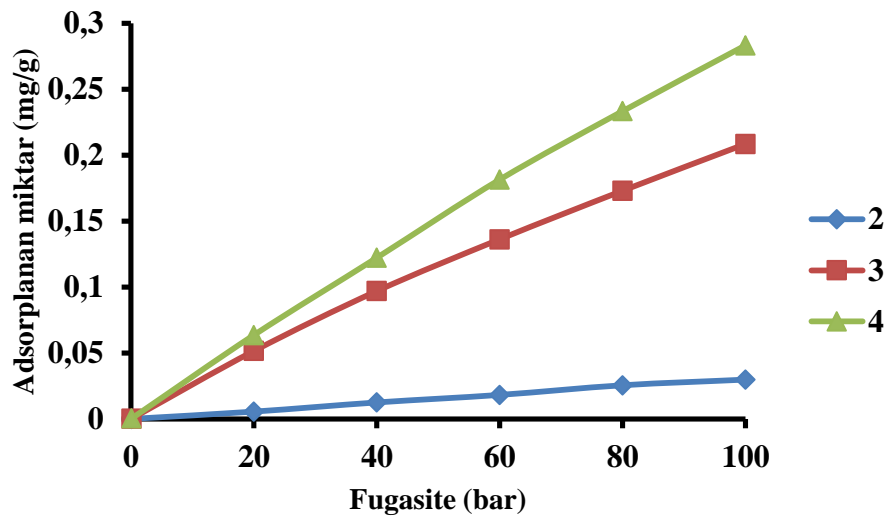


Şekil 4.105. H₂ppda ligandı ve 16, 17 komplekslerinin emisyon spektrumu

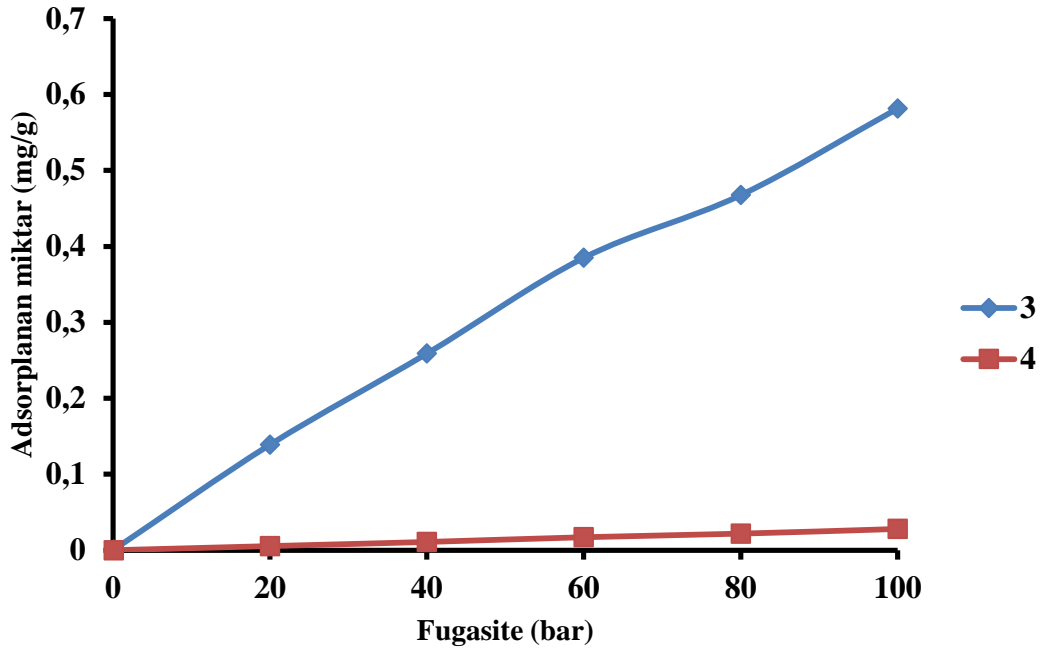
4.7. Moleküler Simülasyon ile Hidrojen ve Metan Adsorpsiyon Çalışmaları

Tüm komplekslerin hidrojen ve metan depolama kapasiteleri moleküler simülasyonlarla incelenmiştir. Komplekslerin H₂ ve CH₄ adsorpsiyonları 298K'de Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) simülasyonları ile hesaplanmıştır. Bu simülasyonlarda kompleksler evrensel güç alanı (UFF) kullanılarak modellenmiştir. Kompleksler ve adsorbant (H₂) arasındaki ikili etkileşimler modellenmiştir. Periyodik sınır şartları tüm simülasyonlarda uygulanmıştır. Simülasyon kutusunun büyüklüğü 2x2x2 kristallografik birim hücresi olarak ayarlanmıştır. Her sistem için en düşük basınç değerindeki simülasyonlar bir önceki simülasyonun son konfigürasyonundan başlatılmıştır. Simülasyonlar kristal su molekülleri çıkarılarak yapılmıştır.

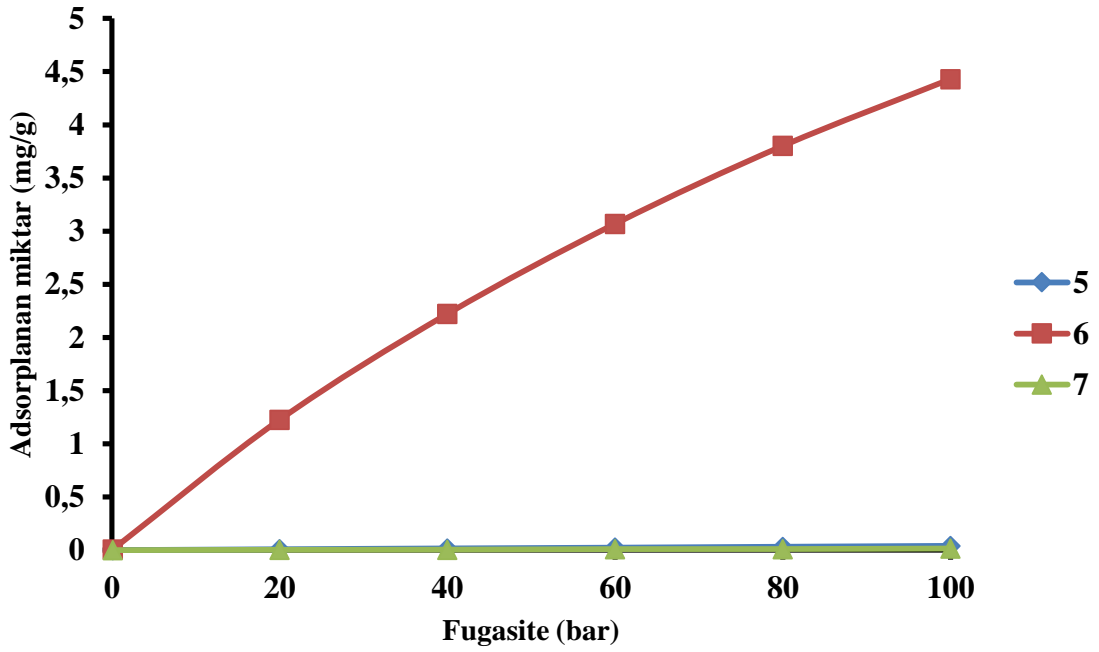
Komplekslerin 298 K'de adsorpladığı H₂ ve CH₄ miktarını gösteren izotermier Şekil 4.106-4.119'da verilmiştir. 100 bar ve 30 bar basınçta 298 K'de komplekslerin adsorpladığı H₂ ve CH₄ miktarı mg/g cinsinden sırasıyla Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27'de özetlenmiştir. Komplekslerde beklenildiği üzere sabit sıcaklık ve artan basınçta H₂ ve CH₄ adsorpsiyon miktarı artmıştır. Ayrıca komplekslerin H₂ adsorplama kapasitesi literatürde bulunan MOF-5 (30 bar, 298 K'de 1,59234 mg/g), ZIF-8 (30 bar, 298 K'de 0,86512 mg/g) ve CuBTC (30 bar, 298 K'de 1,97506 mg/g) gibi MOF'larla kıyaslanmış ve **6** nolu kompleksin bu malzemelere yaklaşabildiği görülmüştür (Panella vd., 2006; Zhao vd., 2008). Kompleksler içinde en yüksek H₂ adsorpsiyonunu 298 K'de, **6** kompleksi 30 ve 100 bar basınçta sırasıyla **1,75 mg/g** ve **4,43 mg/g** olarak yapmıştır.



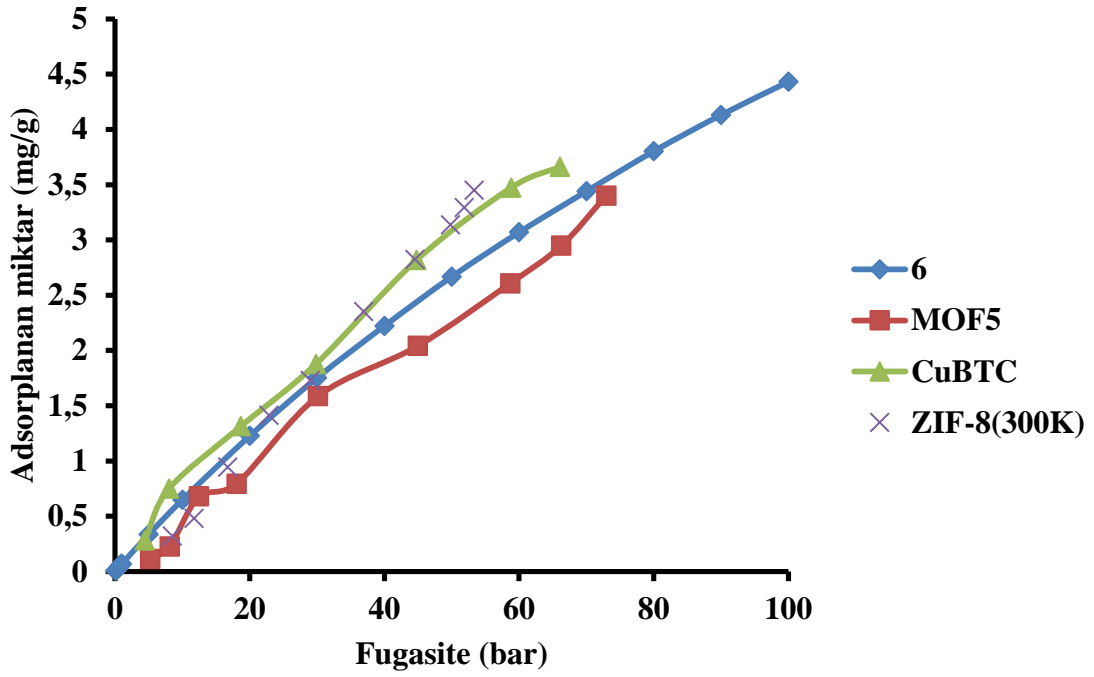
Şekil 4.106. Kompleks 2-4'ün 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi



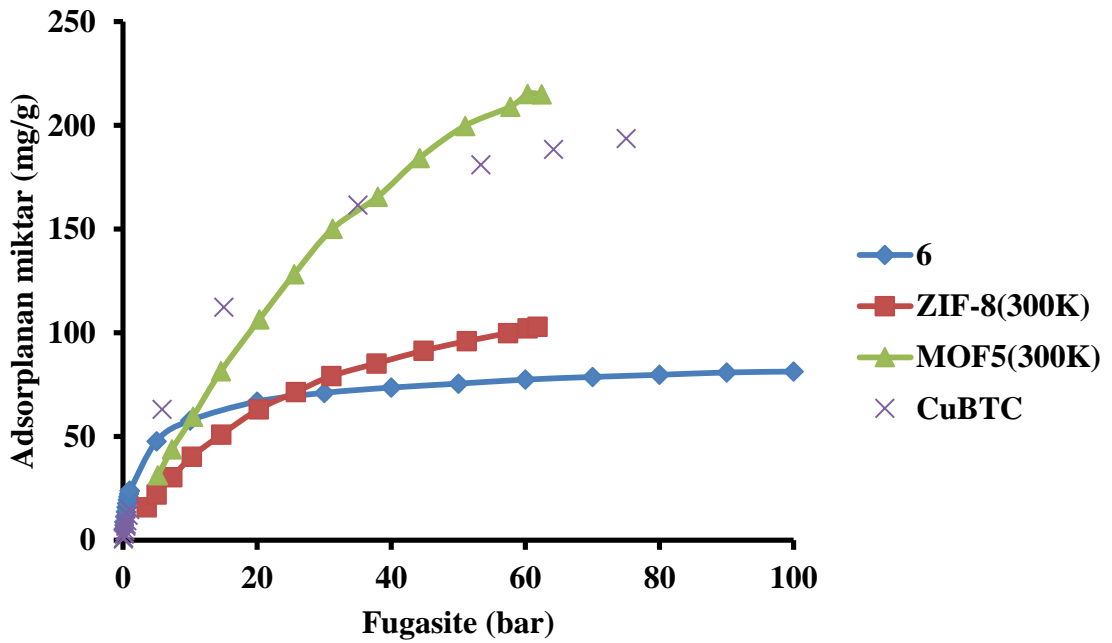
Şekil 4.107. Kompleks 3 ve 4'ün 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermi



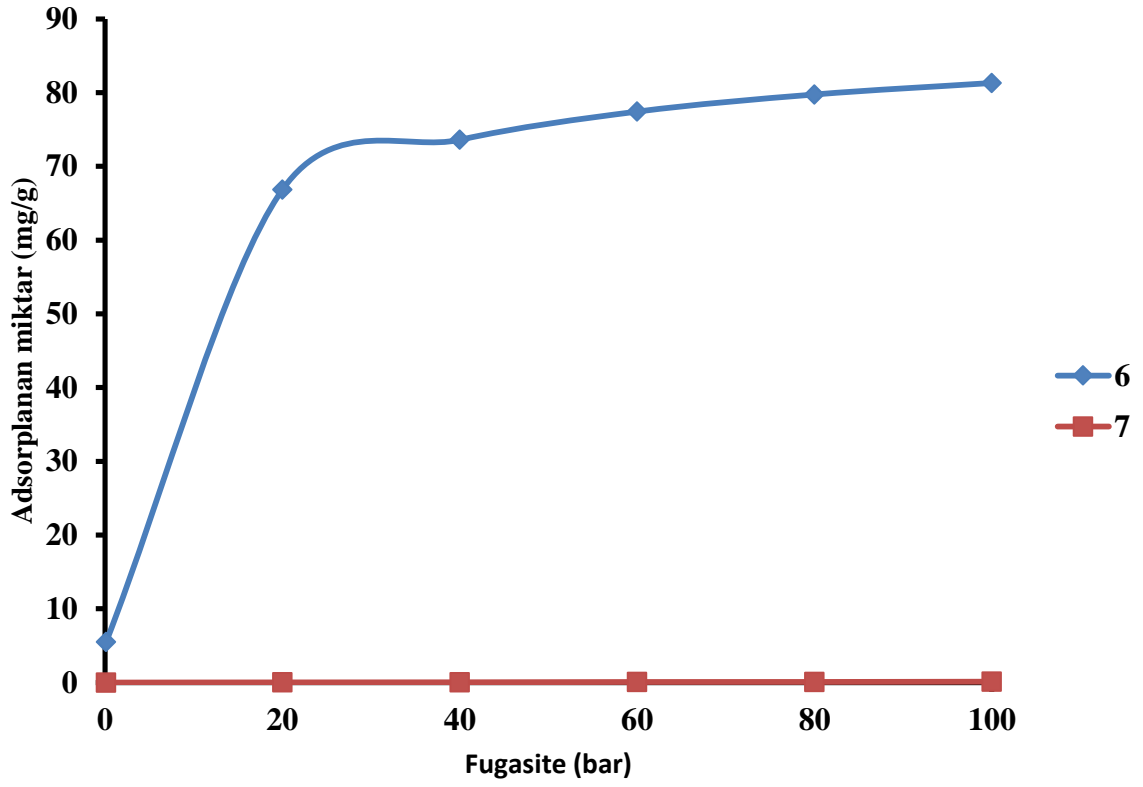
Şekil 4.108. Kompleks 5-7'nin 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi



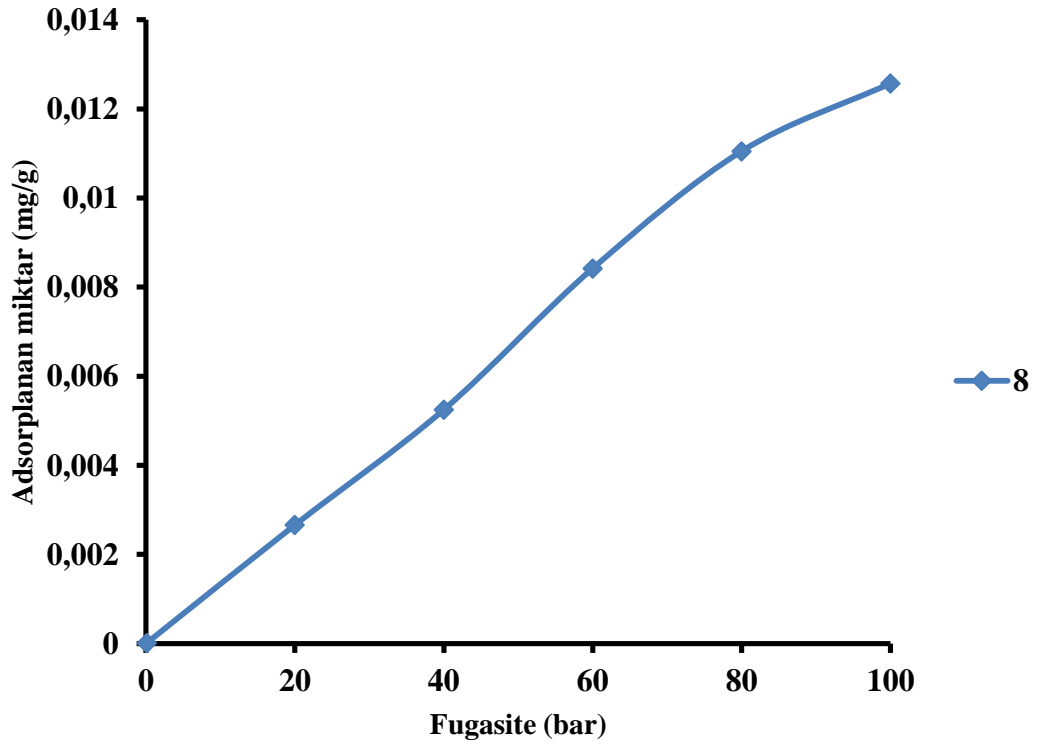
Şekil 4.109. Kompleks 6'nın literatürde yaygın bilinen MOF'lar ile 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi



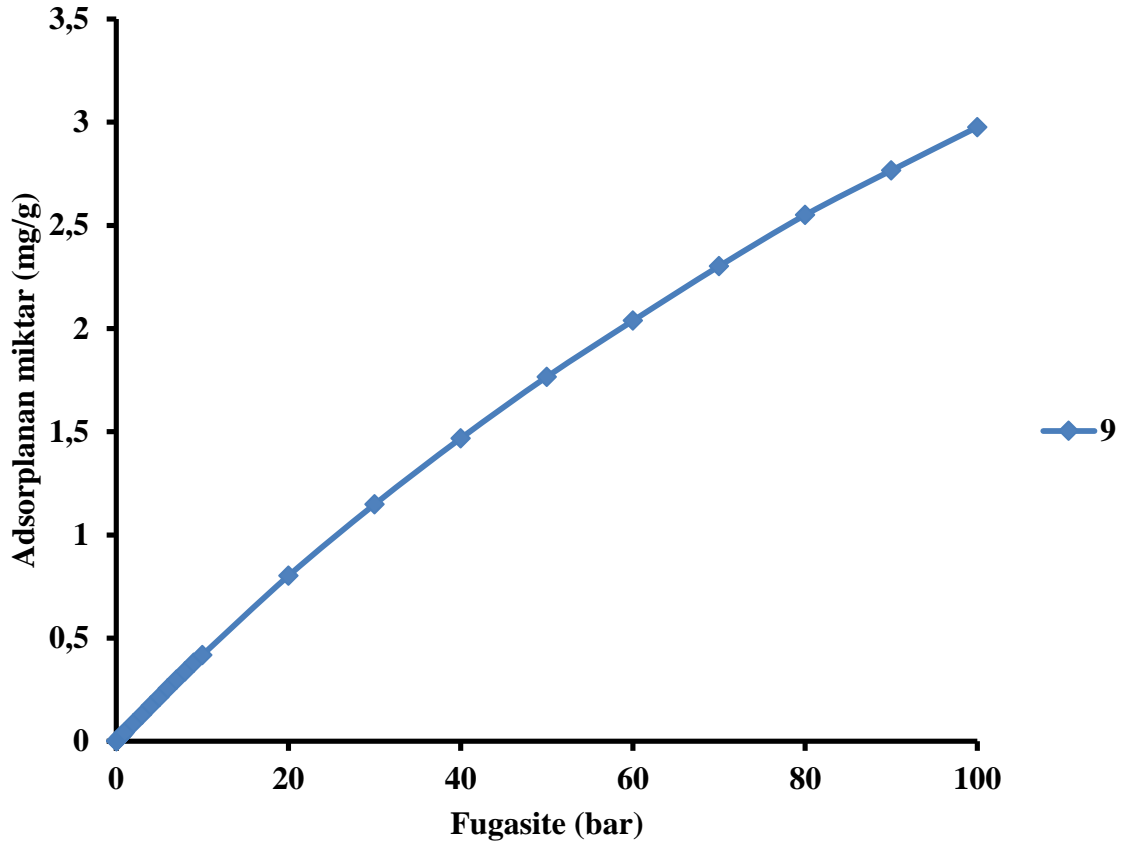
Şekil 4.110. Kompleks 6'nın literatürde yaygın bilinen MOF'lar ile 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermi



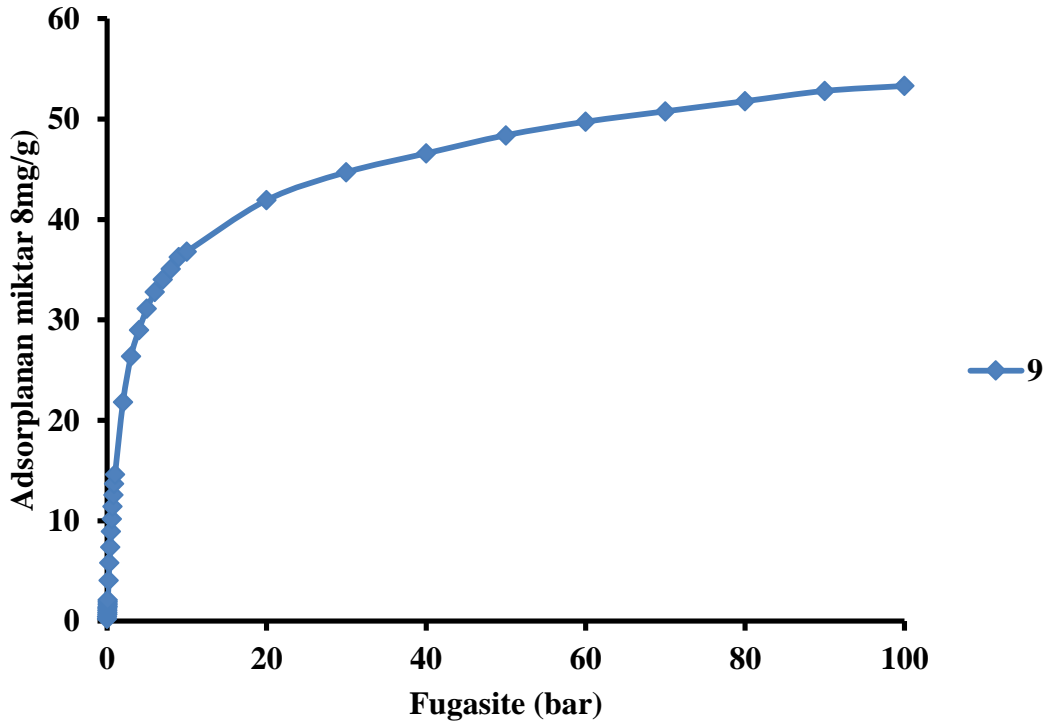
Şekil 4.111. Kompleks 6 ve 7'nin 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermi



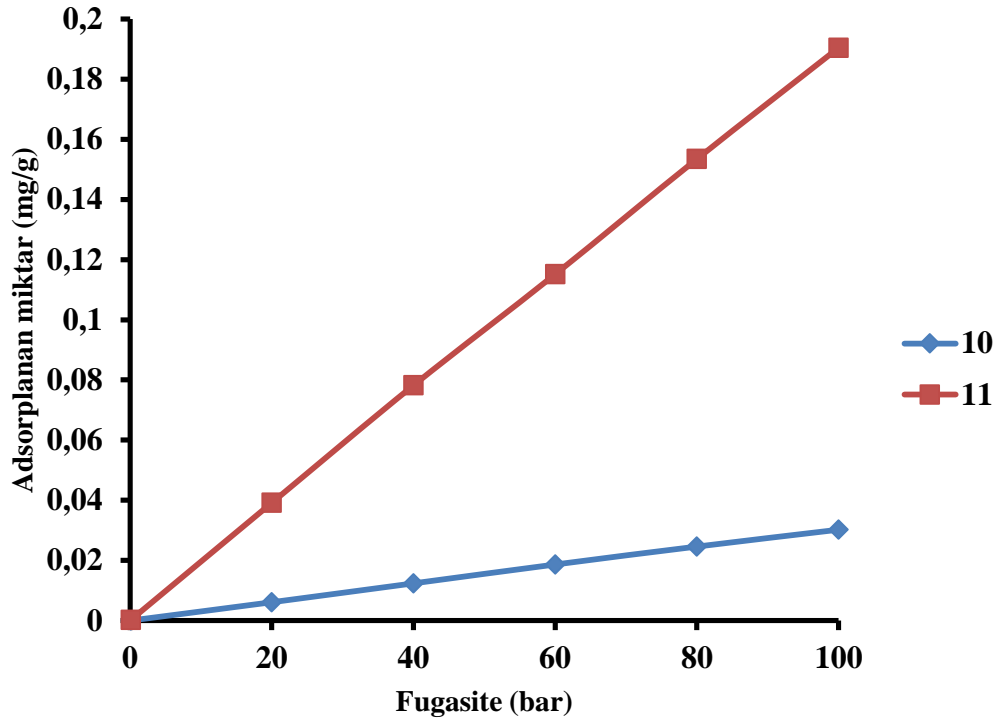
Şekil 4.112. Kompleks 8'in 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi



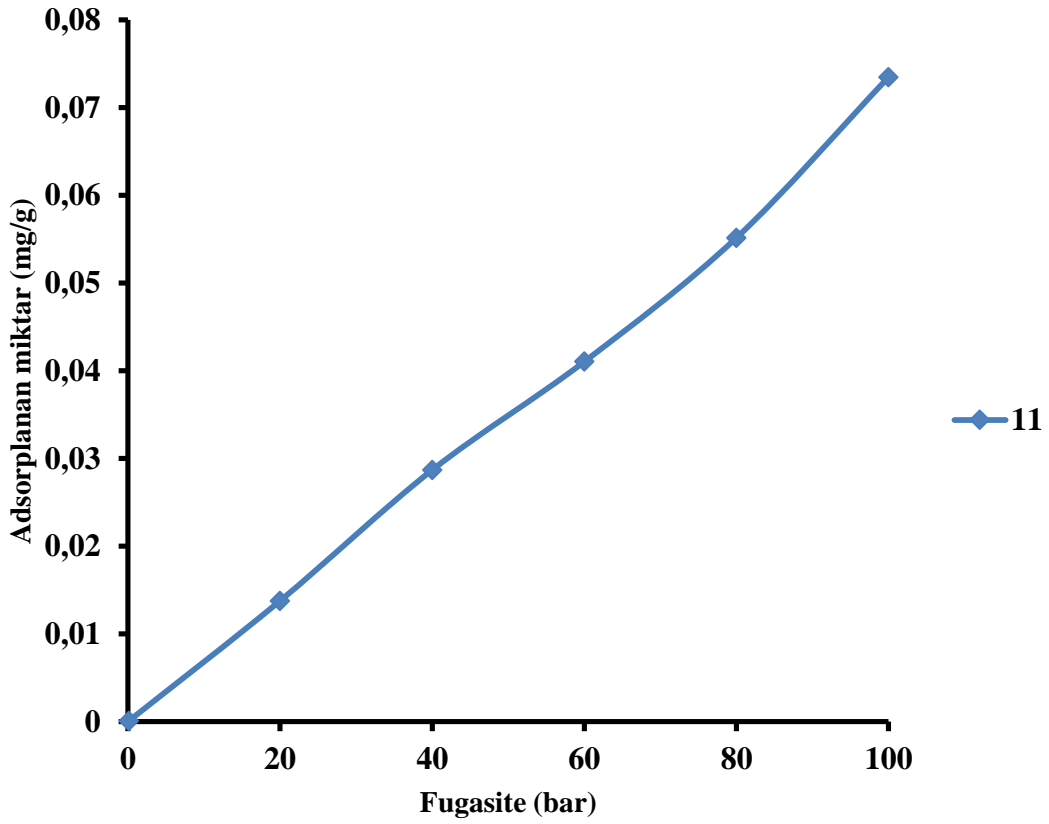
Şekil 4.113. Kompleks 9'un 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi



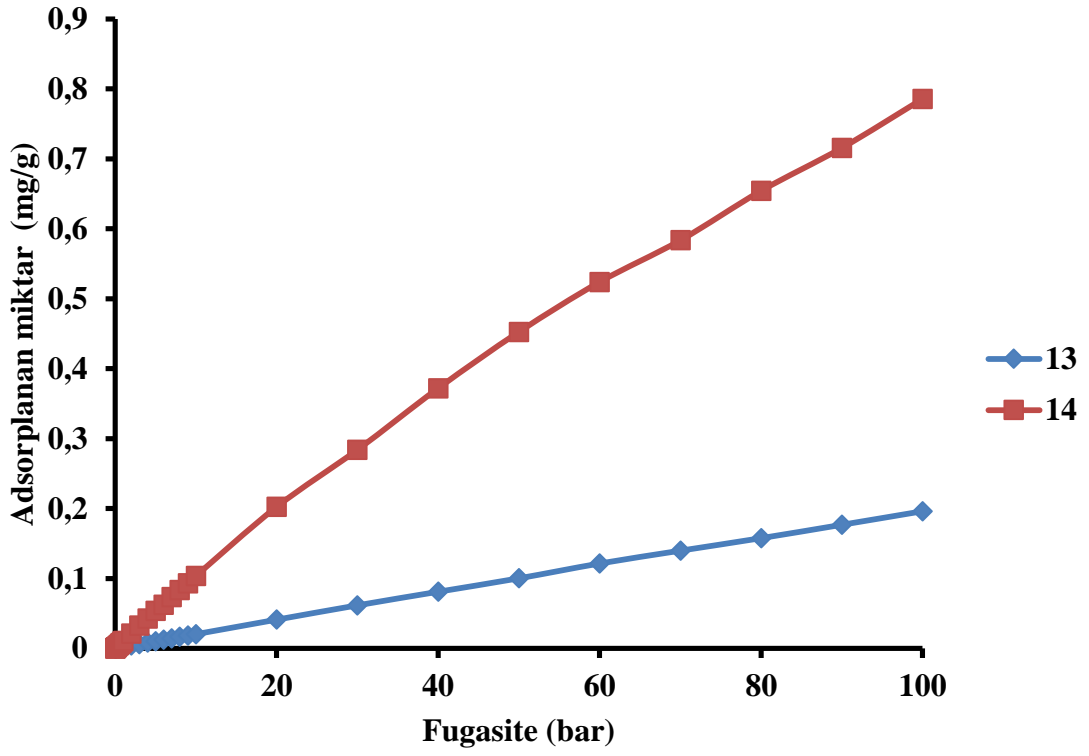
Şekil 4.114. Kompleks 9'un 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermi



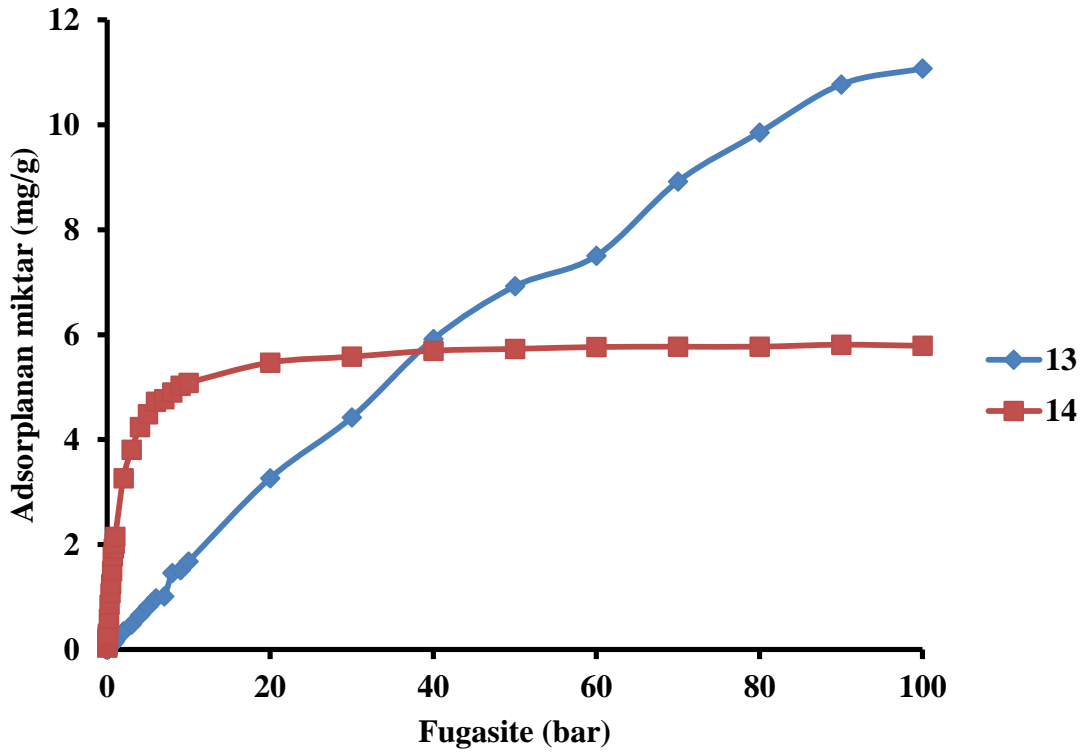
Şekil 4.115. Kompleks 10 ve 11'in 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermini



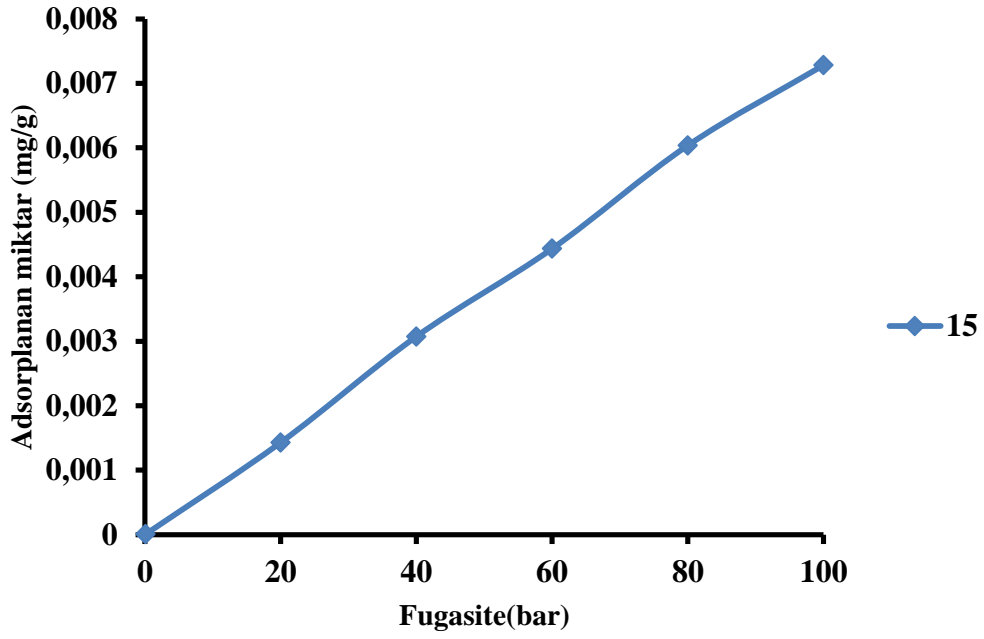
Şekil 4.116. Kompleks 11'in 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.117. Kompleks 13 ve 14'ün 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.118. Kompleks 13 ve 14'ün 298 K'de teorik CH₄ adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.119. Kompleks 15'in 298 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.26. Komplekslerin 298 K'de 30 ve 100 bar basınçta H₂ adsorpsiyon miktarları

Kompleksler	30 bar (mg/g)	100 bar (mg/g)
2	0,0097	0,0298
3	0,0732	0,2085
4	0,0943	0,2833
5	0,0121	0,0401
6	1,7518	4,4305
7	0,0054	0,0151
8	0,0034	0,0125
9	1,1480	2,9760
10	0,0089	0,0302
11	0,0582	0,1904
13	0,0600	0,200
14	0,2840	0,7857
15	0,0022	0,0072

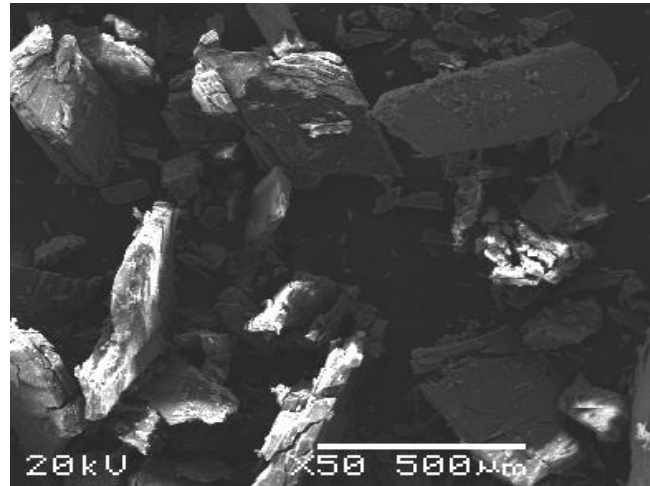
Çizelge 4.27. Komplekslerin 298 K'de 30 ve 100 bar basınçta CH₄ adsorpsiyon miktarları

Kompleksler	30 bar (mg/g)	100 bar (mg/g)
3	0,182	0,582
4	0,0078	0,0279
6	71,0468	81,3144
7	0,0436	0,1208
9	44,704	53,296
11	0,0224	0,0734
13	4,4226	11,0742
14	5,5803	5,7875

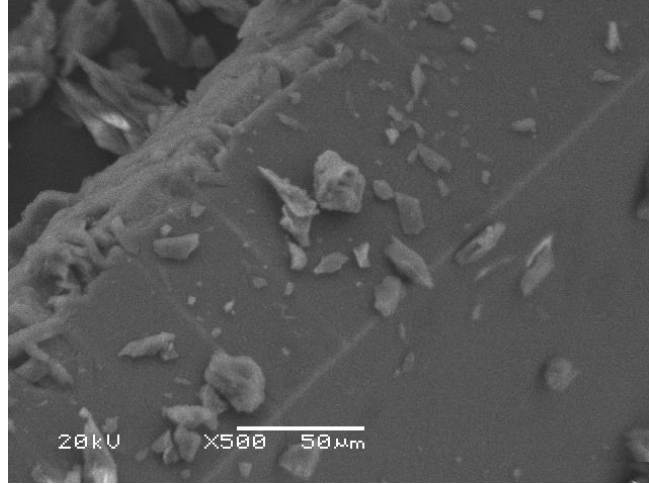
4.8. Mikrodalga ve Hidro(Solvo)Termal Yöntemle ile Elde Edilen Komplekslerin SEM Görüntüleri

MOF'ların karakterizasyonunda elektron mikroskobu görüntüleri önem taşımaktadır. MOF'ların en önemli özelliklerinden olan gözeneklilik ve geniş yüzey alanı gibi özellikler SEM mikrograflarında gözlenebilmektedir.

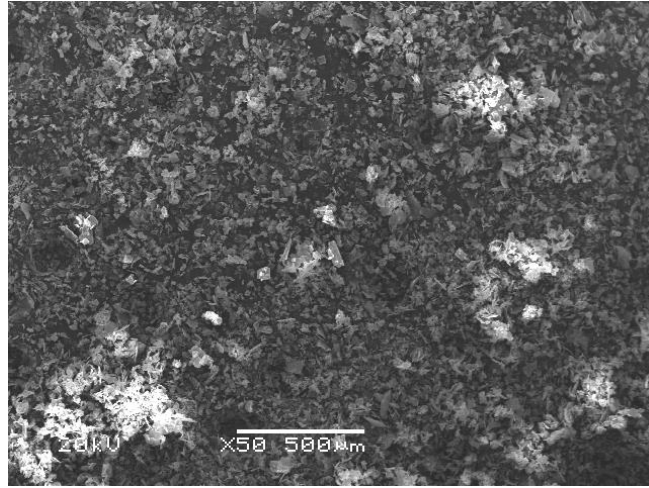
1 kompleksi hem hidrotermal hem de mikrodalga sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin IR ve XRPD spektrumları karşılaştırılmış ve birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sebeple her iki yöntemle sentezlenen komplekslerin aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Her iki yöntemle sentezlenen kompleksler karbon bant yapıştırılmış stablar üzerine konulduktan sonra altın-paladyum karışımı ile 120 saniye boyunca kaplanmıştır. Daha sonra JEOL JSM 5600 LV marka SEM cihazında çeşitli büyütmelerde incelenmiştir. Hidrotermal sentezle elde edilen kompleksin x50 ve x500 büyütmeli yüzeylerinin mikrografları Şekil 4.120 ve Şekil 4.121'de, mikrodalga yöntemiyle elde edilen 1@MW kompleksinin ise x50 ve x500 büyütmeli yüzeylerinin mikrografları Şekil 4.122 ve Şekil 4.123'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi mikrodalga yöntemiyle sentezlenen kompleks daha küçük boyutlarda elde edilmiştir. Boyutların küçülmesi ile yüzey alanlarının artacağı düşünülmektedir.



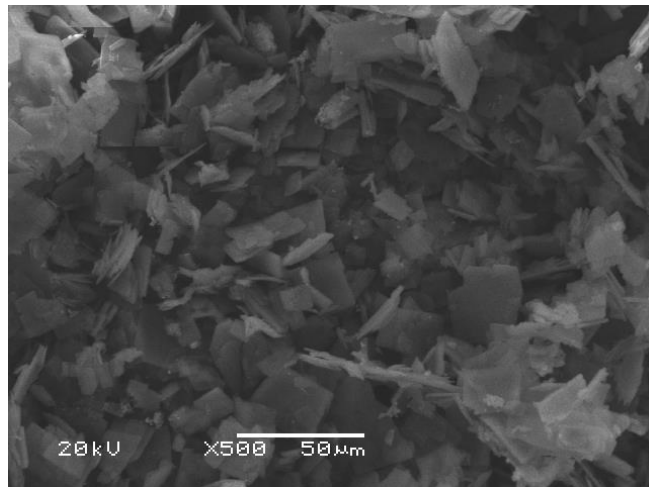
Şekil 4.120. 1 kompleksinin x50 büyütmeli yüzeyinin mikrografı



Şekil 4.121. 1 kompleksinin x500 büyütme yüzeyinin mikrografi



Şekil 4.122. 1@MW kompleksinin x50 büyütme yüzeyinin mikrografi



Şekil 4.123. 1@MW kompleksinin x500 büyütme yüzeyinin mikrografi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iki ve üç boyutlu 17 adet koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Ayrıca, fotoluminesans, termal özellikleri, metan ve hidrojen depolama kapasiteleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

5.1. Sonuçlar

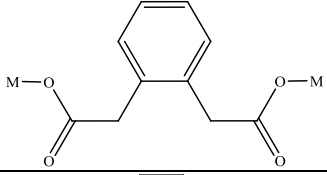
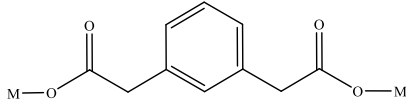
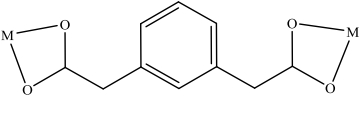
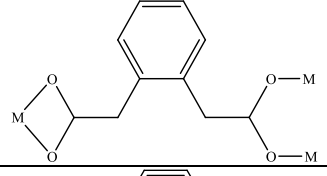
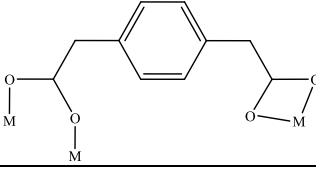
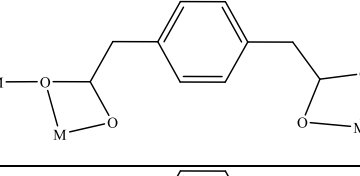
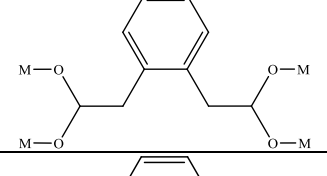
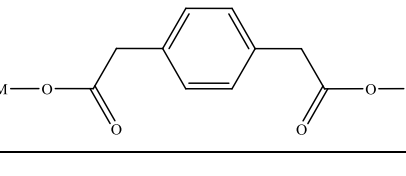
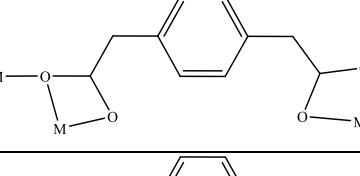
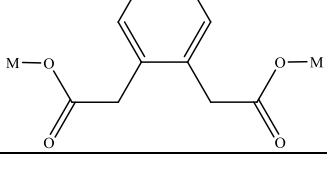
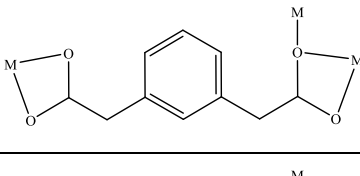
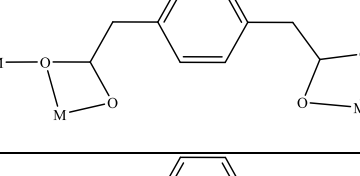
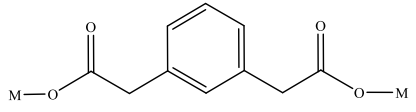
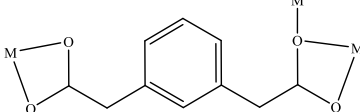
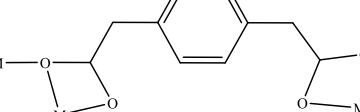
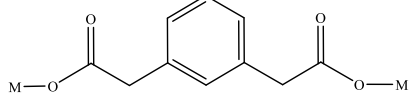
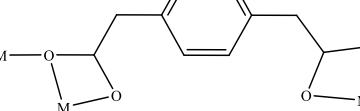
1. Tez kapsamında o/m/p fenilendiasetik asit ligandları kullanılarak 17 adet koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Komplekslerden 3 tanesinin üç boyutlu (3D), 13 tanesinin iki boyutlu (2D), 1 tanesinin ise iki boyutlu tabakaların iç içe geçmesiyle oluşmuş üç boyutlu (2D+2D→ 3D) olduğu belirlenmiştir.
2. Komplekslerin sentezinde fenilendiasetik asit türevlerinin yanı sıra nötral ligant olarak verici atomu azot olan 4 tane bis(imidazol) ve 3 tane bis(piridin) türevi ligant kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek ve toz kristal analizi ile aydınlatılmıştır.
3. Kompleksler yaklaşık %60 verimle sentezlenmiş, komplekslerin yaygın organik çözücülerde çözünmediği ve havada kararlı oldukları belirlenmiştir.
4. Yapılan analizler sonucunda komplekslerin kapalı formüllerinin; {[Zn(μ -opda)(μ -dpetan)]·2H₂O}_n (**1**), [Zn(μ ₃-opda)(μ -dib)_{0,5}]_n (**2**), [Zn₂(μ ₄-opda)₂(μ -abpy)]_n (**3**), {[Zn(μ -opda)(μ -mbix)]·0,5H₂O}_n (**4**), {[Zn(μ -mpda)(μ -obix)]·H₂O}_n (**5**), {[Zn(μ -mpda)(μ -mbix)]_n·2H₂O}_n (**6**), {[Zn(μ -mpda)(μ -pbix)]·0,5H₂O}_n (**7**), [Zn(μ ₃-ppda)(μ -dpetan)]_n (**8**), {[Zn(μ -ppda)(μ -mbix)]·0,5H₂O}_n (**9**), [Cd(μ ₃-mpda)(μ -dpetan)]_n (**10**), [Cd(μ ₃-mpda)(μ -bipy)]_n (**11**), [Cd(μ ₃-ppda)(μ -dpetan)]_n (**12**), {[Cd(μ -mpda)(μ -obix)]·H₂O}_n (**13**), {[Cd(μ -mpda)(μ -obix)_{1,5}]·H₂O}_n (**14**), [Cd(μ -ppda)(μ -obix)]_n (**15**), [Cd(μ -ppda)(μ -mbix)]_n (**16**) ve [Cd(μ -ppda)(μ -pbix)]_n (**17**) şeklinde olduğu belirlenmiştir.
5. Elementel analiz sonuçlarına göre metal:pda oranının, komplekslerde 1:1 olduğu belirlenmiştir.

6. Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, H₂pda'a ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin kompleks oluşumuyla sırasıyla 1616-1530 ve 1402-1344 cm⁻¹ aralığına kaydığı gözlenmiştir.
7. Sentezlenen komplekslerin yapılarındaki kristal su molekülleri termal analiz çalışmaları ile belirlenmiştir. Termal analiz eğrileri incelendiğinde ilk basamakta yapıdan kristal su moleküllerinin uzaklaştığı gözlenmiştir. Bunu takip eden basamaklarda ise sırasıyla nötral ligandların ve pda ligandının bir kısmının ya da tamamının bozunduğu tespit edilmiştir. Bozunma ürünlerinin ise karşılık gelen metal oksit olduğu belirlenmiştir.
8. Yapısında kristal su molekülü içermeyen **2, 3, 8, 10-12** ve **15** komplekslerinin sırasıyla 333, 300, 240, 283, 269, 194 ve 124 °C'ye kadar, yapısında kristal su molekülü içeren **1, 4-6, 9, 13** ve **14** komplekslerinin ise sırasıyla 218, 271, 130, 143, 281, 278 ve 260 °C'ye kadar, kararlı olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin termal kararlılık sırasının, kristal su moleküllerinin uzaklaşmasından sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alındığında, 333 (**2**) > 300 (**3**) > 283 (**10**) > 281 (**9**) > 278 (**13**) > 271 (**4**) > 269 (**11**) > 260 (**14**) > 240 (**8**) > 218 (**1**) > 194 (**12**) > 143 (**6**) > 130 (**5**) > 124 °C (**15**) şeklinde olduğu belirlenmiştir.
9. Fotoluminesans özellikleri incelenen komplekslerin emisyon bandlarının, serbest o/m/p pda ile karşılaştırıldığında **4-6, 9-10, 16** ve **17** komplekslerinin maviye kaydığı; **1** ve **11** komplekslerinin ise kırmızıya kaydığı belirlenmiştir.
10. Komplekslerin hidrojen ve metan adsorplama performansları Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) simülasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Moleküler simülasyon ile teorik hidrojen ve metan adsorpsiyon özellikleri incelenen komplekslerden en yüksek H₂ ve CH₄ adsorpsiyonunu 298 K'de, 100 bar basınçta **6** kompleksinin sırasıyla 4,43 mg/g ve 81,31 mg/g olarak yaptığı bulunmuştur.
11. Tez kapsamında sentezlenen **17** komplekste, opda ligandının üç, mpda ligandının iki ve ppda ligandının ise dört farklı koordinasyon biçimi sergilediği belirlenmiştir. (Şekil 5.1).

12. 1 kompleksi hem mikrodalga hem de hidrotermal yöntemleriyle sentezlenmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen komplekslerin yapılarının aynı olduğu, IR spektroskopisi ve X-ışınları toz kristal analizi ile belirlenmiştir. Bu komplekslerin parçacık boyutları SEM ile karşılaştırılmıştır. Mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen komplekslerin parçacık boyutlarının hidrotermal yöntemle kıyasla daha küçük boyutlarda olduğu tespit edilmiştir.

13. Tez kapsamında SCI kapsamında taranan dergilerde üç adet makale yayımlanmıştır.

- (i) Güneş Günay Sezer, Okan Zafer Yeşilel, Hakan Erer, Onur Şahin, *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 233, 463-470.
- (ii) Güneş Günay Sezer, Okan Zafer Yeşilel, Mürsel Arıcı, Hakan Erer, *Polyhedron*, 2015, 102, 514-520.
- (iii) Güneş Günay, Okan Zafer Yeşilel, Hakan Erer, Seda Keskin, Ahmet Tabak, *Polyhedron*, 2015, 100, 108-113.

No	Bağlanma Modu	No	Bağlanma Modu	No	Bağlanma Modu
1		7		13	
2		8		14	
3		9		15	
4		10		16	
5		11		17	
6		12			

Şekil 5.1. Fenilendiasetik asit türevlerinin metal iyonlarına bağlanma biçimleri

5.2. Öneriler

1. Farklı geçiş metalleri veya lantanitler kullanılarak yeni karışık ligandlı o/m/p-fenilendiasetik asit kompleksleri sentezlenebilir.
2. Metal iyonları arasında köprü yapabilen ve literatürde Zn(II) ve Cd(II) ile kompleksi bulunmayan abpy nötral ligandı veya farklı nötral ligantlar kullanılarak farklı boyutlarda gözenekli kompleksler elde edilebilir.
3. Metal:ligant oranı, çözücü ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir.
4. Mikrodalga yardımıyla hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşikler için sentez optimizasyonu çalışılabilir. Ayrıca aynı malzeme için reaksiyon şartlarının ve sentez yönteminin sonuçlanan koordinasyon polimerlerinin yapısı ve işlevselliği üzerine etkisine yönelik çalışmalar yapılabilir.
5. Sentezlenen komplekslerin farklı basınç ve sıcaklıklarda deneysel olarak H₂ ve CH₄ gazlarını adsorpsiyon veya ayırma özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Vanrijn, J., Verschoor, G. C., 1984, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen sulfur donor ligands - the crystal and molecular-structure of aqua[1,7-bis(n-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 7, 1349-1356.
- Altman, R. A., Buchwald, S. L., 2006, 4, 7-Dimethoxy-1, 10-phenanthroline: An excellent ligand for the Cu-catalyzed N-arylation of imidazoles, *Organic letters*, 8, 13, 2779-2782.
- Baerlocher, C., McCusker L. B., Olson, D. H., 2007, Atlas of zeolite framework types, Elsevier, s.367-370.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., vd., 2012, Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines, *Crystengcomm*, 14, 9, 3001-3004.
- 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.
- Coates, J., (2000), Interpretation of infrared spectra, a practical approach: John Wiley & Sons Ltd.
- Czaja, A. U., Trukhan, N., Muller, U., 2009, Industrial applications of metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38, 5, 1284-1293.
- Du, M., Li, C. P., Liu, C. S., Fang, S. M., 2013, Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 1282-1305.
- Du, M., Zhang, Z. H., Tang, L. F., vd., 2007, Molecular tectonics of metal-organic frameworks (MOFs): a rational design strategy for unusual mixed-connected network topologies, *Chemistry-A European Journal*, 13, 9, 2578-2586.
- Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., vd., 2012, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 36, 15016-15021.
- Ferey, G., 2008, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chemical Society Reviews*, 37, 191-214

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., vd., 2010, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science*, 329, 5990, 424-428.
- He, Q. F., Li, D. S., Zhao, J., Ke, X. J., Li, C., vd., 2011, Positional isomeric effect of phenylenediacetate on the construction of mixed-ligand Cd-II coordination frameworks, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 4, 578-583.
- Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., vd., 2010, Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials*, 9, 2, 172-178.
- Hoskins, B. F., Robson, R., Slizys, D. A., 1997, An infinite 2D polyrotaxane network in $\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2$ (bix=1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene), *Journal of the American Chemical Society*, 119, 12, 2952-2953.
- Ke, X. J., Li, D. S., Du, M., 2011, Design and construction of self-penetrating coordination frameworks, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 5, 788-803.
- Khan, N. A., Jung, S. H., 2015, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 11-23.
- Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C., 2009, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38, 5, 1477-1504.
- Li, X. J., Weng, X. L., Tang, R. J., Lin, Y. M., Ke, Z. L., vd., 2010, Conformational isomerism of 1,2-bis(imidazol-1'-yl)ethane affected by the orientation of functional carboxylate groups in cadmium and cobalt helical coordination polymers, *Crystal Growth & Design*, 10, 7, 3228-3236.
- Liu, D., Chang, Y. J., Lang, J. P., 2011, Ligand geometry-driven formation of different coordination polymers from $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1,4-bpeb and phenylenediacetic acids, *Crystengcomm*, 13, 6, 1851-1857.
- Liu, G. X., Xu, Y. Y., Nishihara, S., Ren, X. M., 2010, New photoluminescent coordination polymers constructed from dicarboxylate and 1,2-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 36, 10, 739-745.
- Liu, T. F., Lu, J., Shi, L. X., Guo, Z. G., Cao, R., 2009, Conformation control of a flexible 1,4-phenylenediacetate ligand in coordination complexes: a rigidity-modulated strategy, *Crystengcomm*, 11, 4, 583-588.
- Ma, S. Q., Zhou, H. C., 2010, Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications, *Chemical Communications*, 46, 44-53.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moellmer, J., Moeller, A., Dreisbach, F., Glaeser, R., Staudt, R., 2011, High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138, 140-148.
- Murray, N. H., Farnum, G. A., LaDuca, R. L., 2013, Varied layer topologies in luminescent zinc coordination polymers with flexible aromatic ortho-dicarboxylate and dipyriddy ligands, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 639, 2162-2170.
- Nakamoto, K., 2008a, *Applications in inorganic chemistry infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley Interscience, New York, s. 149-354.
- Nakamoto, K., 2008b, *Theory of normal vibrations infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley Interscience, New York, s. 1-147.
- Öhrström, L., O’Keeffe, M., Bourne, S., Proserpio D. M., Blatov, V.A., vd., 2015 a, Terminology guidelines and database issues for topology representations in MOFs, https://www.researchgate.net/publication/282752333_Terminology_Guidelines_and_Database_Issues_for_Topology_Representations_in_MOFs, 31.01.2016.
- Öhrström, L., 2015 b, Let’s Talk about MOFs—Topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them, *Crystals*, 5, 154-162.
- Panella, B., Hirscher, M., Putter, H., Muller, U., 2006, Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared, *Advanced Functional Materials*, 16, 4, 520-524.
- Prasad, T. K., Suh, M. P., 2012, Control of interpenetration and gas-sorption properties of metal-organic frameworks by a simple change in ligand design, *Chemistry-a European Journal*, 18, 28, 8673-8680.
- Robin, A. Y., Fromm, K. M., 2006, Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2127-2157.
- Rowsell, J. L. C., Millward, A. R., Mueller, U., Yaghi, O. M., 2004, Hydrogen storage in metal-organic frameworks., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 227, U1427-U1427.
- Ryan, P., Broadbelt, L. J., Snurr, R. Q., 2008, Is catenation beneficial for hydrogen storage in metal-organic frameworks?, *Chemical Communications* 35, 4132-4134.
- Sculley, J., Yuan, D. Q., Zhou, H. C., 2011, The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks—updated, *Energy & Environmental Science*, 4, 8, 2721-2735.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- So, Y. H., 1992, Novel thermoset polyimidazole amides, *Macromolecules*, 25, 2, 516-520.
- Spek, A. L., 2003, Single-crystal structure validation with the program PLATON, *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7-13.
- Suh, M. P., Cheon, Y. E., 2009, Hydrogen storage in porous metal-organic frameworks, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 237.
- Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D. W., 2012, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chemical Reviews*, 112, 2, 782-835.
- Tian, Z. F., Lin, J. G., Su, Y., Wen, L. I., Liu, Y. M., vd., 2007, Flexible ligand, structural, and topological diversity: Isomerism in $Zn(NO_3)_2$ coordination polymers, *Crystal Growth & Design*, 7, 9, 1863-1867.
- Tripuramallu, B. K., Manna, P., Das, S. K., 2014, Structural library of coordination polymers based on flexible linkers exploiting the role of linker coordination angle: synthesis, structural characterization and magnetic properties, *Crystengcomm*, 16, 22, 4816-4833.
- Wu, Y. P., Li, D. S., Zhao, J., Fang, Z. F., Dong, W. W., vd., 2012, Isomeric phenylenediacetates as modular tectons for a series of Zn-II/Cd-II coordination polymers incorporating flexible bis(imidazole) co-ligands, *Crystengcomm*, 14, 4745-4755.
- Xin, L. Y., Liu, G. Z., Li, X. L., Wang, L. Y., 2012, Structural diversity for a series of metal(ii) complexes based on flexible 1,2-phenylenediacetate and dipyridyl-type coligand, *Crystal Growth & Design*, 12, 1, 147-157.
- Xin, L. Y., Liu, G. Z., Ma, L. F., Zhang, X., Wang, L. Y., 2015, Structural diversity and fluorescence regulation of three Zn-II coordination polymers assembled from mixed ligands tectons, *Australian Journal of Chemistry*, 68, 5, 758-765.
- Yaghi, O. M., Li, H. L., 1995, Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 41, 10401-10402.
- Yaghi, O. M., Li, Q. W., 2009, Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy, *Mrs Bulletin*, 34, 9, 682-690.
- Yang, B., Chen, N., Tse, K. M., Lee, H. P., 2015, Hydrothermal synthesis, crystal structures, and luminescent properties of two Cadmium(II) coordination polymers based on dicarboxylate and imidazole-containing coligands, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 641, 601-605.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yang, G. P., Wang, Y. Y., Zhang, W. H., Fu, A. Y., Liu, R. T., vd., 2010, A series of Zn(II) coordination complexes derived from isomeric phenylenediacetic acid and dipyridyl ligands: syntheses, crystal structures, and characterizations, *Crystengcomm*, 12, 5, 1509-1517.
- Zhang, M. L., Li, D. S., Wang, J. J., Fu, F., Du, M., vd., 2009, Structural diversity and properties of Zn-II and Cd-II complexes with a flexible dicarboxylate building block 1,3-phenylenediacetate and various heterocyclic co-ligands, *Dalton Transactions* 27, 5355-5364.
- Zhang, M. L., Wang, J. J., Lei, Y. X. R., 2011, 1-D chain Cd(II) compound based on flexible phenylenediacetic ligand: synthesis, crystal structure, and fluorescent properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 20, 3585-3594.
- Zhao, D., Yuan, D. Q., Zhou, H. C., 2008, The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Energy & Environmental Science*, 1, 2, 222-235.
- Zhu, K., Xu, H. M., Liu, G. X., Huang, R. Y., Ren, X. M., 2009, Synthesis, crystal structure and luminescent property of coordination polymer [Zn(pda)(obix)], *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 25, 9, 1677-1681.

ÖZGEÇMİŞ

1988 tarihinde Bartın'da doğan Güneş GÜNAY SEZER, 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl doktora başladı. Bilimsel çalışmalarına ilave olarak, 2013-2014 eğitim-öğretim yılında ESOGÜ, Eğitim Fakültesi bünyesinde 1 yıl süre ile pedagojik formasyon sertifika programına katıldı ve pedagojik formasyon sertifikası aldı. 2013 yılında, Bartın Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü'ne Öğretim Görevlisi olarak atandı. Halen aynı bölümde görevini sürdürmektedir.

TÜBİTAK destekli 3 ve Üniversite destekli 4 adet bilimsel araştırma projesinde görev aldı. 2015 yılı itibariyle SCI'de taranan dergilerde 12 adet makalesi, uzmanlık alanıyla ilgili katıldığı ulusal kongrelerde sunulmuş 9 adet poster ve 1 adet sözlü bildirisi bulunmaktadır.

Aralık-2015

Öğr. Gör. Güneş GÜNAY SEZER