

**VANADYUMUN KARBOKSİL VE AMİN
GRUPLARI İÇEREN LİGANTLARLA
OLUŞTURDUĞU YENİ KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Mürüvvet DÜZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2012

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VANADYUMUN KARBOKSİL VE AMİN GRUPLARI İÇEREN
LİGANTLARLA OLUŞTURDUĞU YENİ KOORDİNASYON
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mürüvvet DÜZ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2012

TEZ ONAY SAYFASI

Mürüvvet DÜZ tarafından hazırlanan “Vanadyumun Karboksil ve Amin Grupları İçeren Ligantlarla Oluşturduğu Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Başkan: Doç. Dr. Musa SARI
Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi,

İmza

Üye: Doç. Dr. Hakan DAL
Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi,

İmza

Üye: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

İmza

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

Enstitü Müdürü
Prof.Dr. Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

11/07/2012

Mürüvvet DÜZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUMUN KARBOKSİL VE AMİN GRUPLARI İÇEREN LİGANTLARLA OLUŞTURDUĞU YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mürüvvet DÜZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu çalışmada, 5-aminoizofitalik asit ve iminodiasetik asit ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek açık çerçeveli metal organik (AÇMO) yapılı (Metal Organik Framework, MOF) bileşikler ve/veya yeni koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Çalışma sonucunda iki yeni bileşik elde edilmiştir. Tahmini formülleri $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ ve $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinin tespiti, infrared (IR) spektroskopisi, elementel analiz (CHNS analizi), x-ışınlar kırınımı (XRD) analizi, termogravimetrik analiz (TGA), manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik suseptibilite ölçümleri yapılarak kısmen karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu bileşiklerin tek kristal yapı analizine uygun kalite ve büyüklükte tek kristalleri elde edilemediğinden tam karakterizasyonu tamamlanamamıştır.

Bu tez çalışmasında amaca ulaşabilmek için hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri esas olarak kullanılmakla birlikte, başarılı reaksiyonlar özel tasarlanmış mikrodalga sentez kaplarında mikrodalga sentez yöntemi uygulanarak test edilmiştir.

2012, xi + 75 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Bileşikleri, Koordinasyon Polimerleri, Solvotermal Sentez, Hidrotermal Sentez, Mikrodalga Sentez, 5-Aminoisofitalik asit, İminodiasetik asit, AÇMO yapılar, MOF

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL COORDINATION COMPOUNDS WITH VANADIUM INCORPORATED LIGANDS CONTAINING CARBOXYLATE(S) AND AMINE(S) GROUPS

Mürüvvet DÜZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Sabri ÇEVİK

Target of this study is to synthesize and characterize novel MOF (Metal Organic Framework) structural and/or coordination polymeric vanadium compounds incorporating with 5-aminoisophthalate or iminodiacetate ligands. As a result of successful reactions, two new compounds were obtained and formulated as $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ and $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$. The compounds have been partially characterized by determining physical properties, infrared (IR) spectroscopy, managanometric titration, room temperature magnetic susceptibility measurements, elemental analysis (CHNS analysis), thermogravimetric analysis (TGA) and powder XRD analysis. However, full characterizations of the compounds were not completed because of poor quality and small sized single crystals for single crystal x-ray structure analysis.

Hydro/solvothermal synthetic methods have been principally applied during the work. In addition to these methods, microwave synthetic method with specially designed microwave synthesis PTFE container has been also applied to the successful reactions.

2012, xi + 75 pages

Key Words: Vanadium compound, Coordination Polymers, Solvothermal Synthesis, Hydrothermal Synthesis, Microwave Synthesis, 5-Aminoisophthalic acid, İminodiacetic acid, ACOMO Structure, Metal Organic Framework Compounds (MOF)

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

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

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

Tek kristal X-ışınları yapı analizi çalışmalarına ve tezime olan katkılarından dolayı Doç. Dr. Hakan DAL'a ve Doç. Dr. Musa SARI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Özlem YAKUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında, her şartta sevgi, destek ve anlayışlarıyla yanımda olan annem Zübeyde, babam Kurtuluş, kardeşlerim Meryem ve Mert KURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşim Tolga DÜZ'e bana verdiği destek, anlayış, sabır ve motivasyon gücü için minnettarım.

Ve kızım İdil Nisa DÜZ'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

Mürüvvet DÜZ

AFYONKARAHİSAR, HAZİRAN 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve GENEL BİLGİLER	1
1.1 Gözenekli Malzemeler Nelerdir?.....	1
1.2 Koordinasyon Polimeri Oluşum Prensipleri.....	3
1.3 İkincil Yapı Birimleri “Seconder Building Units” ve Köprüleyici Organik Ligantlar “Linkers”.....	10
1.3.1 AÇMO Yapılarının Sentezlerinde Sıklıkla Kullanılan Ligand Türleri Nelerdir?.....	12
1.4 AÇMO Yapıları Hazırlamak İçin Kullanılan Yöntemler	16
1.5 Bu Çalışmada Kullanılan Sentez Yöntemleri	18
1.5.1 Hidrotermal/Solvotermal Sentez	18
1.5.2 Mikrodalga Sentez	20
1.6 AÇMO Yapıların Kullanım Alanları	21
1.7 Bu Çalışmada Kullanılan Ligantlar	24
1.8 Vanadyum İçeren Kompleks Bileşikler ve Koordinasyon Polimerleri	28
1.9 Bu Çalışmanın Amacı.....	29
2. MATERYAL ve METOT	30
2.1 Kristallendirme Yöntemleri	30
2.1.1 Çözücü Buharlaştırma ile Kristallendirme	30
2.1.2 Uçucu Ligant Buharlaştırma ile Kristallendirme	30
2.1.3 Ultrasonik Banyo ile Kristallendirme	30
2.1.4 Ligandın Bir Diskinin Çözeltiye Daldırılmasıyla Kristallendirme	30
2.1.5 Soğutma ile Kristallendirme	31

2.1.6	Reaktiflerin Çözeltilerinin Yavaş Difüzyonu	31
2.1.7	Üstüne Tabakalanma ile Difüzyon	31
2.1.8	H-Tübü İçinde Difüzyon.....	31
2.1.9	Hidro/Solvotermal Reaksiyon Kaplarında Kristallendirme	32
2.2	Karakterizasyon Teknikleri.....	33
2.3	Deneysel Kısım.....	34
2.3.1	Kimyasallar ve Cihazlar.....	34
2.3.2	Sentezler	35
2.3.2.1	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğinin Sentezi.....	35
2.3.2.2	Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Olan Bileşiğinin Sentezi.....	37
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	39
3.1	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu.....	39
3.1.1	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Fiziksel Özelliklerinin Tespiti.....	39
3.1.2	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları.....	39
3.1.3	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin TGA Sonuçları.....	41
3.1.4	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları.....	43
3.1.5	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi Sonuçları.....	43
3.1.6	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Oda Sıcaklığı Manyetik Suseptibilite Ölçümü.....	44
3.1.7	Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları.....	50
3.2	Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Bileşiğin Karakterizasyonu.....	50
3.2.1	Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Fiziksel Özelliklerinin Tespiti.....	50

3.2.2 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın Infrared Spektroskopi Sonuçları.....	50
3.2.3 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın TGA Sonuçları.....	50
3.2.4 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın Oda Sıcaklığı Manyetik Suseptibilite Ölçümü	51
3.2.5 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları	53
3.2.6 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın Manganometrik Titrasyon Sonuçları.....	53
3.2.7 Tahmini Basit Formülü [VO(NH(CH ₂ COO) ₂)] Olan Bileşiğın X-Işınları Kırınım Deseni.....	53
4. SONUÇ ve ÖNERİLER	56
5. KAYNAKLAR	58
6. ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

Å	Angstrom
°C	Santigrad
G	Gram
K	Kelvin
M	Molar
mL	Mililitre
mmol	Milimol
V	Hacim
α (°), β (°), γ (°)	Açılar

2. Kısaltmalar

AÇMO	Açık Çerçevesel Metal Organik
IR	Infrared
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işınlari Kırınımı
MOF	Metal Organik Framework
CHNS analizi	Elementel Analiz
INA	İzonikotinic Asit
PTFE	Politetrafloroetilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Koordinasyon polimeri oluşumu.....	5
Şekil 1.2 Koordinasyon polimeri oluşum prensibi	7
Şekil 1.3 Uzaysal boyutlara göre gözenekli yapıların sınıflandırılması a) Noktalar (0D boşluklar, b) Kanallar (1D boşluklar), c) Tabakalar (2D Boşluklar), d) Kesişen kanallar (3D boşluklar).....	7
Şekil 1.4 Birinci, ikinci ve üçüncü nesil gözenekli koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması	8
Şekil 1.5 Düz ve zikzak zincirli 1D koordinasyon polimerlerinin modelleri.....	9
Şekil 1.6 Koordinasyon polimerlerinin şematik bileşenleri	11
Şekil 1.7 AÇMO yapılarda kendiliğinden yapılanma sentez yönteminde metal-ligant stratejisi	12
Şekil 1.8 AÇMO yapıların sentezinde kullanılmış bazı ligantlar ve bunların sınıflandırılması a) inorganik ligantlar, b) nötral ligantlar, c) anyonik ligantlar, d) katyonik ligantlar.....	15
Şekil 1.9 İki-altı koordinasyon geometrisine sahip metal merkezlerinin doğrusal köprü ligantlarla etkileşmesinden oluşabilecek ağ yapılarının şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.10 Bir boyutlu yapılara ait motifler ve bazı literatür örnekleri	19
Şekil 1.11 AÇMO yapıların sensör olarak kullanımı	23
Şekil 1.12 5-Aminoisofitalik asidin bazı koordinasyon modları	26
Şekil 1.13 İminodiasetik asidin iki koordinasyon modu.....	27
Şekil 1.14 İminodiasetik asidin koordinasyon polimerlerine örnek.....	27
Şekil 2.1 Farklı kristallendirme yöntemlerini şematik gösterimi	32

	Sayfa
Şekil 3.1 Karboksilat grubunun rezonansı ve IR üzerindeki etkisi.....	40
Şekil 3.2 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin infrared spektrumu.....	42
Şekil 3.3 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin tahmini yapısı.....	45
Şekil 3.4 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin TGA termogramı.....	46
Şekil 3.5 20-220°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu.....	47
Şekil 3.6 20-320°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu.....	48
Şekil 3.7 20-650°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu.....	49
Şekil 3.8 Tahmini basit formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bileşiğin infrared spetrumu.....	52
Şekil 3.9 Tahmini basit formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bileşiğin TGA termogramı.....	54
Şekil 3.10 Tahmini basit formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Supramoleküler kimyadaki gelişmelerin kronolojik tablosu	4
Çizelge 3.2 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.....	39
Çizelge 3.3 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	43
Çizelge 3.4 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ bileşiğinin yapı ve kristal verileri	44
Çizelge 3.5 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.....	51
Çizelge 3.6 Tahmini basit formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bileşiğin bileşiğinin elementel analiz sonuçları.....	53

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı	35

1. GİRİŞ ve GENEL BİLGİLER

1.1 Gözenekli Malzemeler Nelerdir?

İçerisinde boşluklar olan bütün malzemelere genel olarak gözenekli malzemeler denir. Gözenekli malzemelerin çeşitleri vardır. Genel olarak bunlar inorganik zeolitler, organik polimerler ve açık çerçeveli metal organik (AÇMO, metal organik framework, MOF) yapılar olarak sınıflandırılabilir. Doğal zeolitler çok farklı boyutlarda ve şekillerde mikrogözeneklere sahip hidratlı alüminosilikat mineralleridir. Bu malzemeler daha çok endüstriyel uygulamalarda şekil ve boya göre ayırma işlemlerinde kullanıldığı gibi moleküler ayırıcı/elek (molecular sieve) olarak da kullanılmaktadırlar. Zeolitleri kullanmanın en büyük avantajlarından biri temel ham bileşenlerinin dünyada en bol bulunan elementler arasında olan silisyum ve alüminyum olmasıdır. Zeolitlerin sentezi için en önemli dezavantaj ise sentetik zeolitlerin doğal olanlarına göre daha küçük gözenek boyutlarına sahip olmalarıdır (Davis and Lobo 1992, McGoff 2008).

Yararlı uygulamaları olan bu katılar gözenek boyutuna göre mikrogözenekli (küçük gözenekli), mezogözenekli (orta gözenekli) ve makrogözenekli (iri gözenekli) olarak sınıflandırılırlar (Davis 2002). Gözenek boyutu 2 nm veya daha altı olan katılar mikrogözenekli olarak bilinirler. 2 ile 50 nm arasında olan katılar mezogözenekli, 50 nm üstündekiler makrogözenekli olarak bilinirler (Inagaki *et al.* 1993, Imhof and Pine 1997). Zeolitler mikrogözenekli malzemelerin önemli bir örneğidir. Genellikle zeolitler doğal minerallerden meydana gelmektedir ancak aynı zamanda çok çeşitli sentetik zeolitler sentezlenmekte ve çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Zeolitlerin endüstriyel kullanım alanlarına en çarpıcı örnek ksilenin izomerizasyonudur. Bununla birlikte birçok katalitik parçalanma uygulamaları da mevcuttur (Cappellazzo *et al.* 1991, Degnan *et al.* 2000). Zeolitlerin iyon değiştirici olarak deterjan ve su yumuşatıcılarında kullanılması da başka bir özelliğidir (Cundy and Cox 2003). Alüminofosfatlar, çinko fosfatlar veya arsenatlar gibi zeolit benzeri özellik taşıyan çok sayıda bileşik sentezlenmiştir (Wilson *et al.* 1982, Cheetham *et al.* 1999, Yan *et al.* 2001, Rao and Natarajan 2010, Huang *et al.* 2011).

Organik polimerler kovalent bağ ile bağlı monomerlerin tekrarı ile oluşan büyük molekül kütleli moleküllerden oluşan maddelerdir. Organik polimerler, aynı zamanda doğal olanlarının da bulunmasının yanı sıra en çok kullanılan örnekleri, PVC ve naylon sentetik olarak üretilmektedir. Bu sentetik polimerleri kendi monomerlerinden inşa etmek nispeten kolaydır. Organik polimerleri kullanmanın dezavantajlarından biri de tanımlanmış bir yapıya yani belli bir kristal yapıya sahip olmamalarıdır. Bu nedenle tam olarak gözeneklerin şeklini, boyutunu ve boşluk hacmini kolayca tespit etmek mümkün değildir (Huang *et al.* 2003, Robin and Fromm 2006, McGoff 2008, Xing *et al.* 2010).

Metalle organik ligant arasındaki kuvvetli kovalent bağlara ve bunun sonucunda oluşan sağlam iskeletlere sahip olan AÇMO yapılar zeolitler ve organik polimerlerden oldukça farklıdır. AÇMO yapılar genellikle katı halde olup düzenli bir kristal yapıya sahiptirler. Böylelikle bunların kristal yapıları ve moleküllerin paketlenme biçimleri x-ışını kırınımı ile karakterize edilebilir (Yaghi and Li 1995, Lee 2008, Meek *et al.* 2011).

AÇMO yapılar metal iyonu ve organik ligantlar içerdiğinden modülerdir. AÇMO yapıların içerdiği yapısal bağlanma biçimleri, tercih edilen metal iyonunun koordinasyon geometrisine (doğrusal, üçgensel, tetrahedral, oktahedral, vb.) organik ligantların yapısına (verici atomların cinslerine ve konumlarına) ve metal iyonları ile bağlama yeteneğine sahip fonksiyonel grupların türlerine ve sayılarına göre farklılık gösterebilir. Bu modülerlik AÇMO yapıların tasarlanan bağlantıyı oluşturmasına ve yapıların çeşitliliğine izin verir. Örneğin tetrahedral koordinasyonu tercih eden Cd(II) gibi bir metal iyonu uzun elmas yapılu bir motifte oluşabilirken, Co(II) gibi oktahedral bir yapıyı tercih eden bir metal iyonu ise genellikle uzun kübik motifleri tercih eder (James 2003, Kitagawa *et al.* 2004, Robin and Fromm 2006).

AÇMO yapıları sentezlemek için kullanılacak ligantlar genellikle ticari kaynaklardan satın alınır. Ancak bu ligantların seçiminde hedeflenen mikrogözeneklerin ya da kanalın boyutuna uygun olacak ligantlar tercih edilir. Burada en önemli parametrelerden birisi de ligandın bağlanma noktasındaki fonksiyonel grupların seçimidir. Sonuç olarak katı hal AÇMO yapıların iki boyutlu olanlarında tabaka aralarındaki ve üç boyutlu olanlarında kanalları ve gözenekleri dolduran konuk moleküllerin (çoğunlukla çözücü

molekülleri) uzaklaştırılmasıyla ana iskeletin yıkılmaması, bu sağlam kovalent ağ katılarının önemini arttırmaktadır. Ayrıca bu konuk moleküller ısı veya vakum işlemleriyle kolaylıkla uzaklaştırılabilir (Yaghi *et al.* 1997, Janiak 2003, James 2003, Robin and Fromm 2006, McGoff 2008).

Supramoleküler Kimya yukarıda yapmış olduğumuz sınıflandırmayı şemsiyesi altına aldığından Supramoleküler Kimyanın gelişim süreci kronolojik olarak Çizelge 1.1’de özetlenmeye çalışılmıştır (Steed and Atwoot 2000). Ayrıca sentezlenen polimerik komplekslerin supramoleküler özelliğe sahip olması için, seçilen ligantların, H-bağı, C—H••• π ve π ••• π etkileşimleri yapabilecek özellikte olmaları da çok önemlidir (Robin and Fromm 2006, Mutlu 2009).

1.2 Koordinasyon Polimeri Oluşum Prensipleri

Koordinasyon polimeri ifadesi ilk olarak 1960 yılında ortaya çıkmış ve 1964’te ise ilk bilimsel çalışma J.C. Bailar tarafından yayınlanmıştır (Kitagawa *et al.* 2004, Fromm *et al.* 2010). Koordinasyon polimeri, AÇMO yapıları da içine alan ve metal ile ligandın koordine bağ ile birbirine bağlanarak bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) metal-ligant bileşikleridir (Janiak 2003). Boyutluluk genellikle bağlanma noktasına göre tanımlanır. Örneğin tek boyutlu motifler de metal iyonu, iki ligand molekülüne koordine olur ve metal iyonları ve organik ligantlar birbiri ardına sonsuz şekilde zincir oluştururlar. İki boyutlu bileşikler üç veya dört ligand molekülünün metal iyonlarına koordine olması ile ve başlangıç motifinin iki yönlü genişlemesi ile oluşur. Yüksek koordinasyon sayılı metal iyonları (tetrahedral veya oktahedral düğümler) ile üç boyutlu yapılar elde edilebilir (Şekil 1.1) (Fromm *et al.* 2010).

Koordinasyon polimerleri, yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerde olduğu gibi monomerik moleküllerin kovalent bağlarla yapıların tekrarlanmasıyla oluşurken, metal iyonları ile organik ligantların birleşmesi ile oluşan sonsuz sistemlerdir. Temel başlangıç birimleri koordine veya zayıf kimyasal bağlardan oluşmaktadır. Bu tür koordinasyon bileşikleri metal organik koordinasyon ağları veya AÇMO (AÇMO, metal organik framework, MOF) yapılar olarak isimlendirilmektedir. Organik polimerler çeşitli zincir uzunluklarında var olmaları sebebiyle genellikle belirli bir boyut dağılımlarına

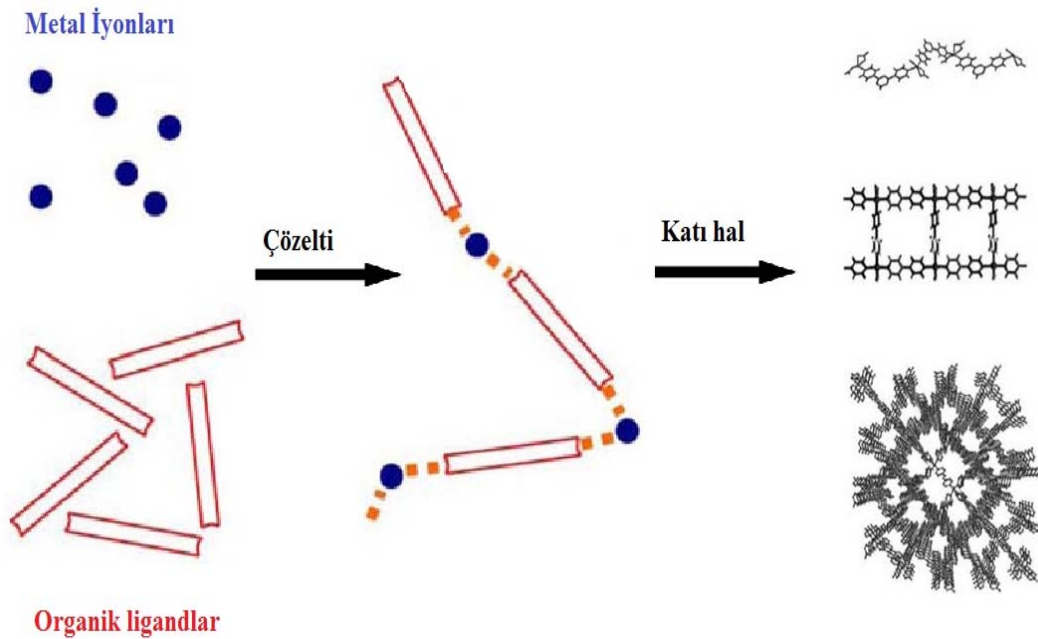
Çizelge 1.1 Supramoleküler kimyadaki gelişmelerin kronolojik tablosu

Yıl	Bilim İnsanı / Ödül	Çalışma konusu
1810	Sir Humphrey Davy	Klor hidratın (klatratların) keşfi
1823	Michael Faraday	Klor hidratın formülü
1841	C. Schafhautl	Grafitte enterkalasyon (intercalates) çalışması
1849	F. Wöhlei	β -quinol H ₂ S klatrat
1891	Vilhers and Hebd	Siklodekstrinin inclusion bileşikleri
1893	Alfred Werner	Koordinasyon kimyası
1894	Emil Fischer	Kilit anahtar kavramı
1906	Paul Ehrlich	Reseptör kavramına giriş
1937	K.L Wolf	Doymuş türlerin koordinasyondan kaynaklanan organize türleri tanımlamak için Übermolekül konusunun ortaya çıkması (Örneğin; asetik asit dimeri)
1939	Linus Pauling	Hidrojen bağlarını kapsayarak çığır açan kitap " The Nature of the Chemical Bond "
1940	M. F. Bengen	Üre kanalları " inclusion " bileşikleri
1948	H. M. Powell	Küçük molekül veya atomları hapseden β -quinol klatrat bileşiklerinin x-ray kristal yapıları
1949	Brown and Farthing	[2-2] parasiklofan'ın sentezi
1953	Watson and Crick	DNA'nın kristal yapısı
1956	D. Crowfoot Hodgkin	Vitamin B ₁₂ 'nin x-ray kristal yapısı
1959	Donald Cram	(NC) ₂ C=C(CN) ₂ ile siklofanın yük transfer kompleksleri sentez teşebbüsleri
1961	N.F. Curtis	Aseton ve etilendiaminden elde edilen ilk makrosiklik schiff bazı sentezi
1964	Busch and Jäger	Makrosiklik shift bazları
1967	Charles Pedersen	Taç eterler
1968	Park and Simmonds	Anyonik katapinand yapılar
1969	Jean-Marie Lehn	İlk kriptantların sentezi
1969	Jerry Atwood	Alkil alümina tuzlarından elde edilen sıvı klatratlar
1978	Jean-Marie Lehn	"Supramoleküler kimya" supramoleküllerin oluşumu ve bunların oluşumundaki moleküllerarası etkileşimler
1979	Gokel and Okahara	Konak bir alt sınıfı olarak " lariat ethers "nin keşfi
1981	Vögtle and Weber	Supramoleküllerin sınıflandırılması
1987	Nobel Kimya Ödülü	Supramoleküler kimyadaki çalışmalarını nedeniyle Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve CharlesJ. Pedersen'e verilmesi
1990	D. A. Tornaba. G. R. Newkome ve F. Diederich	Dendrimerler
1991	J. F. Stoddart ve F. Vögtle	Knots, catenanes and rotaxanes
1995	M. Fujita and P. J. Stang	Koordinasyon kafesleri
1996	Nobel Kimya Ödülü	Fullerenler kimyası üzerine çalışmalarını nedeniyle Kroto, Smalley ve Curl'e verilmesi
1996	J. Rebek, J. L. Atwood, L. J. Barbour ve L. MacGillivray	Hidrojen bağlı nanokapsüllerin keşfi
1998	D. Braga and G. R. Desiraju	Modern kristal mühendisliği
1998	O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, G. Ferey, S. Kitagawa ve diğerleri	Metal organik koordinasyon polimerlerinin kristal mühendisliği
2002	Supramolecular Chemistry & Self-Assembly	Science dergisinde özel baskı

sahiptirler. Katı hal ile karakterize edilen AÇMO yapılar ise bir, iki ve üç boyutlu sonsuz ağ yapılarından oluşmaktadır (Fromm *et al.* 2010).

AÇMO yapılar aynı zamanda koordinasyon polimerlerinin açık çerçeveli olanlarıdır. Her koordinasyon polimerinin gözenekli olması beklenemez. Seçilen ligandın metal merkezleriyle etkileşiminin nasıl olacağını kontrol etmek bugünkü şartlarda mümkün değildir. Kısacası elimizde organik sentezlerdeki gibi güçlü reaksiyon mekanizmalarını kontrol eden argümanlar yoktur (Cevik 2001). Ayrıca reaksiyon süresince kristal oluşumu esnasında birden fazla çekirdeklenme oluşursa x-ışınları ile karakterize edilemeyen küçük kristaller elde edilebilmektedir. AÇMO yapıları x-ışınları ile karakterize edebilmek için yeterli büyüklükte tek kristal elde etmek gerekmektedir (Lee 2008). Bu sebeptendir ki molekül mühendisleri Şekil 1.1 ve 1.2’te ifade edildiği gibi tasarımları kullanır. İleriki kısımlarda kısaca açıklanacak olan bazı sentez metotlarını bu tasarımları gerçekleştirmek için kullanılır (Wang *et al.* 2011, Siddiqi *et al.* 2011, Haque and Jung 2011).

Koordinasyon polimerinin sentez ve tasarımlarında iki ana unsur dikkat çekmektedir. Bunlar ikincil yapı birimleri “seconder building units” ve köprüleyici organik ligantlardır “linkers” (Telli 2010). Bu konu 1.3 kısmında detaylı bir biçimde anlatılacaktır. Arzu edilen



Şekil 1.1 Koordinasyon polimeri oluşumu (Wang *et al.* 2011)

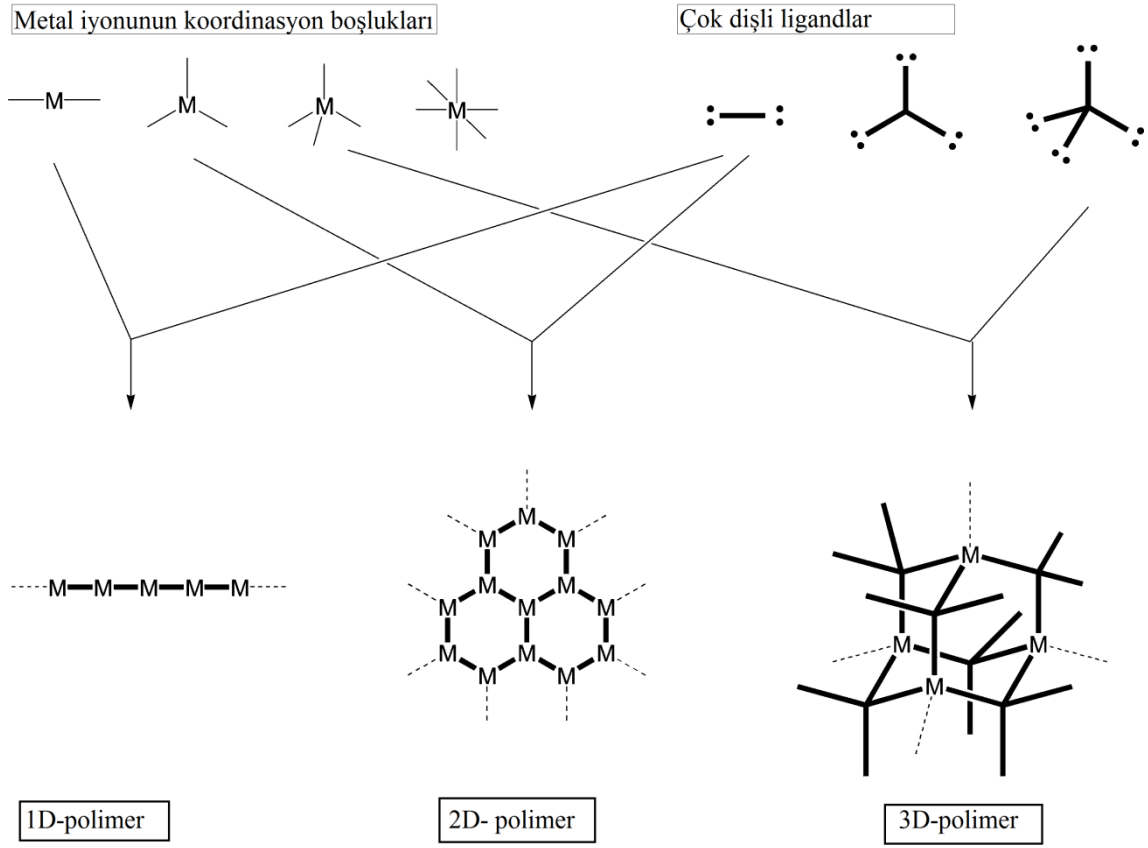
kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip koordinasyon polimerleri/AÇMO yapıları tasarlamak ve sentezlemek, ligantların kimyasal özelliklerinin yanı sıra yapısına ve bağlanan metallerin kimyasal özelliklerine bağlıdır (James 2003). Çok çeşitli topolojik özelliklere sahip AÇMO yapıların ortaya çıkmasında moleküler yapı taşları ve metallerin koordinasyon kabiliyetleri tasarımda dikkat çekmektedir. Koordinasyon polimerleri, kullanılan metal atomuna ve liganda bağlı olarak 1D, 2D ve/veya 3D yapılar sentezlenebilmektedir (Şekil 1.2) (James 2003, Eddaoudi *et al.* 2002, Kitagawa *et al.* 2004, Perez *et al.* 2004, Robin and Fromm. 2006).

Koordinasyon polimeri oluşumunu tasarlarken aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır.

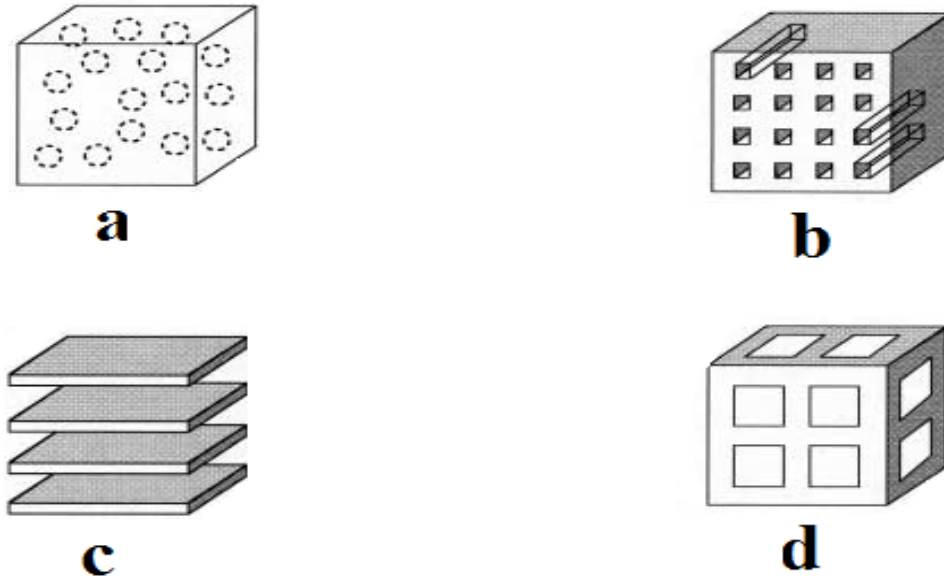
- 1) İçerisinde boşluk olan bileşikler sentezlemek neredeyse mümkün değildir. Çünkü doğa vakum oluşturmayı tercih etmez. Diğer bir deyişle gözenekler her zaman bir çeşit konuk veya kalıp molekül(ler) (templates) tarafından işgal edilir. Bu nedenle uçucu veya kolay yer değiştirebilen uygun boyuttaki konuk moleküllerin seçimi çok önemlidir.
- 2) Büyük köprüleyici organik ligantlar, göreceli olarak büyük mikrogözenekli yapıların elde edilmesinde kullanılır. Ancak bu tür ligantlar sıklıkla birbirine geçmeye (interpenetration) sebep olabilir. Bu tür durumlar zaman zaman kristal mühendisliğinde üstesinden gelinmesi gereken önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır.
- 3) Bir alternatif strateji, içerisinde boşluklar bulunan ağ yapıları teorik olarak tasarlamak ve uygun ligant ile metal kaynaklarını etkileştirmektir.

Uzaysal boyutlara dayanılarak gözenekli yapılar Şekil 1.3’de gösterildiği gibi dört çeşittir. Sıfır boyutlu boşluklar (0D) nokta şeklindedir ve tamamen moleküler duvarlarla çevrilidir. Bu nokta şeklindeki boşluklar belirli konuk molekülleri izole edilebilir veya katı içerisinde dağılmış şekilde bulunabilirler. Bir boyutlu yapılar (1D) kanallar, iki boyutlu yapılar tabakalar ve üç boyutlu yapılar ise kesişen kanallar şeklinde bir topoloji gösterirler. Bu boşluklar sıklıkla konuk molekülleri barındırılmasına ya da yer değiştirmesine yarar (Kitagawa *et al.* 2004).

1998 yılında gözenekli koordinasyon polimerleri birinci (1st generation), ikinci (2nd generation) ve üçüncü (3rd generation) nesil koordinasyon polimerleri şeklinde üç kategoriye ayrılarak sınıflandırılması önerilmiştir. Şekil 1.4’te bu gözenekli yapılar şe-

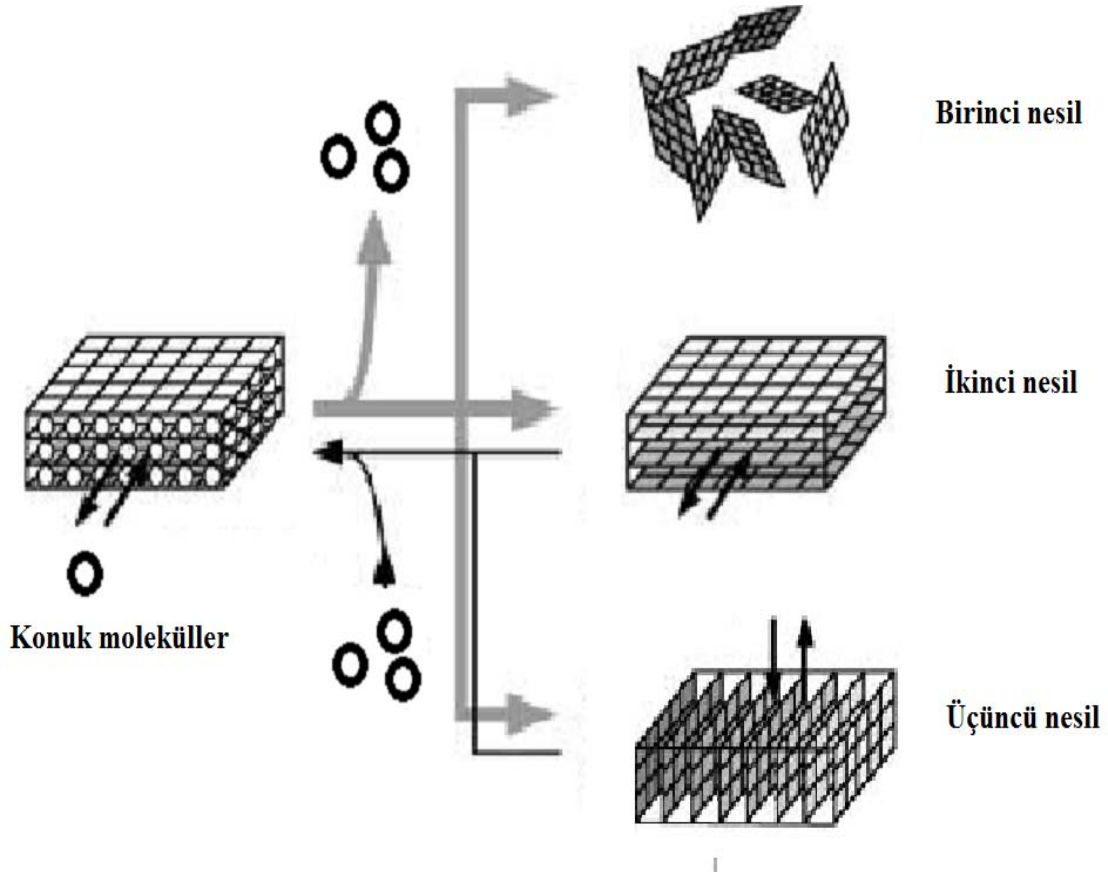


Şekil 1.2 Koordinasyon polimeri oluşum prensibi (James 2003)



Şekil 1.3 Uzaysal boyutlara göre gözenekli yapıların sınıflandırılması **a)** Noktalar (0D boşluklar), **b)** Kanallar (1D boşluklar), **c)** Tabakalar (2D Boşluklar), **d)** Kesişen kanallar (3D boşluklar) (Kitagawa *et al.* 2004)

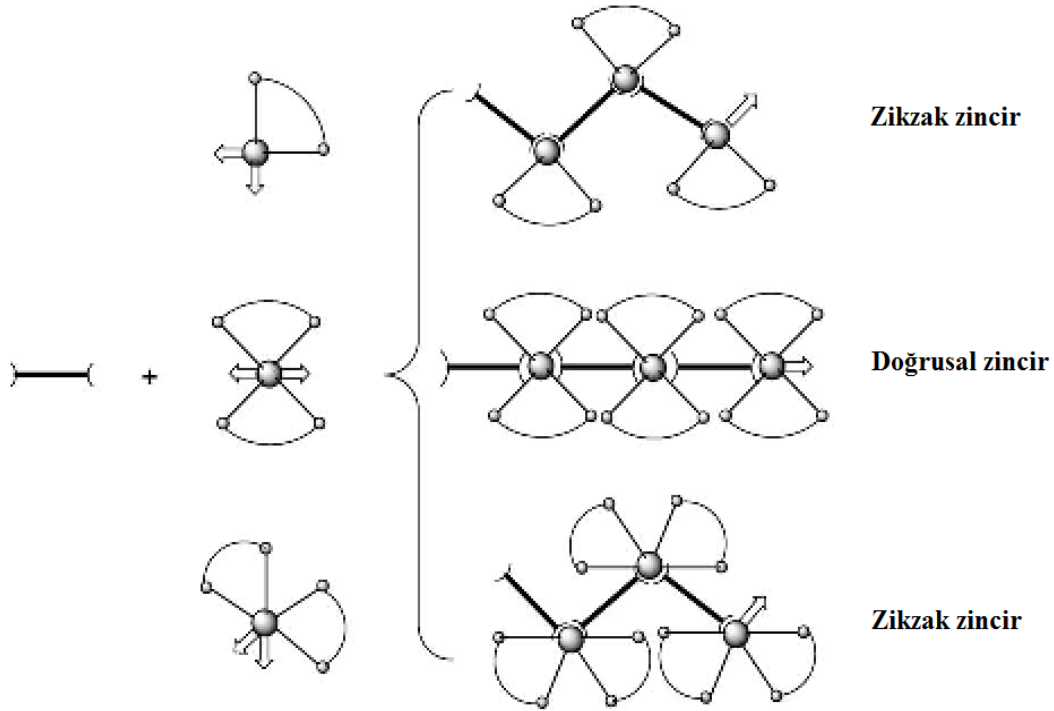
matize edilmiştir (Kitagawa and Kondo 1998). Birinci nesil koordinasyon bileşikleri mikrogözenekli ağ yapılara sahiptir. Bu yapılar sadece konuk molekülleri ile sürekli dir. Onlar yapıyı terk ettiğinde geri dönüşümü olmayacak şekilde ağ yapı çökmektedir. İkinci nesil koordinasyon bileşikler sağlam ve kararl ıdır. Ağ yapısında konuk moleküller olmaksızın yapı kalıcı gözeneklilik göstermektedirler. Üçüncü nesil koordinasyon bileşikler esnek ve hareketli ağ yapısına sahiptirler. Işık, elektrik alanı ve konuk moleküllerin bir başka moleküllerle yer değiştirmesi gibi dış uyarılara cevap verebilen ağ yapılarıdır. Ayrıca bu yapılarıdaki kanallar veya gözenekler tersinir olarak değişime uğrayabilir. Kovalent bağlarla oluşmuş birçok gözenekli inorganik malzemelerin çoğunluğu ikinci nesil koordinasyon bileşikleri olarak sınıflandırılır. Diğer taraftan gözenekli koordinasyon polimerleri sadece sert yapılı ikinci nesil koordinasyon bileşiklerini değil aynı zamanda esnek ve hareketli üçüncü nesil koordinasyon bileşikleri de olabilirler (Kitagawa *et al.* 2004).



Şekil 1.4 Birinci, ikinci ve üçüncü nesil gözenekli koordinasyon polimerlerinin sınıflandırılması (Kitagawa and Kondo 1998)

Basit inorganik bileşikler ile koordinasyon polimerleri karşılaştırıldığında, koordinasyon polimerleri işlenebilirlik, esneklik, yapısal çeşitlilik ve geometrik açıdan kontrolü mümkün olduğundan umut vaat eden uygulama alanları yaratmaktadırlar. 1D düz zincirli veya zikzak zincirli (Şekil 1.5), 2D ağ ve 3D açık metal-organik yapılar gibi ilginç yapılara sahip çok sayıda koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Zhu *et al.* 2004, Du and Zhao 2004, Holman *et al.* 2005, Robin and Fromm. 2006, İlker 2010, Cevik *et al.* 2007, Colak *et al.* 2011, 2012).

Yapının boyutu ve iskelet yapısı malzemenin potansiyel uygulama alanlarını sık sık belirler ve/veya sınırlar. Örneğin 3-boyutlu AÇMO yapılar moleküler depolama/taşıma/ayırma işlemleri için; 2-boyutlu AÇMO yapıları olası katalitik aktiviteleri için; 1, 2 ve 3 boyutlu AÇMO yapıları manyetik veya optik özellikleri açısından uygulama alanları bulabilirler (Fujita *et al.* 1994, Clegg *et al.* 1994, Yaghi *et al.* 1997, 1998, Janiak *et al.* 1999, Yang *et al.* 2001, Eddaoudi *et al.* 2002, Kitaura *et al.* 2002, Ciurtin *et al.* 2002, 2003, James 2003, Kitagawa *et al.* 2004, Janiak 2006, Robin and Fromm 2006, Wang *et al.* 2006, Wu *et al.* 2009).



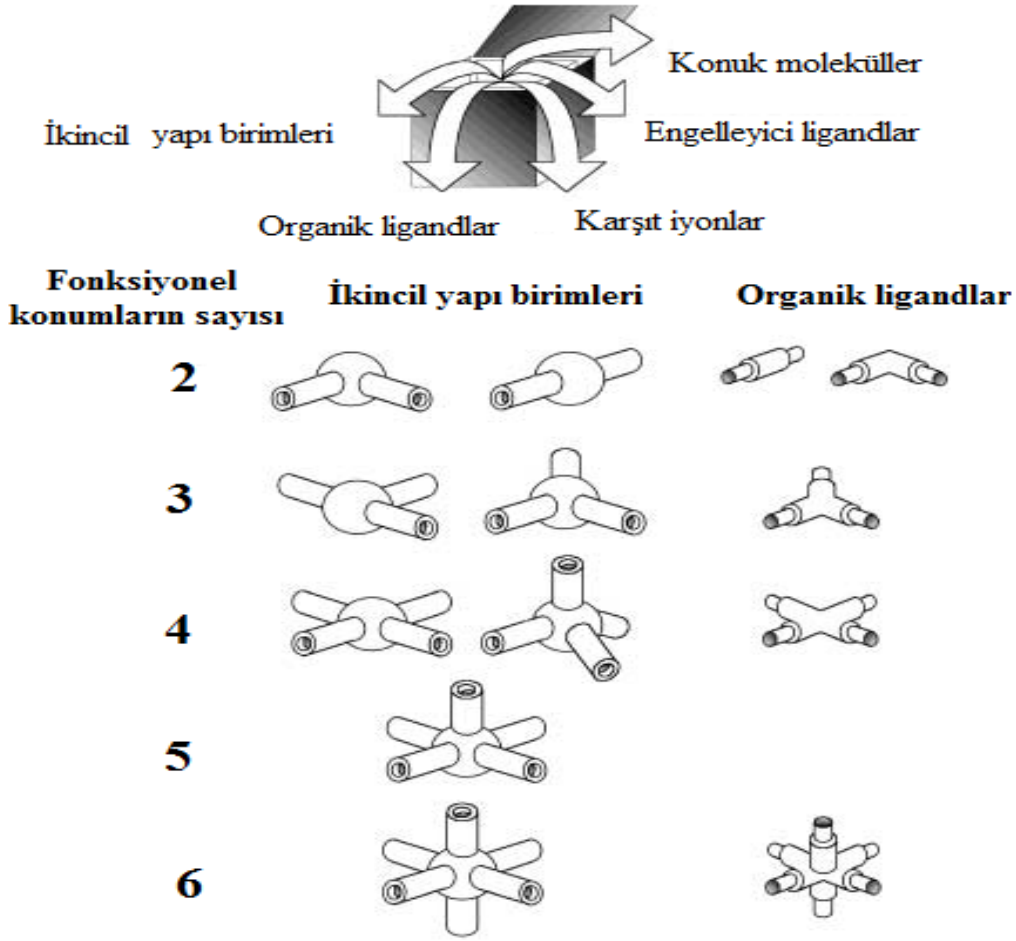
Şekil 1.5 Düz ve zikzak zincirli 1D koordinasyon polimerlerinin modelleri (İlker 2010)

1.3 İkincil Yapı Birimleri “Seconder Building Units” ve Köprüleyici Organik Ligantlar “Linkers”

Koordinasyon polimerleri, ikincil yapı birimleri (seconder building units, connectors) ve köprüleyici organik ligantlar (linkers) olmak üzere iki önemli ana bileşenden oluşur (Şekil 1.6). İkincil yapı birimleri moleküler/iyonik kompleksler olabildiği gibi birincil yapı birimlerinin bir araya gelmesinden oluşan kümeler de (clusters) olabilirler. Köprü görevi gören organik ligantlar ikincil yapı birimlerini birbirlerine bağlayarak gözenek oluşumunu sağlarlar (Eddaoudi *et al.* 2001, Telli 2010, Liu *et al.* 2010, Liu *et al.* 2011). Bunlar koordinasyon polimerinin temel çerçevesini inşa eden başlangıç ürünleri olarak tanımlanır. Ayrıca Şekil 1.6’da gösterilen diğer yardımcı bileşenler engelleyici ligantlar, karşıt iyonlar, konuk moleküller ve kalıp moleküller (templates) koordinasyon polimerinin yapısında yer alabilirler (Robin and Fromm. 2006).

Koordinasyon sayıları ile bağlanma noktalarının yönelimleri, (koordinasyon geometrisi) ikincil yapı birimlerinin ve köprüleyici organik ligantların önemli özellikleridir. Metalin bağlanma noktalarına göre ligantlar birden fazla farklı şekilde metale bağlanabilirler. Bu strateji Şekil 1.7’de bazı mümkün bağlanma modelleri gösterilerek sunulmuştur (Lee 2008).

Geçiş metal iyonları koordinasyon polimeri inşasında çok yönlü ikincil yapı birimi olarak yerlerini almaktadırlar. Metalin cinsine ve yükseltgenme basamağına bağlı olarak yapıların koordinasyon sayısı ikiden yediye kadar çeşitli geometrilerde olabilmektedir. Bu geometriler Şekil 1.6’da gösterildiği gibi doğrusal, T veya Y şeklinde, düzgün dörtyüzlü, kare düzlem, kare piramit, üçgen çift piramit, düzgün sekizyüzlü ve beşgen çift piramit ve de bunların bozulmuş geometrilerinde bulunabilirler. Örnek verecek olursak Ag(I) ve Cu(I) gibi d^{10} konfigürasyonundaki iyonlar, reaksiyon koşulları ile çözücü, karşıt iyon ve ligant türlerinin değiştirilmesiyle çok çeşitli koordinasyon sayılarına ve geometrilerine sahip olabilirler. Yüksek koordinasyon sayıları (7-10), lantanit grubundaki metallerin koordinasyon bileşiklerinde sıklıkla gözlenmektedir. Yalnız metal atomu yerine metal komplekslerinden oluşan ikincil yapı birimleri bağ açısını ketmede avantaj sağlamakta ve koordinasyon sayılarını sınırlama/belirlemede ve



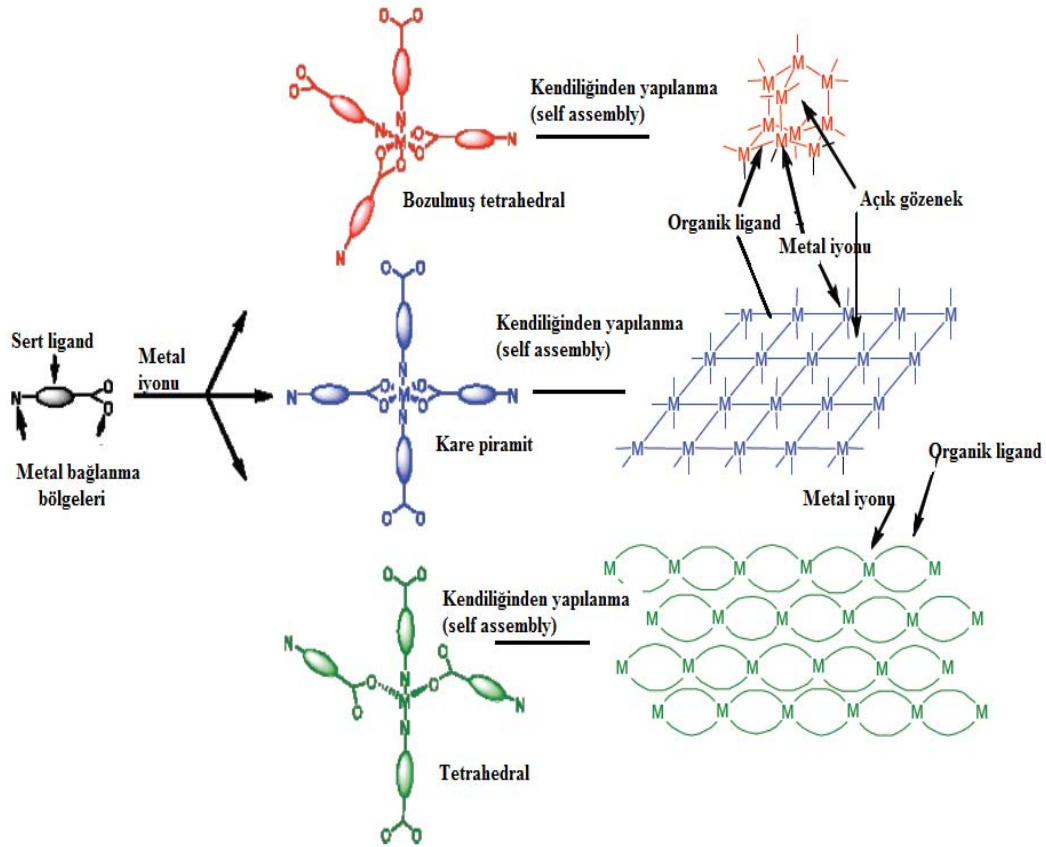
Şekil 1.6 Koordinasyon polimerlerinin şematik bileşenleri (Kitagawa *et al.* 2004)

yapıyı yönlendirmede etkin rol alabilmektedir (Kitagawa *et al.* 2004, Eddaoudi. *et al.* 2002). Sert yapılı ligantlar sentez süresince yapının topolojisini kontrol edebilirler (Janiak 2003, James 2003).

Bütün ligantlar içerisinde köprü veya uç ligant olarak halojenler hem çok küçük hem de en basit olanlarıdır (Bertania *et al.* 2010). 1D, 2D ve 3D yapıların oluşumunda bazen hidrojen bağları da etkin rol alabilir. Ancak bu tür yapıların iskelet yapıları diğerlerine göre daha zayıf olabilir (MacDonald *et al.* 2000). Özet olarak her yapının 1D, 2D veya 3D'lu olması beklenemez. Ortamdaki bazı ligant veya iyonlar koordinasyon geometrisinde genişlemeyi önleyici karakterde olabilir veya termodinamik sebeplerden veya kristallenme zorluğundan dolayı yapı kendiliğinden genişlemeyi tercih etmeyebilir (Kitagawa *et al.* 2004).

1.3.1 AÇMO Yapılarının Sentezlerinde Sıklıkla Kullanılan Ligant Türler Nelerdir?

Metal koordinasyonu ve organik ligandın özellikleri ağ yapının geometrisini tahmin etmede önemli bir rol oynamaktadır. Bu sebeple seçilen ligantların özellikle köprü uzunluklarını ve/veya fonksiyonel gruplarını değiştirilerek yeni topolojilere sahip AÇMO yapılar tasarlanabilir (Rowse and Yaghi 2004). AÇMO yapıların fiziksel özellikleri organik ligantlara bağlıdır. Bu nedenle ligant seçimi önemlidir. Bir ağ yapısı sentezlemek için ligant seçimi sırasında ligandın uzunluğu, esnekliği ve bağlanma yerlerinin sayısı önemlidir (Janiak 2003). Köprü ligantlarında görülen en önemli sorun ligantların esnekliğidir. Bir ligandın birden fazla konformasyona sahip olması beklenmedik/öngörülmeven yapıların oluşmasına yol açabilir. Bu durum sadece tasarlanan ürüne ulaşmak açısından sorun teşkil eder. Bununla beraber yapıları öngörülmeven yeni ağ yapılarının oluşması ise çok önemli kazançtır. Ayrıca bu durum seçilen sistemin zenginliği olarak düşünülmelidir (Li *et al.* 2011).



Şekil 1.7 AÇMO yapılarında kendiliğinden yapılanma sentez yönteminde metal-ligant stratejisi (Lee 2008).

Yukarıda bahsedilen sorunun üstesinden gelmek için 4,4- bipyridin gibi sert yapıdaki ligantlarda eşleşmemiş elektronların serbest dönmesi kısıtladığından sıklıkla tercih edilen ligantlardan bir tanesidir (James 2003). Azot ve oksijen verici atomlarını içeren çok dişli ligantlar AÇMO yapıların sentezinde çok fazla kullanılmıştır ve kullanılmaya da devam edecektir (Li *et al.* 2006).

Karboksilato ligantları ile metal merkezleri arasındaki bağların kendine özgü özellikleri (elektrostatik etkiler nedeniyle çerçeve yapının enerjisinin oldukça büyük olması ve metal karboksilat şelatlanmasıyla sert kümeler oluşturabilmeleri) ağ yapılarındaki çeşitliliği ve kararlılığını ortaya çıkarır. Azot verici fonksiyonel gruplara sahip ligantlarla metal merkezleri arasındaki bağların kendine özgü özellikleri (AÇMO yapıları katyonik kılan azot verici ligantlar çoğunlukla nötral olması ve ligantların zengin yapısal özellikleri ve çeşitli fonksiyonel gruplar içerebilmeleri) ağ yapılarındaki çeşitliliği ve kararlılığını ortaya çıkarır (RowSELL and Yaghi 2004). Bu yapılardaki temel eksiklik bazen düşük termal kararlılığa sahip verici azot atomlarıyla oluşan çerçeve yapılarındaki metal-azot bağlarının kuvvetinin zayıf olmasıdır (Sun *et al.* 2007).

Bu alandaki araştırmacılar çok geniş bir yelpazede uzun köprü/doğrusal bağlantı/yapısal sertlik özelliklerine sahip ligantlar kullanarak hedefledikleri büyüklükte mikrogözenek içeren AÇMO yapılar sentezlemeyi başarmışlardır. Bu çalışmalarda kullanılan bazı ligantlar Şekil 1.8. (Kitagawa *et al.* 2004, Wu *et al.* 1998, Cevik 2001, Cevik *et al.* 2007). Sentez çalışmalarında reaksiyonlara etki eden en önemli faktörler arasında ligant konsantrasyonu, anyon tipi, çözünürlük, çözücü polaritesi ve sıcaklık bulunmaktadır (RowSELL and Yaghi 2004, Khan *et al.* 2000).

Literatürde en çok kullanılan nötral ligantlar pirazin ve 4,4-bipyridindir. Anyonik ligantların metal iyonlarıyla çok sayıda nötral veya iyonik AÇMO yapıları oluşturduğu yine literatürde görülmektedir. Katyonik organik ligantların metal iyonlarına bağlanmak istememeleri nedeniyle koordinasyon polimeri örnekleri oldukça nadir görülür. Farklı metal kaynakları aynı tip lineer köprü ligant ile farklı AÇMO yapılar oluşturabilirler. Dikkat edilirse Şekil 1.8'da gösterilen ligantların bir çoğu ticari kaynaklardan kolayca temin edilebilen kimyasallar olmasına karşılık, bunların arasında araştırma

laboratuvarlarında hazırlanmış ligantlar da bulunmaktadır. Bu sebeple bu alanda çalışan sentezci anorganikçilerin organik ligant hazırlamaya da zaman ayırması gerekebilmektedir (Champness and Schröder 1998, Kitagawa *et al.* 2004).

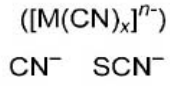
Şekil 1.9’da iki–altı koordinasyon geometrisine sahip metal merkezlerinin doğrusal köprü ligantlarla etkileşmesinden oluşabilecek ağ yapılarının şematik gösterimi bulunmaktadır. Bu gösterim anorganik sentezcilerin molekülleri nasıl inşa ettiklerini ve tasarladıklarını ifade etmektedir. Örneğin burada 1D doğrusal zincir yapı, 2 koordinasyonlu bir metalin doğrusal bir ligantla veya tek atomlu bir iyonla etkileşmesinden elde edilebilir. Ag(I) ve Cu(I) bu tür zincir yapıları kolaylıkla oluşturur (Akhbari and Zhu 2008). Ayrıca Şekil 1.10’de de bir boyutlu yapıların oluşturabileceği motifler ile bu motiflerden bazılarının literatürdeki örnekleri verilmiştir (Robin and Fromm 2006).

Kare-ızgara yapılar elde etmek için kare düzlem koordinasyon geometrisine sahip metalin doğrusal iki foksiyonel gruplu ligantlarla 1:2 oranında etkileşmesi gerekmektedir (Gao *et al.* 2004). Elmas ağ örgüsü oluşturmak için düzgün dört yüzlü koordinasyon geometrisine sahip metalin doğrusal iki foksiyonel gruplu ligantlarla 1:2 oranında etkileşmesi gerekmektedir (Tao *et al.* 2000). Kübik boşluk içeren AÇMO yapı hazırlamak için oktahedral koordinasyon geometrisine sahip metalin doğrusal iki foksiyonel gruplu ligantlarla 1:3 oranında etkileşmesi gerekmektedir (Chen *et al.* 2008). Ayrıca bu tür yapılar çok çekirdekli metal kümeleri (polynuclear clusters) ve simetrik karboksilat grupları içeren ligantların oluşturduğu ikincil yapı birimlerinin (second building units, SBUs) kopolimerizasyonundan elde edilebilir.

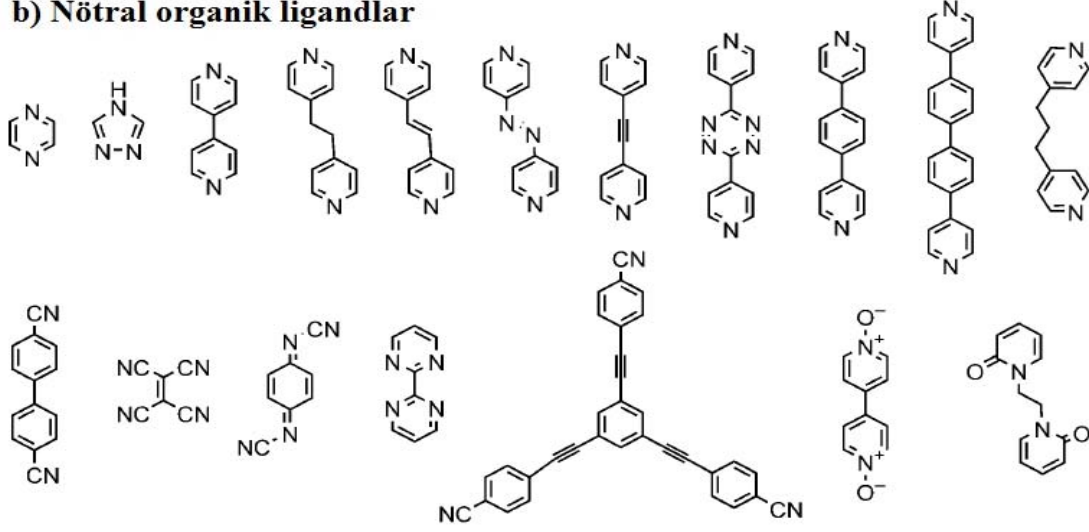
İkincil yapı birimlerinin kendilerine özgü koordinasyon sayısı ve geometrileri çok çeşitli AÇMO yapıların oluşumuna sebep olmuştur. Bu arada bu ikincil yapı birimlerinin kendine özel reaksiyon şartlarında *in situ* olarak oluştuğunu tasarım yaparken dikkate almamız gerekmektedir. Oldukça kararlı olan ikincil yapı birimlerinden oluşan AÇMO yapılarında oldukça sert ve kararlı olması beklenen bir durumdur. Bu tür yapılar nötral olabileceği gibi ana iskelet iyonik ise gözeneklerde karşıt iyonlar içerebilir (James 2003, Khlobystov 2001).

a) İnorganik ligandlar
Halojenler (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)

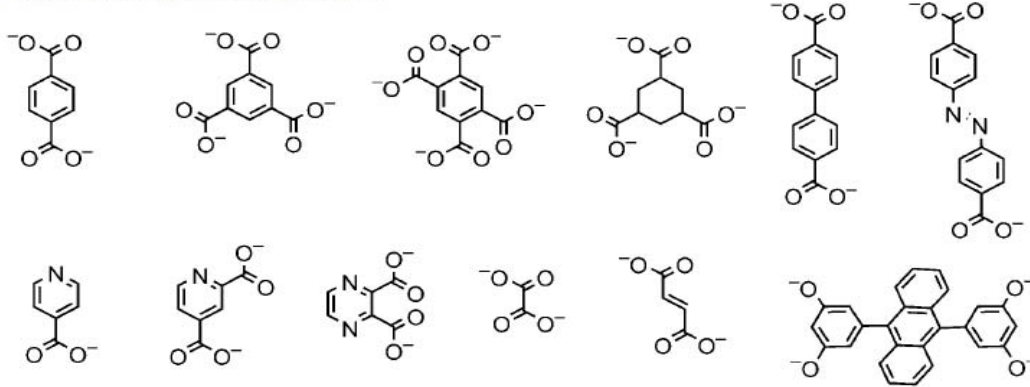
Siyanometaller



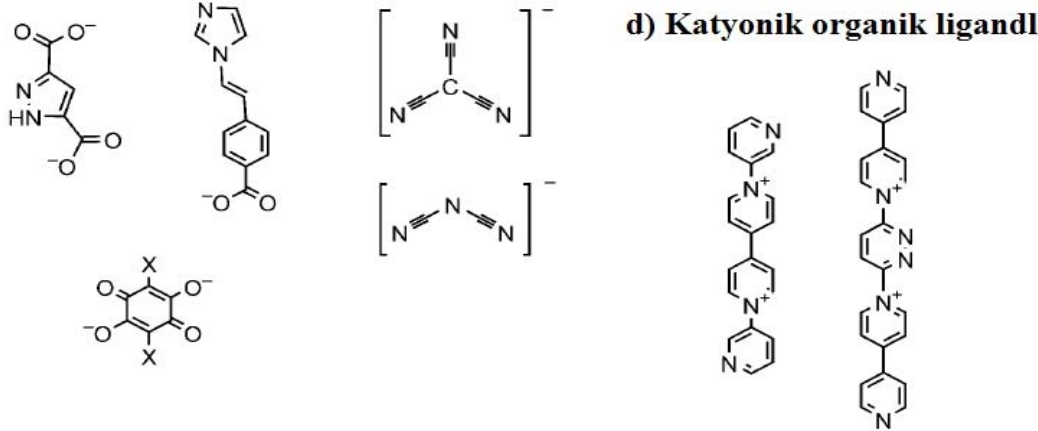
b) Nötröl organik ligandlar



c) Anyonik organik ligandlar



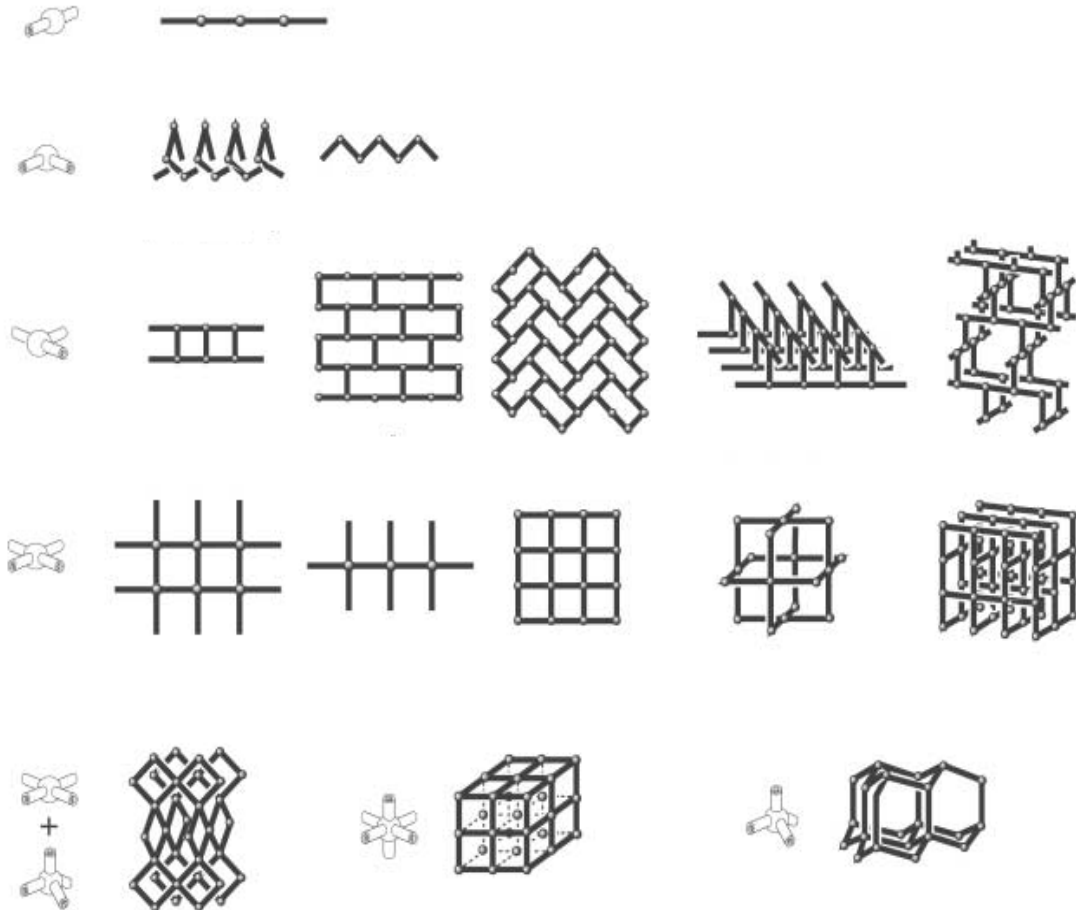
d) Katyonik organik ligandlar



Şekil 1.8 AÇMO yapıların sentezinde kullanılmış bazı ligantlar ve bunların sınıflandırılması a) inorganik ligantlar, b) nötröl ligantlar, c) anyonik ligantlar, d) katyonik ligantlar (Kitagawa *et al.* 2004)

1.4 AÇMO Yapıları Hazırlamak İçin Kullanılan Yöntemler

AÇMO yapıları sentezlemek için sıklıkla kullanıldığı bilinen dört yöntem vardır. Bu yöntemlerden birisi, metal iyonu ile organik ligandın sulu veya organik çözücü içerisinde reaksiyona girmesine izin veren oda sıcaklığı sentezidir. Birçok AÇMO yapı bu basit yaklaşım kullanılarak elde edilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleşen bu basit yöntemde metal kaynağı su içerisinde ve ligandın da genellikle su veya organik çözücü içerisinde çözülmüş olması gerekmektedir. Bu iki çözeltinin karıştırılması ile her iki bileşenin (metal ve ligant) oda sıcaklığında reaksiyona girmesine izin verilmiş olur. Bu karışımdan oluşan yeni çözeltinin kristal oluşana kadar bir kenarda bırakılması gerekmektedir. Bu yöntem diğerlerine göre daha basit olması sebebiyle daha sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (McGoff 2008).



Şekil 1.9 İki–altı koordinasyon geometrisine sahip metal merkezlerinin doğrusal köprü ligantlarla etkileşmesinden oluşabilecek ağ yapılarının şematik gösterimi (Kitagawa *et al.* 2004)

Oda sıcaklığı sentezlerinin birincil dezavantajı AÇMO yapılarının düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Bu nedenledir ki kristal oluşması yerine çözünmeyen çökelekler oluşarak çökmeye sebep olmaktadır. Diğer genel problem ise metal tuzunun ve organik ligandın çözelti sisteminde aynı anda çözünmemelerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, metal tuzları genellikle organik ligantların çözünmediği sulu çözücülerde çözünür. Sonuç olarak da reaksiyon bu şartlarda gerçekleşmez. Oda sıcaklığında yapılan sentezlerde elde edilen gözenekli kristal katılar genellikle önemli miktarda su/çözücü içerir veya çözelti içerisinde AÇMO yapıların oluşumu esnasında gözenek ve kanallarda sulu çözelti karışımları sıkışabilmektedir (Beatty 2003).

AÇMO yapıları sentezlemek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden bir diğeri de Hidrotermal/solvotermal sentez yöntemidir. Bu sentez yöntemi bu çalışmada yoğun bir biçimde kullanıldığı için 1.5 kısımda detaylı bir biçimde anlatılacaktır.

CrystEngComm isimli dergide yayınlanan bir makelede hidrotermal yöntemle elde edilen mikrogözenekli [CU(INA)₂] (INA = isonicotinic acid, izonikotinic asit) AÇMO yapısına sahip bileşiğin nicel miktarda katı hal öğütme sentez yöntemiyle de (solid state grinding- ball mill grinding) elde edilebildiğini ortaya konulmuştur. Bu yöntemle elde edilen ürünün XRD (X-ray Powder Diffraction) deseni hidrotermal yöntemle elde edilen kristalin XRD deseni ile karşılaştırılarak oluşan ürünün aynı ürün olduğu teyit edilmekte ve reaksiyon doğrulanmaktadır. Katı hal öğütme sentez yönteminin diğer bir avantajı reaksiyonun çözücüsüz gerçekleşmesidir. Böylece çözünürlük ve çevre kirliliği sorunları ortadan kalkar ve bu teknik, yeşil kimya (Green Chemistry) tekniği olarak düşünülebilir. Giderek artan çevre bilincine sahip dünyamızda bu tip kimyasal uygulamalar daha çok aranmakta ve ilgi görmektedir. Bu katı hal öğütme sentez yöntemini kullanmanın diğer avantajı ise reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştiğinden ligantların bozunarak başka ligant(lara) ya da istenmeyen başka kimyasal türlere dönüşmesi sorunlarını da ortadan kaldırmasıdır (Trask *et al.* 2005, McGoff 2008, İçli *et al.* 2009).

Diğer bir sentez yöntemi ise mikrodalga sentez yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal sentezlerde ilk denemesi 1986 yılında Robert Gedye, George Majetich ve Raymond

Giudere tarafından yapılmıştır. Geleneksel ısıtma yöntemleri yerine mikrodalga ısıtma yöntemini kullanarak reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmıştır. Mikrodalga sentez yöntemi de çalışmamızda kullanıldığı için bölüm 1.5'de daha detaylı anlatılacaktır (Larhed and Hallberg 2001, Meriç 2006, Terova 2008, Efil 2010).

1.5 Bu Çalışmada Kullanılan Sentez Yöntemleri

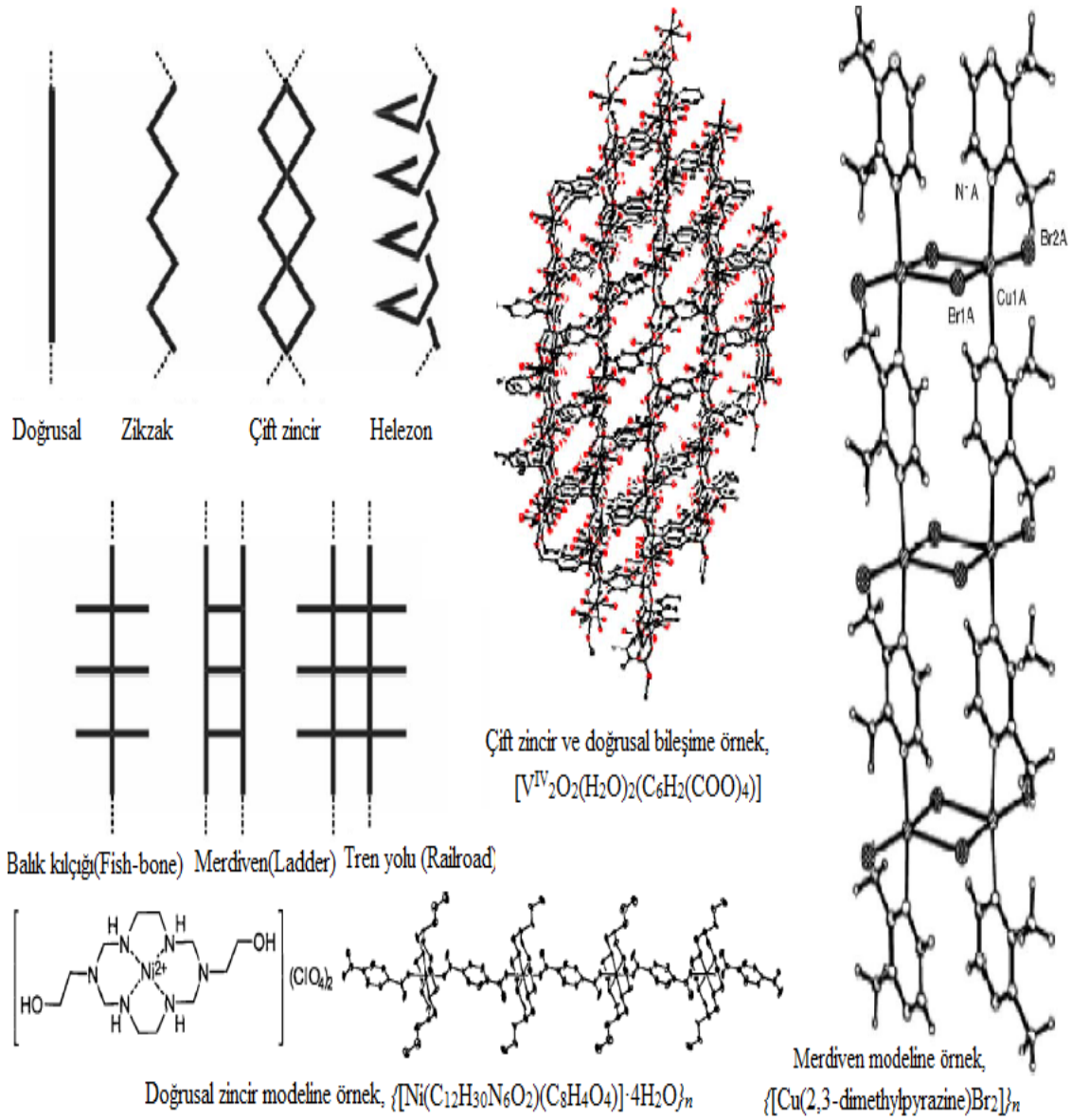
1.5.1 Hidrotermal/Solvotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyonların çözücünün kaynama noktasının üzerinde gerçekleşmesi prensibine dayanmaktadır. Böylelikle çözünürlüğü düşük, metal kaynağı olan bileşiklerin ve/veya ligantların çözünürlüklerinin artırılması sağlanmış olmaktadır. Literatürdeki AÇMO yapıların birçoğu genellikle teflon kapların basınca dayanıklı çelik kapların içerisine konularak gerçekleşen hidrotermal/solvotermal yöntemlerle sentezlendiğini göstermektedir (Cabarracq *et al.* 2004, Cevik *et al.* 2007).

Bu metodun en önemli unsurları reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve ligant ile metal konsantrasyonlarının belirlenmesidir. Bu arada hidrotermal reaksiyonların süreleri genellikle saat cinsinden ifade edilir. Örneğin 48, 60, 72, 96, 120 saat gibi süreler sıklıkla görülmektedir. Böylelikle her reaksiyonun ideal reaksiyon şartlarında olup olmadığından emin olmak için büyük bir dikkat ve özen gerektirmektedir (Zhang *et al.* 2003).

Bazı organik ligantlar yüksek sıcaklık ve basınç altında (hidrotermal/solvotermal reaksiyon şartları) bozulma eğiliminde olabilirler ve bu durum hidrotermal/solvotermal yöntemlere alternatif bir yol aramaya neden olmaktadır. Son yapılan çalışmalar da katı hal sentez yöntemiyle elde edilen yapıların hidrotermal yöntemle elde edilenlere benzer olduğunu ortaya çıkarmıştır (Bian *et al.* 2009, McGoff 2008).

Çözücü ortamının bu sentez tekniklerinde ne kadar önemli olduğunu hatırlamakta yarar vardır. Bu sebeple bazen çözücüler başka çözücülerle karıştırılarak yeni alternatif çözücüler elde edilerek ve reaksiyonların bu ortamlarda gerçekleşmesi sağlanarak çeşitli



Şekil 1.10 Bir boyutlu yapılara ait motifler ve bazı literatür örnekleri (Robin and Fromm 2006, Cevik 2007)

AÇMO yapıların sentezlenmesi sağlanabilmiştir (Yaghi *et al.* 1997, Zhao *et al.* 2007).

Hidrotermal/solvotermal sentez teknikleri geleneksel reflüks yöntemlerine göre daha sağlam ve kararlı AÇMO yapıların hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu durum bu tekniklerin geleneksel reflüks yöntemlerine karşı üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Geleneksel reflüks tekniğinde uygulanan reaksiyon parametrelerindeki değişiklikler hidrotermal/solvotermal tekniklerde de uygulanabilir fakat hidrotermal/solvotermal

teknikinin tamamen kapalı bir sistem olduğu akıldan çıkarılmaması gerekir. Özetle metal kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi, pH veya çözücü gibi bir ya da daha fazla reaksiyon değişkenlerindeki küçük değişiklikler ürünün yapısı üzerinde önemli değişikliklere sebep olabilir (Jiang *et al.* 1998, Cheetham *et al.* 1999).

Reflüks metodunun aksine hidrotermal/solvotermal reaksiyon koşullarında reaksiyona giren maddelerin çözünürlüğü artmakta ve bu durum reaksiyonun beklenen sıcaklığın altında gerçekleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Bu narin-kimya yaklaşımı (soft-chemistry or chimie douce approach) moleküler yapı taşları ile koordinasyon polimerinin oluşumunu sağlar (Gün 2006).

Literatür bilgilerinden anlaşıldığı gibi hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri zeolitlerin, organik-inorganik hibrit materyallerin, AÇMO yapıların ve kristal formda yarı kararlı büyük yapıli bileşiklerin sentezinde sıklıkla uygulanan ve çok iyi bilinen yöntemlerdir (Yan *et al.* 2010). Bu bilgiler ışığında bu tez çalışmasında, yeni koordinasyon polimerleri yani AÇMO yapıları, tek kristal formunda sentezlemek için hidrotermal sentez yöntemi tercih edilmiştir. Çalışma boyunca tek kristal formunda AÇMO yapılar elde etmek amacıyla reaksiyon parametrelerini (metal kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve/veya çözücü tipi) değiştirerek her bir ligantla yüzlerce deneme gerçekleştirilmiştir.

1.5.2 Mikrodalga Sentez Yöntemi

Mikrodalga, elektrik ve manyetik alan bileşenleri içeren elektromanyetik dalgadır. Elektromanyetik dalgaların sınıflandırılmasında, belirli bir frekans grubu mikrodalga bandını oluşturmaktadır (Başarır 2006).

Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonundan bu yanadır. Organik kimyada kullanılması ise 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma sisteminin anlama zorluğuna, güvenlik unsurlarının sağlanamamasına ve üretime bağlı kontrol eksikliğine bağlanmıştır (Kappe 2003).

Güvenlik sorunları aşılmış kimyasal reaksiyonlar için özel tasarlanmış mikrodalga cihazların bilim insanlarının hizmetine sunulmasıyla ve çözücüsüz reaksiyon tekniklerinin gelişmesiyle 1990'ların ortasından bu yana organik sentezlerde bu yöntem kullanılarak yapılan bilimsel çalışmaların sayısında önemli derecede artış görülmüştür. Hızlı ısıtma sağlaması, seçici ürünlerin elde edilebilmesi, verimin yüksek olması ve reaksiyon kabı ile enerji kaynağı arasında temasın bulunmaması mikrodalga fırınların organik sentezler için kullanımını oldukça elverişli hale getirmiştir (Stadler *et al.* 2002).

Mikrodalgalar reaksiyona girecek bileşikleri doğrudan etkileyemezler, iyonlaştıramazlar ve kimyasal bağları kıramazlar. Dolayısıyla 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenebilir. Ancak bu frekansta mikrodalgalar çalışılan kimyasallar içerisinde kolayca ilerleyebilir. Kimyasal reaksiyonun unsurları mikrodalga enerjisini soğurduğunda (absorbe ettiğinde) soğurmayı yapan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artar. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gereken enerji sağlanmış olur ve reaksiyon gerçekleşebilir (Saral 2007).

Mikrodalga sentez yöntemiyle klasik yöntemlerden daha kısa sürede reaksiyon daha saf daha verimli ürünler elde edilerek gerçekleştirilmektedir. Homojen ısıtmadan dolayı diğer yöntemlerde oluşan bozunmalar önlenmektedir. Bu yöntemin dezavantajı ise aniden artan ısı ve basınç nedeniyle patlama tehlikesinin olabilmesidir. Bunlara ilaveten mikrodalga reaksiyon şartlarında koordinasyon polimerleri oluşsa bile kristalizasyonun gerçekleşmemesi bu tekniğin dezavantajı olarak gözükmektedir. Diğer sentez veya kristalizasyon yöntemleriyle tek kristaller elde edilebilir, daha kısa reaksiyon süresi ve yüksek verimde ürün elde edebilmek için bu yöntem kullanılabilir (Voutchkova 2009, Gustavo 2010).

1.6 AÇMO Yapıların Kullanım Alanları

Çok yüksek değerlerde yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, yapısal düzenlilik, sağlamlık ve kararlılık AÇMO yapıların en iyi bilinen özellikleri arasında yer alır (Eddaoudi *et al.* 1999, 2002, Chae *et al.* 2004, Murray *et al.* 2009, Furukawa *et al.* 2010). AÇMO yapıların ilk temel ilgi alanı gaz depolama uygulamaları olmuştur. Ancak günümüzde gaz depolamanın yanı sıra gaz arıtma, gaz ayırma, kataliz, lineer olmayan optik,

manyetik ve biyolojik uygulamalar sadece literatürde değil endüstriyel alanlarda da yerlerini almışlardır (Murray *et al.* 2009, Li *et al.* 2009, Kuppler *et al.* 2009, Czaja *et al.* 2009, Kurmoo *et al.* 2009, Allendorf *et al.* 2009, Ma *et al.* 2009, McKinlay *et al.* 2010). Bu önemli uygulama alanları yeni AÇMO yapıların hazırlanması için birçok birçok anorganik kimyacıyı son derece motive etmiştir (Yaghi *et al.* 2008, Yaghi and Li 2009).

AÇMO yapıların en önemli kullanım alanlarından birisi molekül depolamadır. Omar M. Yaghi bu alanda en çok çalışma yapan popüler bilim insanlarından birisidir. Çalışmaları hidrojeni ve karbondioksiti en fazla tutacak olan AÇMO yapıları(MOF'ları) geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü hidrojen bu yüzyılın en temiz enerji kaynağı olmaya aday olması ve karbondioksitin ise küresel ısınmanın sorumlusu olmasından dolayı AÇMO yapılar molekül depolama özellikleriyle hem enerji krizine, hem de iklim değişikliklerine bir çözüm olacaktır diye düşünülmektedir. Zira bu nano-malzemelerin bazıları kendi hacimlerinin 80 katına kadar karbondioksiti saklama kapasitesine sahipler. Mevcut karbon dioksit tutma yöntemlerinin elektrik üretim maliyetlerinde %80-90 artışa neden olacağı hesaplanırken, Yaghi'nin yönteminin daha az enerji kullanımına ihtiyaç duyduğu ve bu malzemelerin iki üç yıl içerisinde ticari olarak üretilbileceğini ifade edilmektedir (Yaghi *et al.* 2008, Yaghi and Li 2009).

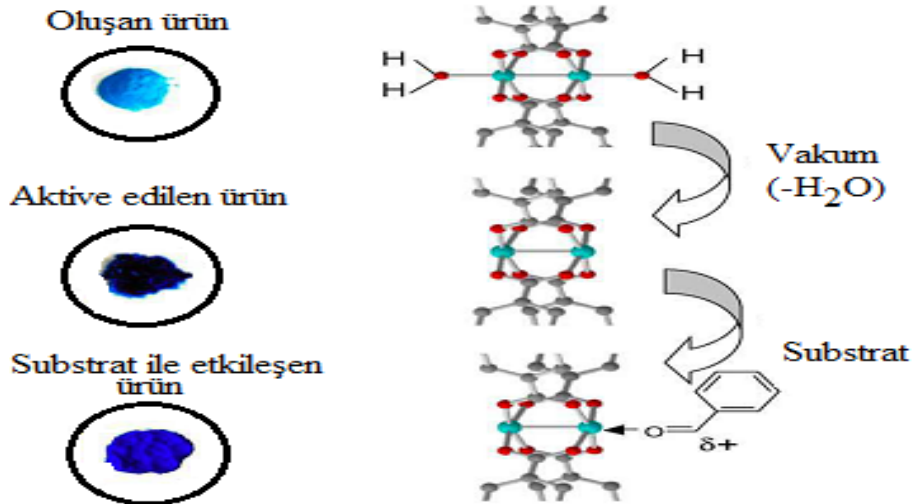
Ayrıca birçok AÇMO yapılarının çözücülerinin uzaklaştırılmasından sonra kısa bir zaman diliminde (birkaç saat) bu gözeneklerin N_2 , CCl_4 , C_6H_{12} , CH_2Cl_2 ve C_6H_6 gibi gazları tutabildiği çalışmalarda gösterilmiştir (Eddaoudi *et al.* 2002). AÇMO yapılar oldukça yüksek miktarda hidrojen gazı depolayabildiği için yakıt hücresi teknolojisinin gelişimi giderek daha önemli bir çalışma alanı haline getirmiştir (Chen *et al.* 2005, Rowsell and Yaghi 2005).

AÇMO yapıların uygulama alanlarına örnek olarak bir sensör uygulaması Şekil 1.11de gösterilmiştir. Aşağıdaki şekilde bakır ve tirimesik asitten oluşan bir AÇMO yapı aldehitlerin varlığını tespit ederek sensör görevi görmektedir. Bu örnekte AÇMO yapı vakum altında su moleküllerini kaybeder ve renk değiştirir. AÇMO yapı daha sonra aldehit içeren bir substrata maruz kaldığında renginde belirgin bir değişim olur. Böylelikle bu tür AÇMO yapılar görsel bir sensör olarak kullanılabilir (Schlichte *et*

al. 2004). AÇMO yapılar geri dönüşümlü Lewis asit katalizörleri gibi de kullanılabilir ve katalizin AÇMO yapıların gözeneklerinde olduğu gösterilmiştir. Örneğin, AÇMO yapıların aldehitlerin asetallenmesinde aktif ve seçici katalizör olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir (Gandara *et al.* 2008).

Boyut seçimli moleküler ayırma AÇMO yapıların diğer bir kullanım alanıdır. Seçici olarak molekülleri ayırmada AÇMO yapının kanal ve gözenek boyutları belirleyicidir. AÇMO yapıların çeşitli moleküllerin seçimli absorpsiyonu endüstride yer almıştır ve bu sebeple seçimliliğin gözenek boyutuna bağlı olduğu bilindiğinden bu türden yapılar son zamanlarda literatürde yerini almıştır (Wang *et al.* 2006, Keskin and Sholl 2009). Ayrıca kiral AÇMO yapılar özellikle enantiomer seçimli ayırmada kullanılabilmesi ile çok dikkat çekmektedir (James 2003).

AÇMO yapılar çok farklı boyutlarda gözeneklere sahip olduklarından tıp alanında da kullanılması onları ideal bir malzeme haline getirmiştir. AÇMO yapıların bazıları ilaç salınımını kontrol altında tutulabilirliği gibi ilaç yükleme kapasitesine de sahip oldukları gözlenmiştir. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada krom ve trimesik asit veya tereftalik asit içeren AÇMO yapıların "Ibuprofen" isimli ilaç etken maddesini soğurduğu gösterilmiştir (Wang *et al.* 2006).



Şekil 1.11 AÇMO yapıların sensör olarak kullanımı (Schlichte *et al.* 2004).

Diğer bir örnek 2,5-dihidroksitereftalik asitle bağlanmış bakır veya çinko oksitten oluşan AÇMO bileşiklerinin azot monoksiti (NO) önce hapsedtiği, daha sonra yavaş yavaş bıraktığı bulunmuştur. NO molekülünün insan vücudunda sinyallerin iletiminde çok önemli bir rolü vardır. Bu iletimle düz kas hücrelerinin dinlenmesinin (relaxation) hızlandığı, beyindeki dağınık nöronların birbiriyle haberleşme hızını arttırdığı ve vücudun bakteri ve de parazitlere karşı savunmasını güçlendirdiği bilinmektedir. İskoçya'daki Edinburgh ve St. Andrews Üniversitelerinden Profesör Russell Morris NO molekülünü hapsedmiş AÇMO kullanarak, kateter ve stent gibi yapay kalp cihazlarının neden olduğu kan pıhtılaşmasının önüne geçmek amacıyla çalışmalar yürütmektedir. Daha önceleri bu amaçla zeolitleri kullanan Russell Morris, artık bu iş için daha etkili olan AÇMO'ları denemektedir. Çünkü bu malzemeler tıbbi gazları çok iyi depolayabilmekte ve iletebilmektedir. Şu an kullanımda olan tıbbi ilaçların AÇMO'larla daha etkin uygulanması üzerine çalışmalar da vardır. Bunlara bir örnek olarak Madrid'deki Complutense Üniversitesinde, ağrı kesici ve iltihap giderici Ibuprofen adlı ilacın AÇMO'ya emdirilip, daha sonra vücutta birkaç gün içinde yavaş yavaş salınması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. ABD'nin North Carolina Üniversitesi'nde Wenbin Lin yönetimindeki kimyagerler, cisplatin adlı kanser ilacını AÇMO'ya bağlayarak kanser hücresine iletmek için çalışmalar yürütmektedirler. Bu ekibin diğer bir çalışması ise, manyetik manganeyz iyonları içeren AÇMO'ların kanser hücresine girmesinin sağlanması ve manyetik rezonans (MR) ile bu hücrelerin görüntülenmesi üzerinedir. Bu amaçla kullanılan bileşiklerden bir tanesi "*BASOLITE MOF*" ticari adıyla Alman kimya şirketi BASF tarafından piyasaya sürülmüştür (Ayvaz 2009).

1.7 Bu Çalışmada Kullanılan Ligantlar

5-Aminoizofitalik Asit: Polikarboksilik asitlerin koordinasyon kimyası son zamanlarda supramoleküler kimyada yaygın olarak çalışılmaktadır. Çünkü özellikle ligant üzerinde –COOH grupları birden fazla metal iyonunu kucaklayacak konumlarda bulunduğu ilginç AÇMO yapılar oluşturarak gözenekli katılar elde edilebilmektedir (Murugavel *et al.* 2002, Yaghi *et al.* 2003, Janiak 2003, Feorey *et al.* 2004).

Literatürde d-bloğu geçiş elementleri ile 5-aminoizofitalik asitin supramolekül yapılar

oluşturmak için kullanıldığını az sayıda makale tespit edilmiştir. Çok sayıda metal koordinasyon bileşikleri inorganik metal tuzlar ile dikarboksilik ligantlarının etkileşmesinden elde edilmiştir (Wu *et al.* 2002, Tao *et al.* 2003, Kongshaug and Fjellvag 2006, Banerjee *et al.* 2007, Yaghi *et al.* 2008).

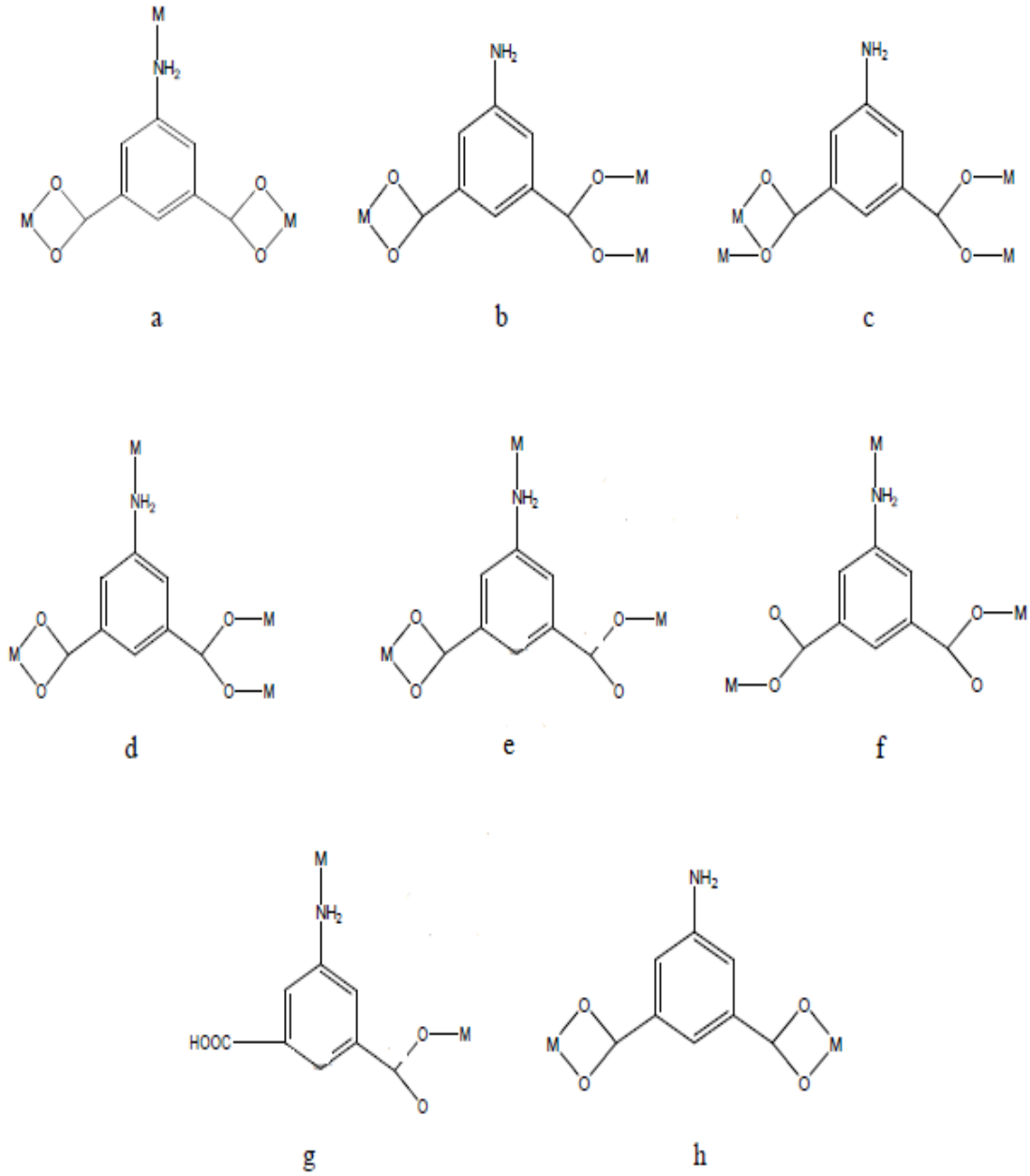
Sert çok dişli bir ligant olarak 5-aminoizofitalik asit üç çeşit moleküller etkileşimle koordinasyon bileşiklerini oluşturabilir. Bu etkileşimler M-L bağları, hidrojen bağları ve π - π istiflenmesidir. Bu etkileşimler aynı zamanda AÇMO yapılarında inşasında da etkin olan etkileşimlerdir. Literatürde 5-aminoizofitalik ligandına benzeyen (karboksilat ve amino grupları içeren ligantlar) 2-aminoterefitalik asit ve 3-aminobenzoik asit gibi polifonksiyonel organik ligantların koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapısında M-L bağları, hidrojen bağları ve π - π istiflenmeleri görülmektedir (Yang *et al.* 2008, Goswami *et al.* 2008).

5-aminoizofitalik asit üçgen şeklinde 1,3,5-benzentrikarboksilik asite benzeyen tam simetrik olmayan bir liganttır. 5-aminoizofitalik asit ligandının koordinasyon polimerinde sık gözlenen dört koordinasyon modu şekil 1.12’te gösterilmiştir (Yan *et al.* 2010).

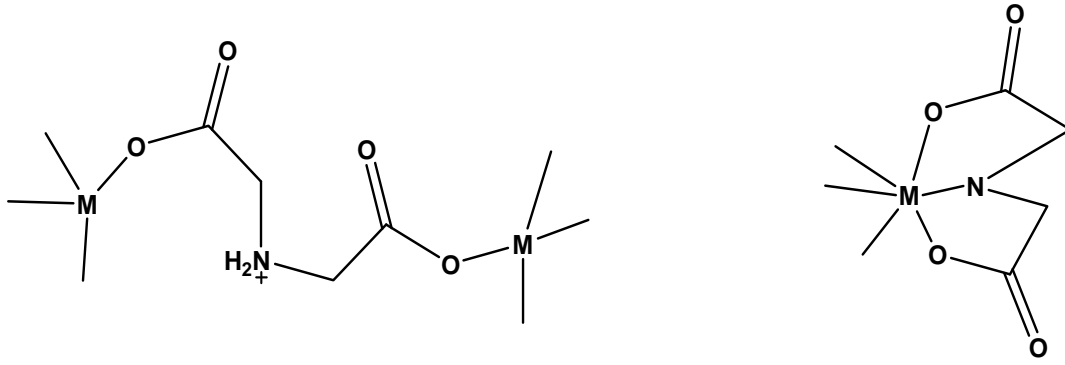
Bir karboksil grubunun şelat yaptığı durumda diğer karboksil grubu çift dişli olarak kabul edilmektedir. Bir karboksil grubu şelat gösterirken diğer karboksil grubu tek dişli olarak görülür. İki karboksil grubunun her ikisinde tek dişli olarak bağlanır. Bir karboksil grubu tek dişli mod gösterir ve diğer karboksil grubu metal iyonu ile koordinasyon oluşturmaz. 5-aminoizofitalik asitin koordinasyon modunu etkileyen iki faktör vardır. Bu faktörler metal iyonları ve sentez metotları olarak bildirilmiştir (Yan *et al.* 2010).

İminodiasetik Asit: İminodiasetik asitin koordinasyon kimyası sürekli araştırılan bir konudur. Çünkü metal iyonlarına karşı üç dişli şelatlama davranışı göstermesi ile yapısal farklılıklar gösteren kompleksler oluşturabilmektedir. Biyolojik pH aralığı (pH=6-7) olan sulu ortamda H₂IDA’nın karboksilik asit protonları ayrılarak geçiş metali iyonları ile metal iminodiasetat kompleksleri oluşturan oldukça reaktif olan iminodiasetato IDA⁻² dianyonunu vermektedir Şekil 1.13 (Siddiqi *et al.* 2009).

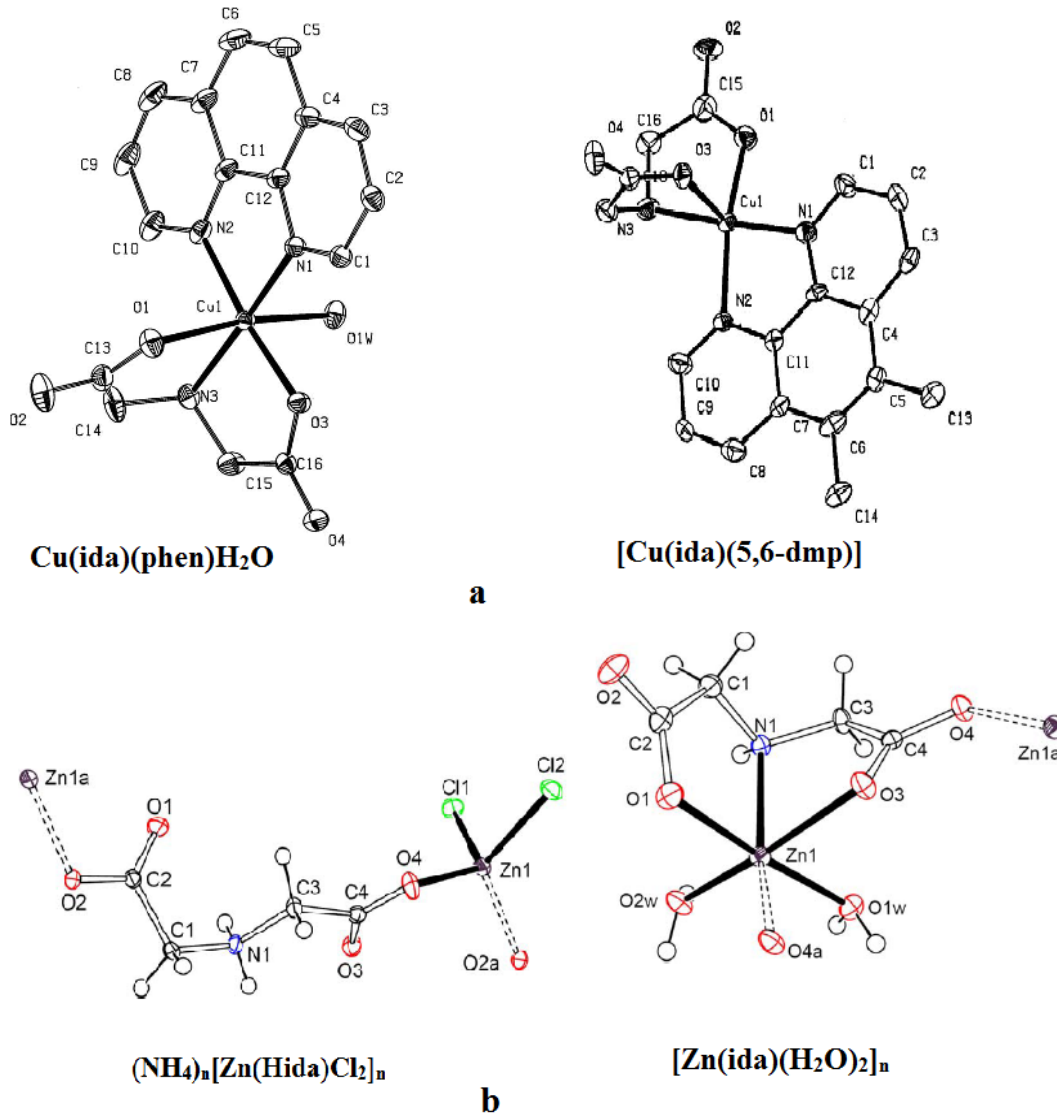
Şekil 1.14b'de Ni ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde ettikleri çinko iminodiasetat koordinasyon polimerlerinden ikisinin 1D ve bir tanesinin 3D olduğu gösterilmiştir (Ni *et al.* 2009). Dikarboksilat ligantları (tiyodiasetat, oksidiasetat, iminodiasetat vb.) koordinasyon polimeri elde etmede çokça kullanılmaktadır. İminodiasetat ligandı da 5-aminoizofitalik asit gibi farklı koordinasyon modları oluşturabilir. Örneğin iki dişli köprü ligandı ve üç dişli şelat yapan ligant olarak davranabilmektedir (Selvakumar *et al.* 2006, Ni *et al.* 2009).



Şekil 1.12 5-Aminoisofitalik asidin bazı koordinasyon modları (Yan *et al.* 2010).



Şekil 1.13 İminodiasetik asidin iki koordinasyon modu (Siddiqi *et al.* 2009).



Şekil 1.14 İminodiasetik asidin koordinasyon polimerlerine örnek a) Bakır kompleksleri (Selvakumar *et al.* 2006, b) Çinko kompleksleri (Ni *et al.* 2009)

1.8 Vanadyum İçeren Kompleks Bileşikler ve Koordinasyon Polimerleri

Vanadyum kompleksleri katalitik organik kimya ve aynı zamanda canlı organizmalar üzerinde çok önemli rol oynar. Son yirmi yıldır vanadyum kimyası biyolojik ve farmakolojik açıdan çok ilgi görmektedir. Bu ilgi vanadyum bileşiklerinin insülin benzeri özellik gösterdiği ortaya çıkmasıyla başlamaktadır. Vanadyum insülinin etkilerini taklit etmektedir ve belirli aminoasitlerle olan kompleksleri antitümör ajanları olarak önerilmektedir (Fink *et al.* 2004).

Temel bir biyoelement olarak vanadyum, katalitik ve inhibitör süreçlerine katılabilmektedir. Birçok cansız sisteminde bulunduğu gibi canlı sistemlerinde de bulunmaktadır. Nitrojenaz ve haloperoksidaz gibi birçok enzimde bulunan bir elementtir (Mandal *et al.* 2008).

Birçok vanadyum kompleksi (kiral olmayan) organik sülfürleri (kiral) sülfoksitlere yükseltgenmesi dahil olmak üzere yükseltgenmede, katalitik aktivite ve oksijen transfer reaksiyonlarında yer almaktadır. Peroksitlerin çeşitli organik substratları yükseltgeme reaksiyonlarının vanadyum kompleksleri tarafından katalizlendiği literatürlerde sıklıkla görülmektedir (Maurya *et al.* 2005).

Fizyolojik şartlar altında vanadyum kolayca indirgenerek katyonik ürünler oluşturur. Vanadyum geçiş metalleri ile reaksiyonlarında yüksek koordinasyonu tercih eder ve dolayısıyla kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturur. Vanadyumun bu yüksek geometrik esnekliği, fosfatın metabolik enzimlerinin yapısal karakterizasyonu için kullanılmaktadır (Plass 2002).

Literatürde birçok moleküler polivanadat ve vanadyum kompleks çalışmaları bulunmaktadır. Bunun aksine köprü yapan organik ligantlar ile oluşturulan vanadyumun koordinasyon polimerleri nadir bulunmaktadır. Bu durum vanadyumun düşük değerlikli durumlarda oksitlenme eğiliminde olması ve yüksek değerlikli durumlarda ise kümeler oluşturma eğiliminde olmasından kaynaklanmaktadır (Cevik 2001, Cevik 2006, Alkan 2008, Yuan *et al.* 2003).

1.9 Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada 5-aminoizofitalik asit ve iminodiasetik asit ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek AÇMO yapılı bileşikler ve/veya koordinasyon polimerlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Tam simetrik olmayan 5-Aminoizofitalik asit ve iminodiasetik asit ligantlarının seçilmesinin sebebi ise bunların yapılarında bulunan karboksilat gruplarının farklı bağlanma modları aracılığı ile yeni yapılar oluşturabileceği öngörüsüne dayanmaktadır. Bununla beraber her iki ligantta da bulunan amin gruplarının yapıyı zenginleştirebileceği ve farklı yönlere yönlendirme olasılığı da dikkate alınmıştır. Ayrıca her iki ligantın üç fonksiyonel grup içeren köprü ligant olma özelliği oluşacak yapıların AÇMO ve/veya koordinasyon polimerleri türlerinde olabileceği olasılığını arttırdığı düşünülmüştür. Ligantlarda her ne kadar aynı fonksiyonel gruplar bulunsun da ciddi yapısal farklılıkları vardır. Bunlardan 5-aminoizofitalik asit sert yapılı benzen halkası içermesine karşılık diğeri ise tam aksine esnek yapılı bir amino karboksilik asittir. Bu ligantların kolaylıkla her yükseltgenme basamağında vanadyum ile etkileşebileceği (özellikle +3, +4 ve +5) ve de bu metalin çok çeşitli koordinasyon geometrisine (düzgündörtüzlü, üçgençiftpiramit, karepiramit, düzgünsekizyüzlü) sahip olabilme özelliği yukarıda belirttiğimiz öngörülerini güçlendirmektedir.

Vanadyum bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanmaktadır. Bu çalışmada öncelikle moleküler elek olabilecek ve katalitik reaksiyonlara yönelik olabilecek polimerik gözenekli anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin yanı sıra biyolojik uygulamalar için moleküler vanadyum bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu çalışmada amaca ulaşmak amacıyla yukarıda bahsedilen madde sınıflarındaki bileşiklerin sentezinde sıklıkla kullanılan yapıların "*self assembly synthesis*" kendiliğinden bir araya gelme sentez sistemiyle oluşturmak için hidrotermal/solvotermal sentez teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca mikrodalga sentez yöntemi de başarılı reaksiyonlar için test edilmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Kristallendirme Yöntemleri

2.1.1 Çözücü Buharlaştırma ile Kristallendirme

Çözücü buharlaştırma yoluyla kristallendirmede kristallendirilecek bileşiğin çözünürlüğünün tam olması bir ön koşuldur. Bu teknikte çözelti küçük bir açıklık bulunan kapaklı bir cam kaba konur. Bu açıklıktan çözücü yavaş yavaş buharlaşır veya buharlaştırılır. Buharlaşmanın hızı açıklığın büyüklüğüne göre değiştirilebilir. Çözücü buharlaştırılarak çözelti doygun hale gelir ve sonunda çözünen ürünler kristalize olur (Şekil 2.1a) (Mohideen 2011).

2.1.2 Uçucu Ligant Buharlaştırma ile Kristallendirme

Son zamanlarda (Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} vb.) gibi bazı geçiş metalleri amin grupları içeren bazı ligantlarla (NH_3 gibi) kararsız kompleksler oluşturabilmektedir. Bu nedenle sulu amonyak çözeltisi içindeki bir metal organik ağ yapısını çözmek mümkün kılınmakta ve ligantın yavaşça buharlaşması ile de metal organik ağ yapısına sahip bileşikler kristallendirilebilmektedir (Şekil 2.1b) (Mohideen 2011).

2.1.3 Ultrasonik Banyo ile Kristallendirme

Kristalizasyon için ultrasonik banyo kullanımı kristal çekirdeğinin oluşumunu hızlandırdığı düşünülmektedir. Bu teknikte örnek, çözücü buharlaştırma yönteminde olduğu gibi hazırlanır ve daha sonra örnek kısa bir süre ultrasonik banyo içerisine konur. En son çözücü buharlaştırma yöntemiyle kristallendirme işlemi tamamlanır (Mohideen 2011).

2.1.4 Ligandın Bir Diskinin Çözeltiye Daldırılmasıyla Kristallendirme

Ligantın sıkıştırılmış bir diski geçiş metali içeren ağzı kapaklı bir çözeltisi içerisine

birakılır. Diskteki ligant yavaş yavaş çözüldükçe cam kabın dibinde ligant derişimi artar ve kristallenme gerçekteşebilir. Bu teknikte kristal kabın yüzeyinde oluşabileceği gibi ligandın çözünlüğünün çok az olması durumunda diskin yüzeyinde de gerçekteşebilir (Şekil 2.1c) (Mohideen 2011).

2.1.5 Soğutma ile Kristallendirme

Bu kristalizasyon yöntemi için ön koşul bütün reaktiflerin çözünlür olmasıdır. Oda sıcaklığındaki bir çözeltili dondurucu içerisinde veya bir buzdolabında soğutulabilir. Diğer olasılık ise ısıtılan bir çözeltiliyi oda sıcaklığına kadar soğutmaktır (Şekil 2.1d) (Mohideen 2011).

2.1.6 Reaktiflerin Çözeltilerinin Yavaş Difüzyonu

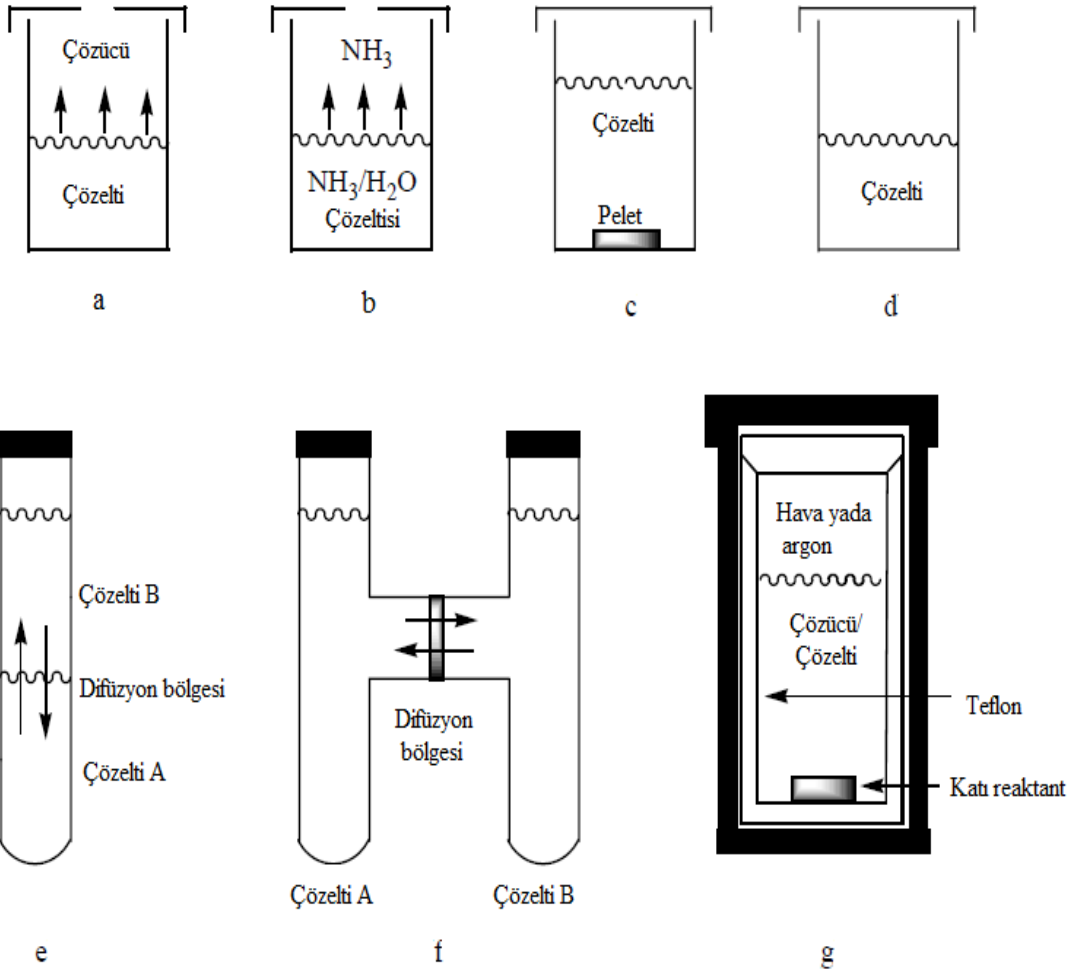
Bu yöntem reaktiflerin hızlı karıştırılması ile güçlü bir çökelek elde edildiği zaman kullanılabilir. Bütün reaktiflerin çözünlür olması ön koşuldur. Reaktifler farklı fakat birbiri ile karışabilen çözücülerde çözülmeli ve farklı reaktif çözücülerini üste tabaka oluşacak şekilde dikkatlice dökülür ve yavaşça yayılmasına izin verilir (Şekil 2.1e) (Mohideen 2011).

2.1.7 Üstüne Tabakalanma ile Difüzyon

Reaktiflerin çözeltilisi, reaktiflerin iyi çözünlmediği veya hiç çözünlmediği bir çözücü ile kaplanır. Burada en önemli unsurlarda birisi difüzyon tamamlanana kadar kullanılan cam kabın yeri değiştirilmemelidir (Şekil 2.1f) (Mohideen 2011).

2.1.8 H-Tübü İçinde Difüzyon

Bu yöntem reaktiflerin hızlı karıştırılması ile çökelek elde edildiği zaman kullanılabilir. H tüp içerisindeki cam zar reaktif çözeltililerinin difüzyonunu yavaşlatır. Çözeltili A, bir metalin çözeltilisi olabilir ve çözeltili B ise bir ligandın çözeltilisi olabilir. Alternatif olarak çözeltili A bir metal-ligant birleşiminin çözeltilisi ve çözeltili B kristallendirmeyi gerçekteş-



Şekil 2.1 Farklı kristallendirme yöntemlerini şematik gösterimi **a)** Çözücü buharlaştırma ile kristallendirme **b)** Uçucu ligant buharlaştırma ile kristallendirme **c)** Ligandın bir peleti ile kristallendirme **d)** Soğutma ile kristallendirme **e)** Reaktif çözeltilerin yavaş difüzyonu **f)** H-tübü içinde difüzyon **g)** Hidrotermal /solvotermal sentezler

tirecek yardımcı bir ligant çözeltisi de olabilir (Şekil 2.1g) (Mohideen 2011).

2.1.9 Hidro/Solvotermal Reaksiyon Kaplarında Kristallendirme

Hidrotermal sentezlerde çözücü olarak su kullanılırken, solvotermal sentezlerde diğer çözücüler kullanıldığını daha önce sentez tekniklerinde ifade edilmişti. Hidro/solvotermal sentez tekniği aynı zamanda kristallendirme tekniği olarak uygulanmaktadır. Bu yöntem bir reaktif veya her iki reaktifin çözünmediği veya çok az çözüldüğü zaman kullanılabilir. Reaktifler ve çözücü, basınca dayanıklı bir çelik kap içerisine konan teflon reaksiyon kabına yerleştirilir. Reaksiyon karışımını içeren çelik

kap çözücünün kaynama sıcaklığının üstünde (120-200 °C) olacak şekilde hızlıca ısıtılır. Bu sıcaklıkta çelik kap 2-7 gün fırında tutulur ve daha sonra reaksiyon kabı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Bu tekniğin uygulanmasında önemli olan bir hususta soğutma işleminin süresidir. Reaksiyon kabı kendiliğinden soğumaya bırakılabilir. Bu durumda reaksiyon kabının sıcaklığı 3-4 saate oda sıcaklığına iner. 1°C/saat, 5°C/saat, 10°C/saat gibi kademeli soğutma işlemleri programlı fırınlarda rahatlıkla uygulanan soğutma yöntemleri arasındadır (Mohideen 2011).

2.2 Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen yeni bileşiğin karakterizasyonu için kullanılan teknikler şunlardır:

- Bileşiğin fiziksel özelliklerinin tespiti (çözünürlük, dış görünüş, vb.)
- İnfrared spektrometresi (IR)
- Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık (süseptibilite) ölçümü
- Manganometrik titrasyon
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Elementel Analiz (CHNS analizi)
- Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi (X ışınları tek kristal)
- X-Işınları Kırınımı Analizi (XRD toz)

Yapılan çalışmalarda ilk sonuçlar analitik yönden öncelikle FTIR spektroskopisi yardımıyla değerlendirilir ve bu yöntem yardımıyla bileşiğin içeriği ve yapısı hakkındaki ilk bilgilere ulaşılmış olur. Bu bilgiler doğrultusunda bileşiğin yeni bir bileşik olduğu sonucu ortaya çıkarsa, diğer analitik yöntemler kullanılarak karakterizasyon işlemi sürdürülür.

Elde edilmiş olan yeni bileşiğe önce elementel analiz daha sonra da termogravimetrik analiz işlemleri uygulanarak, bileşiğin element içeriği, basit formülü ve termal özellikleri belirlenir. Oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümü yardımıyla da bileşiğin içerdiği metalin yükseltgenme basamağı belirlenir. En son ve en önemli basamak olan tek kristal yapı tayiniyle bileşiğin kristal yapısı aydınlatılır.

2.3 Deneysel Kısım

2.3.1 Kimyasallar ve Cihazlar

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin tamamı, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan, ticari kaynaklardan alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari olarak Sigma, Aldrich, Fluka gibi firmalardan sağlanmıştır. Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar 23 ml'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisinde (Resim 2.1) Nüve FN 300 marka etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

IR spektrumu (KBr Palet $4000-400\text{ cm}^{-1}$) Perkin Elmer BX-II FT-IR spektrometre cihazı ile kaydedilmiştir. Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü Sherwood Magway MSB MK1 Manyetik Susceptibility Terazisi kullanılarak yapılmıştır. Elementel Analiz için Elementar Vario III EL cihazı, termogravimetrik analiz için inert gaz atmosferi (N_2) altında Shimadzu DTG 60 cihazı kullanılmıştır. Tek kristal analizinde oda sıcaklığında Bruker Kappa APEX II Difraktometresi ve XRD toz analizi için Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz kullanılmıştır.

Manyetik hassasiyet ölçümleri oda sıcaklığında kalibrant olarak $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ kullanılarak Gouy metoduyla gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler toz haline getirilmiş mikrokristaller, polikristaller veya tek kristallerden oluşmuştur ve aşağıda verilen formüller kullanılarak efektif (etkin) manyetik moment hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{L \cdot [c \cdot (R - R_0)]}{109 \cdot m} \quad X_m = X_g \cdot M_a$$
$$c = \frac{1191}{R_{std} - R_0} \quad \mu = 2,84 \cdot (X_m T)^{1/2}$$

R= Okunan değer

R₀= Boş tüpte okunan değer

L= Tüp içerisindeki numunenin yüksekliği (cm)

m= Tüp içerisindeki numunenin kütlesi (g)

c = Cihazın kalibrasyon sabiti
 X_g = Manyetik suseptibilite (hassasiyet)
 X_m = Molar manyetik suseptibilite
 T = Sıcaklık (K)
 μ = Efektif (etkin) manyetik moment



a)



b)

Resim 2.1 a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı

2.3.2 Sentezler

2.3.2.1 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğinin Sentezi

1. Metot: $NaVO_3$ (1 mmol), 5-Aminoizofitalik asit (H_2ASP) (1 mmol) ve 5 ml su karışımını 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, $180^\circ C$ de 48 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı, etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Reaksiyondan, sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristaller (tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşik) ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatılmış ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakılmış olmasına rağmen süzüntüden kristal elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan yeşil toz yıkama ile uzaklaştırılamamıştır. Bu sebeple kristaller yeşil toz karışımı içerisinden mekanik olarak mikroskop altında iğne ile seçilerek ayrılmıştır. Vanadyum içeriğine

göre yapılan verim hesabında verimin %28 (105 mg) $V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2)_n$ olduğu tespit edilmiştir.

2. Metot: $Na_4V_2O_7$ (0,25 mmol), VCl_3 (0,5 mmol), 5-Aminoizofitalik asit (1mmol) ve 5 ml su karışımını 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 180°C de 48 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı, etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Reaksiyondan, sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristaller (tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2)_n$ olan bileşik) ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatılmış ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakılmış olmasına rağmen süzüntüden kristal elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan yeşil toz yıkama ile uzaklaştırılamamıştır. Bu sebeple kristaller yeşil toz karışımı içerisinden mekanik olarak mikroskop altında iğne ile seçilerek ayrılmıştır. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin % 22 (82 mg) $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2)_n$ olduğu tespit edilmiştir.

3. Metot: $NaVO_3$ (1 mmol), 5-Aminoizofitalik asit (H_2ASP) (1 mmol) ve 5 ml su karışımını 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı yine basınca dayanıklı teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra mikrodalga fırına yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyondan, sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristaller (tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2)_n$ olan bileşik) ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatıldı ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakıldı. Fakat süzüntüden kristal elde edilemedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin % 31 (116 mg) $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2)_n$ olduğu tespit edilmiştir.

2.3.2.2 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşiminin Sentezi

1. Metot: V_2O_5 (0,4 mmol), VCl_3 (0,2 mmol), iminodiasetik asit (HIDA) (1 mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 150°C de 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı, etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Reaksiyondan, küçük kübik mavi renkli tek kristaller (tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşik) ile mavi renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatıldı ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak eklemeye bırakıldı. Fakat süzüntüden kristal elde edilemedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin % 66 (132 mg) $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olduğu tespit edilmiştir.

2. Metot: $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (0,25 mmol), VCl_3 (0,5 mmol), iminodiasetik asit (1mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 150°C de 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı, etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Reaksiyondan, küçük kübik mavi renkli tek kristaller (tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşik) ile mavi renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatıldı ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakıldı. Fakat süzüntüden kristal elde edilemedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin % 61 (122 mg) $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olduğu tespit edilmiştir.

3. Metot: V_2O_5 (0,4 mmol), VCl_3 (0,2 mmol), iminodiasetik asit (HIDA) (1 mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 karışımı, 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı yine basınca dayanıklı teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra mikrodalga fırına yerleştirildi. 15 dakika süreyle 720W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyondan, çok çok

küçük kübik mavi renkli tek kristaller (tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşik) ve mavi renkli süzüntü elde edilmiştir. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatıldı ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakıldı. Fakat süzüntüden kristal elde edilemedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin % 55 (110 mg) $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olduğu tespit edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

3.1.1 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Fiziksel Özelliklerinin Tespiti

$[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ bileşiği sarı-turuncu arası renkte prizmatik kristallere sahiptir. Kristaller suda, etilalkol aseton ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmemektedir. Metil aminde az miktarda çözünmektedir.

3.1.2 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 3.1’de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; 4000–400 cm^{-1} bölgesinde) ve seçilen IR bantlarına karşılık geldiği tahmin edilen gruplar ve bağlar çizelge 3.2’de verilmiştir.

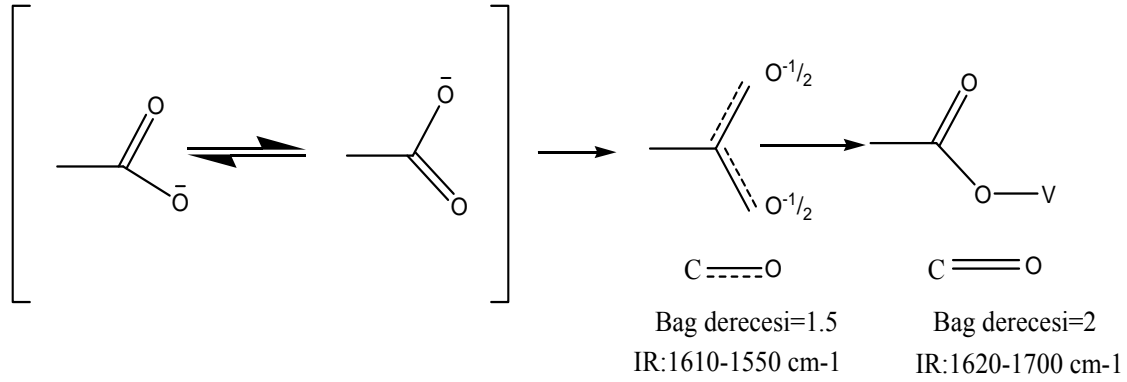
Çizelge 3.2 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Tahmin Edilen Gruplar
3417	$\nu(O-H)$
2630	$\nu(C-H)$
1631	$\nu(C=O)$
1570	$\nu(COO)_{as}$
1397	$\nu(COO)_s$
803, 898	V–O–V

Spektrumdaki önemli bandların hangi grupların titreşim modlarından kaynaklandığı bu kısımda açıklanmaya çalışılacaktır. N-H ve OH^{-1} gruplarından kaynaklanan bandlar 3200-3500 cm^{-1} bölgesindedir (Erdik 1993). Bileşikte bulunan koordine su molekülleri

ve metale bağı olduğu düşünülen OH gruplarıyla beraber ligandımızın içerdiği N-H gruplarının bandları spektrumun 3200-3450 cm^{-1} bölgesinde olduğu düşünülmektedir (Sgarabotto *et al.* 1999). Alifatik C-H titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} aralığındaki bölgede bulunur (Erdik 1993). 2630 cm^{-1} görülen pik C-H gerilme moduna karşılık gelmektedir. 1500-1600 cm^{-1} aralığındaki değişken pikler benzen halkasına ait olduğu düşünülmektedir. 1631 cm^{-1} 'deki band ise C=O gerilme moduna karşılık gelmektedir. 1570 cm^{-1} var olan pik karboksilat grubunun asimetric gerilmesine ve 1397 cm^{-1} görülen pik ise karboksilat grubunun simetric gerilmesine ait olduğu düşünülebilir (Nakamoto 1986, Sgarabotto *et al.* 1999, Costa *et al.* 2004, Tarushi *et al.* 2007).

Karboksilat grubunun asimetric ve simetric gerilme piklerinin dalga sayıları farkı $\Delta = \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ karboksilato ligandının koordinasyon şeklini tanımlamak için kullanılabilir. Δ değeri 173 cm^{-1} aralığında olduğundan karboksilato ligandı köprü ligant olarak bağlanmıştır denilebilir (Nakamoto 1986, Sgarabotto *et al.* 1999, Zhang *et al.* 2007). Ayrıca bileşimizde karboksilat gruplarının metale tek dişli olarak bağlandığını Şekil 3.1'e göre öngörebiliriz. (Nakamoto 1986).



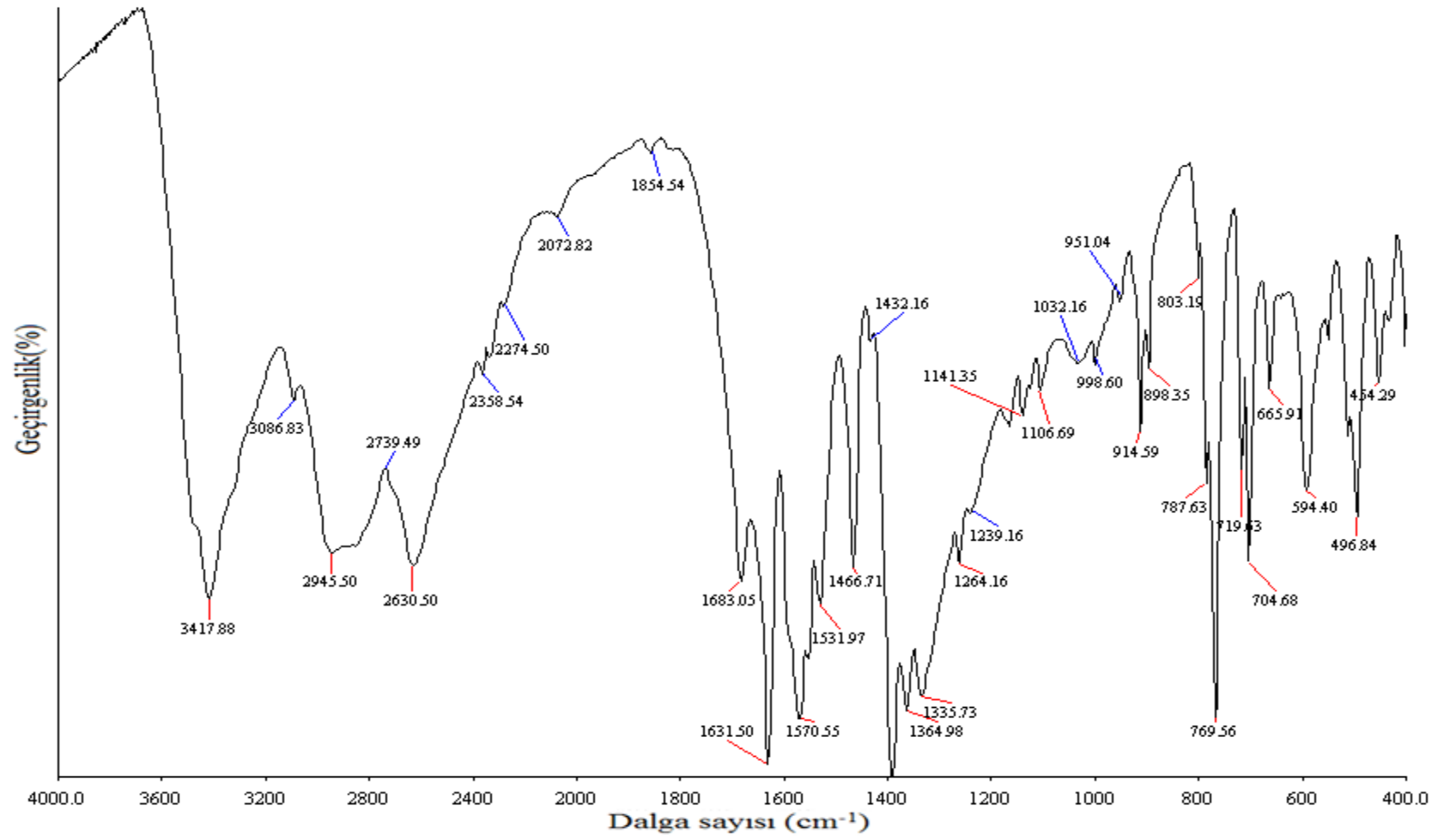
Şekil 3.1 Karboksilat grubunun rezonansı ve IR üzerindeki etkisi (Nakamoto 1986)

950-1000 cm^{-1} bölgesi V=O bandlarının görüldüğü bölgedir. Bu bölgede çok güçlü bir band olmadığından bileşimizin V=O bağı içermediği düşünülmektedir. Alifatik ve aromatik bileşiklerdeki C-H düzlem dışı eğilme piklerinin de görüldüğü 800 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} aralığı aynı zamanda M-O-M gerilme bandlarının da görüldüğü aralıktır (Nakamoto 1986). V-O-V olduğu tahmin edilen gerilme bandları spektrumda 803 ve 898 cm^{-1} olarak kendini gösterdiği düşünülmektedir.

3.1.3 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin TGA Sonuçları

Termogravimetrik analiz numune olarak 7,405 mg bileşik üzerinde sıcaklık, dakikada 20 °C arttırılarak 800 °C'ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). TGA eğrilerine bakıldığında 120-195 °C arasında gözlenen % 14'lük kütle kaybı altı adet su molekülün yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bu da yapıda tahmin edilen OH grubunun da suya dönüşerek yapıdan ayrıldığı fikrini verebilir. ASP ligandının bozunma sıcaklığı 303 °C literatürden tespit edilmiştir (Yan *et al.* 2010). Bu nedenle 270 °C de başlayan ve 315 °C'de biten kütle kaybıyla ASP ligandının bozunmaya başladığını düşündürmektedir. Bu %8 lik kütle kaybıyla liganttaki amin grubunun parçalanarak NO_x veya NH₃ olarak uzaklaştığını düşünebiliriz. Geriye kalan en büyük kütle kaybı ise 400-550 °C arasında olmakta ve bu da geriye kalan organik kısmın CO₂ ve H₂O olarak ayrıldığını göstermektedir.

Bileşiğin TGA analizini daha iyi yorumlanabilmesi için kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar göz önüne alınarak farklı sıcaklık aralıklarında üç tane daha TGA analizi yapılmış ve analiz sonucunda kalan maddelerin IR spektrumları alınmıştır. Bütün bu TGA analizlerinde başlangıçta sarı-turuncu renkte olan kristaller analiz sonucunda siyah renge dönüştüğü görülmüştür. Bu durum kristalliğin kaybolduğunu açıkça göstermektedir. Şekil 3.4'te 20-220°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu gösterilmiştir. Buradan görüleceği gibi bileşikteki ligandın parçalanmadığı ve yapıdan 6 tane su molekülünün ayrıldığı düşünülebilir. Şekil 3.5'te 20-320°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu gösterilmiştir. Bu spektrumdan, kalan madde karışımında benzen halkası ve karboksilat grupları içeren bir organik unsurun veya unsurların bulunduğu yorumu yapılabilir. 20-650°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumuna göre kalan kısımda artık herhangi bir organik unsurun kalmadığı ve kalan kısmın vanadyum oksit bileşik veya bileşiklerinden oluştuğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bu TGA analizleri sonucunda vanadyumun koordinasyon geometrisinde değişim olup olmadığı yorumu yapabilmek oldukça zor gözükmektedir.



Şekil 3.2 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin infrared spektrumu

3.1.4 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları

Elementel analiz numuneleri mikroskop altında mekanik yolla safsızlıklardan ayrıştırıldığından az miktarda olsa da organik safsızlık içermektedir. Bu sebeple deneysel veriler beklenen değerlerin bir miktar üzerinde çıkmıştır. Bileşiğin yüzde bileşimini gösteren değerler Çizelge 3.3’de verilmiştir. Bu sonuçların belirlenen formülle uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.3 $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ bileşiğinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Elementel Analiz					
	%Deneysel		%Teorik			
	C		H		N	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
$[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$	42,12	39,00	4,33	3,12	6,180	5,70

3.1.5 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Tek Kristal X–Işınları Yapı Analizi Sonuçları

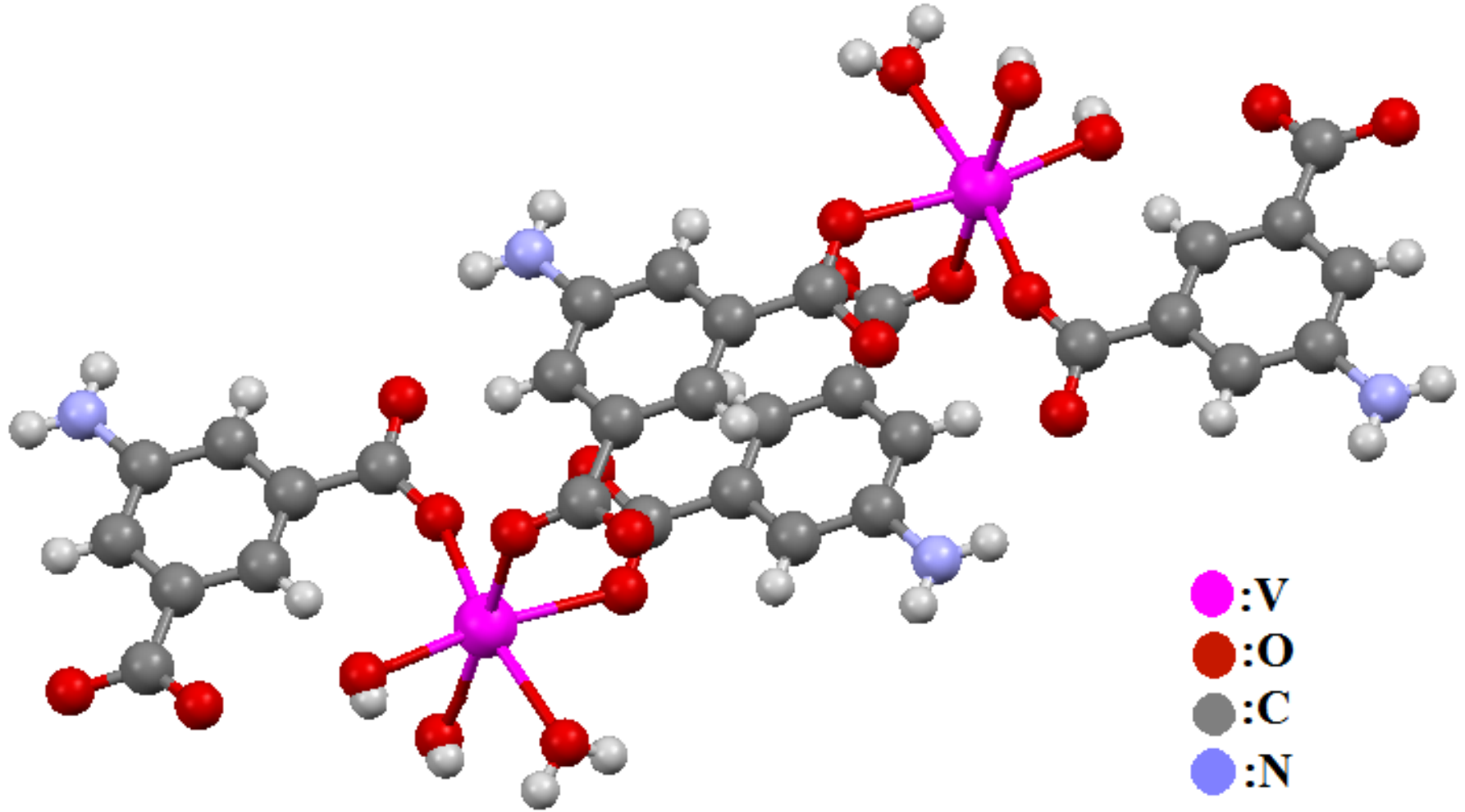
Bu bileşiğin tek kristal x-ışınları yapı analizine uygun büyüklükte kristalleri bulunmakla birlikte toplanan tek kristal x-ışınları yapı analizi datalarından yapı tamamen aydınlatılamamıştır. Yapı aydınlatılmasında karşılaşılan güçlükler oksijen atomlarına bağlı hidrojenlere ait piklerin bulunamaması, oksijen yerine başka atomlar yerleştirildiğinde yük denkliliğinin sağlanmasına rağmen yapı uygunluk sabitinin yükselmesi ve yapı uygunluk sabitinin 0,14’ten aşağıya inmemesi olarak sıralanabilir. Çizelge 3.3’te tek kristal verileri kısaca özetlenmiştir. Ayrıca kısmi olarak aydınlatılan kristal yapıdan elde edilen koordinasyon geometrisi Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Elementel analiz, TGA, manometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ formülünü desteklediği düşünülmektedir. Dolayısıyla bileşiğin yapısı tamamen aydınlatılamadığı için kristallografik veriler detaylı olarak burada tartışılmamıştır.

3.1.6 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Oda Sıcaklığı Manyetik Suseptibilite Ölçümü

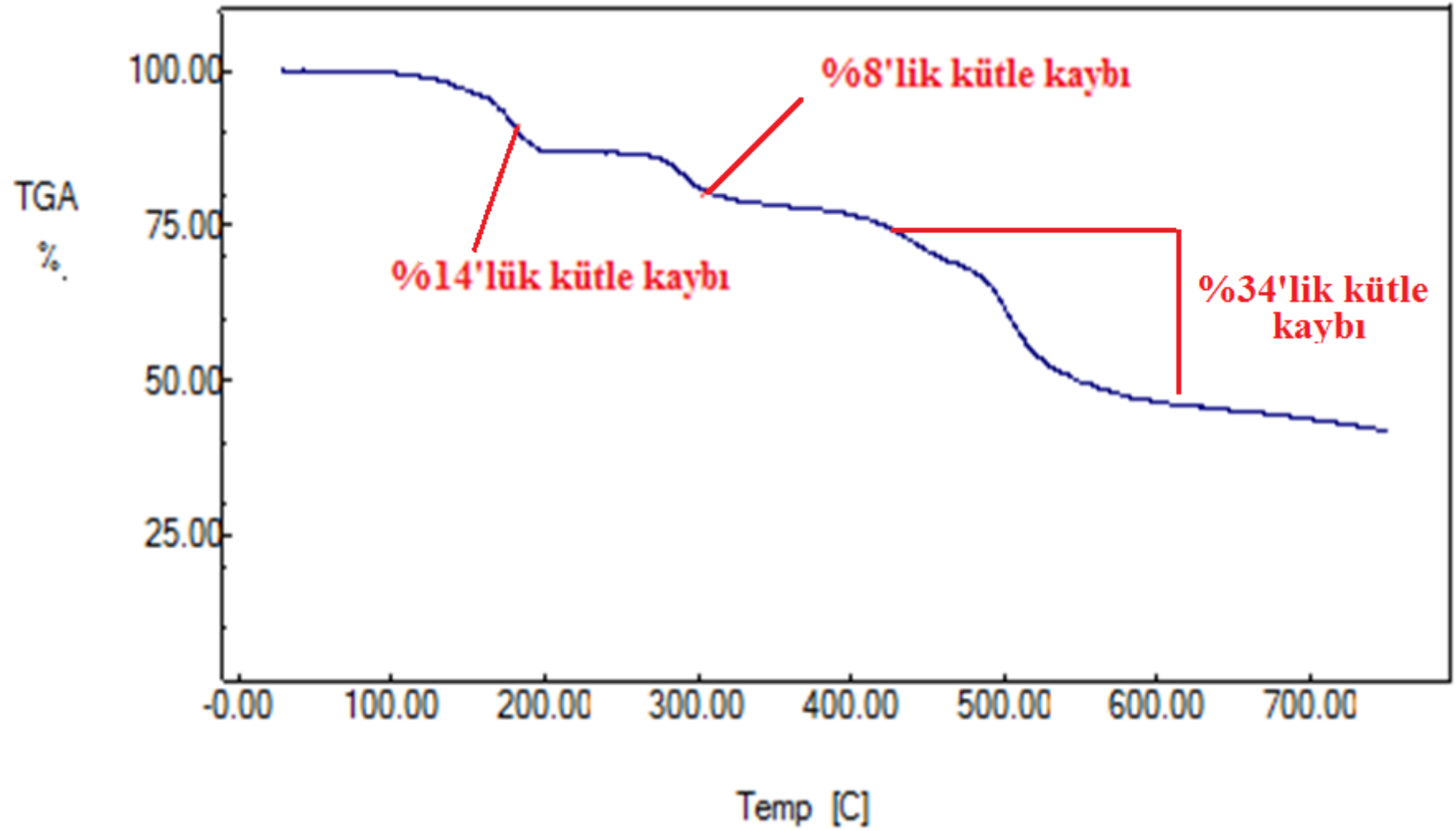
Bileşiğin oda sıcaklığında yapılan manyetik suseptibilite ölçümü sonucunda bileşiğin manyetik alanda hafifçe itildiği yani diyamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle bileşimizde bulunan vanadyumun yükseltgenme basamağının +5 olduğunu belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ bileşiğinin yapı ve kristal verileri

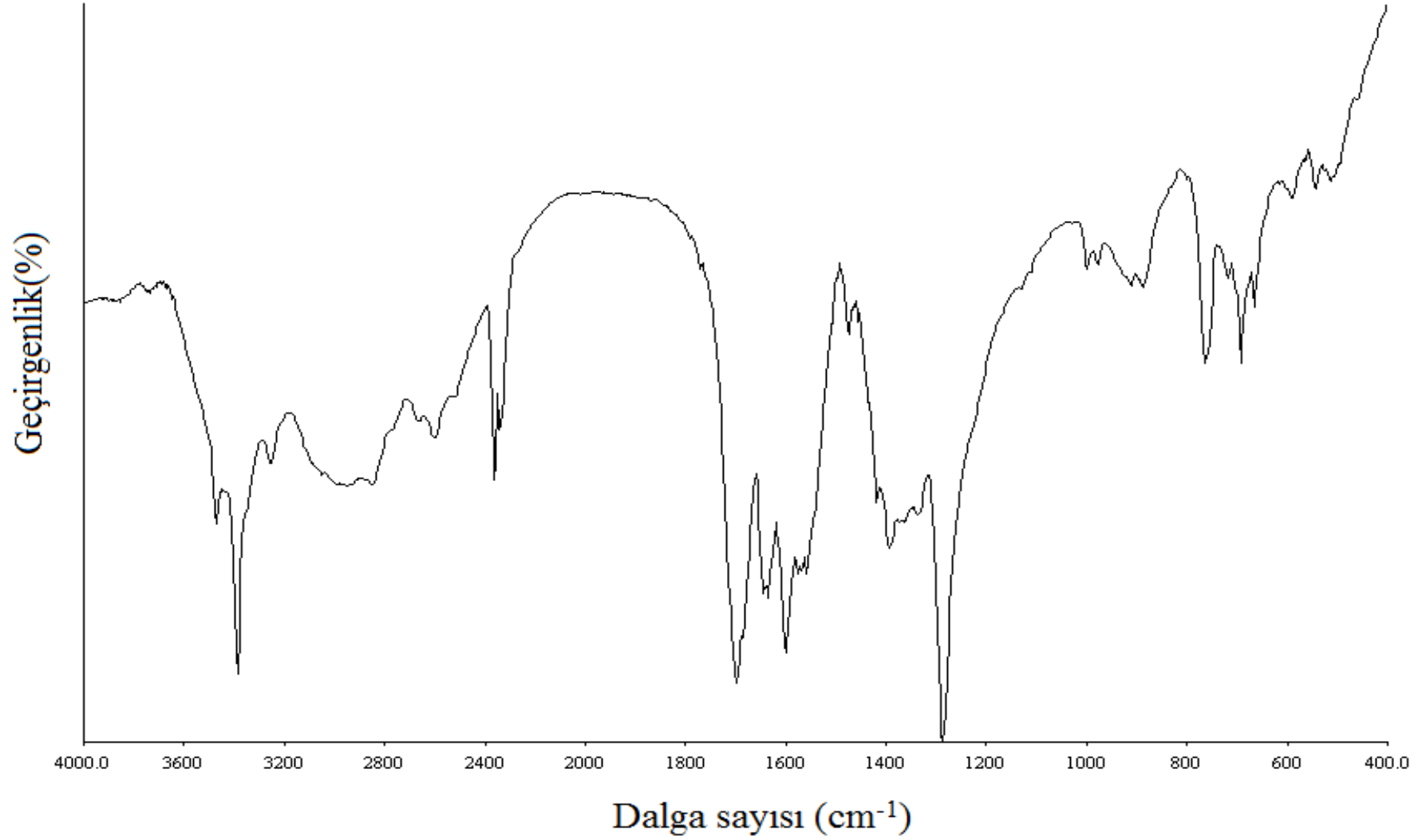
Kimyasal Formülü	$C_{24}H_{23}N_3O_{18}V_2$
Molekül Ağırlığı	743,332
Sıcaklık (K)	293
Dalga boyu (Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre parametreleri (Å, °)	
a (Å)	8.1867(4)
b (Å)	8.8965(5)
c (Å)	12.6178(7)
α (°)	95.223(3)
β (°)	98.533(3)
γ (°)	95.122(3)
V (Birim hücrenin hacmi Å ³)	900.103
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Yapının uygunluk sabiti	R1=14.25



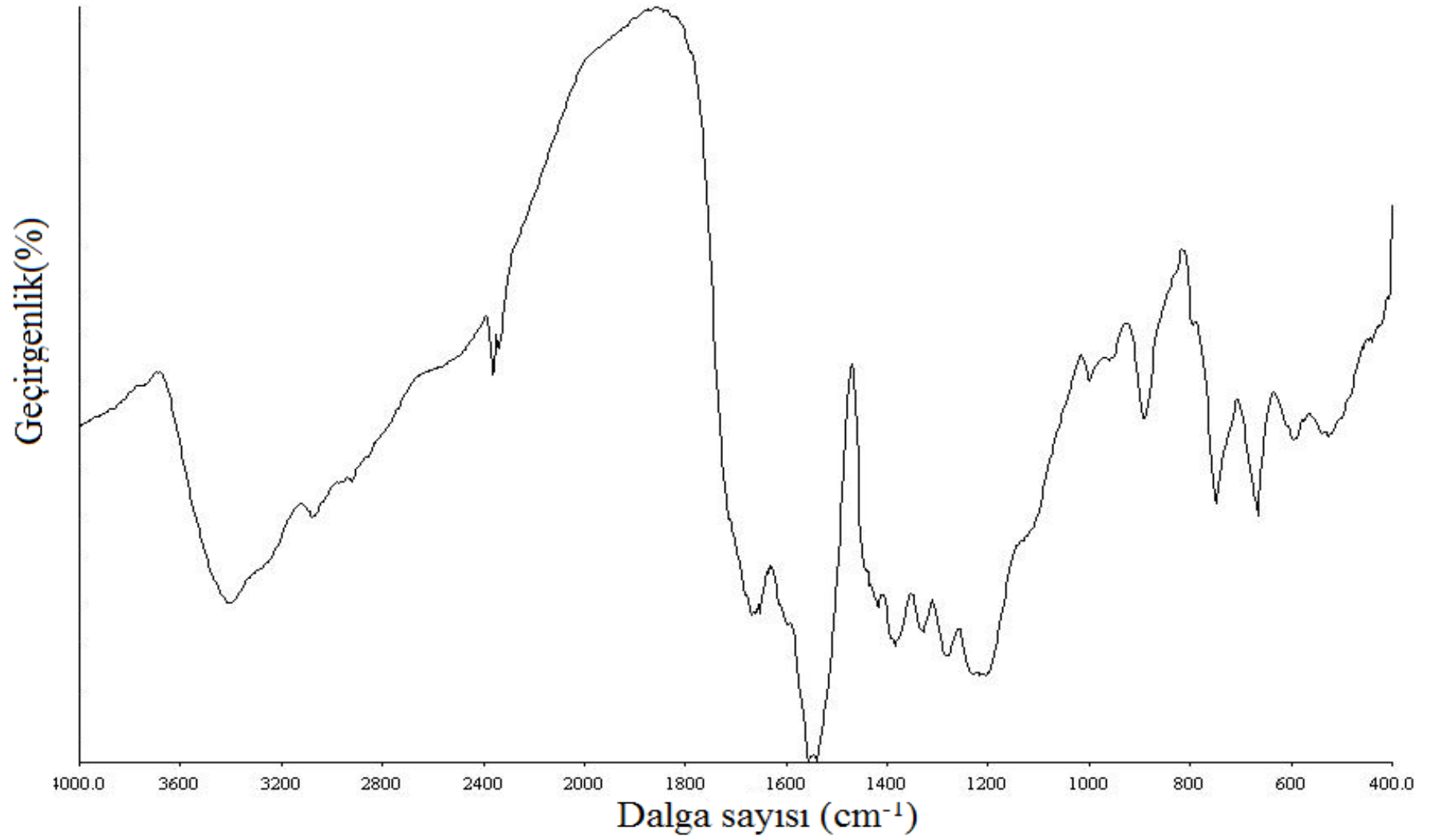
Şekil 3.3 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin tahmini yapısı



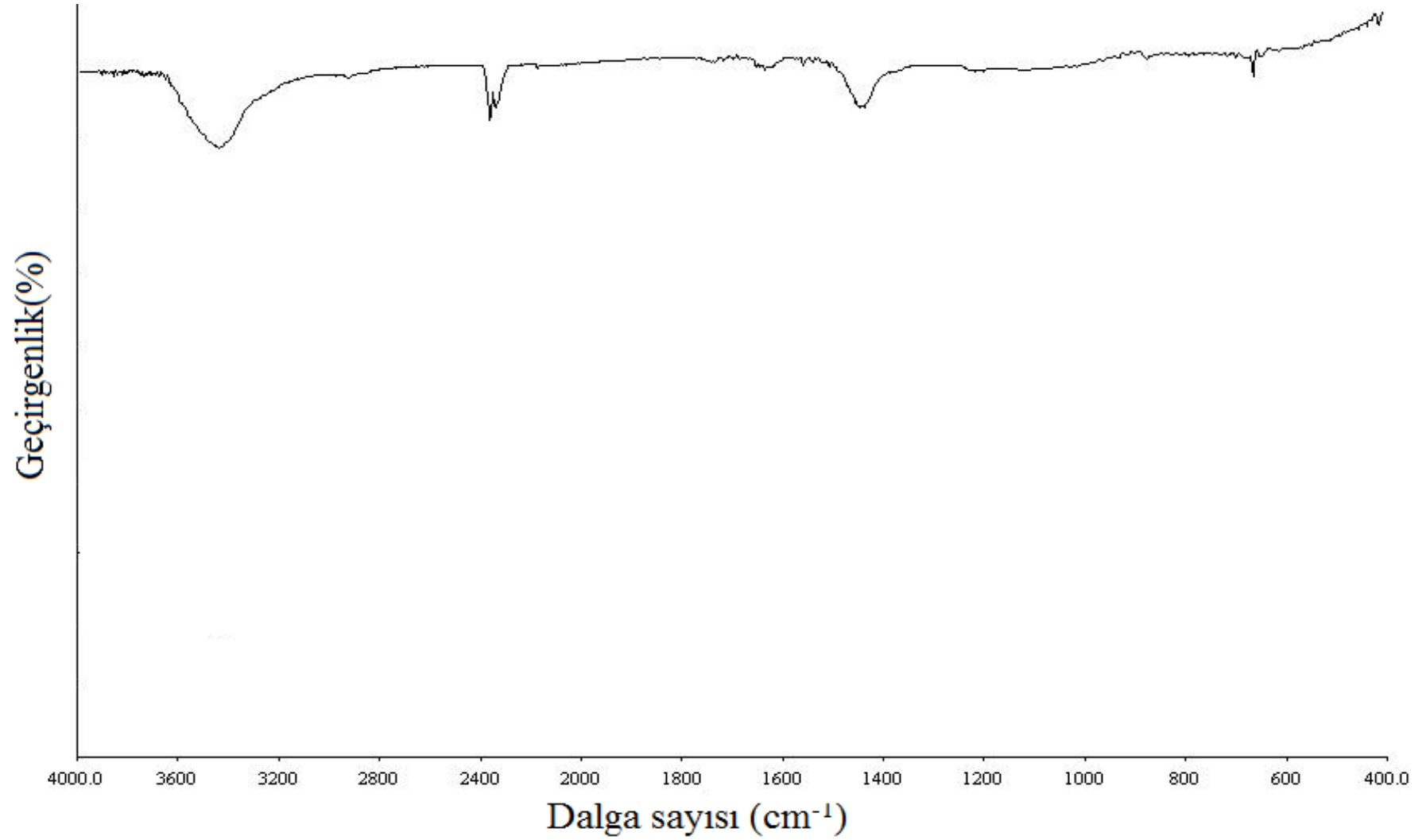
Şekil 3.4 Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin TGA termogramı



Şekil 3.5 20-220°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu



Şekil 3.6 20-320°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu



Şekil 3.7 20-650°C arasındaki TGA analizi sonucunda kalan maddenin IR spektrumu

3.1.7 Tahmini Basit Formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ Olan Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları

Manganometrik titrasyon çalışmasında $3,8 \cdot 10^{-3}$ M standart $KMnO_4$ (Sodyum oksalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, 7 mg elde edilen bileşik asit ($2M H_2SO_4$) içerisinde çözünmüş 50 mL'lik çözelti hazırlanmış ve 10'ar mL'lik çözeltiler ve 65-70 °C'de titre edilmiştir. 10 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, $2M H_2SO_4$) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numunenin ne kadar permanganat çözeltisi tükettiği belirlenir. Ligantın aynı koşullarda permanganat tarafından yükseltgendiği tespit edilmiş ve durum dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan titrasyonlarda vanadyumun yükseltgenmediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak oda sıcaklığı manyetik susseptibilite çalışması ile birlikte yorumlandığında bileşikteki vanadyumun +5 yükseltgenme basamağında olduğu tespit edilmiştir.

3.2 Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Bileşiğin Karakterizasyonu

3.2.1 Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

Tahmini basit formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ olan bileşiğin kristaller kübik şekle sahip ve mavi renklidir. Kristaller suda, etil alkol, aseton ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmemektedir.

3.2.2 Tahmini Basit Formülü $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 3.8'de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) ve seçilen IR bantlarına karşılık geldiği tahmin edilen gruplar ve bağlar Çizelge 3.5'te verilmektedir. $950-1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığı V=O gerilme piklerinin gözlemlendiği aralıktır, 989 cm^{-1} 'de gözlenen bu pikin V=O gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi, $1100 \text{ cm}^{-1}-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birliktedir (Erdik 1993). Spektrumda 1135 cm^{-1} gözlenen pik C-O gerilme titreşimi piki iken 1575 cm^{-1} 'de gözlenen pik C=O

gerilme titreşimi piki olarak düşülmektedir. 3400–3200 cm^{-1} arası N–H gerilme pikinin gözleendiği aralıktır. 3400 ve 3155 cm^{-1} gözlenen bu piklerin N–H gerilme piki olduğu düşünölmektedir.

3.2.3 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşğin TGA Sonuçları

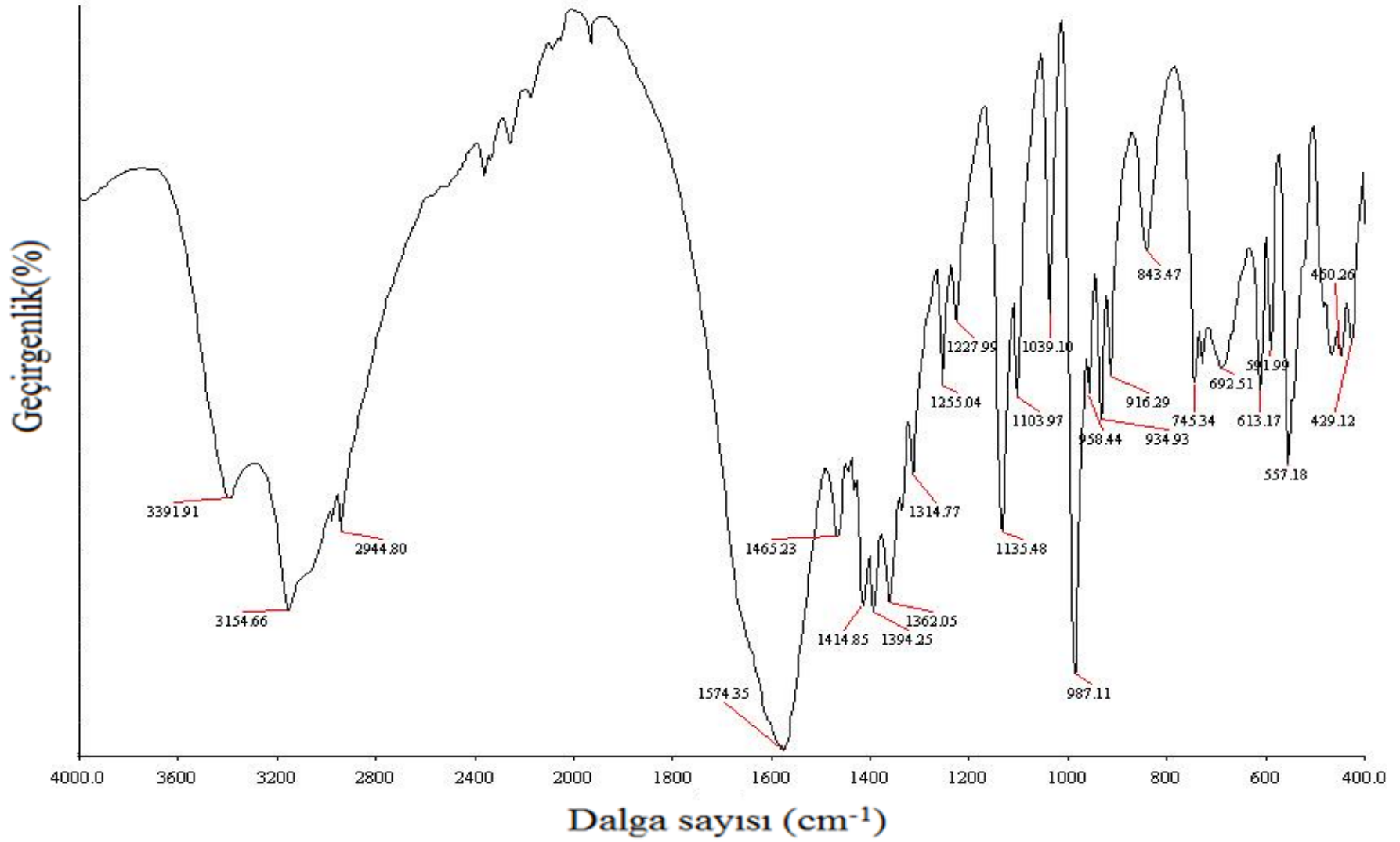
Numune olarak 4,76 mg tahmini basit yapısı $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşğinin TGA analizi, sıcaklık, dakikada 20 $^{\circ}\text{C}$ arttırılarak 800 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkılarak, azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bileşğinin termogravimetrik analizinde; 340 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kütle kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşğinin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. 340-400 $^{\circ}\text{C}$ aralığında ise kütlede yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir (toplam kütle kaybı $\approx 58\%$). Bu kütle kaybının, organik ligandın tamamen bozularak uzaklaştığı ve geriye V_xO_y gibi bir metal oksidin kaldığı yorumu yapılabilir. Bileşğinin termogramı Şekil 3.3'de österilmiştir.

Çizelge 3.5 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Tahmin Edilen Gruplar
1575	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1135	$\nu(\text{C}-\text{O})$
3400, 3155	$\nu(\text{N}-\text{H})$
989	$\nu(\text{V}=\text{O})$

3.2.4 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşğinin Oda Sıcaklığı Manyetik Suseptibilite Ölçümü

Bileşğinin oda sıcaklığında yapılan manyetik suseptibilite ölçümü sonucunda etkin manyetik moment (μ_{eff}) değeri 1,64 bulunmuştur. Bu ölçüm yapılmadan önce yapısı bilinen vanadyum (IV) bileşiklerinden Vanadyum (IV) sülfat oksit hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x \approx 5$) hem hidratlı hem de susuz olarak manyetik suseptibilitesi ölçülmüş ve sırasıyla etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerleri 1,87 ve 1,78 bulunmuştur. Buradan yola çıkılarak bileşikteki vanadyumun yükseltgenme basamağının +4 ve bileşğinin paramagnetik olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.8 Tahmini basit formülü [VO(NH(CH₂COO)₂)] olan bileşiğin infrared spektrumu

3.2.5 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları

Elementel analiz sonuçlarına göre deneysel ve teorik olarak hesaplanan C, H ve N yüzdeleri Çizelge 3.6'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre elementel analiz sonucunda bulunan C, H ve N oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.6 Tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşiğin bileşiğinin elementel analiz sonuçları

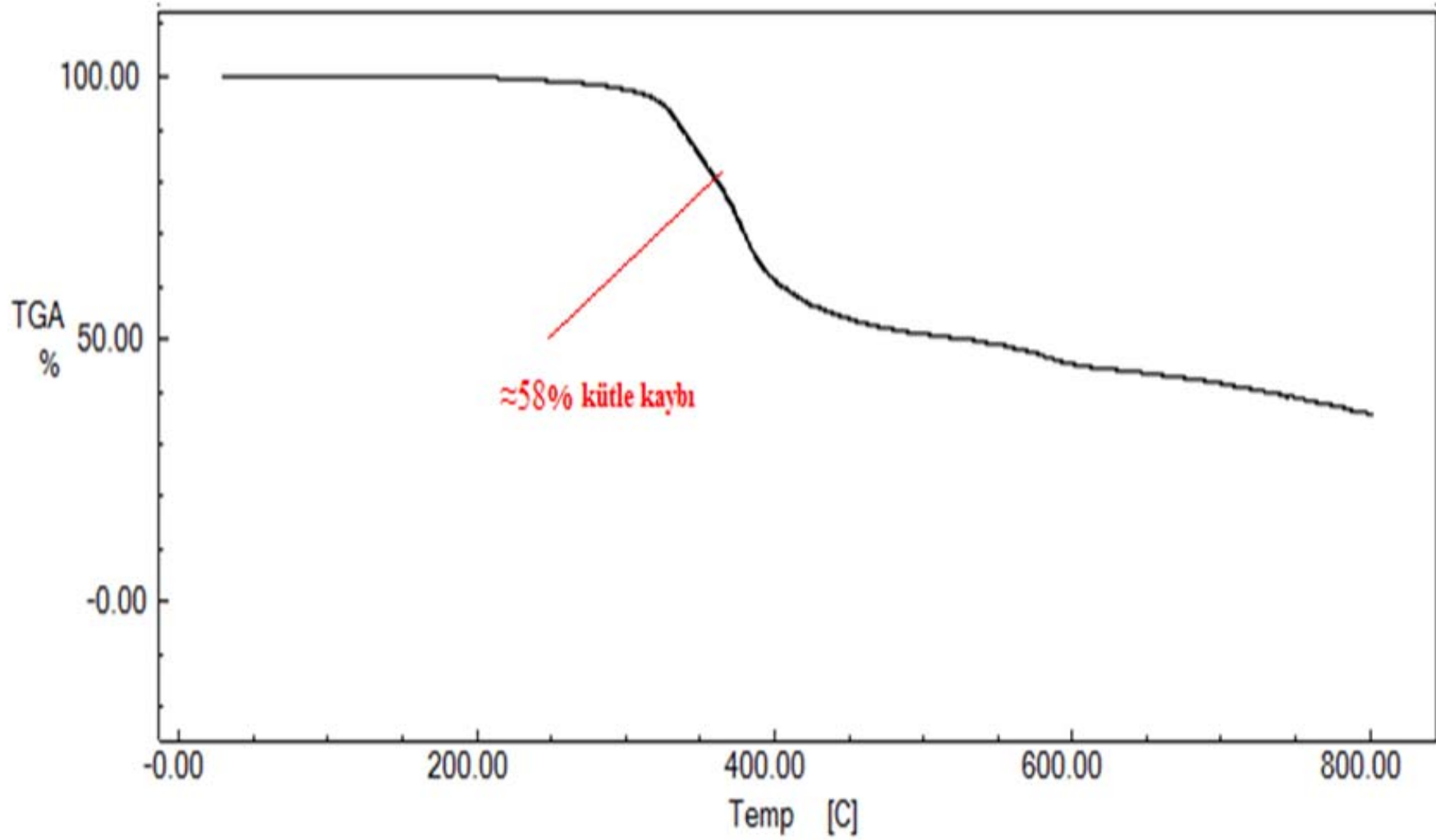
Bileşik	Elementel Analiz					
	C		H		N	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
	%	%	%	%	%	%
$[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$	23,91	24,26	3,367	2,54	6,879	7,07

3.2.6 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşiğin Manganometrik Titrasyonu

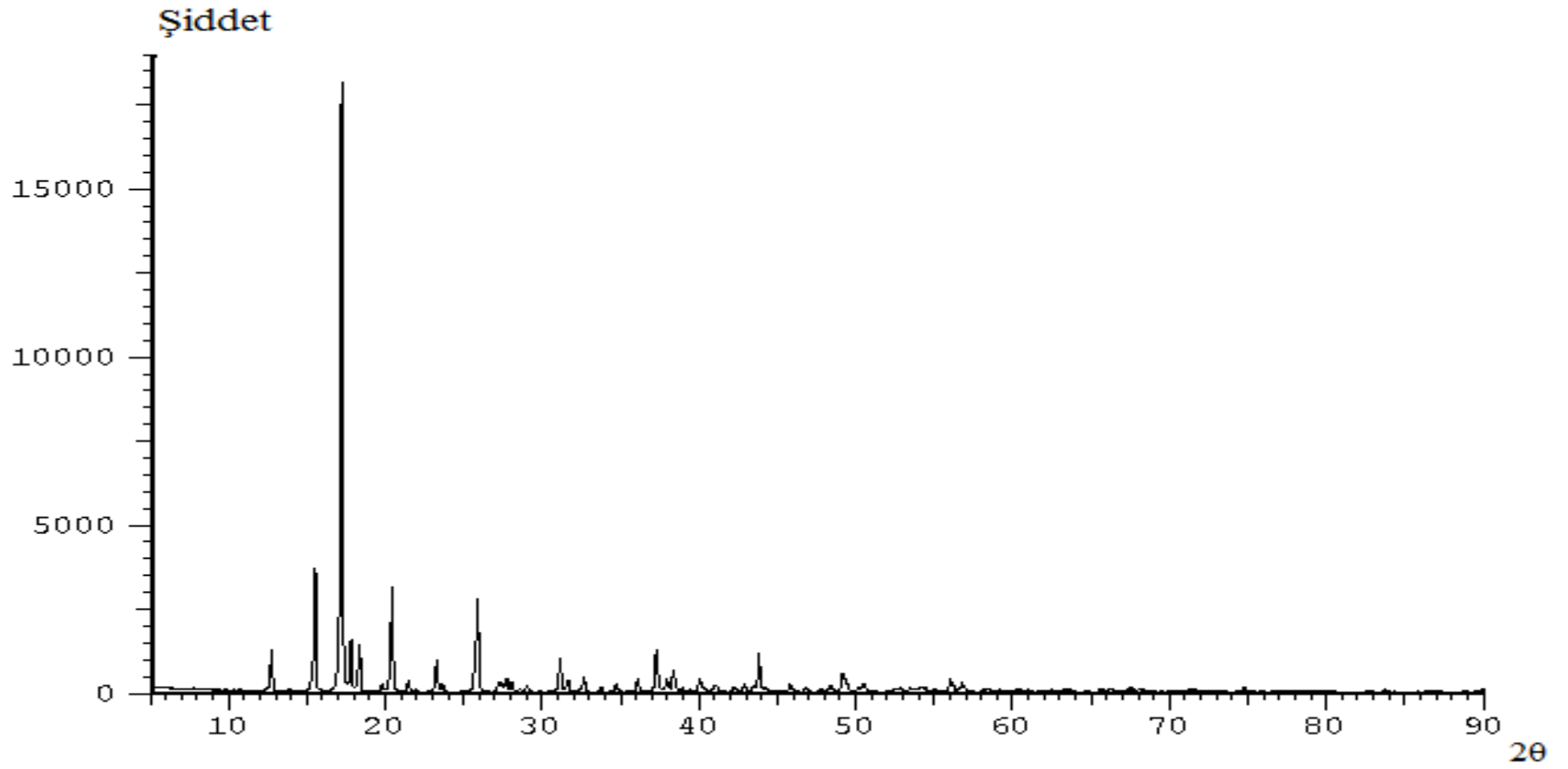
Koyu renk, indirgenmiş vanadyum varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. $3,8 \cdot 10^{-3}$ M standart KMnO_4 (Sodyum okzalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, 7 mg basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşik asit ($2\text{M H}_2\text{SO}_4$) içerisinde çözülmüş 10 mL'lik çözelti hazırlanmış ve $65-70$ °C'de titre edilmiştir. 10 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, $2\text{M H}_2\text{SO}_4$) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numune içeren çözeltinin dönüm noktası değerinden çıkartıldığında numunenin gerçek dönüm noktası belirlenir. Hesaplamalar sonucunda vanadyumun +4 yükseltgenme basamağında olduğu tespit edilmiştir.

3.2.7 Tahmini Basit Formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ Olan Bileşiğin X-Işınları Kırınımı Analizi Sonuçları

Bileşiğin parmakizi niteliğinde olan x-ışınları kırınım deseni Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9 Tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşiğin TGA termogramı



Şekil 3.10 Tahmini basit formülü $[\text{VO}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 5-aminoizofitalik asit ve iminodiasetik asit ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek AÇMO yapılı bileşikler ve/veya koordinasyon polimerlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Burada çok dişli karboksilat ve amin grubu içeren ligantlar seçilerek çeşitli ve sıra dışı topolojik yapıya sahip bileşiklerin sentezi temel amaç olarak belirlenmiştir. Amaca yönelik karboksilat ve amin grubu/grupları içeren 5-aminoizofitalik asit ve iminodiasetik asit organik ligantlar olarak seçilmiştir.

Başarılı reaksiyonlarda; iki yeni bileşik sentezlenmiş ve kısmen karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerden ilkinin $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ karakterizasyonu, tek kristal x-ışınları yapı tayini kısmen dahil olmak üzere infrared spektroskopisi (FTIR), elementel analiz (CHNS analizi), manganometrik titrasyon, oda sıcaklığı manyetik hassasiyet (süseptibilite) ölçümü ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak yapılmıştır. İkinci bileşiğin $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ karakterizasyonunda ise yeterli büyüklükte tek kristali elde edilemediğinden tek kristal x-ışınları yapı analizi yapılamamış onun yerine XRD toz deseni alınmıştır.

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

Tahmini basit formülü $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ olan bileşiğin tek kristalleri elde edilmesine rağmen, tek kristal x-ışınları yapı tayini ile bileşiğin kristal yapısı tam aydınlatılamamıştır. Kristal yapının uygunluk sabiti 0,14'e kadar düşürülebilmiş daha aşağı inilemediğinden tam karakterizasyon yapılamamıştır. $[VO(NH(CH_3COO)_2)]$ bileşiğinin tek kristalleri çok küçük olduğundan tek kristal yapı

analizi için yapılan data toplamalarında yeterli miktarda yansıma elde edilemediğinden bu bileşiğin de tam karakterizasyonu tamamlanamamıştır.

IR spektroskopisi, elementel analiz, manganometrik titrasyon, oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri, TGA ve x-ışınları analizleriyle bu iki bileşik kısmen de olsa karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu iki bileşikte bulunan ligantlarla hazırlanmış vanadyum bileşiklerine literatürde rastlanmadığından çalışmaların sürdürülmesi gerekmektedir. Bu çalışmalarda mikrodalga sentez yöntemine daha fazla fırsat verilmelidir.

Çalışılan ligantların bazılarının hidro/solvotermal reaksiyon şartlarında bozunduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple gelecek çalışmalarda, hidro/solvotermal sentez yönteminde parçalanmış ligantların mikrodalga sentez yöntemiyle daha yoğun bir şekilde çalışılması önerilebilir. Bu sebeple hidro/solvotermal reaksiyon şartlarında bozulan ligantlar 150, 250, 450 watt gibi düşük enerji düzeylerinde çalışılmalıdır.

Bu sonuçların doğrultusunda, bu çalışmada başarılı sonuçlar veren ligantlar hem molibden hem de tungsten gibi metallerle çalışılabilir. Ayrıca bu metallerin varlığında vanadyum bileşikleri ortama eklenerek yeni AÇMO yapıların sentezi için yeni reaksiyonlar tasarlanabilir.

5. KAYNAKLAR

- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.T. (2009). Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1330-1352.
- Akhbari, K. and Zhu, L. (2008). Thermal, fluorescence, solution and structural studies of one-dimensional AgI coordination polymer with Ag–Ag and Ag– π interactions. *Journal of Molecular Structure*, **891**: 132–137.
- Ayvaz, Z. (2009). Enerji krizine ve küresel ısınmaya nano-teknolojik çözüm. *Ekoloji Dergisi*, **22**: 89-90.
- Başarır, M. (2006). N-Süstitüe pirol türevlerinin mikrodalga etkisi altında sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Banerjee, S., Shanmugan, S., and Murugavel, R. (2007). Cobalt-5-aminoisophthalate: $[\text{Co}(\text{AIPA})(\text{OH}_2)_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules. *Structural Chemistry*, **18**: 165-168.
- Beatty, A.M. (2003). Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **246**: 131-143.
- Bertania, R., Sgarbossa, P., Venzob, A., Lelj, F., Amati, M., Resnati, G., Pilati, T., Metrangolo, P. and Terraneod, G. (2010). Halogen bonding in metal–organic–supramolecular Networks. *Coordination Chemistry Reviews*, **254**: 677-695.
- Bian, Z.F., Zhu J, Cao, F.L, Lu, Y.F and Li, H.X. (2009). In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core–shell TiO_2 microspheres with enhanced activity and durability. *Chemical Communications*, **25**: 3789–3791.
- Cabarrecq, C., Mohanu, A., Millet, P. and Trombe, J.C. (2004). New binuclear vanadium

(III) and (IV) squarate species: synthesis, structure and characterization of $[V(OH)(H_2O)_2(C_4O_4)]_2 \cdot 2H_2O$ and $(NH_4)[(VO)_2(OH)(C_4O_4)_2(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**: 2575–2583.

Cappellazzo, O., Cao, G., Messina, G. and Morbidelli, M. (1991). Kinetics of shape-selective xylene isomerization over a ZSM-5 catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**: 2280-2284.

Czaja, A.U., Trukhan, N., Muller, U. and Kurmoo, M. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1284-1290.

Champness, N.R. and Schröder, M.S. (1998). Extended networks formed by coordination polymers in the solid state. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **3**: 419-424.

Cevik, S. (2001). Synthesis and characterization of new vanadium oxide phases incorporating polyoxo ligands. PhD Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois.

Cevik, S., Poyraz, M., Sarı, M. and Büyükgüngör, O. (2007). A novel three dimensional organic–inorganic hybrid based porous phase: synthesis and characterization of reduced oxovanadium pyromellitate, $[V^{IV}_2O_2(H_2O)_2(C_6H_2(COO)_4)]$. *Journal of Chemical Crystallography*, **37**: 497–502.

Cevik, S., Poyraz, M., Sari, M. and Buyukgungor O. (2006). Redetermination of the mixedvalence hexa-nuclear manganese oxide complex di- $\mu(4)$ -oxo-tetra- $\mu(3)$ -pivalato-hexa- $\mu(2)$ -pivalato-tetrakis (pivalic acid) dimanganese(III)tetra-manganese(II) at 100 K. *Acta Crystallography Section*, **62**: 1442-1444.

Cevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O. (2007). Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$. *Crystal Research and Technology*, **42**: 10, 955–960.

- Cheetham, A.K., Ferey, G., Loiseau, T. (1999). Open-framework inorganic materials *Angewandte Chemie International Edition*, **38**: 3268–3292.
- Clegg, W., Cressey, J.T., McCamley, A. and Straughan, B.P. (1994). The polymeric structure of aquacadmium bisnicotinate. *Acta Crystallographica Section Crystal Structure Communications*, **51**: 234-235.
- Chen, H., Ma, C., Xiang, M., Hu, M., Si, Y., Chen, C. and Liu, Q. (2008). Synthesis and characterization of vanadium(III) and vanadium(IV) polymers containing 3,5-pyrazoledicarboxylato. *Journal of Coordination Chemistry*, **61**: 3556–3567.
- Chen, B., Ockwig, W.N., Millward, A.R., Contreras, D.S. and Yaghi, O.M. (2005). High H₂ adsorption in a microporous metal–organic framework with open metal sites. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**: 4745 –4749.
- Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, **427**: 523-528.
- Cundy, C.S. and Cox, P.A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, **103**: 663-701.
- Ciurtin, D.M., Smith, M.D. and Loye, H.C. (2002). [Cu(pyrazine-2-carboxylate)(2)](2) Cd₄I₈: unprecedented 1d serpentine inorganic chains and regular 2-d metal-organic square grids in a 3d framework. *Chemical Communications*, 74-75.
- Ciurtin, D.M., Smith, M.D. and Loye, H.C. (2003). New one- and two-dimensional cadmium iodide/pyrazinecarboxylate-based coordination polymers. *Polyhedron*, **22**: 3043-3049.
- Colak, T.A., Pamuk, G., Yeşilel, Z.O., Yılmaz, F. and Büyükgüngör O. (2012). Hydrogen

bonded supramolecular network from a mixed valence cobalt system: synthesis and crystal structure of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{pydc})_2(\text{en})]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Chemical Crystallography*, **42**: 76–82.

Colak, T.A., Pamuk, G., Yeşilel, Z.O. and Yüksel, F. (2011). Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II) and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, $\{(\text{NH}_4)_2[\text{M}(\mu\text{-pydc})_2]2\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Solid State Sciences*. **13**: 2100-2104.

Costa, B.S., Wagner, C.C. and Baran, E.J. (2004). Vibration spectra and electrochemical behavior of bispicolinate copper(II). *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **92**:109-117.

Degnan, T.F., Chitnis, G.K. and Schipper, P.H. (2000). History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Material*, **245**: 6-35.

Davis, M.E. and Lobo, R.F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, **4**: 756-768.

Davis, M.E. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, **147**: 813-821.

Du, M. and Zhao, X.J. (2004). $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1.5}\}_n$ (bipy = 4,4'-Bipyridine): organic template effect in formation of a novel bilayer coordination polymer with large chiral channels. *Inorganic Chemistry Communications*, **7**: 1056-1061.

Eddaoudi, M., Moler, D.B., Li, H., Chen, B., Reineke, T.M., O'Keefe M. and Yaghi, O.M. (2001). Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, **34**: 319-323.

- Eddaoudi, M., Kim, J. and Rosi, N.(2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOF and their application in methane storage. *Science*, **295**: 469-472.
- Efil, K. (2010). Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Erdik, E., (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Feorey, G., Serre, C. and Draznieks, M. (2004). A Hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**: 6296-6301.
- Fink, G., Cuervo, G.L., Therrien, B., Evans S.H. and Shul, B.G. (2004). Mono and oligonuclear vanadium complexes as catalysts for alkane oxidation: synthesis, molecular structure, and catalytic potential. *Inorganica Chimica Acta*, **357**: 475–484.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., O'Keeffe, M., Kim, J. and Yaghi, O.M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, **329**: 424-431.
- Fromm, K.M., Sague, L.J. and Mirolo, L. (2010). Coordination polymer networks: an alternative to classical polymers? *Macromolecular Symposia*, **291–292**: 75–83.
- Fujita, M., Kwon, Y.J. and Washizu, S. and Ogura, K. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a 2-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *Juornal of The American Chemical Society*, **116**: 1151-1152.
- Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M.A., Proserpio,

- D.M. and Snejko, N. (2008). An indium layered mof as recyclable lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, **20**: 72–76.
- Gao, E.Q., Xu, Y.X. and Yan, C.H. (2004). Two square grid coordination polymers with manganese(II) and 1,4-bis(imidazole-1-ylmethyl) benzene. *CrystEngComm*, **6**: 298-303.
- Goswami, S., Jana, S., Das, N.K., Fun, H. and Chantrapromma, S. (2008). Solid state structural study on recognition of aromatic dicarboxylic acids by substituted amino-pyrimidines and its supramolecular network. *Journal of Molecular Structure*, **876**: 313–321.
- Gustavo A.S.G. (2010). Microwave-assisted synthesis, characterization, and photophysical properties of new rhenium(I) pyrazolyl-triazine complexes, *MSc*, University of North Texas, Denton, Texas, United States.
- Gün, Özgül (2006). Hydrothermal synthesis and characterization of ethylenediamine containing molybdenum oxides. Master thesis. İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Holman, K.T., Hammud, H.H., Isber, S. and Tabbal, M. (2005). One-dimensional coordination polymer $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pyz = pyrazine) with intra- and inter-chain H-bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. *Polyhedron*, **24**: 221-225.
- Huang, J., Fu, X., Wang, G. and Miao, O. (2011). Novel organic polymer–inorganic hybrid material zinc poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate prepared with a simple method. *Journey of Solid State Chemistry*, **184**: 2605–2609.
- Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao D. and Yan, Y. (2003). Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, **58**: 105-114.

- Haque, E. and Jung, H.S. (2011). Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions. *Chemical Engineering Journal*, **173**: 866– 872.
- Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. (1993). Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society*, **680**: 680-682.
- Imhof, A. and Pine, D. (1997). Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature Journal*, **389**: 948-955.
- Icli, B., Christinat, N., Tonnemann, J., Schuttler, C., Scopelliti R. and Severin K. (2009). Synthesis of molecular nanostructures by multicomponent condensation reactions in a ball mill. *Journal of the American Chemical Society*, **131**: 3154– 3155.
- İlker, İ. (2010). Farklı diamin ligantları içeren karışık ligantlı bakır(II)-tiyofen-2,5-dikarboksilat komplekslerinin sentezi, spektroskopik, termik ve yapısal özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Juornal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2781-2804.
- Janiak, C., Uehlin, L. and Wu, H.P. (1999). Coordination engineering: when can one speak of an "understanding"? case study of the multidentate ligand 2,2 '-dimethyl-4,4 '-bipyrimidine. *Juornal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 3121-3131.
- James, S.L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, **32**: 276-288.
- Jiang, T., Lough, A., Ozin, G.A. and Bedard, R.L. (1998). Intermediates in the formation

of microporous layered tin(IV) sulfide materials. *Journal of Materials Chemistry*, **8**: 733-741.

Kappe, C.O. (2003). Microwave-enhanced chemistry enabling technology revolutionising organic synthesis and drug discovery, Business Briefing, Future Drug Discovery.

Khan, M.I., Hope, T., Cevik, S., Zheng, C. and Powell, D. (2000). Organically templated oxide phases: synthesis and structures of $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{V}_2\text{O}_6]$ and $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}][\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Cluster Science*, **11**: 3-7.

Keskin S. and Sholl, D.S. (2009). Assessment of a metal-organic framework membrane for gas separations using atomically detailed calculations: CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 mixtures in MOF-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 914-922.

Khlobystov, A.N., Blake, A.J. and Champness, N.R. (2001). Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, **222**: 155-192.

Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**: 2334-2375.

Kitagawa, S. and Kondo, M. (1998). Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **71**: 1739-1753.

Kitaura, R., Kitagawa, S. and Kubota, Y. (2002). Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid. *Science*, **298**: 2358-2361.

Kongshaug, K.O. and Fjellvag, H. (2006). Design of novel bilayer compounds of the CPO-8 type containing 1d channels. *Inorganic Chemistry*, **45**: 2424-2429.

- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D.Q., Zhao, D., Zhuang, W.J. and Zhou, H.C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, **253**: 3042-3066.
- Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1353-1358.
- Larhed, M. and Hallberg A. (2001). Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery. *Drug Discovery Today*, **6**: 406-416.
- Lee L. (2008). Design of porous solids from 2-D and 3-D coordination frameworks utilizing imidazolylbenzoic acids and esters. MSc Thesis, Department of Chemistry & Biochemistry, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA.
- Li, C., Peng, Y., Wang, S., Zhang, X., Li, L., Dou, J. and Li, D. (2011). pH and metal-dependent structural diversity from mononuclear to two-dimensional polymers based on a flexible tricarboxylate ligand. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**: 1581-1590.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **402**: 276-279.
- Li, X.J., Cao, R., Gao Z., Wang, Y.Q. and Zhu, X. (2006). In situ synthesis of a three-dimensional supramolecular architecture from modified flexible ligand. *Journal of Molecular Structure*, **798**: 64-68.
- Li, J.R., Kuppler, R.J. and Zhou, H.C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1477-1482.
- Liu, Y., Grzywa, M., Weil, M. and Volkmer D. (2010). [Cu₄OCl₆(DABCO)₂]·0.5DABCO·4CH₃OH ("MFU-5l"): Modular synthesis of a zeolite-like metal-

organic framework constructed from tetrahedral $\{\text{Cu}_4\text{OCl}_6\}$ secondary building units and linear organic linkers. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**: 208–217.

Liu, B., Yang, G., Wang, Y., Liu, R., Hou, L. and Shi, Q. (2011). Two new pH -controlled metal–organic frameworks based on polynuclear secondary building units with conformation-flexible cyclohexane-1,2,4,5-tetracarboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **367**: 127–134.

Ma, L.Q., Abney, C. and Lin, W.B. (2009). Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1248-1256.

Maurya, R.M., Agarwal, S., Bader, C., Ebelb, M. and Rehder, D. (2005). Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazonatovanadium(V) model complexes with $[\text{VO}]_3^+$ and $[\text{VO}_2]^+$ cores. *Dalton Transactions*, 537-544.

MacDonald, J.C., Dorrestein, P.C., Pilley, M.M., Foote, M.M. and Lundburg, J.L. (2000). Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, **47**: 11692-11702.

Mandal, N.T., Somnath Roy, S., Barik, K.A., Gupta, S., Butcher, J.R. and Kar, K.S. (2008). Synthesis and structural characterization of copper(II) and vanadium(V) complexes of pyridyl/pyrimidyl–pyrazole derived schiff base ligands–metal specific adjustment of ligand binding mode. *Polyhedron*, **27**: 3267–3274.

McKinlay, A.C., Morris, R.E., Horcajada, P., Ferey, G., Gref, R.;Couvreur, P. and Serre, C. (2010). Metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**: 6260.

Meriç N. (2006). Mikrodalga yöntemiyle çözücüsüz ortamda amit sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Murugavel, R., Krishnamurthy, D., and Sathiyendiran, M. (2002). Anionic metal organic

and cationic organic layer alternation in the coordination polymers $[\{M(\text{BTEC})(\text{OH}_2)_4\}\{\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\}4\text{H}_2\text{O}]_n$ (M=Co, Ni, and Zn; BTEC=1,2,4,5-benzenetetracarboxylate). *Journal of the Chemical Society*, 34–39.

Murray, L.J., Dinca, M. and Long, J.R. (2009). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, **38**: 1294-1230.

Meek, S.T., Greathouse, J.A. and Allendorf, M.D. (2011). Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials*, **23**: 249–267.

Mutlu, A. (2009). Karışık ligantlı bakır(II) pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin sentezi, spektroskopik, termik ve yapısal özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Mohideen, I.H.M. (2011). Novel metal organic frameworks: synthesis, characterization and functions. PhD Thesis, University of St. Andrews.

McGoff, M. (2008). Design of Crystalline Splids via Solid-State Reaction. PhD Thesis, The Faculty of Worcester Polytechnic Institute.

Nakamoto, K. (1986). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience Publication, New York.

Ni, B.L., Zhang, H.R., Liu, X.Q., Xia, W.S., Wang, H., Zhou, H.Z. (2009). pH- and mol-ratio dependent formation of zinc (II) coordination polymers with iminodiacetic acid: Synthesis, spectroscopic, crystal structure and thermal studies. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**: 2698–2706

Perez, C.R., Lorenzo-Luis P., Hernandez-Molina, M., Laz, M.M., Delgado, F.S., Gili, P. and Julve, M.E. (2004). 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-Bipyridine as ligands in designing low-dimensional coordination polymers. *Journay Inorganic*

Chemistry, 3873-3879.

- Plass, W. (2002). Supramolecular interactions of vanadate species: vanadium(V) complexes with N-salicylidenehydrazides as versatile models. *Coordination Chemistry Reviews*, **237**:205-212.
- Rao, V.K. and Natarajan, S. (2009). A new open-framework zinc arsenate $[C_4N_3H_{16}]_2[Zn_5(AsO_4)_4(HAsO_4)_2]$. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**: 163–166.
- Rowsell, J.L.C. and Yaghi, O.M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**: 3–14.
- Robin, Y.A., Fromm, M.K. (2006). Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemical Review*, **250**: 2127-2157.
- Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. (2005). Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**: 4670-4679.
- Saral, H. (2007). Bazı imin türevlerinin mikrodalga yardımıyla sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Selvakumar, B., Rajendiran, V., Maheswari, U.P., Evans H:S. and Palaniandavar, M.(2006). Structures, spectra, and DNA-binding properties of mixed ligand copper(II) complexes of iminodiacetic acid: The novel role of diimine co-ligands on DNA conformation and hydrolytic and oxidative double strand DNA cleavage. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **100**: 316–330.
- Stadler, A., Pichler, S., Hories, G. and Kappe, O. (2002). Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. *Tetrahedron*, **58**: 3177-3183.

- Sgarabotto, P., Bisceglie, F., Pelosi, G., Abdel, R.L. (1999). Synthesis, X ray crystal structures and characterization of copper (II) -2,2'-bipyridyl derivatives of (4-amino)-hippuric acid and of proline. *Polyhedron*, **18**: 2505-2510.
- Sun, F.X., Zhu, G.S., Fang, Q.R. and Qiu, S.L. (2007). A novel 3D metal-organic framework with the pcu topology constructed from 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-N,N'-dioxide. *Inorganic Chemistry Communications*, **10**: 649-651.
- Steed, J.W. and Atwood, J.L. (2000). *Supramolecular chemistry*. John Wiley and Sons, England.
- Schlichte, K., Kratzke, T. and Kaskel, S. (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**: 81-88.
- Siddiqi, A.Z., Shahid, M., Khalid, M., Kumar, S. (2009). Antimicrobial and SOD activities of novel transition metal ternary complexes of iminodiacetic acid containing a-diimine as auxiliary ligand. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44**: 2517–2522.
- Siddiqi, A.Z., Sharma, K.P., Shahid, M., Khalid, M. and Kumar, S. (2011). Synthesis, spectral characterizations and biological studies of transition metal mixed ligand complexes: X-ray crystal structures of [Cu(oda)(Bipy)(H₂O)]. 4H₂O and [VO(oda)(Bipy)]. 2H₂O. *Journal of Molecular Structure*, **994**: 295–301.
- Tarushi, A., Christofis, P. and Psomas, G. (2007). Synthesis, characterization and interaction with DNA of mononuclear metal complexes with oxolinic acid. *Polyhedron*, **26**: 3963-3972.
- Tao, J., Tong, M.L. and Chen, X.M., (2000). Hydrothermal synthesis and crystal structures of three-dimensional co-ordination frameworks constructed with mixed

terephthalate (tp) and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) ligands: $[M(tp)(4,4'-bipy)]$ ($M = CoII, CdII$ or $ZnII$). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **20**: 3669-3674.

Tao, J., Yin, X. and Jiang, Y.B. (2003). A three-dimensional (3,4)-connected network of 6^58 topology containing hexagonal channels constructed from cadmium(II) and aminoisophthalate. *Inorganic Chemistry Communications*, **6**: 1171-1176.

Telli, B. (2010). Hidrotermal/solvotermal sentez koşullarında 2,4,6 tri(2-piridil)-s-triazinin kadmiyumla etkileşmesi sonucu oluşan polimerik bileşiğin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

Terova, O. (2008). Synthesis, characterization and inertness studies of gallium(III) and indium(III) complexes of dicarboxymethyl pendant -armed cross-bridged cyclam, University of New Hampshire.

Voutchkova, A. (2009). Novel synthetic method for n-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications, Yale University.

Wu, H.P., Janiak, C., Rheinwald, G. and Lang, H. (1999). 5,5'-Dicyano-2,2'-bipyridine silver complexes: Discrete units or co-ordination polymers through a chelating and/or bridging metal-ligand interaction. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*. 183–190.

Wang, C., Wang Z., Gu, F. and Guo, G. (2011). Three novel lanthanide MOF constructed from 1,3-benzenedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline: Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal properties. *Journal of Molecular Structure*, **1004**: 39–44.

Wang, R.H., Gong, Y.Q., Han, L., Yuan, D.Q., Lou, B.Y., Wu, B.L. and Hong, C. (2006). From chain to layer structure: Cd(II) coordination polymers derived from diphe-

nic acid. *Journal of Molecular Structure*, **784**: 1-6.

Wu, H.Y., Wang, N., Yue, S.T. and Liu, Y.L. (2009). Syntheses, crystal structures, and luminescence of carboxylato-bridged coordination compounds. *Journal of Coordination Chemistry*, 2551-2519.

Wu, C.D., Lu, C.Z., Zhuang, H.H., and Huang, J.S. (2002). A new 5-aminoisophthalic acid bridged cobalt(II) polymeric complex obtained by hydrothermal reaction. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **628**: 1935-1939.

Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R. and Flanigen, E.M. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **104**: 1146-1151.

Xing, Y., Lin, J., Xu, Y., Duan, X., Lia, Y., Wang, F. and Meng, Q. (2010). A novel porous coordination polymer based on rigid and flexible organic ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**: 514-517.

Yaghi, O.M. and Li, H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**: 10401-10402.

Yaghi, O.M., Davis, C.E. and Li, G.M. (1997). Selective guest binding by tailored channels in a 3-d porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network. *Journal of The American Chemical Society*, **119**: 2861-2868.

Yaghi, O.M., Tranchemontagne, D.J. and Hunt, J.R. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, **64**: 8553–8557.

Yaghi, O.M., O’Keeffe and M., Ockwing. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**: 705-714.

- Yaghi, O.M., Li, H.L. and Davis, C. (1998). Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Accounts of Chemical Research*, **31**: 474-484.
- Yaghi, M.O., Britt, D. and Tranchemontagne, D. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**:11623–11627.
- Yaghi, M.O. and Li Q. (2009). Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy. *Bertrand Russell Society Bulletin*, **34**: 682-690.
- Yan, W., Yu, J., Shi, Z. and Xu, R. (2001). Synthesis and characterization of an open-framework aluminophosphate. $[\text{AlP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}]$ containing propeller-like chiral motifs. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **135**: 245-249.
- Yan, Z.W., Li, F., Zeng, H.F., Luo S.J. and Li, T.H., (2010). A new coordination mode of 5-aminoisophthalate in lead coordination polymers: synthesis, structure, and photoluminescence properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**: 978-985.
- Yang, G., Zhu, H.G., Liang, B.H. and Chen, X.M. (2001).Syntheses and crystal structures of four metal-organic coordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds. *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 580–585.
- Yang, J.O.U., Cheng, B.M. Hui, C., Hui, S.W., Chang, N.C. and Qiu,T.L. (2008). Synthesis and crystal structure of a twodimensional cadmium(II) coordination polymer: $[\text{Cd}(\text{AIP})(\text{Bpy})]_n \cdot n\text{Bpy}$ (H_2AIP = 5-Aminoisophthalic Acid, Bpy = 2,2'-Bipyridyl). *Chinese Journal of Structural Chemistry*, **27**: 159-162.
- Yuan, M.,Wang, E., Lu, Y., Wang, S., Li, Y., Wang, L. and Hu, C. (2003). A novel chain-like binuclear vanadium(V) coordination polymer containing mixed

ligands: hydrothermal synthesis and crystal structure of $[\{\text{VO}_2(2,2'\text{-bipy})\}_2(\text{tp})]^\infty$ (tp=terephthalate). *Inorganica Chimica Acta*, **344**: 257-261.

Zhao, X.X., Ma, J.P., Dong, Y.B. and Huang, R.Q. (2007). Construction of metal-organic frameworks (M = Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cu(II)) based on semirigid oxadiazole bridging ligands by solution and hydrothermal reactions. *Crystal Growth & Design*, **7**: 1058-1063.

Zhang, X., Wu, H., Gao, S. and Chen, X. (2003). Hydrothermal syntheses, crystal structures and magnetic properties of two inorganic-organic hybrid materials: $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$ and $[\text{V}_4\text{O}_7(2,20\text{-bpy})_2(\text{HPO}_4)_2]$ (phen=1,10-phenanthroline, bpy=bipyridine). *Journal of Solid State Chemistry*, **176**: 69-75.

Zhang, K., Qiao, N., Gao, H., Zhou, F. and Zhang, M. (2007). Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence. *Polyhedron*, **26**: 2461-2469.

Zhu, H., Huang, C., Huang, W. and Gou, S. (2004). A novel coordination polymer constructed from 1D neutral chains via inter-chain π - π stacking and hydrogen bonding. *Inorganic Chemistry Communications*, **7**: 1095-1101.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Mürüvvet DÜZ
Doğum Yeri	Mersin
Doğum Tarihi	29.08.1986
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	19 Mayıs Süper Lisesi (2000-2004)
Lisans	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (2004-2008)
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi (2009-2012)
İş Tecrübesi	
AKÜ/FEF	Araştırma Görevlisi (2009-)

Ulusal Bildiriler

Düz, M., Poyraz, M. and Berber, H. (2010). The Investigation of Stability of Some Metal Complexes With (1H-Imidazole-2-yl)phenyl-methanone Oxime Using Semi-empirical PM6 Method. 9. Kimyasal Fizik Kongresi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 14-16 Ekim, 04.

Alkan, Z., Düz, M., Durmaz, Ö., Yakut, Ö., Korkmaz, Ç. and Çevik, S. (2011). Karboksilat/Amino/Piridin Fonksiyonel Grupları İçeren Simetrik Çok Dişli Organik Lİgandlarla Vanadyumun Oluşturacağı Mikrogözenekli Polimerik Hibrit Moleküllerin Sentez ve Tasarımı. 3. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 12-22 Mayıs, 306.