

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ BAKIR ESASLI METAL-ORGANİK
KAFES YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

MERVE ÇEPNİ DEMİRCİ

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. SELÇUK DEMİR
TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. FATİH YILMAZ
DR. ÖĞR. ÜYESİ ZUHAL YOLCU


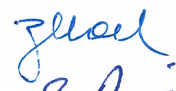

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE-2018
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ BAKIR ESASLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Selçuk DEMİR danışmanlığında, Merve ÇEPNİ DEMİRCİ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/10/2018 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Fatih YILMAZ	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Zuhâl YOLCU	
Üye	: Doç. Dr. Selçuk DEMİR	


Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında piridin dikarboksilik asitler kullanılarak iki tanesi gözenekli olmak üzere altı yeni bakır bileşiği sentezlenerek karakterize edildi.

Tez çalışmam sırasında danışmanlığımı yürüten, beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoşgörüsüyle sunan değerli hocam Doç. Dr. Selçuk DEMİR'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Fatih YILMAZ olmak üzere tüm bölüm hocalarıma, arkadaşlarım Nuray BİLGİN, Şafak CAM ve Sinem Usta'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına XRD, SEM-EDS analizlerindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Kristal verilerinin toplanması ve yapı çözümü sırasındaki desteklerinden dolayı Dr. Malgorzata Holyanska'ya teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini yanımda hissettiğim aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112T956 nolu proje ile desteklenmiştir.

Merve ÇEPNİ DEMİRCİ

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Bazı Yeni Bakır Esaslı Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 03/10/2018


Merve ÇEPNİ DEMİRCİ

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

BAZI YENİ BAKIR ESASLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve ÇEPNİ DEMİRCİ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Selçuk DEMİR

Metal-organik kafes yapılar (MOF), sadece ilginç ve büyüleyici kristal yapıları ile değil kullanım alanlarının çeşitliliği ile de bilim dünyasının artan ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada pirazol-3,5-dikarboksilik asit, piridin-2,6-dikarboksilik asit veya piridin-3,5-dikarboksilik asit kullanılarak bakır esaslı yeni metal-organik kafes yapılar elde etmek amaçlanmış ve yapılan çalışmalar sonunda altı farklı bakır bileşiği hazırlanmıştır. Bileşiklerden sadece piridin-3,5-dikarboksilato ligantı içeren $\{[Cu^I][Cu^{II}(pydc)(H_2O)] \cdot 1,5MeCN \cdot H_2O\}_n$ (5) ve $\{[Cu(MeCN)_4] \cdot 2[Cu^I] \cdot 2[Cu^{II}_2(pydc)_2(H_2O)_{1,5}(OH)_{0,5}] \cdot MeCN \cdot 4AcOH \cdot 8H_2O\}_n$ (6) gözenekli kafes yapısıdır.

Sentezlenen bileşikler, elementel analiz, fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi, termik analiz (TG/DTA), X-ışınları kırınımı (tek kristal ve/veya toz) ve gözenekli yapılar için düşük sıcaklık (77 K) azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile karakterize edildi. Ayrıca bileşiklerin manyetik duyarlıkları ölçüldü ve spin manyetik momentleri hesaplandı.

Vakum altında ısıtılarak 5 ve 6 kafes yapılar **5a** ve **6a** kafes yapılara dönüştürüldü. Brauner-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları **5a** için 498 ve **6a** için 515 m²/g' dir. Fotoluminesans ölçümlerine göre kafes yapılar metal küme esaslı emisyon yapmaktadır. **5a** hem toluen hem de 2-nitrotoluen adsorbe ettiğinde luminesans özellik gösterirken, **6a** sadece 2-nitrotoluen adsorbe ettiğinde luminesans özellik göstermektedir. **6a** kafes yapının bu "açık/kapalı" luminesans özelliği 2-nitrotoluen konsantrasyonundan bağımsızdır.

2018, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metal-Organik Kafes Yapı, MOF, Bakır, Fotoluminesans, Karboksilat.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NEW COPPER BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Merve ÇEPNİ DEMİRCİ

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selçuk DEMİR

Metal-organic frameworks (MOFs) have been attracting increasing interest of the scientific world not only for their interesting and fascinating crystal structures, but also because of diversity of their application areas. Herein we aimed to obtain copper based new MOFs using pyrazole-3,5-dicarboxylic acid, pyridine-2,6-dicarboxylic acid or pyridine-3,5-dicarboxylic acid and as a result, six different copper complexes were prepared. Only $\{[\text{Cu}^{\text{I}}][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.5\text{MeCN}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) and $\{[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\cdot 2[\text{Cu}^{\text{I}}]\cdot 2[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{OH})_{0.5}]\cdot \text{MeCN}\cdot 4\text{AcOH}\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**) are porous frameworks which contain pyridine-3,5-dicarboxylato linker.

Synthesized compounds were characterized by means of elemental analysis, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermo gravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (single crystal and/or powder), and low temperature (77 K) nitrogen gas adsorption/desorption measurements for porous compounds. Additionally, magnetic susceptibilities of the compounds were measured and spin magnetic moments were calculated.

5 and **6** converted to **5a** and **6a** under vacuum at 110 °C. Brauner-Emmett-Teller (BET) specific surface area is 498 and 515 m²/g for **5a** and **6a**, respectively. According to the photoluminescence measurements, the prepared MOFs have cluster-based emissions. Though **5a** keep its luminescence properties when adsorb both toluene and 2-nitrotoluene, **6a** shows luminescence when adsorbed 2-nitrotoluene. This “on-off” luminescence property of **6a** is independent of the concentration of 2-nitrotoluene.

2018, 62 pages

Keywords: Metal-Organic Framework, MOF, Copper, Photoluminescence, Carboxylate.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Metal-Organik Kafes Yapılar	2
1.3. Literatür Özeti.....	3
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Kimyasallar.....	7
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	7
2.3. Çalışmanın Amacı	8
2.4. Bileşiklerin Sentezi.....	8
2.4.1. Bileşik $((CH_3)_2NH_2)_4[Cu_4(pzdc)_4]$, (1)'in Sentezi	8
2.4.2. Bileşik $[(CH_3)_2NH_2]_2[Cu(dpdc)_2]$, (2)'nin Sentezi	9
2.4.3. Bileşik $K_2[Cu(dpdc)_2] \cdot H_2dpdc \cdot H_2O$, (3)'ün Sentezi.....	9
2.4.4. Bileşik $[Cu(dpdc)(H_2O)]_n$, (4)'ün Sentezi	10
2.4.5. Kafes Yapıların Sentezi	10
2.4.5.1. Bileşik $\{[Cu^I][Cu^{II}(pydc)(H_2O)] \cdot 1,5MeCN \cdot H_2O\}_n$, (5)'in Sentezi.....	11
2.4.5.2. Bileşik $\{[Cu(MeCN)_4] \cdot 2[Cu^I] \cdot 2[Cu^{II}_2(pydc)_2(H_2O)_{1,5}(OH)_{0,5}] \cdot MeCN \cdot 4AcOH \cdot 8H_2O\}_n$, (6)'nın Sentezi	12
2.5. X-Işınları Kristalografi Çalışmaları.....	13
3. BULGULAR	15
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	23
4.1. Bileşik 1'in Yapısı	23
4.2. Bileşik 2, 3 ve 4'ün Yapısı	26

4.3.	5 ve 6 Metal-Organik Kafes Yapılar	33
5.	ÖNERİLER	43
	KAYNAKLAR	44
	EKLER	51
	ÖZGEÇMİŞ	61



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Bileşenlerinden kafes yapı oluşumu.....	2
Şekil 2.	Tez kapsamında kullanılan karboksilik asitler.....	4
Şekil 3.	H ₃ pzdc ligantının koordinasyon şekilleri.....	5
Şekil 4.	Bileşik 1'in sentez reaksiyonu.....	9
Şekil 5.	Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu.....	9
Şekil 6.	Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 7.	Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 8.	Bileşik 5'in sentez reaksiyonu.....	11
Şekil 9.	Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu.....	12
Şekil 10.	Bileşik 1'in kristal yapısı.....	24
Şekil 11.	Bileşik 1'deki istiflenmenin <i>a</i> ekseninden görünümü.....	24
Şekil 12.	Bileşik 2'nin kristal yapısı.....	27
Şekil 13.	Bileşik 2'nin tabakalı yapısının görünümü.....	28
Şekil 14.	Bileşik 3'ün kristal yapısı.....	29
Şekil 15.	Bileşik 3'ün üç boyutlu örgü modeli.....	30
Şekil 16.	Bileşik 4'ün kristal yapısı.....	31
Şekil 17.	Bileşik 4'ün bir boyutlu koordinasyon zinciri.....	31
Şekil 18.	pydc ²⁻ ligantının 5 ve 6 kafes yapılarıdaki koordinasyon şekli.....	33
Şekil 19.	5 kafes yapısının kristal yapısı.....	34
Şekil 20.	5 kafes yapısının <i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> eksenlerinden görünüşü.....	35
Şekil 21.	6 kafes yapısının kristal yapısı.....	37
Şekil 22.	6 kafes yapısının <i>a</i> , <i>b</i> ve <i>c</i> eksenlerinden görünüşü.....	38
Şekil 23.	5a ve 6a kafes yapılarının adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri.....	41
Şekil 24.	CuI, 5a, 6a, 5a⊂toluen, 5a⊂2-nitrotoluen, 6a⊂toluen ve 6a⊂2-nitrotoluen katı faz fotoluminesans spektrumları.....	42
Şekil 25.	H ₃ pzdc IR spektrumu.....	51
Şekil 26.	Bileşik 1'in IR spektrumu.....	51
Şekil 27.	H ₂ dpic IR spektrumu.....	52
Şekil 28.	Bileşik 2'nin IR spektrumu.....	52
Şekil 29.	Bileşik 3'ün IR spektrumu.....	53
Şekil 30.	Bileşik 4'ün IR spektrumu.....	53

Şekil 31.	H ₂ pydc, 5 ve 5a IR spektrumları.....	54
Şekil 32.	H ₂ pydc, 6 ve 6a IR spektrumları.....	54
Şekil 33.	Bileşik 1 'in TG/DTA eğrileri.....	55
Şekil 34.	Bileşik 2 'nin TG/DTA eğrileri.....	55
Şekil 35.	Bileşik 3 'ün TG/DTA eğrileri.....	56
Şekil 36.	Bileşik 4 'ün TG/DTA eğrileri.....	56
Şekil 37.	5 kafes yapısının TG/DTA eğrileri.....	57
Şekil 38.	6 kafes yapısının TG/DTA eğrileri.....	57
Şekil 39.	Bileşik 2 'nin PXRD desenleri.....	58
Şekil 40.	Bileşik 3 'ün PXRD desenleri.....	58
Şekil 41.	Bileşik 4 'ün PXRD desenleri.....	59
Şekil 42.	5 kafes yapısının PXRD desenleri.....	59
Şekil 43.	6 kafes yapısının PXRD desenleri.....	60

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	Bakır bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.....	15
Tablo 2.	Bileşiklerin FTIR verileri.....	16
Tablo 3.	Bileşik 1-4 için temel X-ışınları kristalografik parametreler.....	17
Tablo 4.	5 ve 6 kafes yapılarının temel X-ışınları kristalografik parametreleri.....	18
Tablo 5.	Bileşik 1'in bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].	19
Tablo 6.	Bileşik 1 için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$].....	19
Tablo 7.	Bileşik 2-4 için bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].....	20
Tablo 8.	Bileşik 2-4 için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$]	21
Tablo 9.	5 ve 6 kafes yapılarının bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].....	22
Tablo 10.	6 kafes yapısı için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$].....	22

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MOF	Metal-Organik Kafes Yapı
DMF	N,N-Dimetilformamit
Dpdo	4,4'-Dipiridil-N,N'-dioksit Hidrat
HPic	Pikolinik Asit
H ₂ dpic	Dipikolinik Asit (piridin-2,6-dikarboksilik asit)
PXRD	Toz X-Işını Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüştümlü Infrared
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Kırınımı
BET	Brauner-Emmett-Teller
TG/DTA	Termogravimetri/Diferansiyel Termik Analiz
H ₃ pzdc	Pirazol-3,5-dikarboksilik Asit
H ₂ pydc	Piridin-3,5-dikarboksilik Asit
AcOH	Asetik Asit
MeCN	Asetonitril

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan koordinasyon bileşikleri veya diğer adıyla kompleks bileşikler, bir metal katyonunun ligant adı verilen atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiklerdir. Anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalı olan koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1893 yılında komplekslerin geometrik yapılarının temel özelliklerini inceleyen Alfred Werner tarafından yapılmıştır ve koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar her geçen gün çeşitlenerek devam etmektedir.

1990'ların başında organik moleküllerin sadece yapı yönlendirici kimyasallar değil aynı zamanda kafes yapısının içerisinde yer alabilen moleküller olduklarını göz önüne alan zeolit ve benzeri malzemelerin sentezinde uzmanlaşmış kimyacılar, organik ve inorganik yapı taşlarını bir araya getirerek gözenekli malzemeler hazırlamışlardır. Böylece inorganik ve organik gözenekli malzemelerin özelliklerini birleştirmek mümkün olmuştur. Ortaya çıkan kalıcı gözenekliliğe sahip bu hibrit kristal malzemeler metal-organik kafes yapı (metal-organic framework, MOF) olarak adlandırılmıştır.

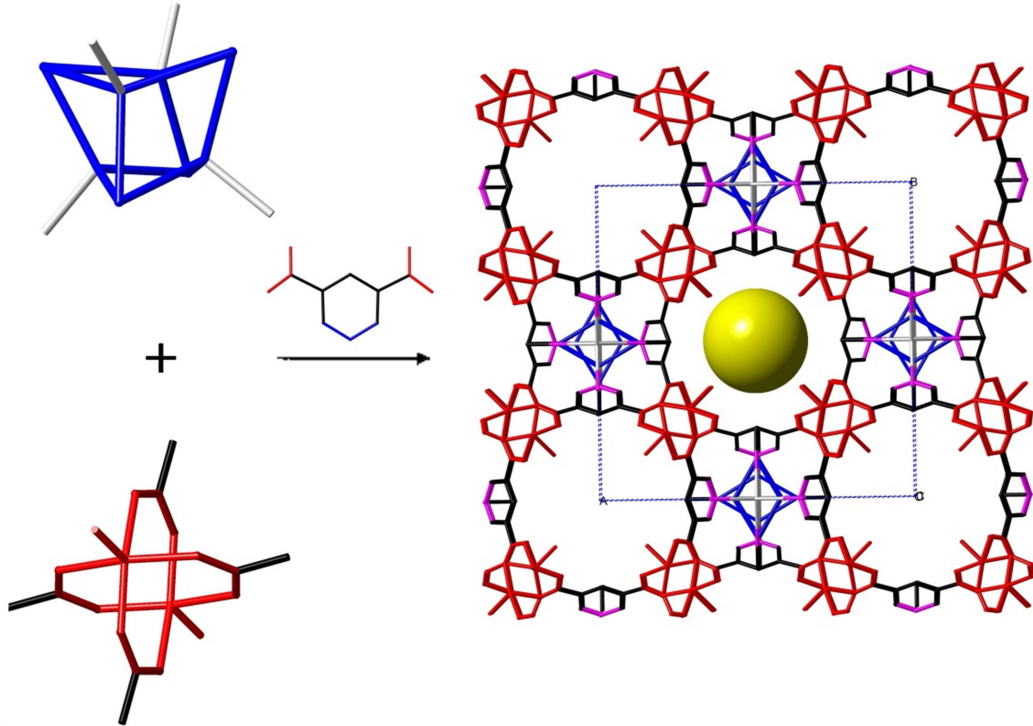
Birinci sıra geçiş metali olan ve Cu sembolü ile gösterilen bakır, sahip olduğu özelliklerden dolayı elektrik-elektronik sanayi, inşaat, ulaşım, kimya vb. sektörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon kimyasında da çokça tercih edilen bir metaldir. Cu^+/Cu^{+2} yarı reaksiyonu enerji olarak Cu/Cu^+ reaksiyonuna yakın olduğundan, elementel bakır Cu^+ 'e yükseltgeyecek kadar güçlü ajan Cu^+ iyonunu Cu^{2+} 'ye de yükseltgeyebilir. Ototredoks reaksiyonu ile de Cu^+ iyonu kendisini yükseltgeyip indirgeyebilmekte, bileşiklerinde iki farklı yükseltgenme basamağında da bulunabilmektedir.

Ekonomik olarak üretilebilecek güneş pilleri içinde CdS/Cu₂S sistemleri önemli bir yer tutmakla birlikte, Cu^+ iyonlarının CdS fazındaki hızlı difüzyonu sebebiyle verimleri zamanla düşmekte ve çok kısa sürede kullanılamaz hale gelmektedir. Bu nedenle CdS/Cu₂S güneş pillerindeki Cu^+ iyonlarının difüzyonun önlenmesi veya

yavaşlatılması ya da eksilen Cu^+ iyonlarını sisteme takviye edilebilecek yöntemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

1.2. Metal-Organik Kafes Yapılar

Metal-organik kafes yapılar, metal iyonlarını birbirine bağlayan organik köprü ligantlar ve metal iyonu ve/veya metal kümelerinden oluşmuş, gözenekli kristal malzemelerdir (Şekil 1). Son derece yüksek yüzey alanlarına sahiptirler. Metal-organik kafes yapılar içerdikleri organik bileşenlerinden dolayı polimerlerle uyum sorunu yaşamamakta, bu özellikleri sayesinde zeolitlere üstünlük sağlamaktadırlar. Farklı gözenek boyutuna sahip olacak şekilde sentezlenebilmektedirler. Yüksek iç yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve değiştirilebilir gözenek boyutları kafes yapıların kullanım alanlarının çeşitlenmesini sağlamıştır. Bu kullanım alanları arasında gaz depolama, moleküler düzeyde ayırma işlemleri, heterojen kataliz ve ilaç salınımı sayılabilir. Sahip oldukları özellikler, bu malzemeler üzerinde uygulamaya yönelik bir bakış açısı ile daha fazla çalışma yapılmasına imkân sağlamıştır (Sumida vd., 2012; Stock ve Biswas, 2012; Furukawa vd., 2013; Tu vd., 2018).



Şekil 1. Bileşenlerinden kafes yapı oluşumu (sarı top gözeneği temsil etmektedir).

Kafes yapıların sentezinde temel olarak üç ana tip köprü ligant (karboksilik asitler, imidazoller ve tetrazoller) kullanılır (Stock ve Biswas, 2012) ve genel olarak kafes yapılar basınç ve korozyona dayanıklı bir otoklavın içine reaksiyon malzemeleri (metal tuzları, organik ligantlar ve çözücüler) eklenerek yüksek sıcaklıkta sentezlenir. Bunun yanında elektrokimyasal sentez, mekanokimyasal sentez, hidrotermal sentez, mikrodalga yardımcı sentez ve ultrasonik sentez gibi farklı yöntemler de kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal sentezde metal iyonları anodik çözünmeyle reaksiyon ortamındaki organik bağlayıcıya iletilir. Sistemde nitrat, perklorat veya klorür gibi iletken bir tuz kullanılmaktadır. Mekanokimyasal sentez için bileşenleri mekanik olarak öğüten laboratuvar ölçekli bir değirmen kullanılır. Böylece malzemeler öğütülerek toz haline getirilir, tozların karışımları hazırlanır ve reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Hidrotermal sentez yönteminde ise solvotermal sentezde olduğu gibi ligantlar ve metal tuzları saf suda çözülerek teflon kap içerisinde paslanmaz çelik otoklava koyulup etüvde ısıtılır ve ürün elde edilir (Yaghi ve Li, 1995).

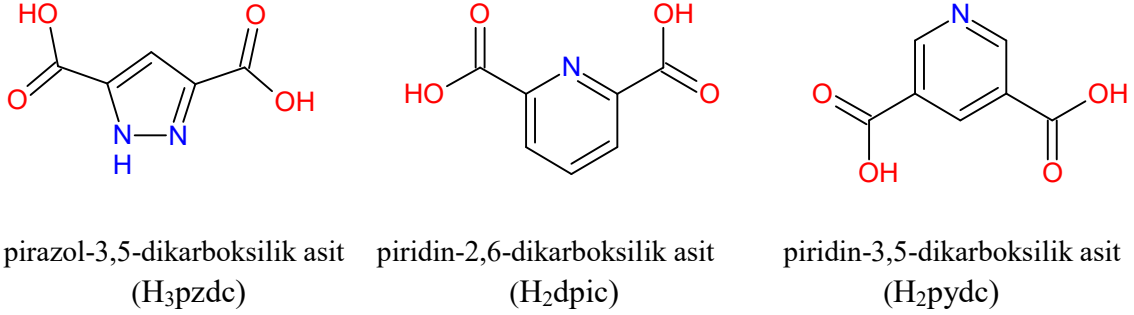
Diğer taraftan mikrodalga yardımcı sentez ve ultrasonik sentez yöntemleri diğer yöntemlere göre nisbeten daha yenidir. Bu sentez yöntemlerinde enerji kaynağı olarak mikrodalga veya ultrasonik dalgalar kullanılır. Mikrodalga sentez yönteminde reaksiyon süresi diğer yöntemlere göre çok çok kısa olabilmektedir (Stock ve Biswas, 2012).

Muhtemelen bilim insanlarının hayal edebileceği her yerde kullanılabilen malzeme sınıfı olduğu için kafes yapılara olan ilgi hızla artmakta, sentez, karakterizasyon ve uygulamalarının derlendiği pek çok çalışmaya rastlanmaktadır (Furukawa vd., 2013; Faust ve D'Alessandro, 2014; Gu vd., 2014; Herm vd., 2014; Horcajada vd., 2012; Kreno vd., 2012; Li vd., 2014; Ren vd., 2013; Tu vd., 2018).

1.3. Literatür Özeti

Hetero atomlu dikarboksilik asitlerden pirazol-3,5-dikarboksilik asit (H₃pzdc), piridin-2,6-dikarboksilik asit (H₂dpic) ve piridin-3,5-dikarboksilik asit (H₂pydc) (Şekil

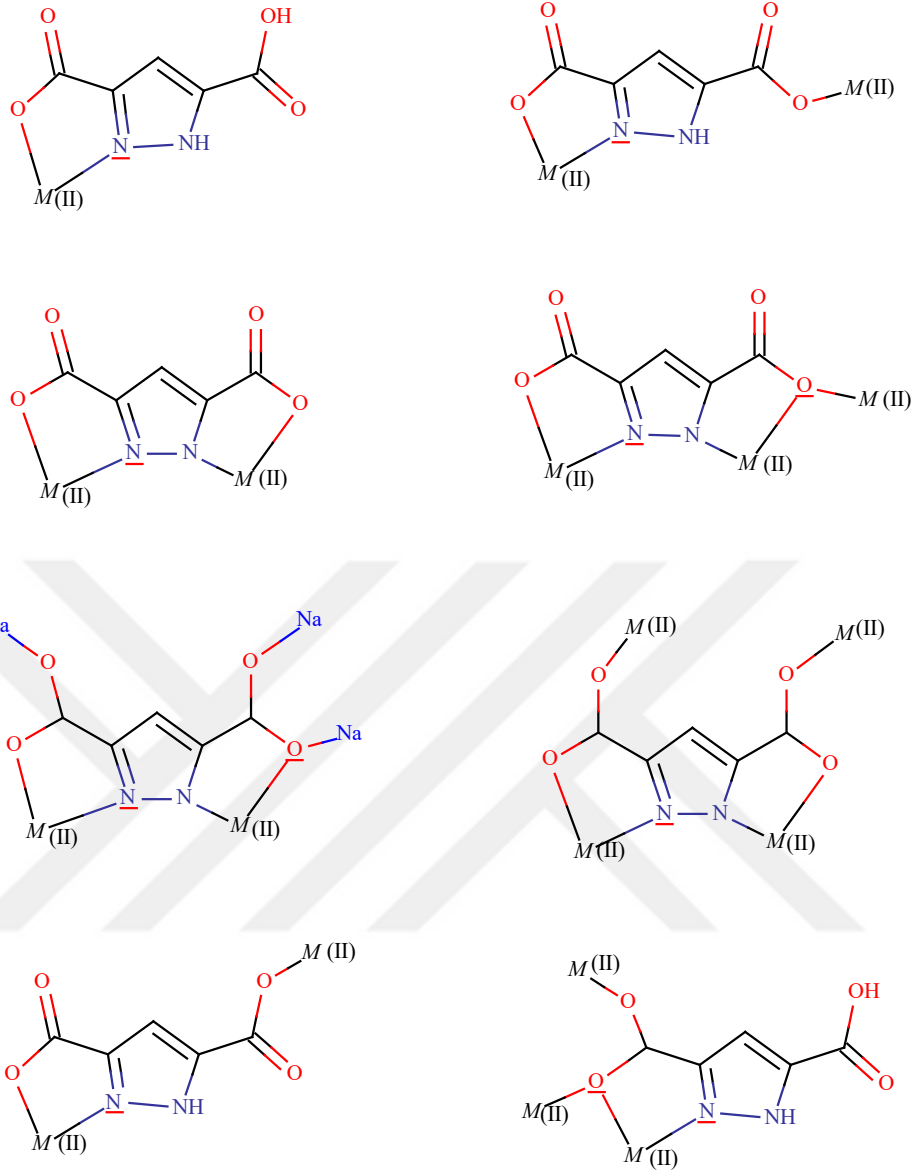
2), metal iyonlarını çok farklı şekillerde koordine etme yetenekleri nedeniyle koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılan reaktiflerdendir.



Şekil 2. Tez kapsamında kullanılan karboksilik asitler.

Pirazol-3,5-dikarboksilik asit (H₃pzdc) kullanılarak hazırlanan bileşiklerin yapıları ve türevleri Klingele ve arkadaşları tarafından derlenmiştir (Klingele vd., 2009). H₃pzdc metal iyonlarını çok farklı şekillerde koordine edebilmektedir (Şekil 3). M–O ve M–N bağı ile koordinasyon polimerlerinin oluşmasında metal merkez ile farklı merkezler arasında köprü görevi görür (Klingele vd., 2009; Feng vd., 2009; King vd., 2004; Massoud vd., 2011). Bu liganta olan ilgi iki metal iyonunu birbirine yakın tutma kapasitesinden ve karboksilik kısmından ek koordinasyon oluşturabilmesinden dolayı fazladır. Çünkü çok çekirdekli bileşiklerde manyetik ve elektronik etkileşim mümkündür (Klingele vd., 2009).

Piridin-2,6-dikarboksilik asit (dipikolinik asit, H₂dpic) aynı zamanda biyolojik aktivite de gösterir. Özellikle, enzimlerin katalik gücüne katkıda bulunurlar. Karboksilat gruplarının oksijen atomları ve halkada bulunan azot atomları sayesinde kolaylıkla metal atomları ile koordine olabilen çok dişli bir ligant ve şelatlayıcı ajandırlar. Aynı zamanda metal merkezlerini M–O ve M–N bağları ile farklı bağlanma modları üzerinden de birleştirebilmektedirler (Das., 2010, 2012; Ghosh vd., 2004; Mirzaei vd., 2011, Okabe., 2000; Parent vd., 2008; Prasad ve Rajasekharan 2007; Wu 2008, 2009; Yenikaya vd., 2011; Zhang vd., 2011; Zhau vd., 2008; Sun ve Zhu, 2013). Piridilkarboksilatlar +1, +2 veya karışık yükseltgenme basamaklı bakır bileşikleri de oluşturabilirler (Lu, 2003). Biyolojik ve kimyasal tepkimelerdeki molekül içi proton transferinin öneminden dolayı, piridin-2,6-dikarboksilik asit kullanılarak çok sayıda deneysel ve teorik çalışmalar (Yenikaya vd., 2011; Sheshmani vd., 2013; Kazemi vd., 2013; İlkimen vd., 2013; MacDonald vd., 2000) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. H₃pzdc ligantının koordinasyon şekilleri.

Piridin-3,5-dikarboksilik asit (H₂pydc) de çok fonksiyonlu bir ligant olup metal merkezlerini M–O ve M–N bağları ile farklı bağlanma modları üzerinden birleştirebilmektedir (Zhau vd., 2008; Sun ve Zhu, 2013). Ayrıca +1, +2 veya karışık-yükseltgenme basamaklı bakır bileşikleride oluşturabilir (Lu, 2003).

Birçok metal kullanılarak yeni kafes yapılar sentezlenip karakterize edilmesine rağmen Cu⁺ iyonlarını içeren kafes yapılar çok azdır. Cu⁺ metal iyonunun bileşiklerinde sahip olduğu koordinasyon geometrisi ve iyodür iyonlarının köprü oluşturma kapasitesi dolayısıyla CuI romboid yapıda, Cu₂I₂ dimer, küban veya basamaklı-küban, Cu₄I₄

tetramer, prisman, Cu_6I_6 hekzamer ve çift-küban, Cu_8I_8 oktamer (Hou vd, 2012) gibi farklı metal kümeleri oluşturabilir. CuI kümeleri içeren bileşiklerde moleküler (Benito vd., 2014, 2015; Li ve Du, 2008; Niu vd., 2007; Perruchas vd., 2011; Tershansy vd., 2008), bir boyutlu (1-D) (Niu vd., 2007; Deshmukh vd., 2015), iki boyutlu (2-D) (Li ve Du, 2008; Deshmukh vd., 2015; Zhou vd., 2012; Yadav vd., 2014; Kang vd., 2015) ve üç boyutlu (3-D) (Hou vd., 2012; Kang vd., 2015; Liu vd., 2014) bileşikler yaygınken, yüzey alanı ölçümleri veya adsorpsiyon deneyleri ile gözenekliliği ispatlanmış CuI kümeleri ve organik bağlayıcılar içeren MOF malzemeler çok nadirdir (Wang vd., 2014; Luo vd., 2015).

Metal kümeleri yapıya kararlılık kazandırırken aynı zamanda istenen fotofiziksel özellikleri de yapıya taşıyabilirler (Deshmukh vd., 2015). Örneğin bakır-iyodür kümeleri bulunduran bileşikler zayıf $Cu\cdots Cu$ etkileşimleri içerdiklerinden, ilgi çekici fotoluminesans özellikler göstermektedirler (Hou vd., 2012; Benito vd., 2014, 2015; Li ve Du, 2008; Niu vd., 2007; Perruchas vd., 2011; Deshmukh vd., 2015; Zhou vd., 2006, 2012; Liu vd., 2014; Hao vd., 2010; Liu vd., 2010; Wang vd., 2002). Bu özellikler ilginç ve yeni MOF malzemeler üretmek için önemli alternatif bir yol olarak görünmektedir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasallar

Bileşiklerin sentezinde Sigma-Aldrich marka bakır(I) iyodür (CuI), Alfa Aesar marka pirazol-3,5-dikarboksilik asit (H₃pzc), Sigma-Aldrich marka piridin-2,6-dikarboksilik asit (H₂pic) ve piridin-3,5-dikarboksilik asit (H₂pydc), Merck marka N,N-dimetilformamit (DMF), 2-metil-1-bütanol, asetonitril, metanol, etanol, formik asit kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

1. Infrared spektrumları KBr ile disk yapılarak Perkin-Elmer 100 FTIR spektrometresiyle 4000-450 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.
2. Elemental analiz (karbon, hidrojen ve azot içeriği) LECO, CHNS-932 cihazı kullanılarak yapıldı.
3. TG ve DTA eğrileri dinamik hava atmosferinde Seiko Exstar 6200 TG/DTA cihazı kullanılarak elde edildi.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	: 10 °C/dak.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Dinamik hava atmosferi
Gaz akış hızı	: 80 ml/dak
Numune miktarı	: 3-8 mg
Sıcaklık aralığı	: 30-1000 °C

4. Tek kristallerin X-ışını kırınım verileri Stoe IPDS2 ve Bruker Quest D8 difraktometre kullanılarak toplandı. Bütün yapılar SHELXS'de direct metotlarla çözüldü ve SHELXL97'de arıtıldı.

5. Oda sıcaklığındaki manyetik duyarlık ölçümleri Sherwood Scientific MKI model Gouy manyetik terazi kullanılarak alındı.
6. Kafes yapıların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Quantochrome NOVA 4200e cihazı ile 77 K'de gerçekleştirildi ve özgül yüzey alanları Brauner-Emmett-Teller (BET) eşitliği ile hesaplandı.
7. Katıların floresans spektrumları oda sıcaklığında Molecular Devices Spectra M5 floresans spektrofotometre kullanılarak, 4 nm slit aralığı ile alındı.

2.3. Çalışmanın Amacı

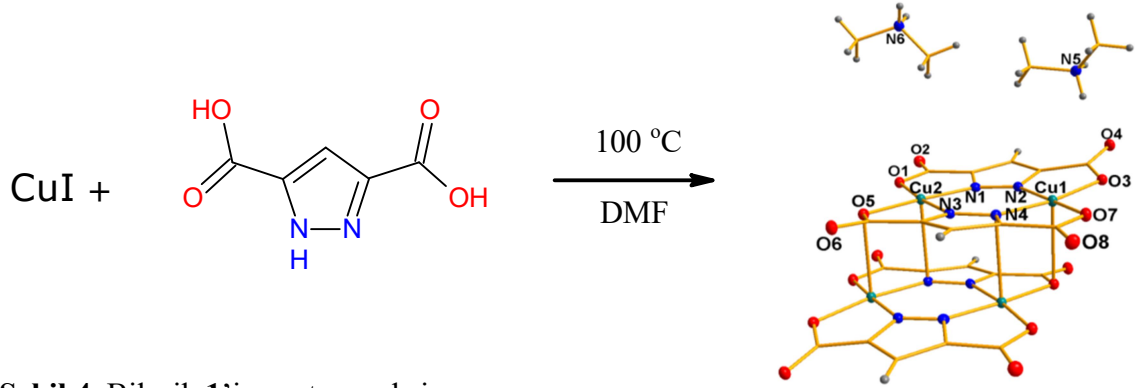
Bu tez 112T956 numarasıyla Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen “metal-organik kafes yapılar ve enerji uygulamaları” başlıklı proje kapsamında yapılan çalışmaların bakır bileşikleriyle ilgili sentez ve karakterizasyon kısmından oluşmaktadır. Projemizin nihai amacı Cu^+ iyonları içeren veya içerisine Cu^+ iyonları depolanmış MOF yapılarını kullanarak ekonomik fotovoltaik pil hazırlama malzemesi olan CdS/Cu_2S pillerinin kısa ömür sürelerini uzatmaktır. Bu çalışmada MOF kimyasında iyi bilinen bakır karboksilat yapı birimleri ile bakır iyodürün fotofiziksel özellikleri ve metal kümeleri oluşturma yeteneklerini buluşturmak için piridin dikarboksilik asitler kullanılmış ve yeni bakır bileşikleriyle hazırlanarak karakterize edilmiştir. Hedeflenen kafes yapılarla birlikte, kafes yapılarına ulaşmak için yapılan çalışmalar sırasında elde edilen koordinasyon bileşikleriyle de tez kapsamında karakterize edilerek özellikleri araştırılmıştır.

2.4. Bileşiklerin Sentezi

2.4.1. Bileşik $((CH_3)_2NH_2)_4[Cu_4(pzdc)_4]$, (1)'in Sentezi

CuI (0,19 g, 1 mmol) ve H_3pzdc (0,087 g, 0,5 mmol) 5'er mL DMF çözeltileri birbiriyle karıştırıldı ve stok çözelti 4 mL'lik 5 ayrı cam şişelere bölündü. Koyu mavi kristaller cam şişelerin 100 °C etüvde dört gün bekletilmesiyle elde edildi. Sentezlenen

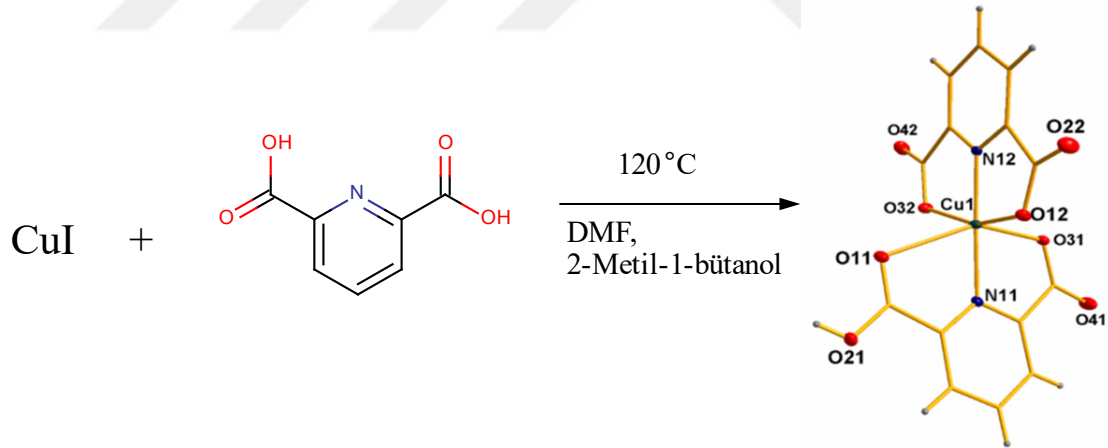
bileşikteki dimetilamonyum kanyonları, reaksiyonda çözücü olarak kullanılan DMF'nin solvotermal bozunmasıyla oluşmaktadır.



Şekil 4. Bileşik 1'in sentez reaksiyonu.

2.4.2. Bileşik $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}(\text{dpic})_2]$, (2)'nin Sentezi

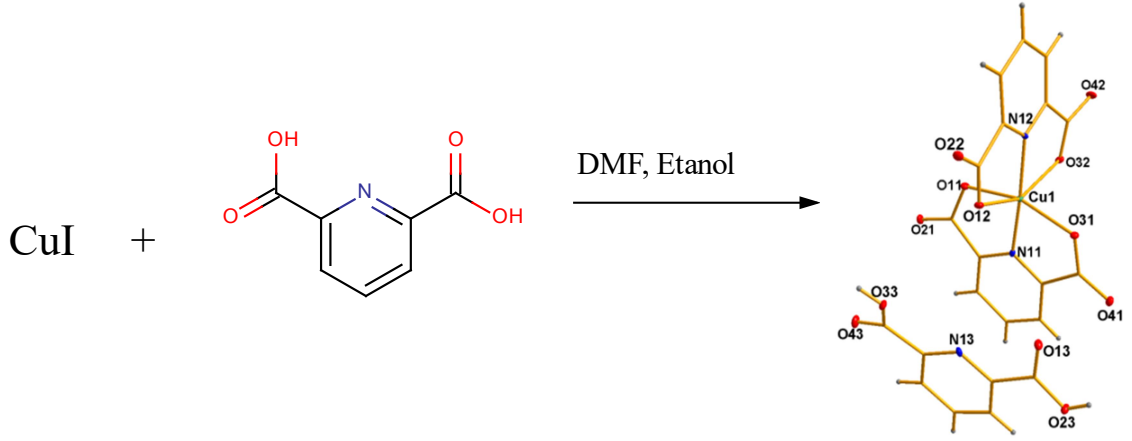
CuI (0,19 g, 1 mmol)' ün 5 mL 2-metil-1-bütanol karışımı ile H₂dpic (0,167 g, 1 mmol)' in 5 mL DMF çözeltisi oda sıcaklığında karıştırıldı. Stok çözelti 4 mL'lik cam şişelere bölünerek 120 °C de etüvde 24 saat bekletildi. Oluşan kristaller yıkanarak kurutuldu.



Şekil 5. Bileşik 2'nin sentez reaksiyonu.

2.4.3. Bileşik $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{dpic})_2]\cdot\text{H}_2\text{dpic}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (3)'ün Sentezi

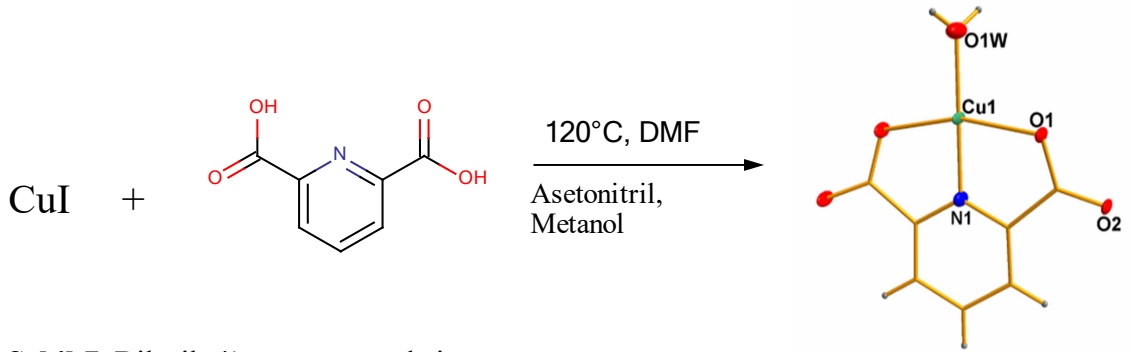
CuI (0,095 g, 0,5 mmol), KI (0,165 g, 1 mmol) ve H₂dpic (0,0835 g, 0,5 mmol)' in 5 mL DMF içerisindeki çözeltisi ve 5 mL etanol iki ayrı cam tüpe konularak buhar difüzyonu için kavanozda bekletildi. Bir ay içinde yeşil-mavi kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzüldü ve kurutuldu.



Şekil 6. Bileşik 3'ün sentez reaksiyonu.

2.4.4. Bileşik $[\text{Cu}(\text{dpic})(\text{H}_2\text{O})]_n$, (4)'ün Sentezi

CuI (0,190 g, 1 mmol)'ün 5 mL asetonitril içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında 5 mL DMF içerisindeki H_2dpic (0,167 g, 1 mmol) çözeltisi ile karıştırıldı. Stok çözeltisinden 1'er mL alınarak 4 mL'lik cam şişelere bölündü. Üzerlerine 2'şer mL metanol ilave edildi. 120 °C etüvde 2 hafta bekletildiğinde mavi kristaller elde edildi.



Şekil 7. Bileşik 4'ün sentez reaksiyonu.

2.4.5. Kafes Yapıların Sentezi

H_2pydc ile CuI reaksiyonundan iki yeni metal-organik kafes yapı, tek ve toz kristal olmak üzere iki farklı şekilde sentezlendi. Kristal yapının aydınlatılmasında tek kristaller, malzemelerin özelliklerinin araştırılmasında daha kısa sürede hazırlanabilen toz kristaller kullanıldı. Aşağıda tek kristal eldesi ve çoğaltma için kullanılan toz kristal numune hazırlama yöntemi verilmiştir.

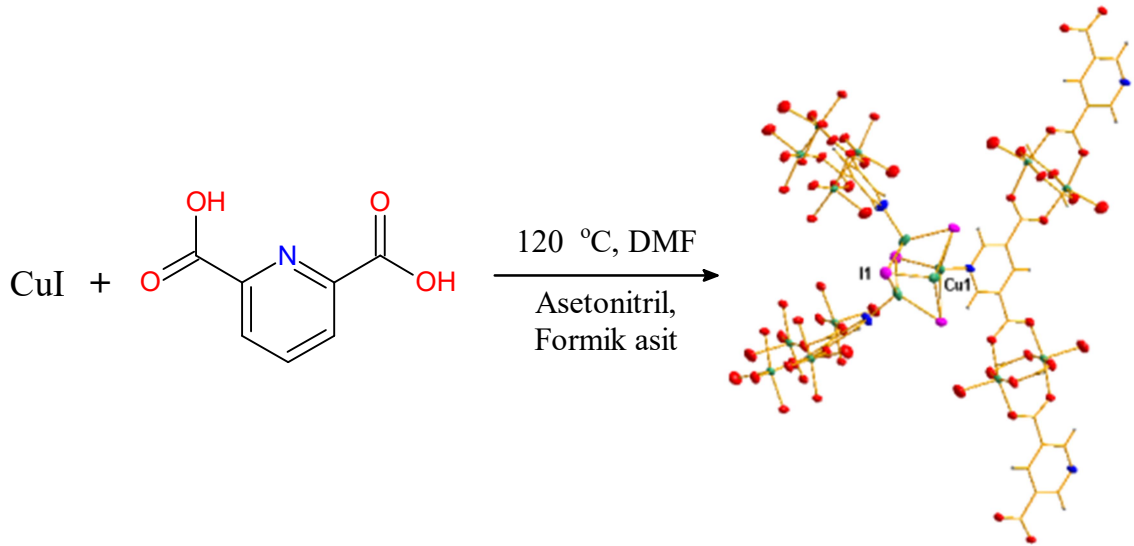
2.4.5.1. Bileşik {[Cu^I][Cu^{II}(pydc)(H₂O)]·1,5MeCN·H₂O}_n, (5)'in Sentezi

Tek Kristal Sentezi

5 mL asetonitril içindeki CuI (0,0475 g, 0,25 mmol) ve 5 mL DMF içindeki H₂pydc (0,0418 g, 0,25 mmol) çözeltileri oda sıcaklığında birbirine eklendi ve ultrasonik banyoda 30 saniye karıştırıldı. Bu stok çözeltilerden 1,0'er mL 4 mL'lik cam şişelere alınarak üzerlerine 0,1'er mL formik asit eklendi. Ele geçen sarı renkli çözelti 120 °C'deki etüvde bekletildi. Tek kristal X-ışınları kırınımına uygun kristaller yaklaşık üç hafta sonunda oluştu. Kristaller süzülerek laboratuvar şartlarında kurutuldu.

Çoğaltma

5 mL asetonitril içindeki CuI (0,0475 g, 0,25 mmol) ve 5 mL DMF içindeki (0,0418 g, 0,25 mmol) H₂pydc çözeltileri oda sıcaklığında birbirine eklendi ve ultrasonik banyoda 30 saniye karıştırıldı. Ele geçen krem/sarı renkli karışım 24 saat boyunca 100 °C'deki etüvde bekletildi. Oluşan ürün süzülerek laboratuvar şartlarında kurutuldu (verim %27). C₇H₅Cu₂INO₅·1,5MeCN·H₂O: 516,71 g/mol.



Şekil 8. Bileşik 5'in sentez reaksiyonu.

2.4.5.2. Bileşik

$\{[\text{Cu}(\text{MeCN})_4] \cdot 2[\text{Cu}^{\text{I}}] \cdot 2[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{OH})_{0.5}] \cdot \text{MeCN} \cdot 4\text{AcOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$, (6)'
nın Sentezi

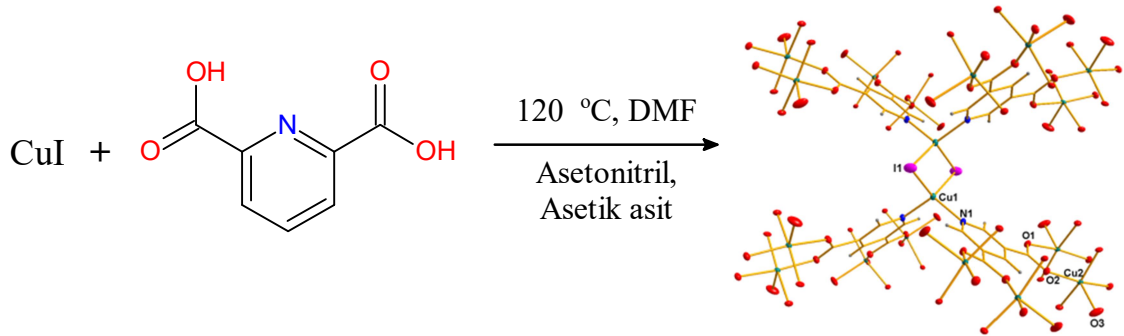
Tek Kristal Sentezi

6'nın tek kristalleri 5 sentezinde olduğu gibi hazırlandı. Farklı olarak 0,1 mL formik asit yerine 0,2 mL asetik asit kullanıldı.

5 mL asetonitril içindeki CuI (0,0475 g, 0,25 mmol) ve 5 mL DMF içindeki H₂pydc (0,0418 g, 0,25 mmol) çözeltileri oda sıcaklığında birbirine eklendi ve ultrasonik banyoda 30 saniye karıştırıldı. Bu stok çözeltilerden 1,0'er mL 4 mL'lik cam şişelere alınarak üzerlerine 0,2 mL asetik asit eklendi. Ele geçen sarı renkli çözelti 120 °C'deki etüvde bekletildi. Tek kristal X-ışınları kırınımına uygun kristaller bir ay sonunda oluştu. Oluşan kristaller süzülerek laboratuvar şartlarında kurutuldu.

Çoğaltma

5'e benzer şekilde çoğaltılmıştır. Önceki reaksiyondan farkı ultrasonik banyoda karıştırma aşamasından sonra 2,0 mL asetik asit katılmasıdır. Oluşan ana çözelti beş adet 4,0 mL'lik cam şişelere bölündü. Oluşum reaksiyonu hızlandırılmak istenirse 1-3 damla trimetilamin eklenebilir. Cam şişeler 24 saat boyunca 100 °C' deki etüvde bekletildi. Oluşan ürün süzülerek laboratuvar şartlarında kurutuldu (verim %38).
(C₂₈H₁₉Cu₆I₂N₄O₂₀)(C₈H₁₂CuN₄)·MeCN·4AcOH·8H₂O: 2019,68 g/mol.



Şekil 9. Bileşik 6'nın sentez reaksiyonu.

2.5. X-Işınları Kristalografi Çalışmaları

Kristal yapılar SHELXS kullanılarak direkt yöntemlerle çözüldü ve SHELXL (Sheldrick, 1997) programı ile arıtıldı. Bileşiklerin temel kristalografik verileri Tablo 3 ve 4'de verilmiştir. C atomuna bağlı H atomlarının pozisyonları hesaplamalarla bulunup, taşıyıcı atomlarının üzerinde sabit olarak arıtılmış ve $U_{eq}=1,2U_{eq}$ (ilgili atom) kabul edilmiştir.

1: Fark Fourier haritasındaki en yüksek pik $0,41 e/\text{Å}^3$ C4-C5 bağ çevresinde bulunmaktadır.

2: Kristal yapı monoklinik $P2/c$ uzay grubunda arıtıldı ve arıtım sonunda en yüksek elektron yoğunluğu $2,163 e/\text{Å}^3$ ve en düşük elektron yoğunluğu $-2,553 e/\text{Å}^3$ ile H1 atomu çevresinde bulunmaktadır. N-H hidrojen atomları elektron haritasından kristale eklendiğinde arıtım kararlı olmadığından $-\text{NH}_2$ gruplarındaki hidrojenler AFIX 23 komutu ile eklendi.

3: Kristal yapı Cc uzay grubunda rasemik twin olarak arıtıldı. Sentrosimetrik uzay grubu seçimi olumlu sonuç vermemiştir. Su H atomları fark Fourier haritalarından bulunup, DFIX komutu ile O-H/H \cdots H bağ uzunlukları/uzaklıkları, $0,840(2)$ ve $1,50(2)$ Å uzaklıkta sabit tutuldu. Son fark Fourier haritasında en yüksek pik $0,51 e/\text{Å}^3$ ile Cu1 atomundan $0,12$ Å uzaklıkta gözlemlendi.

4: İkizlenme probleminden dolayı bu bileşiğin sadece genel kristal yapısı Bruker CellNow yazılımı ile standart şekilde belirlendi. İkizlenme oranları %58 ve %41 şeklindedir.

Analiz edilen kristallerin kalitesi düşük olduğundan, kristal yapı HKLF5-formatı kullanılarak, BASF parametresi ile arıtıldı. Suyun H atomları fark Fourier haritalarından bulunup O-H bağ uzunluğu DFIX komutu ile $0,840(2)$ Å uzaklığa sabitlendi. Son fark Fourier haritasında en yüksek pik Cu1 atomunun $1,24$ Å çevresinde olup yüksekliği $1,40 e/\text{Å}^3$ olarak belirlenmiştir.

5: Akua ligantlarına ait hidrojen atomları fark haritalarından bulundu. O-H bağ uzunlukları ile H...H bağ uzunlukları başlangıçta 0,840(2) ve 1,50(5) Å değerine atanarak arıtıldı. Son fark haritasında gözlenen en yüksek pik 1,20 e/Å³ olup H1W/Cu2 atomundan 0,52/3,08 Å uzaklıktadır. Bu durum aqua ligantında küçük bir miktar disorder bulunduğunu göstermektedir. **5'** in yapısında bulunan büyük boşluk düzensiz çözücü molekülleri tarafından doldurulduğundan SQUEEZE prosedürü (Spek, 2003) uygulanmıştır. Birim hücrede toplamda 3 çeşit boşluk mevcut olup hacimleri 155, 155 ve 1941 Å³ olarak hesaplanmıştır.

6: Kristal yapıda bulunan geniş kanallar düzensiz çözücü molekülleri tarafından doldurulduğundan SQUEEZE prosedürü uygulanmıştır (Spek, 2003). Kanalların ebatları yaklaşık 7,2 x 7,7 Å tur. Kristal yapıda 2834 Å³ hacme sahip boşluk olduğu SQUEEZE prosedürü ile belirlenmiş ve 371 elektronluk kısım (sahte elektron yoğunluğu) yapıdan çıkarılmıştır, ortalama 5,3 e/Å³.

Akua ligantları için fark haritalarından herhangi bir hidrojen atomu bulunamadı. Fakat yük denkleğinin sağlanması için bakır-karboksilat yapı birimlerine bağlı aqua ve hidroksil ligantlarında değışmeli bir düzensizlik söz konusu olacağından, H atomları hesaplanan pozisyonlarına yerleştirilip doluluk oranları sabitlenmiştir. Bu H atomları belirlenen pozisyonlarında muhtemelen örgü topolojisinden dolayı herhangi bir hidrojen bağına katılmamaktadır. Cu⁺ kationuna koordine olan asetonitril ligantının metil hidrojenleri simetriye bağlı olarak 180° rotasyon sonucu iki farklı pozisyonda düzensizlik sergilemektedir. Son fark haritasında gözlenen en yüksek pik 1,34 e/Å³ olup Cu3-N1N bağ merkezine yakın bir konumdadır.

3. BULGULAR

Tez çalışmamız kapsamında ikisi gözenekli olmak üzere altı adet yeni bakır bileşiği hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşikler elementel analiz, FTIR spektroskopisi, termik analiz, tek kristal X-ışınları kırınımı ve toz X-ışınları kırınımı (PXRD) gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik titreşim frekansları ATR tekniği kullanılarak elde edilen FTIR spektrumlarından belirlenmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 1-10' da gösterilmiştir.

Tablo 1. Bakır bileşiklerinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Bileşim [Teorik (Deneysel)]			Verim (%)
		%C	%H	%N	
1 , $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4[\text{Cu}_4(\text{pzdc})_4]$	1050,84	32,00 (31,64)	3,45 (3,90)	15,99 (16,18)	16
2 , $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}(\text{dpic})_2]$	485,93	44,49 (42,82)	4,56 (4,07)	11,53 (10,90)	58
3 , $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{dpic})_2]\cdot\text{H}_2\text{dpic}\cdot\text{H}_2\text{O}$	657,08	38,39 (34,91)	1,99 (2,38)	6,39 (6,49)	18
4 , $[\text{Cu}(\text{dpic})(\text{H}_2\text{O})]_n$	246,66	34,08 (34,73)	2,04 (2,61)	5,68 (6,40)	12
5 , $\{[\text{Cu}^{\text{I}}][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})\cdot 1,5\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}]\}_n$	516,71	23,24 (23,86)	2,24 (2,37)	6,78 (6,38)	27
6 , $\{[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\cdot 2[\text{Cu}^{\text{I}}]\cdot 2[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{OH})_{0,5}]\cdot \text{MeCN}\cdot 4\text{AcOH}\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	2019,68	27,36 (27,55)	3,29 (2,79)	6,24 (6,62)	38

Tablo 2. Bileşiklerin FTIR verileri.

Atama	1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{OH})$		3401 y	3391 y	3319 o, 3250 z	3320 y	3383 y
$\nu(\text{C-H}_{\text{alifatik}})$	2935 z				2932 çz, 2873 çz	2987 çz, 2936 çz
$\nu(\text{C-H}_{\text{aromatik}})$	3098 o, 3047 o	3066, 2980 z	3100z	3066, 3039, 2918, 2849 z	3078 çz	3061 çz
$\nu(\text{N}^+-\text{H})$	2789 z, 2484 z	2781 o, 2440 z				
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1619 çk, 1602çk, 1573çk				1633 çk	1645 çk, 1616 k
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	1384k				1378 çk	1377 çk
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1633-1581 çk	1631-1594 çk	1621-1600 çk		
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		1371 k	1365 k	1364 k		
$\nu(\text{C}=\text{N})$		1423 o	1429 o	1430 o		
$\Delta\nu$		236	248	247		

z: zayıf; çz: çok zayıf; o: orta; k: kuvvetli; çk: çok kuvvetli; y: yayvan

Tablo 3. Bileşik 1-4 için temel X-ışınları kristalografik parametreler.

	1	2	3	4*
Formül	$C_{20}H_4Cu_4N_8O_{16} \cdot 4(C_2H_8N)$	$3(CuC_{14}H_{8.5}N_2O_8) \cdot 3,5(C_2H_8N) \cdot (H_2O)$	$C_{21}H_{13}CuK_2N_3O_{13}$	$C_7H_5CuNO_5$
Formül ağırlığı (g/mol)	1050,85	1363,11	657,08	246,66
Sıcaklık [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Kristal sistemi	monoklinik	triklinil	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	Cc	$C2/c$
a [Å]	6,355 (3)	9,187 (2)	20,199 (9)	12,068 (8)
b [Å]	18,123 (4)	14,198 (3)	8,541 (4)	10,518 (8)
c [Å]	16,084 (4)	22,073 (3)	14,768 (6)	7,718 (5)
α [°]		86,13 (3)		
β [°]	106,17 (3)	81,43 (3)	110,96 (3)	127,16 (3)
γ [°]		75,14 (3)		
V [Å ³]	1779,1 (10)	2750,5 (9)	2379,2 (18)	780,7 (9)
Z- ρ_{hes} . [g cm ⁻³]	2- 1,962	2- 1,646	4- 1,834	4- 2,098
μ [mm ⁻¹]	2,45	1,25	1,35	2,79
F(000)	1064	1396	1324	492
Kristal boyutu [mm]	0,47×0,24×0,1	0,28 0,23×0,17	0,30×0,12×0,06	0,32×0,27×0,19
θ menzili[°]	1,73-24,99	1,48-25,00	2,62-28,18	2,87-25,00
Yansımalar: toplam/eşsiz	22032/3137	56999/56999	20820/5509	628/628
R(int)	0,073	0,076	0,0483	0,00*
Abs. düzeltmesi	Sayısal	Sayısal	Sayısal	Multiscan
Min.-max.	0,507- 0,806	0,769- 0,875	0,806-1,00	0,479- 0,745
İletim faktörleri				
Veri/Sınırlamalar/Parametreler	3137/0/271	9678/5/782	5509/2/361	628/1/39
GOF on F ²	1,00	1,06	1,01	1,02
R1 [I > 2 σ (I)]	0,028	0,063	0,044	0,094
wR ₂ (Tüm veriler)	0,062	0,148	0,127	0,268
Max., min. $\Delta\rho_{elect}$ [eÅ ⁻³]	0,41- -0,46	1,96 - -1,92	0,51- -0,41	1,27- -1,27

* ikizleşme problemleri sadece kaba bir yapı modeli sunmaya izin vermiştir.

Tablo 4. 5 ve 6 kafes yapılarının temel X-ışınları kristalografik parametreleri.

	5	6
Formül	C ₇ H ₅ Cu ₂ INO ₅	C ₄₆ H ₆₆ Cu ₇ I ₂ N ₉ O ₃₆
Formül ağırlığı [g/mol]	437,10	2019,66
Sıcaklık [K]	300(2)	100(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073
Kristal sistemi	tetragonal	tetragonal
Uzay grubu	<i>P4/nmm</i>	<i>I4/mmm</i>
a [Å]	19,210 (5)	18,129 (4)
c [Å]	10,994 (3)	21,841 (5)
α, β, γ	90	90
V [Å ³]	4057,1 (19)	7178 (3)
Z- $\rho_{\text{hes.}}$ [g cm ⁻³]	8- 1,431	4- 1,479
μ [mm ⁻¹]	3,62	2,99
F(000)	1640	4008
Kristal boyutu [mm]	0,18 × 0,17 × 0,14	0,26 × 0,23 × 0,09
θ aralığı [°]	1,50-24,99	2,25-24,99
Yansımalar: toplam/bağımsız	12128/1997	27366/1818
R(int)	0,060	0,038
Abs. düzeltmesi	Sayısal	Sayısal
Min.- maks.	0,604- 0,747	0,446- 0,686
İletim faktörleri		
Veri/Sınırlamalar/Parametreler	1997/0/82	1818/0/99
GOF on F ²	1,02	1,01
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0,032	0,055
wR ₂ (tüm veriler)	0,083	0,180
Max.- min. $\Delta\rho_{\text{elect}}$ [e Å ⁻³]	1,20- -0,45	1,34- -2,74

Tablo 5. Bileşik 1'in bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].

Cu1—N2	1,910(2)	Cu2—N3	1,909(2)
Cu1—N4	1,924(2)	Cu2—O1	1,961(2)
Cu1—O7	1,967(2)	Cu2—O5	1,988(2)
Cu1—O3	1,979(2)	N1—N2	1,331(3)
Cu2—N1	1,908(2)	N3—N4	1,335(3)
N2—Cu1—N4	93,03(10)	N1—Cu2—N3	93,65(10)
N2—Cu1—O7	173,31(9)	N1—Cu2—O1	81,11(9)
N4—Cu1—O7	81,24(9)	N3—Cu2—O1	173,97(9)
N2—Cu1—O3	81,29(9)	N1—Cu2—O5	174,15(9)
N4—Cu1—O3	171,72(9)	N3—Cu2—O5	80,51(9)
O7—Cu1—O3	104,02(8)	O1—Cu2—O5	104,74(8)

Tablo 6. Bileşik 1 için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$].

D—H \cdots A	D—H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
N5—H5A \cdots O4	0,86	2,04	2,876(3)	164
N5—H5B \cdots O1 ⁱ	0,86	2,36	3,028(3)	134
N5—H5B \cdots O2 ⁱ	0,86	2,12	2,930(3)	158
N6—H6A \cdots O5 ⁱ	0,86	2,65	3,296(3)	133
N6—H6A \cdots O6 ⁱ	0,86	1,98	2,824(3)	167
N6—H6B \cdots O2 ⁱⁱ	0,86	2,07	2,775(3)	139
N6—H6B \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,86	2,65	3,076(3)	112
C3—H3 \cdots O8 ^{iv}	0,95	2,66	3,549(4)	157
C1N—H1ND \cdots O7 ^{iv}	0,98	2,62	3,576(4)	164
C1N—H1NE \cdots O8 ⁱⁱⁱ	0,98	2,66	3,547(4)	151
C2N—H2ND \cdots O4 ^v	0,98	2,64	3,580(4)	161
C2N—H2NF \cdots O8 ⁱⁱⁱ	0,98	2,65	3,548(4)	152
C4N—H4NE \cdots O3 ^{iv}	0,98	2,59	3,521(5)	158

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

Tablo 7. Bileşik 2-4 için bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].

(2)			
Cu1—N12	1,906 (4)	Cu2—O13	2,270 (4)
Cu1—N11	1,997 (4)	Cu2—O33	2,390 (4)
Cu1—O12	2,009 (4)	Cu3—N16	1,910 (4)
Cu1—O32	2,063 (4)	Cu3—N15	1,971 (4)
Cu1—O31	2,205 (4)	Cu3—O16	2,053 (4)
Cu2—N14	1,912 (4)	Cu3—O36	2,057 (4)
Cu2—N13	1,991 (4)	Cu3—O15	2,218 (4)
Cu2—O14	2,006 (4)	Cu3—O35	2,405 (4)
Cu2—O34	2,120 (4)		
N12—Cu1—N11	175,58 (19)	N14—Cu2—O33	109,74 (17)
N12—Cu1—O12	81,17 (17)	N13—Cu2—O33	74,28 (16)
N11—Cu1—O12	94,48 (17)	O14—Cu2—O33	88,87 (16)
N12—Cu1—O32	79,68 (17)	O34—Cu2—O33	91,78 (15)
N11—Cu1—O32	104,55 (16)	O13—Cu2—O33	150,76 (14)
O12—Cu1—O32	159,83 (15)	N16—Cu3—N15	176,75 (19)
N12—Cu1—O31	102,47 (16)	N16—Cu3—O16	79,74 (17)
N11—Cu1—O31	78,97 (16)	N15—Cu3—O16	98,37 (17)
O12—Cu1—O31	99,80 (15)	N16—Cu3—O36	80,35 (17)
O32—Cu1—O31	90,49 (15)	N15—Cu3—O36	101,34 (16)
N14—Cu2—N13	175,56 (18)	O16—Cu3—O36	159,73 (15)
N14—Cu2—O14	81,09 (18)	N16—Cu3—O15	104,43 (17)
N13—Cu2—O14	97,32 (17)	N15—Cu3—O15	78,28 (17)
N14—Cu2—O34	78,53 (17)	O16—Cu3—O15	94,42 (16)
N13—Cu2—O34	103,48 (16)	O36—Cu3—O15	94,20 (15)
O14—Cu2—O34	158,57 (15)	N16—Cu3—O35	102,66 (16)
N14—Cu2—O13	99,28 (17)	N15—Cu3—O35	74,55 (16)
N13—Cu2—O13	76,83 (16)	O16—Cu3—O35	87,55 (15)
O14—Cu2—O13	99,22 (16)	O36—Cu3—O35	93,10 (14)
O34—Cu2—O13	90,59 (15)	O15—Cu3—O35	152,76 (14)
(3)			
Cu1—N11	1,921 (4)	Cu1—O31	2,096 (3)
Cu1—N12	1,989 (4)	Cu1—O32	2,323 (3)
Cu1—O11	2,092 (3)	Cu1—O12	2,351 (3)
N11—Cu1—N12	174,21 (15)	O11—Cu1—O32	91,78 (12)
N11—Cu1—O11	79,07 (15)	O31—Cu1—O32	93,82 (12)
N12—Cu1—O11	95,75 (14)	N11—Cu1—O12	106,60 (14)
N11—Cu1—O31	80,19 (14)	N12—Cu1—O12	75,95 (13)
N12—Cu1—O31	105,04 (14)	O11—Cu1—O12	91,98 (12)
O11—Cu1—O31	159,21 (12)	O31—Cu1—O12	92,65 (12)
N11—Cu1—O32	102,00 (14)	O32—Cu1—O12	151,35 (11)
N12—Cu1—O32	75,41 (13)		
(4)			
Cu1—N1	1,892 (14)	Cu1—O1	2,028 (8)
Cu1—O1W	1,953 (15)	Cu1—O1 ⁱ	2,028 (8)
N1—Cu1—O1W	180,00 (1)	N1—Cu1—O1 ⁱ	80,7 (3)
N1—Cu1—O1	80,7 (3)	O1W—Cu1—O1 ⁱ	99,3 (3)
O1W—Cu1—O1	99,3 (3)	O1—Cu1—O1 ⁱ	161,5 (5)

Tablo 8. Bileşik 2-4 için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$].

	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
(2)				
N1N—H1N1 \cdots O41 ⁱ	0,92	1,80	2,664 (7)	156
N1N—H1N2 \cdots O16 ⁱⁱ	0,92	1,81	2,718 (6)	169
N2N—H2N4 \cdots O15 ⁱⁱ	0,92	1,93	2,772 (6)	151
N2N—H2N4 \cdots O25 ⁱⁱ	0,92	2,41	3,228 (7)	148
N2N—H2N5 \cdots O46	0,92	1,92	2,815 (7)	165
N3N—H3N4 \cdots O44 ^{vi}	0,92	2,09	2,898 (13)	145
N3N—H3N5 \cdots O32	0,92	2,56	3,232 (10)	131
N3N—H3N5 \cdots O42	0,92	2,08	2,858 (17)	141
O21—H21 \cdots O34 ^{viii}	0,84	1,75	2,579 (5)	171
O45—H45K \cdots O23	0,84	1,64	2,457 (5)	163
C2N—H2N1 \cdots O1W ⁱⁱⁱ	0,98	2,41	3,334 (11)	156
C3N—H3N1 \cdots O31 ^{iv}	0,98	2,57	3,449 (7)	149
C3N—H3N3 \cdots O22 ^v	0,98	2,37	3,323 (8)	163
C4N—H4N2 \cdots O26 ⁱⁱⁱ	0,98	2,53	3,441 (8)	155
C4N—H4N3 \cdots O31 ^{iv}	0,98	2,58	3,456 (8)	149
C5N—H5N2 \cdots O43 ^{vii}	0,98	2,59	3,27 (3)	126
C31—H31 \cdots O21 ^{ix}	0,95	2,50	3,402 (7)	158
C51—H51 \cdots O14 ^{vii}	0,95	2,61	3,296 (7)	129
C52—H52 \cdots O24 ^x	0,95	2,56	3,460 (7)	158
C53—H53 \cdots O32 ⁱ	0,95	2,52	3,333 (7)	144
C34—H34 \cdots O42 ⁱⁱ	0,95	2,41	3,104 (7)	129
C35—H35 \cdots O36 ^{xi}	0,95	2,47	3,338 (7)	152
C55—H55 \cdots O24 ^x	0,95	2,50	3,171 (7)	128
C36—H36 \cdots O35 ⁱⁱⁱ	0,95	2,42	3,200 (7)	140
C56—H56 \cdots O31 ^{iv}	0,95	2,39	3,316 (7)	165

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

(3)

O23—H23K \cdots O22 ^{iv}	0,84	1,65	2,493 (5)	176
O33—H33K \cdots O42 ^v	0,84	1,83	2,594 (5)	151
O1W—H1W1 \cdots O41 ⁱⁱⁱ	0,84	2,26	2,989 (5)	145
C31—H31 \cdots O42 ⁱ	0,95	2,46	3,222 (6)	137
C51—H51 \cdots O11 ⁱⁱ	0,84	2,48	3,213 (5)	147
C32—H32 \cdots O32 ⁱⁱⁱ	0,95	2,12	3,029 (5)	159

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

(4)*

C3—H3 \cdots O1 ⁱ	0,95	2,36	3,292 (15)	165
--------------------------------	------	------	------------	-----

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

Tablo 9. 5 ve **6** kafes yapılarının bazı bağ uzunluk ve açıları [\AA , $^\circ$].

(5)			
I1—Cu1	2,6453 (12)	Cu2—O1	1,956 (3)
I1—Cu1 ⁱ	2,7251 (9)	Cu2—O2 ^{iv}	1,963 (3)
Cu1—N1	2,036 (5)	Cu2—O1W	2,135 (5)
Cu1—Cu1 ⁱⁱ	2,6328 (19)	Cu2—Cu2 ^v	2,6657 (14)
Cu1—Cu1 ⁱⁱⁱ	2,6627 (14)		
Cu1—I1—Cu1 ⁱ	59,42 (3)	I1 ⁱ —Cu1—I1 ⁱⁱⁱ	117,00 (4)
Cu1 ⁱ —I1—Cu1 ⁱⁱⁱ	57,77 (3)	O1—Cu2—O1 ^{vi}	90,19 (18)
N1—Cu1—Cu1 ⁱⁱ	137,32 (17)	O1—Cu2—O2 ^{iv}	88,41 (12)
N1—Cu1—I1	110,30 (17)	O1 ^{vi} —Cu2—O2 ^{iv}	167,32 (12)
N1—Cu1—I1 ⁱ	102,72 (8)	O1—Cu2—O1W	98,78 (13)
I1—Cu1—I1 ⁱ	111,59 (2)	O2 ^{iv} —Cu2—O1W	93,89 (13)
(6)			
Cu1—I1	2,6396 (11)	Cu2—O1 ^{vii}	1,965 (4)
Cu1—N1	2,051 (7)	Cu2—O3	2,125 (7)
Cu2—O2	1,959 (4)	Cu3—N1N	1,927 (11)
Cu1 ^{viii} —I1—Cu1	60,56 (5)	O1 ^{vii} —Cu2—O1 ^x	89,8 (2)
N1 ^{ix} —Cu1—N1	112,4 (4)	O2 ^{vi} —Cu2—O3	96,0 (2)
N1 ^{ix} —Cu1—I1	106,29 (8)	O2—Cu2—O3	96,0 (2)
N1—Cu1—I1	106,29 (8)	O1 ^{vii} —Cu2—O3	96,1 (2)
N1 ^{ix} —Cu1—I1 ^{viii}	106,29 (8)	O1 ^x —Cu2—O3	96,1 (2)
N1—Cu1—I1 ^{viii}	106,29 (8)	N1N ^{xi} —Cu3—N1N ^{xii}	106,5 (3)
I1—Cu1—I1 ^{viii}	119,45 (5)	N1N ^{xi} —Cu3—N1N ^{viii}	115,6 (6)
O2 ^{vi} —Cu2—O2	90,5 (2)	N1N ^{xii} —Cu3—N1N ^{viii}	106,5 (3)
O2 ^{vi} —Cu2—O1 ^{vii}	167,85 (17)	N1N ^{xi} —Cu3—N1N	106,5 (3)
O2—Cu2—O1 ^{vii}	88,60 (17)	N1N ^{xii} —Cu3—N1N	115,6 (6)
O2 ^{vi} —Cu2—O1 ^x	88,60 (17)	N1N ^{xiii} —Cu3—N1N	106,5 (3)
O2—Cu2—O1 ^x	167,85 (17)		

Tablo 10. 6 kafes yapısı için hidrojen bağ değerleri [\AA , $^\circ$].

$D—H\cdots A$	$D—H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D—H\cdots A$
C2N—H2N2 \cdots I1 ^{xiv}	0,98	3,05	3,772 (12)	131
C1—H1 \cdots I1 ^{viii}	0,95	3,21	3,828 (6)	124

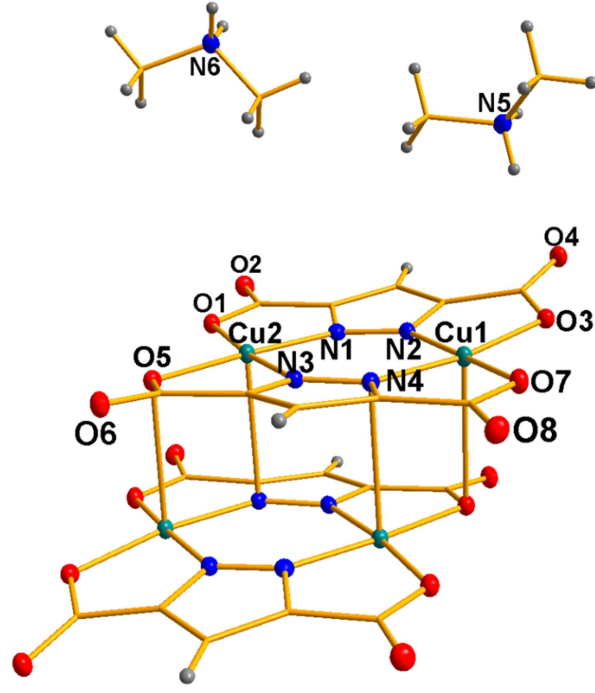
Simetri kodları: (xiv) $-y+3/2, x+1/2, z+1/2$; (viii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

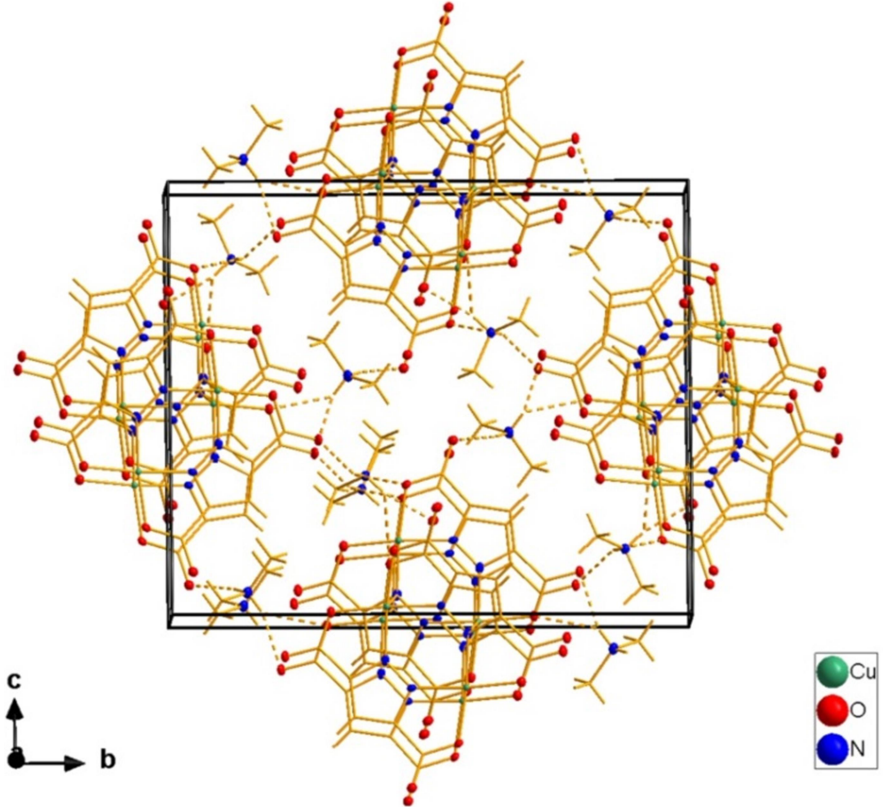
4.1. Bileşik 1'in Yapısı

$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4[\text{Cu}_4(\text{pzdc})_4]$, (1), kompleksi dimetilamonyum katyonları ve dört Cu^{2+} iyonu içeren anyonik bir koordinasyon küresinden oluşmaktadır (Şekil 10). Dimetilamonyum katyonları reaksiyon için kullanılan DMF'nin solvotermal şartlarda bozunması sonucu oluşmuştur (Juillard, 1977). Anyonik koordinasyon küresi iki düzlemsel $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pzdc})_2]$ birimi içermektedir. pzdc deprotonasyona uğramış pirazol-3,5-dikarboksilat (pzdc^{3-}) anyonudur. Anyonik ligantlar Cu^{2+} katyonlarını pirazol N atomları ve iki karboksilat O atomları üzerinden koordine ederek bir şelat kompleksi vermektedir (Şekil 10). Düzlemsel birimlerde Cu-N ve Cu-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,908(2)-1,924(2) ve 1,961(2)-1,988(2) Å'dur (Tablo 5). Bağ yapmayan O4 ve O8 karboksilat atomları düzlemlerden sırasıyla 0,40(1) ve 0,12(1) Å sapmaktadır. $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pzdc})_2]$ birimleri arasındaki Cu-O/N bağları ($-x, -y, 1-z$ simetrikli Cu2-N4 bağ uzunluğu 2,850(3) Å; $-x, -y, 1-z$ simetrikli Cu1-O5 bağ uzunluğu 2,876(3) Å'dur. Benzer düzenlemeler değişik metal iyonları için de bilinmektedir (King vd., 2004, Bayon vd., 1991). Düzlemsel dinükleer kompleks birimleri arasındaki $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ uzaklığı 3,957(1) Å olup bilinen $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{Cu}^{\text{II}}_2((\text{O}_2\text{C})_2\text{-pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi ile benzerdir (3,962 Å) (King vd., 2004) .

Kristal yapıda anyonlar *a* düzleminde büyüyen sütunlar oluşturmuştur (Şekil 11). Bu sütunlar arasındaki boşluklara organik dimetilamonyum katyonları yerleşmiştir. Dimetilamonyum katyonları N-H \cdots O hidrojen bağları için verici olarak davranırken karboksilat O atomları alıcı olarak davranır ve 3-Boyutlu bir örgü oluştururlar (Tablo 6, Şekil 11).



Şekil 10. Bileşik 1'in kristal yapısı.



Şekil 11. Bileşik 1'deki istiflenmenin a ekseninden görünümü.

Benzer bir Cu^{2+} kompleksi literatürde mevcuttur (Li, 2005) olup bu komplekste bir akua ligantı kare piramidin eksenleri üzerinden yapıya koordine olduğundan dimer oluşumu önlenmiştir. Söz konusu bileşiğin sentezinde metal kaynağı olarak bakır(II) klorür kullanılmıştır. Sulu dimetilamin ve DMF'nin çözücü olarak kullanıldığı reaksiyondan bir ay sonunda kristaller elde edilebilmiştir. Reaksiyon için sıcaklık belirtilmemesine rağmen uzun kristallenme süresinden nisbeten ılıman şartların tetramerik bir kompleks yerine dimerik bir kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz.

Metal:ligant oranını 2:0,5 olarak ayarlandığımızda (çözücü DMF, sıcaklık 70 veya 80 °C), (Barman vd., 2019) tarafından rapor edilen kafes yapı ele geçmektedir. Bu bileşiğin sentezi için metal kaynağı olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır (çözücü DMF, T=100 °C; t=20 saat). X-ışını toz kırınım sonuçlarına göre çalışmamız sırasında yan ürün olarak da bu kristal ele geçmektedir.

1 sentez reaksiyonunda indirgenen ve yükseltgenen türleri tespit etmek için sentez sonrası çözeltiliye gümüş testi uygulanmıştır. Çözeltiye gümüş nitrat eklenmesiyle sarımsak AgI çökmektedir. Test sonucu AgI oluşumu reaksiyon sonunda oksidasyona uğramamış I⁻ anyonlarının varlığına işaretler. Bunun dışında reaksiyon ortamında turuncu-kahverengi bir çökeleğin oluşmaması ortamda metalik bakır (Cu^0) bulunmadığını göstermektedir. Sonuç olarak reaksiyon ortamında sadece Cu^+ iyonlarının Cu^{+2} iyonlarına yükselttiğini ve ligantın indirgendiğini söyleyebiliriz. Bu nedenle muhtemelen CuI 'ün DMF içindeki düşük çözünürlüğü, yükseltgenme yoluyla yavaş bir şekilde 1 kristallerinin oluşumunu sağlamıştır. Oluşan mavi blok kristaller elle seçilerek ayrılmış ve karakterize edilmiştir. Kristallerin koyu mavi rengi bakır iyonlarının +2 yükseltgenme basamağına sahip olduğunu teyit etmektedir. Oda şartlarında yapılan manyetik duyarlık ölçümleri kompleksin paramanyetik olduğunu doğrulamıştır. Belirlenen manyetik duyarlık değeri ($\chi_{MT} = 2,38 \mu_B$) dört çekirdekli Cu(II) kompleksi için hesaplanan ($4,90 \mu_B$) değerden düşüktür. Muhtemelen bakır iyonlarının birbirine çok yakın olması ve pirazol halkasındaki π -elektron sistemi metal-metal etkileşimine imkân tanımıştır (Bayon vd., 1991). Bu etkileşim $[\text{Cu}_2(\text{Hpdc})_2][\text{dpdo}]$ (dpdo = 4,4'-dipiridil-N,N'-dioksit hidrat) kompleksinden daha güçlüdür (Tian vd., 2003)].

H₃pzdc molekülünün ve bileşiğın IR spektrumunda (Şekil 25 ve 26) beklenen $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ ve $\nu(\text{COO})$ gerilme bantları mevcuttur (Tablo 2). Aromatik halkadan ve dimetilamonyum katyonundan kaynaklanan C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} bölgesinde gelmektedir. Kompleksteki 2789 ve 2484 cm^{-1} merkezli zayıf-orta kuvvetli bantlar dimetilamonyum katyonunun NH_2^+ gerilmesine aittir (İlkimen, 2013). H₃pzdc 1700 cm^{-1} 'de COOH gruplarından kaynaklanan bir gerilme titreşimine sahiptir. Bu pik komplekste gözlenmemektedir. Beklenildiği gibi karboksilik asitin deprotonlanmaya uğrayarak metali koordine ettiğini teyit etmektedir. H₃pzdc'nin metal iyonlarına koordinasyonundan dolayı karbonil gerilme bantları daha düşük dalga sayılarına kaymıştır. Karboksilat grubuna (COO^-) ait güçlü ve keskin simetrik (ν_s) ve asimetrik (ν_{as}) gerilme titreşimleri 1602 cm^{-1} and 1384 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. $\nu_{as}-\nu_s$ titreşimleri arasındaki fark, $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ 216 cm^{-1} olup liganın tekdişli olarak metale koordine olduğunu göstermektedir (Nakamoto, 1997). Hesaplamalarda ν_{as} gerilme titreşimlerinin ortalama değeri kullanılmıştır. Pirazolden kaynaklanan C=N ve C=C gerilme titreşimleri 1474 ve 1285 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

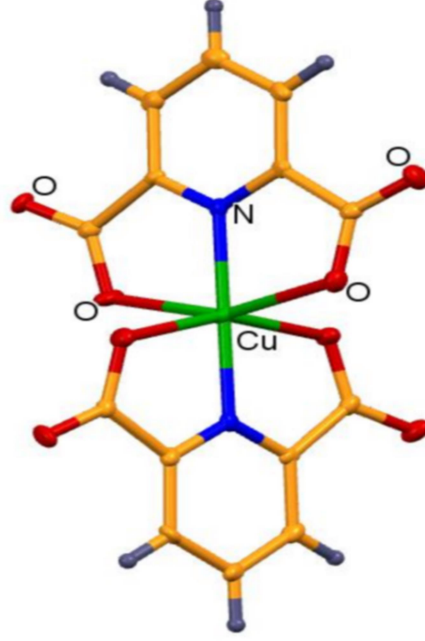
Kompleksin termik davranışları Şekil 33'de verilmiştir. Kompleksde 30-100 °C aralığında gözlenen kütle kaybı bir mol dimetilaminin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. İlgili deneysel kütle kaybı %4,3 olup hesaplanan değer ile uyumludur (%4,4). Kompleksin bozunması 231-563 °C aralığında gerçekleşmekte ve metal oksit oluşumuyla tamamlanmaktadır. Gözlenen kütle kaybı (%66,9) hesaplanan (%65,4) değer ile uyumludur. Bozunma ürünü olarak %28,8 CuO oluşmaktadır (hes. %30,3).

4.2. Bileşik 2, 3 ve 4'ün Yapısı

Bileşik 2, 3 ve 4'ün seçilmiş kristalografik verileri Tablo 3'te, geometrik parametreleri Tablo 7'de, hidrojen bağ parametreleri ise Tablo 8'de verilmiştir.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cu}(\text{dpic})_2]$, (2), bileşiği asimetrik birimde iki $[\text{Cu}(\text{dpic})_2]^{2-}$ anyonu ve dört dimetilamonyum katyonu içermektedir (Şekil 12). Merkez Cu^{2+} katyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. dpic²⁻ ligantı iki karboksilat oksijeni atomu ve bir azot atomu üzerinden üç dişli olarak merkez atomunu koordine etmektedir. Cu-

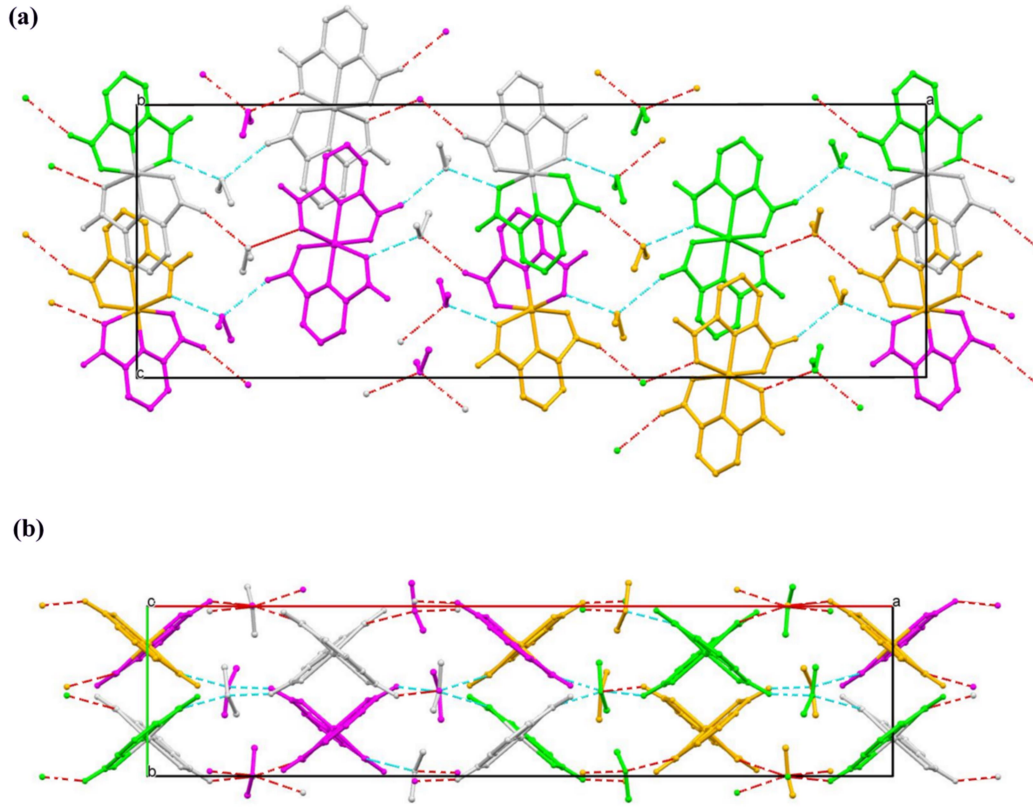
O/Cu-N bağ uzunlukları sırası ile 2,151(4)-2,246(4) ve 1,914(5)-1,941(5) Å şeklindedir (Tablo 7). Bu bağ uzunlukları literatür ile uyumludur (İlkimen vd., 2013; MacDonold vd., 2000; Mistris vd., 2013). Cu1, Cu2 ve Cu3 metal katyonları ile ligantların ilgili piridil halkaları tarafından oluşturulan düzlemler arasındaki açı 77,8(2), 77,6(2) ve 79,5(2)° olarak bulunmuştur.



Şekil 12. Bileşik 2' nin kristal yapısı.

Dimetilamonyum katyonlarının reaksiyon için kullanılan DMF'nin solvotermal şartlarda bozunması sonucu oluşmaktadır (Juillard, 1977; Demir vd., 2016). Oluşan bu katyon kristal yapıda kısmi düzensizliğe sebep olmaktadır.

N-H...O hidrojen bağları kullanılarak 2 kompleksi tabakalı olarak kristallenmektedir. Tabakaların sırasıyla *b* ve *c* ekseninden görünümü Şekil 13'te verilmiştir. Bu örgüde dört dimetilamonyum katyonu (N5, N6, N7, N8 azot atomları kullanılarak) verici olarak davranarak iki/üç N-H...O hidrojen bağı oluşturur. Karboksilat O atomları bu hidrojen bağı oluşumunda alıcı olarak davranırlar.

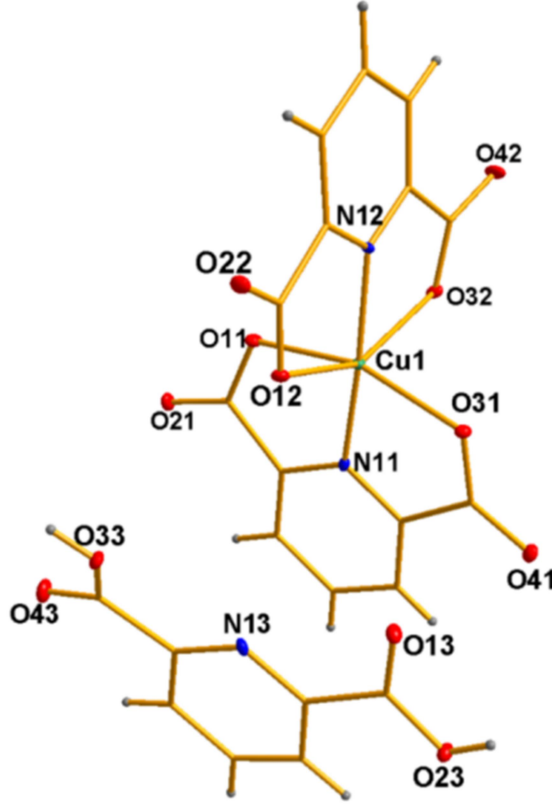


Şekil 13. Bileşik 2'nin tabakalı yapısının görünümü.

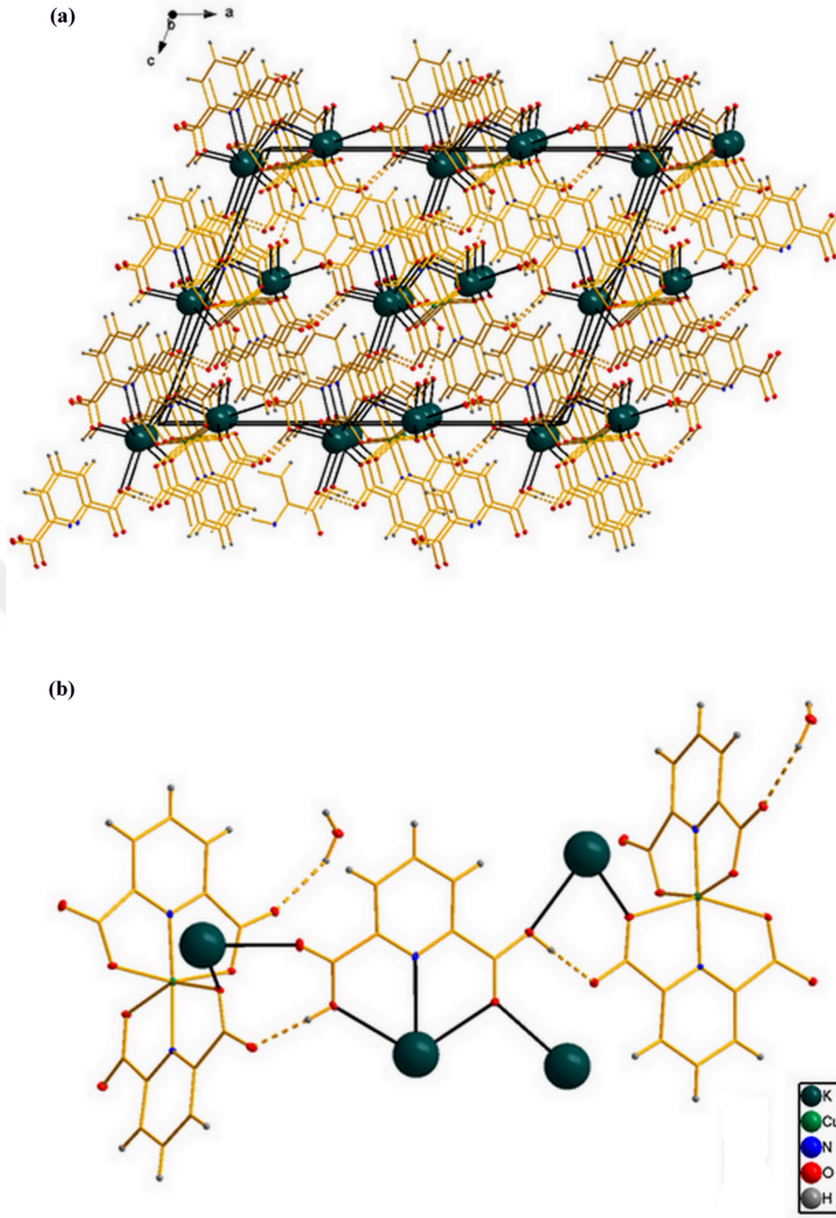
$K_2[Cu(dp-pic)_2] \cdot H_2dp-pic \cdot H_2O$, (3), bileşiği $[Cu(dp-pic)_2]^{2-}$ anyonları (Şekil 14), tamamlayıcı potasyum kationları, nötral $H_2dp-pic$ molekülleri ve hidrat su molekülleri içermektedir. Bu nedenle 3 kompleksi asit ve $K_2[Cu(dp-pic)_2]$ tuzu tarafından oluşturulan bir kristal olarak da kabul edilebilir. $[Cu(dp-pic)_2]^{2-}$ anyonu yapısı itibariyle 2 kompleksi ile benzerdir. Cu-O/Cu-N bağ uzunlukları 2,092(5)-2,351(5) ve 1,921(6)-1,989(6) Å iken piridil düzlemleri arasındaki açı 87,9(2)°'dir. K1 için K-O bağ uzunlukları 7 koordinasyon da beklendiği gibi 2,704(5)-2,961(6) aralığındadır. Sadece K1-O42 bağ uzunluğu 3,376 (4) Å ile daha zayıf bir bağlanmayı işaret etmektedir. 2,892 Å'luk ortalama değer Wood & Palenik tarafından rapor edilen 2,819 Å ile benzerdir (Wood ve Palenik, 1999). Aynı şekilde K2 için K-O_{karboksil} bağ uzunlukları 2,685(5)-2,871(4) Å aralığındadır. Akua ligantı ise biraz daha zayıf şekilde bağlanmaktadır (K2-O1W bağ uzunluğu 2,944(6) Å) ve K2-N13_{piridil} bağ uzunluğu 2,842(5) Å.

K-O koordinasyon bağları 3 kompleksinde üç boyutlu bir örgü ortaya çıkarmaktadır. Oluşan örgü Şekil 15 a'da görülmektedir. Ek olarak kristal örgüde

O-H...O hidrojen bağları da mevcuttur. Oluşan hidrojen bağ örgüsü Şekil 15b'de verilmiştir. Bu örgüde protonlu H₂dpic molekülü karboksilik H atomlarını verici olarak kullanmış ve karboksilat oksijen atomlarını ise alıcı olarak kullanmışlardır. Örgüde bulunan su moleküllerinin oksijen atomu ise diğer kompleksin karboksilat oksijeni ile hidrojen bağı oluştururken alıcı olarak davranmaktadır (Tablo 7).

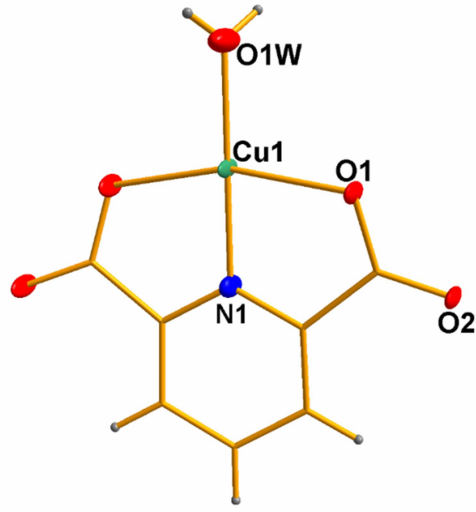


Şekil 14. Bileşik 3'ün kristal yapısı.

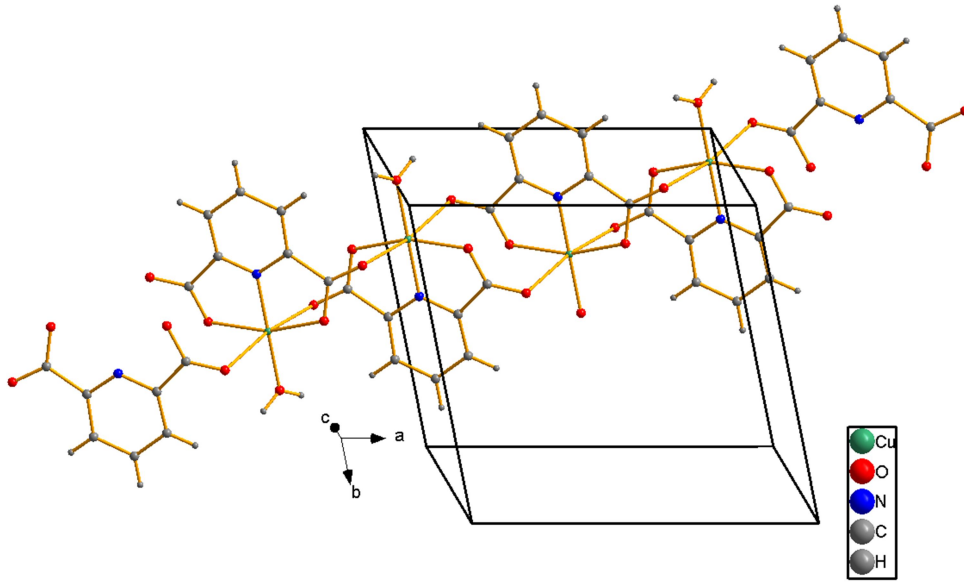


Şekil 15. Bileşik 3'ün üç boyutlu örgü modeli.

$[\text{Cu}(\text{dpic})(\text{H}_2\text{O})]_n$, (4), kompleksinde nerdeyse düzlemsel olan $[\text{Cu}(\text{dpic})(\text{H}_2\text{O})]$ birimleri (Şekil 16) Cu-O yarı-koordinasyon bağları ile 1B bir koordinasyon polimeri oluşturmaktadır (Şekil 17). Her birimde dpic²⁻ ligandının O atomları ve piridil N atomu Cu²⁺ kationunu koordine etmektedir. Dördüncü koordinasyon akua ligandının O atomu tarafından tamamlanmaktadır. Toplanan kristal verilerinin yetersizliğinden dolayı geometrik parametreler detaylı olarak tartışılmamıştır. Kristal yapı Güçlü O-H...O hidrojen bağları içermemektedir.



Şekil 16. Bileşik 4'ün kristal yapısı.



Şekil 17. Bileşik 4'ün bir boyutlu koordinasyon zinciri.

Bileşiklerin (2, 3, 4) IR spektrumları Şekil 27-30 görülmektedir. H₂dpic molekülü ve bileşiklerde gözlenen $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ ve $\nu(\text{COO})$ gerilme bantları karakteristiktir. Önemli bantlar Tablo 2'de özetlenmiştir. H₂dpic molekülünün metal iyonlarına koordinasyonundan dolayı karbonil gerilme bantları daha düşük dalga sayılarına kaymıştır. 2 kompleksi kristal yapısında su içermemesine rağmen 3401 cm^{-1} merkezli bir $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimine sahiptir. Bu pik termogravimetri sonuçlarından da desteklediği üzere havadan adsorplanan neme atfedilmiştir. 2 kompleksindeki 2781 ve

2440 cm^{-1} merkezli zayıf-orta kuvvetli bantlar dimetilamonyum kationunun NH_2^+ gerilmesine aittir (Demir vd., 2016; İlkmen vd., 2013). Kompleks 3'de muhtemelen karboksilat anyonunun yayvan ve güçlü asimetrik (ν_{as}) gerilme titreşiminden dolayı solvate karboksilik asitin karbonil piki gözlenememiştir. Kompleks 4'te akua ligantının OH gerilme bandı 3319 and 3250 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Karboksilat grubuna (COO^-) ait güçlü ve keskin simetrik (ν_{s}) ve asimetrik (ν_{as}) gerilme titreşimleri kompleks 2 için 1633-1581 cm^{-1} and 1371 cm^{-1} ; kompleks 3 için 1631-1594 cm^{-1} ve 1365 cm^{-1} ; kompleks 4'te ise 1621-1600 cm^{-1} and 1364 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ titreşimleri arasındaki fark, $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$ 2-4 kompleksleri için sırasıyla 236, 248 ve 247 cm^{-1} olarak bulundu. Bu sonuçlar karboksilat gruplarının tekdişli olarak metale koordine olduğunu göstermektedir (Nakamoto vd., 1997) ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyumludur. Hesaplamalarda ν_{as} gerilme titreşimlerinin ortalama değeri kullanılmıştır.

Bileşiklerin TG/DTA eğrileri Şekil 34, 35 ve 36'da verilmiştir. Kompleks 2'de 30-82 $^{\circ}\text{C}$ aralığında gözlenen kütle kaybı havadan adsorplanan nemden kaynaklanmaktadır. Kuru kompleks 217-368 $^{\circ}\text{C}$ aralığında bir ekzotermik ve bir endotermik basamakta bozunmaktadır. Gözlenen kütle kaybı %81,5 (hes. %81,2). Son bozunma ürünü metal oksittir (CuO) (den. %17,3%, hes. %17,5).

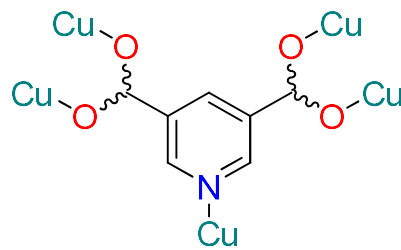
Kompleks 3 üç basamakta bozunmaktadır. 25-200 $^{\circ}\text{C}$ aralığındaki ilk basamak hidrat suyu ve karboksilik asit molekülünün dekarboksilasyonu sonucu oluşan CO_2 molekülünün bileşikten uzaklaşmasına atfedilmiştir (den. %9,2, hes. %9,4). H_2dpic dekarboksilasyonu literatürle de uyumludur (Yenikaya vd., 2011). Susuz kompleksten ($\text{K}_2[\text{Cudpic}_2]\text{Hpic}$; Hpic = pikolinik asit) bir H_2dpic molekülü ve Hpic molekülü 237-368 $^{\circ}\text{C}$ aralığında (den. %43,2, hes. %41,4) uzaklaşmaktadır. Bozunma 501 $^{\circ}\text{C}$ 'de metal oksit oluşumu ile sonlanmaktadır, $\text{K}_2\text{O}+\text{CuO}$ (den. %27,5, hes. %26,5).

Kompleks 4 258-410 $^{\circ}\text{C}$ aralığında iki basamakta bozunmaktadır. Bu basamaklarda su ve L^{2-} ligandları yapıdan ayrılarak metal oksit oluşturmaktadır. İki basamakta gözlenen kütle kaybı %69,7'tür. Hesaplanan %67,8 değeri ile uyumludur. Son bozunma ürünü diğer komplekslerde olduğu gibi bakır oksittir, CuO (den. %30,3, hes. %32,2).

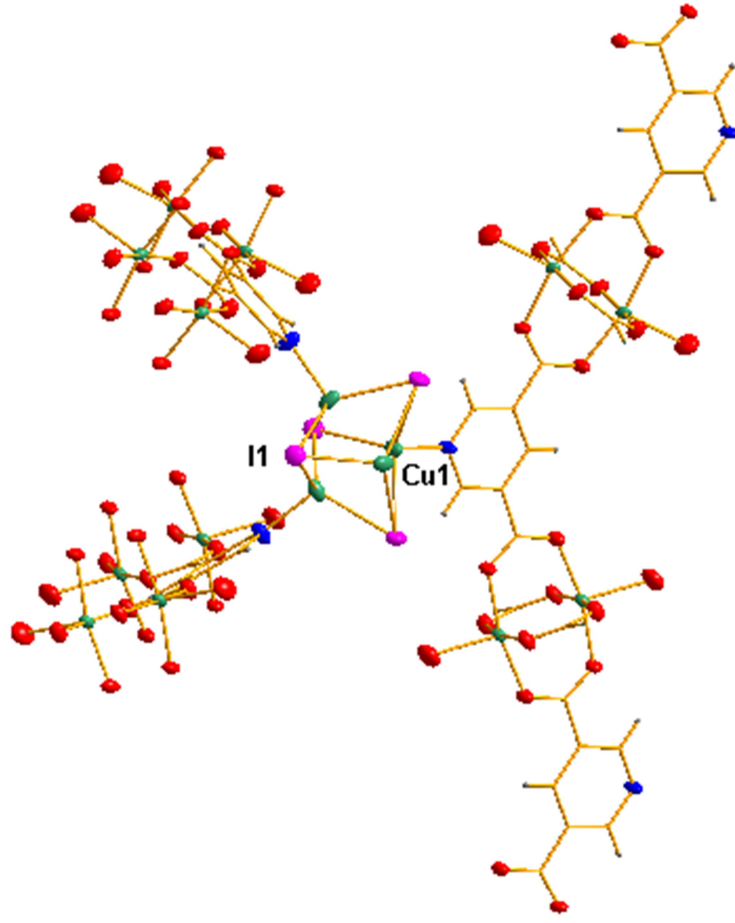
4.3. 5 ve 6 Metal-Organik Kafes Yapılar

$\{[Cu^I][Cu^{II}(pydc)(H_2O)] \cdot 1,5MeCN \cdot H_2O\}_n$, (5) numaralı kafes yapı bakır(I) ve bakır(II) iyonları içeren karışık yükseltgenme basamaklı üç-boyutlu bir koordinasyon polimeridir. Asimetrik birim yarım mol piridin-3,5-dikarboksilato ligandı, bir tane Cu^I atomu, bir tane Cu^{II} atomu ve bir tane iyodür ve bir aqua ligandı içermektedir. Ligantın bütün koordinasyon noktaları bir Cu iyonuna bağlanmıştır (Şekil 18). $pydc^{2-}$ ligandı piridin N atomları üzerinden bir tane Cu^I iyonuna bağlanarak $[Cu^I_4I_4]$ metal kümesini oluşturmaktadır. Bu metal kümelerinin oluşturduğu koordinasyon polimerleri literatürde mevcuttur. Örneğin, CuI ve bis(4-piridil)disülfür reaksiyonuyla benzer yapı birimleri içeren üç koordinasyon polimeri Blake vd. tarafından rapor edilmiştir (Blake vd., 1999). $[Cu^I_4I_4]$ metal kümesi birbirlerine 90° açıyla yönelmiş ve Cu...Cu uzaklıkları 2,633(2) ve 2,663(2) Å olan halter şeklindeki iki $[Cu_2I_2]$ biriminden oluşmaktadır (Tablo 2). Bu değerler rapor edilen diğer $[Cu_4I_4]$ kümelerindeki uzaklıklarla benzerdir (Blake vd., 1999). Bütün I-Cu-I bağ açıları 90° ' den büyük olup sırasıyla 111,59(2) ve 117,00(4) $^\circ$ dir. $P4/nmm$ uzay grubunun simetri işlemleriyle genişletilmesi sonucu elde edilen kristal yapı Şekil 19'da görülmektedir.

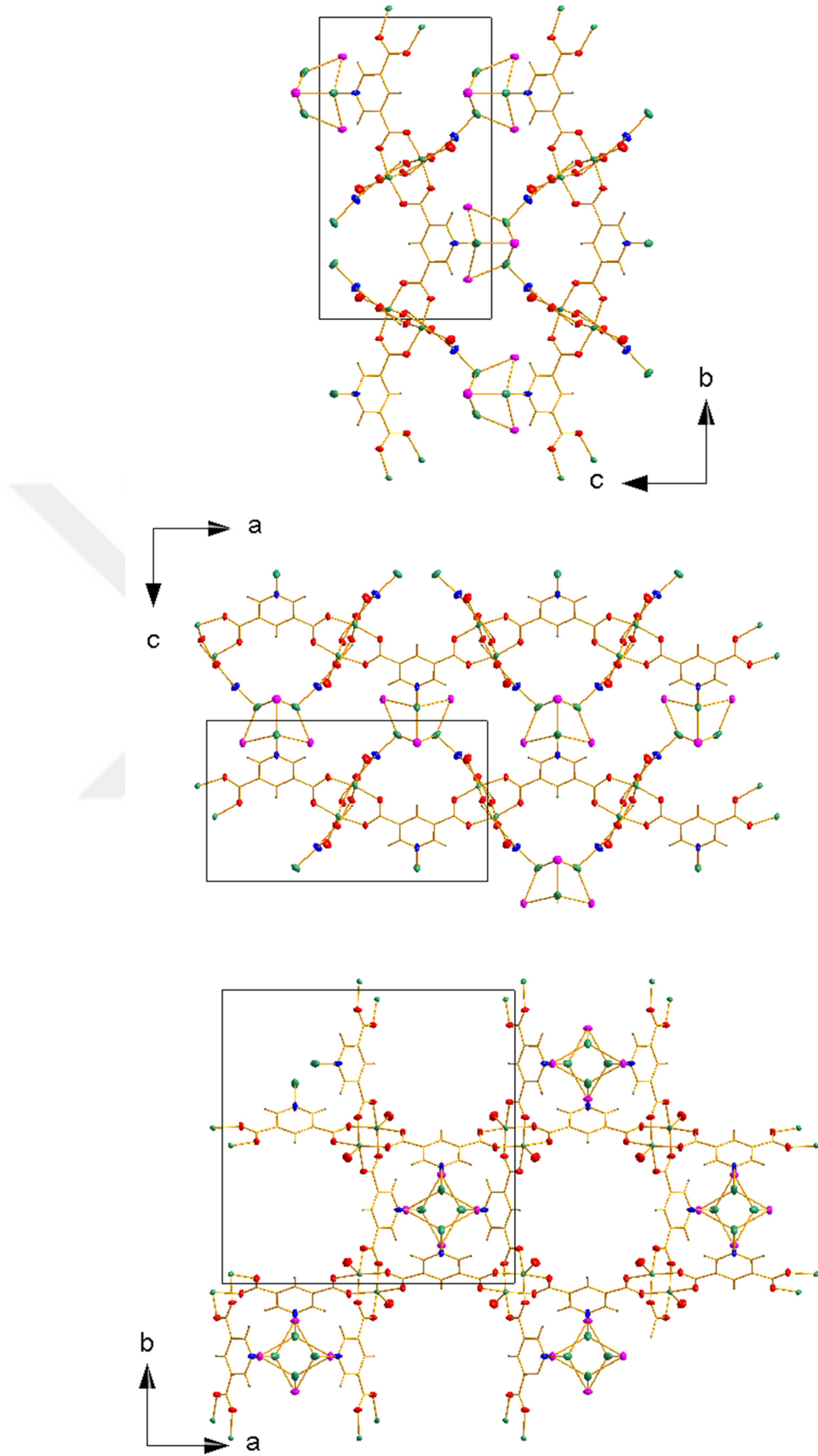
Ligantın her iki karboksilat grubu koordinasyon sonucu bakır(II)-karboksilat bileşiklerinde sıkça rastlanan $[Cu^{II}_2(karboksilato)_4(H_2O)_2]$ pervane yapısını oluşturmaktadır. Cu...Cu uzaklığı 2,666(2) Å olup nötron kırınımı ile belirlenen bakır(II) asetat dihidrat bileşiğinden (2,614(2) Å) daha uzun olmasına rağmen yine de bakır(II)-karboksilat için belirlenen değerlerle benzerdir (2,643 - 2,716 Å) (Blake vd., 1999). Akua ligantının H atomları herhangi bir hidrojen bağına katılmamaktadır. Sonuçta 3-D metal-organik kafes yapı oluşmaktadır. Kafes yapının kristalografik eksenlerden görünümü Şekil 20'de verilmiştir. Kristal yapı 1941 Å³'lük büyük boşluklara sahiptir.



Şekil 18. $pydc^{2-}$ ligantının 5 ve 6 kafes yapılarıdaki koordinasyon şekli.



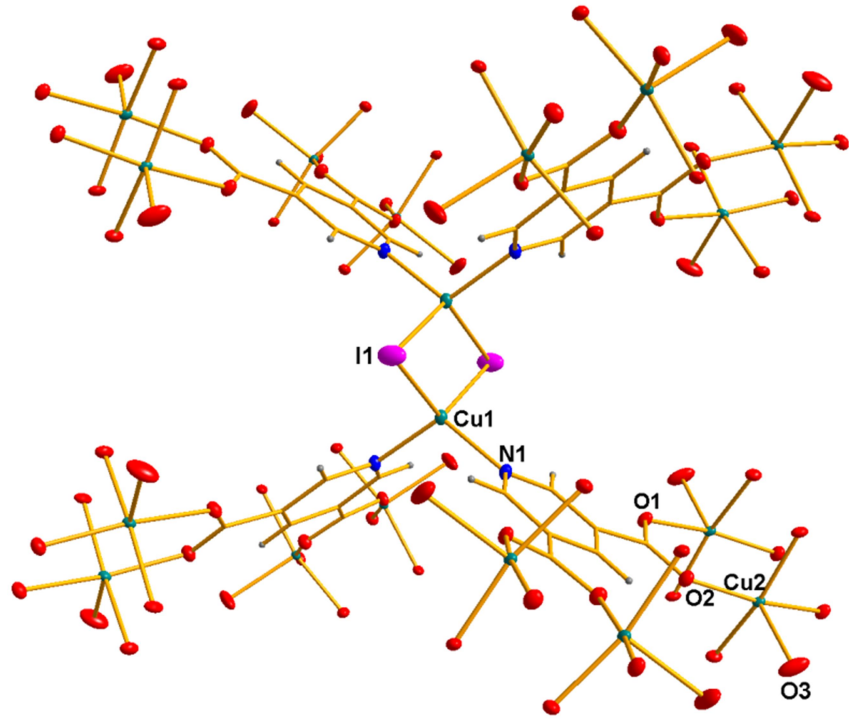
Şekil 19. 5 kafes yapısının kristal yapısı.



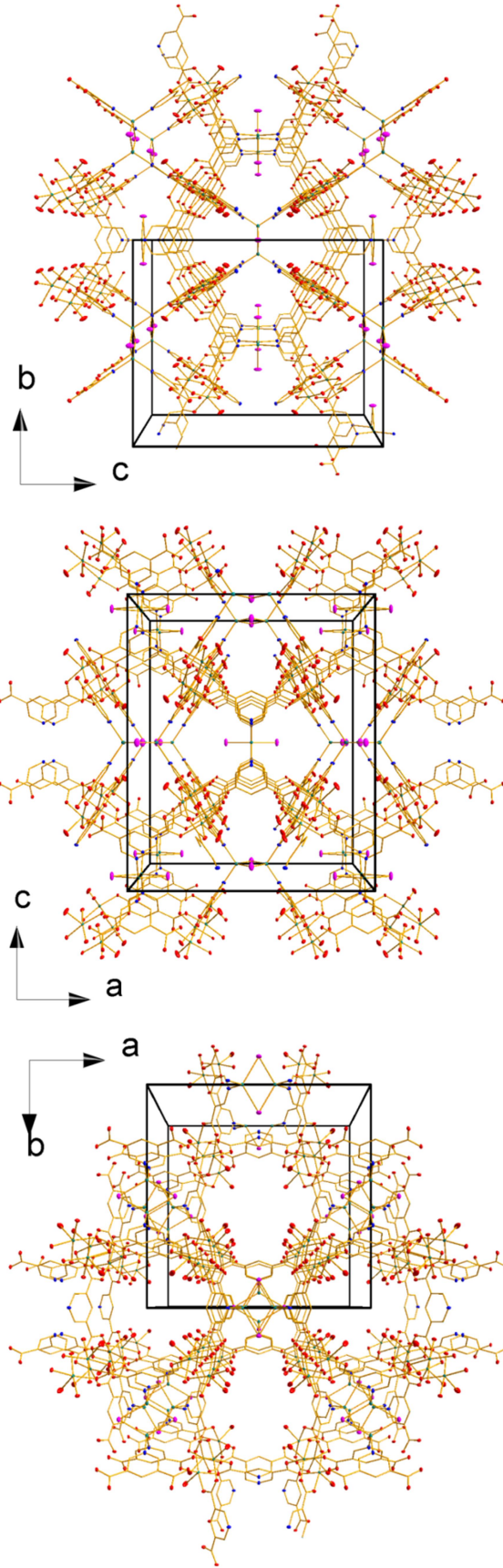
Şekil 20. 5 kafes yapısının *a*, *b* ve *c* eksenlerinden görünüşü. Katyonlar gösterilmemiştir.

$\{[\text{Cu}(\text{MeCN})_4] \cdot 2[\text{Cu}^{\text{I}}] \cdot 2[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{OH})_{0,5}] \cdot \text{MeCN} \cdot 4\text{AcOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$, (6), kafes yapısı 3-boyutlu anyonik bir metal-organik kafes yapı olup Cu^+ ve Cu^{2+} katyonları, piridin-3,5-dikarboksilato, iyodür ve hidroksit anyonları ve akua ligantı içermektedir (Şekil 21). $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ halter motifli 6 yapısında Cu-I bağ uzunluğu 2,640(2), Cu...Cu uzaklığı 2,662(3) Å ve Cu-I-Cu bağ açıları $60,6(1)^\circ$ (Tablo 9) olup benzer yapılarla uyumludur (Munakata vd., 1994). Her iki Cu^+ iyonu iki pydc^{2-} ligantına ait iki *cis* N atomları tarafından koordine edildiğinden toplam koordinasyon sayısı 4 tür. Her pydc^{2-} ligantı 5 adet Cu^+ iyonuna koordine olmaktadır. Karboksilat grupları karakteristik $[\text{Cu}_2]$ birimlerini Cu...Cu uzunluğu 2,665(2) Å olacak şekilde şelatlamıştır. Bu birimler iki tane uç akua ligantı içeren, şelat ve köprü karboksilat gruplarıyla birbirine bağlanmış bozulmuş oktahedral geometriye sahip tipik Cu(II)-karboksilat yapılarıyla benzer olup Cu...Cu uzaklığı $\sim 2,65$ Å olan asetat kompleksleri ile uyumludur (Rao vd., 1983).

3-Boyutlu yapı ve kanalların değişik açılardan görünüşleri Şekil 22’de verilmiştir. Bu kanallar düzensiz çözücü molekülleri tarafından doldurulmuş vaziyettedir. Yalnızca zayıf C-H...I hidrojen bağları mevcuttur (Tablo 10). Kafes yapıda $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ birimlerinin oluşturduğu $7,7 \times 9,2$ Å çapındaki boşluklara bozulmuş tetrahedral geometrideki $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ katyonları yerleşmiş olup katyondaki Cu-N bağ uzunlukları 1,908(2) Å’tur. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ katyonları içeren bir dizi tuz literatürde mevcuttur. Hafif bozulmuş tetrahedral geometrideki bu katyonlardaki Cu-N bağ uzunlukları 173 K’de daha uzun bulunmuştur (1,975-2,019 Å) (Knaust vd., 2003).



Şekil 21. 6 kafes yapısının kristal yapısı.



Şekil 22. 6 kafes yapısının *a*, *b* ve *c* eksenlerinden görünüşü. Katyonlar gösterilmemiştir.

H₂pydc molekülünün ve MOFların IR spektrumları Şekil 31 ve 32'de görülmektedir. Beklenen değişimler spektrumlarda gözlenmiştir. H₂pydc molekülünde COOH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan kuvvetli ve şiddetli bant 1713 cm⁻¹ de gelmektedir. Bu pikin kafes yapılarda çok zayıf gözlenmesi veya kaybolması deprotonasyonun gerçekleştiğini teyit etmektedir. Ligantın aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan pikler ve çözücülerin alifatik C-H gerilme titreşimleri zayıf şiddetli olarak 3000 cm⁻¹ bölgesinde mevcuttur. Aktivasyondan sonra alifatik C-H gerilme titreşimlerinin şiddetinde gözlenen büyük azalma, gözeneklerden çözücünün başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiğinin de bir göstergesidir. **5** ve **6** bileşiklerinin IR spektrumlarında 1633 cm⁻¹ ve 1645 cm⁻¹ gözlenen kuvvetli ve keskin bantlar karboksilat ligantının COO gruplarının asimetrik (ν_{as}) gerilme piki; 1376 cm⁻¹ merkezli pik ise simetrik (ν_s) gerilme piki olarak tayin edilmiştir. Karboksilat komplekslerinde bağlanma modunu tayin etmek için kullanılan bir parametre olan ν_{as} ve ν_s arasındaki fark, $\Delta\nu$, ($\nu_{as}-\nu_s$) değeri 263 cm⁻¹'dir. $\Delta\nu$ karboksilat gruplarının metale tek dişli olarak koordine olduğunu desteklemektedir.

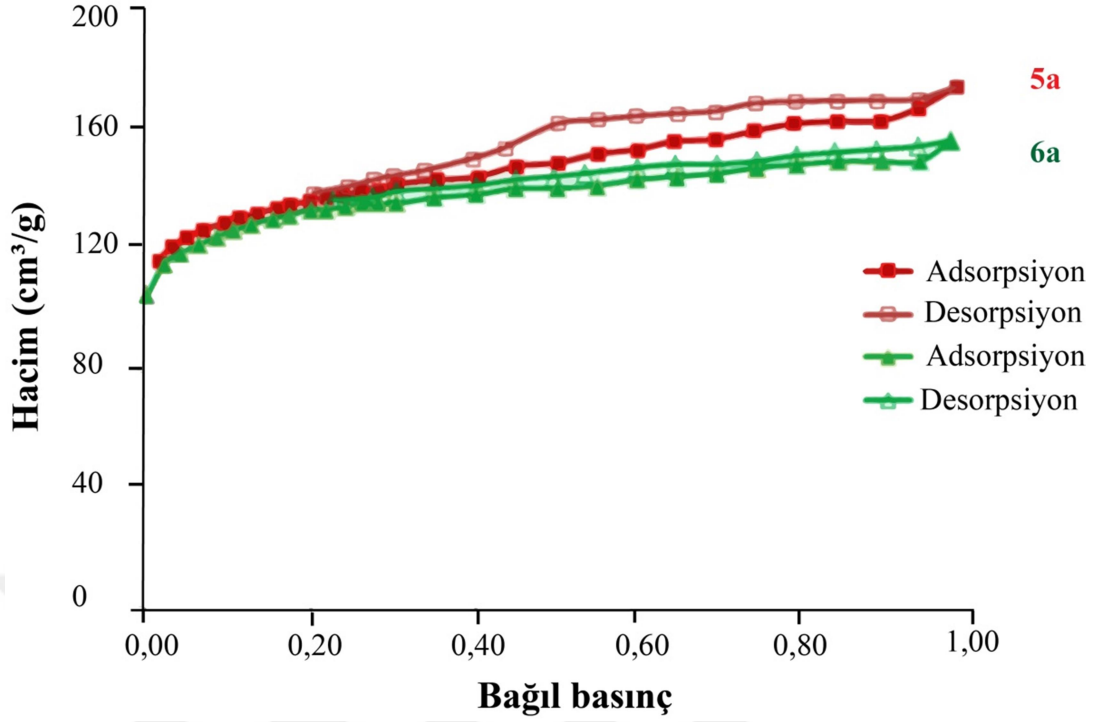
Çoğaltma sonucu elde edilen toz kristallerin saflığını ve tek kristal ile elde edilen sonuçlara uygunluğunu test etmek için numunelerin PXRD desenleri alındı. Deneysel ve teorik X-ışınları kırınım desenleri Şekil 42 ve 43'de verilmiştir. Kırınım desenlerindeki örtüşme, çoğaltma sonucu elde edilen malzeme ile tek kristal olarak hazırlanan malzemenin bir biriyle aynı olduğunu doğrulamaktadır. **5** numaralı kafes yapının sentezi sırasında eklenen formik asit reaksiyon hızını azaltarak tek kristal oluşumuna zemin hazırlarken, **6** sentezindeki asetik asit yapı oluşumunda yönlendirici bir ajan olarak davranmaktadır. Biz çalışmamızı hazırlarken eş zamanlı olarak **5** yapısına benzer bir yapının HNO₃ eklenerek de hazırlanabileceği rapor edilmiştir (Luo vd., 2015). Kristal boşluklarına yerleşen çözücü moleküllerinin değiştirilmesi için diklorometan gibi düşük kaynama noktalı bir çözücünün ısısal uygulamadan sonra faydalı olabileceği de çalışmalarımız sırasında belirlenmiştir. Ayrıca X-ışınları toz kırınım desenleri, kafes yapıların uygulanan işlemlere dayanıklı olduklarını ve bu işlemler sonunda kristal yapısının bozunmadığını, aksine korunduğunu teyit etmektedir.

Oda sıcaklığında (298 K) Gouy terazisi ile yapılan manyetik duyarlık ölçümleri bileşiklerin paramanyetik olduğunu göstermiştir. **5** ve **6** bileşikleri için χ_{MT} sırasıyla

1,37 ve 2,40 μ_B olarak bulunmuştur. Spin manyetik duyarlık sonuçları dikkate alındığında gözlenen düşük duyarlık değerleri, bakır(II) merkezleri arasındaki antiferromanyetik etkileşimlere atfedilmiştir.

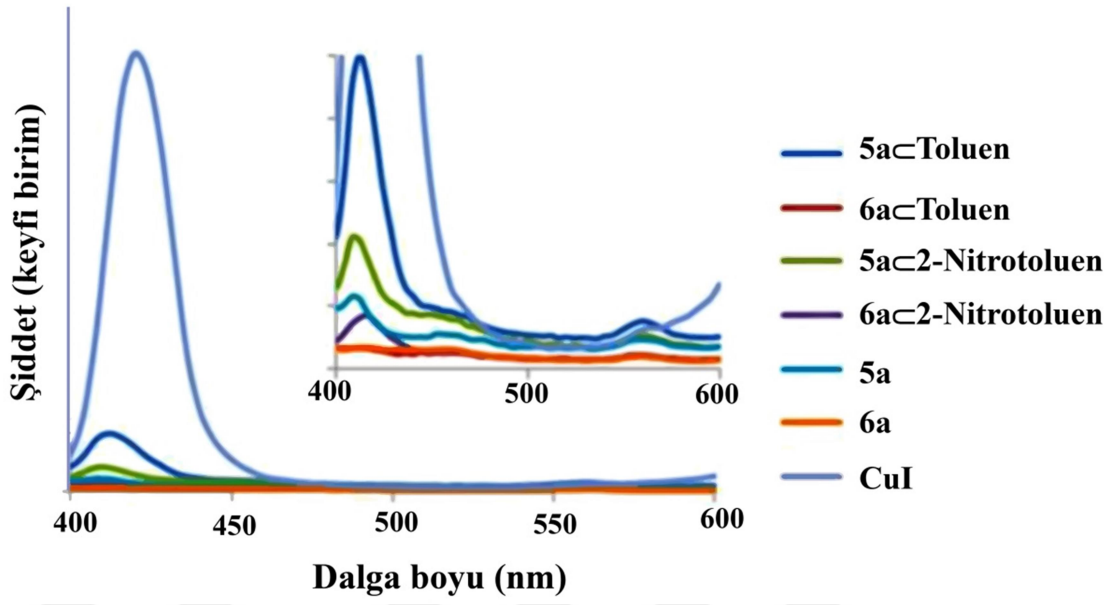
Kafes yapıların TG/DTA eğrileri Şekil 37 ve 38’de verilmiştir. 30-250 °C aralığında gözlenen kütle kaybı konuk çözücü moleküllerinin kafes yapıdan uzaklaşmasına aittir. Aktivasyonla birlikte kafes yapıların TG eğrilerinde bir değişim ve düzelme göze çarpmaktadır (Şekil 37, 38). Aktive bileşiklerdeki ağırlık kayıpları bileşiklerin sentezlendiği durumdaki ağırlık kayıpları ile farklı olup, aktive durumda daha az bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum yapıdaki çözücü moleküllerinin aktivasyon sırasında uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Çözücü içermeyen kafes yapıların bozunması 270-450 °C aralığında gerçekleşmektedir. Bozunma metal oksit oluşumu ile tamamlanmaktadır. CuO oluşumu için hesaplanan ve bulunan değerler birbiriyle uyumludur (**5** için den. %33,4, hes. %30,8, **6** için den %28,5, hes %27,5).

Bileşiklerin gözenekli olup olmadığını kanıtlamak için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri yapıldı. Adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinden önce **5** ve **6** kafes yapılara vakum altında iki basamaklı bir kurutma işlemi (70 °C de 17 saat ve daha sonra 110 °C de 24 saat) uygulandı. Böylece gözeneklerde bulunan çözücü molekülleri uzaklaştırılarak **5a** ve **6a** kafes yapılar elde edildi. 77 K’de kaydedilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 23’de görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre tip-1 sınıfına giren izoterm kafes yapıların mikrogözenekli yapılar olduklarını doğrulamaktadır. **5a** ve **6a** için BET yüzey alanları sırasıyla 498 ve 515 m²/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 23). DFT yöntemi ile N₂ izoterminden hesaplanan ortalama gözenek açıklığı **5a** için 1,26 nm ve **6a** için 1,41 nm’dir. Toplam gözenek hacimleri ise **5a** için 0,217 ve **6a** için 0,239 cm³/g’dır. Bu BET değerleri benzer yapılar için bulunan değerlerle uyumludur. Örneğin COZ-1 olarak adlandırılan (klastır-organik frameworks, COZ-1, Cu₄I₄ metal kümelerinin doğrusal 1,4-diazabisiklo[2,2,2]-oktan molekülü ile birbirine bağlandığı tetrahedral gözenekli nötral kafes yapı) kafes yapı için BET 514 m²/g)(Kang vd., 2012) olup çalışmamızda bulunan değerlere çok yakındır. Fakat BET yüzey alanı değerlerimiz kısa bir süre önce rapor edilen (Cu₄I₄)[Cu₂(pydc)₂DMF₂]₂ kafes yapıdan bir miktar düşüktür (BET: 762 m²/g) (Luo vd., 2015).



Şekil 23. 5a ve 6a kafes yapılarının adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri.

CuI, aktive MOF **5a** ve **6a** ile toluen/2-nitrotoluen yüklenmiş kafes yapıların oda sıcaklığında alınan emisyon spektrumları ($\lambda_{ex} = 350$ nm) Şekil 24’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi uyarma sonrası bakır iyodür 418 nm’de bir emisyon yapmaktadır. Bakır iyodürün bu floresans özelliği **5a** kafes yapısında ve çözücülü türlerinde her durumda korunmaktadır. Fakat **6a** ve toluen-yüklenmiş **6a**, her hangi bir emisyon yapmamaktadır. **5a**, **5a**∩toluen, **5a**∩nitrotoluen ve **6a**∩nitrotoluen bileşikleri sırasıyla 408 nm, 412 nm, 408 nm, ve 416 nm merkezli mavi emisyon yapmaktadır. Bunun yanında aynı bileşikler için 550-560 nm civarında daha düşük enerjili bir emisyon gözlenmektedir. Gözlenen emisyon pikleri literatür ile uyumludur (Hao vd., 2010). Sonuçlardan ilgi çekici olanı **6a** kafes yapısının emisyon piklerinin 2-nitrotoluen adsorpsiyonu sonrası yeniden ortaya çıkmasıdır. **6a** kafes yapısının bu “açık/kapalı” luminesans özelliği tayin amaçlı kullanılabilir bir özellik gibi görünmektedir. Fakat bu özellik toluen veya tetrahidrofuranda 2-nitrotoluen konsantrasyonundan bağımsız bulunmuştur.



Şekil 24. CuI, 5a, 6a, 5a-toluen, 5a-2-nitrotoluen, 6a-toluen ve 6a-2-nitrotoluen katı faz fotoluminesans spektrumları.

Hazırlanan bileşikler metal küme esaslı lüminesans özelliklerin metal-organik kafes yapılara aktarılmasının başarılı bir örneğidir. Hazırlanan kafes yapılarla katı faz lüminesans anahtarlama gerçekleştirilebilmiştir.

5. ÖNERİLER

1. Hazırlanan kafes yapıların hidrojen, karbondioksit ve metan gibi değişik gazları depolama, çeşitli izomerleri saflaştırma özellikleri araştırılabilir.
2. Yaptığımız çalışmalar sonucu hazırlayıp karakterize ettiğimiz metal-organik kafes yapılar, bakır-karboksilat yapı birimlerindeki akua ligantlarının uzaklaştırılması ile koordinasyon boşluğuna sahip hale getirilebilme potansiyeline sahiptir. Bu başarıldığı takdirde özellikle kataliz ve adsorpsiyon uygulamaları için kullanılabilir bir malzeme hazırlanabilir.
3. Bu çalışma kapsamında farklı bakır-iyodür metal kümeleri içeren yeni metal-organik kafes yapıların hazırlanmaları için önemli bilgiler elde edilmiştir. Bu bağlamda, kullanılan yardımcı asitler değiştirilerek yeni Cu_xI_x kümeleri ile değişik özelliklere sahip kafes yapılar hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

- An, L., Zhou, P., Yin, J., Liu, H., Chen, F., Liu, H., Du, Y. and Xi, P., 2015.** Phase transformation fabrication of a Cu₂S nanoplate as an efficient catalyst for water oxidation with glycine. *Inorganic Chemistry*, 54, 3281-3289.
- Benito, Q., Le Goff, X.F., Maron, S., Fargues, A., Garcia, A., Martineau, C., Taulelle, F., Kahlal, S., Gacoin, T., Boilot, J.P. and Perruchas, S., 2014.** Polymorphic copper iodide clusters: Insights into the mechanochromic luminescence properties. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11311-11320.
- Barman S., Furukawa H., Blacque O., Venkatesan K., Yaghi O.M., Jin G.X. and Berke H., 2011.** Incorporation of active metal sites in MOFs *via in situ* generated ligand deficient metal-linker complexes. *Chemical Communications*, 47, 11882-11884.
- Bayon J.C., Esteban P., Net G., Rasmussen P.G., Baker K.N., Hahn C.W. and Gumz M.M., 1991.** Dinuclear platinum (II), palladium (II), nickel (II), and copper (II) complexes of 3,5-pyrazoledicarboxylic acid. *Inorganic Chemistry*, 30, 2572-2574.
- Benito, Q., Le Goff, X.F., Nocton, G., Fargues, A., Garcia, A., Berhault, A., Kahlal, S., Saillard, J.Y., Martineau, C., Trébosc, J., Gacoin, T., Boilot, J.P. and Perruchas, S., 2015.** Geometry flexibility of copper iodide clusters: Variability in luminescence thermochromism. *Inorganic Chemistry*, 54, 4483-4494.
- Blake, A.J., Brooks, N.R., Champness, N.R., Crew, M., Hanton, L.R., Hubberstey, P., Parsons, and Schröder, M., 1999.** Two- and three-dimensional CuSCN coordination networks including new CuSCN structural motifs. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2813-2817.
- Brown, G.M. and Chidambaram, R., 1973.** Dinuclear copper(II) acetate monohydrate: a redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis. *Acta Crystallographica Section B*, 29, 2393-2403.
- Das, B. and Baruah, J.B., 2010.** Coordinated cations in dipicolinato complexes of divalent metal ions. *Inorganica Chimica Acta*, 363(7), 1479-1487.
- Das, B. and Baruah J.B., 2012.** Assembling of copper(II) dipicolinate complexes. *Polyhedron*, 31(1), 361-367.
- Demir S., Cepni H.M, Holyanska M. and Kavanoz M., 2016.** A tetranuclear copper (II) complex with pyrazole-3,5-dicarboxylate ligands: synthesis, characterization and electrochemical properties. *Zeitschrift für Naturforschung B, A Journal of Chemical Sciences*, 71, 305-310.

- Deshmukh, M.S., Yadav, A., Pant, R. and Boomishankar, R., 2015.** Thermo- and mechanochromic luminescence unpolung in isostructural metal-organic frameworks based on Cu_6I_6 clusters. *Inorganic Chemistry*, 54, 1337-1345.
- Driessen, W.L., 2003.** Two pyrazolato-bridged, linear trinuclear Cu(II) complexes. Crystal structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 350, 25-31.
- Faust, T.B. and D'Alessandro, D.M., 2014.** Radicals in metal-organic frameworks. *RSC Advances*, 4, 17498-17512.
- Feng, X., Wang, L.Y., Zhao, J.S., Liu, B., Wang, J.G. and Shi, X.G., 2009.** Pyrazole-nitrogen bridged tetranuclear copper(II) cluster with an unprecedented U-like core: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 5127-5132.
- Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M., 2013.** The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341, 1230444.
- Ghosh, S.K., Ribas, J. and Bharadwaj P.K., 2004.** Metal-organic framework structures of Cu(II) with pyridine-2,6-dicarboxylate and different spacers: identification of a metal bound acyclic water tetramer. *CrystEngComm*, 6, 250-256.
- Gu, Z.Y., Park, J., Raiff, A., Wei, Z. and Zhou, H.C., 2014.** Metal-organic frameworks as biomimetic catalysts. *ChemCatChem*, 6, 67-75.
- Hao, Z.M., Guo, C.H., Wu, H.S. and Zhang, X.M., 2010.** Luminescent boracite-like metal-organic frameworks constructed by Cu-centered CuCu_4 tetrahedra and CuCu_3 triangles with an acentric cubic superlarge cell. *CrystEngComm*, 12, 55-58.
- Herm, Z.R., Bloch, E.D. and Long, J.R., 2014.** Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 26, 323-338.
- Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E. and Serre, C., 2012.** Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical Reviews*, 112, 1232-1268.
- Hou, Q., Jia, M.J., Zhao, J.J., Jin, J., Yu, J.H. and Xu, J.Q., 2012.** Two new 3-D photoluminescence metal-organic frameworks based on cubane Cu_4I_4 clusters as tetrahedral nodes. *Inorganica Chimica Acta*, 384, 287-292.
- İlkimen, H., Yenikaya, C., Sari, M., Bulbul, M., Tunca, E. and Suzen, Y., 2013.** Synthesis and characterization of a proton transfer salt between dipicolinic acid and 2-amino-6-methylbenzothiazole and its complexes, and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes. *Polyhedron*, 61, 56-64.

- Iqbal, M., Ahmad, I., Ali, S., Muhammad, N., Ahmad, S. and Sohail, M., 2013.** Dimeric “paddle-wheel” carboxylates of copper(II): Synthesis, crystal structure and electrochemical studies. *Polyhedron*, 50, 524-531.
- Juillard J., 1977.** Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties. *Pure and Applied Chemistry*, 49, 885-892.
- Kang, Y., Wang, F., Zhang, J. and Bu, X., 2012.** Luminescent MTN-Type Cluster–Organic Framework with 2.6 nm Cages. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 17881-17884.
- Kang, Y., Fang, W.H., Zhang, L. and Zhang, J., 2015.** A structure-directing method to prepare semiconductive zeolitic cluster-organic frameworks with Cu_3I_4 building units. *Chemical Communications*, 51, 8994-8997.
- Kazemi, S.H., Eshtiagh-Hosseini, H. and Mirzaei, M., 2013.** Computational study of the intramolecular proton transfer reactions of dipicolinic acid (pyridine-2,6-dicarboxylic acid) and its dimers. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1004, 69-75.
- King, P., 2003.** Antiferromagnetic three-dimensional order induced by carboxylate bridges in a two-dimensional network of $[\text{Cu}_3(\text{dcp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ trimers. *Inorganic Chemistry*, 42, 3492-3500.
- King, P., Clérac, R., Anson, C.E. and Powell, A.K., 2004.** The building block approach to extended solids: 3,5-pyrazoledicarboxylate coordination compounds of increasing dimensionality, *Dalton Transactions*, 852-861.
- Kirillova, M.V., da Silva M.F.C.G., Kirillov, A.M., da Silva J.J.R.F. and Pombeiro A.J.L. 2007.** 3D hydrogen bonded heteronuclear Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} and Zn^{II} aqua complexes derived from dipicolinic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 360(2), 506-512.
- Klinge, J., Dechert, S. and Meyer, F., 2009.** Polynuclear transition metal complexes of metal···metal-bridging compartmental pyrazolate ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2698-2741.
- Knaust, J.M., Knight, D.A. and Keller, S.W., 2003.** Crystal and molecular structures of several tetrakis (nitrile)copper(I) complexes. *Journal of Chemical Crystallography*, 33, 813-823.
- Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P. and Hupp, J.T., 2012.** Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*, 112, 1105-1125.
- Li, B., Wen, H.M., Zhou, W. and Chen, B., 2014.** Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: What, how, and why? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, 3468-3479.

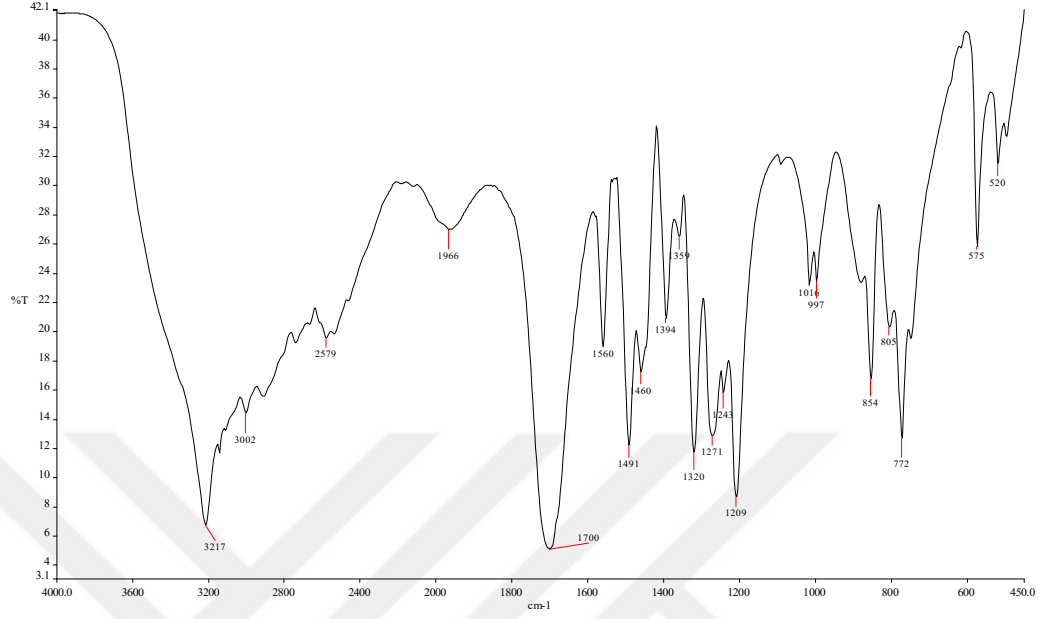
- Li, T. and Du, S.W., 2008.** Syntheses, crystal structure and luminescent properties of co-ordination networks based on copper. *Journal of Cluster Science*, 19, 323-330.
- Li X.H., 2005.** Bis (dimethylammonium) di- μ -pyrazole-3,5-dicarboxylato(3⁻)-bis [aquacopper (II)] monohydrate. *Acta Crystallographica Section E*, 61, m2405-m2407.
- Liu, G.X., Xu, Y.Y., Ren, X.M., Nishihara, S. and Huang, R.Y., 2010.** Self-assembly of 3-D 4d–4f coordination frameworks based on pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Syntheses, crystal structures and luminescence. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 3727-3732.
- Liu, S.S., Yuan, S., Hu, T.P. and Sun, D., 2014.** A 3D luminescent metal-organic framework constructed from Cu₄I₄ cubane clusters and triangular imidazole ligand. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 640, 2030-2034.
- Lu, J.Y., 2003.** Crystal engineering of Cu-containing metal–organic coordination polymers under hydrothermal conditions. *Coordination Chemistry Reviews*, 246, 327-347.
- Luo, X., Sun, L., Zhao, J., Li, D.S., Wang, D., Li, G., Huo, Q. and Liu, Y., 2015.** Three metal–organic frameworks based on binodal inorganic building units and hetero-O, N donor ligand: Solvothermal syntheses, structures, and gas sorption properties. *Crystal Growth and Design*, 15, 4901-4907.
- MacDonald, J.C., Dorrestein, P.C., Pilley, M.M., Foote, M.M., Lundburg, J.L., Henning, R.W., Schultz A.J. and Manson J.L., 2000.** Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 11692-11702.
- Massoud, S.S., Louka, F.R., Nguyen, L.T., Mikuriya, M., Albering, J.H. and Mautner, F.A., 2011.** Structural and magnetic characterization of 1-D complexes constructed from pyrazole-3,5-dicarboxylate bridging multi copper(II) centers. *Inorganica Chimica Acta*, 366, 394-398.
- Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alfi, N., Aghabozorg, H., Gharamaleki, J.A., Beyramabadi, S.A., Khavasi, H.R., Salimi, A.R., Shokrollahi, A., Aghaei, R. and Karami, E., 2011.** Syntheses, crystal, molecular structures, and solution studies of Cu(II), Co(II), and Zn(II) coordination compounds containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid: comparative computational studies of Cu(II) and Zn(II) complexes. *Structural Chemistry*, 22(6), 1365-1377.
- Mistri, S., Zangrando, E. and Manna, S.C., 2013.** Cu(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and N-donor neutral ligands: Synthesis, crystal structure, thermal behavior, DFT calculation and effect of aromatic compounds on their fluorescence. *Inorganica Chimica Acta*, 405, 331-338.

- Munakata, M., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Honda, A. and Kitagawa, S., 1994.** Building a two-dimensional co-ordination polymer having a multilayered arrangement. A molecular assembly comprising hanging phenazine molecules between polymeric stair frameworks of copper(I) halides. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2771-2775
- Nakamoto K., 1997.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th edition, Wiley-Interscience, New York.
- Niu, Y., Zhang, N., Hou, H., Zhu, Y., Tang, M. and Ng, S., 2007.** Adaptable metal cluster block: Facile construction of photoluminescent CuI coordination polymeric clusters with metal (I) iodides. *Journal of Molecular Structure*, 827, 195-200.
- Okabe, N. and Oya, N., 2000.** Copper(II) and zinc(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Acta Crystallographica Section C*, 56, 305-307.
- Parent, A.R., Vedachalam, S., Landee, C.P. and Turnbull, M.M., 2008.** Syntheses, crystal structures and magnetic properties of heteronuclear bimetallic compounds of $[\text{Cu}(\text{pdc})_2][\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M=Ni(II), Co(II), Mn(II); pdc=2,6-pyridinedicarboxylato]. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(1), 93-108.
- Perruchas, S., Tard, C., Le Goff, X.F., Fargues, A., Garcia, A., Kahlal, S., Saillard, J.Y., Gacoin, T. and Boilot, J.P., 2011.** Thermo-chromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands. *Inorganic Chemistry*, 50, 10682-10692.
- Prasad, T.K. and Rajasekharan, M.V., 2007.** $[\text{M}(\text{dipicH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, M = Ni, Cu, Zn (dipicH₂ = dipicolinic acid) – A combined crystallographic, spectroscopic and computational study. *Polyhedron* 26(7), 1364-1372.
- Rao, V.M., Sathyanarayana, D.N. and Manohar, H., 1983.** X-ray crystal structures of some adducts of dimeric copper(II) acetate. Nature of the copper-copper interaction. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2167-2173.
- Ren, Y., Chia, G.H. and Gao, Z., 2013.** Metal-organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today*, 8, 577-597.
- Sheldrick, G.M., 1997.** SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis in, University of Göttingen, Germany.
- Sheshmani, S., Soleimannejad, J., Ghadermazi, M., Shamsipur, M., Ghanbari, M. Motieian, E., Fashapoyeh, M.A., 2013.** Comparative study on Mn^{II}, Ni^{II} and Cu^{II} supramolecular complexes obtained from a proton transfer methodology: Solid- and solution-state studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 10(4), 817-829.

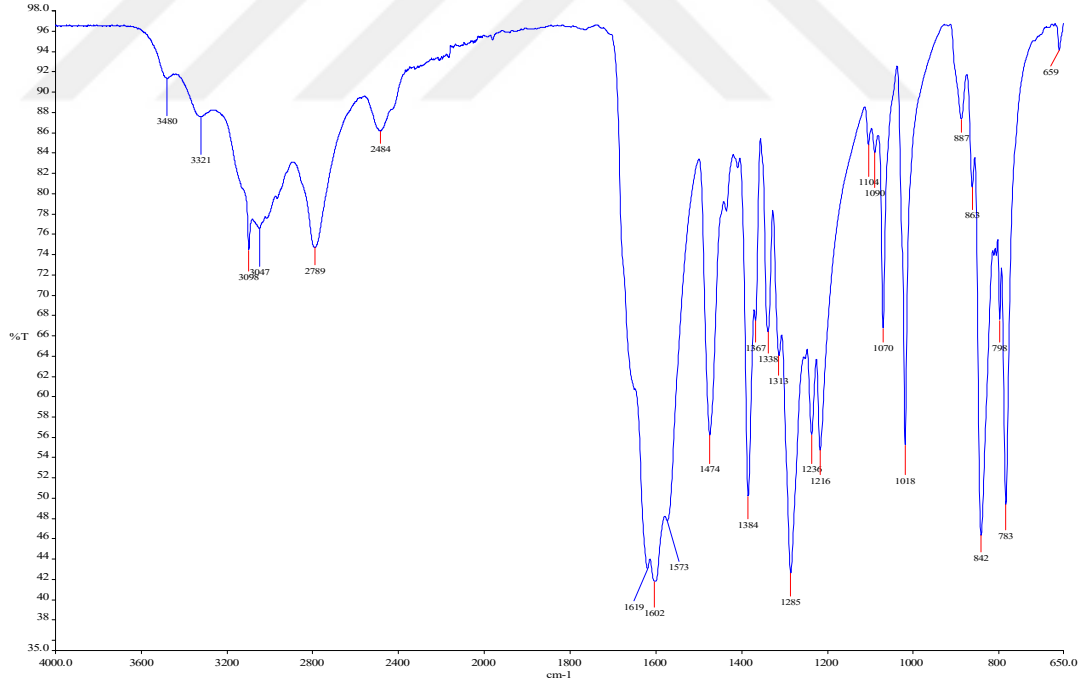
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J.A., Mcdonald, T.M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H. and Long, J.R., 2012.** Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112, 724-781.
- Sun, F. and Zhu, G., 2013.** Solvent-directed synthesis of chiral and non-centrosymmetric metal-organic frameworks based on pyridine-3,5-dicarboxylate. *Inorganic Chemistry Communications*, 38, 115-118.
- Spek A.L., 2003.** Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7-13.
- Stock N. and Biswas, S., 2012.** Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112, 933-969.
- Tershansy, M.A., Goforth, A.M., Ellsworth, J.M., Smith, M.D. and Zur Loye, H.C., 2008.** [Co(phen₃)₂][Cu₁₁I₁₅]: A mixed-metal iodocuprate containing the novel [Cu₁₀I₁₅]₅⁻ and [Cu₁₂I₁₅]₃⁻ clusters. *CrystEngComm*, 10, 833-838.
- Tian J.L., Yan S.P., Liao D.Z., Jiang Z.H. and Cheng, P., 2003.** Syntheses, structures and properties of two one-dimensional chain complexes: [Mn(Hpdc)(H₂O)₂]_n and [Cu₂(Hpdc)₂][4,4'-dpdo] (Hpdc=3,5-pyrazoledicarboxylic acid group, dpdo=4,4'-dipyridyl-N,N'-dioxide hydrate). *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1025-1029.
- Tu T.N., Nguyen, M.V., Nguyen, H.L., Yulianto, B., Cordova K.E. and Demir S. 2018.** Designing bipyridine-functionalized zirconium metal-organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 364, 33-50.
- Wang, R.H., Hong, M.C., Luo, J.H., Cao, R., Weng, J.B., 2002.** The first two novel metallomacrocycles constructed from cubane-like Cu₄I₄ cluster units and ditopic diamines. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3097-3100.
- Wang, J., Luo, J., Luo, X., Zhao, J., Li, D.S., Li, G., Huo, Q. and Liu, Y., 2015.** Assembly of a three-dimensional metal-organic framework with copper(I) iodide and 4-(Pyrimidin-5-yl) benzoic acid: Controlled uptake and release of iodine. *Crystal Growth and Design*, 15, 915-920.
- Wood R.M. and Palenik G.J., 1999.** Bond valence sums in coordination chemistry using new *R*₀ values. Potassium-oxygen complexes. *Inorganic Chemistry*, 38, 1031-1034.
- Wu, J., 2008.** Synthesis, characterization and crystal structure of a 3-D supramolecular Cu/Mn complex with pydc. *Crystal Research and Technology*, 43(10), 1097-1100.
- Wu, J., 2009.** Hydrothermal synthesis of novel Cu(II) material framework. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 39, 9, 566-569.

- Yadav, A., Srivastava, A.K., Balamurugan, A. and Boomishankar, R., 2014.** A cationic copper(I) iodide cluster MOF exhibiting unusual ligand assisted thermochromism. *Dalton Transactions*, 43, 8166-8169.
- 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.
- Yenikaya, C., Buyukkidan, N., Sari, M., Kesli, R., Ilkimen, H., Bulbul, M., and Büyükgüngör, O., 2011.** Synthesis, characterization, and biological evaluation of Cu(II) complexes with the proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(19), 3353-3365.
- Zhang, G.C., Chen, S.P., Yang, Q. and Gao, S.L., 2011.** Thermochemistry on $K_2[M(DPA)_2] \cdot 7H_2O(s)$ (M = Cu and Ni, H₂DPA = pyridine-2,6-dicarboxylic acid). *Thermochimica Acta*, 518, 66-71.
- Zhao, Y.H., Su, Z.M., Fu, Y.M., Shao, K.Z., Li, P., Wang, Y., Hao, X.R., Zhu, D.X. and Liu, S.D., 2008.** Syntheses and characterizations of four metal coordination polymers constructed by the pyridine-3,5-dicarboxylate ligand. *Polyhedron*, 27, 583-592.
- Zhou, J., Bian, G.Q., Dai, J., Zhang, Y., Zhu, Q.Y. and Lu, W., 2006.** Luminescent 2-D Double-layered Polymer, $[(CuI)_4(CH_3SCH_3)_3]_\infty$, Containing Helical Chains Constructed by Flower-Basket-Shaped Cu_4I_4 Clusters. *Inorganic Chemistry*, 45, 8486-8488.
- Zhou, W.X., Li, J., Xu, W.X., Yuan, L.F., Braga, D., Maini, L. and Zhang, F.X., 2012.** A novel 2D non-interpenetrated copper(I) iodide coordination polymer with trans-1,4-diaminocyclohexane. *Inorganica Chimica Acta*, 382, 162-166.

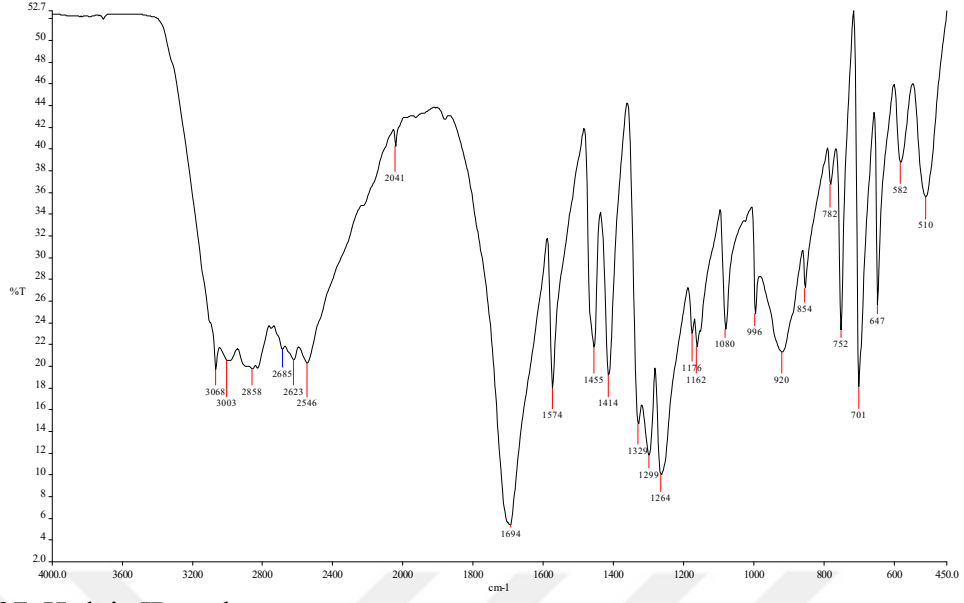
EKLER



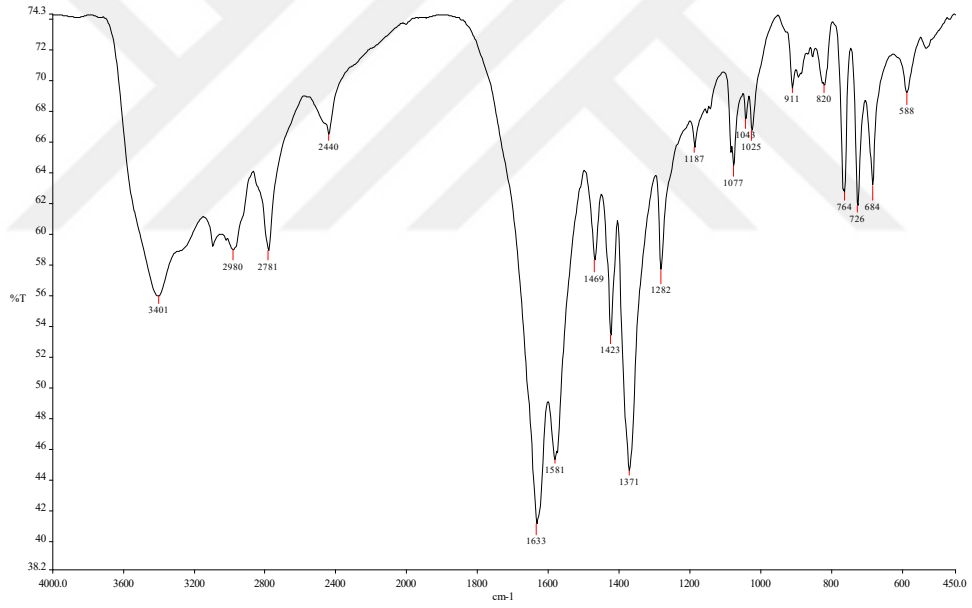
Şekil 25. H₃pzdc IR spektrumu.



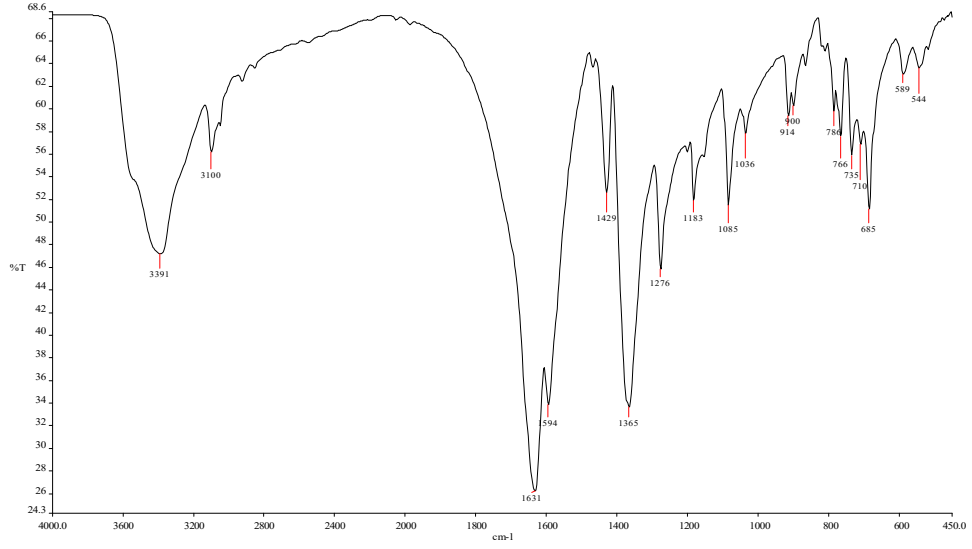
Şekil 26. Bileşik 1'in IR spektrumu.



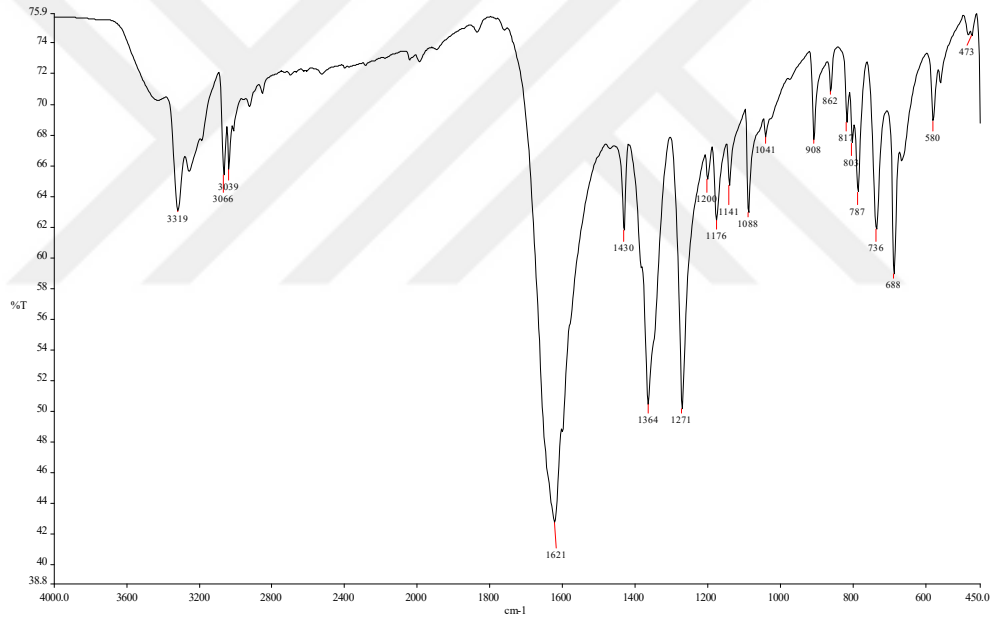
Şekil 27. H₂dpic IR spektrumu.



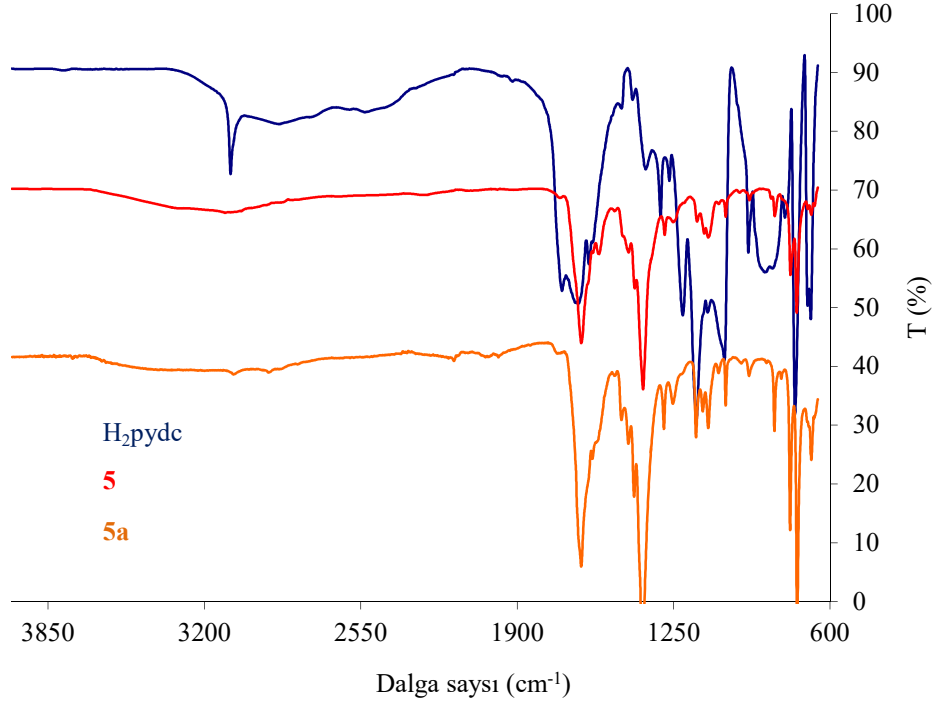
Şekil 28. Bileşik 2'nin IR spektrumu.



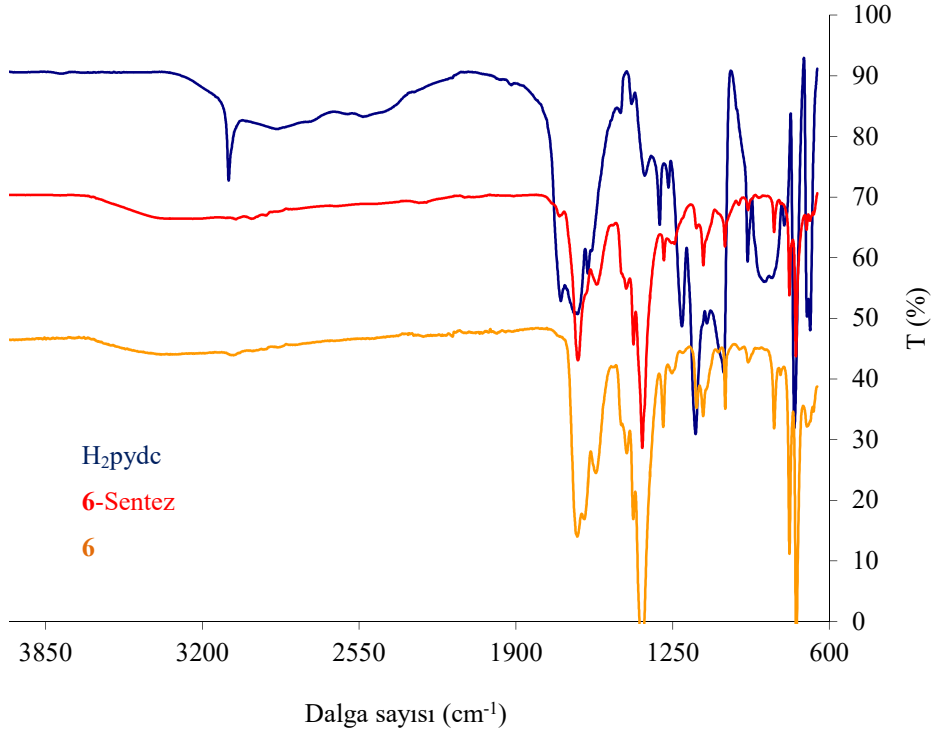
Şekil 29. Bileşik 3'ün IR spektrumu.



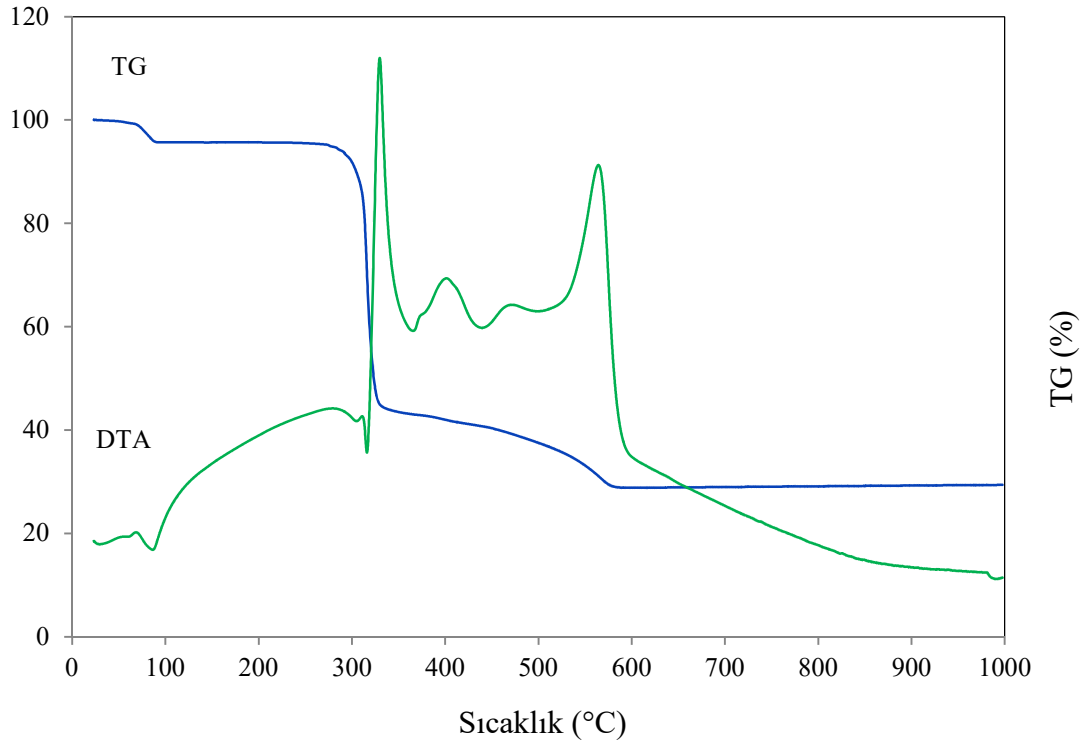
Şekil 30. Bileşik 4'ün IR spektrumu.



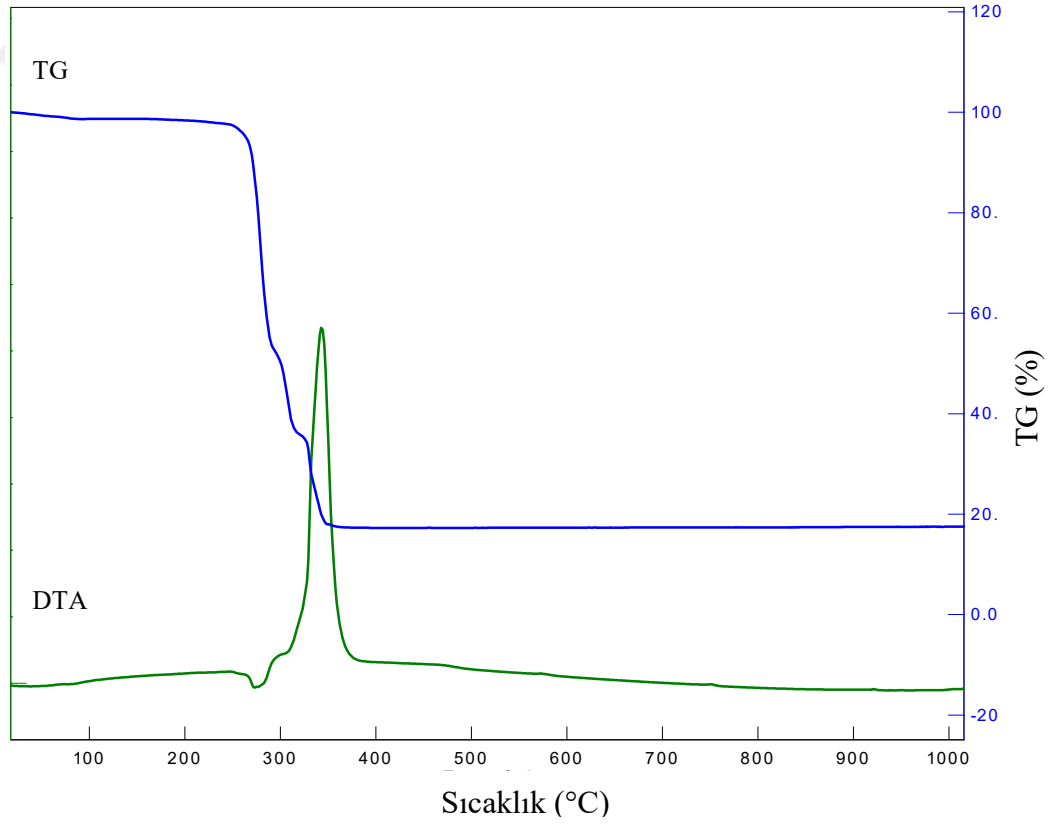
Şekil 31. H₂pydc, 5 ve 5a IR spektrumları.



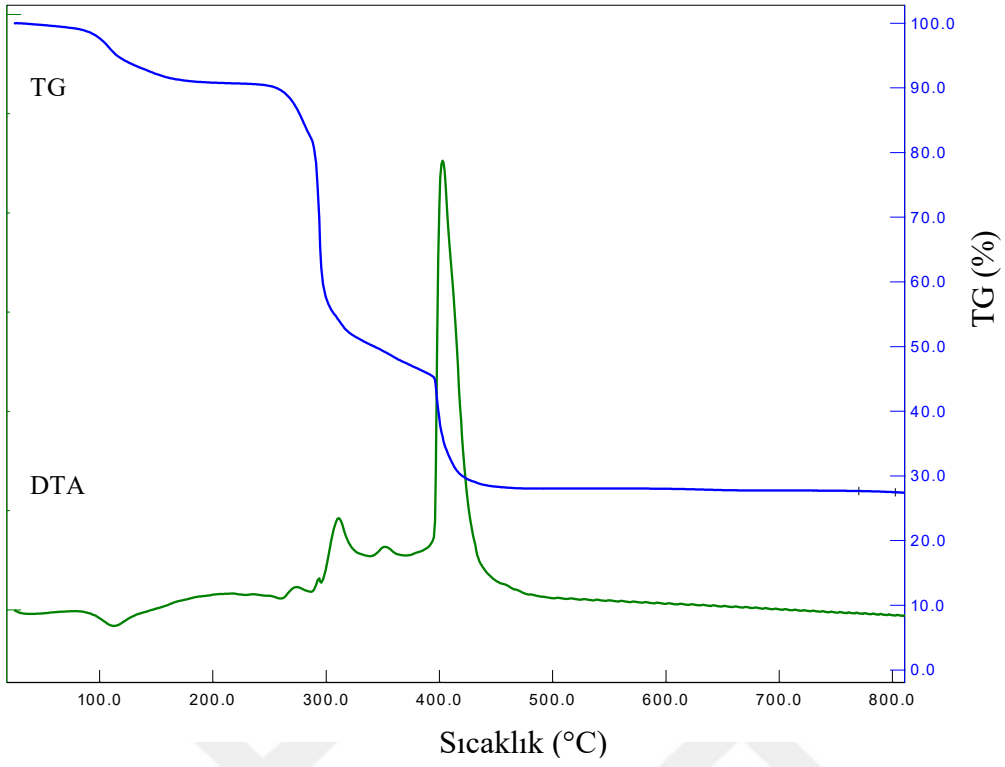
Şekil 32. H₂pydc, 6 ve 6a IR spektrumları.



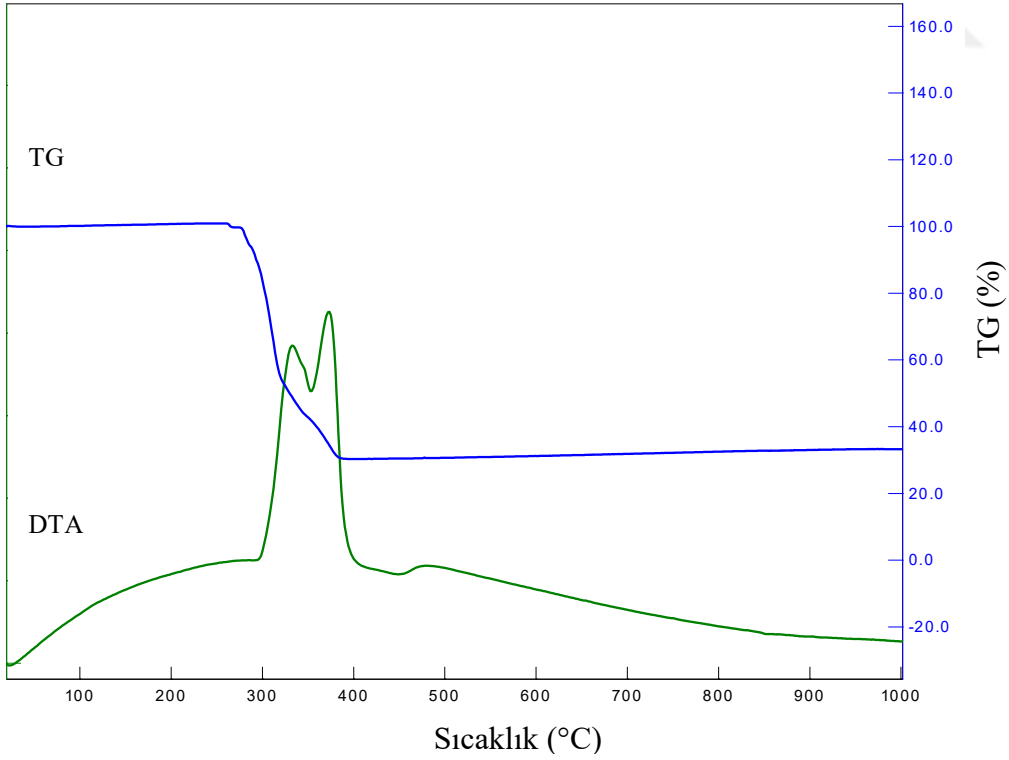
Şekil 33. Bileşik 1'in TG/DTA eğrileri.



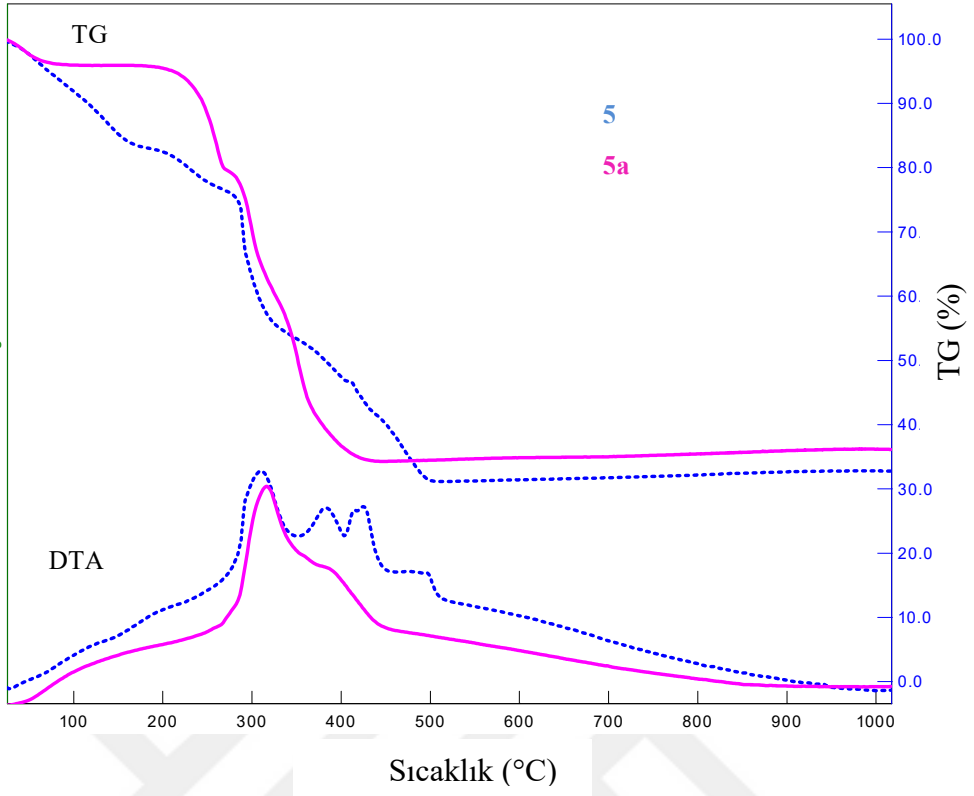
Şekil 34. Bileşik 2'nin TG/DTA eğrileri.



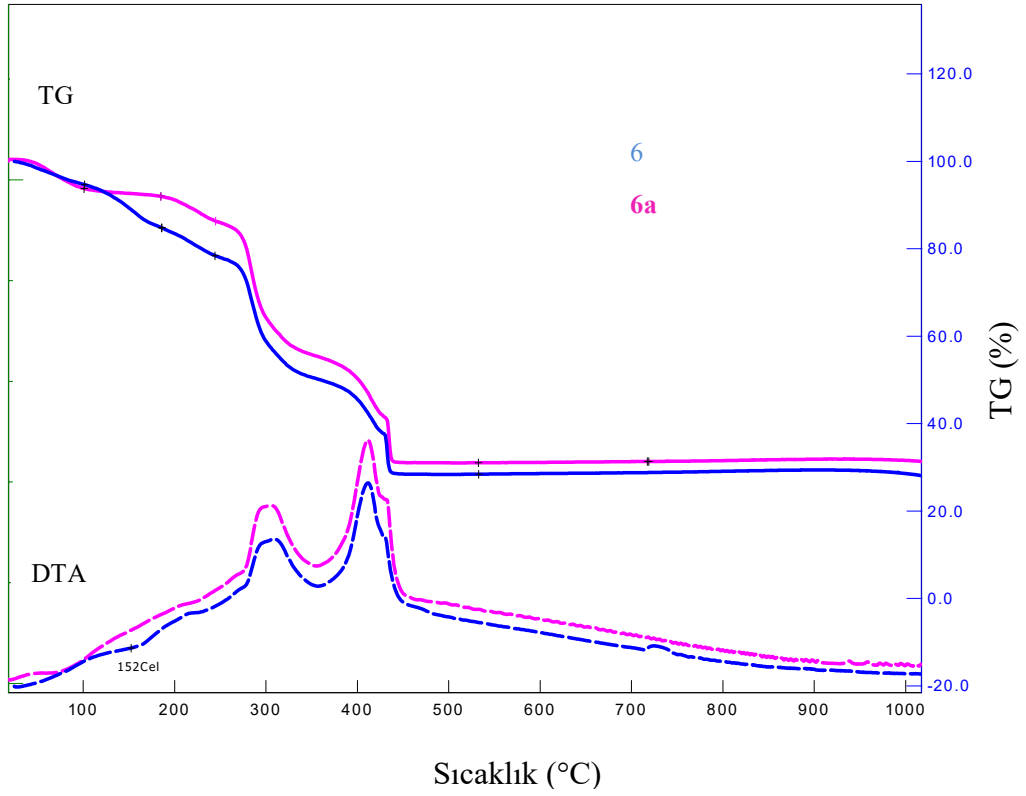
Şekil 35. Bileşik 3'ün TG/DTA eğrileri.



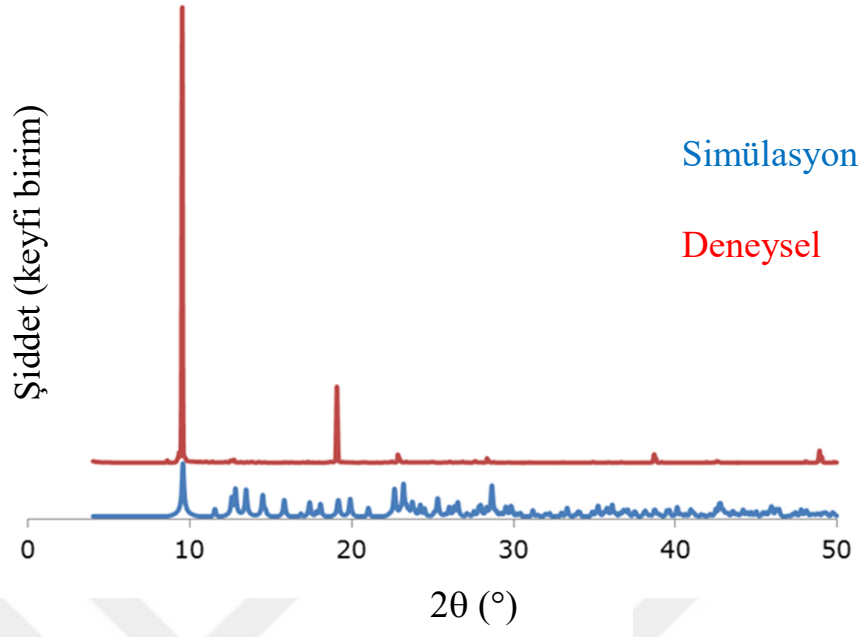
Şekil 36. Bileşik 4'ün TG/DTA eğrileri.



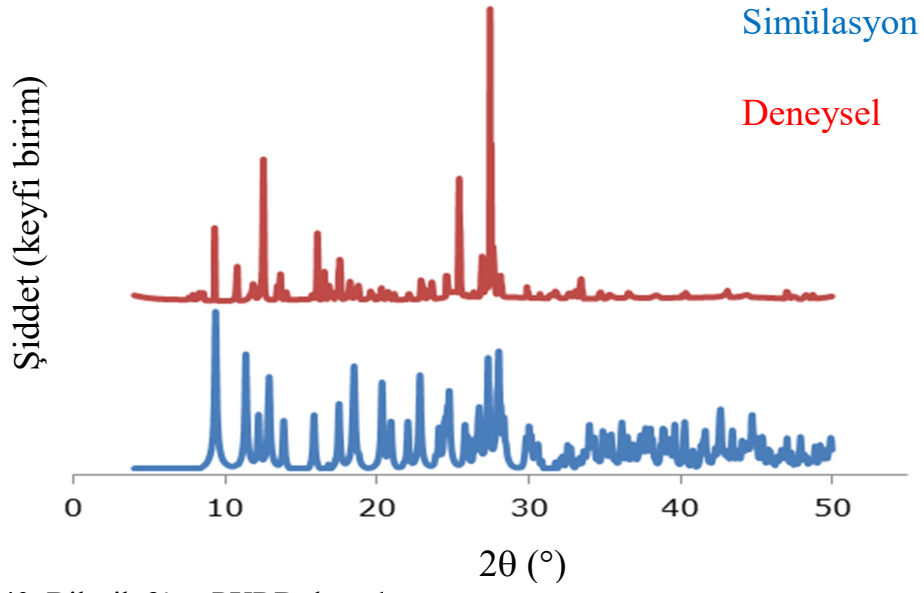
Şekil 37. 5 kafes yapısının TG/DTA eğrileri.



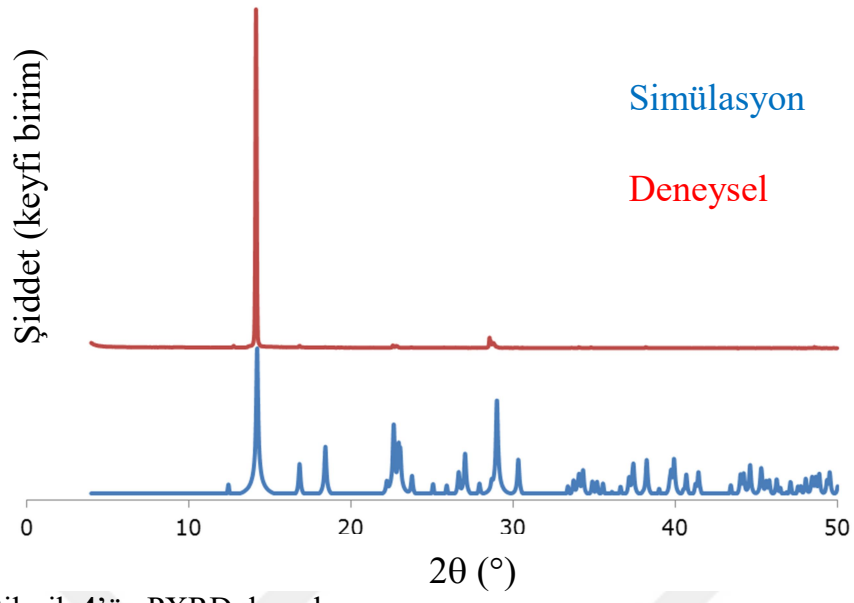
Şekil 38. 6 kafes yapısının TG/DTA eğrileri.



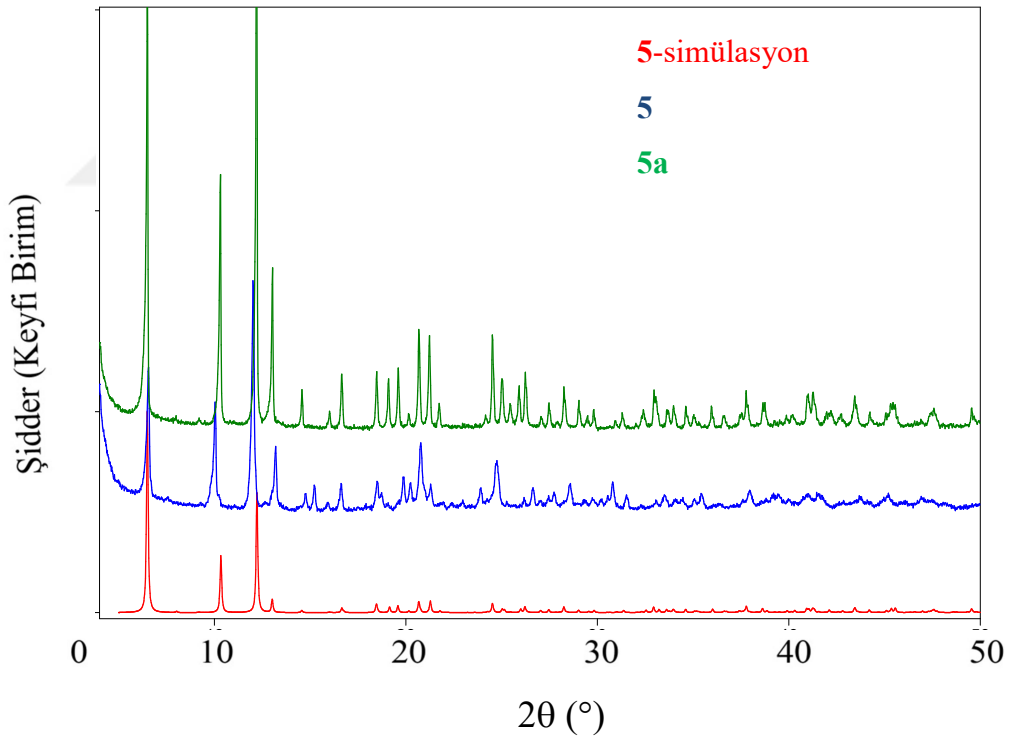
Şekil 39. Bileşik 2'nin PXR D desenleri.



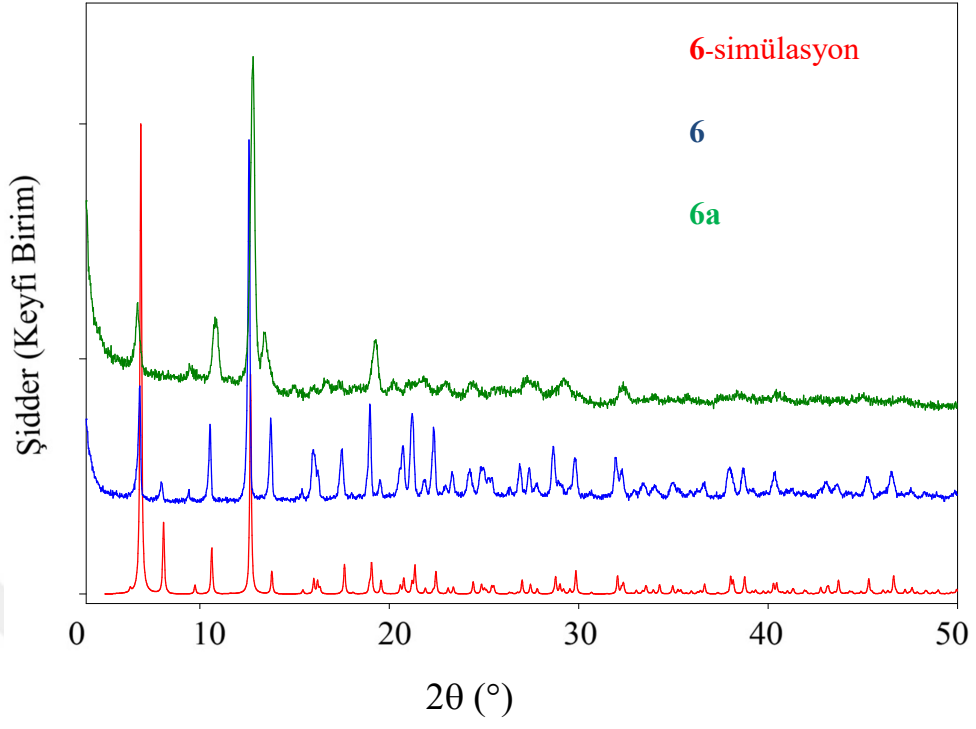
Şekil 40. Bileşik 3'ün PXR D desenleri.



Şekil 41. Bileşik 4'ün PXR D desenleri.



Şekil 42. 5 kafes yapısının PXR D desenleri.



\u015eekil 43. 6 kafes yapısının PXRD desenleri.

ÖZGEÇMİŞ

Merve ÇEPNİ DEMİRCİ, 26.02.1989 tarihinde RİZE’de doğdu. İlköğrenimini 2003 yılında Kurtuluş İlköğretim Okulu’nda, Ortaöğrenimini ise 2007 yılında Fener Süper Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında başladığı lisans eğitimini 2012 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde tamamladı. Aynı yıl Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. 2014 yılından beri Karayolları 15. Bölge Müdürlüğü’nde Kimyager olarak görev yapmaktadır.

Bilimsel çalışmaları ve yayınları

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler:

- 1- **Demir S., Çepni H.M., Bilgin N., Holyńska M. and Yılmaz F., 2016.** Metal-organic frameworks based on copper(I) iodide and pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structures and luminescent properties. *Polyhedron*, 115, 236-241.
- 2- **Demir S., Çepni H.M., Holyńska M. and Kavanoz M., 2016.** A tetranuclear copper(II) complex with pyrazole-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, characterization and electrochemical properties. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences*, 71, 305-310.
- 3- **Demir S., Çepni H.M., Holyńska M., Kavanoz M., Yılmaz F. and Zorlu Y., 2017.** Copper(II) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid from the oxidation of copper(I) iodide. *Journal of Coordination Chemistry*. 70, 3422-3433.
- 4- **Demir S., Cepni H.M., Topcu Y., Holynska M. and Keskin S., 2015.** A phytochemical-containing metal-organic framework: Synthesis, characterization and molecular simulations for hydrogen adsorption. *Inorganica Chimica Acta*. 427, 138-143.

6. Hakemli kongre/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

- 1- **Demir S., Bilgin N., Çepni H.M., Yılmaz F. ve Furukawa H., 2015.** Bazı yeni zirkonyum metal-organik kafes yapıların sentezi, karakterizasyonu ve sentez sonrası metallendirilmeleri. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Sözlü sunum.
- 2- **Demir S., Çepni H.M., Bilgin N., Holyńska M. and Yılmaz F., 2015.** Metal-organic frameworks based on copper(I) iodide. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*, İzmir, Sözlü sunum

- 3- **Demir S., Çepni H.M., Bilgin N., Holyńska M. ve Yılmaz F., 2015.** Bakır(I) iyodür esaslı metal-organik kafes yapılar, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Poster sunum
- 4- **Demir S., Çepni H.M., Topcu Y. and Holynska M., 2013.** A Zn-ferulate metal-organic framework. International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition. İzmir, 3-6 Eylül 2013, 354-354.
- 5- **Demir S., Çepni H.M., Topcu Y. ve Holynska M., 2014.** Ferulat anyonu içeren yeni bir metal-organik kafes yapı sentezi ve karakterizasyonu. IV. Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Poster sunum.

