

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORFİRİN ESASLI METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

CEYDA BALKANER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORFİRİN ESASLI METAL-ORGANİK
KAFES YAPILARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

CEYDA BALKANER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. YUNUS ZORLU

GEBZE

2021

T.R
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION AND STRUCTURAL
FEATURES OF PORPHYRIN BASED METAL-
ORGANIC FRAMEWORKS**

CEYDA BALKANER
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. YUNUS ZORLU

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/07/2021 tarih ve 2021/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ceyda BALKANER'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Yunus ZORLU

ÜYE

:Prof. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE

:Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Metal-organik kafes yapılar (MOF'lar) ya da başka bir deyişle gözenekli koordinasyon polimerleri hem inorganik hem de organik bileşenlerin özelliklerini aynı yerde toplayabilen gözenekli kristal yapılardır. Son yıllarda araştırmacıların dikkatini üzerlerine çeken bu yapıların sentezleriyle ilgili yapılan çalışmalar oldukça hız kazanmıştır. MOF'lar muazzam yapısal çeşitlilik ve istenilen özelliklere sahip malzemelerin oluşturulması için geniş imkanlar sunan modüler bir yapıya sahiptirler. Ayarlanabilir gözenek boyutları ve işlevsellikleri ile oldukça yüksek yüzey alanları gösterebilirler. Tüm bu istenilen özelliklerinden dolayı, keşiflerinden bu yana çok çeşitli potansiyel uygulamalar için araştırılmaktadırlar. İstenilen özelliklere sahip MOF yapıları elde etmek için, akıllıca tasarlanmış yeni tip ligandlar seçmek gerekir. Bu bağlamda porfirinler MOF yapıları için idealligandlardan biridir. Porfirinler elektronik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Yapısal olarak da rijit olan porfirinler, mezo konumlarına uygun grupların getirilmesiyle, gözenekli malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılırlar.

Bu tez kapsamında, fosfonik asit grupları içeren porfirin bazlı ligandının metal-organik kafes yapıları sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, 5,10,15,20-tetrakis(p-fenilfosfonik asit) porfirin bileşiği sentezlenmiş ve sentezlenen porfirin ligandı ile Cu metali kullanılarak koordinasyon bileşiği oluşturulmuştur. Elde edilen metal porfirin kullanılarak solvotermal şartlarda MOF yapıları elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları tek kristal X-ışını kristalografisi, NMR ve termogravimetrik analiz tekniklerinden elde edilen verilerle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal-organik kafes yapılar, Porfirinler, Organofosfonatlar, Yüzey alanı.

SUMMARY

Metal-organic frameworks (MOFs) or in other words, porous coordination polymers, are porous crystal structures that can combine the properties of both inorganic and organic compounds on the same where. In recent years, studies on the synthesis of these structures, which have attracted the attention of researchers, have gained momentum. They have a modular structure that offers enormous structural diversity and extensive possibilities for the creation of materials with the desired properties. They can show very high surface areas with their adjustable pore sizes and functionality. Because of all these desired features, they have been explored for a wide variety of potential applications since their discovery. In order to obtain MOF structures with desired properties, it is necessary to choose new types of ligands that are cleverly designed. In this context, porphyrins are one of the ideal ligands for MOF structures. Porphyrins have electronic, physical and chemical properties. These structurally rigid porphyrins are widely used in the synthesis of porous materials by introducing suitable groups into their meso positions.

In this thesis, it is aimed to synthesize and characterize metal-organic frameworks of porphyrin-based ligand containing phosphonic acid groups. For this purpose, 5,10,15,20-tetrakis(p-phenylphosphonic acid) porphyrin compound was synthesized and coordination compound was formed by using the synthesized porphyrin ligand and Cu metal. By using the obtained metal porphyrin, MOF structures were obtained under solvothermal conditions. The structures of synthesized complexes were characterized with data obtained from single crystal X-ray crystallography, NMR and thermogravimetric analysis techniques.

Key Words: Metal-organic frameworks, Porphyrins, Organophosphonates, Surface area.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan mutluluk duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yunus ZORLU' ya,

Çalışmalarım boyunca teorik ve pratik bilgileri ile bana her konuda yardımcı olan, ilgi ve alakasını eksik etmeyen değerli hocam Dr. Mehmet Menaf AYHAN' a,

Laboratuvarı zevkle çalışmamı sağlayan sevgili arkadaşım Sergen YILMAZ ve analitik kimya araştırma laboratuvarında ki bütün çalışma arkadaşlarıma,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimimde hep yanımda olan Gizem DEMİR DEMİREL'e,

Bu zamana kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili eşim Orçun BALKANER' e,

Beni hep destekleyen, hep yanımda olan canım babam Cengiz BAYRAKTAR'a ve canım annem Nurten BAYRAKTAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında maddi desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a (Proje No:117Z383) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Metal-Organik Kafes Yapıların Tarihçesi	3
2.2. Metal-Organik Kafes Yapılar	3
2.3. Porfirin Esaslı Metal-Organik Kafes Yapılar	6
2.4. Hidrojen-Bağlı Organik Kafes Yapılar	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar ve Metotlar	19
3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Porfirin Ligandının Sentezi	20
3.3.1. Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	22
3.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(<i>p</i> -fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	25
3.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	28
3.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis[<i>p</i> -(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	31
3.3.5. 5,10,15,20-Tetrakis[<i>p</i> -fenilfosfonik asit]porfirin (H ₈ -TPPA) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu	35
3.4. Porfirin Esaslı MOF Yapıların Sentez Çalışmaları ve Tek Kristal X-ışını Karakterizasyonu	39

3.4.1. H ₈ -TPPA Porfirin Ligandı ile MOF Denemeleri	39
3.4.2. Cu(II) 5,10,15,20-Tetrakis [<i>p</i> -fenilfosfonik asit]porfirin Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu (Cu-H ₈ TPPA)	46
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64
EKLER	65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
³¹ P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
¹³ C	: Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
MOF	: Metal-Organik Kafes Yapı
HOF	: Hidrojen-Bağlı Organik Kafes Yapı
H ₈ -TPPA	: 5,10,15,20-Tetrakis[p-fenilfosfonik asit] Porfirin
IBU	: İnorganik Bağlayıcı Birimler
BET	: Brunauer-Emmet-Teller Yüzey Alanı
DMF	: Dimetilformamit
EtOH	: Etanol
MeOH	: Metanol
DMA	: Dimetilamonyum
PPA	: Fenilfosfonik Asit
DCM	: Diklorometa
HCl	: Hidroklorik Asit
DEP	: Dietil Fosfi
TEP	: Trietil Fosfit
Pd[P(Ph ₃) ₄]	: Tetrakis (trifenilfosfin) Paladyum
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Karboksilat türündeki MOF yapıları.	2
2.1: a) İç içe geçmiş PCN-6 yapısı b) birleştirilmemiş PCN-6 MOF yapısı.	5
2.2: a) Porphirin bileşiğinin en basit yapısı porfin ve b) porfirin halkasının numaralandırılması.	6
2.3: a) Metal içermeyen serbest porfirinlerin UV spektrumu b) Metaloporfirinlere ait UV spektrumu.	7
2.4: Karboksilat ve piridin bağlı porfirin ligandları.	8
2.5: Karboksilat ligandlarının geçiş metal iyonlarına bağlanma türleri.	9
2.6: Fosfonat ligandlarının geçiş metal iyonlarına bağlanma türleri.	9
2.7: a) Co-CAU-36 MOF yapısının pawley metodu ile arıtılmış P-XRD spektrumu. b) [001] boyunca Co-CAU-36 MOF yapısının gösterimi. c ve d) MOF yapısında metal atomların koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi ve hidrojen bağı ağı yapısı.	10
2.8: 77 K'de ölçülen CO-CAU-36'nın N ₂ -sorpsiyon izotermi.	11
2.9: a) Kristalin asimetrik birim hücresinin gösterimi. b) merkez metal atomun koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi. c) IBU ve organik bağlayıcı birimlerin basitleştirilmiş gösterimi. d) ve e) ZR-CAU-30 MOF'unun uzay dolgu modeli ile gösterimi.	12
2.10: H ₂ O içinde Ni-H ₈ TPPP (solda) ve MCl ₂ tuzları kullanılarak M-CAU-29'un (M= Mn, Co, Ni) şeması.	12
2.11: Ni-CAU-29 MOF yapısının a) metal atomunun koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi b) IBU'ları ve 1D boşlukları içeren MOF yapısı c) [101] boyunca gözeneklerin connolly yüzeyinin gösterimi.	13
2.12: a) H ₄ -TPPA-Cu porfirin yapıtaşı b) tek boyutlu Na-O-P IBU görünümü c) a-ekseninden aşağı doğru görüntülenen dikdörtgen boşluk kanallarının perspektif görünümü d) ve e) porfirin makrohalkasının kaymış yığın yapısının (ofset istiflenme) görünümü.	14

2.13:	TDPP, H ₈ -TPPA ve GTUB-1'in TGA analizi.	14
2.14:	M(H ₉ TPPA)(H ₂ O) _x]Cl ₂ •yH ₂ O (x + y = 7H ₂ O, M = La ³⁺ , Y ³⁺ , Yb ³⁺) komplekslerinin kemosenör ve heterojen katalizör uygulamaları.	15
2.15:	Hidrojen-bağılı organik kafes yapıların sentezinde kullanılan karboksilik asit esaslı ligandlardan bazıları.	16
2.16:	UPC-H5 HOF yapısı ve konuk solvent değişimlerinin gösterimi.	17
3.1:	Porfirin ligandının genel sentez metodu.	21
3.2:	Dietil 4-formilfenilfosfonat bileşiğinin sentezi.	22
3.3:	Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.	23
3.4:	Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	23
3.5:	Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	24
3.6:	Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ³¹ P NMR spektrumu.	24
3.7:	5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester bileşiğinin sentezi.	25
3.8:	5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	26
3.9:	5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	27
3.10:	5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ³¹ P NMR spektrumu.	27
3.11:	5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğinin kloroform çözücüsünde alınmış UV-Vis. ve emisyon spektrumu.	28
3.12:	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğinin sentezi.	28
3.13:	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu.	29
3.14:	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	30
3.15:	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait tek kristal X-ışını kırınım yapısı.	30
3.16:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğinin sentezi.	31

3.17:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşğine ait MALDI-MS spektrumu.	32
3.18:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşğine ait ¹ H NMR spektrumu.	33
3.19:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	33
3.20:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşğine ait ³¹ P NMR spektrumu.	34
3.21:	5,10,15,20-Tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşğine ait tek kristal X-ışını kırınım yapısı.	34
3.22:	H ₈ -TPPA (2a) bileşğinin sentezi.	35
3.23:	H ₈ -TPPA bileşğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.	36
3.24:	H ₈ -TPPA bileşğine ait ¹ H NMR spektrumu.	37
3.25:	H ₈ -TPPA bileşğine ait ¹³ C NMR spektrumu.	37
3.26:	H ₈ -TPPA bileşğine ait ³¹ P NMR spektrumu.	38
3.27:	H ₈ -TPPA bileşğine ait DMSO'da alınmış UV-Vis. ve floresans spektrumu.	38
3.28:	Fosfonik asit esaslı organik bağlayıcı.	39
3.29:	Cu-H ₈ TPPA porfirin bileşğinin sentezi.	46
3.30:	H ₈ -TPPA ve Cu-H ₈ TPPA porfirin kompleksinin karşılaştırmalı UV-Vis. spektrumu.	47
3.31:	Porfirin esaslı [Zn(Cu-H ₄ TPPA)]·{solvent} (deneme 62) (GTUB-3) MOF yapısının sentezi.	49
3.32:	62 nolu MOF reaksiyonundan sentezlenen kompleksin (Zn(Cu-H ₄ TPPA)]·{solvent}) tek kristal X-ışınları kırınım yapısı. a) porfirin ligandının koordinasyon modunun gösterimi b) ve c) 1d kanalları içeren MOF yapısının gösterimi.	50
3.33:	GTUB-3 MOF bileşğindeki porfirinler arasındaki düzlemler arası mesafeler.	50
3.34:	GTUB-3 MOF bileşğinin BET yüzey analizi.	51
3.35:	GTUB-3 MOF bileşğinin SEM görüntüleri.	51
3.36:	H ₈ -TPPA, Cu-H ₈ TPPA ve GTUB-3 için TGA eğrileri.	52

3.37:	61 no'lu MOF reaksiyonundan sentezlenen GTUB-4 kompleksinin (Ni(Cu-H ₄ TPPA)]·2DMA) tek kristal X-ışınları kırınım yapısı.	53
3.38:	a) ve b) Ni(II)(Cu-H ₄ TPPA)]·2DMA MOF'unun 1D polimerik yapısındaki dikdörtgenel boşlukların görünümü. c) MOF yapısını oluşturan 1D polimerik yapının yandan görünümü. d) MOF yapısındaki porfirin birimlerinin sayfa düzlemine bakan perspektif görüntüsü.	54
3.39:	a) ve d) GTUB-4 MOF yapısında yer alan 1D polimerik yapıların çapraz şeklindeki paketlenmesi b) MOF yapısındaki boşlukların görünümü. c) MOF yapısını oluşturan porfirin moleküler blokları.	54
3.40:	H ₈ TPPA, Cu-H ₈ TPPA ve GTUB-4 bileşiklerinin TGA eğrileri.	55
3.41:	H ₈ TPPA, Cu-H ₈ TPPA ve GTUB-4 bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.	55
3.42:	GTUB-4 MOF bileşiğinin BET yüzey analizi.	56
3.43:	a) GTUB-5'in hidrojen-bağlı ağının bir kısmı b) GTUB-5 yapısındaki altıgen boşluklar c) GTUB-5'in tauc grafiği d) GTUB-5 katman yapısı e) GTUB-5'in tek boyutlu yapı birimi f) proton iletkenlik ölçümlerinden önce ve sonra XRD grafiği.	56

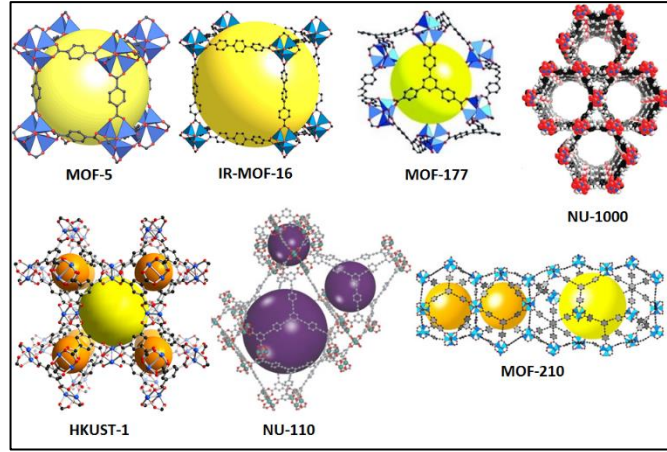
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.	18
3.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.	19
3.3: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğinin sentezi için optimizasyon çalışmaları.	21
3.4: H ₈ -TPPA ligandının Cu(II) metali ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez koşulları.	40
3.5: H ₈ -TPPA ligandının Co(II) metali ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez koşulları.	41
3.6: H ₈ -TPPA ligandının Cu(II) ve Co(II) metalleri ile modülatör (HF) varlığında gerçekleştirilen denemeler.	42
3.7: H ₈ -TPPA ligandı ile gerçekleştirilen solvotermal sentez koşulları.	43
3.8: H ₄ -TPPA-Cu, (H ₈ -TPPA)(PPA).4DMA kristallerine ait veriler.	45
3.9: Cu-H ₈ TPPA porfirin ligandı ile gerçekleştirilen MOF denemeleri ve sonuçları.	47
3.10: GTUB-3 için bağ uzunlukları ve bağ açıları.	52

1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler kendilerine özgü gözenek hacimleri ve yüksek yüzey alanlarından dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, düşük yoğunlukları ve termal kararlılıkları ile farklı uygulama alanlarında tercih edilen yapılardır. Bu gözenekli yapılar sınıfında yer alan metal-organik kafes yapılar (MOF'lar), son yılların en önemli çalışma alanlarından birini oluşturarak literatürde yerini almıştır. MOF-5 yapısının sentezinden itibaren bilim insanları sürekli olarak MOF sentezi üzerine çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Sentez metotlarının gelişmesiyle birlikte günümüze kadar pek çok MOF yapısı sentezi gerçekleştirilmiş ve önemli uygulama alanlarında araştırmaları yapılmıştır.

MOF'lar, organik bağlayıcılarla bağlanan ikincil yapı birimlerinden meydana gelen, inorganik ve organik bileşenlerin özelliklerini bir araya getirebilen gözenekli kristal yapıdaki malzemelerdir. Bu ikincil yapı birimleri, oksijen veya azot atomları ile koordine edilen metal atomları veya metal kümeleridir; nadiren flor ve diğer ametal atomları da olabilir [1]. MOF'lar yüksek gözenek hacmine ve yüksek metal içeriğine sahip olduğu kadar yüksek yüzey alanlarına da sahip olduklarından, enerji depolama [2],[3], CO₂ adsorpsiyonu [4],[5], hidrokarbon adsorpsiyon / ayırma [6],[8], kataliz [9],[11], sensör [12] vb. gibi çeşitli uygulamalar için ilginç malzemeler olarak ortaya çıkmışlardır. MOF sentezi üzerine yapılan çalışmalar sonucu çeşitli türde kristal yapı elde edilmiştir (Şekil 1.1). MOF yapılarının türevlendirilmesi ve özelliklerinin değiştirilebilir olması önemli avantaj sağlamaktadır. Bu malzemelerin dikkat çeken bir diğer özelliği de metal iyonlarını ya da organik bağlayıcıları değiştirerek gözenek boyutu 2-50 nm aralığında değişen mikro- veya mezo gözenekli malzemelerin üretilmesidir. MOF'ların yüzey alanları da kullanılan ligandın yapısına bağlı olarak 1000-8000 m²/g arasında değişmektedir [13],[14].



Şekil 1.1: Karboksilat türündeki MOF yapıları.

Günümüzde sentezlenen MOF yapılarında yapısal olarak genellikle rijit karboksilat bazlı ligandlar kullanılmaktadır. Rijit karboksilat türündeki MOF yapılarının sentezi devam ederken, alternatif köprü ligandları kullanılmasıyla farklı fonksiyonel özelliklere sahip yeni MOF sentezleri çalışmalarında bir yandan literatüre kazandırılmaktadır.

MOF yapılarının sentezinde, köprü ligandının yapısı, metal atomunun koordinasyon çevresi, metal-ligand mol oranı, supramoleküler etkileşimler, çözücü dinamikleri, reaksiyonun sıcaklığı, pH değeri gibi istenilen yapının oluşumunu belirleyen birçok faktör vardır. Ancak bunlardan en önemlisi ligand seçimidir [15]. Kullanılan ligand yapısal olarak rijit olmak zorundadır. Porfirinler de bu bağlamda MOF yapılarının sentezi için ideal ligandlardır [16]. Porfirin bileşikleri, gözenekli MOF yapılarının sentezinde yaygın olarak kullanılsa da, fosfonat türündeki porfirinlerden sentezlenen MOF yapıları ihmal edilmiştir. Bundan dolayı bu alandaki çalışmaların literatüre kazandırılması önemlidir.

Bu tez kapsamında, metal-fosfonat koordinasyon kimyasına yapısal çeşitlilik kazandırmak amacıyla, fosfonat esaslı 5,10,15,20-tetrakis(p-fenilfosfonik asit) porfirin ligandının Cu metaliyle koordinasyonu gerçekleştirilmiş ve böylelikle MOF yapısı için uygun bir ligand elde edilerek hidrotermal/solvotermal şartlarda reaksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen MOF komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını kristalografisi, infrared spektroskopisi, termogravimetrik analiz tekniklerinden faydalanılarak aydınlatılmış ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Metal-Organik Kafes Yapıların Tarihçesi

1965 yılında Tomic, di-,tri- veya tetravalent metallerle koordineli di- ve tetratopik karboksilik asit bağlayıcıları kullanarak oluşturulan koordinasyon polimerlerini keşfetmiştir. Bu polimerlerin termal kararlılıkları incelenmiş ve kullanılan metalin değeri ve bağlayıcı üzerindeki olası koordinasyon yerlerinin sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Yaklaşık 25 yıl sonra, Hoskins ve Robson sonsuz 3D çerçevelere sahip çok çeşitli iskele benzeri malzemelerin erişilebilir, ayarlanabilir ve potansiyel olarak yararlı olabileceğini öngörmüşlerdir. Birkaç yıl sonra, Yaghi 3D kristalli ve açık bir malzeme elde etmek için hidrotermal sentez kullanımıyla MOF terimini ortaya atmıştır. Aynı dönemlerde MOF'ların metan gazı depolanması için kullanımı Kitagawa tarafından araştırılmıştır. 1999 yılında Yaghi gözeneklerinden konuk çözücü molekülleri uzaklaştırıldığında kalıcı gözeneklilik gösteren ve yapısal kararlılık gösteren ilk kafes yapısı olan MOF-5'i literatüre kazandırmıştır. Bundan kısa bir süre sonra, Ferey tarafından hesaplamalı tahminlerin ve rasyonel tasarımın kullanılması çok büyük gözeneklere (30-34 Å) ve yüksek yüzey alanına sahip oldukça kararlı bir MOF sentezini sağlamıştır. Günümüzde Cambridge Yapısal Veritabanında yoğunlukları 0,13 g/cm³ gibi oldukça düşük, %90'a kadar serbest gözenek hacmine sahip, 6000 m²/g'dan büyük Brunauer-Emmet-Teller (BET) alanına sahip binlerce MOF yapısı bulunmaktadır [17].

2.2. Metal-Organik Kafes Yapılar

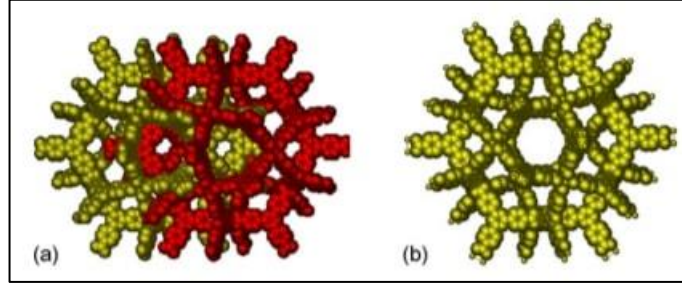
MOF'lar özellikle yüksek gözenek boyutlarıyla (~8000 m².g⁻¹ ulaşan) önemli ve ilgi çeken moleküler yapılardır [18]. Yüksek gözenekli yapıları sayesinde MOF'ların bünyelerinde tutabileceği yapılar sonsuz gibi görünmektedir. Bu anlamda MOF'lar homojen ve heterojen kataliz arasında bir bağlantı olarak gelecek vaat etmektedirler [19]. Bu kafes yapılar metal-karboksilat ya da metal-azot (örn. piridin ligandı ile, imidazol kısımları) koordinasyon bağları kullanılarak metal düğümleri veya ikincil yapı birimleri (secondary building units (SBU)) organik bağlayıcıların birbirine bağlanması ile oluşmaktadırlar. MOF'lar çok yönlü fonksiyonel düzene sahip organik

ve inorganik yapıtaşları içeren gözenekli malzemeler olduklarından, neredeyse sonsuz kombinasyonu, gözenek boyutu, şekli, yapısındaki büyük esnekliği ve çok çeşitli fonksiyonları ile kapsülleme gibi önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile gaz depolama ve ayırma [20],[22], kataliz [23],[24], su iyileştirme [25],[26], biyomolekül kapsülleme [27],[28], sensör [29],[30], elektronik vb. [31],[32] gibi farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedirler. Yüksek gözenekliliğe sahip olduklarından hidrojen ve metan gibi moleküllerin depolanmasından karbondioksitin ayrışmasına kadar benzersiz görevleri gerçekleştirebilirler [33].

Diğer nano yapıları malzemelerin aksine MOF yapıları olağanüstü esneklik gösterirler. Ek olarak, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklara karşı MOF'ların gösterdikleri dayanıklılıkları beklenmedik şekilde yüksektir ve kimyasal kararlılıkları oldukça iyidir. Hem kristal hem de amorf formlarda sentezlenebilen bu çerçeve yapıları son yirmi yılda daha fazla dikkat çekmektedir ve bu alanda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Gösterilen bu büyük ilginin kaynağı dikkat çekici moleküler yapıları ve sahip oldukları ilgi çekici özellikleri ile gelecek vaat eden uygulama alanlarında tercih edilmeleridir. MOF'lar var olan diğer malzemelere göre daha kolay dizayn edilebilirler. Bu yapılar istenilen özelliklere göre çok amaçlı olarak tasarlanabilirler [34]. MOF'ların çeşitli inorganik maddeler ve organik bağlayıcılar ile (metal kümeler veya iyonlar) sentezlendiği göz önüne alındığında, metal-organik kombinasyonların sayısı ve dolayısıyla yapısal olasılıkların neredeyse sonsuz olduğu söylenebilir. İkincil yapı birimlerinin (SBU) bağlayıcılarla çok yönlü olasılıkları ve bağlanmaları, muhteşem topolojik olasılık ve modülerlik sağlamıştır. Metalik SBU'lar nihai olarak belirli bir uygulama için kullanımı sağlayan adsorbatlar ile etkileşimi kontrol edebilen MOF'un gözenek çevre kontrollerini değiştirebilirler. Tüm bu özellikler retikular kimya yoluyla da geliştirilerek çok çeşitli uyarlanmış işlevselliklere imkan sunmuştur.

MOF'un gözenekleri çözücü molekülleri ile doludur ve birçok uygulama için bu çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması gerekir. Çözücü molekülleri uzaklaştırıldıkça özellikle büyük yapılarda yapısal çökme görülebilir. Mezo gözenekli kafes yapısındaki gözenekliliği korumak mikro gözenekli MOF'tan daha zordur. MOF büyük boşluklar sağlamak üzere tasarlanmış olsa da, kafesler bazen birbiriyle iç içe geçer (Şekil 2.1). Bu durum gözenek boyutunu büyük ölçüde azalttığından, çoğu zaman istenmeyen bir durumdur. Ancak bazı uygulamalarda istenilen durum olabilmektedir.

Örneğin, hidrojenin kasıtlı olarak oluşturulmuş iç içe geçmiş kafes yapılarda depolanmasının daha verimli olduğu gösterilmiştir [35].



Şekil 2.1: a) İç içe geçmiş PCN-6 yapısı b) Birleştirilmemiş PCN-6 MOF yapısı.

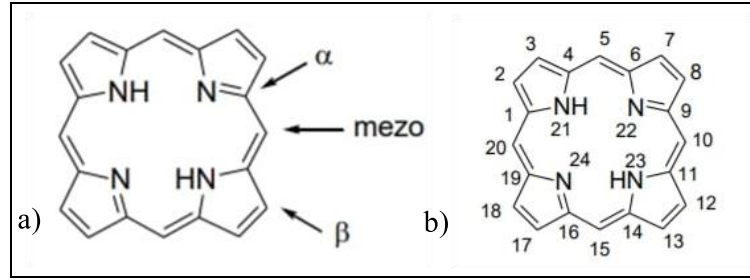
MOF'ların analiz yöntemleri arasında özellikle X-ışını absorpsiyon spektroskopisi, MOF aktivitesinin anlaşılması için elzem olan konuk moleküllerle çevrili metal kümeleri incelediğinden özel bir öneme sahiptir.

İstenilen spesifik uygulamalar için bir MOF'un tasarımı dikkatlice seçilmiş ligand ile başlar. Buradan yola çıkılarak, yüksek derecede simetrik, düzlemsel aromatik ligandlar MOF sentezinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, MOF yapısının sentezinde nihai ürünün oluşmasında birçok önemli etkenden söz edilebilir. Son yapının tahmin edilebilmesi için, köprü ligandının yapısı (esneklik, yarıesneklik, bükülmezlik), metal atomunun koordinasyon çevresi (koordinasyon sayısı), metal-ligand mol oranı (stokiyometri), supramoleküler etkileşimler (hidrojen bağları, aromatik π -elektron bulutu etkileşimleri), çözücü dinamikleri (polarite), reaksiyonun sıcaklığı, pH (asit-baz) gibi birçok parametre bütünüyle kontrol edilebilmelidir. Bütün bu parametreler içinde en önemli olanı yukarıda belirtildiği üzere organik köprü ligandın boyutu ve geometrisidir.

Literatürdeki metal-organofosfonat kompleksleri büyük çoğunlukla ticari olarak temin edilebilen ve yapısal olarak esnek alifatik fosfonik asit ligandlar kullanılarak sentezlenmiştir. Rijit olmayan, esnek ligandlar kullanılarak sentezlenen MOF yapılarının kristal yapılarında sıkı paketlenme görüldüğünden, esnek ligandlar gözenek boyutlarının açılmasına engel olmaktadır. [36]-[37]. MOF'ların sentezlenmesinde kullanılan farklı fonksiyonel organik ligand aileleri arasında, porfirin bazlı ligandlar, çeşitli uygulamalar için benzersiz geometrileri ve çok yönlü işlevsellikleri dolayısıyla ilgi görmüştür.

2.3. Porfirin Esaslı Metal-Organik Kafes Yapılar

Porfirinler, doğada fotosentez için kloroplastın yapısında, solunum için kırmızı kan hücrelerinde bulunan hemoglobinin yapısında vs. bulunan, yoğun renkli, dört pirol halkasının metilen (-CH=) köprüsüyle birbirine bağlanması ile oluşan doymamış makro halkalı aromatik bileşiklerdir [38]. Düzlemsel ve delokalize 18 π -elektronuna sahip porfirinler, ilginç elektronik, fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir.



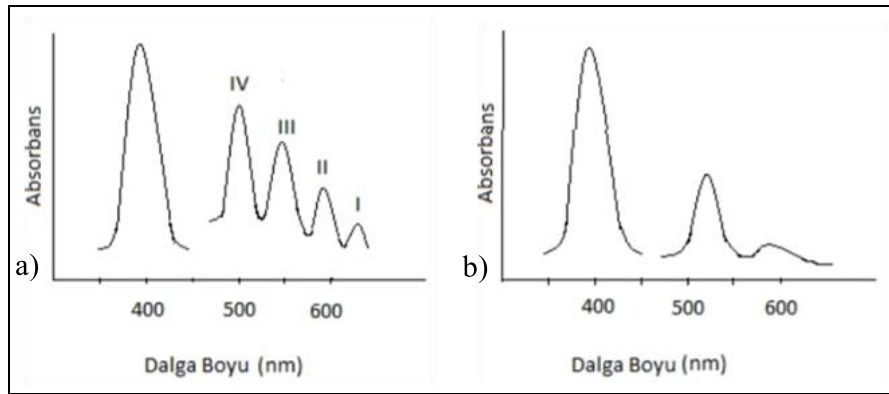
Şekil 2.2: a) Porfirin bileşiğinin en basit yapısı porfin ve b) Porfirin halkasının numaralandırılması.

Porfirin bileşiklerleri yaklaşık 1 nm boyutuyla sabit iskelet yapıları bileşiklerdir ve (Şekil 2.2.a)'da görülen mezo konumlarına uygun rijit grupların süstitue edilmesiyle metal-organik kafes yapıların sentezinde multidonor ligand olarak tercih edilirler. Bununla birlikte merkez metal iyonunun ve periferik pozisyonlardaki süstituentlerin değıştirilmesi sonucu bir takım karakteristik özellikleri (termal kararlılık, çözünebilirlik, iletkenlik, elektronik ve optik özellikler v.b.) değıştirilebilmektedir. Porfirinler fonksiyonel moleküller olarak genellikle homojen sistemlerde kullanılırken, uzun menzilli sıralı yapılara sahip kristal çerçevelerde bu kısımların heterojenleştirilmesi, geri dönüştürülebilirliklerini kolaylaştırmaya ve daha da önemlisi yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılmasını sağlamak için yardım etmektedir. Yüksek derecede simetrik düzlemsel aromatik bağlayıcılar MOF sentezinde yaygın olarak kullanıldıklarından bu bağlamda porfirin makro halkası mükemmel bir D_{4h} çekirdek simetrisi sağlar.

Porfirin molekülleri, günümüzde çoğunlukla katalizör, sensör, güneş pilleri ve kanser tedavisinde fotoduyarlaştırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [39].

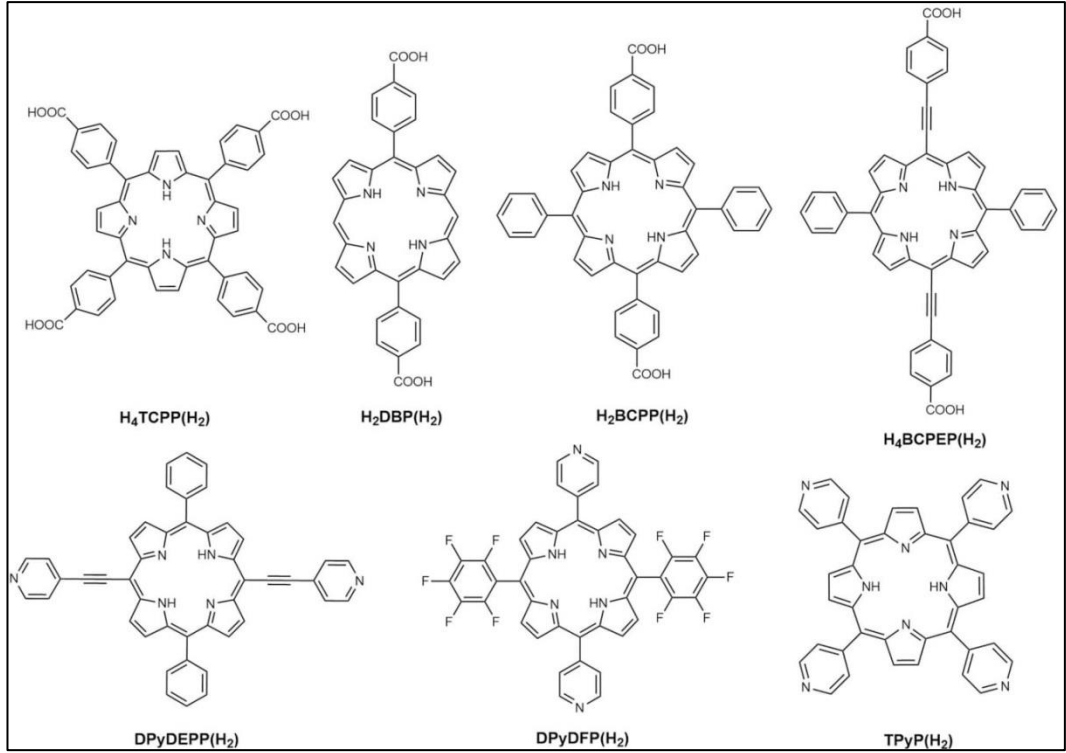
Porfirin bileşiklerini tanımlamak için kullanılan en önemli spektroskopik yöntemlerden birisi UV-Vis spektroskopisidir.

Porfirin bileşikleri, yapısında çift bağlar bulunduğundan, B bandı ya da Soret bandı olarak adlandırılan 390-425 nm arasında güçlü bir absorpsiyon bandı ile karakterize edilirler. Soret bandının maksimum absorpsiyon dalga boyu, porfirin türevinin β veya mezo konumlarına süstitüe edilmiş olmasına bağlıdır. Porfirinler, Soret bandına ek olarak, 480-700 nm arasında yer alan Q bantları olarak adlandırılan dört tane zayıf absorpsiyon bandı da gösterirler. Bu bantların şiddeti, porfirin bileşiğinin süstitüentleri ve metal içerip içermediğine dair önemli ipuçları verirler. Porfirin bileşiklerinin spektrumları Q bandının yoğunluğuna ve miktarına göre sınıflandırılabilirler. Metal içermeyen porfirin bileşikleri serbest porfirin olarak adlandırılır. Serbest porfirinler IV, III, II, I dalga boylarına sahip dört adet Q bandı verirler (Şekil 2.3.a). Merkez konumlarında metal içeren metaloporfirinler, serbest porfirinlere göre daha simetrik oldukları için Q bantlarının sayısının dörtten ikiye düştüğü görülür. Metaloporfirinlerin spektrumu da (Şekil.2.3.b) de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: a) Metal içermeyen serbest porfirinlerin UV spektrumu
b) Metaloporfirinlere ait UV spektrumu.

En temel ve yaygın olarak kullanılan porfirin ligandları, çok sayıda MOF sentezi yapılmış olan mezo- konumlu 4-karboksifenil ve 4-piridil ligandlarıdır (Şekil 2.4).

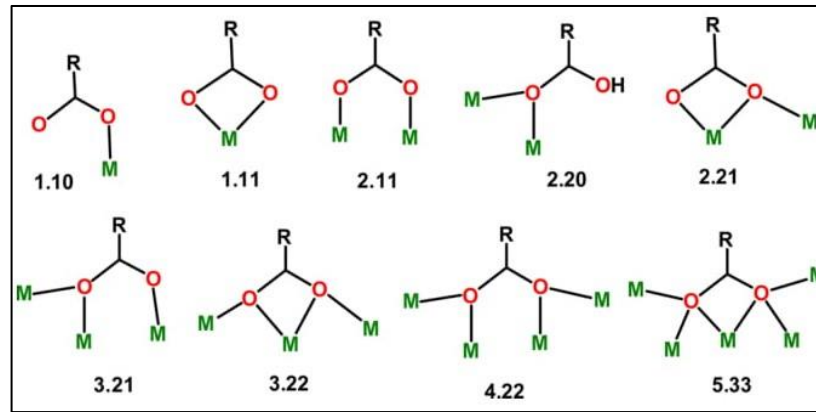


Şekil 2.4: Karboksilat ve piridin bağlı porfirin ligandları.

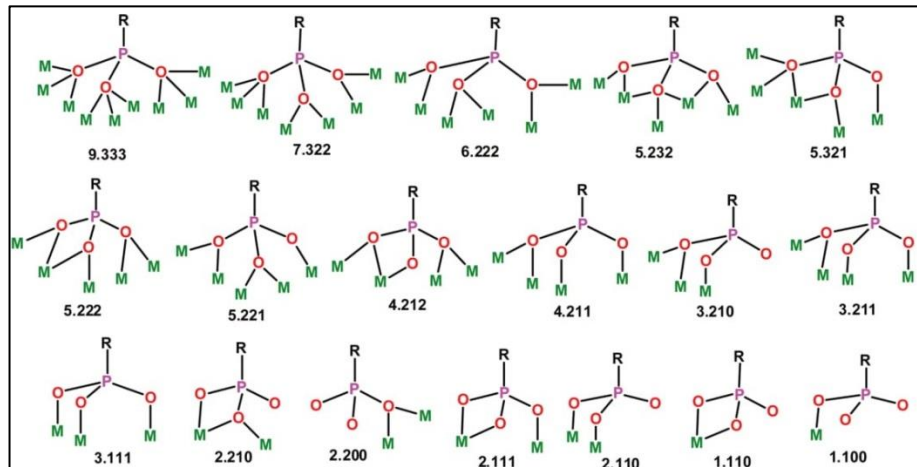
Bugüne kadar sentezlenen ve yayınlanan MOF'larda çoğunlukla köprü ligand olarak karboksilatların kullanılması yetersiz kalmaktadır. Diğer bağlayıcı ligandlar ise dipodal ve multipodal azotlu ligandlar kullanılarak sentezlenmiştir [40]. Borat, fosfonat, arsenat ve sülfonat gibi 3 boyutlu ve gözenekli kafes yapılar oluşturma potansiyeline sahip birçok önemli fonksiyonel grup sistematik olarak çalışılmamıştır. Bunun nedeni olarak boronat komplekslerinin kristallendirilmelerindeki zorluklar, fosfonat ve arsenatların başlangıç maddelerinin sadece birkaçının ticari olarak temininin mümkün olması ve oldukça pahalı olmaları sayılabilir. Bu sebeplerden alternatif fonksiyonel gruplara sahip köprü ligandları kullanarak yeni nesil MOF sentezleri gerçekleştirmek önemlidir.

Aromatik fosfonik asit köprü ligandları ile yapılan MOF sentezlerinin, günümüzde oldukça az ve hak ettiği değerin altında olduğu görülmektedir. Metal-organofosfonatlar, biyomedikal görüntülemeye [41], biyomalzemelerde [42], osteoporoz tedavisinde [43], kataliz alanında [44], yakıt hücresine dayalı proton iletken malzeme olarak [45] ve güneş hücrelerinde [46] kullanılırlar. Karboksilat bazlı köprü ligandlar havaya ve yüksek sıcaklıklara karşı fosfonik asit türevlerine göre daha az kararlıdır.

Fosfonik asitler, metal merkezleriyle daha güçlü bağ kurabildiklerinden, yüksek sıcaklıklara karşı karboksilik asitlere göre daha dirençlidirler. Ayrıca, protonsuz fosfonatlar ve karboksilatların pKa (asidite sabiti) değerleri karşılaştırıldığında, fosfonatların karboksilatlarla göre daha güçlü bazlar oldukları görülmüştür. Buna dayanarak fosfonik asit köprü ligandlar kullanılarak sentezlenen MOF'ların karboksilat yapıları MOF'lara oranla daha dayanıklı olacakları öngörülebilir. Yapısal olarak, tetrahedral geometrili fosfonatlar $[-P(O)(OR)_2]$, üçgen düzlem geometriye sahip karboksilatlarla $[-CO(OR)]$ göre çok farklı türde metal atomlarıyla koordine olabilmektedirler [42]. Üstelik karboksilat türevlerine göre (Şekil 2.5), fosfonatların metallere çok yönlü bağlama şekilleri (Şekil 2.6), bu yapılara zengin bir koordinasyon kimyası sağlamakla birlikte, birçok yeni ikincil yapı birimlerinin oluşturulmasında zemin hazırlamaktadır [47].



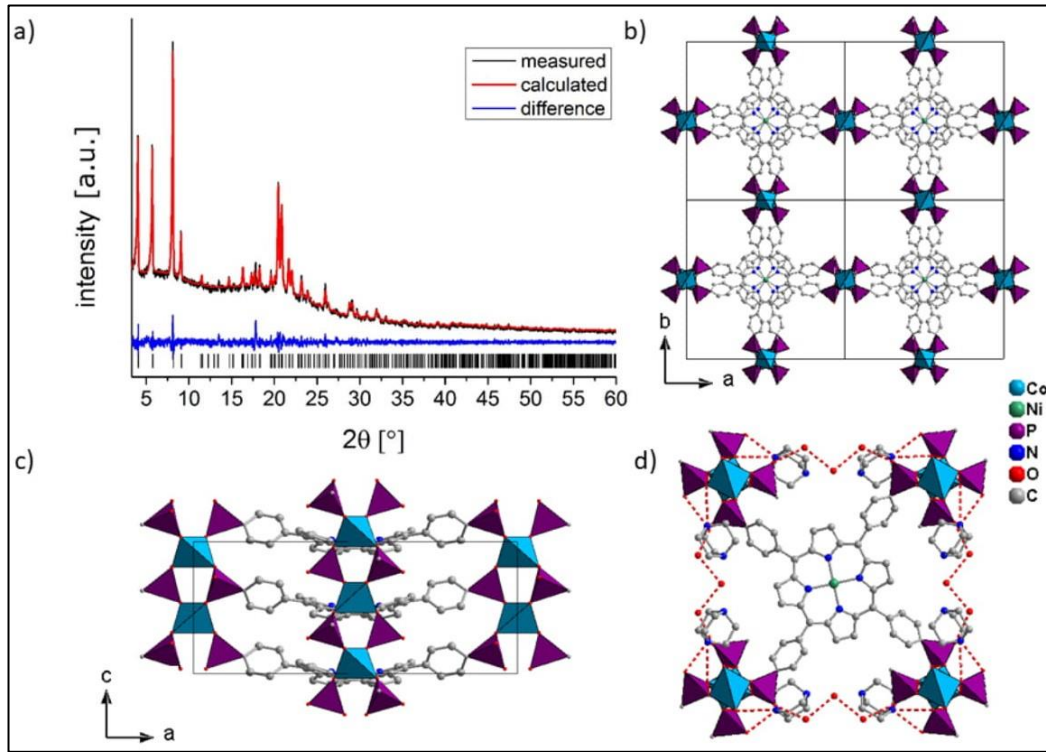
Şekil 2.5: Karboksilat ligandlarının geçiş metal iyonlarına bağlanma türleri.



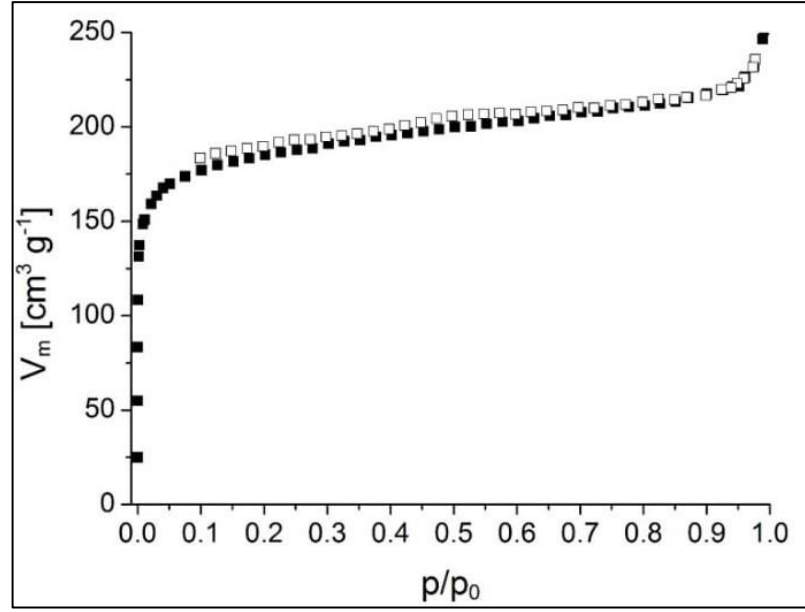
Şekil 2.6: Fosfonat ligandlarının geçiş metal iyonlarına bağlanma türleri.

Literatürler incelendiğinde, fosfonik asit grupları içeren porfirin bazlı MOF sentezi üzerine yapılan çalışmaların 2018 yılından sonra yoğunlaştığı görülmektedir.

Wang ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada Co-CAU-36 olarak adlandırılan, kalıcı gözenekliliğe sahip, $\text{Co}_2(\text{Ni-H}_4\text{TPPP}) \cdot 2\text{DABCO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formüllü MOF yapısını sentezlemişlerdir (Şekil 2.7) Küçük kristal boyutları nedeniyle ($1 \mu\text{m}$ 'den küçük), Co-CAU-36 yapısı cRED (continuous rotation electron diffraction) tekniği verileri kullanılarak düşük sıcaklıkta (96K) aydınlatılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA), Co-CAU-36'nın solvent moleküllerinin uzaklaştırılmasının ardından 350°C 'nin üzerinde kararlı olduğunu göstermiştir. BET yüzey alanı 77 K'de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ (Şekil 2.8) ve mikrogözenek hacmi $V_m=30 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur [48].

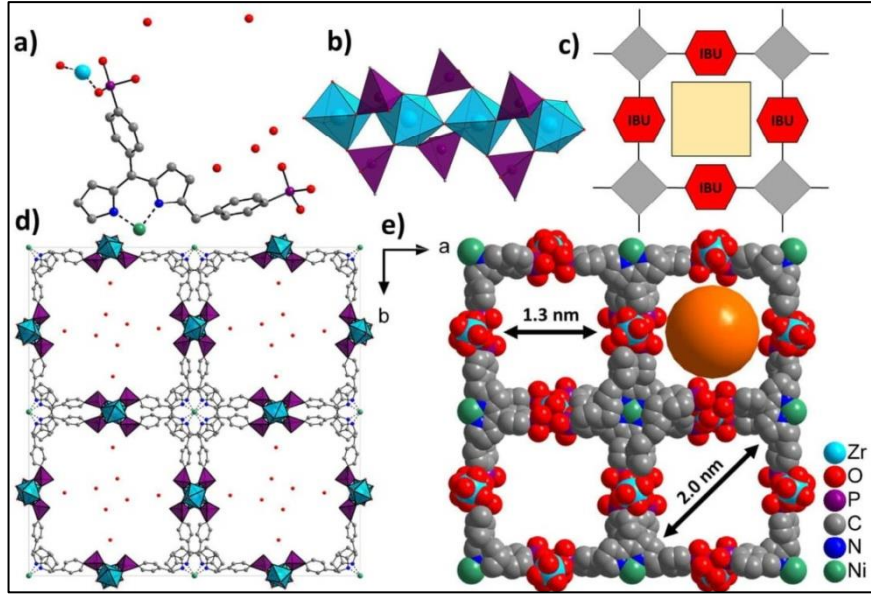


Şekil 2.7: a) Co-CAU-36 MOF yapısının Pawley metodu ile arıtılmış P-XRD spektrumu. b) (001) boyunca Co-CAU-36 MOF yapısının gösterimi. c ve d) MOF yapısında metal atomlarının koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi ve hidrojen bağı ağı yapısı.



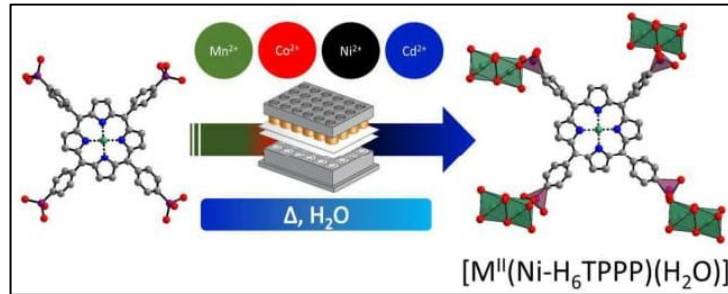
Şekil 2.8: 77 K’de ölçülen Co-CAU-36’nın N₂-sorpsiyon izotermi.

Başka bir çalışmada, Rhaderwick ve arkadaşları tarafından yine 2018 yılında, hidrotermal şartlarda kare düzlem geometrili tetraafofonik bağlayıcı Ni-H₈TPPP (Ni-tetra(4-fosforilfenil)porfirin) ligandını Zr⁴⁺ ve Hf⁴⁺ metalleri ile etkileştirerek Zr-CAU-30 ve Hf-CAU-30 kodlu iki adet MOF yapısı sentezi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.9). Zr-CAU-30 MOF yapısı elektron difraksiyon (ADT) tekniğiyle aydınlatılmıştır. Zr-CAU-30’un 6 µm uzunluğa ve 200 nm genişliğe kadar olan iğneler şeklinde kristalleştiği görülmüş ve 1070 m²/g BET yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Hf-CAU-30’un BET yüzey alanı 1030 m²/g olarak bulunmuştur. Her iki MOF’un da 420 dereceye kadar termal olarak kararlı ve 0-12 pH aralığında bozulmadan kaldığı görülmüştür [49].

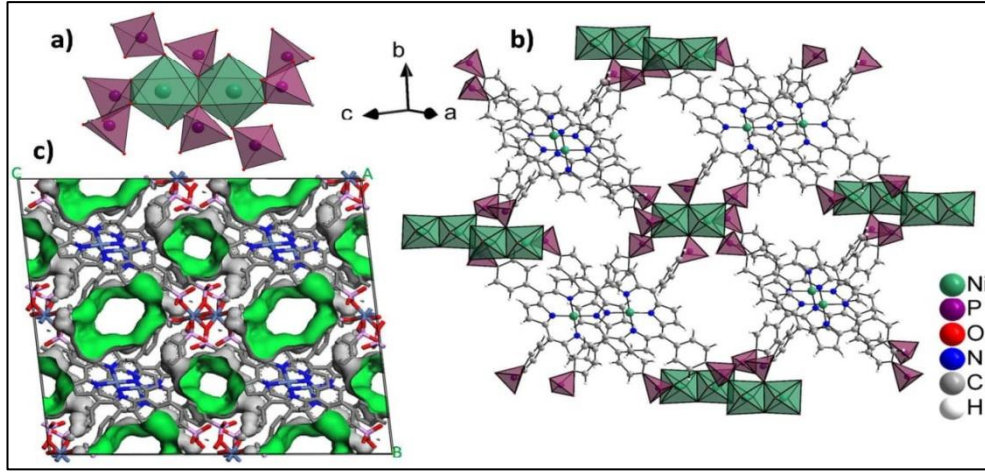


Şekil 2.9: a) Kristalin asimetrik birim hücresinin gösterimi. b) Merkez metal atomun koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi. c) IBU ve organik bağlayıcı birimlerin basitleştirilmiş gösterimi. d) ve e) Zr-CAU-30 MOF'unun uzay-dolgu modeli ile gösterimi.

Yine Rhaderwick ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, porfirin bazlı tetrafosfonik asit ligandı (Ni-H₈TPPP) kullanılarak hidrotermal şartlarda [M(Ni-H₆TPPP)(H₂O)] formülüne sahip M-CAU-29 (M=Mn, Co, Ni, Cd) kodlu 4 adet yüksek kristalli ve gözenekli MOF yapısı sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.10- Şekil 2.11). Ni-CAU-29 termal ve kimyasal kararlılığının yanında proton iletkenliği ile de tamamen karakterize edilmiştir. Ni-CAU-29 MOF yapısının 77 K'de N₂'a karşı yüzey alanı göstermediği, Mn-, Co- and Cd-CAU-29 MOF yapılarının yüzey alanları ise sırasıyla 90, 145 and 180 m²/g olarak bulunmuştur [50].

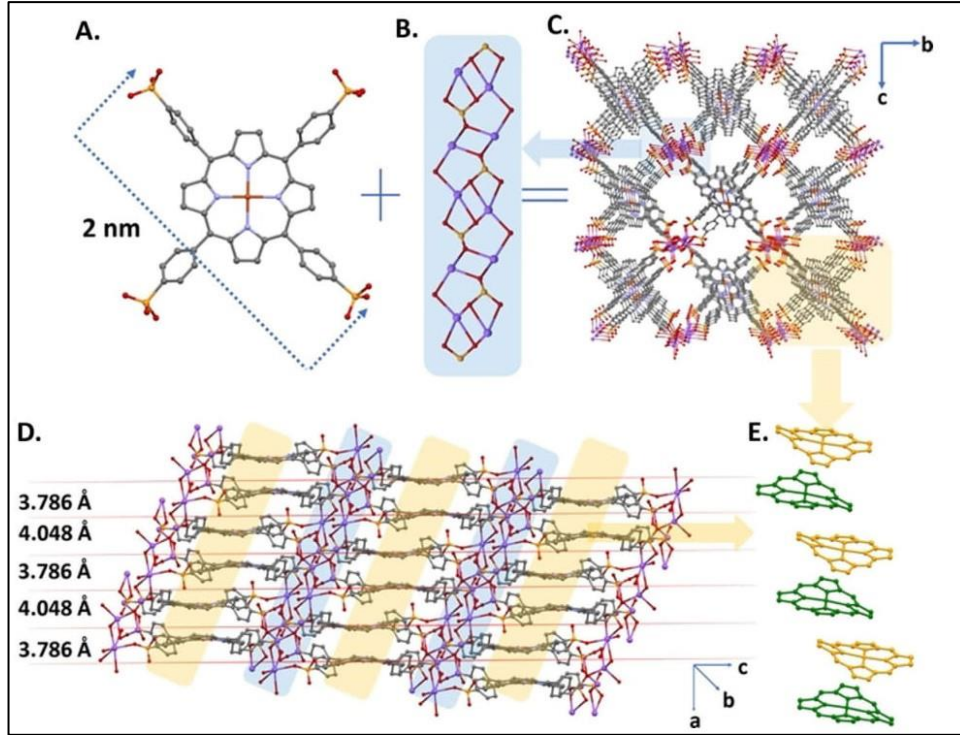


Şekil 2.10: H₂O içinde Ni-H₈TPPP (solda) ve MCl₂ tuzları kullanılarak M-CAU-29'un (M= Mn, Co, Ni, Mn) şeması.

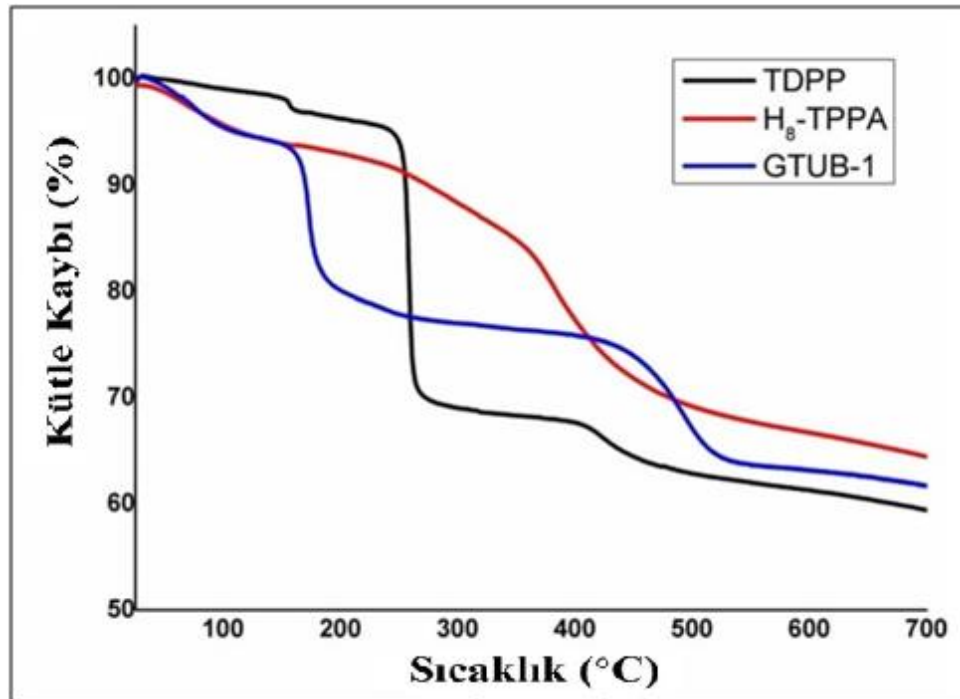


Şekil 2.11: Ni-CAU-29 MOF yapısının a) metal atomunun koordinasyon çevresinin polihedral gösterimi b) IBU'ları ve 1D boşlukları içeren MOF yapısı c) (101) boyunca gözeneklerin Connolly yüzeyinin gösterimi.

Yücesan ve arkadaşları, 2019 yılında H_8 -TPPA ligandı ile GTUB-1 kodlu $[Na_2Cu(H_4TPPA)] \cdot (NH_2(CH_3)_2)_2$ formülüne sahip MOF yapısını, gözenekli alkali fosfonat MOFları olarak isimlendirilen MOF ailesinin üyesi olarak sunmuşlardır (Şekil 2.12). GTUB-1 daha önce sentezlenen Na-MOF'lara kıyasla $697 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik önemli ölçüde büyük bir yüzey alanı göstermiştir ve 400°C 'ye kadar termal kararlılık gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.13). Ayrıca H_8 -TPPA ligandının toksisite analizi, bir bağırsak hücresi tarafından iyi tolere edildiğini göstermiş, bu sayede biyolojik uygulamalar için fosfonat MOF'ların uygun olabileceği gösterilmiştir [51].

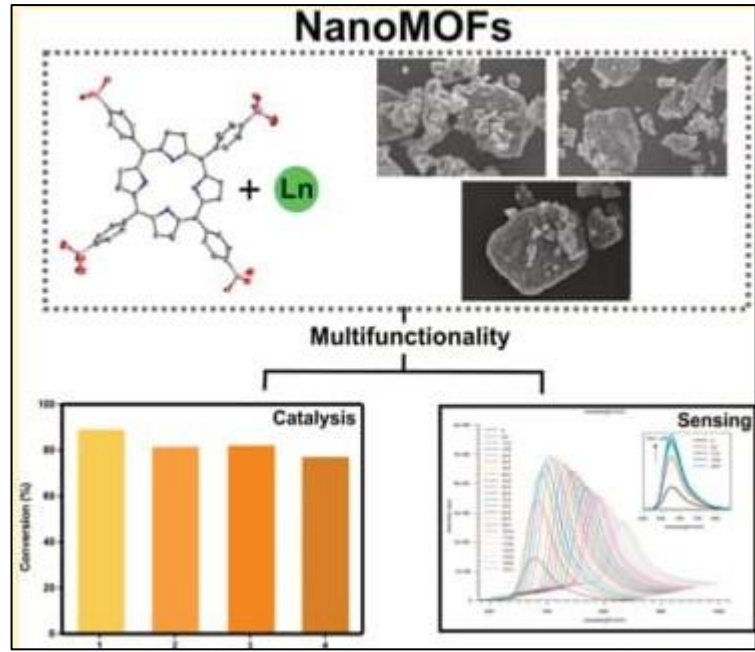


Şekil 2.12: a) H₄-TPPA-Cu porfirin yapıtaşı b) Tek boyutlu Na-O-P IBU görünümü c) a-ekseninden aşağı doğru görüntülenen dikdörtgen boşluk kanallarının perspektif görünümü d) ve e) Porfirin makro halkasının kaymış yığın yapısının (ofset istiflenme) görünümü.



Şekil 2.13: TDPP, H₈-TPPA ve GTUB-1'in TGA analizi.

Diğer yandan tek kristal forma sahip olmayan metalporfirin fosfonatlarında literatürde olduğu bilinmektedir. Pereira ve çalışma arkadaşları, nitroaromatik bileşiklerin tespit ve tayini amacıyla, 5,10,15,20-tetrakis(p-fenilfosfonik asit)porfirin ligandını bir dizi lantanit metal iyonlarıyla (La^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+}) hidrotermal reaksiyon koşullarında etkileştirerek $\text{M}(\text{H}_9\text{TPPA})(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Cl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ ($x + y = 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını ileri analiz teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Ayrıca lantanit fosfanatların tiyoanizolün sülfoksidasyonunda heterojen katalizör olarak etkinliği incelenmiştir (Şekil 2.14)[52].



Şekil 2.14: $\text{M}(\text{H}_9\text{TPPA})(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Cl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ ($x + y = 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} , Yb^{3+}) komplekslerinin kemosensör ve heterojen katalizör uygulamaları.

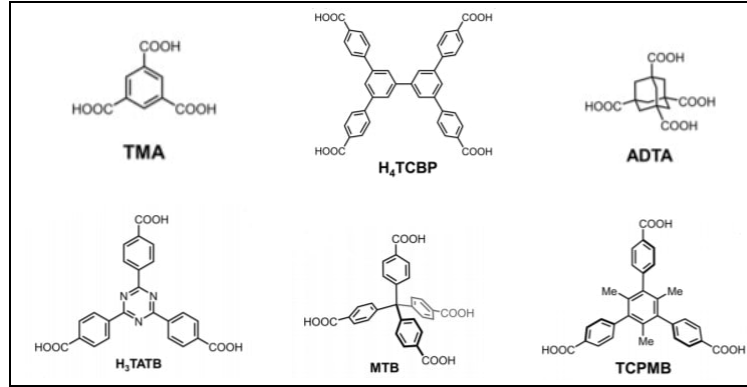
2.4. Hidrojen-Bağlı Organik Kafes Yapılar

Son zamanlarda, benzersiz karakteristik özellikleri dolayısıyla hidrojen-bağlı kafes yapılar (HOF) yeni bir gözenekli malzeme türü olarak ortaya çıkmıştır [53]. Hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla organik bileşiklerden bir araya getirilen HOF'lar üzerine yapılan araştırmalar son dönemde ivme kazanmıştır. MOF analoglarına benzer hidrojen-bağlı organik yapılar, proton iletim uygulamalarında iyi bir gelecek vadetmektedir.

Chen ve arkadaşlarına göre [54], HOF'lar, hidrojen bağları etkileşimleri yoluyla hem saf organik hem de metal içeren organik birimlerden bir araya getirilen yapılardır ve bu yapılar π - π etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri, C-H- π etkileşimleri vb. gibi zayıf etkileşimlerle daha da güçlendirilebilirler.

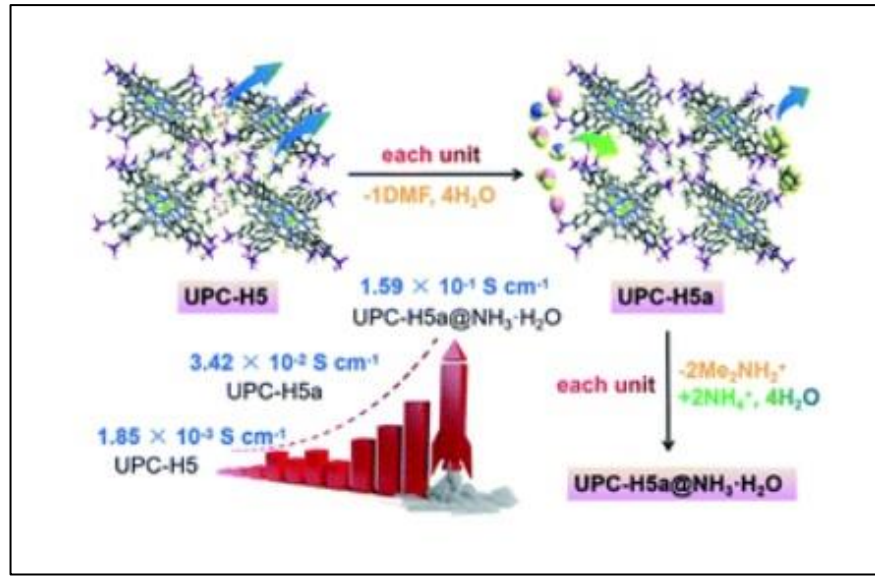
HOF'lar diğer gözenekli malzemelere göre özgün karakteristiklere sahiptir. HOF'lardaki hidrojen bağları zayıftır. Bu durum, kristalizasyon sırasında geri dönüşümlülüğü sağlayabilir, böylece yüksek kristallığe yol açar. Bir diğer avantajı ise, genellikle hidrotermal/solvotermal yöntemlerle sentezlenen diğer gözenekli yapılar ile karşılaştırıldığında HOF'lar buharlaştırma/soğutma kristalizasyonu, sıvı/gaz difüzyonu gibi geleneksel kristalizasyon yöntemleri ile kolayca sentezlenebilirler. HOF'lar da MOF'lar ile benzer olarak ayarlanabilir gözenek boyutu ve gözenek şekline sahiptirler. MOF'lara kıyasla daha düşük toksisite sergilerler. Bu özellikleri sayesinde HOF'lar, gaz depolama ve ayırma, proton iletimi, biyoteknoloji gibi potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.

HOF sentezi için karboksilik asit, piridin, imidazol, amid, imid gibi çok sayıda yapı birimleri kullanılmaktadır [55]. Karboksilik asit, yüksek yönlülüğünden ve öngörülebilirliğinden HOF sentezlerinde, MOF'larda olduğu gibi, en çok kullanılan yapı birimidir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: HOF sentezinde kullanılan karboksilik asit esaslı ligandlardan bazıları.

MOF’larda olduğu gibi HOF’larda da fosfonat bazlı porfirin bileşikleri ligand olarak kullanılmaktadır. Yakın zamanda, 2021 yılında Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, fosfonat bazlı nikel-porfirin (Ni-H₈TPPP) kullanarak (NiH₄TPPP)(Me₂NH₂)₄(DMF)(H₂O)₄ formülüne sahip UPC-H5 kodlu gözenekli bir HOF yapısı sentezlemiştir (Şekil 2.16). Sentezlenen HOF yapısının proton iletkenliğini iki aşamalı konuk solvent değişikliği ile düzenleyerek, konuk solvent düzenlemesinin HOF bazlı malzemelerin proton iletkenliği üzerindeki etkisini göstermişlerdir [56].



Şekil 2.16: UPC-H5 HOF yapısı ve konuk solvent değişimlerinin gösterimi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich, Merck, Alfa Aesar, ABCR, Işık Kimya ticari firmalarından temin edilmiştir. Elde edilen ürünlerin saflaştırılmalarında GEMChem (SiO₂, 200-400 mesh) marka dolgu maddesi kullanılmıştır. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (TLC, Kiesegel 60, F254, Merck) kullanılarak izlenmiş ve oluşan ürünler UV ışığı (254-360 nm) altında görüntülenmiştir. Sentez ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Madde	Üretici Firma	Cas No.
Pirol	ABCR	109-97-7
Hidroklorik Asit (%37)	Merck	7647-01-0
Pd[(PPh ₃) ₄]	ABCR	14221-01-3
Trietilfosfit	Alfa Aesar	122-52-1
Triizopropilfosfit	Alfa Aesar	116-17-6
Fenilfosfonik asit	Sigma-Aldrich	1571-33-1
Propiyonik asit	Merck	79-09-4
Dietilfosfit	Alfa Aesar	762-04-9
Mesitilen (1,3,5-trimetilbenzen)	ABCR	108-67-8
4-bromobenzaldehit	ABCR	1122-91-4
Bromotrimetilsilan	ABCR	2857-97-8
Dötero kloroform (CDCl ₃)	Merck	865-49-6
Dötero dimetilsülfoksit (DMSO-d ₆)	Merck	67-68-5
Kloroform	Sigma-Aldrich	67-66-3
Asetonitril	Sigma-Aldrich	75-05-8

Tablo 3.1: Devam.

Metilalkol	Merck	67-56-1
Teknik Diklormetan	Işık Kimya	75-09-2
Teknik Etil Alkol	Işık Kimya	64-17-5
Teknik Etil Asetat	Işık Kimya	141-78-6
Teknik Aseton	Işık Kimya	67-64-1
Teknik Hekzan	Işık Kimya	110-54-3
Potasyum Hidroksit	Sigma-Aldrich	1310-58-3
Sodyum Hidroksit	Sigma-Aldrich	1310-73-2
Sodyum Sülfat (susuz)	Merck	7757-82-6
Magnezyum Sülfat (susuz)	Merck	7487-88-9
Silikajel	Merck	7631-86-9
Dimetilformamit	Sigma-Aldrich	68-12-2
NiCl ₂	Sigma-Aldrich	7718-54-9
NiBr ₂	Sigma-Aldrich	326822-02-0
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Sigma-Aldrich	10031-43-3
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	7758-99-8
CuCl ₂	Sigma-Aldrich	7447-39-4
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	10026-22-9
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	ABCR	6147-53-1
CoCl ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	7791-13-1

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar ve Metotlar

Sentez ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.

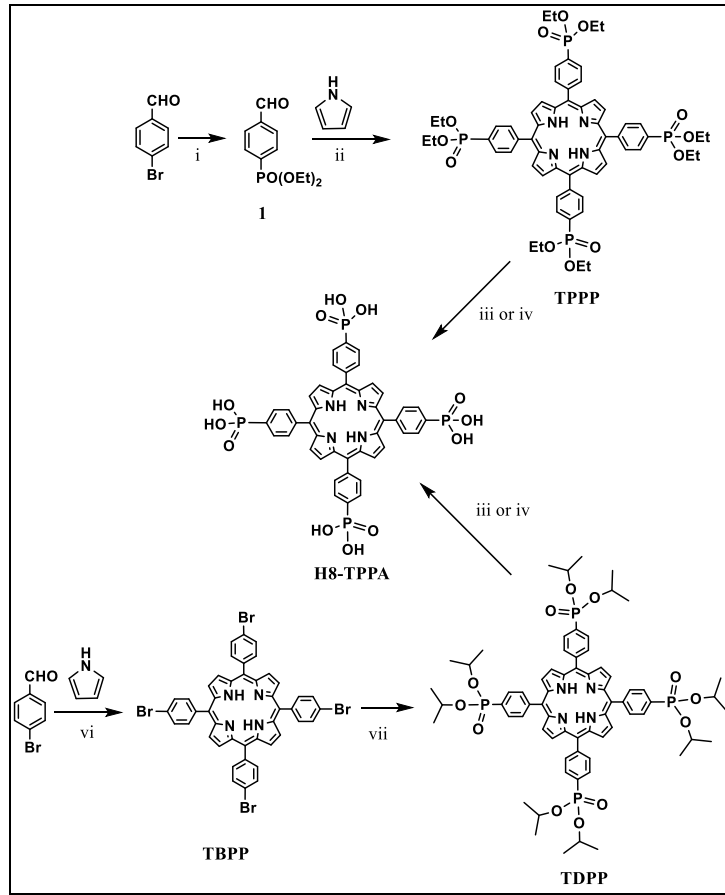
Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph Value	GTÜ
Hassas Terazı	Mettler Toledo	GTÜ
Hidrotermal Reaktör	Parr	GTÜ

Tablo 3.2: Devam.

Manyetik Karıştırıcı	Velp Arex	GTÜ
Ultrasonik Banyo	Bandelin	GTÜ
Etüv	Binder ED56	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TG/DTA	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	GTÜ
FT-IR Spektrometresi	Perkin Elmer 100	GTÜ
Tek Kristal X-ışını Difraktometresi	Bruker APEXII Quazar	GTÜ
Tek Kristal X-ışını Difraktometresi	Agilent SuperNova	Berlin Teknik Üni.
NMR Spektrometresi (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR)	Varian Inova / Bruker 500 MHz NMR	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
UV Spektrofotometre	Shimadzu 2101 UV	GTÜ
Floresans Spektrofotometre	Varian Eclipse / Horiba	GTÜ

3.3. Başlangıç Maddelerinin ve Porfirin Ligandının Sentezi

MOF yapılarının sentezinde kullanılan tetrafosfonik asitli porfirin ($\text{H}_8\text{-TPPA}$) ligandının sentezinde (Şekil 3.1) dietil 4-formilfenilfosfonat (1) başlangıç bileşiğinin yüksek verimlerde sentezlenmesi gerektiğinden farklı katalizörler ve farklı alkilfosfitler varlığında gerçekleştirilen reaksiyon verimleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Gerçekleştirilen tüm reaksiyonlara göre en iyi verimler $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_4]$ katalizörlüğünde elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilerek izole edilen tüm başlangıç bileşiklerinin yapıları MALDI-TOF kütle, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopik çalışmalarından elde edilen verilerle aydınlatılmıştır.

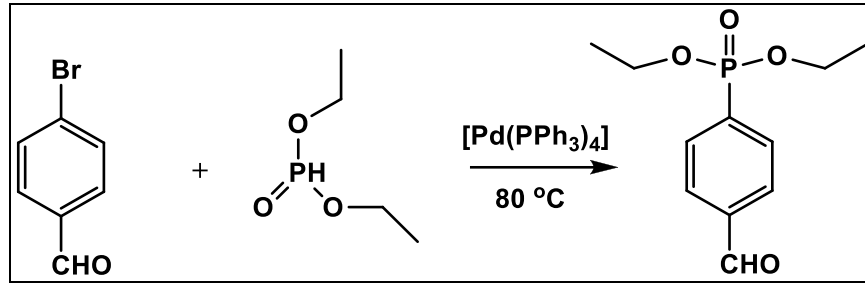


Şekil 3.1: Porfirin ligandının genel sentez metodu.

Tablo 3.3: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğinin sentezi için optimizasyon çalışmaları.

Başlangıç Maddesi	Katalizör	Solvent	Süre	Alkil fosfit	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
4-bromo benzaldehit	NiCl ₂	1,3,5-trimetilbenzen (Mesitilen)	2 gün	TEP	170-180	%54
4-bromo benzaldehit	NiBr ₂	1,3,5-trimetilbenzen (Mesitilen)	2 gün	TEP	170-180	%22,5
4-bromo benzaldehit	Pd[(PPh ₃) ₄]	Trietilamin Toluen	1 gün	DEP	80	%78

3.3.1. Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 3.2: Dietil 4-formilfenilfosfonat bileşiğinin sentezi.

Argon atmosferi altında iki boyunlu reaksiyon balonuna susuz tolüen (20 mL) ve susuz trietilamin (20 mL) içerisine 4-bromobenzaldehit (2 g, 10.81 mmol), DEP (1.79 g, 12.97 mmol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (0.62 g, 0.54 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 1 gün boyunca 80 °C’de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına 100 ml DCM ilave edildi ve 3 kere 50 ml su ile yıkandı. Organik faz susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu, filtre kâğıdı ile süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (DCM) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından n-hekzan:etilasetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla silikajel dolgulu kolonda dietil 4-formilfenilfosfonat bileşiği %78 verimle elde edildi.

$C_{11}H_{15}O_4P$, Mw: 242.2082 g/mol.

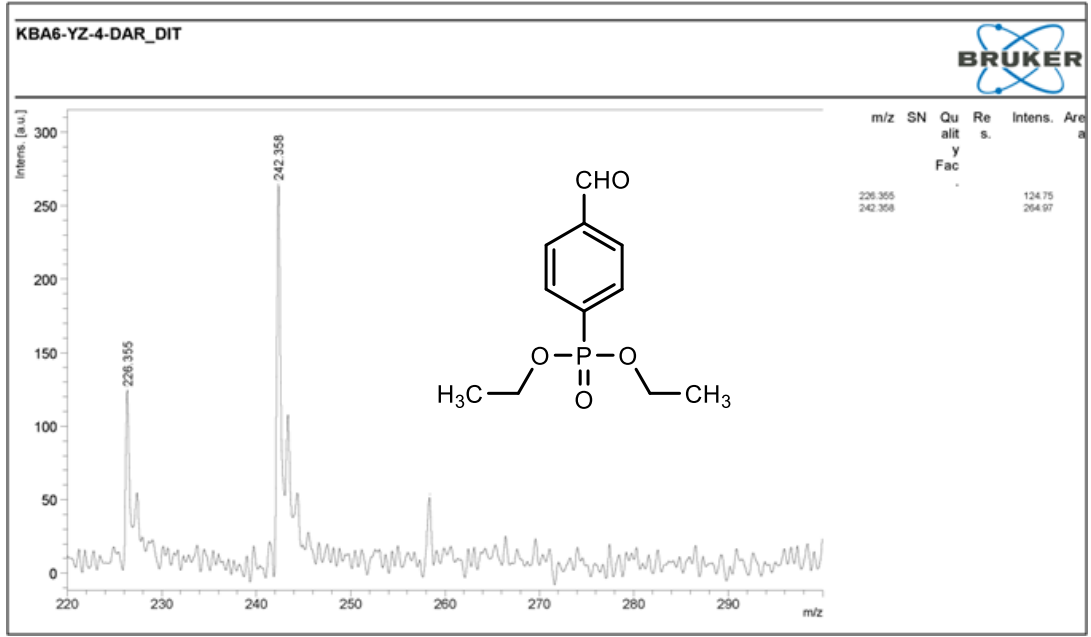
$R_f = 0.23$ (n-Hekzan:Etilasetat; 2:1) [UV, 254 nm]. Sarı yağsı.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) (Şekil 3.4) $\delta = 10.05$ (1H, s, -CHO), 7.95 (4H, m, Ph-CH), 4.12 (4H, m, $POCH_2CH_3$), 1.30 (6H, t, $J = 7.1$ Hz, $POCH_2CH_3$) ppm.

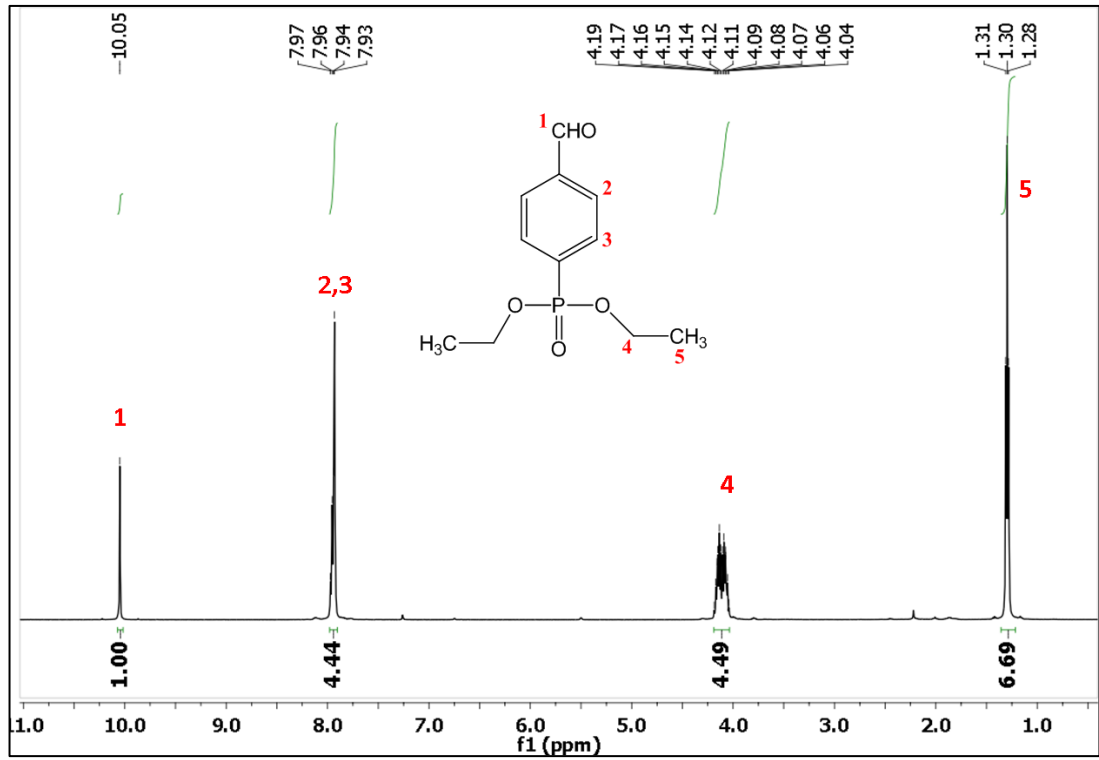
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) (Şekil 3.6) $\delta = 191.70$ (CHO), 138.79 (s, C-2), 134.92 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 185.30$ Hz, C-5), 132.43 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 10.6$ Hz, C-4), 129.42 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 15.7$ Hz, C-3), 62.40 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 6.6$ Hz, C-6), 16.40 (d, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 7.1$ Hz, C-7) ppm.

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 202.45 MHz) (Şekil 3.7) $\delta = 16.33$ [-PO(OEt₂)] ppm.

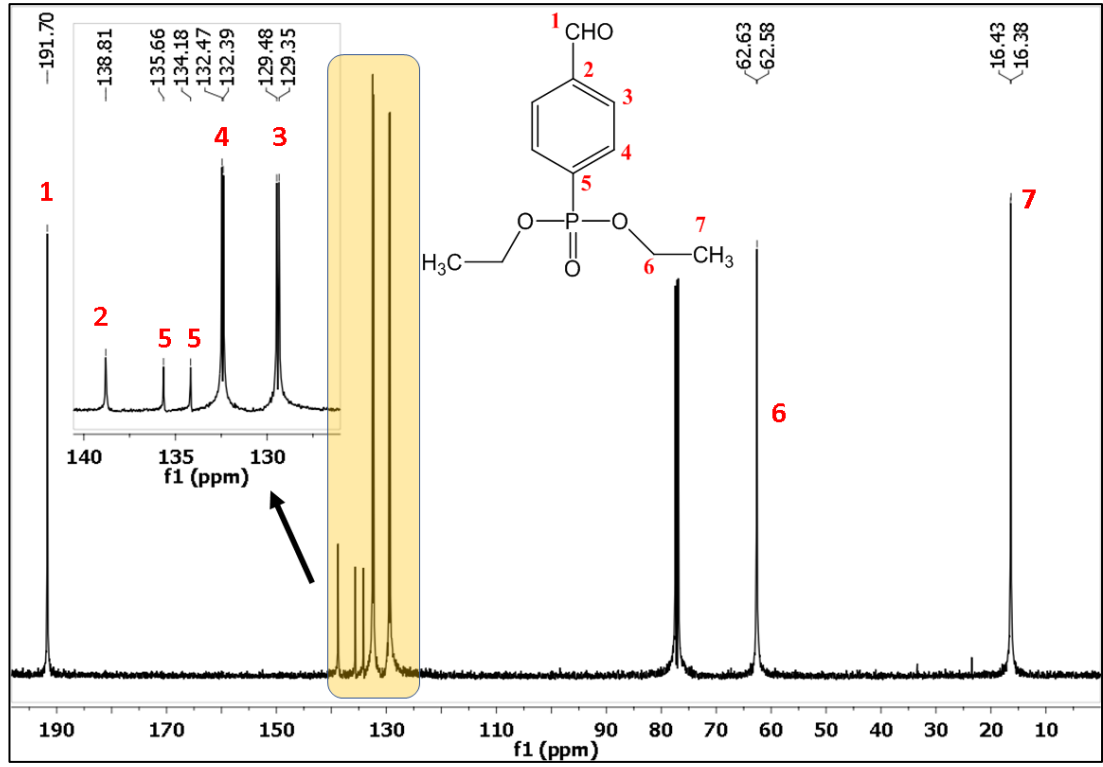
MALDI-MS (Şekil 3.3) Bulunan $[M]^+ = 242.358$ m/z; Teorik ($C_{11}H_{15}O_4P$) = 242,07 m/z.



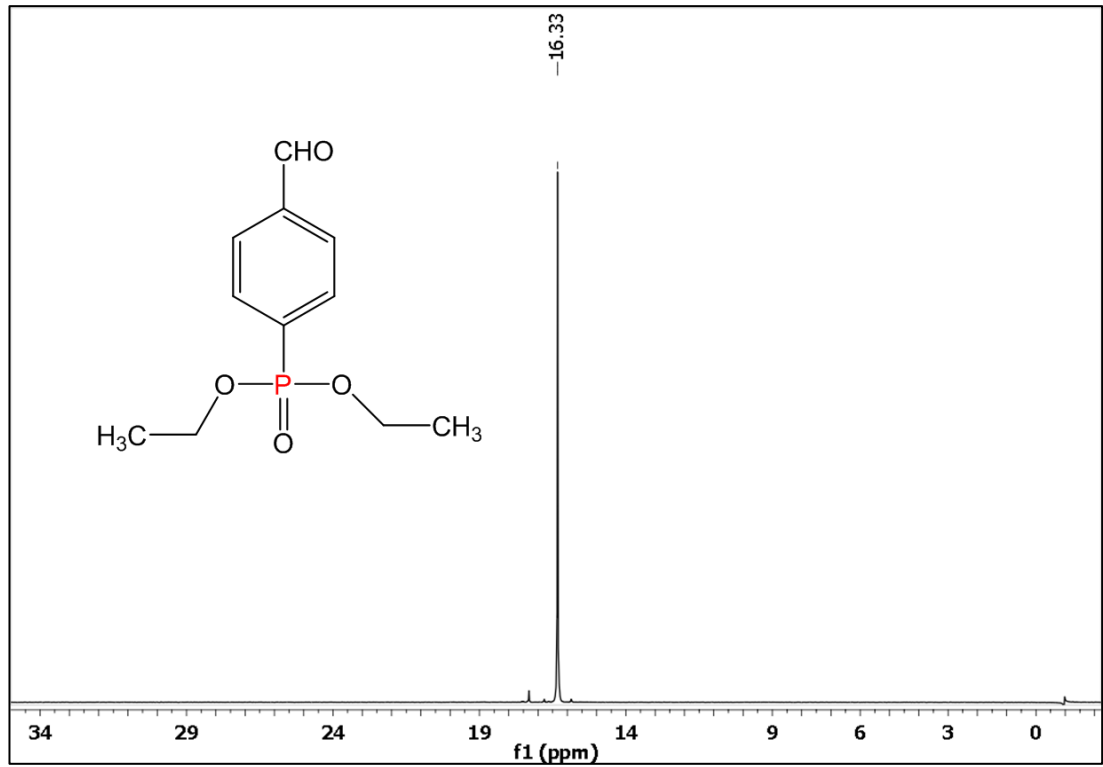
Şekil 3.3: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.



Şekil 3.4: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.

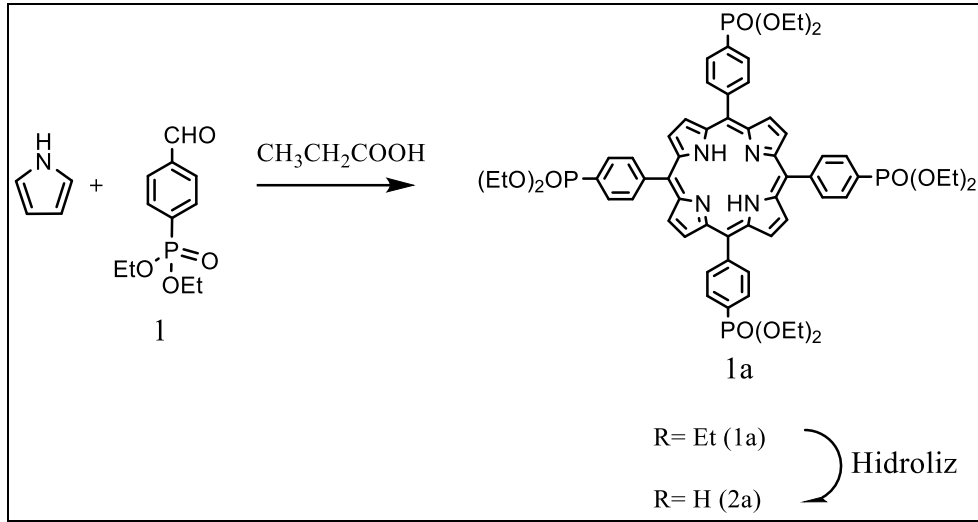


Şekil 3.5: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.6: Dietil 4-formilfenilfosfonat (1) bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.

3.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 3.7: 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester bileşiğinin sentezi.

Argon atmosferi altında iki boyunlu reaksiyon balonuna dietil 4-formilfenilfosfonat (1 g, 4.13 mmol) ve propiyonik asit (30 mL) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 120 °C'ye çıkarılarak öncelikle aldehit bileşiğinin çözülmesi sağlandı. Bu sıcaklıkta septum yardımıyla pirol (0.28 g, 4.13 mmol) ilave edildi. Pirol ilavesiyle reaksiyon karışımı önce kahverengiye daha sonra mor renge döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon 6 saat süreyle ışıktan korunarak karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımındaki propiyonik asit vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Karışıma 100 mL DCM ilave edildi ve 150 mL su ile yıkandı. Organik faz susuz MgSO_4 ile kurutuldu, filtre kâğıdı ile süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (DCM) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından diklorometan:metil alkol (96:4) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla silikajel dolgulu kolonda 5,10,15,20- tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiği %32 verimle elde edildi.

$\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$, Mw: 1159.08 g/mol. $R_f = 0.12$ (diklorometan:metilalkol; 96:4). Mor toz görünümünde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) $\delta = 8.83$ (8H, s, $-\beta\text{-H1}$), 8.32-8.34 (8H, m, oPh-H2), 8.21-8.25 (8H, m, mPh-H3), 4.35-4.44 (16H, m, OCH_2CH_3), 1.53 (24H, t, $J = 7.1\text{Hz}$, POCH_2CH_3) ppm (Şekil 3.8).

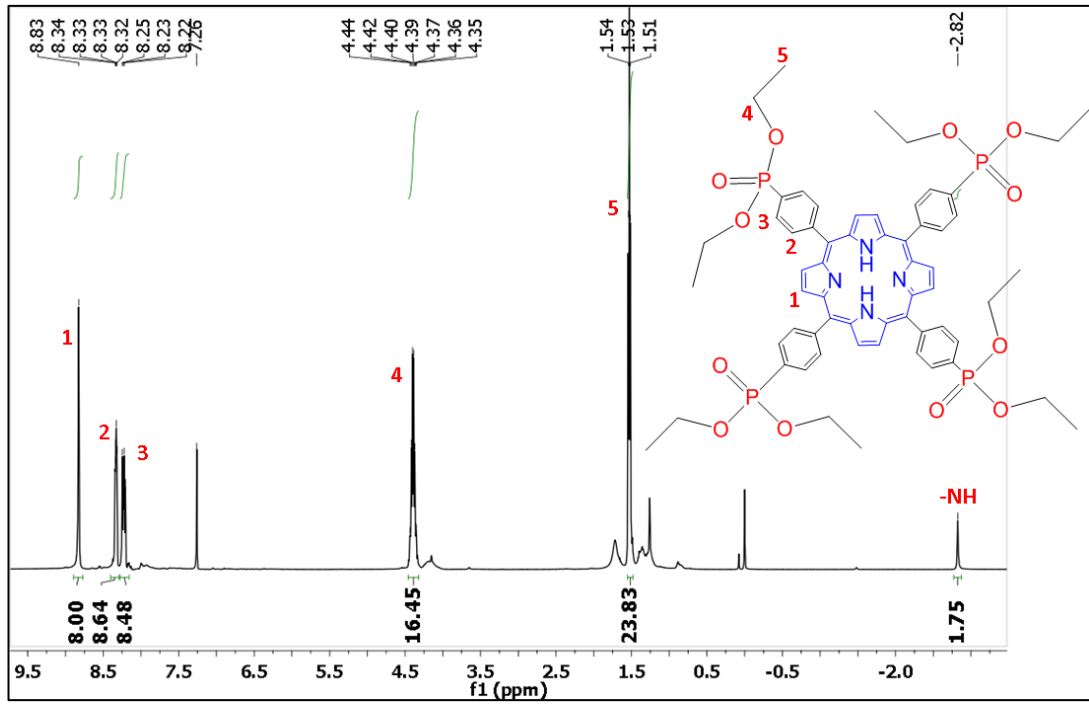
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 146.12, 134.66 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.8$ Hz), 130.25 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.6$ Hz), 129.11, 127.60, 119.45, 62.70 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.6$ Hz), 16.72 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7.0$ Hz) (Şekil 3.9).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202.45 MHz) δ = 18.77 (-PO(OEt) $_2$) ppm (Şekil 3.10).

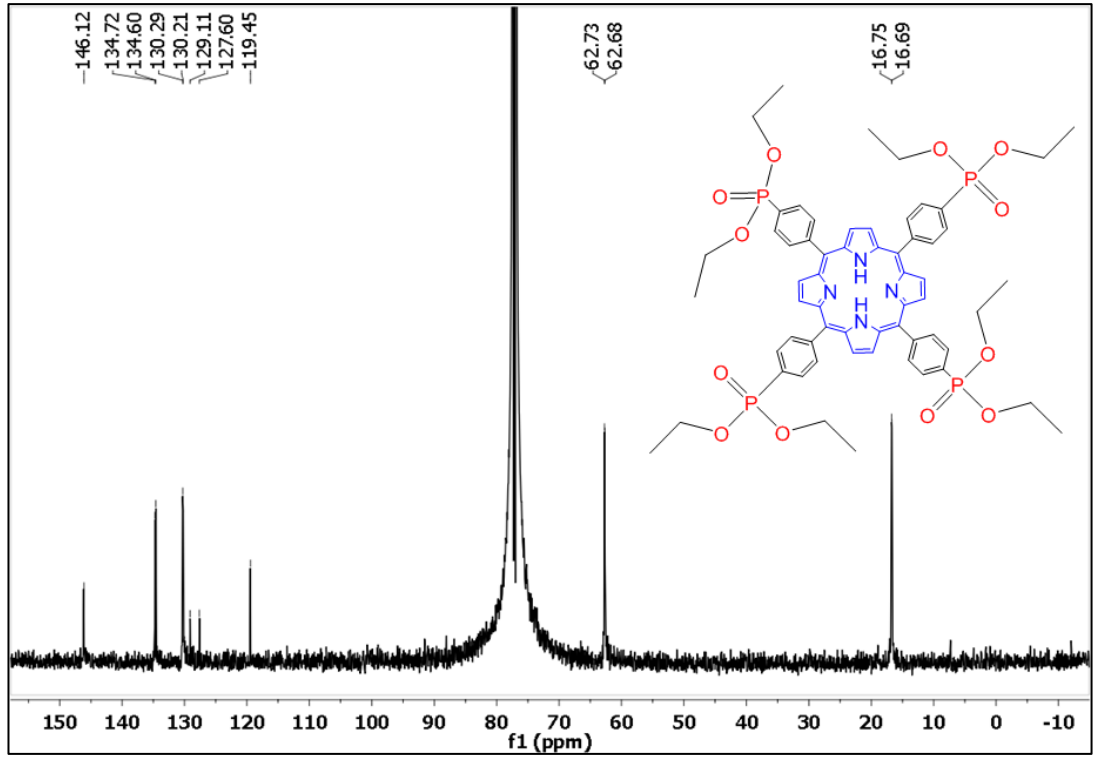
MALDI-MS Bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1159.061$ m/z; Teorik ($\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$) = 1158,36 m/z.

UV-Vis (CHCl_3 , λ ; nm): 420, 551, 550, 590.

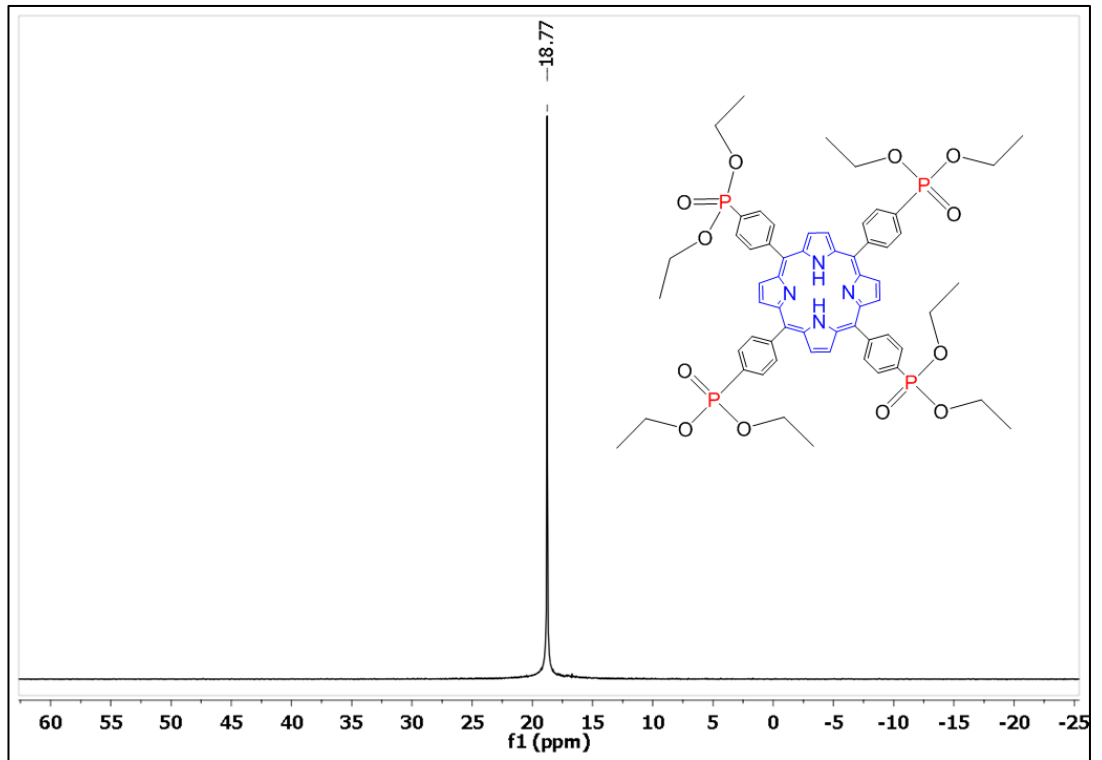
Floresans (CHCl_3 , λ_{em} ; nm): 650, 715 (λ_{ek} ; 420 nm)



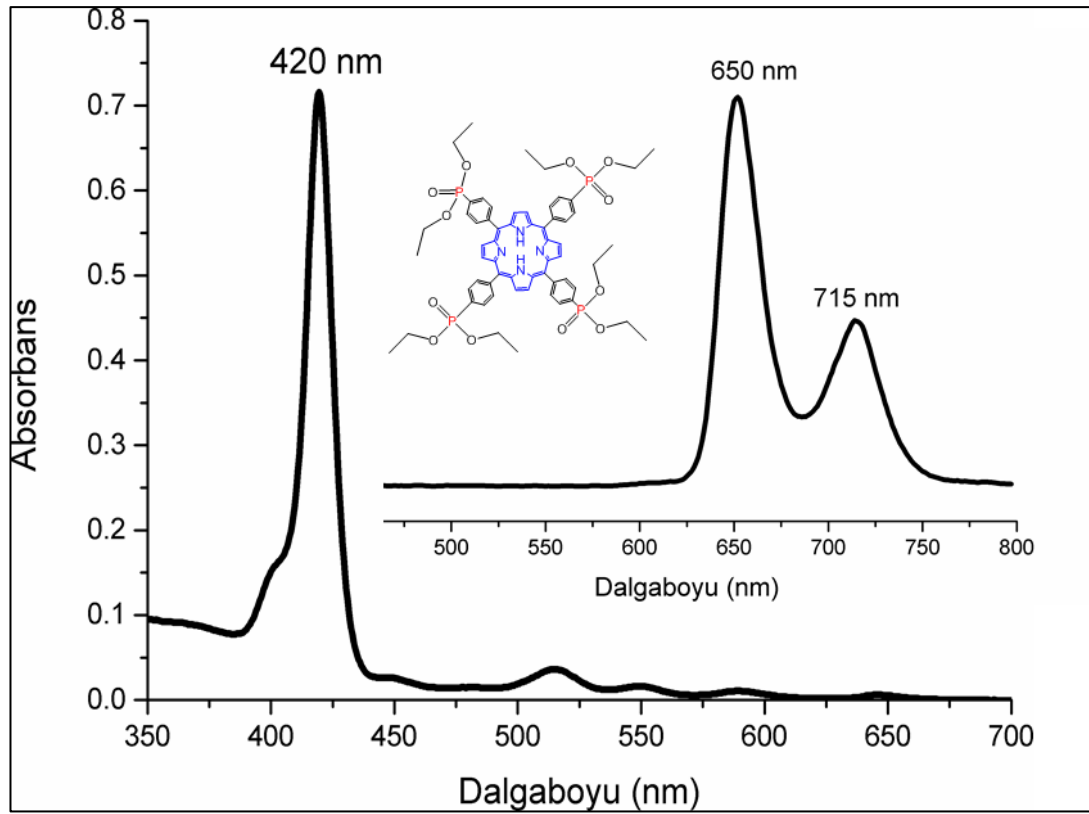
Şekil 3.8: 5,10,15,20-Tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.9: 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

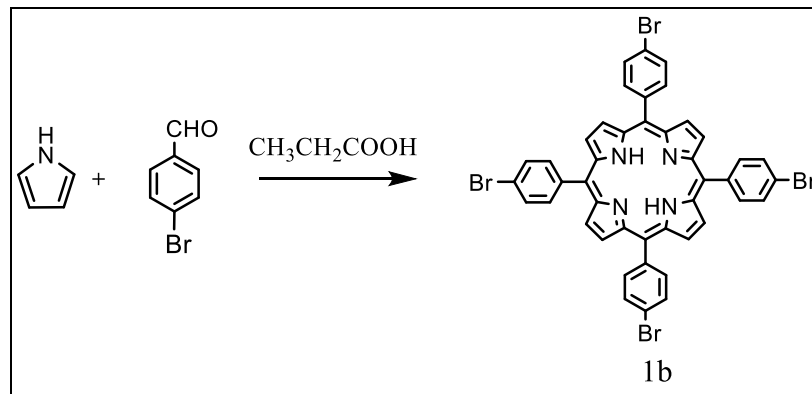


Şekil 3.10: 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.11: 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (1a) bileşiğinin kloroform çözücüsünde alınmış UV-Vis ve emisyon spektrumu.

3.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu



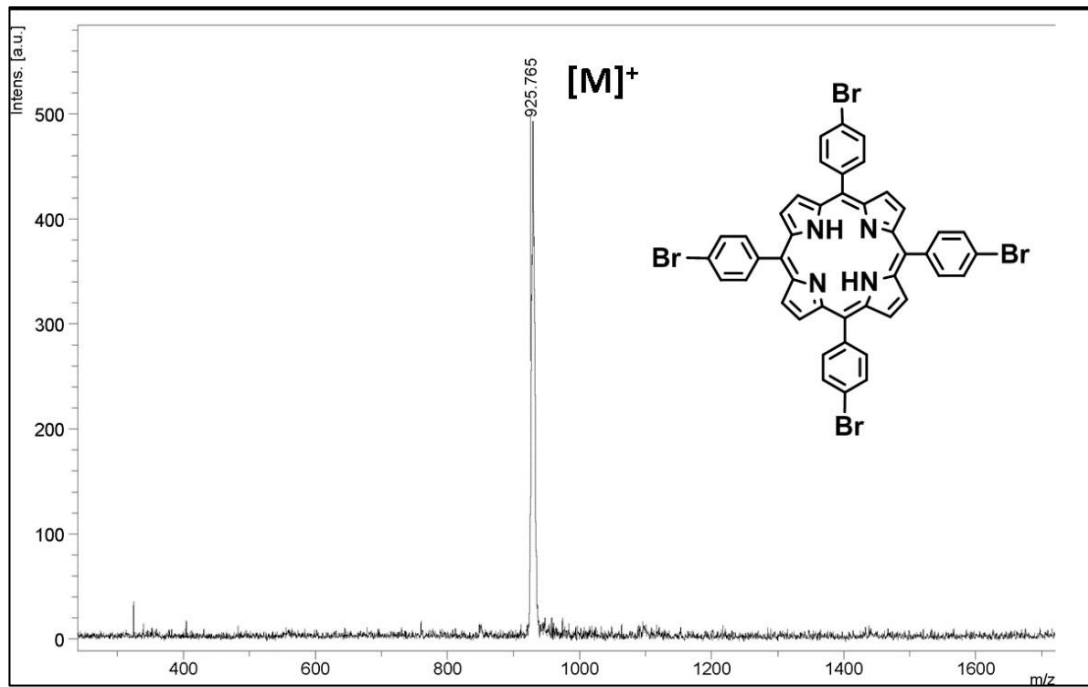
Şekil 3.12: 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğinin sentezi.

Argon atmosferi altında iki boyunlu reaksiyon balonuna 4-bromobenzaldehit (18.5 g, 100 mmol), pirol (7.2 mL, 103.8 mmol) ve propiyonik asit (200 ml) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 120 °C'ye çıkarıldı ve 5 saat süreyle ışıktan korunarak karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu ve G4 filtre ile süzüldü.

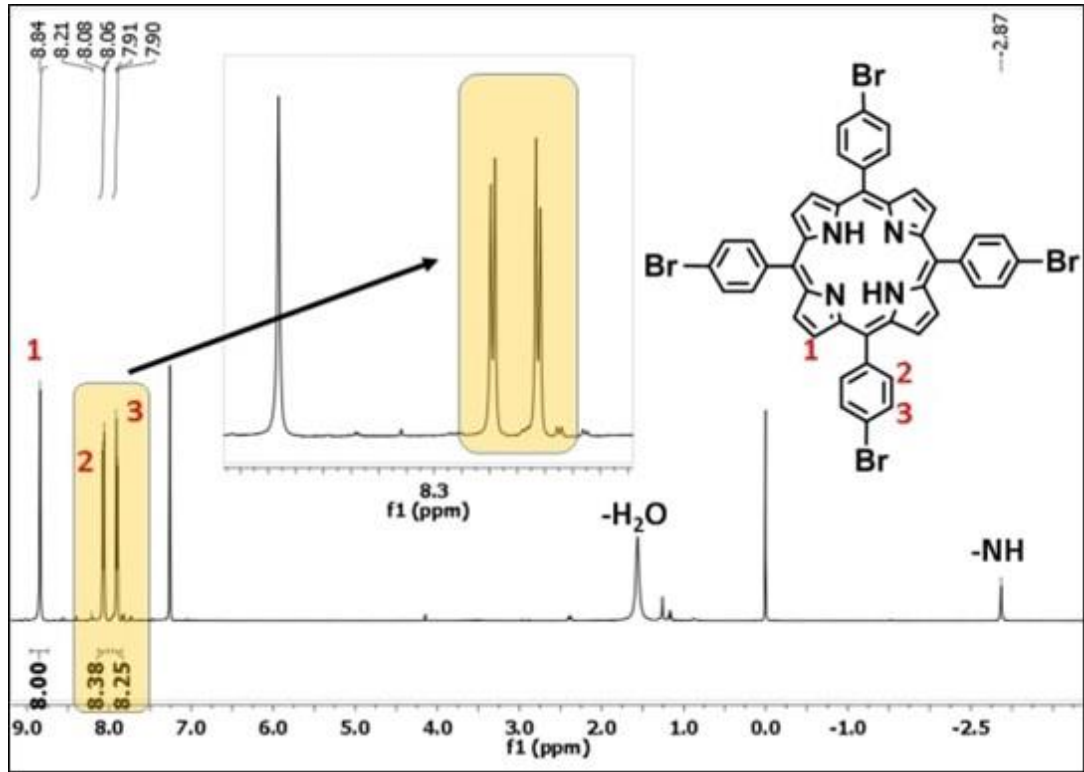
Reaksiyon sonucu oluşan çökelekler mor renge dönene kadar önce temiz MeOH daha sonra su ile yıkama işlemine tabi tutuldu. Ürün etüvde 60°C’de kurutuldu. Mor renkli 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirin bileşiği %24 (5.6 g) verimle elde edildi. Spektroskopik veriler literatür ile uyumludur [50].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 8.84 (8H, s, $-\beta\text{-H-1}$), 8.07 (8H, d, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, H2), 7.90 (8H, d, $J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, H3); -2.87 (s, 2H, -NH) ppm (Şekil 3.14).

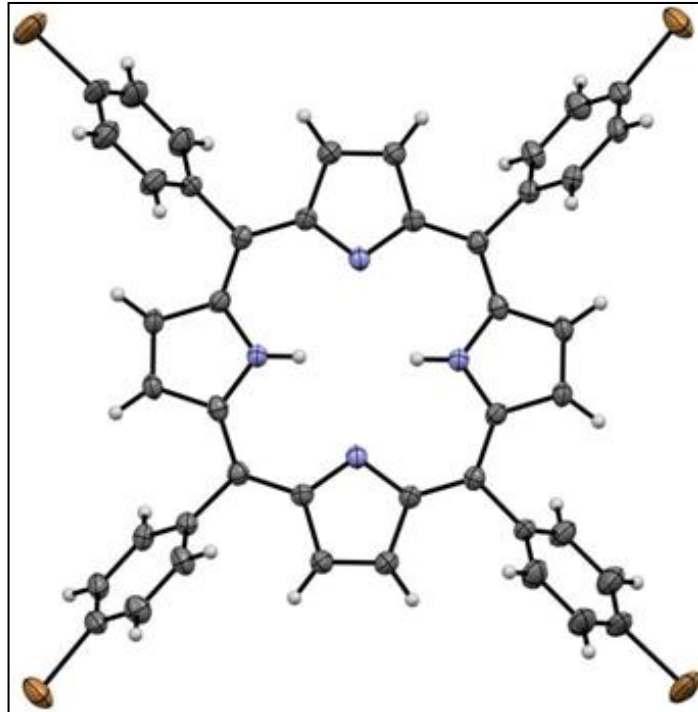
MALDI-MS Bulunan $[\text{M}]^+ = 925.77$ m/z; Teorik ($\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{N}_4$) = 925.89 m/z (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu.



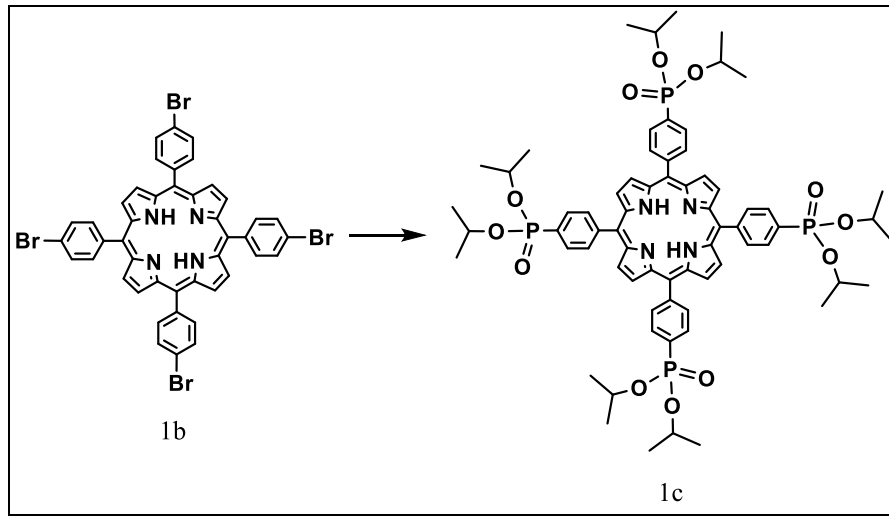
Şekil 3.14: 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.15: 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromofenil)porfirin (1b) bileşiğine ait tek kristal X-ışını kırınım yapısı.

1b bileşiği için kristal verileri: $C_{44}H_{26}Br_4N_4$ ($M = 930.33$ g/mol): monoklinik, uzay grup P21/c (no. 14), $a = 14.368(2)$ Å, $b = 8.5588(13)$ Å, $c = 15.998(3)$ Å, $\beta = 96.150(12)^\circ$, $V = 1956.0(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 296.15$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.151$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.580$ g/cm³, 10012 ölçülen yansıma sayısı ($6.124^\circ \leq 2\Theta \leq 50.054^\circ$), 3439 eşsiz yansıma sayısı ($R_{\text{int}} = 0.0600$, $R_{\text{sigma}} = 0.0812$). Nihai R_1 faktörü = 0.0555 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 faktörü = 0.1320 (bütün data).

3.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 3.16: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğinin sentezi.

Geleneksel Pd-katalizli Michaelis–Arbuzov reaksiyonu şartları altında kum banyosunda (Şekil 3.16), argon atmosferi ortamında iki boyunlu reaksiyon balonuna 5,10,15,20-tetrakis(4-bromofenil)porfirin (3.0 g, 3.23 mmol), triizopropilfosfit (60 ml, 243.18 mmol) ve $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.5 g, 0.43 mmol) ilave edildi ve 6 saat süreyle 100 °C’de karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına tekrar triizopropilfosfit (30 mL, 121.59 mmol) ve $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.5 g, 0.43 mmol) ilave edildi ve sıcaklık kademeli olarak 240 °C’ye çıkarıldı ve 4 gün süreyle argon atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek başlangıç maddesinin (5,10,15,20-tetrakis(4- bromofenil)porfirin) kalmadığı gözlemlendi. Triizopropilfosfit reaktifinin fazlası döner buharlaştırıcı yardımıyla kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

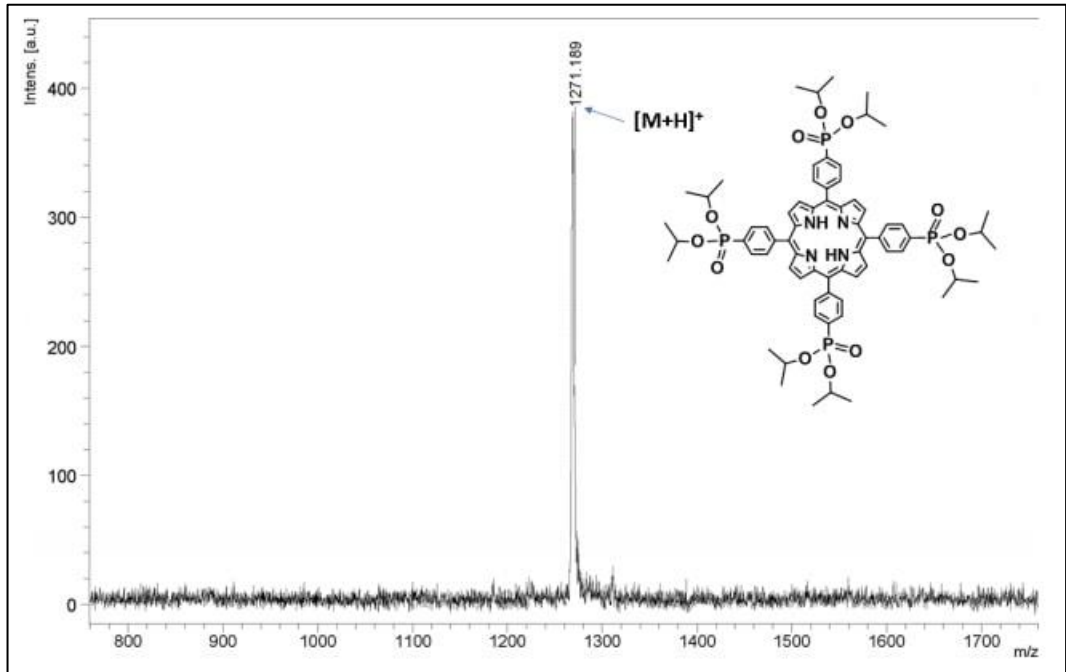
Kalan reaksiyon karışımı DCM/MeOH (100:3)'ün yürütücü faz olarak kullanılmasıyla silikajel dolgulu kolonda saflaştırıldı. Etüvde kurutulan mor renkli ürün %43 verimle (1.75 g) sentezlendi.

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 8.82 (8H, s, $-\beta\text{-H1}$), 8.30-8.33 (8H, m, o-Ph-H2), 8.20-8.25 (8H, m, m-Ph-H3), 4.94-5.02 (8H, m, OCH), 1.51 (48H, dd, $J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$), -2.80 (s, 2H, -NH) ppm (Şekil 3.18).

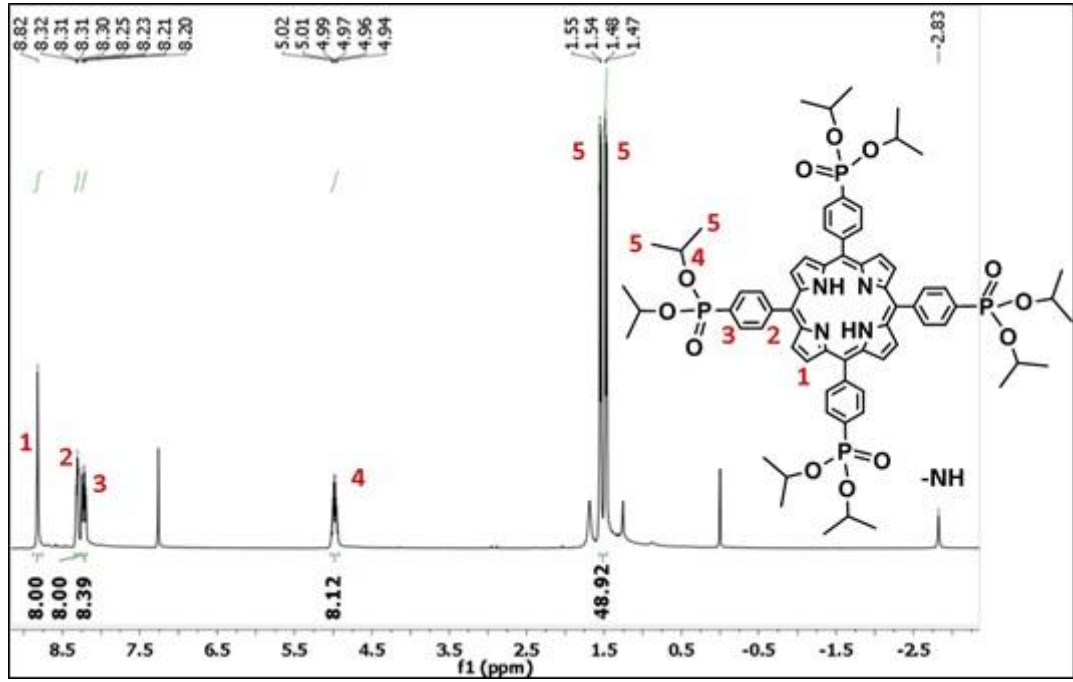
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ = 145.80, 134.54 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15.3$ Hz), 130.84, 130.21 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.1$ Hz), 128.95, 119.53, 71.33 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.8$ Hz), 24.33 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.9$ and 4.4 Hz) (Şekil 3.19).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 202.45 MHz) δ = 16.55 ($-\text{POC}(\text{CH}_3)_2$) ppm (Şekil 3.20).

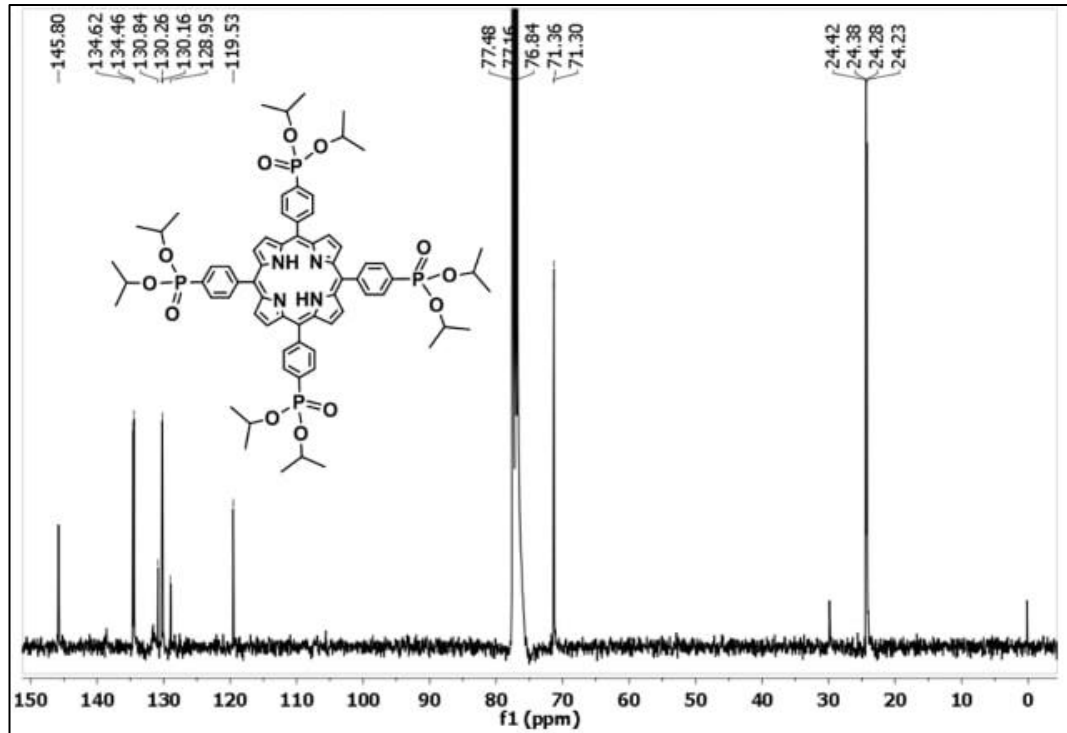
MS (MALDI-TOF) Bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1271.189; Teorik ($\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$) = 1270.49 m/z (Şekil 3.17).



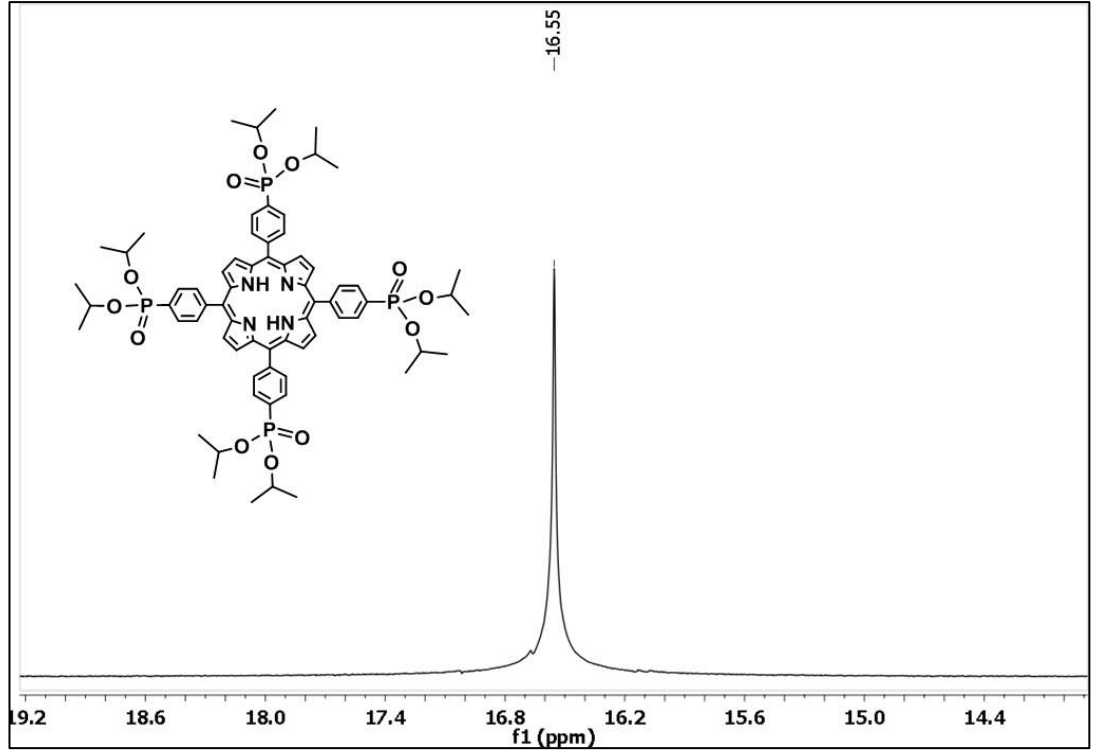
Şekil 3.17: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğine ait MALDI-MS spektrumu.



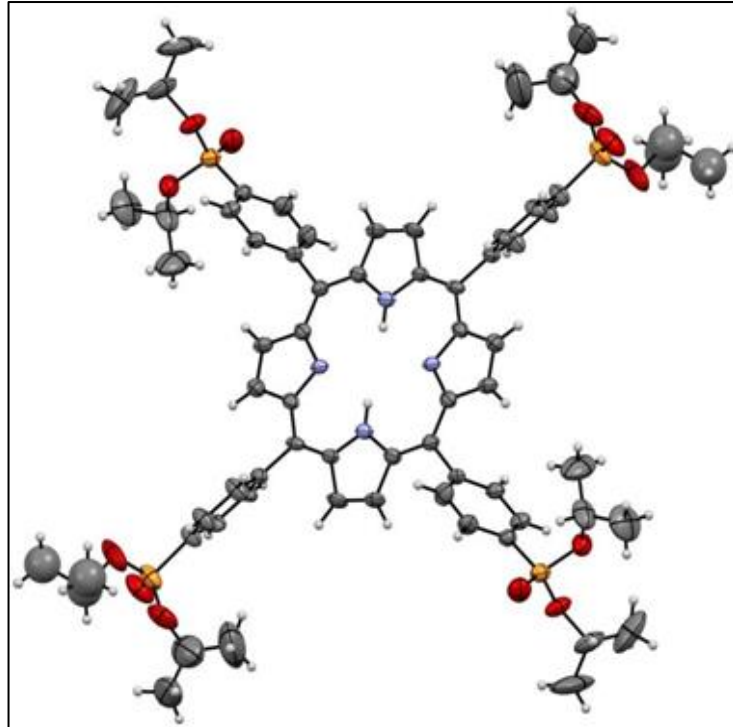
Şekil 3.18: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.19: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu.



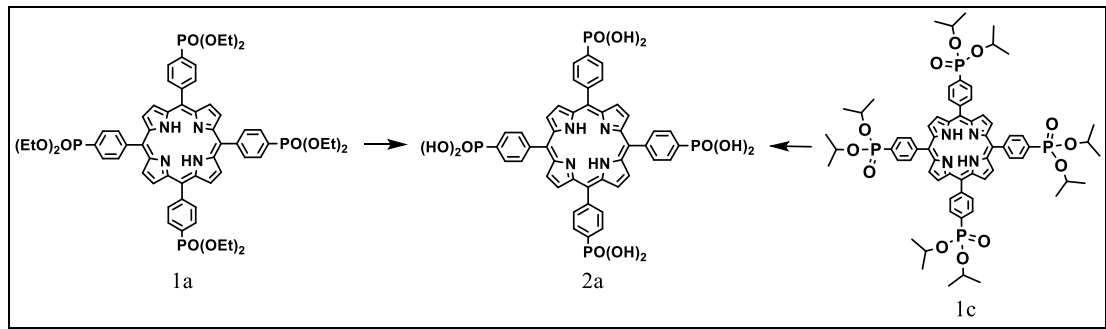
Şekil 3.20: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.21: 5,10,15,20-Tetrakis[*p*-(dizopropoksifosforil)fenil]porfirin (1c) bileşiğine ait tek kristal X-ışını kırınım yapısı.

1c için kristal verileri: $C_{68}H_{82}N_4O_{12}P_4$ ($M = 1271.25$ g/mol): monoklinik, uzay grup $P2_1/n$ (no. 14), $a = 8.090(2)$ Å, $b = 30.815(4)$ Å, $c = 14.6951(19)$ Å, $\beta = 100.275(11)^\circ$, $V = 3604.6(11)$ Å³, $Z = 2$, $T = 299.15$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.163$ mm⁻¹, $D_{\text{calc}} = 1.171$ g/cm³, 19571 ölçülen yansıma sayısı ($5.998^\circ \leq 2\theta \leq 49.994^\circ$), 6317 eşsiz yansıma sayısı ($R_{\text{int}} = 0.1680$, $R_{\text{sigma}} = 0.1834$). Final R_1 faktörü = 0.0989 ($I > 2\sigma(I)$) ve wR_2 faktörü = 0.2920 (bütün data).

3.3.5. 5,10,15,20-Tetrakis[p-fenilfosfonik asit]porfirin (H_8 -TPPA) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 3.22: H_8 -TPPA (2a) bileşiğinin sentezi.

Tek boyunlu reaksiyon balonuna 5,10,15,20-tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (0.1 g, 0.086 mmol) veya 5,10,15,20-tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil] porfirin (0.1g, 0.079 mmol) ve üzerine 6 M HCl (50 mL) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 110 °C ye çıkarıldı ve asit ilavesinden sonra renk yeşile döndü. Reaksiyon 72 saat süreyle ışıktan korunarak geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı ³¹P ve ¹H NMR ile izlendi. -P(OEt)₂ veya -P(OPrⁱ)₂ kısmındaki piklerin kaybolmasıyla tamamen asitli grubun oluştuğu belirlendi. Daha sonra HCl çözeltisi kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışım sırasıyla, diklormetan, kloroform, n-hekzan, etilasetat ve aseton ile yıkandı, etüvde kurutuldu. Yeşil renkli ürün %95 verimle H_8 -TPPA porfirin bileşiği elde edildi.

Alternatif metot: Tek boyunlu reaksiyon balonuna mutlak asetonitril (50 mL) içerisinde 5,10,15,20-tetrakis(p-fenilfosfonato)porfirin oktaetilester (0.1 g, 0.086 mmol) veya 5,10,15,20-tetrakis[p-(dizopropoksifosforil)fenil] porfirin (0.1g, 0.079 mmol) ve bromotrimetilsilan reaktifi (1.32 g, 8.6 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı mor renkten yeşil renge döndü.

Reaksiyon sıcaklığı 70 °C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 7 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı ^{31}P ve ^1H NMR ile izlendi. $-\text{P}(\text{OEt})_2$ veya $-\text{P}(\text{OPr}^i)_2$ kısmındaki piklerin kaybolmasıyla tamamen asitli grubun oluştuğu belirlendi. Daha sonra bromotrimetilsilan fazlası kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan karışım sırasıyla, diklormetan, kloroform, n-hekzan, etilasetat ve aseton ile yıkandı, etüvde kurutuldu. Yeşil renkli ürün H₈-TPPA (2a) %97 verimle elde edildi.

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$, Mw: 934.66 g/mol. Yeşil toz görünümünde.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ = 8.83 (8H, s, $-\beta\text{-H1}$), 8.30-8.33 (8H, m, $o\text{Ph-H2}$), 8.10-8.15 (8H, m, $m\text{Ph-H3}$), 5.07 (s, 8H, POH), -2.9 (2H, s, NH) ppm (Şekil 3.24).

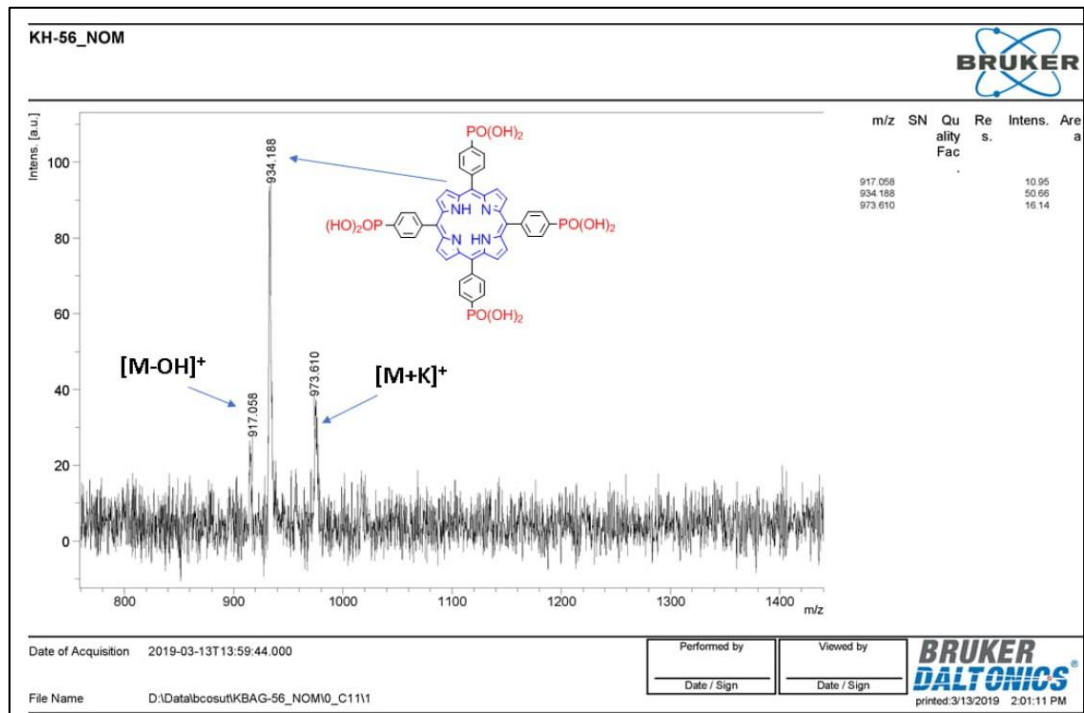
^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ = 143.53, 134.78, 133.98 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14$ Hz), 132.98, 131.49, 129.22 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.7$ Hz), 119.54 (Şekil 3.25).

^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 202.45 MHz) δ = 12.48 ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) ppm (Şekil 3.26).

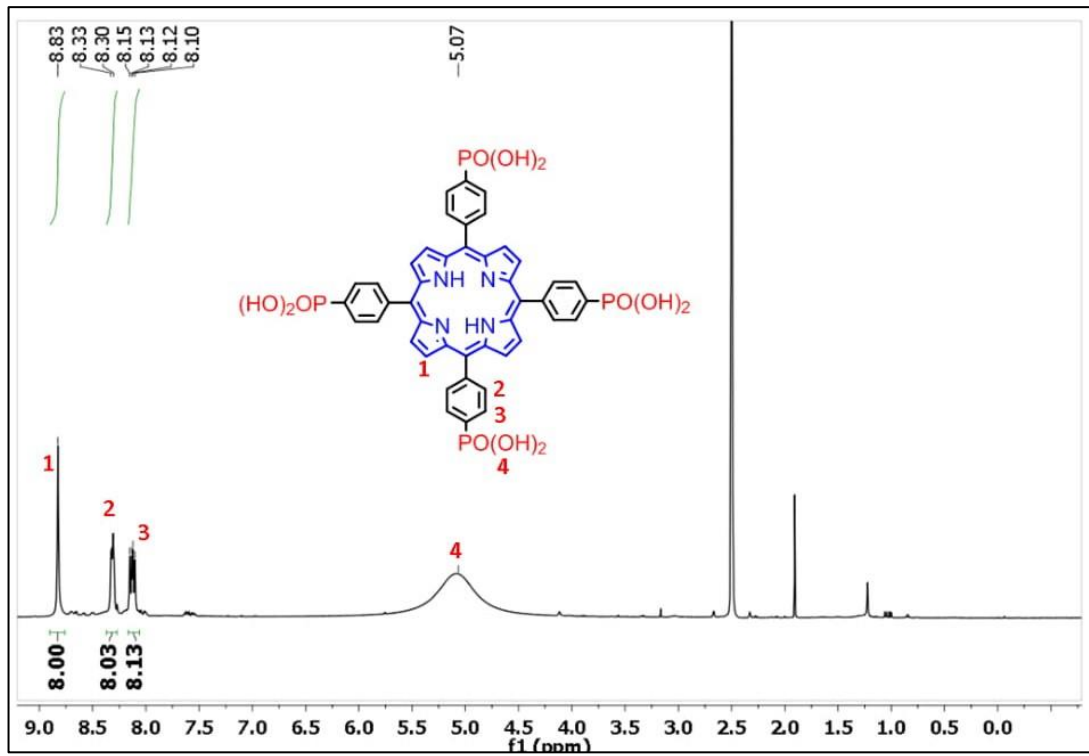
MALDI-MS Bulunan $[\text{M}]^+ = 934.155$ m/z; Teorik ($\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_4$) = 934.11 m/z (Şekil 3.23).

UV-Vis (DMSO, λ ; nm): 420, 551, 550, 590 (Şekil 3.27).

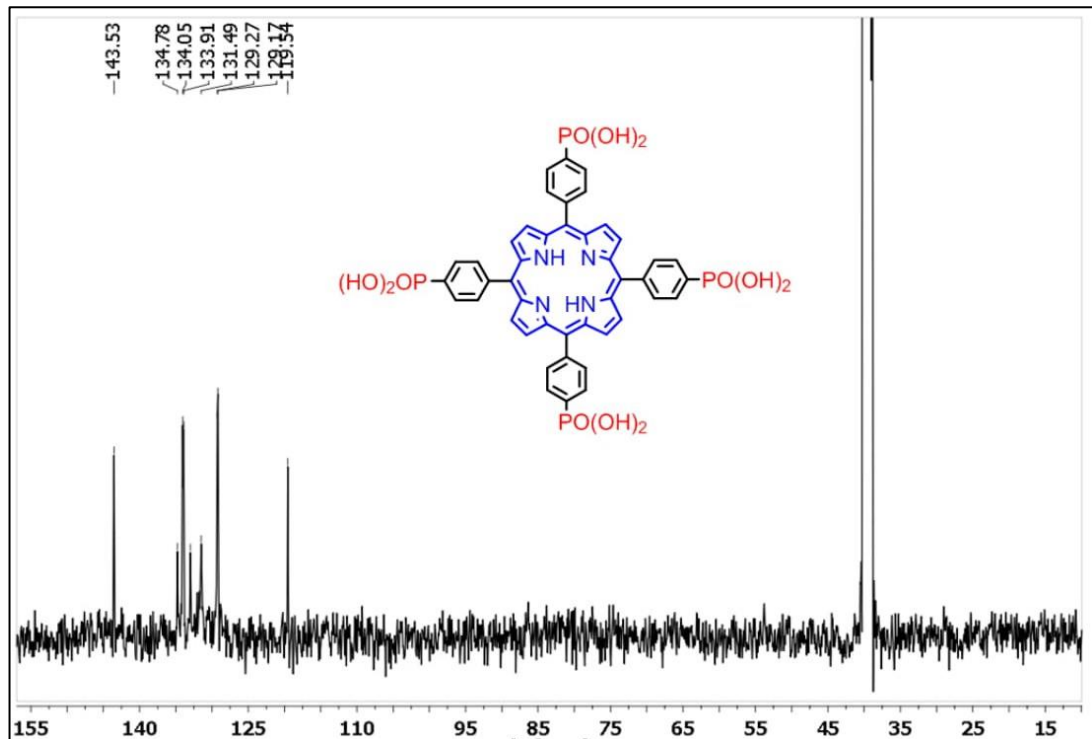
Floresans (DMSO, λ_{em} ; nm): 650, 715 (λ_{ek} ; 420 nm) (Şekil 3.27).



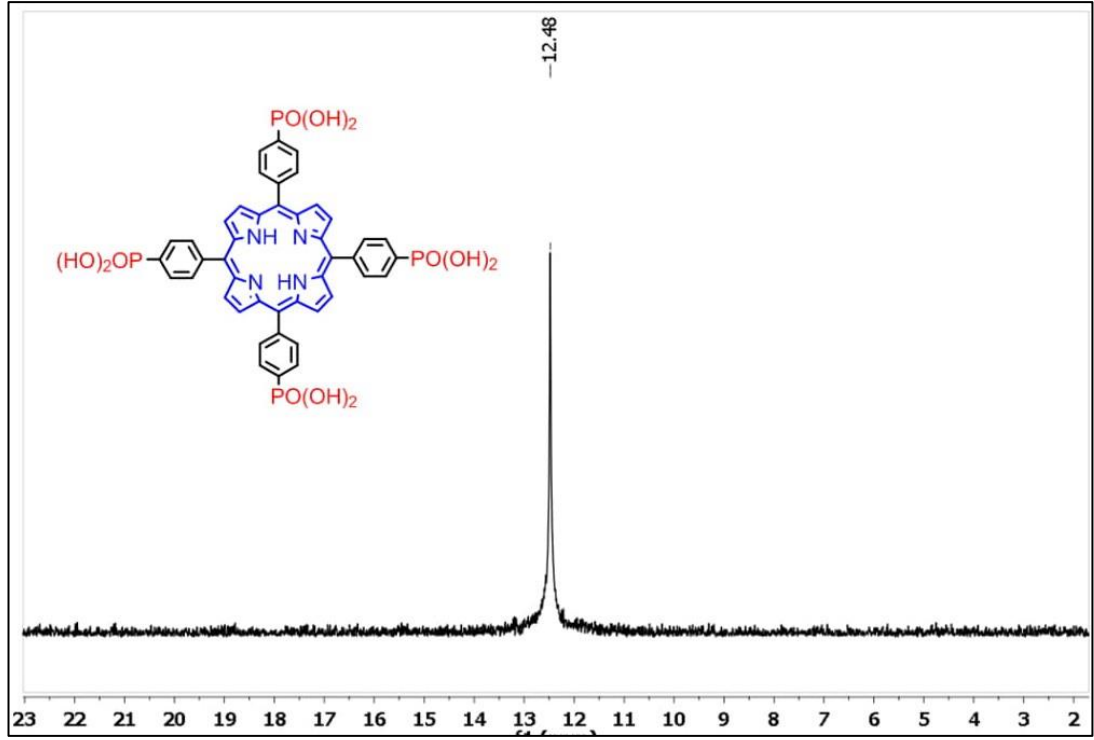
Şekil 3.23: H₈-TPPA bileşiğine ait MALDI-TOF MS spektrumu.



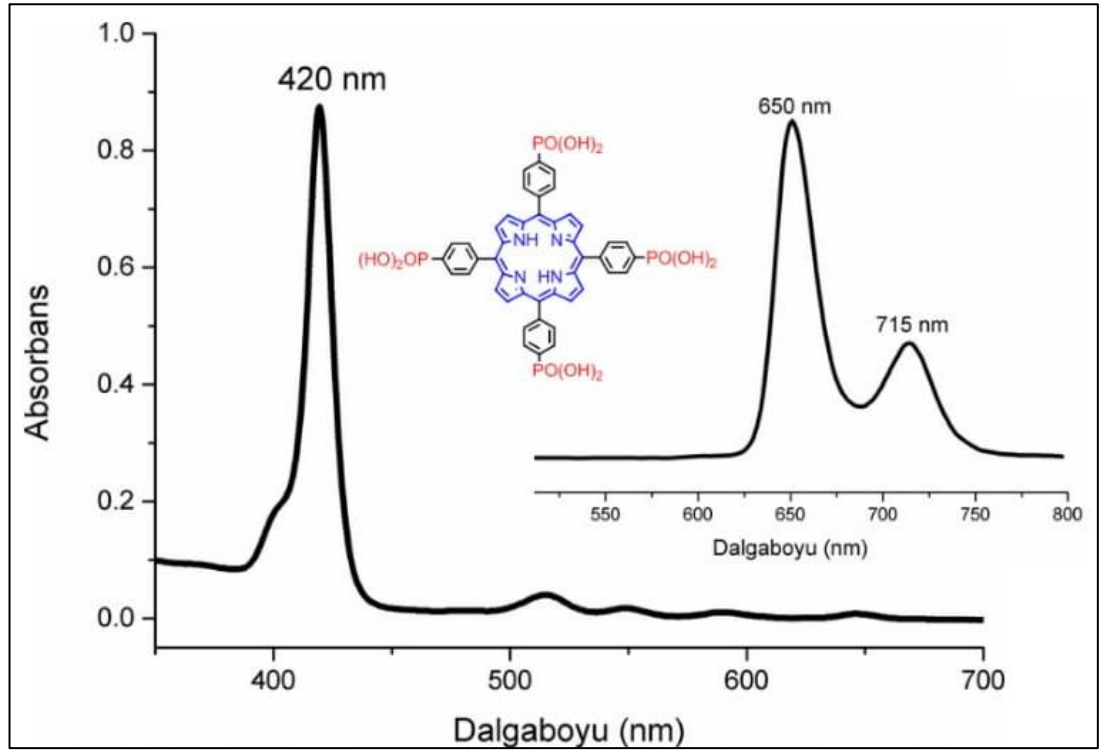
Şekil 3.24: H₈-TPPA bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.25: H₈-TPPA bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu.



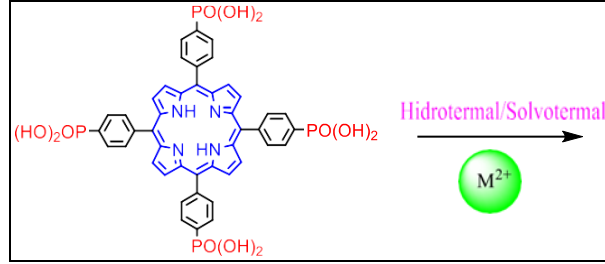
Şekil 3.26: $\text{H}_8\text{-TPPA}$ bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.27: $\text{H}_8\text{-TPPA}$ bileşiğine ait DMSO 'da alınmış UV-Vis ve floresans spektrumu.

3.4. Porfirin Esaslı MOF Yapıların Sentez Çalışmaları ve Tek Kristal X-ışını Karakterizasyonu

3.4.1. H₈-TPPA Porfirin Ligandı ile MOF Denemeleri



Şekil 3.28: Fosfonik asit esaslı ligand.

Tez çalışmaları kapsamında hidrotermal ve solvotermal şartlarda yukarıda (Şekil 3.28) gösterilen tetrafosfonik asit grupları içeren porfirin esaslı H₈-TPPA (2a) ligandı ile MOF denemeleri gerçekleştirilmiştir.

MOF'ların denemeleri öncelikle hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler 23 mL'lik teflon kaplı paslanmaz çelik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi daha önceki çalışmalardan alınan referanslara göre 3 gün olarak belirlenmiştir. MOF yapıların uygun boyutlarda kristallerini elde etmek amacıyla öncelikle ortam sıcaklığı (120°C, 150°C, 180°C ve 200°C) değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Cu(II) ve Co(II) metallerinin tamamlayıcı anyonuda değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda tüm numuneler sırasıyla su, etil alkol ve aseton ile yıkanarak reaksiyona girmeden kalan tuzlar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Mikroskop incelemeleri sonucunda petri kabındaki örneklerde tek kristal olmayan toz görünümünde maddelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Hidrotermal şartlardaki denemeler Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.4: H₈-TPPA ligandının Cu(II) metali ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez koşulları.

No	Ligand	Metal Tuzu	Çözücü	Sıcaklık (°C) / Süre (saat)	Sonuç
1	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (51,94 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
2	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (51,94 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
3	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (51,94 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
4	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (51,94 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı
5	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuSO ₄ .5H ₂ O (53,68 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
6	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuSO ₄ .5H ₂ O (53,68 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
7	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuSO ₄ .5H ₂ O (53,68 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
8	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuSO ₄ .5H ₂ O (53,68 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı
9	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuCl ₂ (28,91 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
10	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuCl ₂ (28,91 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
11	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuCl ₂ (28,91 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
12	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CuCl ₂ (28,91 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı

Tablo 3.5: H₈-TPPA ligandının Co(II) metali ile gerçekleştirilen hidrotermal sentez koşulları.

No	Ligand	Metal Tuzu	Çözücü	Sıcaklık (°C) / Süre (saat)	Sonuç
13	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (62,57 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
14	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (62,57 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
15	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (62,57 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
16	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (62,57 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı
17	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O (53,55 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
18	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O (53,55 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
19	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O (53,55 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
20	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O (53,55 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı
21	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CoCl ₂ .6H ₂ O (51,15 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	120 / 72	Kristal Oluşmadı
22	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CoCl ₂ .6H ₂ O (51,15 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	150 / 72	Kristal Oluşmadı
23	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CoCl ₂ .6H ₂ O (51,15 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	180 / 72	Kristal Oluşmadı
24	H ₈ -TPPA (40 mg, 0,043 mmol)	CoCl ₂ .6H ₂ O (51,15 mg, 0,215 mmol)	H ₂ O (12 mL)	200 / 72	Kristal Oluşmadı

MOF'ların oluşması için gerekli olan kristallenmenin gerçekleşmesi için ortamda modülatör olarak bazı kuvvetli ya da zayıf asitler kullanılmaktadır. Bu amaçla, 1 damla hidroflorik asit (HF) ilavesi ile yaklaşık pH=2'de denemeler gerçekleştirilmiştir.

Tüm numunelerin mikroskop altında incelenmesi sonucunda tek kristal olmayan ve organik çözücülerde çözünmeyen toz görünümünde maddelerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Denemeler Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.6: H₈-TPPA ligandının Cu(II) ve Co(II) metalleri ile modülatör (HF) varlığında gerçekleştirilen denemeler.

No	Ligand	Metal Tuzu	Çözücü/ Modulator /pH	Sıcaklık (°C) Süre/ (saat)	Sonuç
25	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (38,66 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF(1 damla), pH=2	120 / 24	Kristal Oluşmadı
26	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (38,66 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF(1 damla), pH=2	150 / 24	Kristal Oluşmadı
27	4-MTFP (30 mg, 0,032 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (38,66 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	120 / 72	Kristal Oluşmadı
28	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (38,66 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	150 / 72	Kristal Oluşmadı
29	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (46,57 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	120 / 24	Kristal Oluşmadı
30	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (46,57 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	150 / 24	Kristal Oluşmadı
31	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (46,57 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	120 / 72	Kristal Oluşmadı
32	H ₈ -TPPA (30 mg, 0,032 mmol)	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (46,57 mg, 0,16 mmol)	H ₂ O (12 mL) HF (1 damla), pH=2	150 / 72	Kristal Oluşmadı

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi H₈-TPPA porfirin ligandının hidrotermal koşullardaki denemeleri, X-ışını tek kristal ölçümüne uygun olmayan ve toz halde çözünmeyen katı maddelerle sonuçlanmıştır. Tek kristal ölçümüne uygun kristaller elde edebilmek için solvent olarak su dışında kaynama noktaları yüksek dimetilformamit (DMF), dimetilasetamit (DMA), dimetilsülfoksit (DMSO) ile bunların yanısıra kaynama noktaları daha düşük etilalkol (EtOH), metilalkol (MeOH) solventleri kullanılarak solvotermal şartlarda denemeler yapılmıştır.

Solvothermal koşullardaki reaksiyonlar, teflon-astarlı otoklav veya vida kapaklı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Teflon-astarlı otoklavlar 120 dereceden yokseklikteki reaksiyonlarda kullanılırken, vida kapaklı borosilikat bazlı cam şişelerde 120 derece ve altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda kullanılmıştır (Tablo 3.7). Bu reaksiyonlardan elde edilen kristallerin verileri Tablo 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.7: H₈-TPPA ligandı ile gerçekleştirilen solvothermal sentez koşulları.

No	Ligand	Metal Tuzu	zc/Modülatör	Sıcaklık (°C) / Süre (saat)	Son
33	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1 mL) MeOH (1 mL)	80 /72	Kristal Oluşmadı
34	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1,5 mL) MeOH (1 mL)	80 /72	Kristal Oluşmadı
35	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) MeOH (1 mL)	80 /72	Kristal Oluşmadı
36	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2,5 mL) MeOH (1 mL)	80 /72	Kristal Oluşmadı
37	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1 mL) MeOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
38	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1,5 mL) MeOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
39	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) MeOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
40	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2,5 mL) MeOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
41	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1 mL) EtOH (1 mL)	80/72	Kristal Oluşmadı
42	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1,5 mL) EtOH (1 mL)	80/72	Kristal Oluşmadı
43	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) EtOH (1 mL)	80/72	Kristal Oluşmadı

Tablo 3.7: Devam.

44	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) EtOH (1 mL)	80/72	Kristal Oluşmadı
45	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2,5 mL) EtOH (1 mL)	80/72	Kristal Oluşmadı
46	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1 mL) EtOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
47	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (1,5 mL) EtOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
48	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) EtOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
49	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2,5 mL) EtOH (1 mL)	120/72	Tek Kristal (H ₄ -TPPA-Cu)
50	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,025 mmol)	DMF (2 mL) MeOH (1 mL) 4 M NaOH (1 damla) pH ~11	120/72	Tek Kristal [Na ₂ Cu(H ₄ - TPPA)]·(DMA) ₂ MOF Yapısı
51	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,02 mmol)	DMF (0,9 mL) EtOH (0,2 mL) PPA (50 Eq)	80/24	Tek Kristal (H ₈ TPPA)(PPA). 4DMA
52	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,02 mmol)	DMF (0,9 mL) EtOH (0,2 mL) PPA (100 Eq)	80/48	Tek Kristal (H ₈ TPPA)(PPA). 4DMA
53	H ₈ -TPPA (5 mg, 0,005 mmol)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (6,04 mg, 0,02 mmol)	DMF (0,9 mL) EtOH (0,2 mL) PPA (150 Eq)	80/72	Tek Kristal (H ₈ TPPA)(PPA). 4DMA

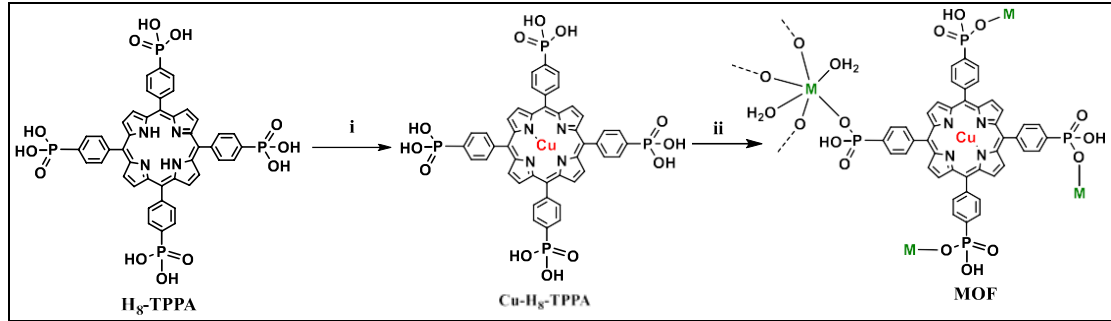
Tablo 3.8: H₄-TPPA-Cu, (H₈TPPA)(PPA).4DMA kristallerine ait veriler.

Bileşik	H ₄ -TPPA-Cu	(H ₈ TPPA)(PPA). 4DMA
CCDC	1914834	CCDC1963794
Arıtımı Yapılan Bileşiğin Formülü	C ₅₀ H ₅₄ CuN ₇ O ₁₃ P ₄	C ₆₄ H ₇₆ N ₈ O ₁₈ P ₆
Formül Ağırlığı /g. mol ⁻¹	1148.42	1431.14
Sıcaklık/K	296	296
Radyasyon, Dalgaboyu (Å)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Kristal Sistem	Triclinic	Monoclinic
Uzay Grubu	P-1	C2/m
a/Å	9.8851(10)	25.452(2)
b/Å	16.4711(17)	22.863(2)
c/Å	18.3495(17)	7.1798(6)
α /°	72.431(6)	90
β /°	78.038(5)	102.325(6)
γ /°	87.465(5)	90
Kristal Boyutları/mm ³	0.21 $\times$ 0.08 $\times$ 0.05	0.43 $\times$ 0.14 $\times$ 0.12
Kristal Birim Hücre Hacmi/Å ³	2785.9	4081.7(6)
Z (Birim Hücredeki Molekül Sayısı)	2	2
ρ_{calcd} (g. cm ⁻³)	1.370	1.164
μ (mm ⁻¹)	0.573	0.195
F(000)	1192	1150
2 θ aralığı (°)	4.01 to 50.666	5.96 to 50.04
h/k/l aralığı	-10 $\leq$ h $\leq$ 11, -17 $\leq$ k $\leq$ 19, -21 $\leq$ l $\leq$ 21	-30 $\leq$ h $\leq$ 30, -27 $\leq$ k $\leq$ 27, -8 $\leq$ l $\leq$ 8
Toplanan Yansıma Sayısı	29211	21748
Bağımsız Yansıma Sayısı	9942 [$R_{\text{int}} = 0.0808$, $R_{\text{sigma}} = 0.1189$]	3692 [$R_{\text{int}} = 0.0572$, $R_{\text{sigma}} = 0.0449$]
Veriler/Sınırlar/ Parametreler	9942/45/718	3692/33/247
S, Uygunluk Faktörü	1.036	1.036
Son R İndisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0605$, $wR_2 = 0.1324$	$R_1 = 0.0769$, $wR_2 = 0.2197$
R indisleri (bütün data)	$R_1 = 0.1228$, $wR_2 = 0.1557$	$R_1 = 0.1108$, $wR_2 = 0.2485$
Max ve Min. en büyük fark / e Å ⁻³	0.75/-0.49	0.47/-0.38

MOF denemelerindeki tek kristal elde etme oranını arttırmak için farklı bir strateji olarak porfirin kavitesini önce Cu(II) metali ile koordine edip daha sonra periferik pozisyonlardaki fosfonatların kontrollü bir şekilde geçiş metalleri [M(II)] ile koordinasyona katılımları hedeflenerek denemeler gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, öncelikle Cu(II)-H₈TPPA ligandı sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra solvotermal reaksiyon koşullarında uygun bir çözücü varlığında belli bir sıcaklıkta reaksiyonlar yürütülmüştür.

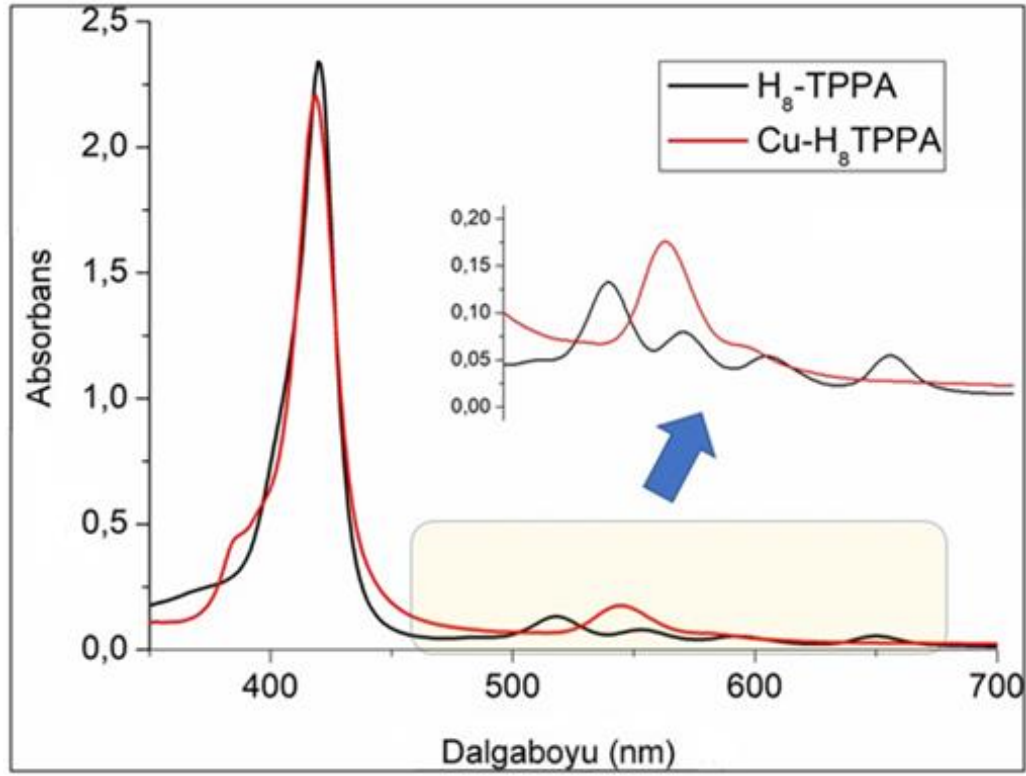
3.4.2. Cu(II) 5,10,15,20-Tetrakis [p-fenilfosfonik asit]porfirin Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Cu-H₈TPPA)



Şekil 3.29: Cu-H₈TPPA porfirin bileşiğinin sentezi.

250 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna H₈-TPPA (500 mg, 0.53 mmol) bileşiği ve CHCl₃ (50 mL) ilave edildi. Daha sonra karışım 60°C'de argon atmosferi altında karıştırıldı ve üzerine 30 mL DMSO/MeOH (2/1) içerisinde CuCl₂ (360 mg, 2.67 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat süreyle 60°C'de karıştırıldı. Reaksiyonun UV-Vis. absorpsiyon spektroskopisi ile takibi yapıldı. Solvent döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan kırmızı katı sırasıyla etilasetat, etilalkol ve asetonda yıkandı. Ürün %80 verimle (425 mg) elde edildi. Şekil 3.30'da görüldüğü gibi UV-Vis. spektroskopisi porfirinlerin metallendiğine dair bilgiler vermektedir. Metalsiz porfirinin H₈-TPPA temel hal absorpsiyon spektrumunda görünür bölgede bir adet Soret (veya B bandı) 420 nm'de maksimum absorpsiyona sahiptir. Bu absorpsiyon bandı S₀ → S₂ geçişi olarak bilinmektedir. Diğer yandan 500-650 nm bölgesinde S₀ → S₁ geçişine karşılık gelen bu bölgede 4 adet zayıf Q bandı (λ = 650 nm (Q_x(0,0)), λ = 593 nm (Q_x(1,0)), λ = 553 nm (Q_y(0,0)), and λ = 518 nm (Q_y(1,0)) mevcuttur.

Porfirinler Cu(II) metallendiğinde yeşilden kırmızıya renk dönüşü olmaktadır. Bunun sonucu olarak 4 zayıf Q bandı yerine 2 Q bandı gözlemlenmektedir.



Şekil 3.30: H₈-TPPA ve Cu-H₈TPPA porfirin kompleksinin karşılaştırmalı UV-Vis. Spektrumu.

Tablo 3.9: Cu-H₈TPPA porfirin ligandı ile gerçekleştirilen MOF denemeleri ve sonuçları.

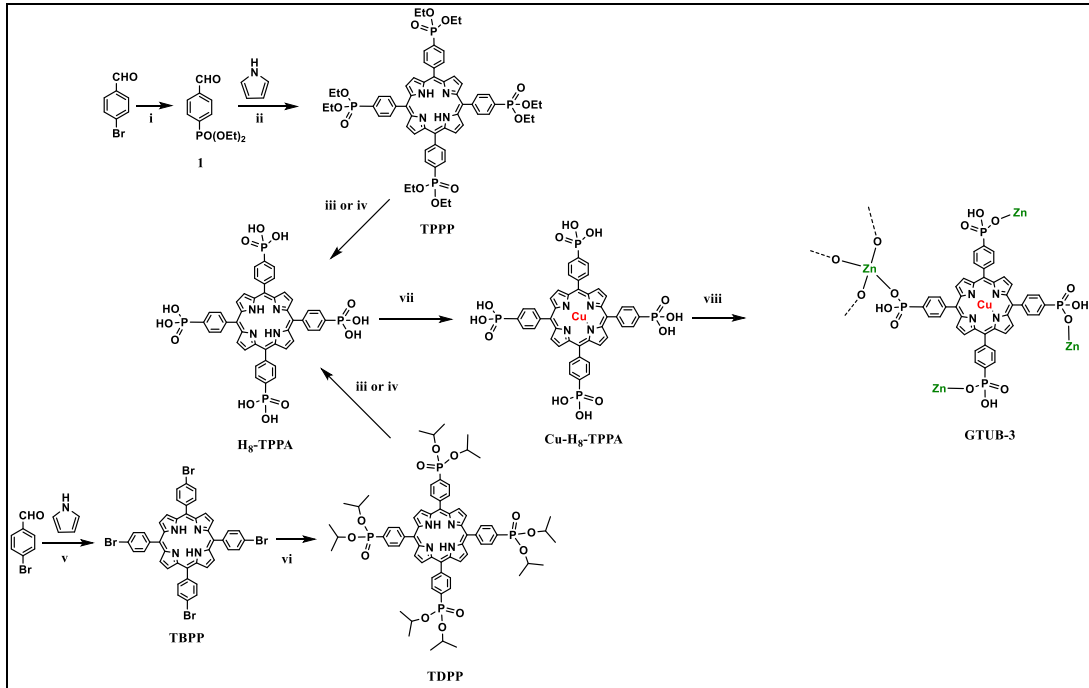
No	Porfirin Ligandı	Metal Tuzu/Modülatör	Çözücü	Sıcaklık (°C) / Süre (saat)	Sonuç
54	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol)	H ₂ O (2 mL)	120/72	Kristal oluşmadı
55	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol)	H ₂ O (2 mL)	150/72	Kristal oluşmadı
56	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol)	H ₂ O (2 mL)	180/72	Kristal oluşmadı
57	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol)	H ₂ O (2 mL)	200/72	Kristal oluşmadı

Tablo 3.9: Devam.

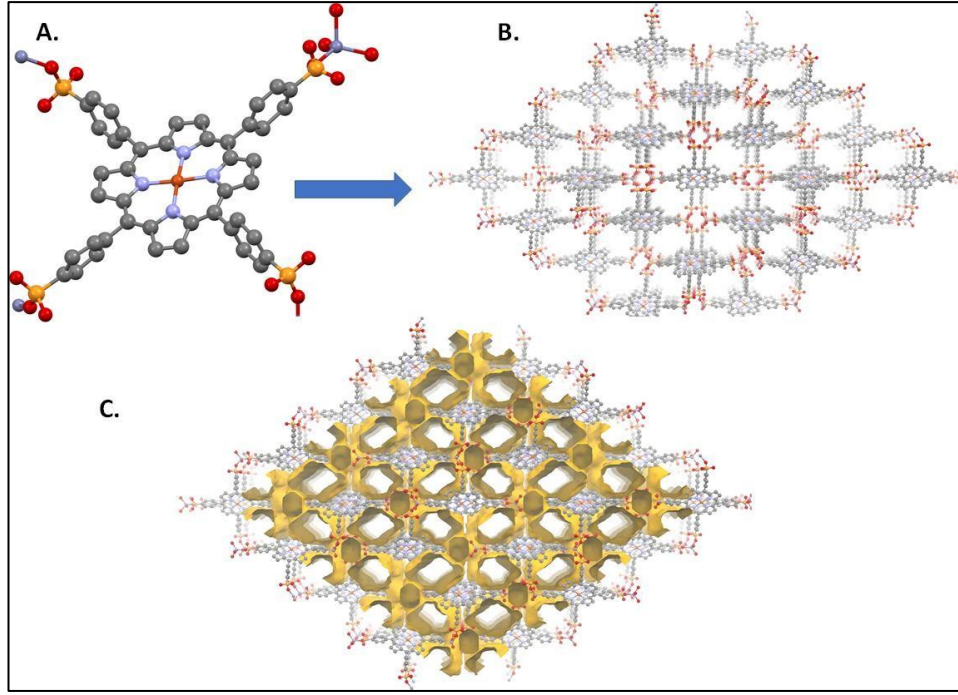
58	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Tek Kristal [[Co(Cu- H ₄ TPPA)] ·2DMA)
59	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01 mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Kristal oluşmadı
60	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.47 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	100/72	Tek Kristal [[Co(Cu- H ₄ TPPA)] ·2DMA)
61	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.5 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Tek Kristal [[Ni(Cu- H ₄ TPPA)] ·2DMA)
62	H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O (7.5 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Tek Kristal (H ₈ TPPA) (PPA) ·4DMA
63	Cu-H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Zn(NO ₃).6H ₂ O (5.68 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Tek Kristal [[Zn(Cu- H ₄ TPPA)] ·{solvent}]
64	H ₈ TPPA (10 mg, 0.01mmol)	Zn(NO ₃).6H ₂ O (5.68 mg, 0.03 mmol), PPA (238 mg, 1.5 mmol)	DMF/H ₂ O (10 mL/7.5 mL)	80/72	Tek Kristal [[Zn(H ₄ - TPPA)] ·{solvent}]

63 no'lu denemede, Cu-H₈TPPA organik bağlayıcı porfirin ligandının birinci sıra geçiş metallerinden Zn(II) tuzu ile (Zn(NO₃)₂.6H₂O) kullanılarak ılıman solvotermal reaksiyon koşulları altında kontrollü bir şekilde etkileştirilmesiyle Zn(Cu-H₄TPPA)]·{solvent} formülüne sahip GTUB-3 kodlu MOF yapısı elde edilmiştir (Şekil 3.31, Şekil 3.32). GTUB-3 MOF yapısının birim hücre parametreleri (a = 33.888(14) Å, b = 12.284(5) Å, c = 32.818(12) Å, β = 105.12(2)°, V = 13189(9) Å³) şeklindedir. Oldukça geniş bir birim hücreye sahip (V ~ 13000 Å³) MOF yapısında periferik fosfonat gruplarına bağlı olan Zn(II) metal iyonu tetrahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. GTUB-3 MOF yapısındaki organik bağlayıcı porfirin halkalarının birbiri üzerinden kayacak şekilde 3.8 - 4.0 Å mesafesinde π-π istiflenmesi yapması (Şekil 3.33), yoğun istifli sütunlu-tabakalı yapıların oluşmasının önüne geçmesine sebep vermektedir.

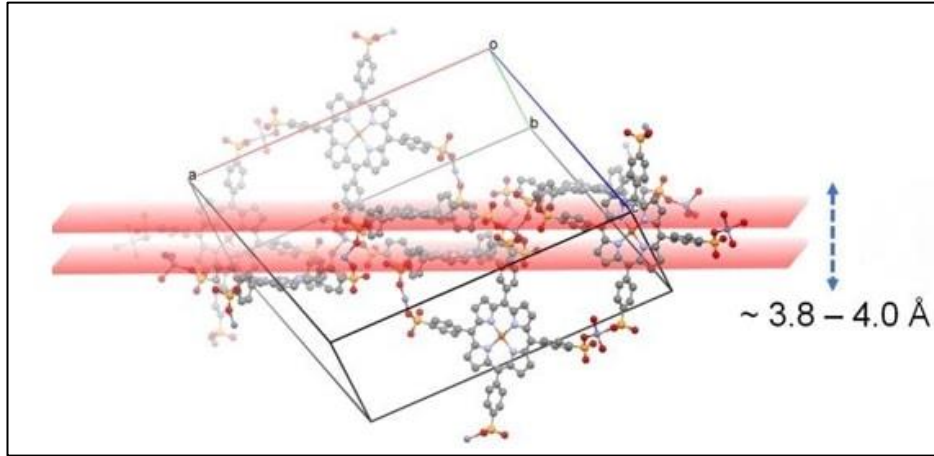
Porfirin molekülündeki fosfonat kollarının yaklaşık 90 derecelik açısal farklılık MOF yapısında yaklaşık olarak $\sim 9 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$ pencere boyutlarında dikdörtgen boşlukların oluşmasına önemli katkı sağlamıştır. Mercury programında yapılan analizde $\text{Zn}(\text{Cu-H}_4\text{TPPA}) \cdot \{\text{solvent}\}$ MOF bileşiğinde 1D kanallardaki solventlerin uzaklaşmasıyla birim hücresinde $\%42.5$ ($5608.97 \text{ \AA}^3$) lik boşluk bulunmaktadır. Bu durum küçük moleküllerin kanallara kolay bir şekilde girmesini sağlamaya yetmektedir [57]. Tablo 3.10’da GTUB-3 bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı denkleminde elde edilen verilere göre $\text{Zn}(\text{Cu-H}_4\text{TPPA}) \cdot \{\text{solvent}\}$ MOF yapısının geometrik yüzey alanı ise $S_a = 989 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.34). Kristal boyutu 1 mm^3 ’ten küçük olduğunda, kristaller rastgele yönlendiğinde ve GTUB-3’te olduğu gibi yüzeyi düzgün bir şekilde kaplamadığında (Şekil 3.35) elektriksel iletkenliği ölçmek için kristallerin ortalama kalınlığını ölçebilen yeni bir teknik geliştirilmiştir. TGA analizinde GTUB-3’ün Şekil 3.36’da görüldüğü gibi termal bozunmasının 900°C ’ye kadar devam ettiğini göstermektedir.



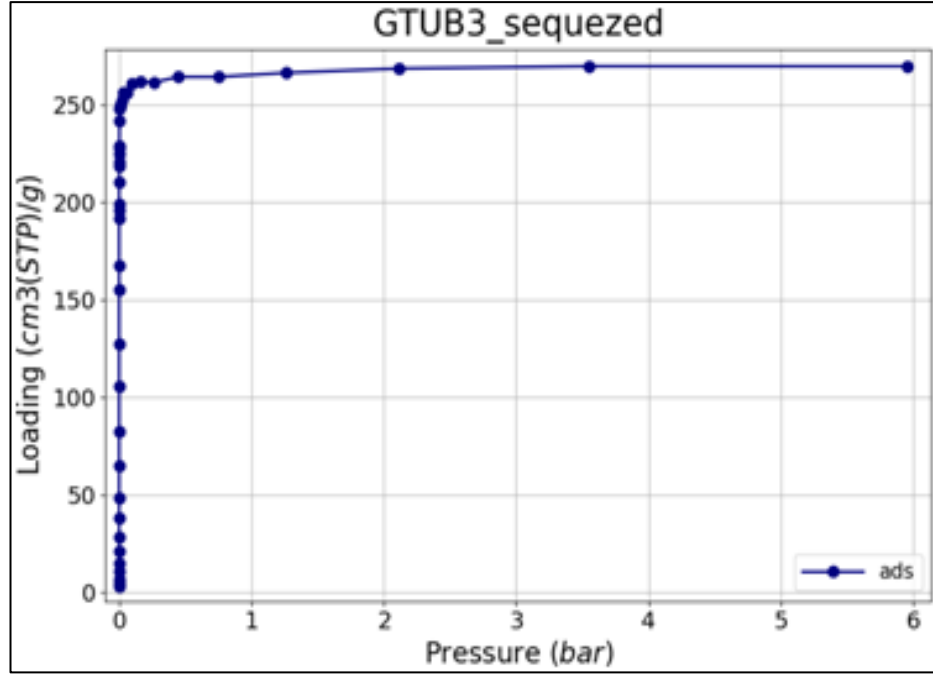
Şekil 3.31: Porfirin esaslı $[\text{Zn}(\text{Cu-H}_4\text{TPPA})] \cdot \{\text{solvent}\}$ (deneme 63) (GTUB-3) MOF yapısının sentezi.



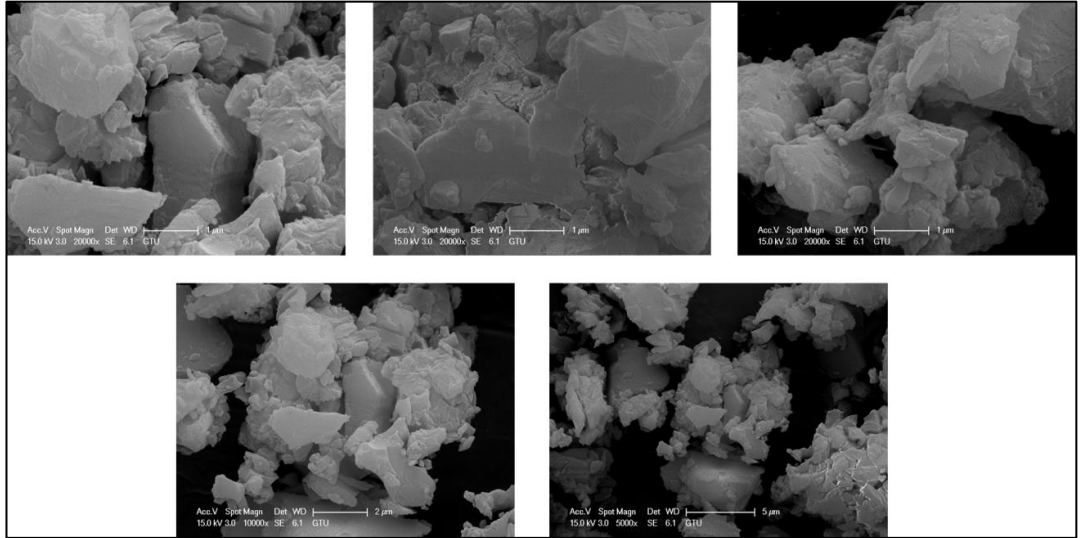
Şekil 3.32: 63 Nolu MOF reaksiyonundan sentezlenen kompleksin ($\text{Zn}(\text{Cu-H4TPPA}) \cdot \{\text{solvent}\}$) tek kristal X-ışınları kırınım yapısı. a) Porphirin ligandının koordinasyon modunun gösterimi b) ve c) 1D kanalları içeren MOF yapısının gösterimi.



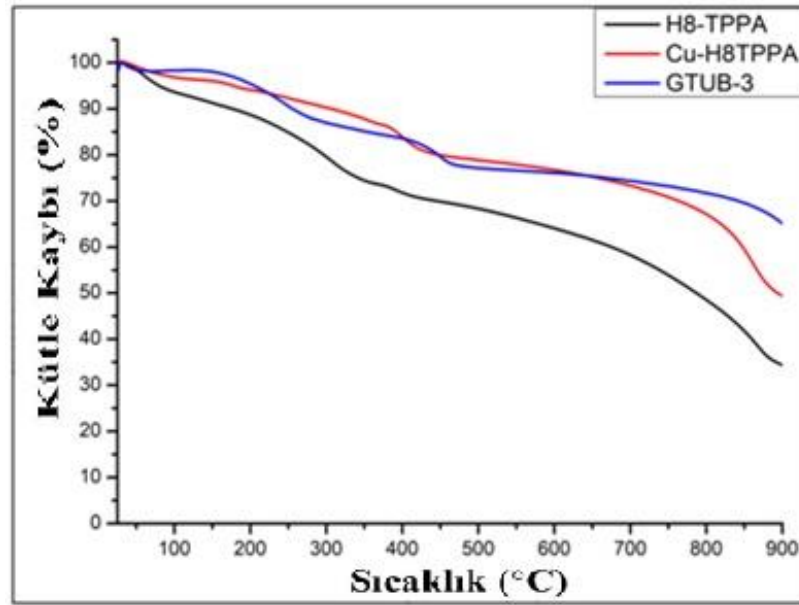
Şekil 3.33: GTUB-3 MOF bileşiğindeki porfirinler arasındaki düzlemler arası mesafeler.



Şekil 3.34: GTUB-3 MOF bileşiğinin BET yüzey analizi.



Şekil 3.35: GTUB-3 MOF bileşiğinin SEM görüntüleri.



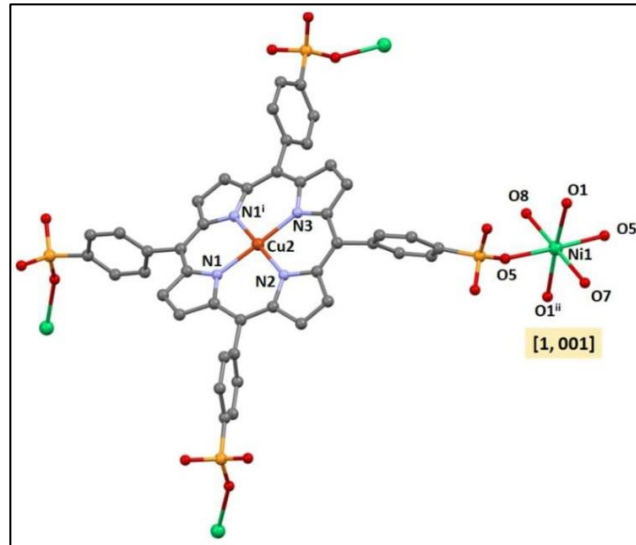
Şekil 3.36: H₈-TPPA, Cu-H₈TPPA ve GTUB-3 için TGA eğrileri.

Tablo 3. 10: GTUB-3 için bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ Uzunlukları			
Cu1-N2	2.048 (14)	Zn1-O4 ⁱ	1.898 (13)
Cu1-N3	1.984 (14)	Zn1-O7	2.006 (12)
Cu1-N4	2.030 (13)	Zn1-O10 ⁱⁱ	2.002 (13)
Cu1-N1	1.989 (15)	Zn1-O2 ⁱⁱⁱ	1.887 (19)
Bağ Açıları			
N3-Cu1-N2	90.3 (6)	O4 ⁱ -Zn1-O7	117.3 (6)
N3-Cu1-N4	89.8 (6)	O4 ⁱ -Zn1-O10 ⁱⁱ	101.6 (5)
N3-Cu1-N1	175.4 (6)	O10 ⁱⁱ -Zn1-O7	111.9 (6)
N4-Cu1-N2	175.3 (6)	O2 ⁱⁱⁱ -Zn1-O4 ⁱ	109.7 (7)
N1-Cu1-N2	90.0 (6)	O2 ⁱⁱⁱ -Zn1-O7	114.6 (6)
N1-Cu1-N4	90.3 (6)	O2 ⁱⁱⁱ -Zn1-O10 ⁱⁱ	99.5 (7)

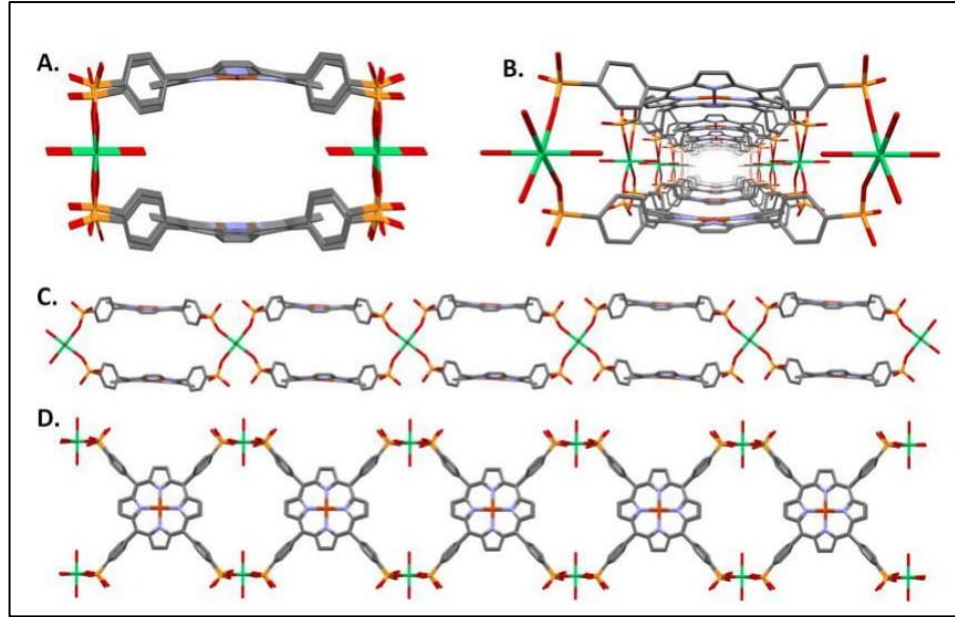
61 no'lu deneyde, Ni(II) asetat tuzu kullanılarak ılıman solvotermal reaksiyon şartları altında kontrollü bir şekilde etkileştirilmesiyle [Ni(Cu-H₄TPPA)].2DMA formülüne sahip GTUB-4 kodlu MOF yapısı sentezlenmiştir (Şekil 3.38, Şekil 3.39). Fosfonatlara bağlanan metalin koordinasyon durumu incelendiğinde, hafif bir şekilde bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahip olduğu görülmektedir.

Çoğu MOF'lardaki gözlemlenenin aksine Ni(II) iyonları en basit inorganik bağlayıcı birimlere (inorganic building unit) sahiptir. BET yüzey alanı denkleminde elde edilen verilere göre Ni(II)(Cu-H₄TPPA)]·2DMA MOF yapısının spesifik gözenek hacmi 0.425 cm³/g , geometrik yüzey alanı S_a= 1102 m²/g ve gözenek çapı ise 5 Å olarak bulunmuştur (Şekil 3.42). H₈-TPPA, Cu-H₈TPPA ve Ni(Cu-H₄TPPA)]·2DMA MOF yapısının TGA analizleri karşılaştırıldığında (Şekil 3.40) , MOF yapısında 100 dereceye kadar kristal suların uzaklaştığı, ikinci basamakta ise 11% lik kaybın DMA (teorik 12.3%) kationlarından uzaklaşmasına bağlanmaktadır. Üçüncü adımda 400 ve 650 derece arasındaki 28.8% lik kaybın H₈-TPPA organik bağlayıcı ligandın uzaklaşmasına yorulabilir. MOF yapısının 900 dereceye kadar bozunması devam etmektedir. Bu aşamada fosfonatların 650 derece üstünde fosfitlere dönüşebileceğini göstermektedir. H₈-TPPA, Cu-H₈TPPA VE GTUB-4 karşıştırmalı UV-Vis. spektrumlarına bakıldığında (Şekil 3.41) solvotermal şartlarda Cu metalinin porfirin ligandının merkezinden ayrılmadığı görülmektedir.

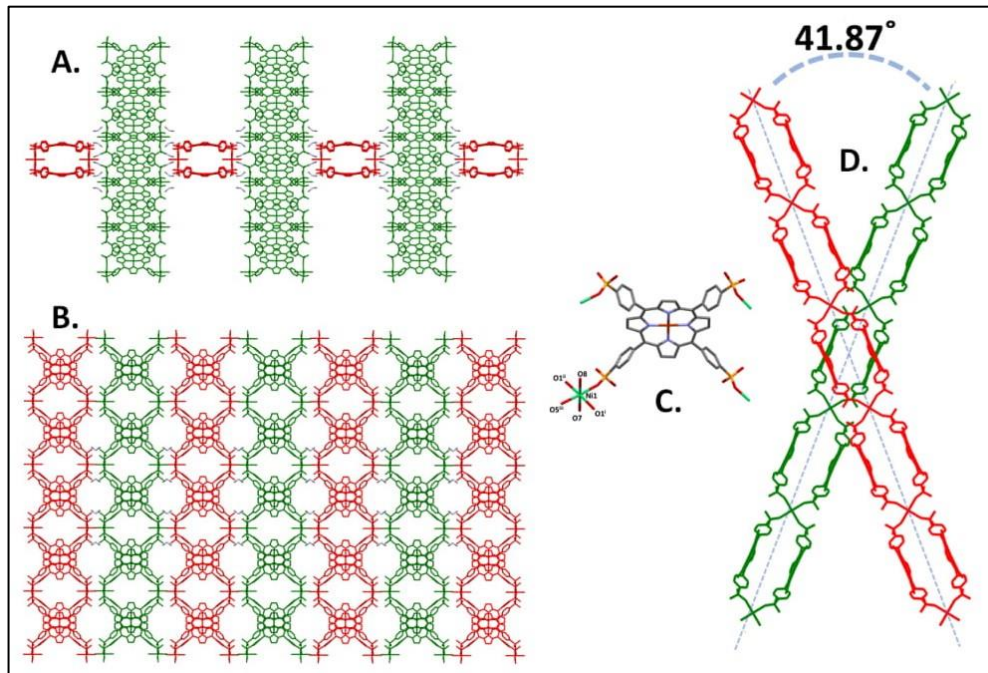


Şekil 3.37: 61 no'lu MOF reaksiyonundan sentezlenen GTUB-4 kompleksinin (Ni(Cu-H₄TPPA)]·2DMA) tek kristal X-ışınları kırınım yapısı.

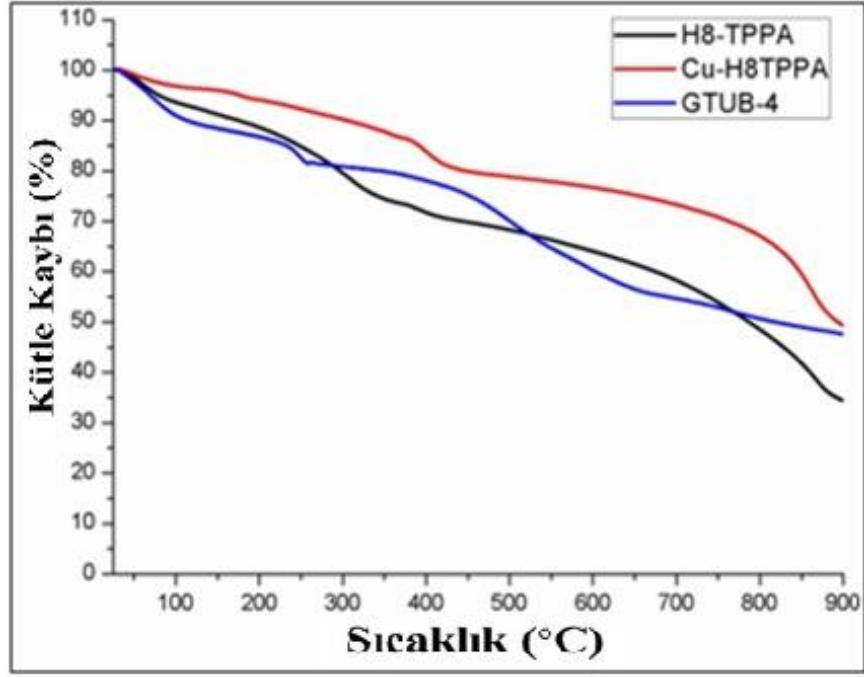
GTUB-4 MOF yapısı için kristal verileri: C₄₈H₄₈CuN₆NiO₁₄P₄ (M =1179.05 g/mol): ortorombik, uzay grubu Cccm (no. 66), a = 12.286(2) Å, b = 32.337(5) Å, c = 36.554(6) Å, V = 14523(4) Å³, Z = 8, T = 296.15 K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.691 \text{ mm}^{-1}$, D_{calc} = 1.078 g/cm³, 61412 ölçülen yansımalar (6.606° ≤ 2 θ ≤ 50.054°), 6513 eşsiz yansıma sayısı (R_{int} = 0.2034, R_{sigma} = 0.1421. Final R₁ faktörü 0.0917 (I > 2 σ (I)) ve wR₂ faktörü 0.2975 (bütün data).



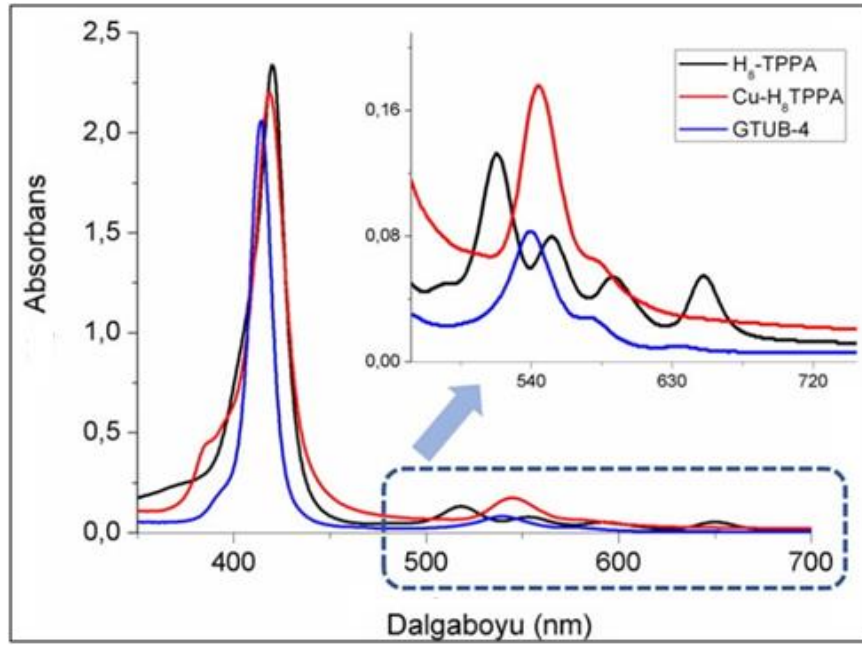
Şekil 3.38: a) ve b) $\text{Ni(II)(Cu-H}_4\text{TPPA)]}\cdot 2\text{DMA}$ MOF'unun 1D polimerik yapısındaki dikdörtgenel boşlukların görünümü. c) MOF yapısını oluşturan 1D polimerik yapının yandan görünümü. d) MOF yapısındaki porfirin birimlerinin sayfa düzlemine bakan perspektif görüntüsü.



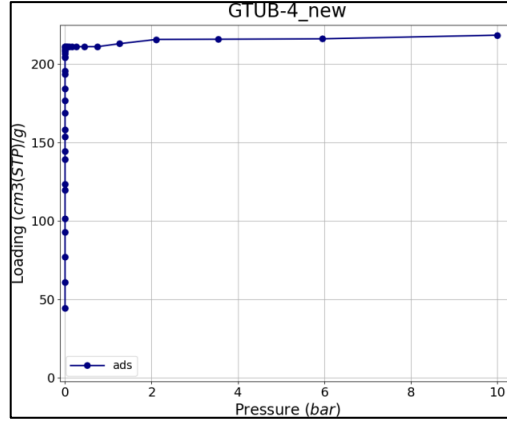
Şekil 3.39: a) ve d) GTUB-4 MOF yapısında yer alan 1D polimerik yapıların çapraz şeklindeki paketlenmesi b) MOF yapısındaki boşlukların görünümü. c) MOF yapısını oluşturan porfirin moleküler blokları.



Şekil 3.40: H₈TPPA, Cu-H₈TPPA ve GTUB-4 bileşiklerinin TGA eğrileri.

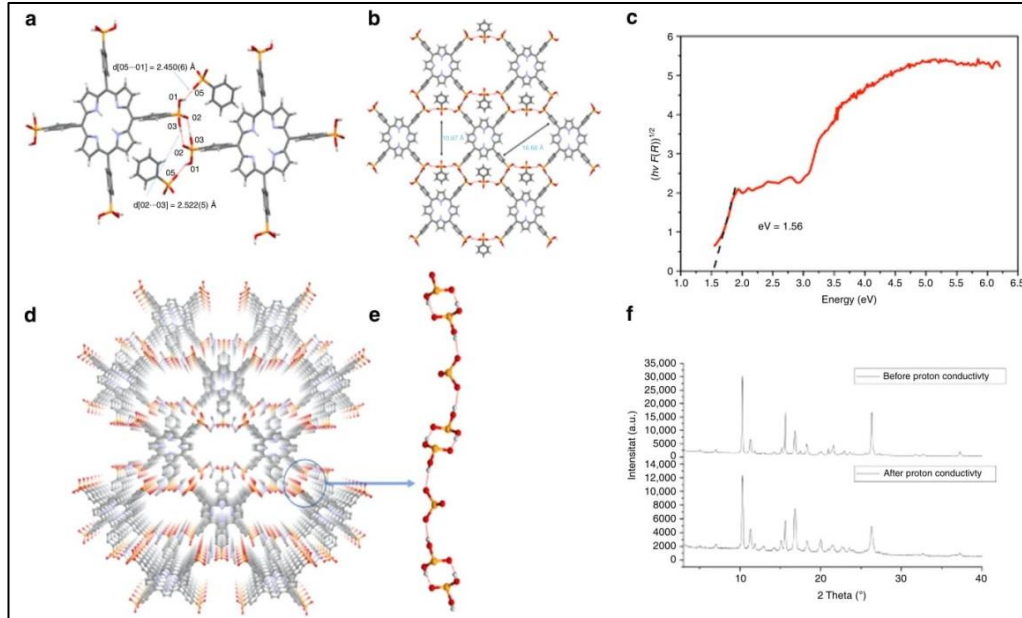


Şekil 3.41: H₈TPPA, Cu-H₈TPPA ve GTUB-4 bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 3.42: GTUB-4 MOF bileşiğinin BET yüzey analizi.

Gerçekleştirilen MOF denemeleri sırasında, fenilfosfonik asit ve H₈-TPPA porfirin kullanılarak solvotermal reaksiyon şartları altında yarıiletken, proton-iletken ve mikrogözenekli, GTUB-5 kodlu HOF yapısı sentezlenmiştir. GTUB-5'in proton iletkenliği, 75 °C'de ve %75 bağıl nemde $3.00 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Monte Carlo simülasyonlarından yüzey alanının 422 m²g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. XRD, GTUB-5'in 90 °C'de %90'a kadar bağıl nem altında termal olarak kararlı olduğunu göstermiştir. GTUB-5 kristallerinin bant aralığı 1.56 eV olarak bulunmuştur (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: a) GTUB-5'in hidrojen-bağlı ağının bir kısmı b) GTUB-5 yapısındaki altıgen boşluklar c) GTUB-5'in Tauc grafiği d) GTUB-5 katman yapısı e) GTUB-5'in tek boyutlu yapı birimi f) Proton iletkenlik ölçümlerinden önce ve sonra XRD grafiği.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez sonucunda, MOF yapılarında karboksilat esaslı fonksiyonel gruplar yerine fosfonik asit grupları içeren, delokalize 18- π elektron sistemine sahip, elektronik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile günümüzde ileri teknoloji malzemeleri sınıfında yer alma potansiyeli bulunduran yeni nesil porfirin organik bağlayıcı ligandı tasarlanmış, tüm reaksiyonları optimize edilerek sentezleri gerçekleştirilmiş ve yapıları NMR (^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR) spektroskopisi ve MALDI-MS teknikleriyle aydınlatılmıştır. Tek kristal formuna sahip olan porfirin ligandlarının X-ışınları kristalografi yöntemi kullanılarak atomik yapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Çok sayıda gerçekleştirilen MOF denemeleri sonucunda, literatürde daha önce sentezlenmemiş, Cambridge kristal yapı veritabanında [58] bulunmayan, yüksek yüzey alanı veya gözenek hacmine sahip ve düşük yoğunluklu, porfirin esaslı 2 adet gözenekli MOF yapısı $[(\text{Ni(II)})(\text{Cu-H}_4\text{TPPA})] \cdot 2\text{DMA}$ ile $\text{Zn}(\text{Cu-H}_4\text{TPPA}) \cdot \{\text{solvent}\}$, ve 1 adet HOF yapısı GTUB-5 sentezlenmiştir. Sentezlenen MOF yapıları tek kristal X-ışını kırınım analizleri ile elde edilen verilerle aydınlatılmıştır. Böylelikle küçük molekül (H_2 ve CO_2) depolayabilme potansiyeline sahip yeni tip MOF ve HOF yapılar metal-organofosfonat kütüphanesine kazandırılmıştır.

Yapılan MOF denemeleri sonucunda fosfonik asit esaslı porfirin MOF'ların sentezi için hidrotermal koşullar yerine solvotermal reaksiyon koşullarının uygulanmasının istenilen tek kristal özellikte MOF yapılarının oluşumunu desteklediği görülmüştür. Metal-fosfonatların kristallendirilmesi oldukça zor olduğundan veya küçük kristaller ($< 20 \mu\text{m}$) ile sonuçlandığından konvansiyonel X-ışını difraksiyonu ile yapı aydınlatılmaları oldukça zordur. Yapılan optimizasyon denemeleri sayesinde fosfonik asit esaslı porfirin MOF'ların uygun tek kristal formunda sentezlenebilmesinde; bu alanda yapılacak çalışmalarda en uygun reaksiyon şartları bulunup araştırmacılara sunulmuştur.

63 no'lu denemede $\text{Zn(II)}(\text{Cu-H}_4\text{TPPA}) \cdot \{\text{solvent}\}$ formülüne sahip 3 boyutlu çinko-fosfonat MOF yapısı olan GTUB-3 elde edilmiştir. 4 S/m'lik elektriksel iletkenlik ölçümleri, GTUB-3'ün yüksek, yönsüz bir ortalama elektrik iletkenliğine sahip olduğunu ve literatürdeki ilk iletken çinko-fosfonat MOF yapısı olduğunu göstermiştir.

GTUB-3'ün TGA analizi sonucunda da fosfonik asitli porfirin MOF'ların 400 dereceye kadar termal kararlılık gösterdikleri görülmektedir. Fosfonatların metallerle güçlü bağlanmasının yanında, 18- π elektronlu delokalizasyona sahip porfirin moleküllerinin rijitliği, P-C bağlarının yüksek kararlılığı, kristal yapılarıdaki hidrojen bağları ve delokalize porfirin moleküllerinin yaklaşık olarak 3.8-4.0 Å π - π istiflenmelerini yapabilmesi kristal katıya ekstra kararlılık katmaktadır. Gözenekliliği, yönsüz iletkenliği, yüksek verimli sentezi ve düşük maliyeti sayesinde GTUB-3, süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

61 no'lu denemeden elde edilen [Ni(II)(Cu-H₄TPPA)]·2DMA GTUB-4 MOF yapısının da yüksek yüzey alanı ($S_a = 1102 \text{ m}^2/\text{g}$), düşük kristal yoğunlukları ve yüksek gözenek hacimlerinden ($0.425 \text{ cm}^3/\text{g}$) dolayı hidrojen ve karbondioksit gibi gazları depolayabilme kapasitelerine sahip olabilecekleri gösterilmiştir. Dar bant aralığı ve yüksek yüzey alanına sahip olan GTUB-4, GTUB-3'te olduğu gibi yeni nesil süper kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir.

$422 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanan yüzey alanı ile, iki boyutlu, mikro gözenekli fosfonik asit esaslı HOF yapısı olan GTUB-5'in düşük bant aralığı göz önüne alındığında yeni yarı-iletken, mikro gözenekli organik bileşiklerin oluşturulmasına yol açmıştır. Kafes-yapı sentezinde hidrojen bağlarının kullanılması daha basit bağlantı seçenekleri sunar ve toksik metal olmaması avantajını sağlar. Bu durum kapasitörler ve piller için çevre dostu çözümler sağlayabilir. Ayrıca, GTUB-5'in DMSO'da aynı bant aralığına (1.65 eV) sahip olduğu görülmüştür bu da GTUB-5'in hidrojen bağlı ağırlı polar aprotik çözücülerde koruduğunu gösterir. Bu nedenle, fosfonat HOF'lar, basılı elektronik, optoelektronik, fotovoltaiik ve süper kapasitörlerdeki elektrotlarda uygulamalarıyla yarı iletken malzeme endüstrisinde çok iyi bir alternatif oluşturma potansiyeline sahiptirler.

KAYNAKLAR

- [1] Loiseau T., Fegrey G., (2007), "Crystalline oxyfluorinated open-framework compounds: Silicates, metal phosphates, metal fluorides and metal-organic frameworks (MOF)" *Journal Of Fluorine Chemistry*, 128(4), 413-422.
- [2] Rowsell J.L.C., Spencer E.C., Eckert J., Howard J.A.K., Yaghi O.M., (2005), "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework" *Science*, 309(5739), 1350-1354.
- [3] Férey G., Latroche M., Serre C., Millange F., Loiseau T., Guégan A.P., (2003), "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53" *Chemical Communications*, 24, 2976-2977.
- [4] Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S., (2003), "Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases" *Angewandte Chemie International Edition*, 42(4), 428-431.
- [5] Yang D.A., Cho H.Y., Kim J., Yang S. T., Ahn W.S., (2012), "CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method" *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6465-6473.
- [6] Haque E., Lee J. E., Jang I. T., Hwang Y. K., Chang J. S., Jegal J., Jhung S. H., (2010), "Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates" *Journal Of Hazardous Materials*, 181(1-3), 535-542.
- [7] Haque E., Jun J.W., Jhung S.H., (2011), "Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)" *Journal Of Hazardous Materials*, 185(1), 507-511.
- [8] Jhung S.H., Lee J.H., Yoon J.W., Serre C., Férey G., Chang J.S., (2007), "Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability" *Advanced Materials*, 19(1), 121-124.
- [9] Bhattacharjee S., Yang D.A., Ahn W.S., (2011), "A new heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes via one-step post-functionalization of IRMOF-3 with a manganese(ii) acetylacetonate complex" *Chemical Communications*, 47(12), 3637-3639.
- [10] Kim J., Kim S.N., Jang H.G., Seo G., Ahn W.S., (2013), "CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 453, 175-180.
- [11] Lee J.Y., Farha O.K., Roberts J., Scheidt K.A., Nguyen S.T., Hupp J.T., (2009), "Metal-organic framework materials as catalysts" *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.

- [12] Achmann S., Hagen G., Kita J., Malkowsky I.M., Kiener C., Moos R., (2009), "Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase" *Sensors*, 9(3), 1574-1589.
- [13] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J., (2003), "Reticular synthesis and the design of new materials" *Nature*, 423, 705-714.
- [14] Furukuwa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M., (2013), "The chemistry and applications of metal-organic frameworks" *Science*, 341, 6149, 123044.
- [15] M. Ahmadi et al., (2021), "An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: A systematic review" *Heliyon*, 7 (4), 1-14.
- [16] Huh S., Kim S.-J., Kim Y., (2016), "Porphyrinic metal-organic frameworks from custom-designed porphyrins" *CrystEngComm*, 18(3), 345-368.
- [17] Howarth A.J., Peters A.W., Vermeulen N.A., Wang T.C., Hupp J.T., Farha O.K., (2017), "Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks" *Chemistry Of Materials*, 29, 26-39.
- [18] Meng J., Liu X., Niu C., Pang Q., Li J., Liu F., Liu Z., Mai L., (2020), "Advances in metal-organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications" *Chemical Society Reviews*, 49, 3142-3186.
- [19] Nasalevich M. A., van der Veen M., Kapteijn F., Gascon J., (2014), "Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges" *CrystEngComm*, 16, 4919-4926.
- [20] Chen Z., Li P., Anderson R., Wang X., Zhang X., Robison L., Redfern L.R., Moribe S., Islamoglu T., Gómez-Gualdrón D.A., Yildirim T., Stoddart J.F., Farha O.K., (2020), "Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy" *Science*, 368(6488), 297-303.
- [21] Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X., (2010), "Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis" *Chemical Reviews*, 110(8), 4606-4655.
- [22] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M., (2002), "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage" *Science*, 295(5554), 469-472.
- [23] Lee J.Y., Farha O.K., Roberts J., Scheidt K.A., Nguyen S.T., Hupp J.T., (2009), "Metal-organic framework materials as catalysts" *Chemical Society Reviews*, 38, 1450-1459.
- [24] Zhang X., Huang Z., Ferrandon M., Yang D., Robison L., Li P., Wang T.C., Delferro M., Farha O.K., (2018), "Catalytic chemoselective functionalization of methane in a metal-organic framework" *Nature Catalysis*, 1(5), 356-362.

- [25] Mon M., Bruno R., Ferrando-Soria J., Armentano D., Pardo E., (2018), "Metal–organic framework technologies for water remediation: towards a sustainable ecosystem" *Journal Of Materials Chemistry A*, 6, 4912–4947.
- [26] Islamoglu T., Chen Z., Wasson M.C., Buru C.T., Kirlikovali K.O., Afrin U., Mian M.R., Farha O.K., (2020), "Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals" *Chemical Reviews*, 120(16), 8130–8160.
- [27] Lian X., Fang Y., Joseph E., Wang Q., Li J., Banerjee S., Lollar C., Wang X., Zhou H.C., (2017), "Enzyme–MOF (metal–organic framework) composites" *Chemical Society Reviews*, 46, 3386–3401.
- [28] Chen Y., Li P., Zhou J., Buru C.T., Dordevic L., Li P., Zhang X., Cetin M.M., Stoddart J.F., Stupp S.I., Wasielewski M.R., Farha O.K., (2020), "Integration of Enzymes and Photosensitizers in a Hierarchical Mesoporous Metal–Organic Framework for Light-Driven CO₂ Reduction" *Journal Of The American Chemical Society*, 142, 1768–1773.
- [29] Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T., (2012), "Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors" *Chemical Reviews*, 112(2), 1105–1125.
- [30] Ko M., Mendecki L., Eagleton A.M., Durbin C.G., Stolz R.M., Meng Z., Mirica K.A., (2020), "Employing Conductive Metal–Organic Frameworks for Voltammetric Detection of Neurochemicals" *Journal Of The American Chemical Society*, 142(27), 11717–11733.
- [31] Sun L., Campbell M.G., Dincă M., (2016), "Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks" *Angewandte Chemie International Edition*, 55(11), 3566–3579.
- [32] Zhang X., Saber M.R., Prosvirin A.P., Reibenspies J.H., Sun L., BallesterosRivas M., Zhao H., Dunbar K.R., (2015), "Magnetic ordering in TCNQ-based metal–organic frameworks with host–guest interactions" *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2, 904–911.
- [33] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.I., (2004), "Functional porous coordination polymers" *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334–2375.
- [34] Qiu S., Zhu G., (2009), "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties" *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2891–2911.
- [35] Kuppler J.R., Timmon, D.J., Fang Q.R., Li J.R., Makal T.A., Young M.D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Zhou H.C., (2009), "Potential applications of metal–organic frameworks" *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042–3066.

- [36] Yucesan G., Golub V., O'connor C.J., Zubieta J., (2005), "Solid state coordination chemistry of the copper(II)-terpyridine/oxovanadium organophosphonate system: hydrothermal syntheses, structural characterization and magnetic properties" *Dalton Transactions*, 13, 2241-2251.
- [37] Yucesan G., Golub V., O'connor C.J., Zubieta J., (2005), "Temperature dependence of the crystal chemistry of the oxovanadium-ethylenediphosphonate/copper(II)-2,2'-bipyridine system. Crystal structures of the two-dimensional [Cu(bpy)VO₂(O₃PCH₂CH₂PO₃H)]•1.5H₂O and of the one-dimensional [Cu(bpy)VO₂(O₃PCH₂CH₂PO₃H)] " *Solid State Sciences*, 7, 133-139.
- [38] Misra R., Gautam P., (2015), "Meso-tetrakis(ferrocenylethynylphenyl) porphyrins: Synthesis and properties, *Journal of Organometallic Chemistry*" 776, 83-88.
- [39] Vicente M da G. H., Smith K.M., (2014), "Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles" *Current Organic Synthesis*, 11(1), 3-28.
- [40] Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.Y., (2014), "Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis" *Chemical Society Reviews*, 43, 6011-6061.
- [41] Kumar P., Kim K.H., Kwon E.E., Szulejko J.E., (2016), "Metal-organic frameworks for the control and management of air quality: advances and future direction" *Journal Of Materials Chemistry A*, 4, 345-361.
- [42] Shi J., Wang E., Milazzo J.P., Wang Z., Kinney J.B., Vakoo C.R., (2015), "Discovery of cancer drug targets by CRISPR-Cas9 screening of protein domains" *Nature Biotechnology*, 33, 661-667.
- [43] Gao C., Chen S., Quan X., Yu H., Zhang Y., (2017), "Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants" *Journal Of Catalysis*, 356, 125-132.
- [44] Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R., (2017), "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH:" A review. *Applied Catalysis B*, 209, 358-37.
- [45] Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., (2010), "Dye-Sensitized Solar Cells" *Chemical Reviews*, 110(11), 6595-6663.
- [46] Sudik A.C., Millward A.R., Ockwig N.W., Côté A.P., Kim J., Yaghi O.M., (2005), "Design, Synthesis, Structure, and Gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra" *Journal Of The American Chemical Society*, 127 (19), 7110-7118.
- [47] Goura J., Chandrasekhar V., (2015), "Molecular Metal Phosphonates" *Chemical Reviews*, 115(14), 6854-6965.

- [48] Wang B., Rhauderwiek T., Inge A.K., Xu H., Yang T., Huang Z., Stock N., Zou X., (2018), "A Porous Cobalt Tetrakisphosphate Metal–Organic Framework: Accurate Structure and Guest Molecule Location Determined by Continuous-Rotation Electron Diffraction" *Chemistry-A European Journal*, 24, 17429 – 17433.
- [49] Rhauderwiek T., Zhao H., Hirschle P., Döblinger M., Bueken B., Reinsch H., Vos D.D., Wuttke S., Kolb U., Stock N., (2018), "Highly stable and porous porphyrin-based zirconium and hafnium phosphonates – electron crystallography as an important tool for structure elucidation" *Chemical Science*, 9, 5467-5478.
- [50] Rhauderwiek T., Wolkersdörfer K., Ødegaard S.Ø., Lillerud K., Warkb M., Stock N., (2018), "Crystalline and permanently porous porphyrin-based metal tetrakisphosphonates" *Chemical Communications*, 54, 389-392.
- [51] Yucesan G., Maares M., Ayhan M.M., Yu K.B., Yazaydin A.O., Harmandar K., Zorlu Y., (2019), "Alkali-phosphonate-metal-organic frameworks" *Chemistry-A European Journal*, 25, 1–5.
- [52] Pereira C.F., Figueira F., Mendes R.F., Rocha J., Hupp J.T., Farha O.K., Paz F.A.A., (2018), " Bifunctional Porphyrin-Based Nano-Metal–Organic Frameworks: Catalytic and Chemosensing Studies" *Inorganic Chemistry*, 57(7), 3855–3864.
- [53] Yoon T.U., Baek S.B., Kim D., Kim E.J., Lee W.G., Singh B.K., Lah M.S., Bae Y.S., Kim K.S., (2018), "Efficient separation of C2 hydrocarbons in a permanently porous hydrogen-bonded organic framework" *Chemical Communications*, 54, 9360–9363.
- [54] Lin R.B., He Y., Li P., Wang H., Zhou W., Chen B., (2019), "Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials" *Chemical Society Reviews*, 48, 1362–1389.
- [55] Zhu Z., Wang H.L., Zou H.H., Liang F.P., (2020), "Metal Hydrogen-bonded Organic Framework: Structure and Performance" *Dalton Transactions*, 49, 10708-10723.
- [56] Wang Y., Yin J., Liu D., Gao C., Kang Z., Wang R., Sun D., Jiang J., (2021), "Guest-tuned proton conductivity of a porphyrinylphosphonate-based hydrogen-bonded organic framework" *Journal Of Materials Chemistry A*, 9, 2683-2688.
- [57] Enakieva Y.Y., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S., Chernyshev V.V., Kovalenko K. A., Stenina I.A., Tsivadze A.Y., (2019), "Highly proton-conductive zinc metal-organic framework based on nickel(II) porphyrinylphosphonate" *Chemistry-A European Journal*, 25, 1–6.
- [58] Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C., (2016), "The Cambridge Structural Database" *Acta Crystallographica*, B72, 171-179.

ÖZGEÇMİŞ

Ceyda BALKANER 2011 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne başlayıp, 2017 yılında mezun oldu. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Prof. Dr. Yunus ZORLU danışmanlığında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel projede görev aldı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Tholen P., Peeples C.A., Schaper R., Bayraktar C., Erkal T.S., Ayhan M.M., Çoşut B., Beckmann J., Yazaydın A.O., Wark M., Hanna G., Zorlu Y., Yücesan G., (2020), ‘‘Semiconductive Microporous Hydrogen-Bonded Organophosphonic Acid Frameworks’’, Nature Communications, (11), 3180.

Ayhan M.M., Bayraktar C., Yu K., Hanna G., Yazaydin O., Zorlu Y., Yücesan G., (2020), ‘‘ Semiconductive and Microporous One-Dimensional Tubular Metal-Organic Framework, Chemistry: A European Journal, (26), 14813-14816.

Ek B: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiriler

Bayraktar C., Zorlu Y., Yücesan G., Ayhan M.M., Harmandar K., Yu B.K., Yazaydin A.O., (2019) ‘‘5,10,15,20-Tetrakis[p-fenilfosfonik asit] Porfirin Ligandı İle Metal-Organik Kafes Yapının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Yüzey Alanı Özelliklerinin Belirlenmesi’’, VII. Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Haziran, Hitit Üniversitesi, Çorum.

Bayraktar C., Zorlu Y., Ayhan M.M., Yücesan G., (2020), ‘‘Porfirin Bazlı 5,10,15,20-Tetrakis[p-fenilfosfonik asit] Ligandı İle Tek Boyutlu Nanotubular Metal-Organik Kafes Yapısının Sentezi Ve Karakterizasyonu’’, 5. Uluslararası Marmara Sosyal Bilimler Kongresi-IMASCON, 4-5 Aralık, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.