

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**İMİDAZOL SÜBSTİTÜE SİKLOFOSFAZEN TEMELLİ YENİ
KOORDİNASYON POLİMERLERİ VE BOYA ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİ**

AFRANUR PENDAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. YUNUS ZORLU

MART 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL SÜBSTİTÜE SİKLOFOSFAZEN TEMELLİ
YENİ KOORDİNASYON POLİMERLERİ VE BOYA
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ

AFRANUR PENDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. YUNUS ZORLU
II. DANIŞMAN: DOÇ. DR. DERYA DAVARCI

MART 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**NOVEL COORDINATION POLYMERS BASED ON
IMIDAZOLE SUBSTITUTED CYCLOPHOSPHAZENE
AND THEIR DYE ADSORPTION PROPERTIES**

AFRANUR PENDAR

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: PROF. DR. YUNUS ZORLU
2. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. DERYA DAVARCI

MARCH 2024

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Afranur Pendar'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yunus ZORLU

ÜYE

: Doç. Dr. Derya DAVARCI

ÜYE

: Prof. Dr. AYLİN USLU

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE

: Doç. Dr. Ömer GÜNGÖR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, siklofosfazen temelli yeni koordinasyon polimerlerinin sentezi ve boya adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi hedeflendi.

Öncelikle siklotrifosfazenin sırasıyla 2-izopropilimidazol ve benzimidazol ile reaksiyonu sonucu L1 ve L2 ligandları, siklotetrafosfazenin sırasıyla 2-izopropilimidazol ve benzimidazol ile reaksiyonu sonucu ise L3 ve L4 ligandları sentezlendi. Ligandların yapıları ^{31}P NMR, ^1H NMR, FT-IR, kütle analizi (MALDI-MS) ve tek kristal X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ligandların termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile belirlendi.

Elde edilen ligandlar AgNO_3 (a), $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ (b), AgPF_6 (c), AgClO_4 (d), HgCl_2 (e) ve ZnCl_2 (f) tuzları ile etkileştirildi. L2 (b, c, e) ve L3 (a, c, d) olmak üzere altı adet koordinasyon polimeri ve L3 (e, f) olarak iki adet koordinasyon bileşiği elde edildi. L1 ve L4 ligandlarından ise birçok kompleks denemesine rağmen sonuç elde edilemedi. Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin yapıları, FT-IR ve tek kristal X-ışını kırınım yöntemleriyle aydınlatıldı. Termal kararlılıkları ise TGA yöntemi ile belirlendi.

Son olarak, elde edilen komplekslerin katyonik yapılı metilen mavisi (MB), anyonik yapılı tartrazin (E102) ve metil oranj (MO) boyar maddelerine karşı adsorban özellikleri incelendi. L2b ve L2e koordinasyon polimerleri MB boyar maddesini iyi ölçüde adsorbe ederken E102 ve MO boyar maddelerini adsorplamadığı görüldü. L3c'nin yalnızca E102 boyar maddesini orta düzeyde adsorbe ettiği görüldü. L2b koordinasyon polimeri 120 saatte MB boyar maddesine karşı %80'lik, L2e koordinasyon polimeri ise aynı sürede MB boyar maddesine karşı %91'lik bir boya giderim performansı gösterdi. L3c koordinasyon polimeri ise E102 boyar maddesine karşı %60'lık boya giderim performansı sergiledi. Elde edilen diğer koordinasyon polimerlerinin üç boyar madde için de adsorban özellik göstermediği belirlendi. Adsorban özellik gösteren üç bileşik için de yapılan kinetik hesaplamalar sonucu, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uygun olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Siklofosfazen, 2-İzopropilimidazol, Benzimidazol, Koordinasyon polimeri, Boya adsorpsiyonu.

ABSTRACT

The aim of this study is to synthesize cyclophosphazene based coordination polymers and then to investigate their dye adsorption properties.

Firstly, cyclotriphosphazene (L1, L2) and cyclotetraphosphazene (L3, L4) ligands fully substituted with 2-isopropylimidazole and benzimidazole were synthesized and characterized by ^{31}P NMR, ^1H NMR, FT-IR, mass analysis (MALDI-MS) and single crystal X-ray diffraction method. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to determine the thermal stability of the ligands.

Afterwards, the obtained ligands were reacted with AgNO_3 (a), $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ (b), AgPF_6 (c), AgClO_4 (d), HgCl_2 (e), and ZnCl_2 (f) salts. Six coordination polymers were obtained as L2 (b, c, e) and L3 (a, c, d), while two coordination compounds were obtained as L3 (e, f). Despite numerous attempts to form complexes, no results were observed for the L1 and L4 ligands. The structures of the synthesized compounds were elucidated by FT-IR and single crystal X-ray diffraction methods. Their thermal stability were analyzed by TGA method.

Finally, the absorbent properties of the compounds were examined against the cationic methylene blue (MB) dye as well as the anionic tartrazine (E102) and methyl orange (MO) dyes. L2b and L2e coordination polymers exhibited significant adsorption towards methylene blue (MB), but not towards E102 and MO dyes. L3c coordination polymer, on the other hand, showed moderate adsorption behaviour only towards tartrazine (E102). Remaining compounds did not show any adsorbent properties for any of the three dyestuffs. Kinetic studies were also carried out based on the dye adsorption behavior of the compounds. It was found that the pseudo-second-order kinetic model was more suitable for all three adsorbents.

Key Words: Cyclophosphazene, 2-isopropylimidazole, Benzimidazole, Coordination polymer, Dye adsorption.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süreci boyunca her türlü bilgi ve tecrübesini paylaşan, maddi manevi desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan ve yanında çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım, çok değerli hocam Prof. Dr. Yunus ZORLU'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığım andan itibaren güler yüzlü ve sevecen tavrıyla daima çalışma isteğimi arttıran, her zorlandığım anda yanımda bulduğum ve desteğini sonsuz hissettiğim, akademik çalışması ile bana ilham olan ve yürütücüsü olduğu projede çalışmaktan onur duyduğum ikinci tez danışmanım, çok değerli hocam, Doç. Dr. Derya DAVARCI SUCİ'ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Boya adsorpsiyonu çalışmalarında yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ'a, katkıları ve değerli yorumlarıyla tez jürimde yer alan sayın hocalarım Prof. Dr. Aylın USLU'ya, Prof. Dr. Devrim ATİLLA'ya ve Doç. Dr. Ömer GÜNGÖR'e teşekkürlerimi iletirim.

Bu süreçte her zaman desteğini ve paylaşımını hissettiğim, lisans eğitiminden beri beraber çalıştığım, dost kelimesinin bende karşılığı olan yol arkadaşım Arş. Gör. Ceyda DUYAR'a, fedakâr tavrı ve bilgisiyle bana yardımcı olan, arkadaşçıl yaklaşımıyla desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren Dr. Elif ÖZCAN'a, yardımsever ve dinleyici tavrıyla daima desteğini hissettiğim, bilgi ve tecrübelerini aktararak bana yol gösteren Dr. Ömer TAYFUROĞLU'na çok teşekkür ederim. Tez sürecinde yanımda olan ve zor zamanlarda beni ümitlendiren arkadaşım Esma MUTLU'ya teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca desteklerini her zaman hissettiğim Fuctional Reticular Materials Research Laboratuvar üyesi hocalarım ve arkadaşlarıma (Dr. Aysun BULUT, Dr. Elif BULAT, Dr. Zeliha MERMER, Nihal KUZU, Ayşe Nur KARTAL) teşekkürlerimi iletirim.

Son olarak maddi manevi her zaman yanımda olan ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Sema PENDAR'a, babam Necmettin PENDAR'a, abim Taha PENDAR'a ve yengem Halime PENDAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 121Z236 numaralı 1001 araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi

1. GİRİŞ	1
2. KOORDİNASYON POLİMERLERİ	3
2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentez Yöntemleri	4
2.2. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezinde Kullanılan Ligandlar	6
2.3. Koordinasyon Polimerlerinin Uygulama Alanları	9
3. Halkalı Fosfazenler	22
3.1. Koordinasyon Polimerlerinde Ligand Olarak Siklofosfazenlerin Kullanımı	26
4. BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ	38
4.1. Adsorpsiyon	40
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	41
4.3. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	43
5. LİTERATÜRDE SİKLOFOSFAZEN KOORDİNASYON POLİMERLERİ İLE YAPILAN BOYA GİDERİMİ ÇALIŞMALARI	45
6. MATERYAL VE YÖNTEM	51
6.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar	51
6.2. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	51
6.3. Genel İşlemler	52
6.3.1. Trimer ve Tetramerin saflaştırılması	52
6.3.2. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması	52
6.3.3. Adsorpsiyon Deneyleri	53
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
7.1. Reaksiyonlar	54
7.1.1. Trimerin 2-İzopropilimidazol ile Reaksiyonu (L1)	54
7.1.2. Trimerin Benzimidazol ile Reaksiyonu (L2)	55
7.1.3. Tetramerin 2-İzopropilimidazol ile Reaksiyonu (L3)	56
7.1.4. Tetramerin Benzimidazol ile Reaksiyonu (L4)	57
7.1.5. Elde Edilen Komplekslerin Sentezi	58
7.2. Elde Edilen Bileşiklerin Yapısal Analizleri	59
7.2.1. L1 Ligandının Yapısal Analizi	60
7.2.2. L2 Ligandının Yapısal Analizi	63
7.2.3. L3 Ligandının Yapısal Analizi	67
7.2.4. L4 Ligandının Yapısal Analizi	70
7.2.5. L2b Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	73
7.2.6. L2c Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	75
7.2.7. L2e Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	76
7.2.8. L3a Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	78

7.2.9. L3c Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	79
7.2.10. L3d Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	81
7.2.11. L3e Koordinasyon Bileşiğinin Yapı Analizi	82
7.2.12. L3f Koordinasyon Bileşiğinin Yapı Analizi	83
7.3. Elde Edilen Koordinasyon Bileşiklerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	84
7.3.1. L2b Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	84
7.3.2. L2c Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	88
7.3.3. L2e Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	89
7.3.4. L3a Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	92
7.3.5. L3c Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	94
7.3.6. L3d Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	97
7.3.7. L3e Koordinasyon Bileşiğinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	99
7.3.8. L3f Koordinasyon Bileşiğinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları	100
8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	102
8.1. Elde Edilen Bileşiklerin Yapısal Olarak Karşılaştırılması	102
8.2. Elde Edilen Bileşiklerin Termal Kararlılıklarının Karşılaştırılması	105
8.3. Elde Edilen Bileşiklerin Boya Adsorpsiyonu Özelliklerinin Karşılaştırılması	107
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	116
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	117
EKLER	118

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
¹³ C	: Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
³¹ P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
M ⁺	: Moleküler İyon
δ	: Kimyasal Kayma
°	: Derece
mM	: Milimolar
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
ACN	: Asetonitril
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
DCM	: Diklorometan
MeOH	: Metanol
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
TEA	: Trietilamin
THF	: Tetrahidrofuran
E102	: Tartrazin
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Oranj
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
PXRD	: Toz X-Işınları Difraksiyonu
UV	: Ultraviyole
X-Ray	: X-Işını

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Koordinasyon polimerinin genel gösterimi [8].	3
Şekil 2.2: 1D, 2D, 3D koordinasyon polimerlerine ait motif yapıları [9].	4
Şekil 2.3: Koordinasyon polimerlerinin sentez şeması.	5
Şekil 2.4: Koordinasyon polimerinde kullanılan ligand örnekleri [16].	7
Şekil 2.5: Farklı ligandlar ile elde edilen yapılar.	7
Şekil 2.6: Ligandın motif üzerine etkisi.	8
Şekil 2.7: HPCP ve MeHPCP ligand yapıları.	8
Şekil 2.8: Zirkonyum bazlı MOF yapıları.	9
Şekil 2.9: Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve uygulama alanları.	10
Şekil 2.10: (a) 50 mg/L MG boya çözeltileri. (b) Adsorban madde eklendikten sonra zamana bağlı boya giderim görseli. (c) ZIF-67 bileşiğinin MG adsorpsiyonunda karıştırma zamanı ve sıcaklık etkisi ($V = 0.5$ L, $C_0 = 50$ mg L ⁻¹ , ZIF-67 = 0.25 g L ⁻¹) (d) Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi ($V = 0,02$ L, $C_0 = 0-1000$ mg L ⁻¹ , ZIF-67 = 0,25 g L ⁻¹).	11
Şekil 2.11: (a) MB çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında adsorplanan boya miktarları. (b) Zr-BDC-CP ve UIO-66 için MB (100mg/L) boya adsorpsiyonu sonrası fotoğrafları. (c) Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon performansına etkisi. (d) Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik etkinliği.	12
Şekil 2.12: [Cd(L1)(Formamide) ₂] _n koordinasyon polimerinin sırası ile RhB, Rh6G, CR, MB ve MV boyalarına karşı gösterdiği adsorpsiyon davranışı.	13
Şekil 2.13: [Cd ₂ (L2) ₂ (MeOH) ₂] _n koordinasyon polimerinin sırası ile RhB, Rh6G, MB CR ve MV boyalarına karşı gösterdiği adsorpsiyon davranışı.	14
Şekil 2.14: (a) Adsorban dozajının Cr(VI) ve (b) Mn(VII) adsorpsiyonuna etkisi. (c) Cr(VI) için ve (d) Mn(VII) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi.	15
Şekil 2.15: (a) ZIF-69 ve ZIF-69 membran TGA eğrileri. (b) ZIF-69 membranının farklı çözücülerdeki XRD sonuçları. (c) Gaz ayırma düzeneği.	16
Şekil 2.16: Ca-MOF yapısı ve CO ₂ adsorpsiyon grafiği.	17
Şekil 2.17: (a) In-MOF zamana bağlı iyot buharı adsorpsiyonu. (b) I ₂ @In-MOF'un etanolde zamana bağlı iyot salınımının UV-Vis spektrumları.	18
Şekil 2.18: (a) Kinetik model çalışması. (b) İzoterm model çalışması. (c) In-MOF'un zamana bağlı I ⁻³ renk giderimi.	19
Şekil 2.19: (a) ZIF-8 bileşiğinin farklı pH değerlerindeki SEM görüntüleri. (b) ZIF-8 ilaç taşıma sisteminin şematik gösterimi.	20
Şekil 2.20: (a) Mn(II) iyonu koordinasyon geometrisi. (b) Mn-TBI 1D zincir yapısı. (c) Mn-TBI 3D ağ yapısı (hidrojen bağları ile kurulan).	21
Şekil 3.1: Trimer ve tetramer yapıları.	22

Şekil 3.2: Trimer ve tetramerin X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılan yapısı, bağ açıları ve bağ uzunluğu tablosu.	23
Şekil 3.3: Geminal ve non-geminal bağlanma yolları.	24
Şekil 3.4: Trimerin aminlerle olan S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizması.	25
Şekil 3.5: Çeşitli siklotrifosfazen türevi ligandlar [46].	27
Şekil 3.6: $(L)_2(AgClO_4)_3$ polimerinin kristal yapısı.	28
Şekil 3.7: $L(AgNO_3)_2$ koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	29
Şekil 3.8: $[AgL^R]^+_n$ polimer zincirinin (a) a ve (b) c eksenleri boyunca koordinasyonu.	30
Şekil 3.9: Hekzakis(3-pridiloksi)siklofosfazen ligandının yapısı ve metal iyonları ile koordinasyon modları.	31
Şekil 3.10: $\{[Hg(L)(I)_2]\}_n$ koordinasyon polimerinin (a) tek kristal yapısı (b) kristalografik a eksenini boyunda uzanan 1D zig-zag polimer zinciri.	32
Şekil 3.11: $\{[Hg(L)(Cl)_2]\}_n \cdot (ACN)_{0,341}$ koordinasyon polimerinin (a) tek kristal yapısı (b) kristalografik b eksenini boyunda uzanan 1D zig-zag polimer zinciri.	32
Şekil 3.12: MeHPCP ligandı ve koordinasyon modları.	33
Şekil 3.13: 1D koordinasyon polimerleri zig-zag zincir motifleri (a) $\{Co_2(MeHPCP)(Cl)_4(H_2O)_2\}(MeCN)(H_2O)_3\}_n$ (b) $\{[Ni(MeHPCP)(Cl)_2(H_2O)]\}_n$.	34
Şekil 3.14: (a) GTU-1 koordinasyon polimerinin b eksenini boyunda uzanan 3D sütunlu-katmanlı yapısı. (b) Kristalografik <i>bc</i> düzlemi boyunca 2D katmanlı Cd(II)-karboksilat bazlı IBU gösterimi. (c) GTU-1 koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı.	35
Şekil 3.15: (a) GTU-2 koordinasyon polimerinin c eksenini boyunda uzanan 3D yapısı (b) Kristalografik c eksenini boyunda uzanan 1D Cd(II)-karboksilat bazlı IBU gösterimi (c) GTU-2 koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı.	36
Şekil 3.16: (a) $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı. (b) O_3PyCP ligandının yapısı ve koordinasyon modu.	37
Şekil 3.17: (a) Koordinasyon polimerinin kristalografik a eksenini boyunda uzanan 1D zincir yapısı (b) Koordinasyon polimerinin 3D yapısı (c) (4,6)-bağlı 3D ağırlı topoloji yapısı (pembe toplar gümüş iyonlarını temsil eder).	37
Şekil 4.1: Çeşitli endüstrilerin boyar madde kullanım yüzdeleri.	38
Şekil 4.2: Boyar madde giderim metotları.	39
Şekil 4.3: Anyonik ve katyonik yapıları boyar madde örnekleri.	40
Şekil 4.4: Batch adsorpsiyon yöntemi.	41
Şekil 4.5: Adsorpsiyon kütle transfer şeması.	43
Şekil 4.6: Adsorpsiyon kinetik model denklemleri.	44
Şekil 5.1: $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ koordinasyon polimerinin (a) MO adsorpsiyonu (b) MB adsorpsiyonu, (c) MO için adsorpsiyon kapasitesi ve boya uzaklaştırma yüzdesi.	46
Şekil 5.2: 3D yapıları koordinasyon polimerinin yapısı ve boya adsorpsiyon çalışması.	47
Şekil 5.3: RhB boyasının katalitik boya giderimi (a) GTU-1 (b) GTU-2.	48
Şekil 5.4: Tüm boyaların katalitik giderim verimlilikleri tabloları.	49
Şekil 5.5: (a) GTU-3 koordinasyon polimerinin 3D yapısı (b) GTU-3'ün farklı koşullarda katalitik bozunma verimlilikleri,	50

[RhB] ₀ = 10 mg/L (50 mL), [PMS]= 0,5 mM, GTU-3= 0,4 g/L. (c) GTU-3'ün farklı boya çözeltilerindeki katalitik bozunma verimlilikleri (d) bozunma verimliliklerinin bar grafiği.	50
Şekil 7.1: Trimerin 2-izopropilimidazol ile reaksiyonu.	54
Şekil 7.2: Trimerin benzimidazol ile reaksiyonu.	55
Şekil 7.3: Tetramerin 2-izopropilimidazol ile reaksiyonu.	56
Şekil 7.4: Tetramerin benzimidazol ile reaksiyonu.	57
Şekil 7.5: L2 ligandı kullanılarak elde edilen koordinasyon polimerleri.	59
Şekil 7.6: L3 ligandı kullanılarak elde edilen koordinasyon bileşikleri.	59
Şekil 7.7: L1 ligandının yapısı.	60
Şekil 7.8: L1 ligandının ³¹ P { ¹ H} NMR spektrumu.	60
Şekil 7.9: L1 ligandının ¹ H NMR spektrumu.	61
Şekil 7.10: L1 ligandının ¹³ C NMR spektrumu.	62
Şekil 7.11: L1 ligandının kütle spektrumu.	62
Şekil 7.12: L1 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	63
Şekil 7.13: L2 ligandının yapısı.	63
Şekil 7.14: L2 ligandının ³¹ P { ¹ H} NMR spektrumu.	64
Şekil 7.15: L2 ligandının ¹ H NMR spektrumu.	64
Şekil 7.16: L2 ligandının ¹³ C NMR spektrum.	65
Şekil 7.17: L2 ligandının kütle spektrumu.	66
Şekil 7.18: L2 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	66
Şekil 7.19: L3 ligandının yapısı.	67
Şekil 7.20: L3 ligandının ³¹ P { ¹ H} NMR spektrumu.	67
Şekil 7.21: L3 ligandının ¹ H NMR spektrumu.	68
Şekil 7.22: L3 ligandının ¹³ C NMR spektrumu.	68
Şekil 7.23: L3 ligandının kütle spektrumu.	69
Şekil 7.24: L3 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	69
Şekil 7.25: L4 ligandının yapısı.	70
Şekil 7.26: L4 ligandının ³¹ P { ¹ H} NMR spektrumu.	70
Şekil 7.27: L4 ligandının ¹ H NMR spektrumu.	71
Şekil 7.28: L4 ligandının ¹³ C NMR spektrumu.	72
Şekil 7.29: L4 ligandının kütle spektrumu.	72
Şekil 7.30: L4 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	73
Şekil 7.31: L2b'de ligandın koordinasyon çevresi.	73
Şekil 7.32: L2b koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	74
Şekil 7.33: L2b koordinasyon polimerinin 2D yapısı.	74
Şekil 7.34: L2c'de ligandın koordinasyon çevresi.	75
Şekil 7.35: L2c koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	75
Şekil 7.36: L2c koordinasyon polimerinin 3D yapısı.	76
Şekil 7.37: L2e'de ligandın koordinasyon çevresi.	76
Şekil 7.38: L2e koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	77
Şekil 7.39: L2e koordinasyon polimerinin 1D yapısı.	77
Şekil 7.40: L3a'da ligandın koordinasyon çevresi.	78
Şekil 7.41: L3a koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	78
Şekil 7.42: L3a koordinasyon polimerinin 2D yapısı.	79
Şekil 7.43: L3c'de ligandın koordinasyon çevresi.	79

Şekil 7.44: L3c koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	80
Şekil 7.45: L3c koordinasyon polimerinin 3D yapısı.	80
Şekil 7.46: L3d'de ligandın koordinasyon çevresi.	81
Şekil 7.47: L3d koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	81
Şekil 7.48: L3d koordinasyon polimerinin 2D yapısı.	82
Şekil 7.49: L3e'de ligandın koordinasyon çevresi.	82
Şekil 7.50: L3e moleküler kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	83
Şekil 7.51: L3f'de ligandın koordinasyon çevresi.	83
Şekil 7.52: L3f moleküler kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	84
Şekil 7.53: L2b için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	85
Şekil 7.54: L2b için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	85
Şekil 7.55: L2b için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	86
Şekil 7.56: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.	86
Şekil 7.57: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.	87
Şekil 7.58: L2b koordinasyon polimerinin MB boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.	87
Şekil 7.59: L2c için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	88
Şekil 7.60: L2c için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	88
Şekil 7.61: L2c için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	89
Şekil 7.62: L2e için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	89
Şekil 7.63: L2e için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	90
Şekil 7.64: L2e için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	90
Şekil 7.65: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.	91
Şekil 7.66: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.	92
Şekil 7.67: L2e koordinasyon polimerinin MB boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.	92
Şekil 7.68: L3a için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	93
Şekil 7.69: L3a için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	93
Şekil 7.70: L3a için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	94
Şekil 7.71: L3c için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	94
Şekil 7.72: L3c için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.	95
Şekil 7.73: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.	95
Şekil 7.74: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.	96
Şekil 7.75: L3c koordinasyon polimerinin E102 boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.	96
Şekil 7.76: L3c için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	97
Şekil 7.77: L3d için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	97
Şekil 7.78: L3d için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	98
Şekil 7.79: L3d için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	98
Şekil 7.80: L3e için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	99

Şekil 7.81: L3e için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	99
Şekil 7.82: L3e için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	100
Şekil 7.83: L3f için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	100
Şekil 7.84: L3f için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	101
Şekil 7.85: L3f için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.	101
Şekil 8.1: Ligandların karşılaştırmalı TGA eğrileri.	105
Şekil 8.2: L2 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin karşılaştırmalı TGA eğrileri.	105
Şekil 8.3: L3 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin karşılaştırmalı TGA eğrileri.	106
Şekil 8.4: L2b koordinasyon polimerinin Zeta potansiyel ölçümü.	108
Şekil 8.5: L2e koordinasyon polimerinin Zeta potansiyel ölçümü.	108



TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 6.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.	51
Tablo 6.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.	52
Tablo 7.1: Elde edilen komplekslerin sentez şartları.	58
Tablo 7.2: L2b MB için kinetik değerler.	87
Tablo 7.3: L2e MB için kinetik değerler.	91
Tablo 7.4: L3c E102 için kinetik değerler.	96
Tablo 8.1: τ_4 parametre değerleri ve metal atomunun geometrisi.	104
Tablo 8.2: Elde edilen bileşiklerin termal kararlılıkları.	106
Tablo 8.3: Elde edilen koordinasyon bileşiklerinin boya adsorpsiyon davranışları.	107
Tablo 8.4: Bazı siklofosfazen bileşiklerinin MB boya adsorpsiyon kapasiteleri.	109

1. GİRİŞ

Su kirliliği günümüzde önemini korumaya devam eden küresel bir çevresel sorundur. Her geçen yıl artan dünya nüfusu ve sanayileşme faaliyetleri sonucu su kaynaklarındaki kirlilik riski giderek artmaktadır. Özellikle boyar maddeler yılda 700.000 tonun üzerinde üretim ile kirlilik artışında büyük rol oynamaktadır. Tekstil, kâğıt, plastik ve gıda endüstrilerinde yüksek miktarda kullanılan boyar maddeler, toksik ve kanserojen etkilere sahip olup insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Bu zararlı etkiler dikkate alındığında atık sulardan boyar maddelerin çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılması önem taşımaktadır. Adsorpsiyon da bu yöntemlerden biridir ve uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, zararlı ürün veya ara ürün oluşturmaması gibi avantajları sayesinde etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir [1], [2], [3]. Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yapılan boya giderim çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesi yüksek yeni tip adsorban malzemelerin geliştirilmesi araştırmacıların odak noktası olmuştur. Koordinasyon polimerleri kolay uyarlanabilir olmaları, gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları, aktif bölgeleri ve kararlılıkları gibi yapısal özellikleri ile bu alanda araştırmacıların dikkatini çekmiştir [4].

Koordinasyon polimerleri, metal katyonları ve ligandların koordine kovalent bağlar yoluyla bir araya gelerek oluşturduğu, bir boyut (1D), iki boyut (2D) veya üç boyutta (3D) kendini yineleyen periyodik kristal yapılardır. Bu yapılar, kataliz, sensör, gaz depolama ve ayırma, kirleticilerin adsorpsiyonu, ilaç taşıma sistemi gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir [5]. Koordinasyon polimerleri ligandlar ile metal katyonlarının özelliklerine göre çeşitlilik kazanırlar. Özellikle çok dişli ligandlar, farklı bağlanma düğümleri oluşturabildikleri için çok farklı yapılarda koordinasyon polimerlerinin oluşumuna katkıda bulunurlar. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde şimdiye kadar çok farklı türde ligandlar kullanılmıştır. Son yıllarda halkalı fosfazen esaslı koordinasyon polimerleri sadece ilginç yapıları ile değil sensör, katalizör, gaz depolama, gaz ayırma, manyetizma gibi malzeme bilimindeki pek çok alandaki uygulamaları nedeniyle bilim insanlarının dikkatini çekmiştir [6].

Siklofosfazenler, inorganik heterosiklik bileşikler sınıfının başlıca örneklerindendir ve halka yapıları $[N = PX_2]$ tekrarlı birimlerini içerir. Bu bileşikler, donör atom içeren

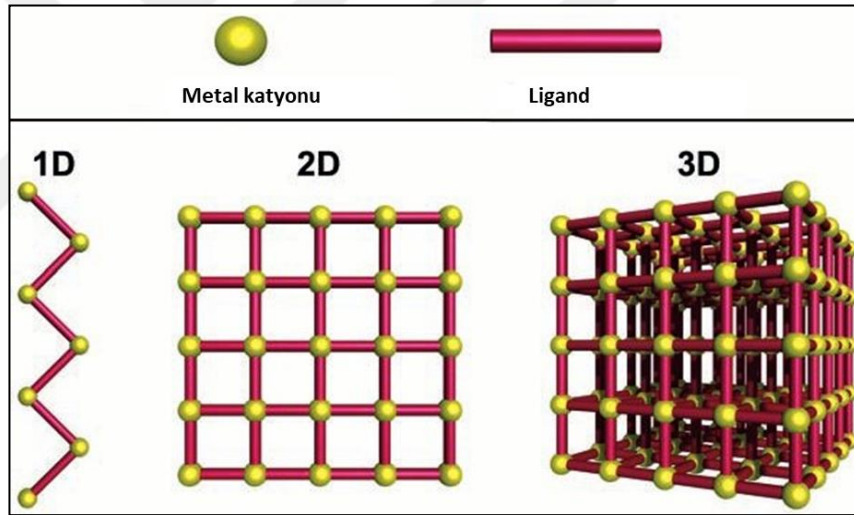
grupların yapıya bağlanabilme yetenekleri sayesinde koordinasyon polimerlerinin oluşumunda köprü ligandları olarak davranırlar [6].

Bu tez kapsamında, boyar madde adsorplama kapasitesine sahip yeni tür siklofosfazen temelli koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma sayesinde, koordinasyon polimerleri kütüphanesine hem uygulama açısından hem de yeni bileşikler açısından önemli bir katkı sağlanmış olacaktır.

Bu tez çalışmasında materyal ve yöntem kısmında yer alan teknikler kullanıldı. Siklotrifosfazen (trimer) ve siklotetrafosfazen (tetramer) ile 2-izopropilimidazol ve benzimidazol sırası ile etkileştirildi ve tamamen süstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri (L1, L2, L3, L4) ligand olarak kullanılmak üzere elde edildi. Ligandların yapıları ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR, kütle analizi (MALDI-MS) ve tek kristal X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen verilerle desteklendi. Daha sonra ligandlar AgNO_3 (a), $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ (b), AgPF_6 (c), AgClO_4 (d), HgCl_2 (e) ve ZnCl_2 (f) tuzları ile etkileştirilerek üç adet trimer L2 (b, c, e), üç adet tetramer L3 (a, c, d) temelli olmak üzere altı adet koordinasyon polimeri ve L3 (e, f) olarak iki adet koordinasyon bileşiği elde edildi. Bileşiklerin yapıları FT-IR ve tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Bunun için katyonik yapılı MB ile anyonik yapılı MO ve E102 boyar maddeleri kullanıldı. Bileşiklerin adsorpsiyon davranışları, UV-Vis spektrofotometrisi ile zamana bağlı olarak oda sıcaklığında incelendi. Sonuç olarak, L2b ve L2e koordinasyon polimerlerinin MB boyar maddesini iyi derecede adsorbe ettiği, L3c koordinasyon polimerinin E102 boyar maddesini orta düzeyde adsorbe ettiği belirlendi.

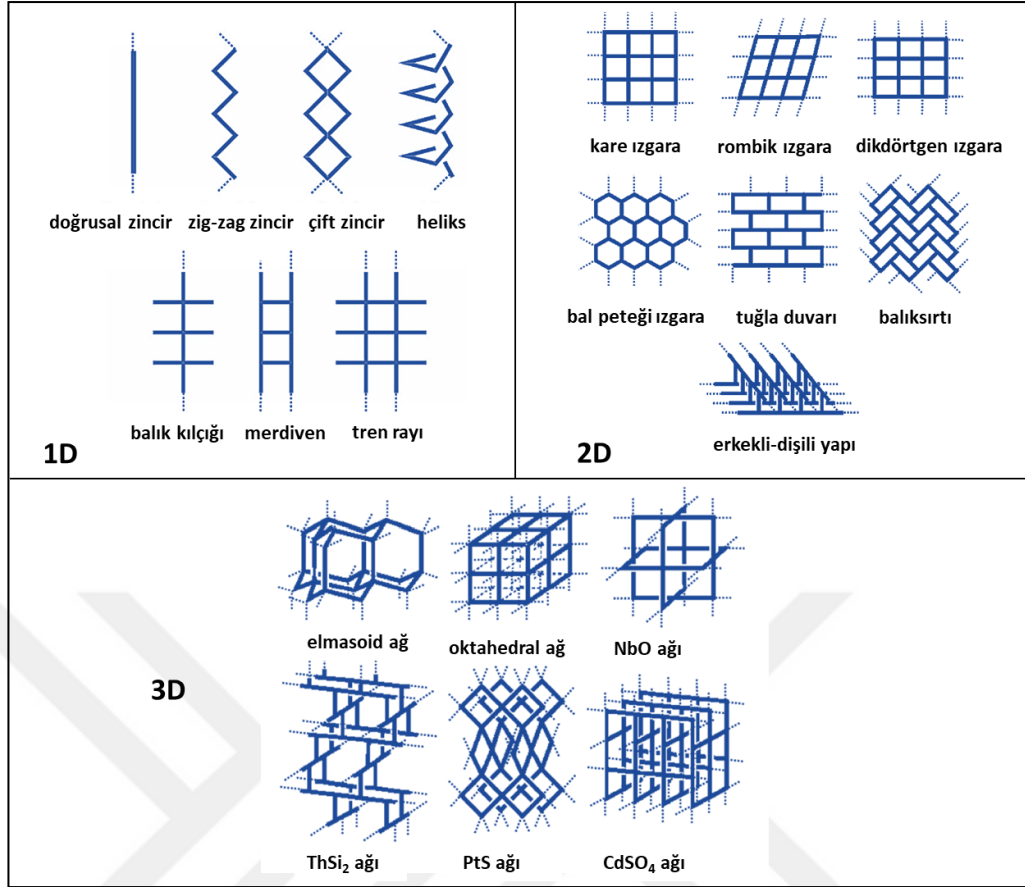
2. KOORDİNASYON POLİMERLERİ

Koordinasyon polimerleri ilk defa 1960'lı yıllarda tanımlanmış olup, bu bileşiklerin asıl potansiyeli 1990'lı yıllarda fark edilmiştir. Avustralyalı kimyager Robson'un iyon değişim kabiliyetine sahip gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP'ler) üzerine yaptığı çalışmalar bu alanın ilerlemesine önemli bir katkı sağlamıştır. Sonraki yıllarda ise metal organik çerçeveler (MOF'lar) ve koordinasyon polimerlerine olan ilgi oldukça artmıştır [7]. Koordinasyon polimerleri, metal katyonları ile ligandların koordine kovalent bağlar yoluyla birleşerek oluşturduğu, 1, 2 veya 3 boyutta kendini yineleyen düzenli kristal yapılardır (Şekil 2.1). Bu yapıların karakterizasyonu ve boyutlarının belirlenmesi tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapılır [8], [9].



Şekil 2.1: Koordinasyon polimerinin genel gösterimi [8].

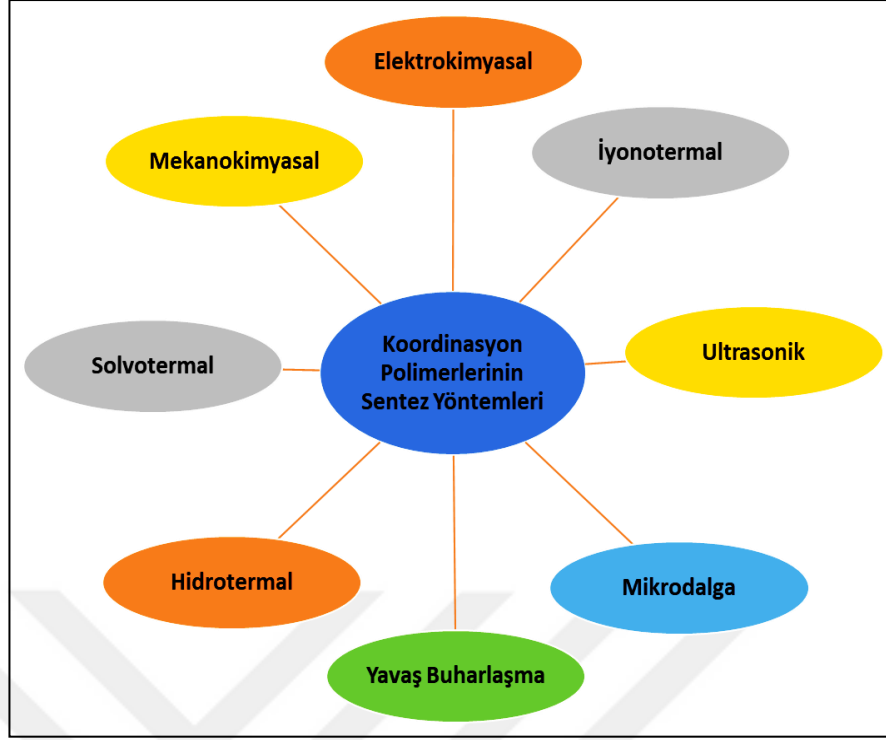
Koordinasyon polimerlerinin oluşumunu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; metal iyonlarının türü ve özellikleri, ligandların yapısı ve esnekliği, koordinasyon geometrisi, sentez koşulları (sıcaklık, çözücü, pH) gibi unsurlardır. Farklı ligandlar ve metal katyonları arasındaki çeşitli kombinasyonlar ile özgün yapısal motifler meydana gelir. Bu yapısal çeşitlilik, koordinasyon polimerlerinin geniş uygulama alanlarını mümkün kılar. 1D, 2D ve 3D boyutlu koordinasyon polimerleri için olası motif yapıları Şekil 2.2'de verilmiştir [9].



Şekil 2.2: 1D, 2D, 3D koordinasyon polimerlerine ait motif yapıları [9].

2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentez Yöntemleri

Koordinasyon polimeri sentezi için en uygun yöntem seçimi, hedeflenen polimerin özellikleri, istenen yapısal düzen ve çalışılacak uygulama alanlarına bağlı olarak değişir [10]. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan genel yöntemler Şekil 2.3'te verilmiştir.



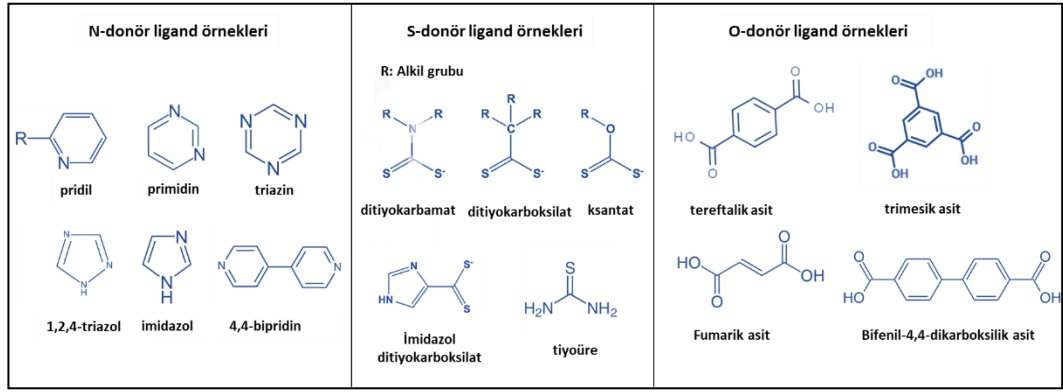
Şekil 2.3: Koordinasyon polimerlerinin sentez şeması.

- **Solvotermal/Hidrotermal Yöntem:** Yüksek sıcaklık ve basınç altında kristal oluşumunu sağlayan bir sentez yöntemidir. Sentez işlemi, çalışılacak sıcaklığa bağlı olarak teflon kaplı otoklavlar veya cam şişeler gibi kapalı sistemlerde gerçekleştirilir. Organik veya inorganik çözücüler kullanılır. Çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal sentez olarak adlandırılır. Koordinasyon polimerlerinin oluşumunda en sık kullanılan yöntemlerden biridir [11].
- **Yavaş Buharlaştırma Yöntemi:** Başlangıç maddelerini iyi çözen bir çözücü kullanılarak maddelerin etkileştirilmesi sonrası çözeltinin çok yavaş bir şekilde buharlaşması ile kristal elde edilir. Buharlaştırma yoluyla kristal büyütme, doymuş bir çözeltinin buharlaşması veya soğutulması yoluyla gerçekleştirilen geleneksel ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. Diğer bilinen yöntemlere kıyasla kristallenme süreci uzun sürmektedir [12].
- **Mikrodalga Yöntemi:** Mikrodalga ışın varlığında gerçekleştirilen sentez yöntemidir. Reaksiyon süresini önemli ölçüde azaltır, zaman ve enerji tasarrufu sağlar [13].

- **Ultrasonik Yöntem:** Yüksek frekanslı ses enerjisinden yararlanarak kimyasal sentezin gerçekleştirildiği basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir [13].
- **Elektrokimyasal Yöntem:** Sentez, elektroliz prensiplerine dayanır. Bu yöntemde, metal yapıları anot, elektrokimyasal çözünme yoluyla metal iyonlarını serbest bırakır, bu iyonlar daha sonra iletken bir ortamda organik ligandlarla koordine olarak kristaller oluşturur. Elektrokimyasal sentez, geleneksel yöntemlere kıyasla daha hızlı, kontrollü ve çevre dostu bir sentez yöntemidir [13].
- **Mekanokimyasal Yöntem:** Solvent içermeyen dolayısıyla ekonomik ve çevre dostu yeşil bir sentez yöntemidir. Yüksek enerjili ve bilyalı bir öğütücü sistem yardımıyla mekanik enerji kimyasal enerjiye dönüştürülür [14].
- **İyonotermal Yöntem:** Bu yöntem, geleneksel solvotermal ve hidrotermal yöntemlere benzer fakat çözücü olarak iyonik sıvılar kullanılır. İyonik sıvılar yüksek kimyasal ve termal kararlılık sağlar. Yeşil bir sentez yöntemidir [15].

2.2. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezinde Kullanılan Ligandlar

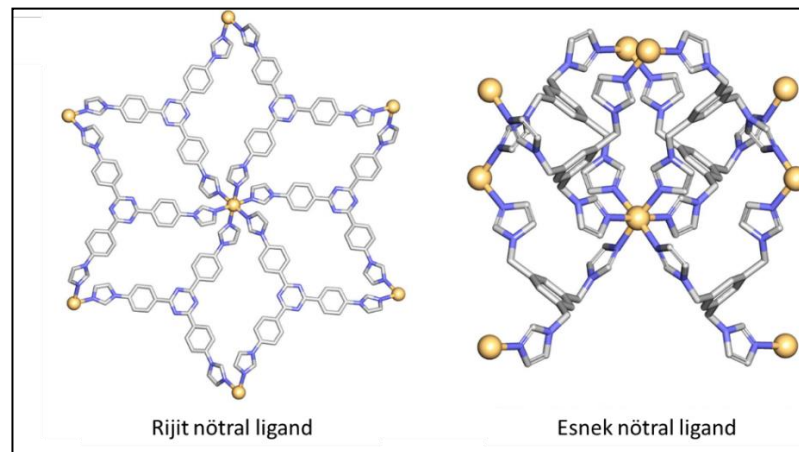
Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılacak ligandın seçimi oluşacak bileşiğin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini etkileme açısından büyük önem taşımaktadır. Koordinasyon polimerlerinde ligand olarak sıklıkla organik bileşikler tercih edilmektedir. Özellikle azot (N), oksijen (O), kükürt (S) gibi iki veya daha fazla donör atoma sahip çok dişli ligandların varlığı polimerin tekrarlı yapısına katkı sağlar (Şekil 2.4) [16].



Şekil 2.4: Koordinasyon polimerinde kullanılan ligand örnekleri [16].

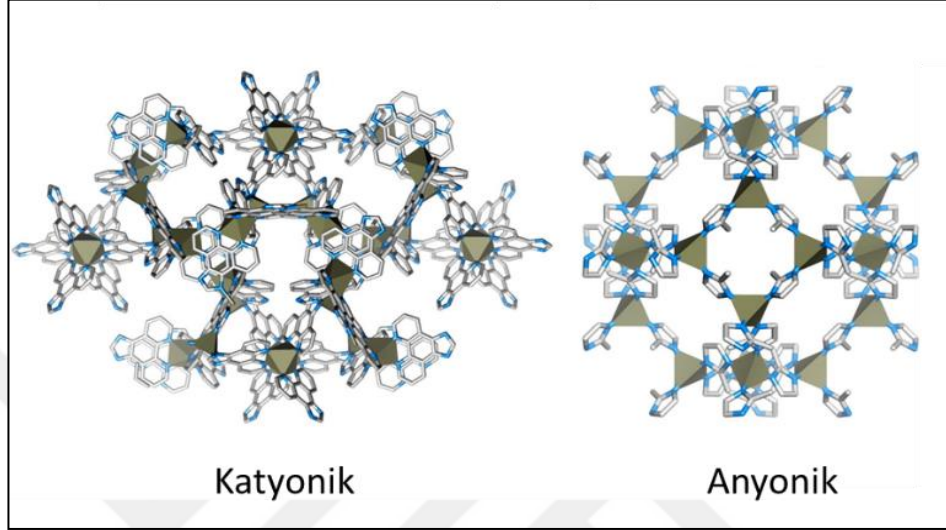
Ligand molekülleri yükleri bakımından nötr, anyonik veya katyonik yapıda olabilirler. Yapıyı belirleyen diğer faktörler arasında, organik ligandların rijit olup olmaması, esneklikleri, içerdikleri donör atom sayısı, sterik yapıları, kendilerine bağlı bulunan grupların elektron verici veya elektron çekici olması gibi durumlar sayılabilir [16].

Rijit ve esnek yapıli ligandlar kullanılarak yapılan iki farklı çalışmada farklı boyut ve mimaride koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. 2,4,6-tris[4-(1H-imidazol-1-il)fenil]-1,3,5-triazin (TIPT) rijit yapıli ligandı ile $\text{Cd}(\text{OTs})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu (1:1) mol oranında etkileştirilmiş ve her bir TIPT ligandının üç $\text{Cd}(\text{II})$ iyonu ile birleşmesi sonucu iki boyutlu bir koordinasyon polimeri elde edilmiştir. 1,3,5-tris(imidazol-1-il-metil)benzen (TİB) esnek yapıli ligandı ile $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu (1:2) mol oranında solvotermal olarak etkileştirildiğinde ise iki kanallı üç boyutlu bir koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.5) [17]-[19].



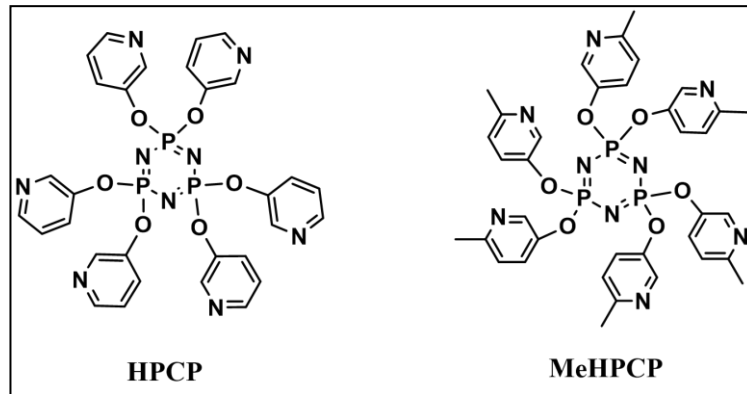
Şekil 2.5: Farklı ligandlar ile elde edilen yapılar.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ metal tuzu sırasıyla 2-metilimidazol (H-MeIM) ve 1H-imidazo[4,5-f] [1,10] fenantrolin (HİP) ligandı ile (1:1) mol oranında etkileştirildiğinde elde edilen ve şekil **Şekil 2.6'** da görülen farklı motifler, ligandın oluşacak yapı üzerine olan etkisine örnektir [17], [20].



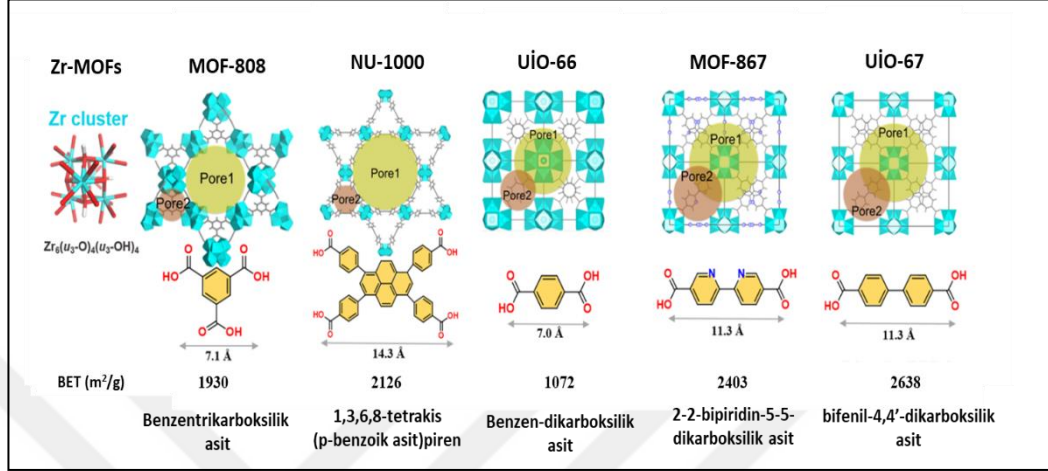
Şekil 2.6: Ligandın motif üzerine etkisi.

Ligandlarda metal ile bağlanan donör atomların çevresindeki sterik kalabalıklık oluşacak koordinasyon polimerinin boyutu üzerinde etkilidir. **Şekil 2.7'**de görülen ligandlardan HPCP ligandı ile Hg(II) ve Ag(I) tuzlarının etkileştirilmesi sonucu elde edilen koordinasyon polimerleri 2D ve 3D iken MeHPCP ligandının aynı tuzlarla etkileştirilmesi sonucu 1D koordinasyon polimerleri elde edilmiştir [21], [22].



Şekil 2.7: HPCP ve MeHPCP ligand yapıları.

Yapılan başka bir çalışmada, beş farklı karboksilik asit türevi ligand Zr^{+4} metal iyonları ile etkileştirilmiş ve sonucunda değişik gözenek hacimleri ve yüzey alanlarına sahip MOF yapıları elde edilmiştir (Şekil 2.8) [23].



Şekil 2.8: Zirkonyum bazlı MOF yapıları.

2.3. Koordinasyon Polimerlerinin Uygulama Alanları

Koordinasyon polimerleri inorganik-organik hibrit yapıları ve kolay uyarlanabilmeleri sayesinde çok çeşitli özelliklere sahiptirler. Son yıllarda gözenekli koordinasyon polimerleri olarak bilinen MOF yapılarını da kapsayan kompleks yapılar araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüş ve farklı uygulama alanlarında çalışmalar yürütülmüştür [24]. Koordinasyon polimerlerinin bu özellikleri ve uygulama alanları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

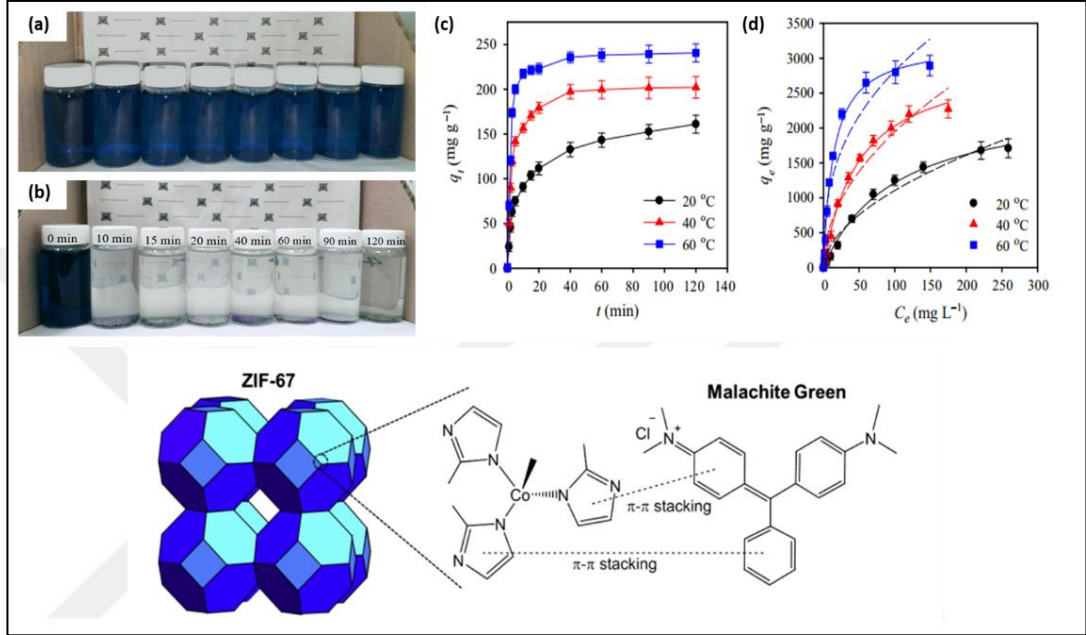


Şekil 2.9: Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve uygulama alanları.

Koordinasyon polimerlerinin çeşitli uygulamaları ile ilgili örnekler aşağıda yer verilmiştir.

2015 yılında yapılan bir çalışmada, ZIF-67 bileşiği kullanılarak malakit yeşili (MG) boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması incelenmiştir [25]. Karıştırma süresi, sıcaklık, tuzların varlığı ve pH gibi adsorpsiyon kapasitesine etki eden faktörler araştırılmıştır. 50 mg/L MG sulu çözeltisine 250 mg ZIF-67 eklenerek farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60 °C) 2 saat boyunca yürütülen adsorpsiyon çalışması, UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. Tüm sıcaklıklarda ilk 20 dakika içinde boya adsorpsiyonunda hızlı bir artış gözlenmiş, ardından dengeye ulaşılmıştır. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu göstermiş ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek değeri 60 °C'de 240 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 60 °C'de 3230 mg g⁻¹ olarak hesaplanmış ve Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Bu değer, aktif karbonlar ve biyopolimerler de dahil olmak üzere geleneksel adsorbanların neredeyse 10 katı kadardır. Sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır (Şekil 2.10). Tuz varlığının adsorpsiyon etkisini incelemek üzere NaCl ve NH₄Cl tuzları 0-2000 mg/L değişen konsantrasyonlarda kullanılmış ve MG çözeltisinin on katı kadar olan 2000 mg/L tuz eklendiğinde bile adsorpsiyon kapasitesinde 10 mg'lık bir azalma meydana gelmiştir.

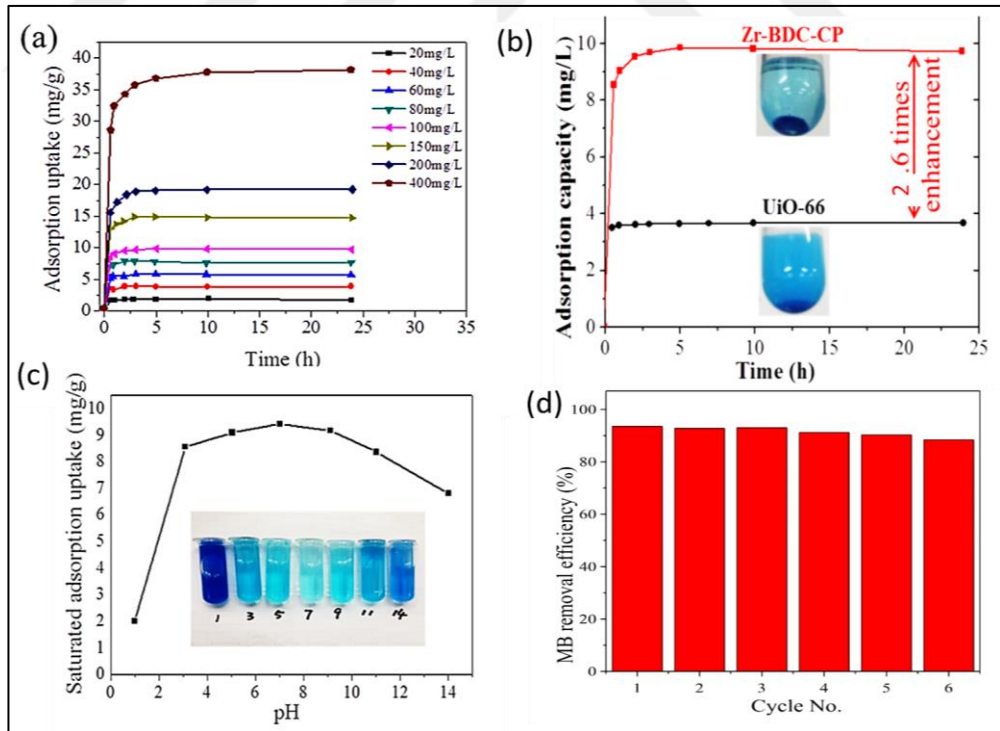
pH etkisi için yürütülen çalışmada ise aralık 3-6 olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bu sonuçlar ZIF-67 ile MG arasında elektrostatik bir etkileşim olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak ZIF-67'nin MG boyar maddesi için iyi bir adsorban olduğu görülmüş ve bunun sebebinin $\pi - \pi$ etkileşimi olduğu düşünülmüştür.



Şekil 2.10: (a) 50 mg/L MG boya çözeltileri. (b) Adsorban madde eklendikten sonra zamana bağlı boya giderim görseli. (c) ZIF-67 bileşiğinin MG adsorpsiyonunda karıştırma zamanı ve sıcaklık etkisi ($V = 0.5$ L, $C_0 = 50$ mg L⁻¹, ZIF-67 = 0.25 g L⁻¹) (d) Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi ($V = 0,02$ L, $C_0 = 0-1000$ mg L⁻¹, ZIF-67 = 0,25 g L⁻¹).

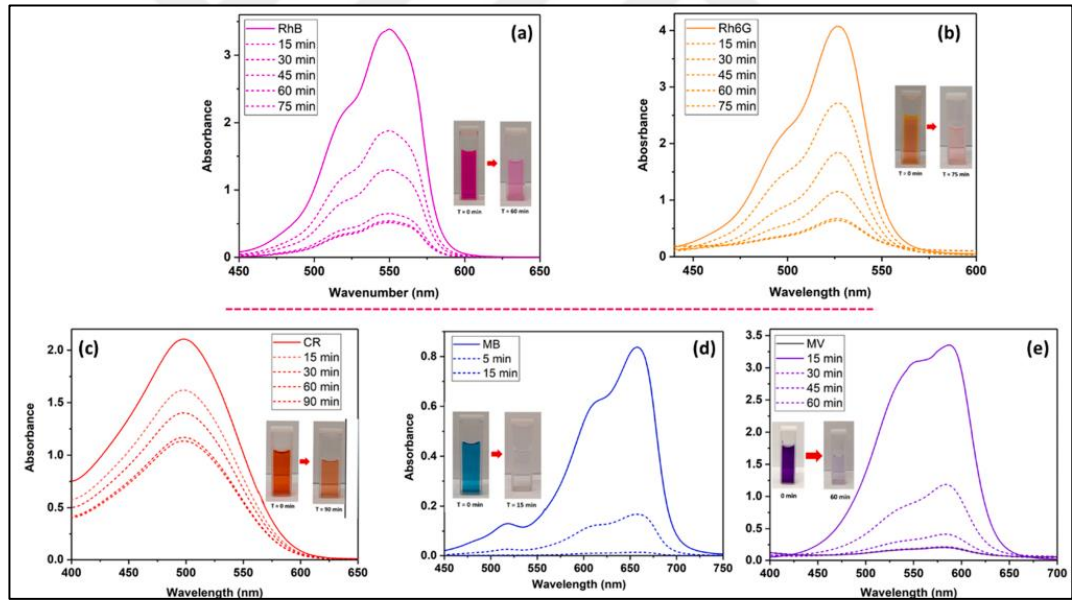
2020 yılında, mezo gözenekli zirkonyum bazlı koordinasyon polimeri (Zr-BDC-CP) sentezlenerek, MB boyar maddesine karşı adsorban davranışı incelenmiştir [26]. Farklı konsantrasyon ve pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Zr-BDC-CP koordinasyon polimerinin mikro gözenekli hali olan UiO-66 MOF yapısı ile karşılaştırılmıştır. 20-400 mg/L konsantrasyon aralıklarındaki MB çözeltileri ile yürütülen adsorpsiyon çalışmasında Zr-BDC-CP için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 38.17 mg/g olarak bulunmuş ve Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 5 saatte doygunluğa ulaşmış ve boyanın başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.11(a)).

Ayrıca, 100 mg/L MB konsantrasyonunda Zr-BDC-CP, UiO-66'ya göre 2.6 kat daha fazla boya adsorpsiyonu göstermiştir (Şekil 2.11(b)). Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen çalışmada ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de gözlenirken, pH 1'de adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüş tespit edilmiştir. Yüksek asidik ortam adsorbanın çökmesine sebep olmuştur. Çalışılan diğer pH aralıklarında önemli bir fark görülmemiştir (Şekil 2.11(c)). Adsorpsiyonun kinetik incelemesi için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri kullanılmış ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan, adsorpsiyonun mezo gözenekler sebebiyle homojen bir şekilde gerçekleşmediği ve adsorpsiyonun elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla valans kuvvetlerini içeren bir kimyasal adsorpsiyon süreci olabileceği düşünülmüştür. Son olarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve NaOH ve EtOH ile defalarca yıkanan adsorban, tekrar MB adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorbanın boya giderme verimi ilk üç yıkamada belirgin bir düşüş göstermemiş, altıncı yıkamadan sonra ise hafif bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 2.11(d)).



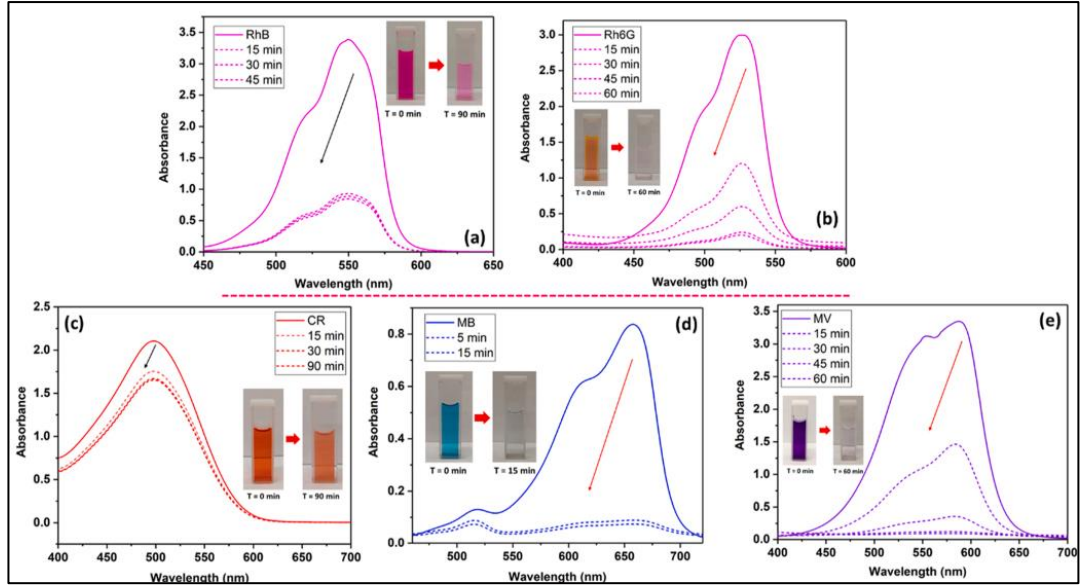
Şekil 2.11: (a) MB çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında adsorplanan boya miktarları. (b) Zr-BDC-CP ve UiO-66 için MB (100mg/L) boya adsorpsiyonu sonrası fotoğrafları. (c) Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon performansına etkisi. (d) Adsorbanın tekrar kullanılabilme etkinliği.

2023 yılında antrasen ve piren grupları barındıran 5-{{(antrasen-9-ilmetil)amino}} izohtalik asit (H₂L1) ve 5-{{(piren-1-ilmetil)amino}} izohtalik asit (H₂L2) ligandlarının Cd(II) iyonları ile solvotermal olarak etkileşimi sonucu sırası ile iki boyutlu (2D) [Cd(L1)(Formamide)₂]_n ve [Cd₂(L2)₂(MeOH)₂]_n koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. Ardından CR, MB, MV, RhB ve Rh6G boyar maddelerine karşı adsorban davranışları incelenmiştir [27]. Adsorpsiyon deneyleri için 6 × 10⁻⁵ M boya çözeltileri hazırlanmış ve 3 mL alınarak iççerlerine 10 mg koordinasyon polimeri ilave edilmiştir. Adsorpsiyon süreci UV-Vis spektrofotometresi ile gözlenmiştir. [Cd(L1)(Formamide)₂]_n koordinasyon polimeri MB ve MV ve Rh6G boyalarına karşı oldukça iyi adsorban davranışı göstermiştir. 15 dakikada MB boyasına karşı %92'lik, MV ve Rh6G boyalarına karşı ise 1 saatte sırası ile %94 ve %85'lik bir boya giderim kapasitesi sergilemiştir. RhB'ye karşı %78'lik orta seviyede, CR'ye karşı ise %38' lik düşük bir boya giderim kapasitesi sergilemiştir (Şekil 2.12).



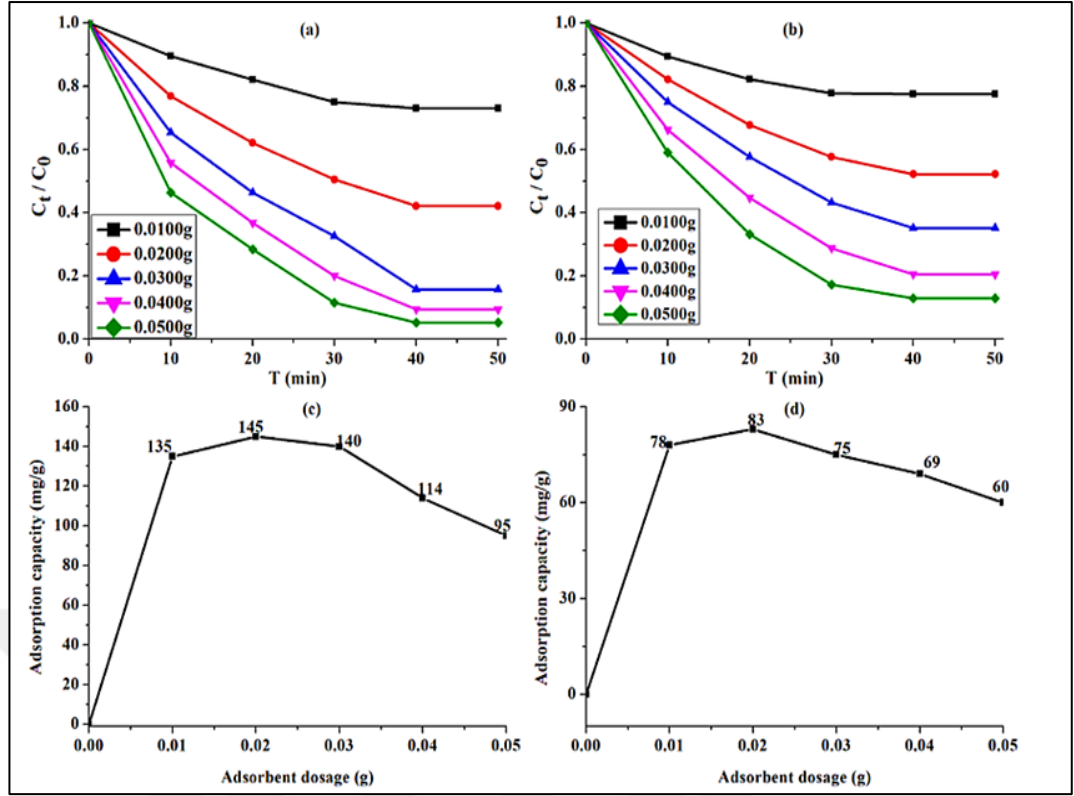
Şekil 2.12: [Cd(L1)(Formamide)₂]_n koordinasyon polimerinin sırası ile RhB, Rh6G, CR, MB ve MV boyalarına karşı gösterdiği adsorpsiyon davranışı.

[Cd₂(L2)₂(MeOH)₂]_n koordinasyon polimeri ise MB, MV ve Rh6G boyalarına karşı oldukça iyi adsorban davranışı göstermiştir. 15 dakikada MB boyasına karşı %94'lük, MV ve Rh6G boyalarına karşı ise 1 saatte sırası ile %93 ve %97'lik bir boya giderim kapasitesi sergilemiştir. RhB'ye karşı %75'lik orta seviyede, CR'ye karşı ise %23' lük düşük bir boya giderim kapasitesi sergilemiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: $[\text{Cd}_2(\text{L}2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ koordinasyon polimerinin sırası ile RhB, Rh6G, CR, MB ve MV boyalarına karşı gösterdiği adsorpsiyon davranışı.

2023 yılında yürütülen bir çalışmada 2D bakır bazlı bir MOF bileşiği sentezlenmiş, $\{[\text{Cu} \cdot (4,4'\text{-bpy})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot 6(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (**1**), ve atık sulardan Cr(VI) ve Mn(VII) ağır metallerini uzaklaştırmada adsorban davranışı araştırılmıştır [28]. Adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemek için 0.01-0.05 g arası değişen dozlarda bileşik **1**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve MnO_4^- çözeltilerine eklenmiş ve süreç pH 7' de 25 °C'de UV-Vis spektrofotometrisi ile gözlenmiştir. İki çözelti için de eklenen tüm miktarlarda adsorpsiyon kapasitesi 40 dakikada dengeye ulaşmış ve adsorban miktarının artışı adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olmamıştır. Fakat her iki çözelti için de optimum adsorban miktarı 0.02 g belirlenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 145 mg/g, 83 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 2.14). Bileşik **1**'in katyonik yapıli çerçeve yapısının metal anyonları ile elektrostatik etkileşimde bulunarak adsorpsiyona katkı sağladığı düşünülmektedir.

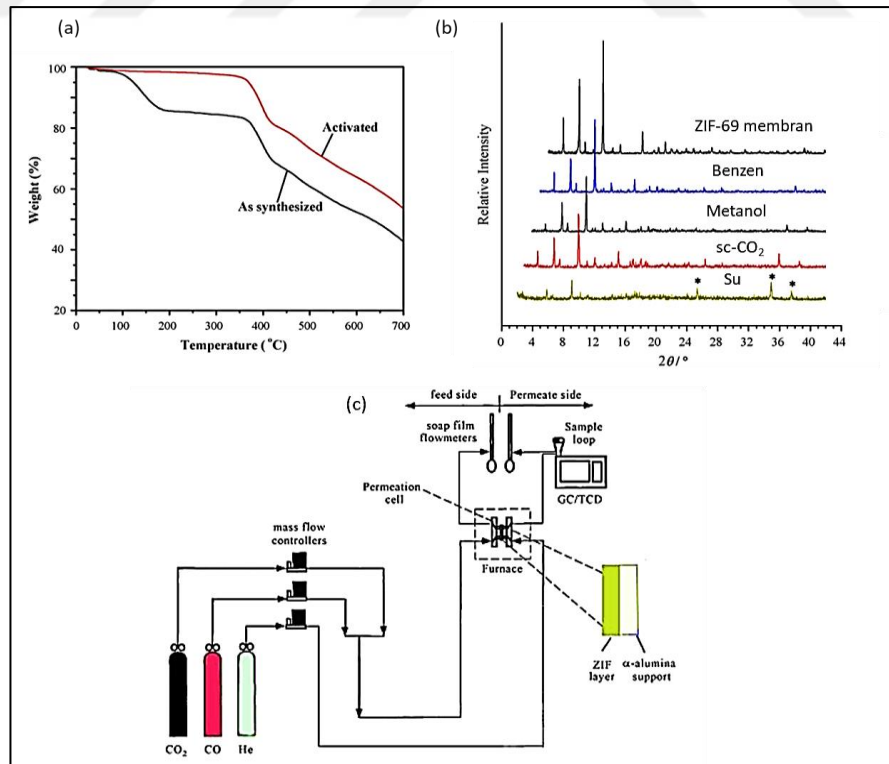


Şekil 2.14: (a) Adsorban dozajının Cr(VI) ve (b) Mn(VII) adsorpsiyonuna etkisi. (c) Cr(VI) için ve (d) Mn(VII) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi.

Adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi 0.02 g adsorban kullanılarak ve pH aralığı 4-8 arası ayarlanarak incelenmiştir. 1 tarafından adsorbe edilen Cr(VI) ve Mn (VII) miktarlarında önemli bir değişiklik görülmemiş ve her iki metal için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 7’de elde edilmiştir. Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik testi de yapılmış ve 5 adsorpsiyon döngüsünden sonraki adsorpsiyon etkinliği %98.76 olarak bulunmuştur. Böylece 1’in atık sulardan ağır metalleri adsorplama potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir [28].

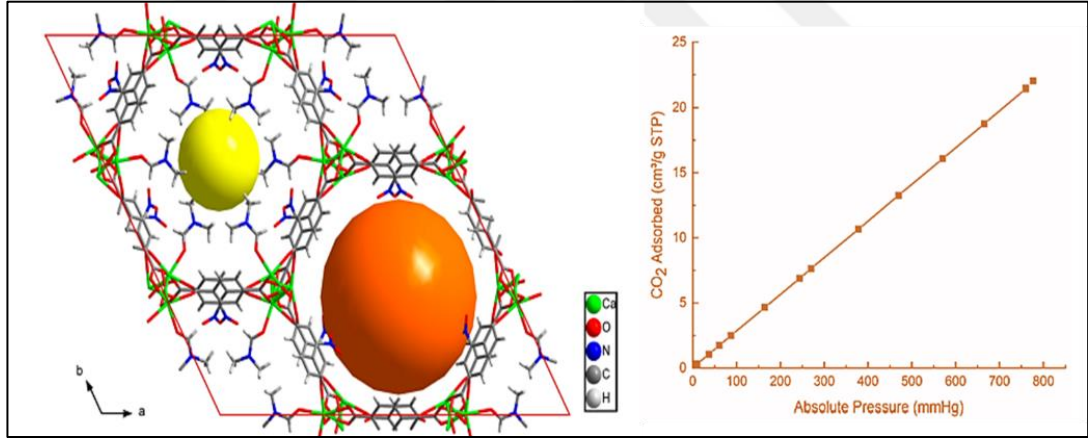
2010 yılında yapılan bir çalışmada ZIF-69 tabanlı membran Celde edilerek CO₂/CO gaz karışımını ayırma etkinliği incelenmiştir [29]. Gözenekli alfa-alumina diskleri membran sentezinde destekleyici materyal olarak kullanılmıştır. Membranın Langmuir yüzey alanı 1138 m²/g olarak hesaplanmış ve termal kararlılığı TGA yöntemi ile belirlenmiştir. ZIF-69 bileşiğinde iki aşamalı kütle kaybı görülürken, ZIF-69 membranda tek aşamalı kütle kaybı görülmüştür (Şekil 2.15(a)). Bu ZIF-69 membranının aktive olduktan sonra yapısında solvent kalmadığının göstergesidir. Membranın kimyasal kararlılığı farklı solventlerin (su, metanol, benzen, sc-CO₂)

kaynama sıcaklıklarında 7 gün boyunca test edilmiştir. Kaynayan suda membran yapısının bozulduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.15(b)). ZIF-69 membranının tekli gaz geçirgenlik deneyleri, oda sıcaklığında sırasıyla H₂, CH₄, CO, CO₂ ve SF₆ gazları kullanılarak vakum yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı düşük olan H₂ gazı yüksek geçirgenlik göstermiş ve molekül ağırlığı arttıkça gaz geçirgenliği, CO₂ gazı dışında, azalmıştır (H₂> CO₂> CH₄> CO> SF₆). Knudsen difüzyon mekanizmasına göre CO₂ geçirgenliğinde yüzey difüzyonu hakimdir ve ZIF-69 membranı ile güçlü adsorpsiyon etkileşimi gerçekleşmiştir. Böylece ZIF-69 membranının CO₂ tutucu etkisi tespit edilmiştir. CO₂/CO gaz karışımının ayrımı için Şekil 2.15 (c)'de gösterilen sistem kullanılmıştır. Gaz karışımı (1:1) mol oranında sisteme verilmiş ve helyum itici gaz olarak kullanılmıştır. Geçirgenlik, gaz kromatografisi kullanılarak incelenmiştir. CO₂/CO seçici geçirgenliği oda sıcaklığında yaklaşık $3.5 \pm 0,1$ olarak bulunmuş ve CO₂'in geçirgenlik derecesi $3.6 \pm 0.3 \times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ aralığında ölçülmüştür. Hem geçirgenlik hem de seçicilik, ikili karışımda tek bileşenlere göre daha yüksektir. Bu bulgular, ZIF-69 membranının CO₂/CO ayrımında etkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.15: (a) ZIF-69 ve ZIF-69 membran TGA eğrileri. (b) ZIF-69 membranının farklı çözücülerdeki XRD sonuçları. (c) Gaz ayırma düzeneği.

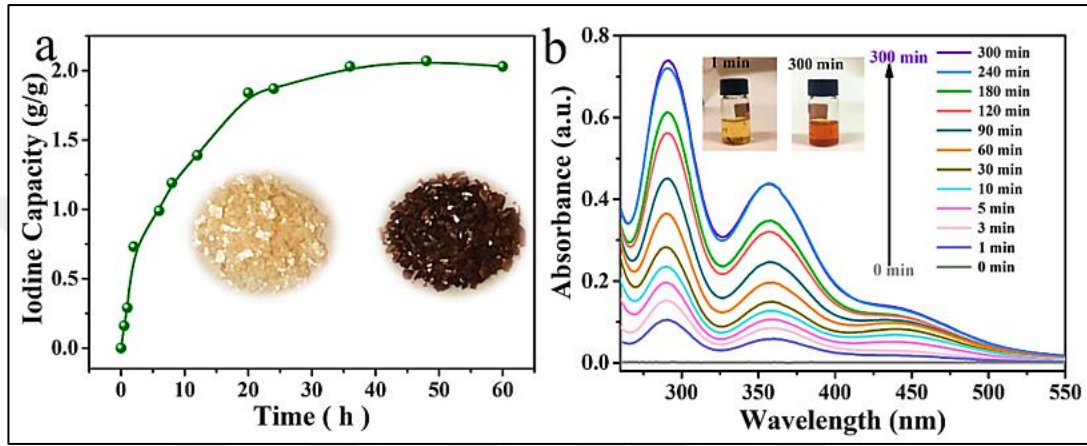
2019 yılında yeni bir Ca-MOF yapısı sentezlenerek CO₂ depolama özelliği incelenmiştir. Ca(NO₃)₂·4H₂O ile 2-nitrotereftalik asit (NO₂-H₂BDC) (1:1) mol oranında solvotermal olarak etkileştirilerek [Ca(NO₂-BDC)·DMF]_n kimyasal formülüne sahip MUT-1 olarak isimlendirilen 3D MOF yapısı elde edilmiştir. Kristalografik c eksenı boyunca 1D kanallara sahip olan MUT-1, mikro gözeneklidir ve aktivasyon işlemi ile nano gözenekli yapıya ulaşılabilir. MUT-1'in aktifleştirilmeden önceki BET yüzey alanı 1.315 m²/g iken solvent değıştirme metodu ile aktifleştirildikten sonra 28.173 m²/g olarak hesaplanmıştır. MUT-1, etanol ile 24 saat sokset altında ekstre edilerek aktifleştirilmiştir. CO₂ adsorpsiyon çalışması 1 bar basınç altında ve 298 K'de gerçekleştirilmiş ve maksimum adsorpsiyon 0.97 mmol/g olarak bulunmuştur. Bu değeri fonksiyonel grup barındırmayan BDC⁻² ligand yapısına sahip MOF-2 ve MOF-5'ten daha fazladır. MUT-1'in gözeneklerinde bulunan nitro gruplarının varlığının, CO₂ ile etkileşimi artırabileceği düşünülmektedir (Şekil 2.16) [30].



Şekil 2.16: Ca-MOF yapısı ve CO₂ adsorpsiyon grafiğı.

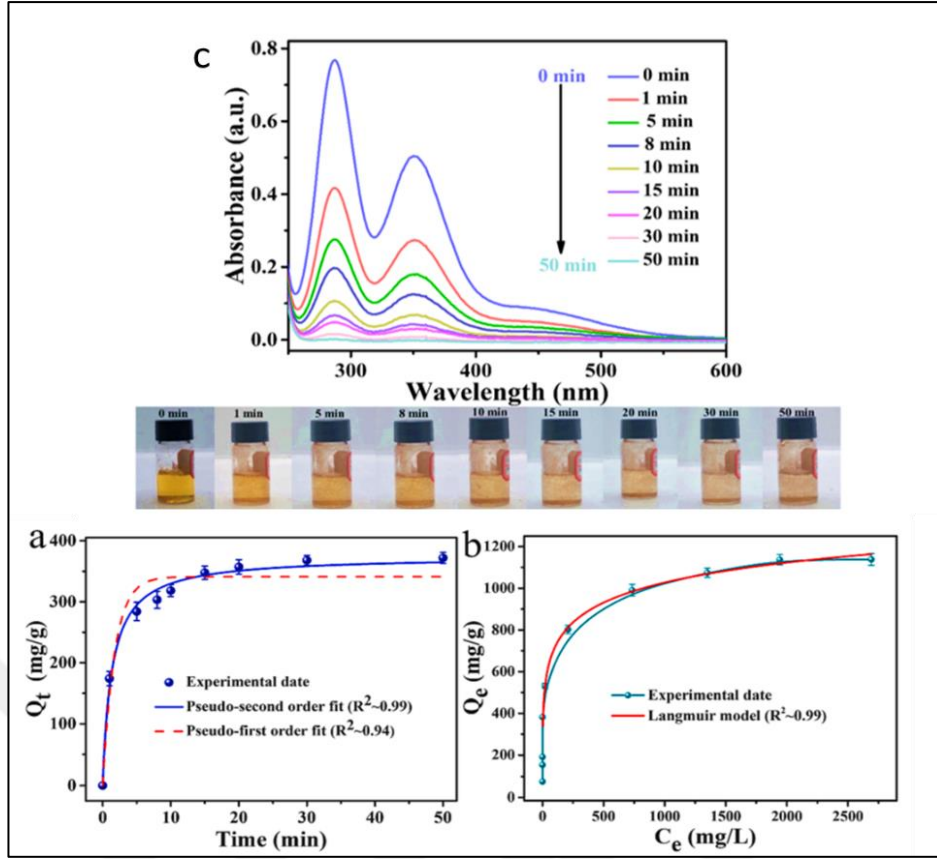
2023 yılında, indiyum bazlı metal organik çerçeve yapısı (In-MOF) sentezlenerek iyot tutma kapasitesi araştırılmıştır [31]. Tıpa ligandı ile InCl₃·4H₂O metal tuzu (1:2) oranında solvotermal yöntem ile etkileştirilmiş ve kimyasal olarak oldukça kararlı bir MOF yapısı elde edilmiştir. İyot tutma kapasitesi iyotun katı hali ve sulu çözeltisi olmak üzere iki yöntem ile belirlenmiştir. İyot katısı ısıtıldığında süblimleşerek katı halden gaz hale geçer. Bu özellikten yararlanılarak iyot katısı içeren bir kap içerisine In-MOF içeren bir şişe koyulmuş ve ağzı kapatılarak 75 °C fırında bekletilerek belirli

zaman aralıklarında tartım alınmıştır. Gravimetrik yöntem ile hesaplanan iyot tutma kapasitesi 36 saat sonunda 2.07 g/g olarak bulunmuş ve bu değer birçok MOF bileşiğinden fazladır (UiO-66-PYDC: 1.2 g/g, MFM-300(sc): 1.54 g/g, ZIF-8: 1.25 g/g). Adsorplanan iyotun geri salınımı etanol içerisinde UV-Vis spektrofotometrisi ile gözlenmiş ve 300 dakika sonunda desorpsiyon etkinliği %94,89 olarak bulunmuştur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: (a) In-MOF zamana bağlı iyot buharı adsorpsiyonu. (b) I2@In-MOF'un etanolde zamana bağlı iyot salınımının UV-Vis spektrumları.

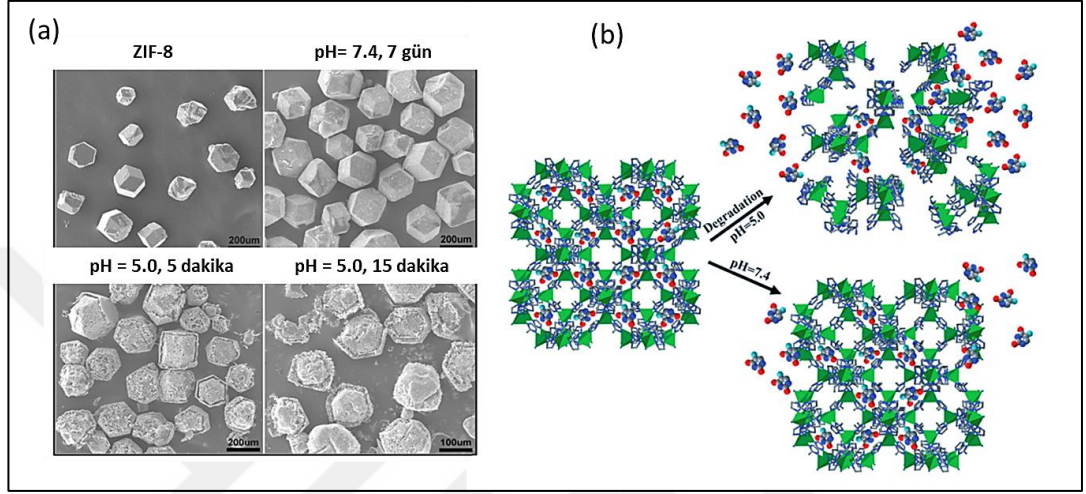
İyotun sulu çözeltisi ile yapılan çalışmada çözünürlüğü arttırmak adına KI tuzu sulu çözeltiye ilave edilmiştir ve triiyodür (I_3^-) iyonları meydana gelmiştir. Adsorpsiyon süreci UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir ve 50 dakika içerisinde dengeye ulaşılmıştır. Yapılan kinetik hesaplamalar sonucu adsorpsiyon süreci yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum sağlamıştır. Langmuir izoterm modeline uygunluğu sonucunda adsorpsiyon kapasitesi 1138 mg/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.18). Sonuç olarak In-MOF yapısı yüksek derecede iyot tutma özelliği göstermiştir. In-MOF ile iyot arasında gerçekleşen $I-\pi$ ve $I\cdots H$ bağlarının adsorpsiyonda etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.18: (a) Kinetik model çalışması. (b) İzoterm model çalışması. (c) In-MOF'un zamana bağlı I^{-3} renk giderimi.

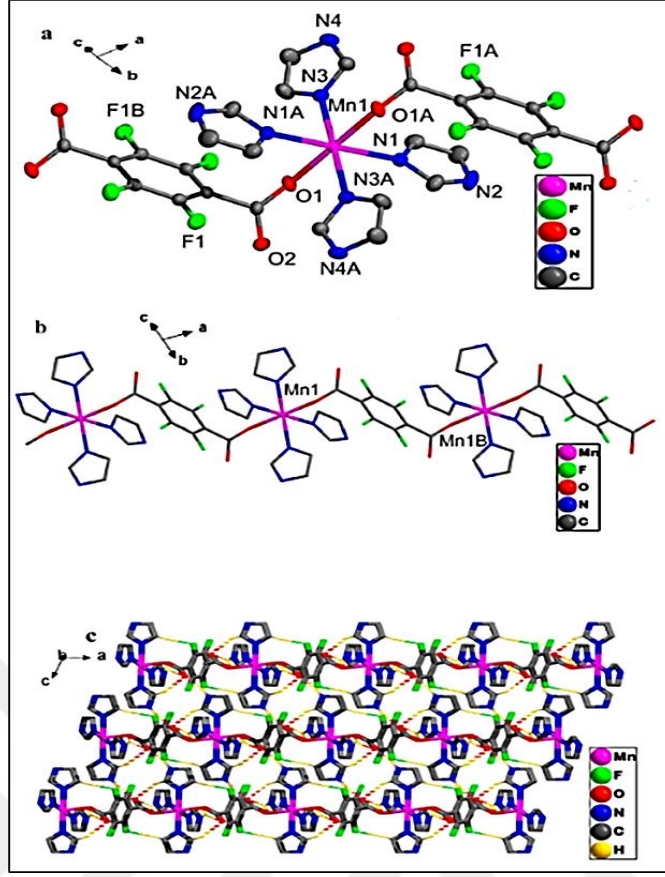
2012 yılında yapılan bir çalışmada ZIF bileşiklerinin ilk defa ilaç taşıma sistemi olarak performansı incelenmiştir. Bunun için ZIF-8 bileşiği ve bir anti-tümör ilacı olan 5-florourasil (5-FU) tercih edilmiştir [32]. İnsan vücudundaki kan ve dokuların pH'ı 7,4 iken tümör hücrelerinde bu 5,5-6,0 arasındadır. İlacın tümör hücrelerine taşınırken dokulara zarar vermemesi ve etkinliğinin azalmadan direkt tümör hücrelerine etki etmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle ZIF-8'in pH duyarlı ilaç taşıma sistemi olarak etkinliği ölçülmüştür. ZIF-8 bileşiğinin pH duyarlılığı fosfat (pH =7) ve asetat (pH =5) tampon çözeltilerinde bekletilerek test edilmiştir. 7 gün boyunca pH 7' de bekletilen ZIF-8'in kristal yapısında bir değişiklik gözlenmezken pH 3'te 5 dakika içerisinde kristal yapı bozulmaya başlamıştır (Şekil 2.19(a)). ZIF-8 bileşiğinin 5-FU ilacı ile adsorpsiyon (doldurulma) kapasitesini belirlemek için 5-FU içeren metanol çözeltisine ZIF-8 ilave edilmiş ve UV-Vis spektrofotometrisi ile zamana bağlı olarak gözlenmiştir. Maximum kapasite değeri 0.660 g/g hesaplanmış ve ZIF-8 %45.4 oranında ilaç depolayabilmiştir.

İlaç geri salınımı floresans spektrofotometrisi ile izlenmiştir. pH 7’de 1 saatte depolanan ilacın %17’si geri salınırken pH 3’te %45’i geri salınmıştır. Bu sonuçlar ZIF-8’in pH 7’de yapısını koruyarak 5-FU ilacını tümörlü hücreye taşıyabileceğini ve tümörlü hücre pH’ında ilaç salınımı yapabileceğini göstermektedir (Şekil 2.19(b)). Böylece ZIF bileşiklerinin ilaç taşıma sistemi olarak potansiyel taşıdığı gösterilmiştir.



Şekil 2.19: (a) ZIF-8 bileşiğinin farklı pH değerlerindeki SEM görüntüleri. (b) ZIF-8 ilaç taşıma sisteminin şematik gösterimi.

2019 yılında, tetraflorotereftalik asit (H_2tfdc) ve imidazol (Im) ligandları $Mn(Ac)_2$ tuzu ile (2:1:1) mol oranında etkileştirilerek 1D Mn-TBI koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve lityum iyon bataryalarda (LIBs) anot materyali olarak test edilmiştir [33]. Mn-TBI asimetrik birim hücresi, bir $Mn(II)$ iyonu, bir $tfdc^{2-}$ anyonu ve iki Im molekülü içerir. Mangan iyonu, iki adet tetraflorotereftalat ($tfdc^{2-}$) anyonundan sağlanan iki oksijen atomu ve dört adet imidazol bileşiği tarafından sağlanan dört azot atomu ile koordine edilmiş ve sonucunda oktahedral koordinasyon geometrisi oluşmuştur. Mn-TBI 1D zincir yapısı hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak 3D supramoleküler ağ yapısı meydana gelmiştir (Şekil 2.20).

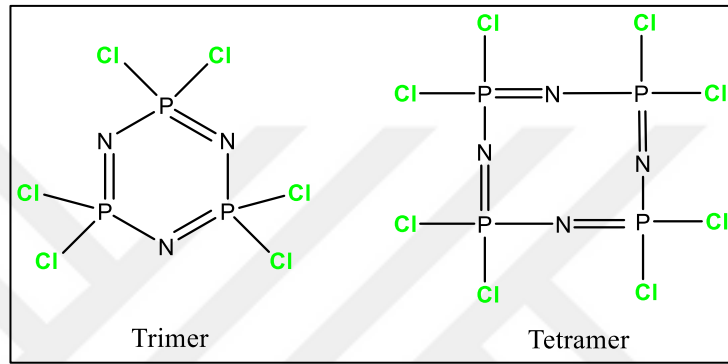


Şekil 2.20: (a) Mn(II) iyonu koordinasyon geometrisi. (b) Mn-TBI 1D zincir yapısı. (c) Mn-TBI 3D ağ yapısı (hidrojen bağları ile kurulan).

Batarya testleri için Mn-TBI, poliviniliden florür ve asetilen siyahı, NMP içinde karıştırılarak bulamaç haline getirilmiş ve daha sonra bakır folyo üzerine kaplanmıştır. Elektrodun elektrokimyasal performansı, galvanostatik döngü testi ile değerlendirilmiştir. Şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde, Mn-TBI elektrodunun başlangıç şarj vedeşarj kapasiteleri 50 mA g^{-1} 'de sırasıyla 169 ve 372 mAh g^{-1} olarak tespit edilmiş ve bu, %45.3 kolombik verimliliğe karşılık gelmektedir. Mn-TBI'nın solvent molekülleri içermemesi, diğer koordinasyon polimerlerine kıyasla daha yüksek kolombik verimlilik sağlamıştır. Mn-TBI elektrodunun şarj-deşarj döngü performansı 50 mA g^{-1} 'de incelenmiş ve 150 döngüden sonra %95 kolombik verimlilik ile kapasite değeri 525 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değer, grafit gibi geleneksel anot materyallerinin teorik kapasitesinden (372 mAh g^{-1}) ve diğer CP/MOF bazlı anot materyallerinden daha yüksektir. Böylece lityum iyon bataryalarının geliştirilmesinde koordinasyon polimerlerinin önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

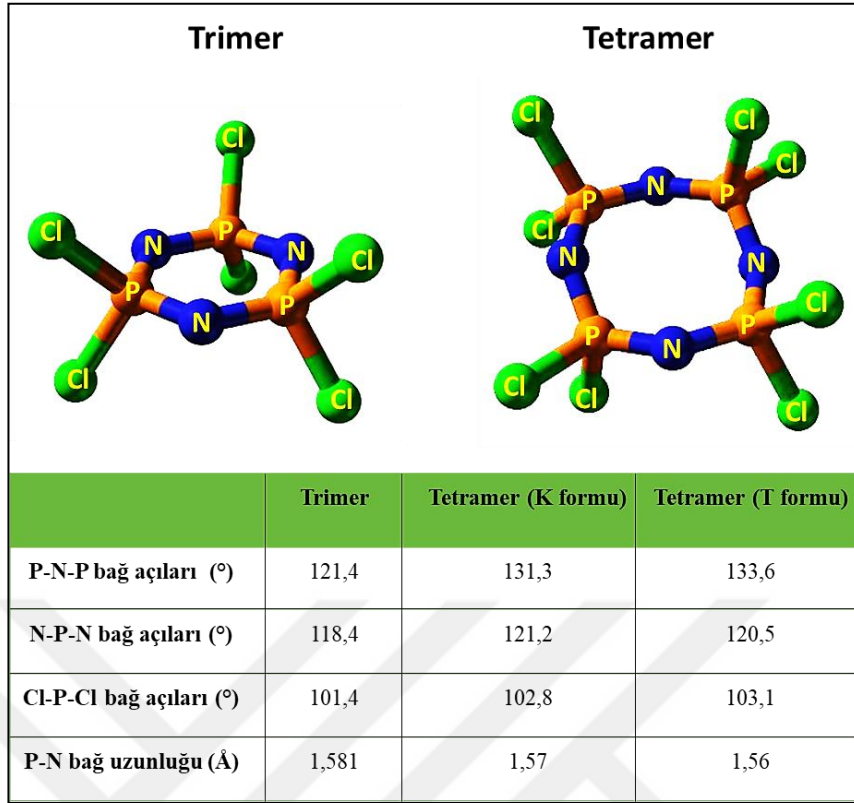
3. HALKALI FOSFAZENLER

Siklofosfazenler, inorganik halkalı bileşikler arasında önemli bir bileşik grubudur ve halka yapısı $[N=PX_2]$ tekrarlı birimlerinden oluşur. Fosfor atomları beş değerlikli ve dört koordinatlı olup iki ekzosiklik sübstitüente sahiptir. Azot atomları ise üç değerlikli ve iki koordinatlıdır. Bu gurubun en bilinen iki üyesi heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile oktaklorosiklotetrafosfazendir (tetramer) (Şekil 3.1) [34].



Şekil 3.1: Trimer ve tetramer yapıları.

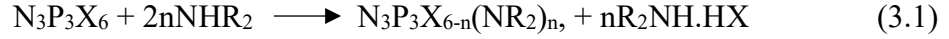
Siklofosfazenlerin 19. yüzyıla dayanan uzun bir geçmişi vardır. İlk kez 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından amonyak (NH_3) ile fosfor pentaklorür (PCl_5) etkileşimi sonucu elde edilen ancak yapısal olarak tanımlanamayan bileşiğin formülü, 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından $NPCl_2$ olarak belirlenmiştir. Daha sonrasında Gladstone ve Holmes, bu bileşiğin formülünün $(NPCl_2)_3$ olduğunu kanıtlamıştır. Bileşiğin halkalı bir yapıda olabileceği fikrini ise ilk kez Stokes ortaya atmıştır. Kristalografinin ilerlemesiyle bu bileşik sınıfının yapısı daha iyi anlaşılmıştır. İlk X ışını yapı analizi, Meyer ve araştırma ekibi tarafından 1936 yılında gerçekleştirilmiştir [35]-[38]. Trimer ve tetramerin X-ışını kristalografik yöntem ile belirlenen kristal yapıları, bağ açıları ve uzunlukları Şekil 3.2’de verilmiştir.



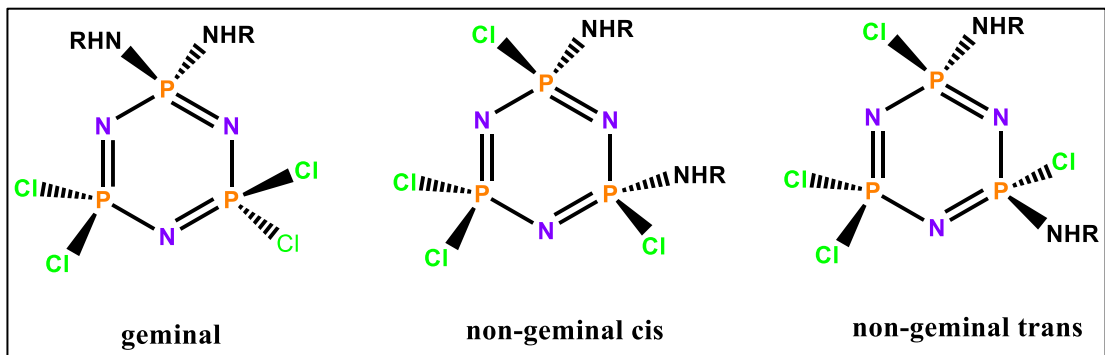
Şekil 3.2: Trimer ve tetramerin X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılan yapısı, bağ açıları ve bağ uzunluğu tablosu.

Siklofosfazenler yapılarındaki aktif fosfor halojen bağları sayesinde nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verebilirler. Tiyoller, alkoller, aminler ve fenolik bileşikler gibi çeşitli bileşik gruplarının yapıya bağlanmasıyla farklı türlerde siklofosfazen bileşikleri elde edilebilir ve böylece siklofosfazenlere çeşitli özellikler kazandırılabilir [37]. Örneğin; trimer bileşiğindeki klor atomlarının ariloksi grupları ile yer değiştirilmesi sonucu yanma ve hidrolize karşı dirençli bileşikler elde edilmiştir [38]-[43]. Bu tür bileşikler ısıya dayanıklı kompozitlerin üretiminde kullanılabilir [39].

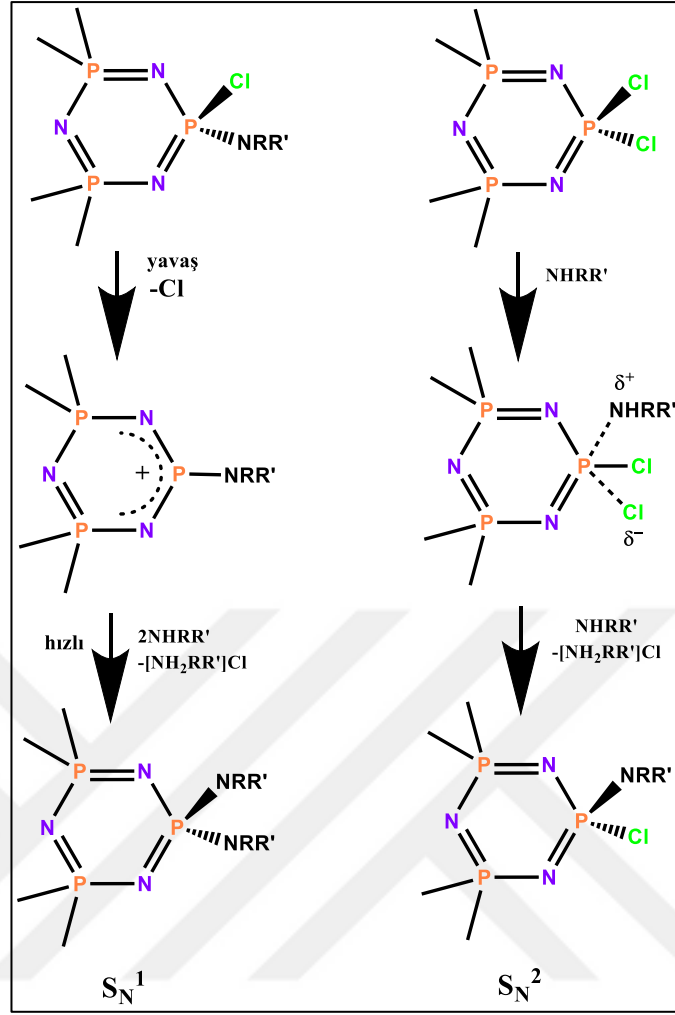
Siklofosfazenlerde aminoliz reaksiyonları sıkça kullanılan bir reaksiyon yöntemidir. Bu reaksiyonlar, siklofosfazen halkasına bağlı halojen atomlarının nükleofilik amin grupları ile yer değiştirilmesini içerir ve genellikle birincil veya ikincil aminler kullanılır. Bu amin grupları organik ya da inorganik olabilir. Bağlanan amin grubunun türüne göre siklofosfazenlerin özellikleri değişiklik gösterir. Aminoliz reaksiyonunun genel sentezi eşitlik 3.1’de verilmiştir [37].



Bir halojen atomunu uzaklaştırmak ve yerine bir amin grubu yerleştirmek için iki eşdeğer amin grubu bileşiğine ihtiyaç vardır. Amin grubunun biri yapıya bağlanırken diğeri baz olarak davranır ve hidrojen halojenür alıcısı olarak işlev görür. Trietilamin veya pridin gibi tersiyer baz ilavesinde ise bir eşdeğer amin grubu yeterli olur. Bu durumda ilave baz hidrojen halojenür alıcısı olur ve amin grubu yapıya bağlanır. Bu bağlanma, S_N^1 veya S_N^2 reaksiyon mekanizmaları üzerinden geminal veya non-geminal olarak gerçekleşir. Trimer ile birincil aminlerin tepkimesinden geminal veya non-geminal bileşikler elde edilirken ikincil aminlerin tepkimesi sonucu genellikle trans non-geminal bileşikler elde edilir (Şekil 3.3). Bağlanan amin grupları, bileşiğin stereokimyası üzerinde etkili olur. Ayrıca sıcaklık, solvent ve sterik etki gibi unsurlar reaksiyon mekanizmasını ve bağlanma yolunu etkiler. S_N^1 mekanizması, iki aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada, klor atomunun ayrılmasıyla fosfor atomunda bir katyon oluşur. İkinci aşamada, nükleofil fosfor katyonuna hızlı bir şekilde saldırarak reaksiyonu sonlandırır. S_N^2 mekanizması ise tek aşamalıdır; nükleofilin fosfor atomuna bağlanması ve aynı zamanda klor atomunun fosfor atomundan ayrılması eş zamanlı olarak gerçekleşir (Şekil 3.4) [37], [40].



Şekil 3.3: Geminal ve non-geminal bağlanma yolları.



Şekil 3.4: Trimerin aminlerle olan S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizması.

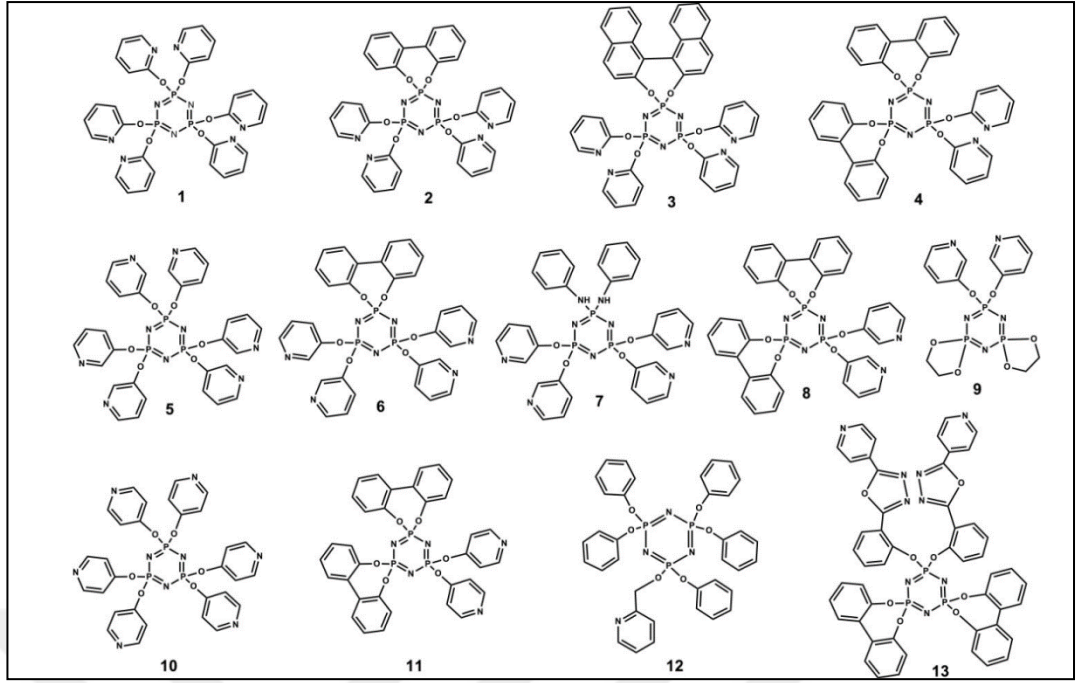
Tetramerin t-bütilamin ile reaksiyonu trimere göre yaklaşık 200 kat daha hızlıdır. Bu artan reaktivitenin nedeni, sekiz üyeli halkanın daha fazla iskelet esnekliği sağlamasıdır. Tetramerin reaksiyon mekanizması trimere oranla daha az araştırılmıştır [40].

3.1. Koordinasyon Polimerlerinde Ligand Olarak Siklofosfazenlerin Kullanımı

Siklofosfazenler geçiş ve ana grup metalleriyle üç farklı yoldan etkileşerek ligand olarak davranırlar:

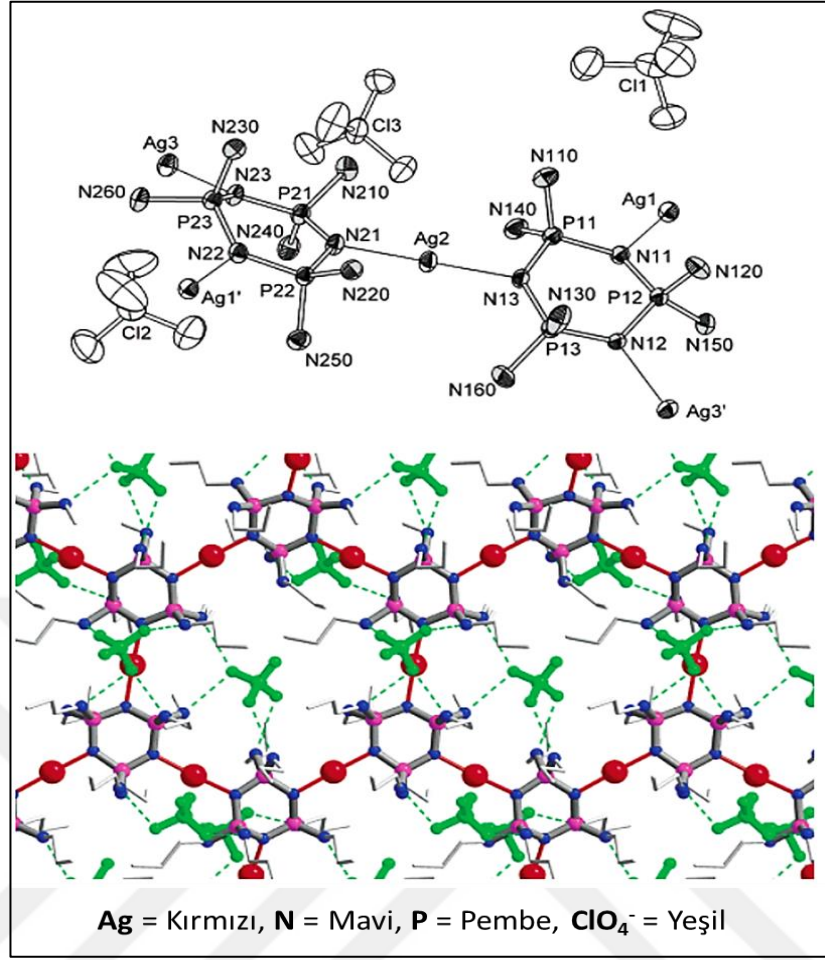
1. Siklofosfazen halkasındaki azot atomları Lewis bazı olarak davranır ve Lewis asitleri ile etkileşim sağlar. Ayrıca azot atomlarının bazik karakteri, fosfor atomları ile yer değiştirilen gruplara göre arttırabilir ve böylece metal iyonları ile daha etkili bir bağlanma sağlanabilir.
2. Siklofosfazen halkasındaki fosfor atomları kovalent bağ veya koordine kovalent bağlar yardımı ile metal iyonlarına bağlanabilir.
3. Donör atomları taşıyan çeşitli bileşik grupları siklofosfazen halkasındaki fosfor atomlarına bağlı klor atomları ile yer değiştirerek yapıya bağlanabilir ve çok dişli ligandlar elde edilebilir. Metal iyonları bu çok dişli ligandlar ile bir araya gelerek farklı koordinasyon bileşiklerinin oluşumunda etkili olurlar [41].

Yukarıda belirtilen farklı bağlanma yolları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin 1D, 2D veya 3D olarak kendisini tekrar etmesiyle koordinasyon polimerleri elde edilir. Yapı çeşitliliği ve özelliği açısından çok dişli ligandların kullanılması daha avantajlıdır ve son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu bu yöndedir. Siklofosfazenlerde, bağlanan metalin koordinasyon çevresi farklılık gösterir. Tetrahedral, oktahedral, üçgen çift piramit ve bu ideal geometrilerden sapmalar ile oluşan yapılar bu çeşitliliğe örnek olarak verilebilir. Siklotrifosfazen bileşiği ile çok sayıda çalışma olmasına rağmen siklotetrafosfazen bileşiği ile yapılan çalışmalar sınırlıdır [42], [43]. Trimer bileşikleri, ayarlanabilir yapıları, kolay uygulanabilir sentez şartları ve yapılarında çift koordine sağlayabilen hetero atomlara sahip olmaları ile koordinasyon polimerlerinin oluşumunda ligand olarak dikkat çekmiştir. Trimer bileşiği ile elde edilen popüler ligand yapıları Şekil 3.5'te verilmiştir [44].



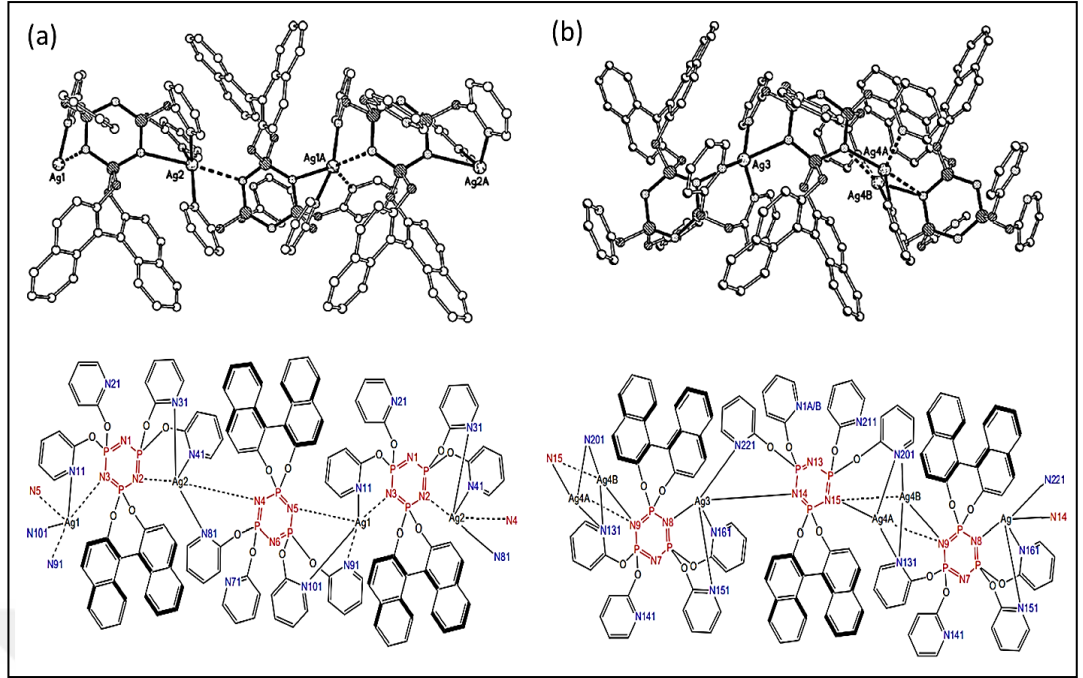
Şekil 3.5: Çeşitli siklotrifosfazen türevi ligandlar [44].

2003 yılında yapılan bir çalışmada, amino grubu bir bileşiğin trimer halkasındaki fosfor atomlarına bağlanması sonucu $(RNH)_6P_3N_3$ ($R = n\text{-propil}$) ligandı (L) elde edilmiştir. Ardından $AgClO_4$ ve $AgNO_3$ tuzları ile (1:3) mol oranında etkileştirilerek iki adet Ag koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Koordinasyon polimerlerinin yapıları X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. L ile $AgClO_4$ metal tuzunun etkileşimi sonucu grafit tipi (6,3) ağlar meydana gelmiştir. Kristal yapı, bot ve sandalye konformasyonlarında kristalografik olarak bağımsız iki ligand molekülü ve ekzosiklik NHR grupları içermektedir. Fosfazen ligandının halkasındaki üç azot atomu gümüş iyonları ile koordine edilmiş ve böylece ligand molekülleri ile gümüş iyonları arasında köprülü bir yapı oluşmuştur. Perklorat anyonları (ClO_4^-) ise yapıya dahil olmayıp boşluklarda kalmış ve fosfazen ligandındaki NH grupları ile hidrojen bağları oluşturarak yapısal bütünlüğe katkıda bulunmuştur (Şekil 3.6) [6].



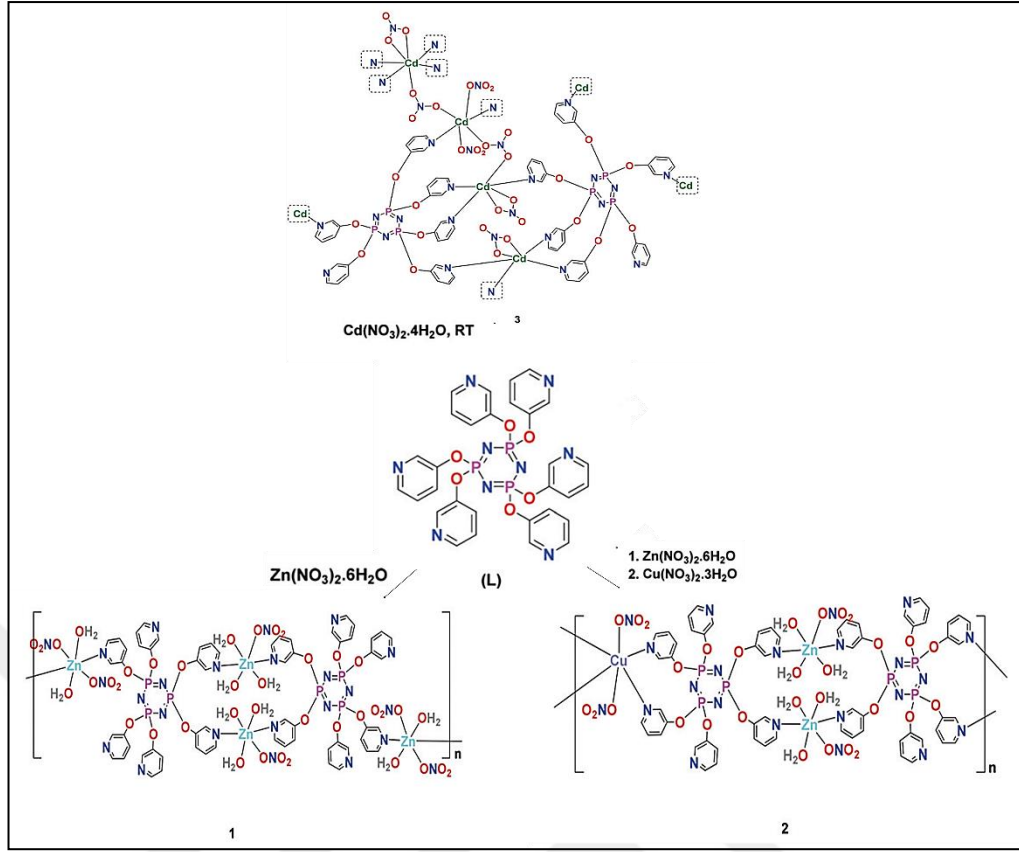
Şekil 3.6: $(\text{L})_2(\text{AgClO}_4)_3$ polimerinin kristal yapısı.

L ile AgNO_3 metal tuzunun etkileşimi sonucu ise fosfazen molekülleri ile gümüş iyonları *zig-zag* zincirler oluşturmuş ve bu zincirlerin nitrat iyonları ile bağlanması sonucu iki boyutlu (2D) tabakalı yapı elde edilmiştir. Perkloratlı yapıda olduğu gibi fosfazen halkasındaki üç azot atomu da gümüş iyonları ile koordine edilmiştir. Yalnız burada bir azot atomunun gümüş iyonları ile bağlanması, yapıya nitrat anyonlarının (NO_3^-) dahil olması ile farklılaşmıştır. $(\text{AgNO}_3)_2(\mu\text{-NO}_3)$ bağlanma dizilimi komşu zincirlerle köprü oluşturmuş ve bu sayede 2D tabakalı yapı meydana gelmiştir. Nitrat (NO_3^-) anyonunun güçlü donör yeteneği bu farklı yapı oluşumunu etkilemiştir (Şekil 3.7).



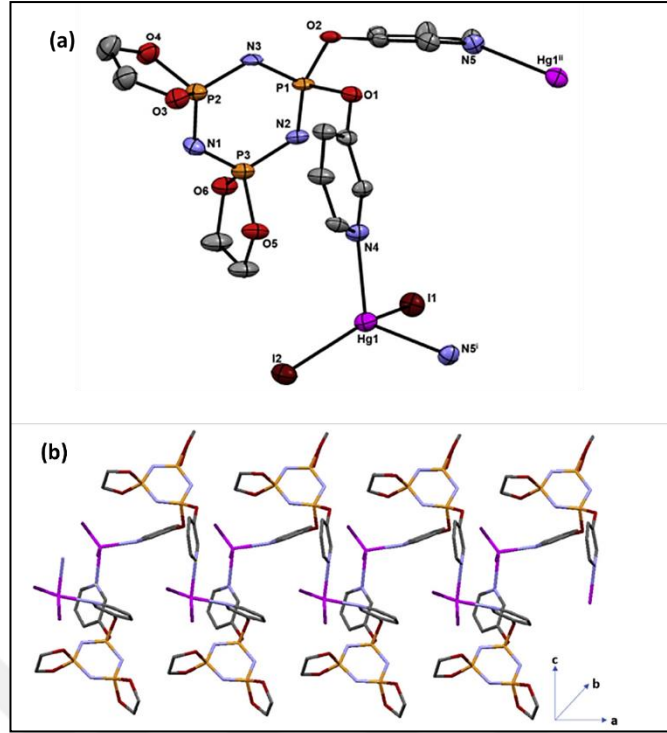
Şekil 3.8: $[AgL^R]^+_n$ polimer zincirinin (a) a ve (b) c eksenleri boyunca koordinasyonu.

2015 yılında, heksakis(3-pridiloksi)siklofosfazen ligandı ile $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ metal tuzunun (1:3) mol oranında etkileşiminden $[\{N_3P_3(O-C_5H_4N-3)_6\}_2 \{Zn(H_2O)_3(NO_3)\}_2 \{Zn(H_2O)_2(NO_3)\}_2]_n [NO_3]_{2n} \cdot 4nH_2O \cdot nCH_3OH$ elde edilirken $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ metal tuzları ile (1:3:3) mol oranında etkileşiminden $[\{N_3P_3(O-C_5H_4N-3)_6\}_2 \{Zn(H_2O)_3(NO_3)\}_2 \{Cu(NO_3)\}_2]_n [NO_3]_{2n} \cdot 4nH_2O \cdot nCH_3CN$ 1D koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Aynı ligandın $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzu ile (1:3) mol oranında etkileştirilmesiyle ise $[\{N_3P_3(O-C_5H_4N-3)_6\}_2 \{ (NO_3)Cd-(\mu-(NO_3)-Cd(NO_3)_2(\mu-(NO_3)Cd-(NO_3))) \}_2]_n \cdot 2nCH_3OH \cdot 2nH_2O$ 2D koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 3.9) [46].

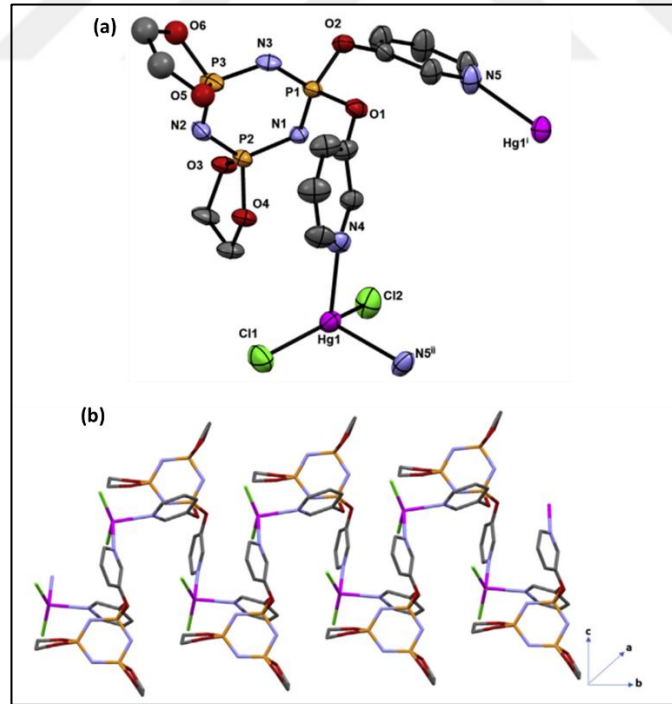


Şekil 3.9: Hekzakis(3-pridiloksi)siklofosfazen ligandının yapısı ve metal iyonları ile koordinasyon modları.

2019 yılında yapılan bir çalışmada, esnek ve çok dişli bir ligand sistemi olan disipiro-pridiloksi-sikotrifosfazen (L) sentezlenerek HgI_2 ve HgCl_2 cıva tuzları ile (1:1) mol oranında etkileştirilmiş ve sırası ile 1D *zig-zag* motif yapılı koordinasyon polimerleri $\{[\text{Hg}(\text{L})(\text{I})_2]\}_n$, $\{[\text{Hg}(\text{L})(\text{Cl})_2]\}_n \cdot (\text{ACN})_{0,341}$ elde edilmiştir. Her iki koordinasyon polimerinde $\text{Hg}(\text{II})$ iyonları bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir ve ligandın koordinasyon modu $\kappa^2\text{N}$ 'dir. $\text{Hg}(\text{II})$ iyonları, ligand bileşiğindeki fosfor atomuna geminal bağlı olan iki adet pridin grubunun azot atomları ile koordine olmuştur (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11) [47].

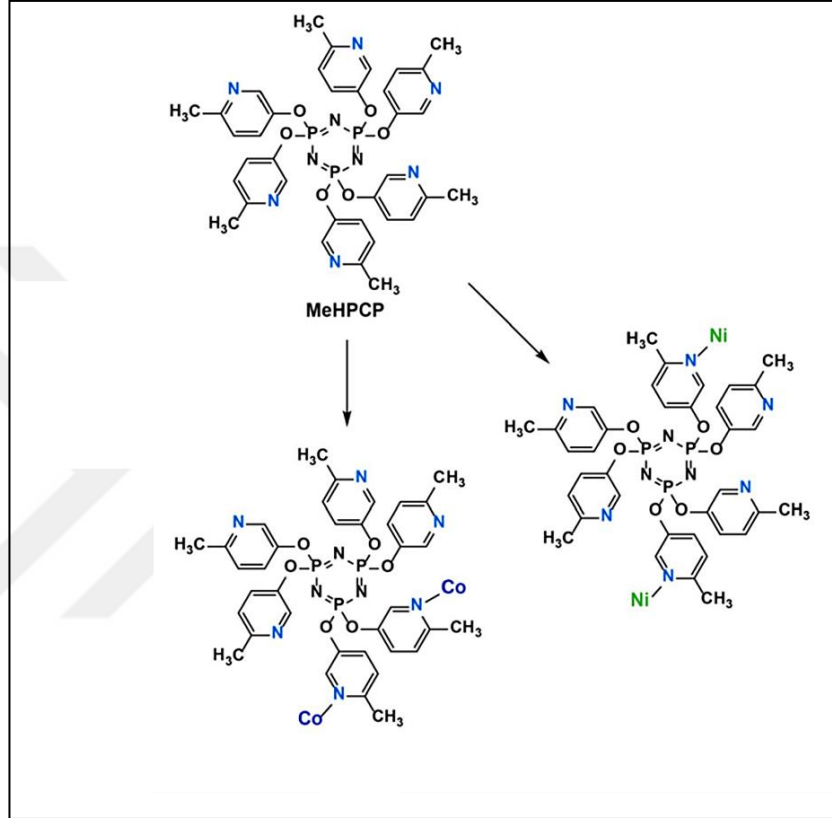


Şekil 3.10: {[Hg(L)(I)₂]}_n koordinasyon polimerinin (a) tek kristal yapısı (b) kristalografik a eksenini boyunca uzanan 1D *zig-zag* polimer zinciri.



Şekil 3.11: {[Hg(L)(Cl)₂]}_n·(ACN)_{0.341} koordinasyon polimerinin (a) tek kristal yapısı (b) kristalografik b eksenini boyunca uzanan 1D *zig-zag* polimer zinciri.

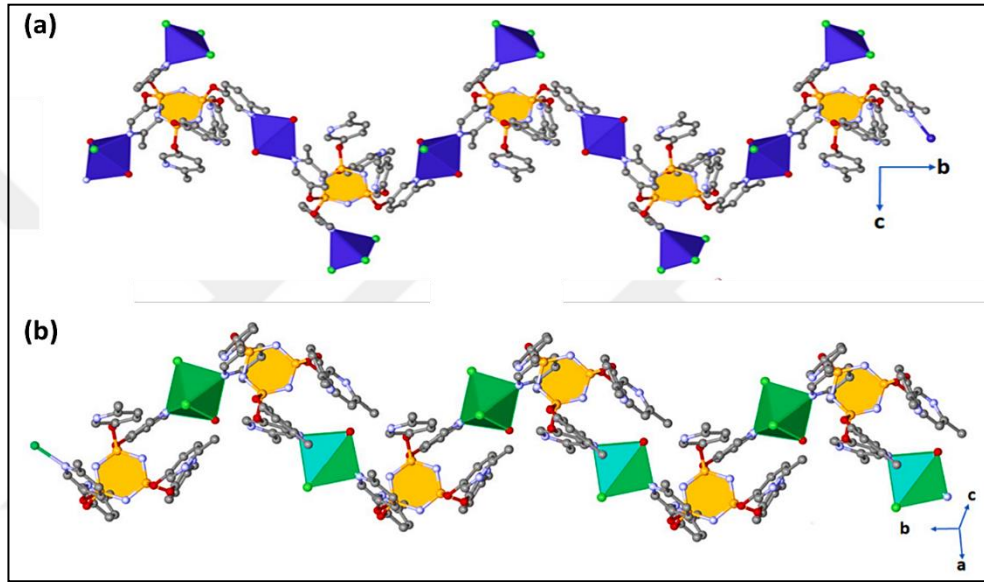
2022 yılında, heksapodal şekle sahip 2,2,4,4,6,6-hekzakis((6-metilpiridin-3-il)oksi)siklotrifosfazen (MeHPCP) ligandı ile $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları (1:1) mol oranında etkileştirilerek, $\{\text{Co}_2(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ ve $\{[\text{Ni}(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ koordinasyon polimerleri elde edilmiştir (Şekil 3.12) [48].



Şekil 3.12: MeHPCP ligandı ve koordinasyon modları.

Co^{+2} iyonları ile elde edilen $\{\text{Co}_2(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ koordinasyon polimerinin asimetrik birim hücresi bir MeHPCP ligandı, iki kristalografik olarak farklı Co(II) iyonu ve dört adet Cl^- anyonu içerir. Ligandın koordinasyon modu $\kappa^2\text{N}$ 'dir Co(II) iyonları iki farklı koordinasyon geometrisine sahiptir: bozulmuş kare primidal geometri ve bozulmuş tetrahedral geometri. MeHPCP ligandının iki donör atom sunarak iki Co(II) iyonu ile koordine olması sonucu *b* eksenı boyunca 1D zig-zag motif yapıları koordinasyon polimeri oluşmuştur (Şekil 3.13(a)).

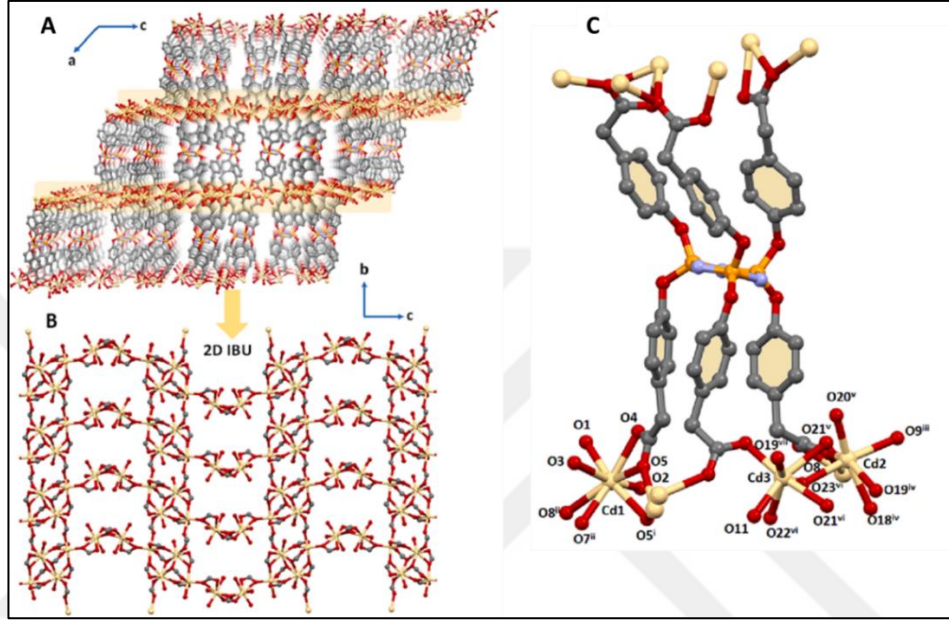
Ni^{+2} metal iyonları ile elde edilen $\{[\text{Ni}(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ koordinasyon polimerinin birim hücresi ise bir MeHPCP ligandı, bir Ni(II) iyonu ve iki Cl^- anyonu içerir. Bozulmuş kare primidal geometriye sahiptir ve aynı şekilde koordinasyon polimeri 1D *zig-zag* motif yapılıdır (Şekil 3.13(b)). Bu çalışmada kullanılan ligandın $-\text{CH}_3$ içermeyen analogu ile yapılan çalışmalarda çoğunlukla 2D ve 3D yapılı koordinasyon polimerleri oluşurken, bu çalışmadan elde edilen koordinasyon polimerlerinin 1D yapılı olmasının ligandın yapısındaki $-\text{CH}_3$ gruplarının sterik engel oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.13: 1D koordinasyon polimerleri zig-zag zincir motifleri (a) $\{\text{Co}_2(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$ (b) $\{[\text{Ni}(\text{MeHPCP})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$.

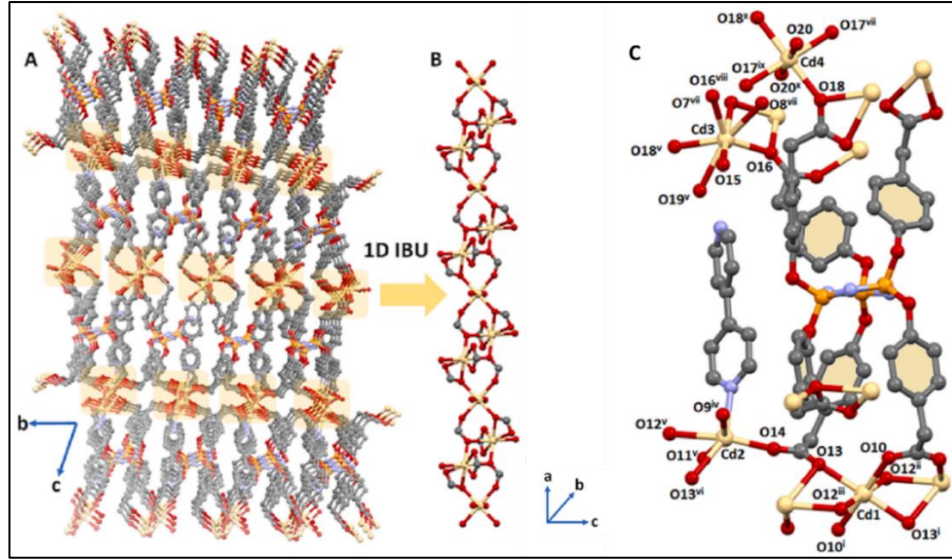
2023 yılında yapılan bir çalışmada yeni bir siklotrifosfazen bazlı ligand olan heksakis(metil-2-(4-fenoksifenil)asetatbenzen)siklotrifosfazen (H_6L_1) ligandı sentezlenmiştir. H_6L_1 ligandının $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ile solvotermal olarak etkileştirilmesi sonucu üç boyutlu (3D) $\{[\text{Cd}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})\}_n$ (GTU-1) koordinasyon polimeri, H_6L_1 ligandı, 4,4-bipridin ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzunun solvotermal olarak etkileştirilmesi sonucu ise $\{[\text{Cd}_3(\text{L})(4,4\text{-bpy})](\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ (GTU-2) üç boyutlu (3D) koordinasyon polimeri elde edilmiştir [49]. Her iki koordinasyon polimerinin oluşumunda H_6L_1 ligandı tamamen deprotonasyona uğramıştır (L^{6-}).

GTU-1 iki boyutlu (2D) Cd-karboksilat ((Cd(COO)_n) tabanlı inorganik yapı taşı (IBU) içeren 3D sütunlu-katmanlı koordinasyon polimeri yapısına sahiptir (**Şekil 3.14(a)**, (b)). Tek kristal yapı, asimetrik birim hücrede üç adet kristalografik olarak farklı Cd(II) iyonu, bir adet ligand molekülü, dört su molekülü, birer adet koordine olmamış su ve dimetilformamid (DMF) molekülü içerir (**Şekil 3.14(c)**) .



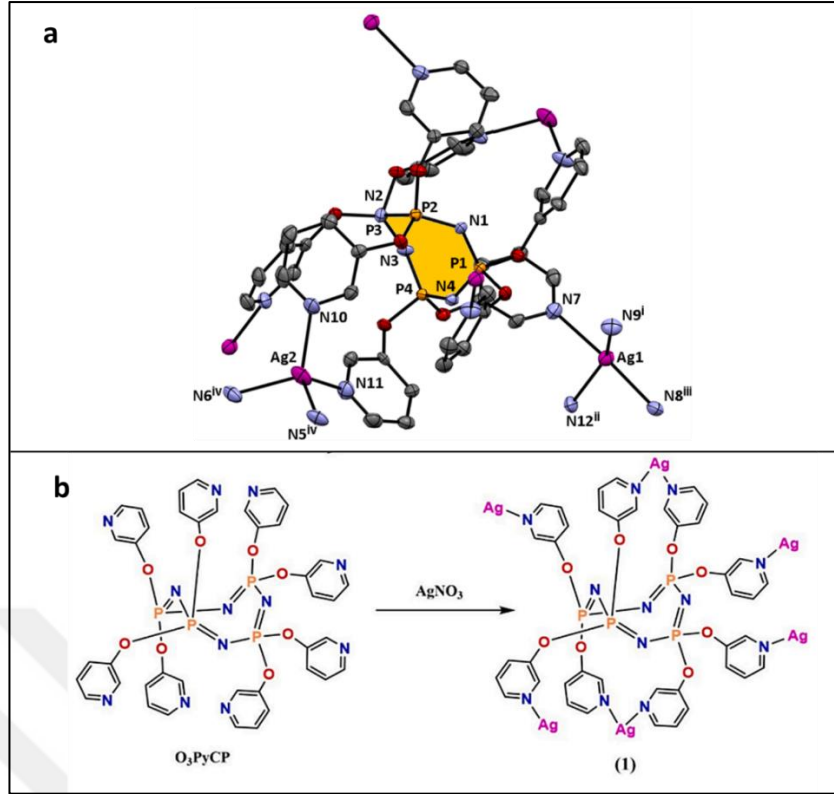
Şekil 3.14: (a) GTU-1 koordinasyon polimerinin b eksenine boyunca uzanan 3D sütunlu-katmanlı yapısı. (b) Kristalografik *bc* düzlemi boyunca 2D katmanlı Cd(II)-karboksilat bazlı IBU gösterimi. (c) GTU-1 koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı.

GTU-2 Cd-karboksilat tabanlı 1D inorganik yapı taşı (IBU) türetilmiş 3D bir koordinasyon polimeridir (**Şekil 3.15(a)**, (b)). Tek kristal yapı, asimetrik birim hücrede dört adet kristalografik olarak farklı Cd(II) iyonu, bir adet L⁶⁻ ligand molekülü, bir adet 4,4-bipridin molekülü, iki su molekülü ve koordine olmamış bir adet su molekülü içerir (**Şekil 3.15(c)**).

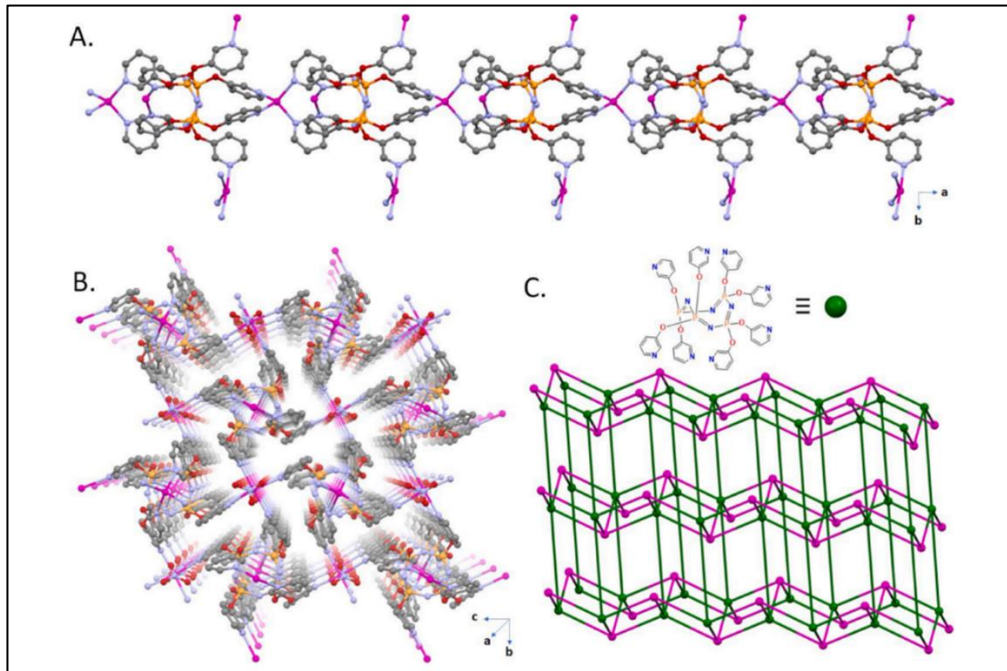


Şekil 3.15: (a) GTU-2 koordinasyon polimerinin c eksenini boyunca uzanan 3D yapısı (b) Kristalografik c eksenini boyunca uzanan 1D Cd(II)-karboksilat bazlı IBU gösterimi (c) GTU-2 koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı.

2023 yılında ekibimiz tarafından yapılan bir çalışmada, oktakis(3-piridiloksi)siklotetrafosfazen (O_3PyCP) esnek yapı ve çok dişli yeni bir ligand sentezlenerek, $AgNO_3$ metal tuzu ile (1:1) mol oranında etkileştirilerek $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ olarak isimlendirilen 3D koordinasyon polimeri elde edilmiştir [50]. Kristal yapı, asimetric birim hücrede bir ligand molekölü, iki adet kristalografik olarak farklı Ag(I) iyonu ($Ag1$ ve $Ag2$) ve koordine edilmemiş iki adet NO_3^- anyonu içerir (Şekil 3.16(a)). $Ag1$ iyonunun koordinasyon geometrisi tahterevallli iken $Ag2$ iyonu düzgün tetrahedraldir. Ligandın koordinasyon modu κ^2N 'dir (Şekil 3.16 (b)). Pridin gruplarının sekiz azot atomu Ag(I) iyonları ile koordine olmuş ve böylece 3D koordinasyon polimeri oluşumuna katkı sağlamıştır. O_3PyCP ligandı iki adet Ag(I) iyonu ile ($Ag2$) bağlanması sonucunda a eksenini boyunca uzanan 1D zincir yapı meydana gelmiştir (Şekil 3.17(a)). Zincirlerin dört Ag(I) iyonu ile ($Ag1$) ileri bağlanması sonucu ise 3D çerçeve yapısı oluşmuştur (Şekil 3.17(b)). Topolojik analize göre ise ligand, $\{44.610.8\}\{44.62\}$ köşe sembolüyle bir fsc topolojisi sergilemiştir (Şekil 3.17(c)).



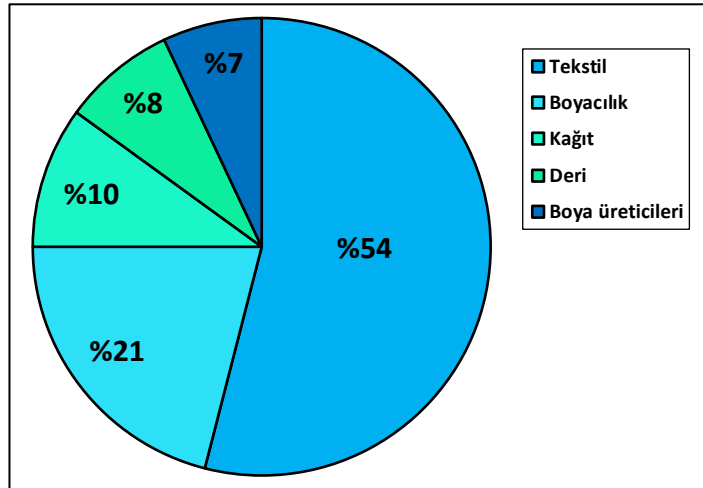
Şekil 3.16: (a) $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ koordinasyon polimerinin tek kristal yapısı. (b) O_3PyCP ligandının yapısı ve koordinasyon modu.



Şekil 3.17: (a) Koordinasyon polimerinin kristalografik a eksenı boyunca uzanan 1D zincir yapısı (b) Koordinasyon polimerinin 3D yapısı (c) (4,6)-bağlı 3D ağın topoloji yapısı (pembe toplar gümüş iyonlarını temsil eder).

4. BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ

Boyalar, tekstil, kâğıt, deri ve diğer malzemelere renk vermek için kullanılan, yıkama, ısı, ışık veya malzemenin maruz kalabileceği diğer faktörler nedeniyle rengi kolayca değişmeyen maddelerdir. Boyar maddeler temelde renk vermek amacıyla yüzeylere veya kumaşlara bağlanabilen kimyasal bileşiklerdir. Doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Sentetik boyar maddeler geniş renk yelpazesi ve solmayan özellikleri ile endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Yıllık 700.000 ton üzerinde boyar madde üretildiği tahmin edilmekte olup, bu üretimin büyük bir kısmı tekstil endüstrisine aittir [51]. Farklı endüstriyel sektörlerin boyar madde üretimindeki payları Şekil 4.1'de detaylandırılmıştır [52]. Boyar maddelerin bu yaygın kullanımına karşın toksik ve zararlı etkileri kanıtlanmıştır. Suyun doğal yapısını değişime uğratan boyar maddeler, güneş ışığının su kaynağına ulaşmasını engeller ve su bitkilerinin fotosentez sürecini azaltır. Boya atıklarının tarla ve orman zeminlerine karışarak toprak verimliliğine zarar verme ve aynı zamanda su kaynaklarının kalitesini düşürerek bakteri ve virüsler için uygun üreme ortamları oluşturma riski bulunmaktadır. Kimyasal yapıları nedeniyle güneş ışığı altında kaldıkça kansorejen etkileri de oluşan boyar maddeler hem insan hem de çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Bu sebepler neticesinde boyar maddelerin su kaynaklarından uzaklaştırılması ve zararlı etkilerinin minimize edilmesi oldukça önemlidir [51], [52].



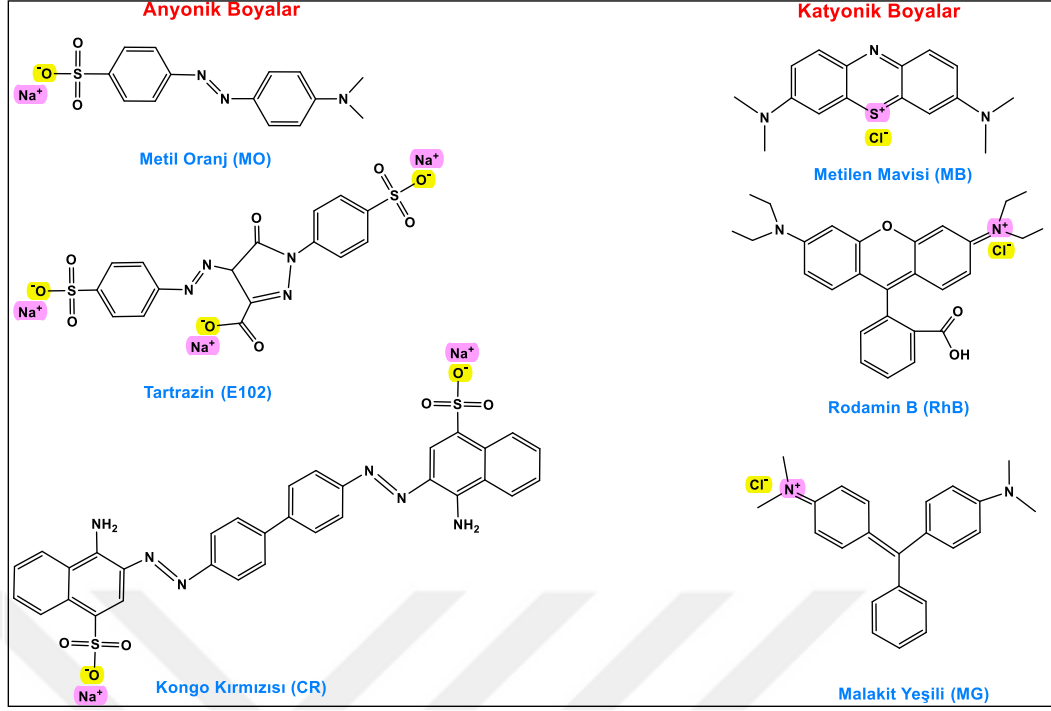
Şekil 4.1: Çeşitli endüstrilerin boyar madde kullanım yüzdeleri.

Boyar maddelerin giderimi için birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik metot geliştirilmiştir. Bu metotlardan bazıları **Şekil 4.2**'de verilmiştir. Fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon, uygulama kolaylığı, yüksek etkinliği ve düşük maliyetli olması ile araştırmacılar tarafından dikkat çekmiş ve en çok uygulanan metotlardan biri olmuştur [53].



Şekil 4.2: Boyar madde giderim metotları.

Boyar maddeler çok çeşitli şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar kimyasal yapıları, uygulama alanları ve çözünürlükleri olabileceği gibi yük durumuna göre de sınıflandırılabilir. Sulu ortamda çözündüğünde parçacık yükü pozitif olan boyalar katyonik (tüm bazik boyalar), negatif olanlar ise anyonik (direkt, asit, reaktif) boyalar olarak adlandırılır (**Şekil 4.3**) [52]. Boyar maddelerin bu yük durumu adsorpsiyon etkinliğinde rol oynamaktadır [54].



Şekil 4.3: Anyonik ve katyonik yapıli boyar madde örnekleri.

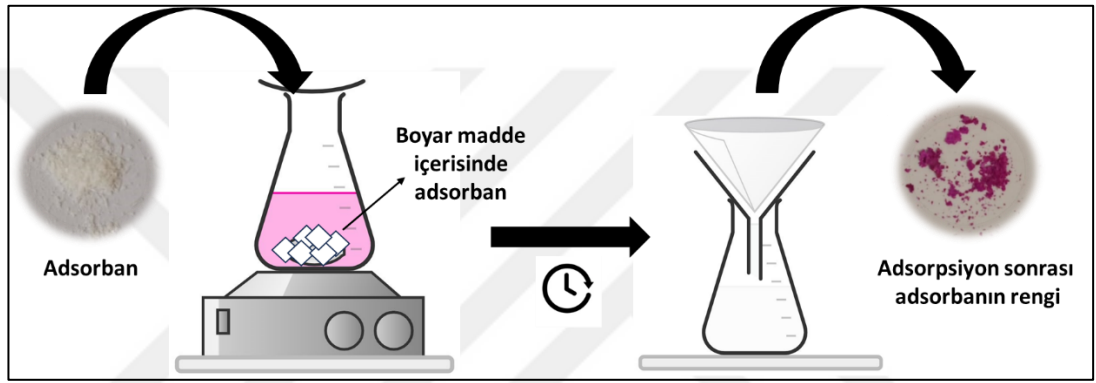
4.1. Adsorpsiyon

Gaz, buhar, çözülmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeye tutunması olayına adsorpsiyon denir. Maddeyi tutan katı yüzey adsorban, yüzeyde tutunan madde ise adsorbat olarak isimlendirilir. Tutunma işlemi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim türüne göre fiziksel, kimyasal veya elektrostatik olarak gerçekleşebilir. Genellikle adsorpsiyon olayında bu etkileşimler, biri daha baskın olmak üzere birlikte etkili olurlar [55], [56].

- **Fiziksel Adsorpsiyon:** Adsorban ile adsorbat arasında Van Der Waals, hidrojen bağları, π - π etkileşimleri gibi zayıf etkileşimler hakimdir. Adsorbat yüzey etkileşimlerinin zayıf olması sebebiyle bu tür adsorpsiyon, ısıtma yoluyla kolayca tersine çevrilebilir ve 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda stabil olabilir.
- **Kimyasal Adsorpsiyon:** Adsorbat ile adsorban yüzeyi arasında elektron değişimi gerçekleşerek yeni ve kuvvetli kimyasal bağlar kurulur. Böylece daha kararlı, tersinmez ve tek tabakalı bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşir.

- **Elektrostatik Adsorpsiyon:** Adsorbe edilen iyonlar ile adsorban yüzeyindeki yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekimlerinin olduğu adsorpsiyon işlemidir. Burada adsorban ile adsorbat arasındaki iyonik güçler önemlidir.

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında Batch adsorpsiyon metodu oldukça etkilidir ve yaygın kullanılır. Bu metot, belirlenen miktarda adsorbat içeren çözelti ile optimum miktarda adsorbanın temas halinde olduğu kapalı bir sistemde gerçekleşir. Adsorbat ile adsorbanın tamamen karışması için manyetik karıştırıcı kullanılır (Şekil 4.4) [57].



Şekil 4.4: Batch adsorpsiyon yöntemi.

Adsorpsiyon işleminde adsorban madde oldukça önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek etkili bir adsorban madde seçimi, kirleticilerin uzaklaştırılmasında kritik bir rol oynar. Özellikle yüzey alanı geniş, gözenekli malzemeler adsorban olarak tercih edilir [51].

4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecini belirleyen en temel faktör adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimdir. Bu etkileşim üzerinde sıcaklık, pH, basınç gibi çeşitli çevresel faktörler rol oynar [57].

- **pH:** pH, çözeltideki adsorbatın iyonizasyonunu sağlar. Ayrıca adsorban materyalinin yüzey yükünü etkiler.

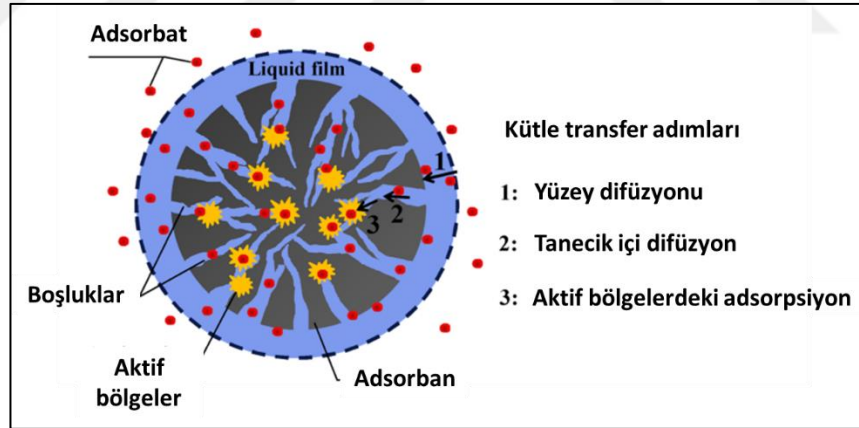
Çözeltide, hidrojen iyonları (H^+) ve hidroksit iyonları (OH^-) adsorbanların aktif bölgeleriyle etkileşime girer. Bu nedenle, adsorpsiyon süreci çözeltinin pH değerinden etkilenir.

- **Adsorban Miktarı:** Adsorban miktarı arttıkça adsorbatın etkileşeceği aktif bölgelerin miktarı da artmış olur. Böylece daha fazla kirlilik giderimi sağlanabilir.
- **Sıcaklık:** Sıcaklık, adsorbanın karakteristik özelliklerini, adsorbatın stabilitesini ve adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimi etkiler. Sıcaklık arttıkça adsorbat çözeltisinin viskozitesi azalır ve bu sayede kirliliklerin adsorban yüzeyine transferi kolaylaşabilir. Ayrıca termodinamik olarak tepkime durumunun adsorpsiyon verimi üzerine etkisi vardır. Sıcaklığın artışı adsorpsiyon kapasitesinde de artışa neden oluyorsa tepkime endotermik, adsorpsiyon kapasitesinde azalma gerçekleşiyorsa tepkime ekzotermiktir.
- **Basınç:** Adsorpsiyon izoterminde artan basınçla birlikte adsorpsiyon da belirli bir seviyeye kadar artar. Adsorpsiyon süreci denge seviyesine gelip adsorban madde doygunluğa ulaştığında ise basınç etkili olmaz.
- **Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu:** Adsorpsiyon bir yüzey olgusudur; bu nedenle spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanında adsorpsiyon için aktif bölgeleri içeren kısımlardır. Büyük parçacıklar, küçük parçacıklara göre daha az yüzey alanına sahiptir, dolayısıyla parçacık gözeneklerine erişimleri daha azdır. Boyut doğrudan gözenek erişilebilirliği ile ilişkili olduğundan, daha küçük parçacıklar tarafından emilim, daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında nispeten daha iyidir. Büyük parçacıklar daha küçük parçacıklara dönüştürülerek yüzey alanları arttırılabilir.
- **İyon Etkisi:** Çözeltide bir arada bulunan iyonların varlığı, malzeme yüzeyinin aktif bölgeleri için rekabet yaratarak adsorbanın alım kapasitesini etkiler. Genel olarak atık su farklı türde bileşenlerden oluşur. Bazen bileşiklerin karışımı adsorpsiyon sürecini karşılıklı olarak geliştirir ve bazen diğerine müdahale eder. Karışık çözeltide adsorbatlar arasındaki rekabet, adsorbanların moleküler boyutuna, çözünenlerin konsantrasyonuna ve bağl afiniteye bağlıdır.

4.3. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Adsorpsiyon kinetiğini bilmek, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemlidir. Adsorpsiyon, kirleticilerin sıvı fazdan katı adsorbana doğru kütle transfer işlemidir. Adsorpsiyon kütle transfer kinetiği, 4 dört ana adım içerir (Şekil 4.5) [57], [58].

1. Gaz veya sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin, adsorban üzerinde bir film tabakası oluşturarak buna doğru difüzyonu. Bu aşama, adsorpsiyon mekanizmasında bir hareketliliğin varlığından dolayı genellikle göz ardı edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (aktif bölgelerde).



Şekil 4.5: Adsorpsiyon kütle transfer şeması.

Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında en çok kullanılan kinetik modeller; yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelidir [58].

- **Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model:** Lagergreen tarafından önerilen bu kinetik model, adsorbat ile adsorban arasında fiziksel etkileşimin hâkim olduğunu belirtmektedir.
- **Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model:** Ho ve Mckay tarafından önerilen bu model ise adsorbat ile adsorban arasında kimyasal etkileşimin hâkim olduğunu belirtmektedir.
- **Partikül İçi Difüzyon Modeli:** Weber ve Morris tarafından önerilmiştir. Bu model, difüzyon mekanizması ile kinetik sonuçlar arasındaki ilişkiyi tanımlar.

Yukarıda belirtilen kinetik modellerin denklemleri **Şekil 4.6**'da verilmiştir.

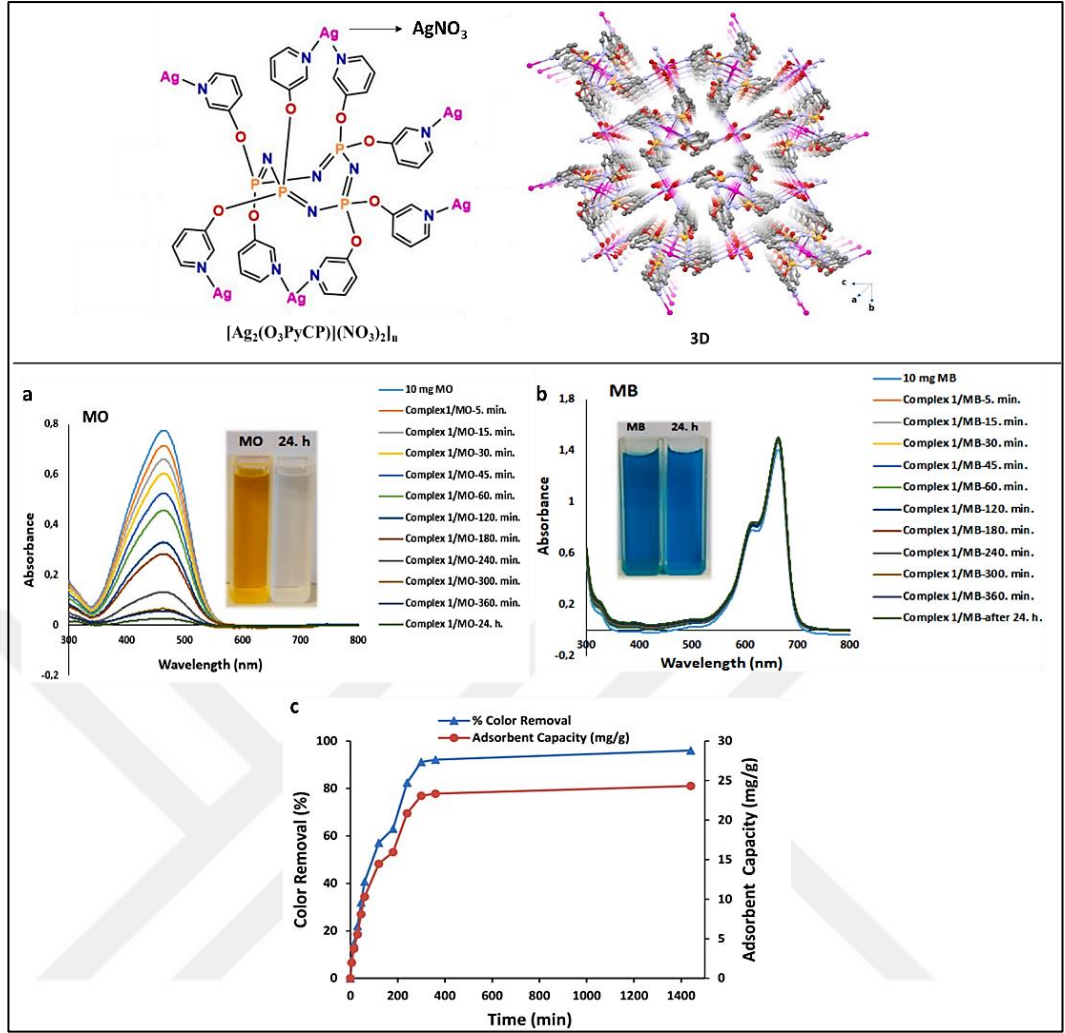
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	Parçacık İçi Difüzyon Modeli
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_t = k_3 t^{1/2}$
q_e = Dengede birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g) q_t = Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg/g) t = Adsorpsiyon süresi (dk) k₁ = Yalancı birinci dereceden kinetik modelinin hız sabiti (g mg⁻¹ dk⁻¹) t - log(q_e-q_t) grafik eğiminden k₁, kesim noktasından ise q_e değeri hesaplanır. k₂ = Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin hız sabiti (g mg⁻¹ dk⁻¹) t - t/q_t grafik eğiminden q_e, kesim noktasından ise k₂ değeri hesaplanır. k₃ = Parçacık içi difüzyon modelinin hız sabiti (mg g⁻¹ min^{-1/2}) t^{1/2} – q_t grafik eğiminden k₃ bulunur.		

Şekil 4.6: Adsorpsiyon kinetik model denklemleri.

5. LİTERATÜRDE SİKLOFOSFAZEN KOORDİNASYON POLİMERLERİ İLE YAPILAN BOYA GİDERİMİ ÇALIŞMALARI

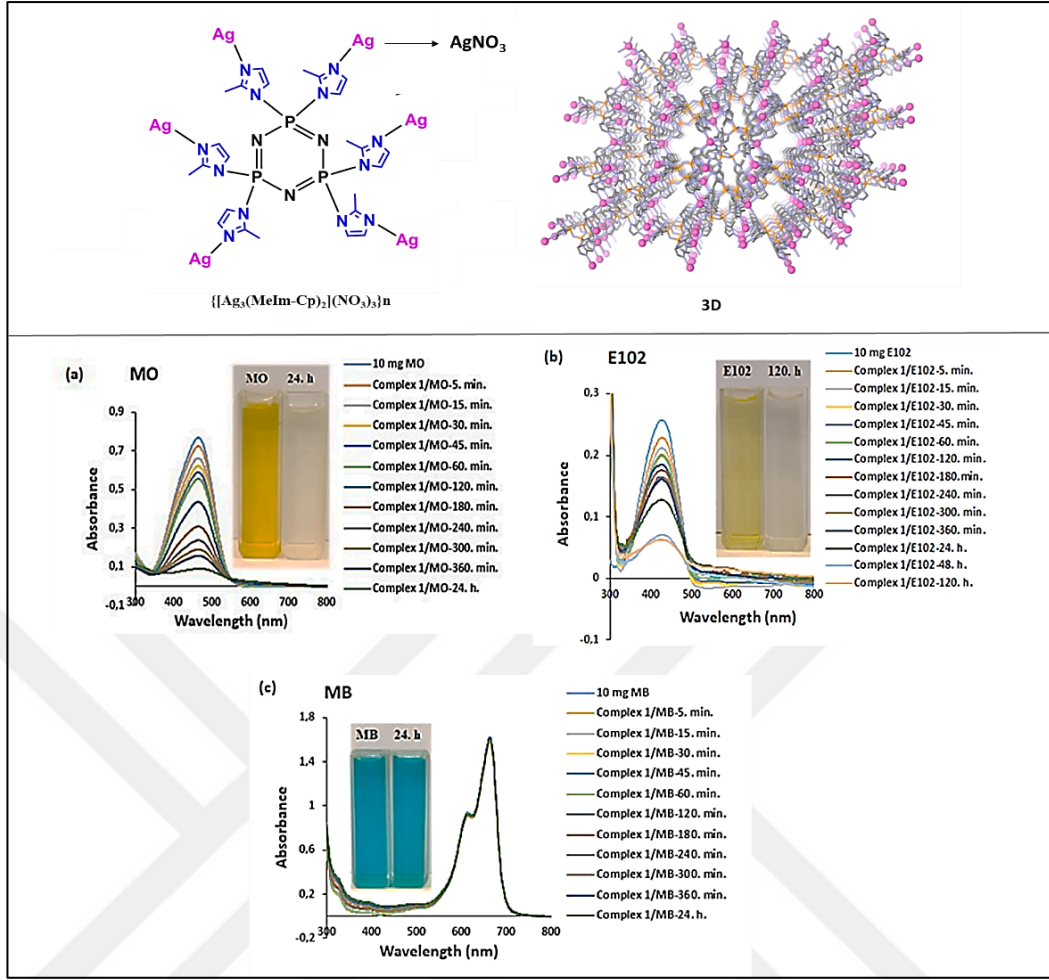
Literatürde, siklofosfazen koordinasyon polimerleri ile ilgili boya giderimi çalışmaları oldukça sınırlı sayıdadır ve genellikle siklotrifosfazenler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Siklotetrafosfazen koordinasyon polimerleri kullanılarak yapılan boyar madde giderimi çalışması ise ilk defa 2023 yılında araştırma grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir [50].

2023 yılında sentezlenen 3D yapılı $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ koordinasyon polimerinin metil oranj ve metilen mavisi boyalarına karşı adsorpsiyon özelliği araştırılmıştır [50]. Koordinasyon polimeri, anyonik yapılı MO boyasına karşı adsorban özellik gösterirken katyonik yapılı MB boyasına karşı adsorpsiyon davranışı göstermemiştir (Şekil 5.1(a) ve (b)). $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ katyonik koordinasyon çevresine sahiptir ve boşluklarında $[NO_3]^-$ anyonları bulunmaktadır. MO boyar maddesi anyonik kromofor gruba sahiptir. Bu sebeple kompleksin MO boyar maddesini katyon-anyon elektrostatik etkileşimleri ile adsorbe ettiği, adsorbat ve adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimin boya adsorpsiyonuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Bileşik, MO için 25.97 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve 1440 dakikanın sonunda %96 boya uzaklaştırma yüzdesi göstermiştir (Şekil 5.1(c)). Adsorpsiyon olayı yalancı ikinci dereceden kinetik model adsorpsiyon kinetiği ile uyumludur.



Şekil 5.1: $[Ag_2(O_3PyCP)](NO_3)_2$ koordinasyon polimerinin (a) MO adsorpsiyonu (b) MB adsorpsiyonu, (c) MO için adsorpsiyon kapasitesi ve boya uzaklaştırma yüzdesi.

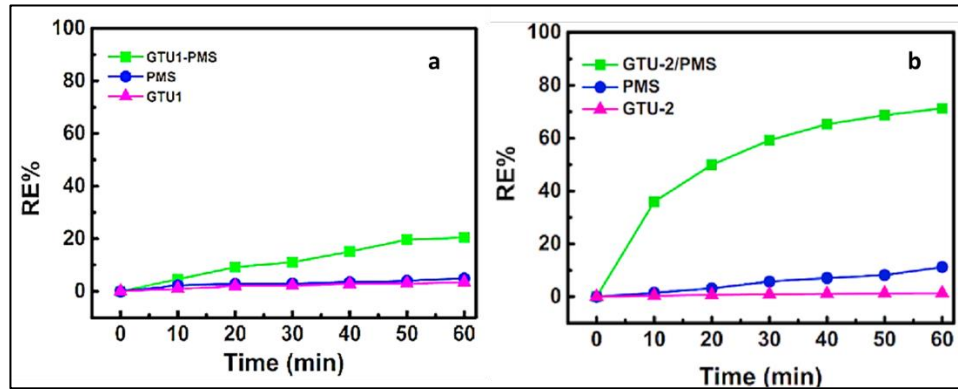
2023 yılında Duyar ve grubu tarafından siklotrifosfazen bazlı ligand (MeIm-Cp) ile iki farklı Ag (I) tuzu etkileştirilerek sırası ile 3D ve 2D yapıları $\{[Ag_3(MeIm-Cp)_2](NO_3)_3\}_n$, $\{[Ag(MeIm-Cp)](CH_3PhSO_3)\}$ koordinasyon polimerleri elde edilmiş ve boyar madde adsorplama özellikleri incelenmiştir [59]. $AgNO_3$ tuzu ile elde edilen koordinasyon polimeri anyonik yapıları MO ve E102 boyalarına karşı adsorpsiyon gösterirken katyonik yapıları MB karşı adsorpsiyon göstermemiştir. Bileşiğin üç boyutlu katyonik koordinasyon yapısının, anyonik yapıları boyar maddelerle elektrostatik etkileşim sağladığı ve bu şekilde, boyar madde ile adsorban arasındaki anyon-katyon etkileşiminin, boyanın adsorpsiyon sürecine önemli bir katkı yaptığı düşünülmektedir. Bileşik MO için %75'lik bir boya giderimi, E102 için ise %88'lik bir boya giderimi göstermiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: 3D yapıli koordinasyon polimerinin yapısı ve boya adsorpsiyon çalışması.

$AgCH_3PhSO_3$ tuzu ile elde edilen koordinasyon polimeri ise bahsi geçen üç boyaya karşı adsorpsiyon göstermemiştir. Yapının 2D olması ve yapı içerisinde bulunan SO_3^- iyonlarının E102 ve MO boyar maddelerindeki SO_3^- iyonları ile zıt etkileşimde bulunarak birbirini ittiği ve bu nedenle bu boyalara karşı adsorpsiyon göstermediği düşünülmektedir. Bu bileşiğin negatif yüklü koordinasyon küresine rağmen katyonik yapıli MB boyasına karşı adsorpsiyon göstermemesinin sebebinin ise MB'de bulunan Cl^- anyonları ile yapıdaki SO_3^- anyonlarının zıt etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

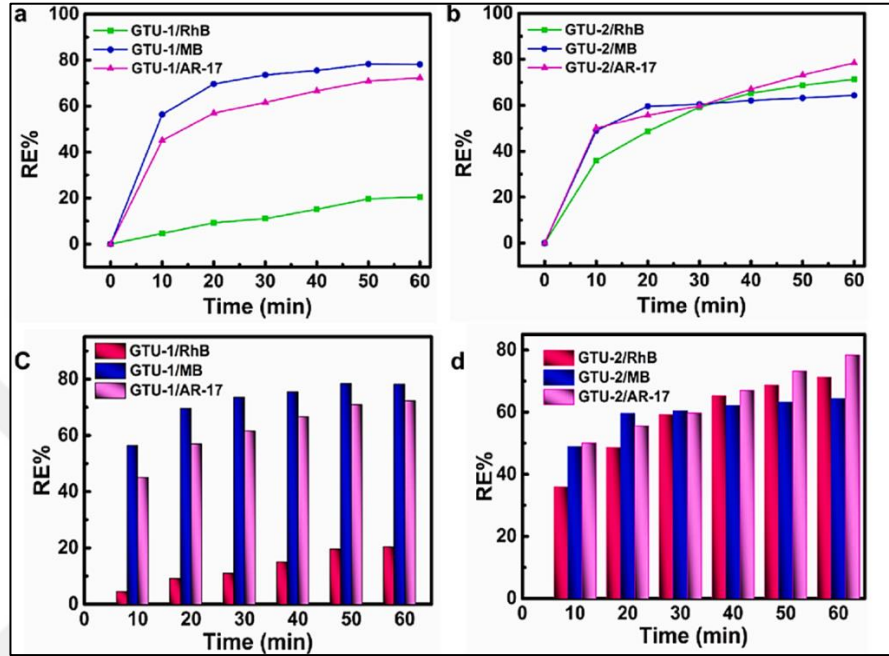
2023 yılında yapılan bir çalışmada **Şekil 3.14** ve **Şekil 3.15**'te yapıları verilen 3D $\{[Cd_3(L)(H_2O)_4] \cdot (H_2O)(DMF)\}_n$ (GTU-1) ve $\{[Cd_3(L)(4,4-bpy))(H_2O)_2] \cdot (H_2O)\}_n$ (GTU-2) koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Ardından elde edilen koordinasyon polimerlerinin katalitik aktivitesi, rodamin B (RhB), metilen mavisi (MB) ve asit kırmızısı 17 (AR17) boyar maddelerinin katalitik olarak sudan giderimi için incelenmiştir [49]. Katalitik bozunma çalışmaları için beherlere 50 mL'lik 5 mg/L boya çözeltileri hazırlanarak içerlerine 0.4 g/L koordinasyon polimeri ilave edilmiştir. Gerektiğinde ise 0.25 mM potasyum monopersülfat (PMS) eklenerek süreç zamana bağlı olarak UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. PMS katalitik aktiviteyi geliştirmek için iyi bir oksitleyicidir. RhB boyasının katalitik boya giderimi GTU-1, GTU-2, PMS ve GTU/PMS sistemlerinde ayrı ayrı incelenmiştir. Koordinasyon polimerlerinin ve PMS'nin katalitik bozunma verimliliği oldukça düşükken beraber kullanıldıklarında sinerjik bir etki oluşturarak bozunma verimliliği oldukça artış göstermiştir (**Şekil 5.3**). GTU-2 GTU-1'e göre daha iyi bir katalitik aktivite göstermiştir. Bunun nedeninin GTU-2 koordinasyon polimerlerinin yapısındaki 4,4-bipridin ligandlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, GTU-2'nin boya gideriminin radikal ve radikal olmayan mekanizmalar yoluyla gerçekleştiği, GTU-1 için ise yalnızca radikal mekanizma yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 5.3: RhB boyasının katalitik boya giderimi (a) GTU-1 (b) GTU-2.

Koordinasyon polimerlerinin katyonik yapılı MB ve anyonik yapılı AR-17 boyaalarının giderimindeki etkinliği de araştırılmıştır. Elde edilen koordinasyon polimerlerinin bu iki organik boyanın uzaklaştırılmasında da iyi bir verime sahip olduğu bulunmuştur (**Şekil 5.4(a)** ve **(b)**).

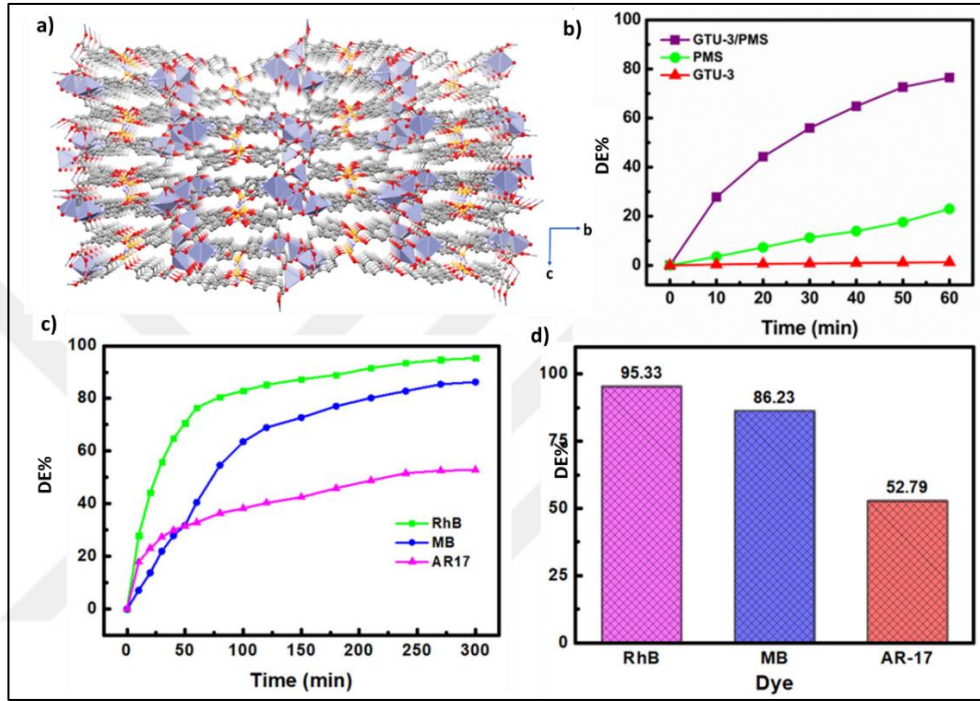
GTU-1 ve GTU-2, katyonik ve anyonik olmak üzere iki farklı boya grubuna ait boyları katalitik olarak giderebildiğinden, çeşitli organik boyları parçalama potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. **Şekil 5.4(c)** ve (d)’ de bar grafikleri verilmektedir.



Şekil 5.4: Tüm boyların katalitik giderim verimlilikleri tabloları.

2023 yılında yapılan bir çalışmada, $ZnCl_2$ metal tuzu ile heksapodal şekilli yeni heksakis(metil-2-(4-fenoksifenil)asetatbenzen)siklotrifosfazen (H_6L_1) ligandı ve 4,4'-bipridin (4:1:1) mol oranında solvotermal şartlarda etkileştirilerek 3D $\{[Zn_3(L)(4,4'-bpy)]\}_n$ (GTU-3) koordinasyon polimeri elde edilmiştir (**Şekil 5.5 (a)**). Daha sonra GTU-3 koordinasyon polimerinin RhB, MB ve asit AR17 boylarına karşı boya giderimi katalitik bozunma yöntemi ile incelenmiştir [60]. Katalitik bozunma çalışmaları için beherlere 50 mL'lik 10 mg/L boya çözeltileri hazırlanarak içerlerine 0.4 g/L GTU-3 ilave edilmiştir. Gerekğinde ise 0.5 mM potasyum monopersülfat (PMS) eklenerek süreç zamana bağlı olarak UV-Vis spektrofotometresi ile izlenmiştir. RhB boyasının katalitik bozunma verimliliği GTU-3, PMS ve GTU/PMS sistemlerinde ayrı ayrı incelendiğinde; GTU-3 koordinasyon polimerinde bozunma verimliliği oldukça düşük, PMS'de %23 ve GTU/PMS beraber kullanıldığında ise bir saatte %76'lık yüksek bir bozunma verimliliği elde edilmiştir (**Şekil 5.5 (b)**).

Beş saatin sonunda ise bu değer %95,3'e ulaşmıştır. MB ve asit AR 17 boya çözeltileri için GTU-3'ün fotokatalitik giderim performansı sırasıyla %86,2 ve %52,8 oranında belirlenmiştir (Şekil 5.5 (c), Şekil 5.5 (d)). Böylece, organik boyaların giderilmesi için fotokatalitik etkinliği incelenen GTU-3 koordinasyon polimerinin, katalizör olarak aday molekül olduğu görülmüştür.



Şekil 5.5: (a) GTU-3 koordinasyon polimerinin 3D yapısı (b) GTU-3'ün farklı koşullarda katalitik bozunma verimlilikleri, $[RhB]_0 = 10 \text{ mg/L}$ (50 mL), $[PMS] = 0,5 \text{ mM}$, $GTU-3 = 0,4 \text{ g/L}$. (c) GTU-3'ün farklı boya çözeltilerindeki katalitik bozunma verimlilikleri (d) bozunma verimliliklerinin bar grafiği.

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

6.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

Sentez, ayırma, saflaştırma ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler **Tablo 6.1**'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
AgNO ₃	Sigma Aldrich	85228	≥99.5% (AT)
AgCH ₃ PhSO ₃	Merck	8.18000	Sentez için, ≥99%
AgPF ₆	Alfa Aesar	S05A007	Sentez için, ≥98%
AgClO ₄	Sigma Aldrich	674583	97%
HgCl ₂	Sigma Aldrich	215465	≥99.5%
ZnCl ₂	Merck	108816	Sentez için, ≥99%
Asetonitril	Sigma Aldrich	1.00030	≥99.9% (GC)
Benzimidazol	Alfa Aesar	B24090	98%
Diklorometan	Merck	1.06044	≥99,0%(GC)
Dötero kloroform	Sigma Aldrich	1.03296	NMR analizi için, 99.8%
Trimer	Sigma Aldrich	230286	99,0%
2-İzopropilimidazol	Alfa Aesar	A17063	97%
Metanol	Honeywell	34860	HPLC, ≥99.9%
Metil Oranj (MO)	Sigma Aldrich	114510	Saflaştırılmaksızın
Metilen Mavisi (MB)	Sigma Aldrich	M9140	Saflaştırılmaksızın
n-Hekzan	Merck	1.04391	≥98,0% (GC)
Tetramer	Otsuka Co.	-	99,0%
Sodyum Sülfat	Sigma Aldrich	238597	Susuz, ≥99.0%
Tartrazin (E102)	Sigma Aldrich	T0388	Saflaştırılmaksızın
Tetrahidrofuran	Sigma Aldrich	34865	HPLC, ≥99,9%
Trietilamin	Carlo Erba	489556	Analiz için

6.2. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Sentez, saflaştırma, yapı karakterizasyonu ve boya adsorpsiyonu işlemlerini gerçekleştirirken kullanılan cihazlar **Tablo 6.2**'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Etüv	Memmert UNB 500	GTÜ
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer 100	GTÜ
Hassas Terazı	OHAUS	GTÜ
Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz	GTÜ
Tek Kristal X-Işınları Difraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ
Termogravimetrik Analiz	Metter Toledo TGA/SDTA851e	GTÜ
Ultrasonik Banyo	Weightlab Instruments	GTÜ
UV-Vis Spektrofotometresi	Shimadzu UV-1900i	GTÜ

6.3. Genel İşlemler

Reaksiyon işlemlerinde kullanılan tüm cam malzemelerin temizliğine dikkat edildi. Çözücüler moleküler elek yardımı ile kurutuldu. Ligandlar, inert bir ortam oluşturmak amacı ile, argon atmosferinde sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin NMR ölçümlerinde $CDCl_3$ kullanıldı. Ligandların reaksiyon ortamındaki tuzlardan ayrılması ekstraksiyon metodu ile gerçekleştirildi. Ekstraksiyon DCM-su (1:3) sistemi ile yapıldı. Ligandlar yavaş buharlaşma yöntemi ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Koordinasyon polimerleri uygun çözücüler kullanılarak kristallendirme metodu ile elde edildi.

6.3.1. Trimer ve Tetramerin saflaştırılması

Trimer ve tetramer n-hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

6.3.2. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması

E-102, MO ve MB boyalarının 50 mg/L stok çözeltileri balon jodede hazırlandı. Adsorpsiyon deneyinde kullanılacak miktarları, 10 mg/L, stok çözeltiden seyreltilerek kullanıldı. UV- Vis spektrofotometresi ile yapılan dalga boyu taraması sonucunda boyaların maksimum absorbands değerleri sırasıyla 428, 464, 664 nm olarak elde edildi.

Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılmak üzere her boyanın kalibrasyon çalışması yapıldı. Bunun için sabit oranda artış gösteren (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 mg/L) konsantrasyonlarda boya çözeltileri hazırlandı.

Boya çözeltilerinin UV-Vis spektrumları alındı. Elde edilen spektrumların absorbansa karşı konsantrasyon grafikleri çizilerek kalibrasyon eğrileri elde edildi. Kalibrasyon eğrilerinden elde edilen denklem kullanılarak boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonları Lambert-Beer yasasından faydalanarak belirlendi.

6.3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Elde edilen koordinasyon polimerlerinin sulu çözeltiden boya giderimi incelendi. İlk olarak 10 mg/L boyar madde içeren 25 mL sulu çözelti hazırlandı ve UV absorpsiyon spektrumu alındı. Bu spektrum, T_0 spektrumudur. Bu işlemin ardından, çözeltiye 10 mg koordinasyon polimeri eklendi ve 500 rpm karıştırma hızı ile karıştırma sağlandı. Belirli zaman aralıklarında UV absorpsiyon spektrumları alınarak absorpsiyon bantlarındaki değişim gözlemlendi. Koordinasyon polimeri boyayı adsorpladıkça, boyar madde çözeltisinin absorbans şiddetinde düşme gerçekleşti. Absorbans şiddetindeki düşmenin sabitlendiği yerde polimerin artık daha fazla boya adsorbe edemeyeceği anlaşıldı. Daha sonra boya adsorpsiyonu gösteren koordinasyon polimerleri için Eşitlik 6.1 ve 6.2'deki formül ile sırasıyla koordinasyon polimerinin boyayı adsorplama kapasitesi ve boya uzaklaştırma yüzdesi hesaplandı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası görüntülerin alınması için çözelti süzüldü adsorbanın başlangıçtaki renginin değiştiği görüldü.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (6.1)$$

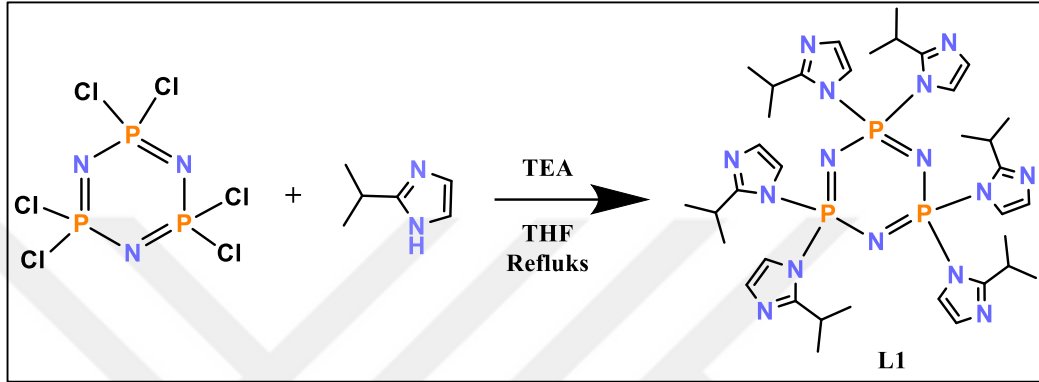
$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_e}{V} \right) \times 100 \quad (6.2)$$

- q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g).
- $R\%$: Boya uzaklaştırma yüzdesi.
- C_0 : Boyar maddenin sulu çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L).
- C_e : Boyar maddenin sulu çözeltisinin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L).
- m : Kullanılan adsorban miktarı (g).
- V : Çözelti hacmi (L).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Reaksiyonlar

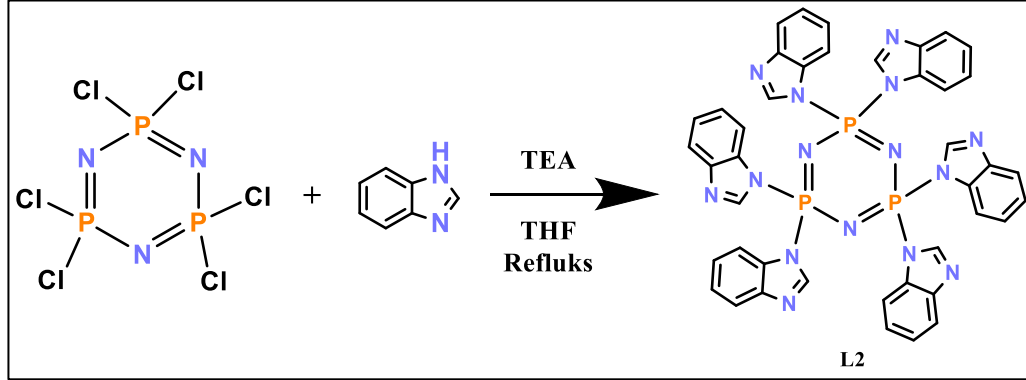
7.1.1. Trimerin 2-İzopropilimidazol ile Reaksiyonu (L1)



Şekil 7.1: Trimerin 2-izopropilimidazol ile reaksiyonu.

2-izopropilimidazol (1.0127 g, 9.33 mmol) 20 mL kuru THF ile argon atmosferi altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözüldü. Ardından Et₃N (0.944 g, 9.33 mmol) baz olarak ilave edildi. 40 mL THF'de çözülmüş trimer (0.5 g, 1.436 mmol) damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına yavaşça damlatıldı. Damlatma 25 dk sürdü. Reaksiyon karışımı THF'nin kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında reflux edildi. 24 saat sonra ³¹P NMR analizi yapıldı ve kısmi süstitüe ürünlerin de oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımına 30 mg Et₃N ilave edilerek 24 saat daha reflux edildi. ³¹P NMR incelemesinde tek pik gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntü kısmına DCM-su sisteminde ekstraksiyon işlemi uygulanarak ligandın DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Ligand DCM-Hekzan (1:1) sisteminde kristallendirildi (830 mg Verim: %73).

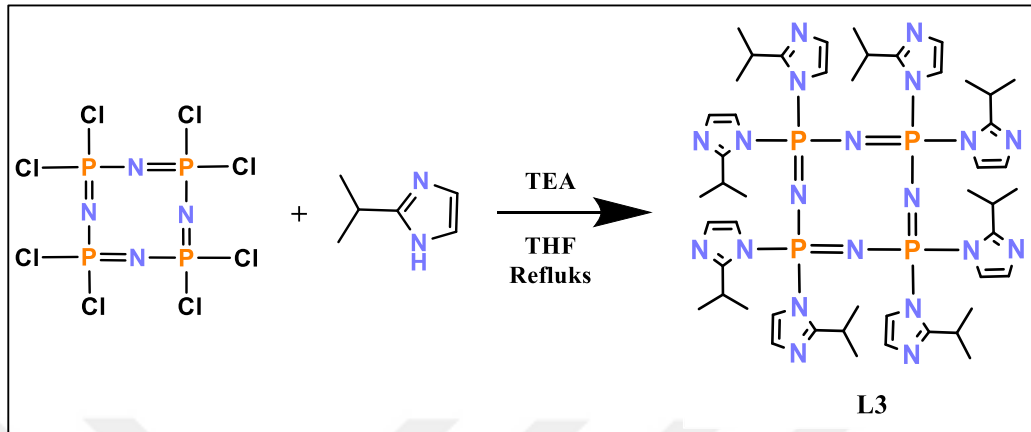
7.1.2. Trimerin Benzimidazol ile Reaksiyonu (L2)



Şekil 7.2: Trimerin benzimidazol ile reaksiyonu.

Benzimidazol (1.10 g, 9.33 mmol) 33 mL kuru THF ile argon atmosferi altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözüldü. Ardından Et₃N (0.944 g, 9.33 mmol) baz olarak ilave edildi. 20 mL THF'de çözülmüş trimer (0.5 g, 1.436 mmol) damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına yavaşça damlatıldı. Damlatma 25 dk sürdü. Reaksiyon karışımı THF'nin kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 7 saat boyunca reflux edildi. ³¹P NMR analizi sonucunda ürüne ait tek pik gözlemlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Sinterli filtreden (G4) süzülde. Süzüntü kısmına DCM-su sisteminde ekstraksiyon işlemi uygulandı ve ürünün çözünürlük farkından yararlanarak DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Ligand DCM-THF (1:1) sisteminde kristallendirildi (850 mg Verim: %71).

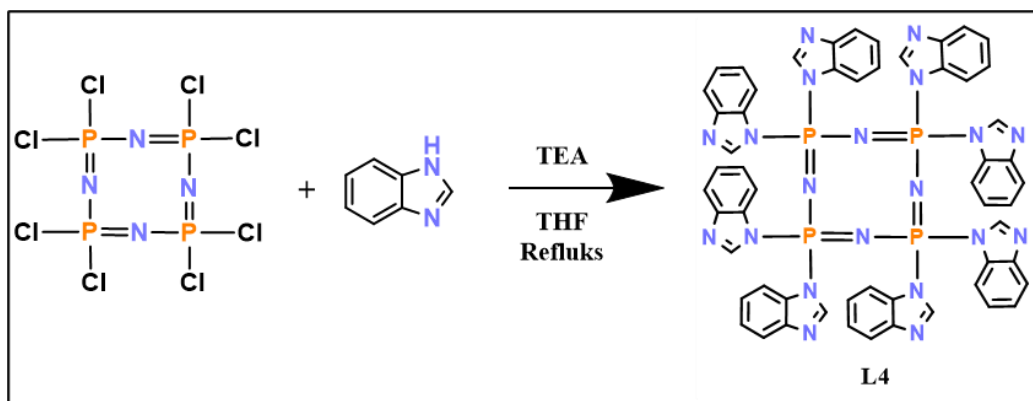
7.1.3. Tetramerin 2-İzopropilimidazol ile Reaksiyonu (L3)



Şekil 7.3: Tetramerin 2-izopropilimidazol ile reaksiyonu.

2-izopropilimidazol (1.068 g, 9.7 mmol) 15 mL kuru THF ile argon atmosferi altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözüldü. Et_3N (0.981 g, 9.7 mmol) baz olarak ilave edildi. 30 mL THF'de çözülmüş tetramer (0.5 g, 1.07 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça reaksiyon ortamına damlatıldı. Damlatma 25 dk sürdü. Reaksiyon THF'nin kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında reflux edildi. 5 saat sonra ^{31}P NMR analizi yapıldı ve ürüne ait tek pik gözlemlendi. Reaksiyon sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntü kısmına DCM-su sisteminde ekstraksiyon yapılarak çözünürlük farkı yardımı ile ürünün DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı ve L3 ligandı saflaştırılmış oldu. Ligand DCM-Hekzan (1:1) sisteminde kristallendirildi (230 mg, Verim: %20).

7.1.4. Tetramerin Benzimidazol ile Reaksiyonu (L4)



Şekil 7.4: Tetramerin benzimidazol ile reaksiyonu.

Benzimidazol (1.145 g, 9.7 mmol) 30 mL kuru THF ile argon atmosferi altında ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözüldü. Et_3N (0.981 g, 9.7 mmol) baz olarak ilave edildi. 30 mL THF'de çözülmüş tetramer (0.5 g, 1.07 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça reaksiyon ortamına damlatıldı. Damlatma 25 dk sürdü. Reaksiyon karışımı 5 saat boyunca THF'in kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında reflux edildi. 5 saatin sonunda yapılan ^{31}P NMR analizinde ürüne ait beklenen tekli pik gözlenmedi. Reaksiyon karışımına 750 mg Et_3N ilave edildi. 72 saat sonra ^{31}P NMR incelemesinde ürüne ait pik ve kısmi ürünler gözlemlendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzüldü. Süzüntü kısmına ^{31}P NMR analizi yapıldığında kısmi ürünler gözlenirken tek pik beklenen ürün görülmedi. Maddenin G4 filtrede kalabileceği düşünülerek bu kısmın ^{31}P NMR analizi yapıldı. Maddenin bu kısımda olduğu tespit edildi. Filtrede kalan kısma, DCM-su sisteminde 3 kez ekstraksiyon işlemi uygulanarak, ürünün DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı ve L4 ligandı saflaştırılmış oldu (154 mg, Verim: %13). Ligand ACN-metanol (1:2) sisteminde kristallendirildi.

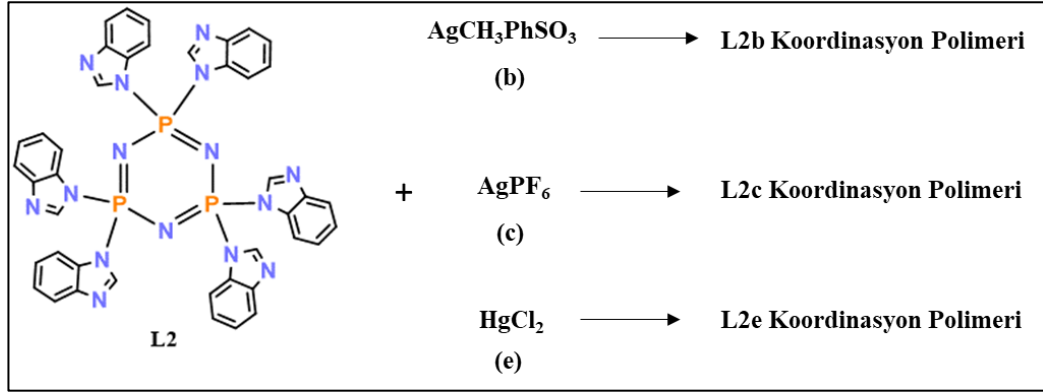
7.1.5. Elde Edilen Komplekslerin Sentezi

Komplekslerin sentezi iki yöntem ile gerçekleştirildi: yavaş buharlaşma ve solvotermal. Yavaş buharlaşma yönteminde ligand bir beherin içerisine alınarak çözücü ile çözüldü. Daha sonra metal tuzu çözücü ile çözülerek ligand üzerine eklendi. Çözücünün kaynama sıcaklığında 1 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Çözücü uzaklaştıkça renksiz kristallerin (kompleks) oluştuğu görüldü. Son olarak kristaller kullanılan çözücü ile yıkanarak temizlendi. Solvotermal yöntemde ligand ve metal tuzu uygun çözücülerde çözülerek bir vial içerisine alındı. Vialin kapağı sıkıca kapatılarak etüvde 3 gün bekletildi. 3 günün sonunda kristallerin (kompleks) oluştuğu görüldü. Kristaller kullanılan çözücü ile yıkanarak temizlendi. Komplekslerin çoğu yavaş buharlaşma metodu ile sentezlendi. Yalnızca L2c ve L3c komplekslerinin sentezi solvotermal metot ile gerçekleştirildi. L2b ve L2c komplekslerinin sentezinde ise farklılık oldu. L2b kompleksinin sentezinde ligand üzerine metal tuzu ilave edildiğinde bir miktar bulanıklık meydana geldiği için 4 mL daha metanol ilave edildi. L2c kompleksinin sentezinde önce ligand ile metal tuzu yavaş buharlaşma yönteminde olduğu gibi sıcakta bir beherde karıştırıldı. Daha sonra süzülerek bir vial alındı ve etüvde 3 gün bekletildi. Elde edilen komplekslerin sentez şartları **Tablo 7.1**'de özetlendi.

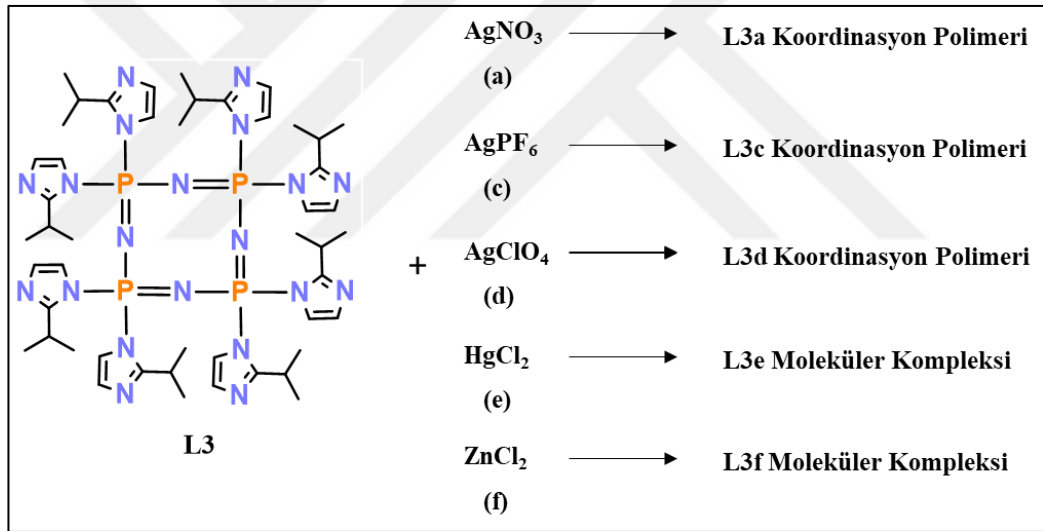
Tablo 7.1: Elde edilen komplekslerin sentez şartları.

Koordinasyon Polimerleri				Sentez Şartları			
İsim	Ligand mg	Metal Tuzu	Eşdeğer oranı	Çözücü ligand (mL)	Çözücü metal tuzu (mL)	Sıcaklık (°C)	Yöntem
L2b	20	AgCH ₃ PhS O ₃	1:1	10 ACN+ 6 MeOH	5 ACN	82	Yavaş Buharlaşma
L2c	15	AgPF ₆	1:1	10 MeOH+ 5 ACN	1 MeOH	80	Solvotermal
L2e	20	HgCl ₂	1:1	10 ACN+ 2 MeOH	5 ACN	82	Yavaş Buharlaşma
L3a	10	AgNO ₃	1:1	10 ACN	5 ACN	82	Yavaş Buharlaşma
L3c	15	AgPF ₆	1:6	2 ACN+ 1 MeOH	0.5 ACN	80	Solvotermal
L3d	20	AgClO ₄	1:1	10 MeOH	5 MeOH	82	Yavaş Buharlaşma
L3e	20	HgCl ₂	1:1	10 ACN+ 2 MeOH	5 ACN	82	Yavaş Buharlaşma
L3f	15	ZnCl ₂	1:1	10 ACN	5 ACN	82	Yavaş Buharlaşma

L2 ve L3 ligandından elde edilen komplekslerin sentezi **Şekil 7.5** ve **Şekil 7.6**'da şematize edilmiştir.



Şekil 7.5: L2 ligandı kullanılarak elde edilen koordinasyon polimerleri.

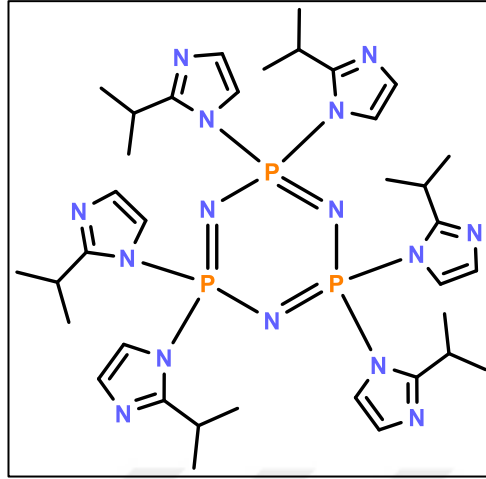


Şekil 7.6: L3 ligandı kullanılarak elde edilen koordinasyon bileşikleri.

7.2. Elde Edilen Bileşiklerin Yapısal Analizleri

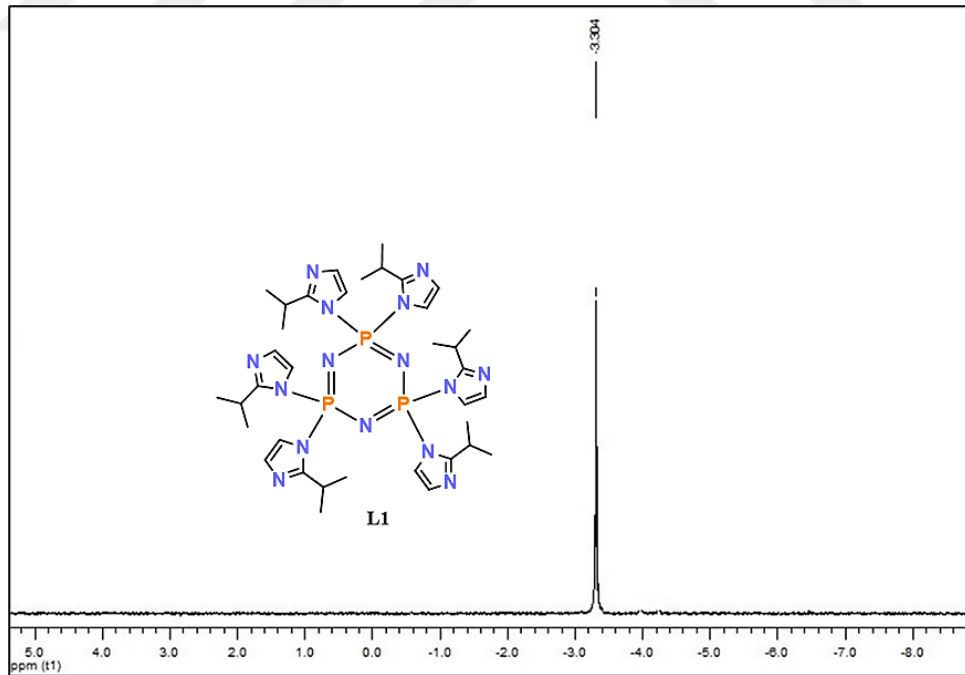
Elde edilen ligandların yapıları NMR spektroskopisi, kütle analizi, FT-IR ölçümleri ve tek kristal X-ışını kırınım yöntemleriyle, koordinasyon polimerlerinin yapıları ise FT-IR ve kristalografik çalışmalarla aydınlatıldı. Detaylar aşağıda verildi. FT-IR sonuçları **EK A**'da, tek kristal X-ışını kırınımı sonucu tespit edilen bağ açısı ve bağ uzunlukları, kristal parametreleri ise **EK B**'de verildi. Tüm bileşiklerin termal kararlılıkları TGA yöntemi ile belirlendi. TGA eğrileri karşılaştırılmalı olarak bölüm 8.2'de verildi.

7.2.1. L1 Ligandının Yapısal Analizi



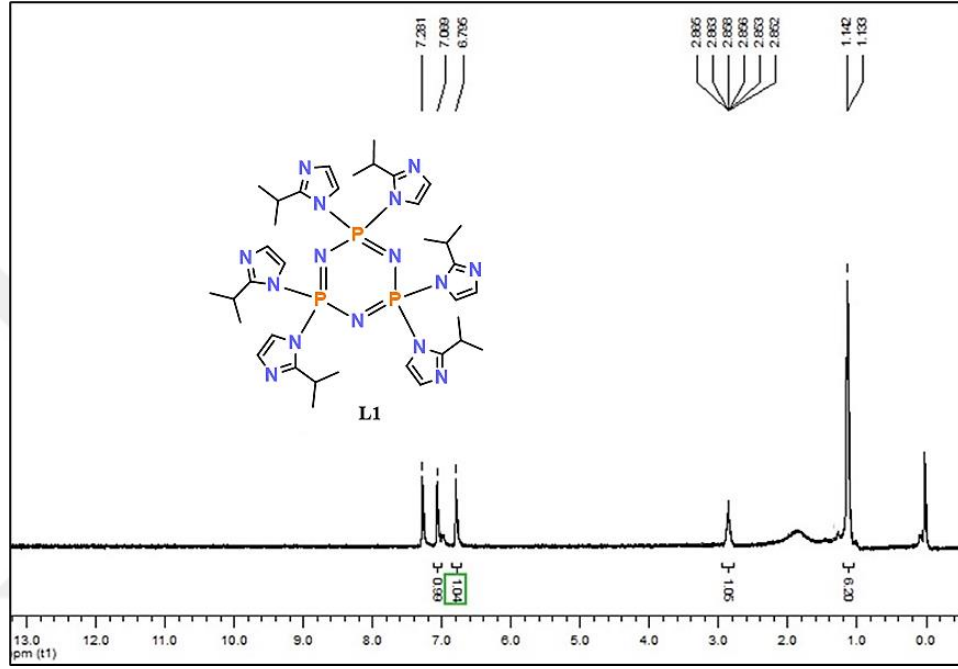
Şekil 7.7: L1 ligandının yapısı.

L1 ligandı birbirine eşdeğer üç adet P atomuna sahip olup, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) A_3 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -3.30$ ppm’de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.8).



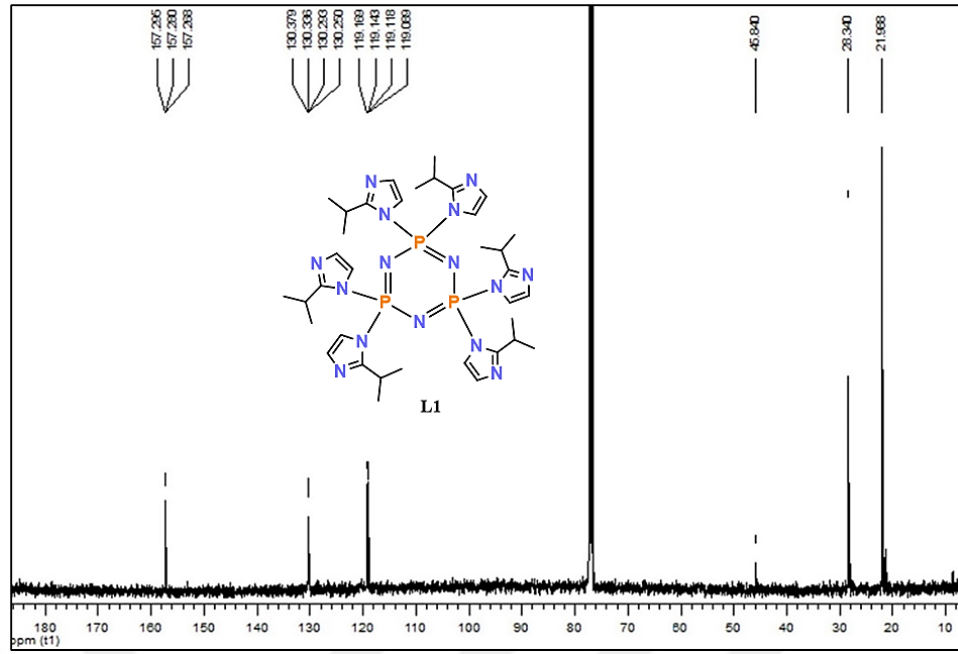
Şekil 7.8: L1 ligandının ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde imidazol halkasındaki protonların $\delta = 6.8\text{--}7.1$ ppm’de rezonansa geldiği, imidazol halkasına bağlı izopropil grubundaki -CH protonunun komşu $-\text{CH}_3$ protonları ile eşleşip yaklaşık $\delta = 2.8$ ppm’ de çoklu pik olarak, $-\text{CH}_3$ protonlarının ise komşu -CH protonları ile eşleşip yaklaşık $\delta = 1.1$ ppm’de ikili pik olarak rezonansa geldiği görülmektedir. İntegrasyon değerleri yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.9).



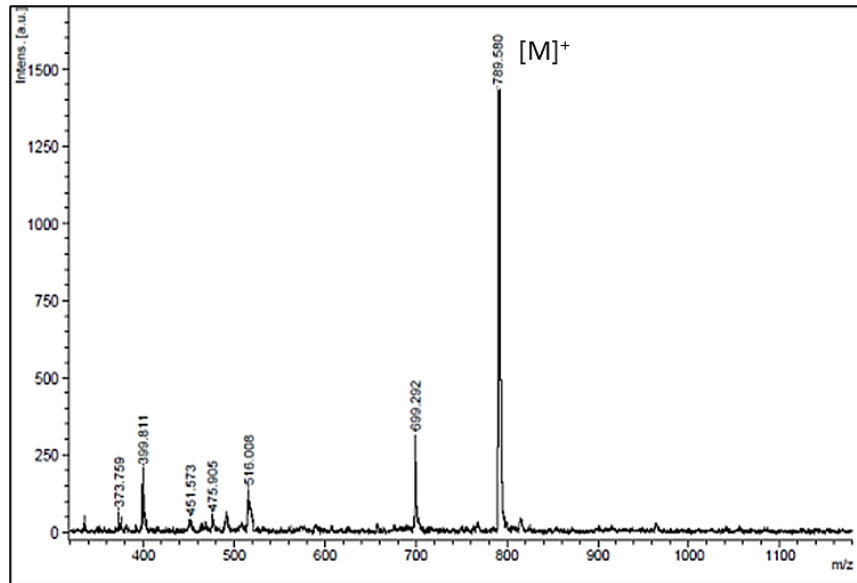
Şekil 7.9: L1 ligandının ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde imidazol halkasındaki karbon atomları $\delta = 119, 130$ ve 157 ppm’de, imidazol halkasına bağlı izopropil grubundaki $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}$ karbonları ise sırasıyla $\delta = 22, 28$ ve 46 ppm’de rezonansa gelmiştir. İmidazol halkasında bulunan karbon atomları komşu azot ve fosfor atomları ile eşleştiği için piklerde yarıma gözlenmektedir (Şekil 7.10).



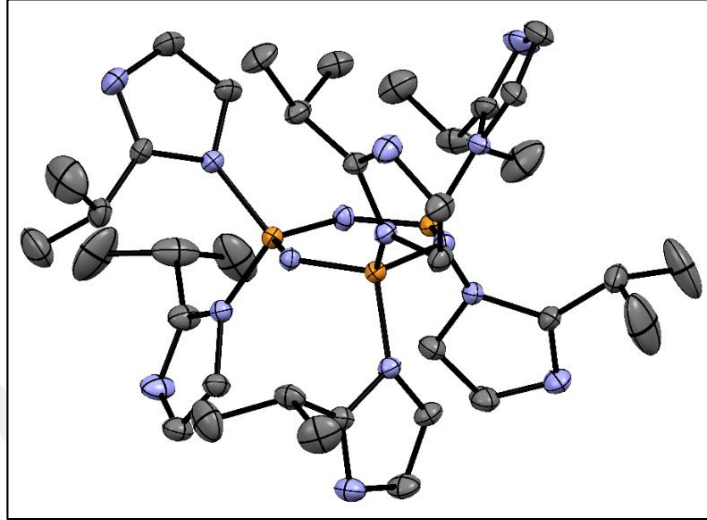
Şekil 7.10: L1 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.

L1 ligandının MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[\text{M}]^+$, 789.58 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (789.85 m/z) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.11).



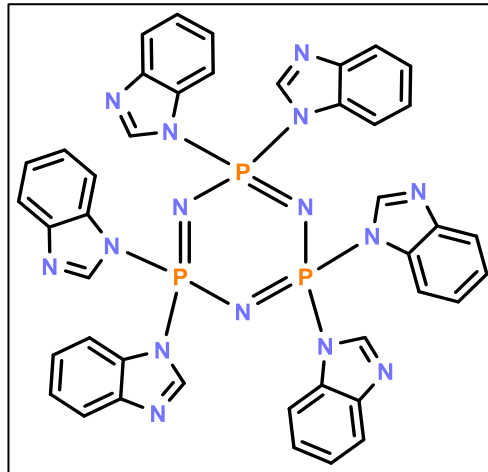
Şekil 7.11: L1 ligandının kütle spektrumu.

L1 ligandının yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğindeki Cl atomlarının 2-izopropilimidazol ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 7.12).



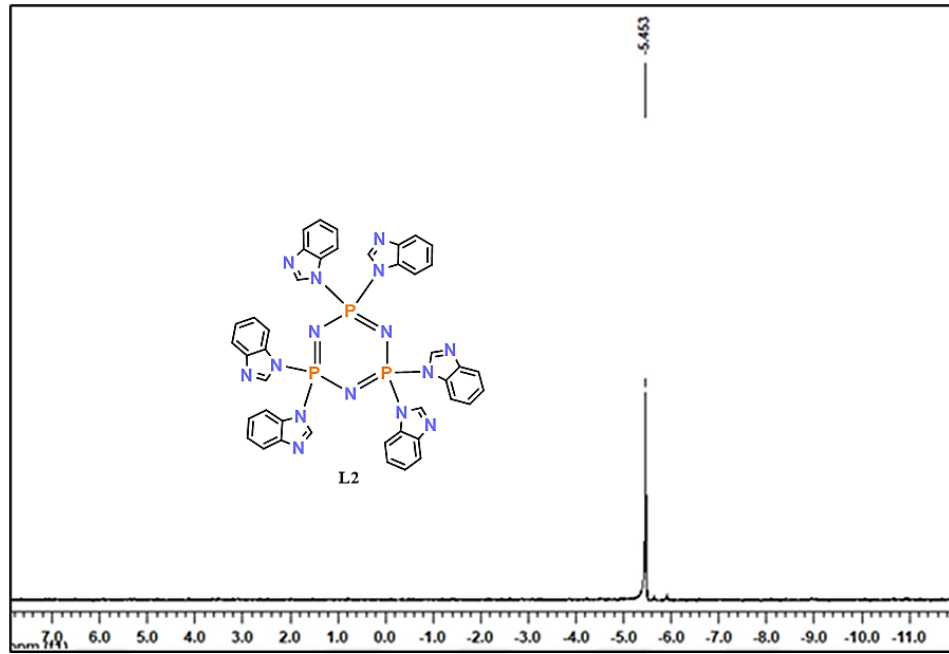
Şekil 7.12: L1 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.2.2. L2 Ligandının Yapısal Analizi



Şekil 7.13: L2 ligandının yapısı.

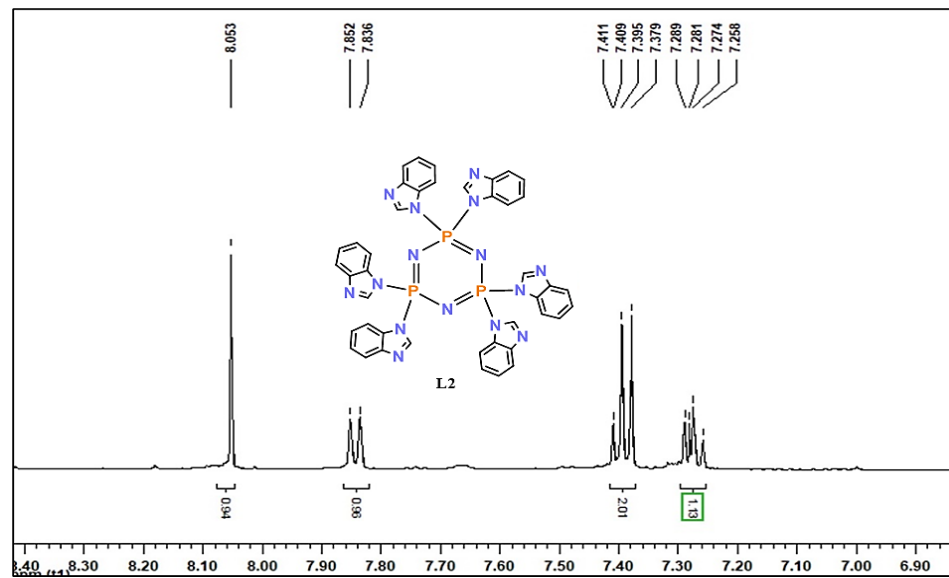
L2 ligandının birbirine eşdeğer üç adet P atomuna sahip olup, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) A_3 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -5.45$ ppm’de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.14).



Şekil 7.14: L2 ligandının ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

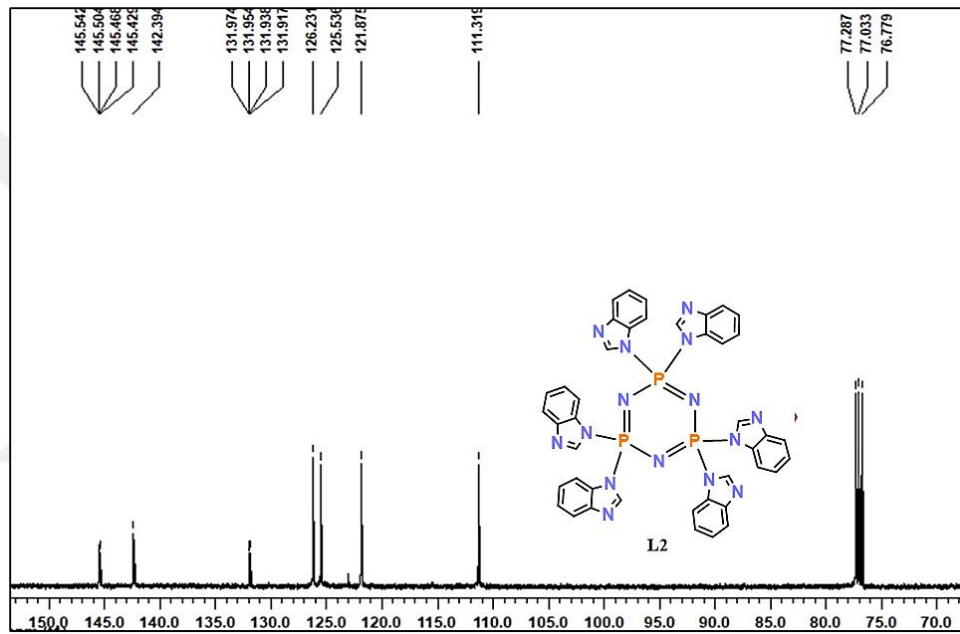
^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde benzimidazol halkasındaki iki azotun arasında bulunan $-\text{CH}$ protonunun ($\text{N}=\text{CH}-\text{N}$) yaklaşık $\delta=8.0$ ppm’de tek pik olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Diğer protonlar ise $\delta=7.8-7.2$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir. Piklerin integrasyon değerleri yapıyı desteklemektedir.

7.28 ppm’de diğer piklerin arasında görülen pik ise CDCl_3 çözücüsüne ait piktir (Şekil 7.15).



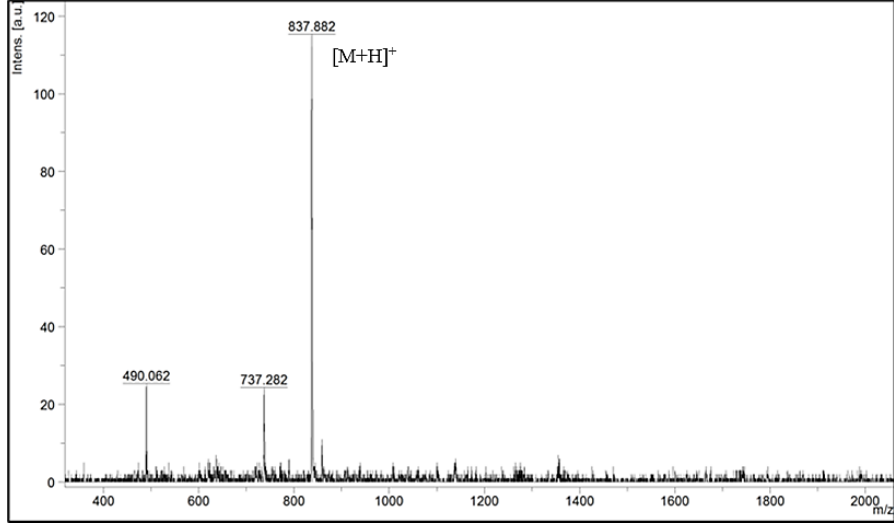
Şekil 7.15: L2 ligandının ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında bulunan C atomu $\delta = 145.4$ ppm'de rezonansa gelmiş ve komşu azot ve iki bağ ötedeki fosfor atomları ile eşleşme sonucu çoklu pik olarak görülmektedir. $\delta = 131.9$ ppm'de rezonansa gelen pik fosfor atomuna iki bağ ötede bulunan tersiyer C atomuna aittir ve o da yakın azot ve fosfor atomları ile eşleşme sonucu çoklu pik olarak görülmektedir. $\delta = 142.4$ ppm'de ise diğer tersiyer C atomu rezonansa gelmiştir. $\delta = 126.2, 125.5, 121.9, 111.3$ ppm'de rezonansa gelen pikler altılı halkadaki aromatik -CH karbonlarına ait piklerdir. Pik sayıları da yapı ile uyumludur (Şekil 7.16).



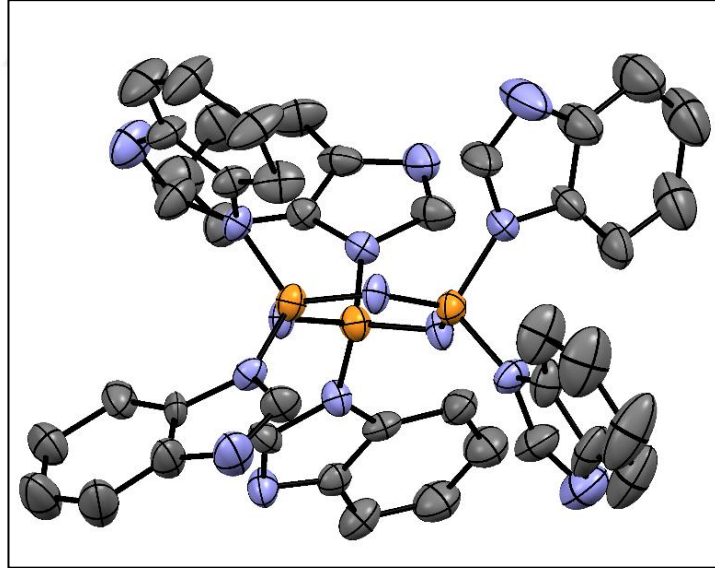
Şekil 7.16: L2 ligandının ^{13}C NMR spektrum.

L2 ligandının MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[\text{M}+\text{H}]^+$, 838.86 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (837.88 m/z) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.17).



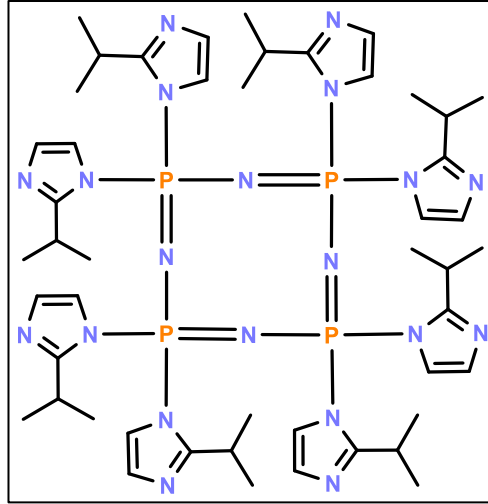
Şekil 7.17: L2 ligandının kütle spektrumu.

L2 ligandının yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğindeki Cl atomlarının benzimidazol ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 7.18).



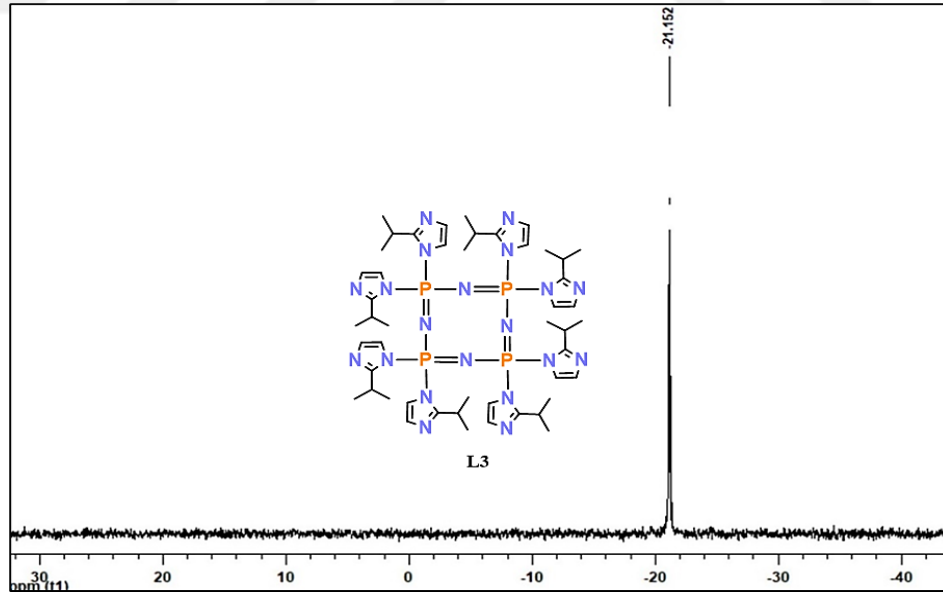
Şekil 7.18: L2 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.2.3. L3 Ligandının Yapısal Analizi



Şekil 7.19: L3 ligandının yapısı.

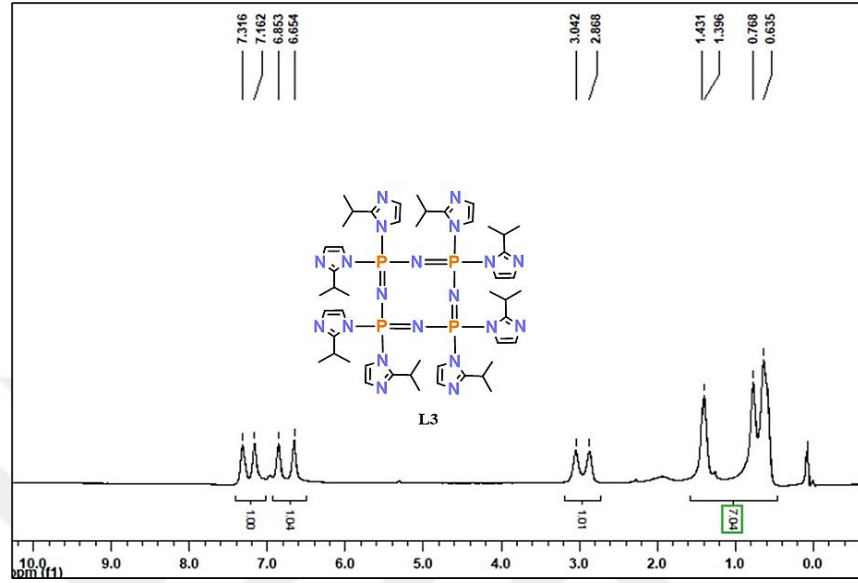
L3 ligandı birbirine eşdeğer dört adet P atomuna sahip olup, $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) A_4 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -21.15$ ppm’de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.20).



Şekil 7.20: L3 ligandının $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

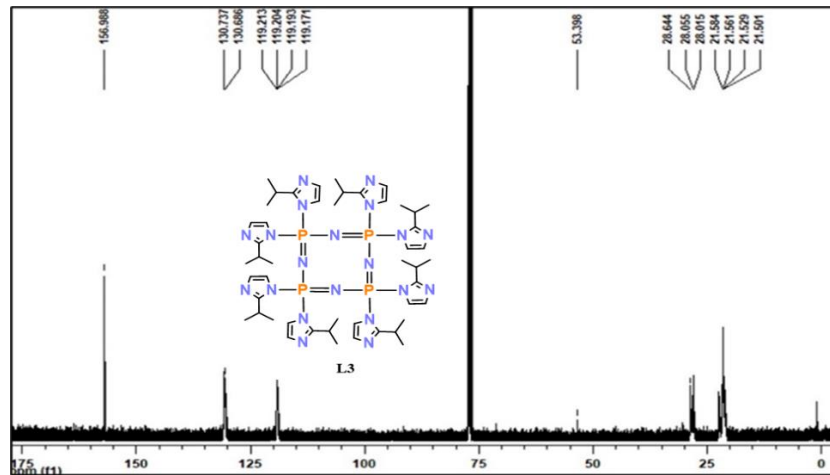
^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde imidazol halkasındaki protonların $\delta = 6.6\text{-}7.3$ ppm aralığında rezonansa geldiği, imidazol halkasına bağlı izopropil grubundaki $-\text{CH}$ protonunun komşu fosfor ve $-\text{CH}_3$ protonları ile eşleşip yaklaşık $\delta =$

2.9 ppm'de rezonansa geldiği, $-CH_3$ protonlarının ise $\delta = 0.6-1.4$ ppm aralığında rezonansa geldiği görülmektedir. İntegrasyon değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.21).



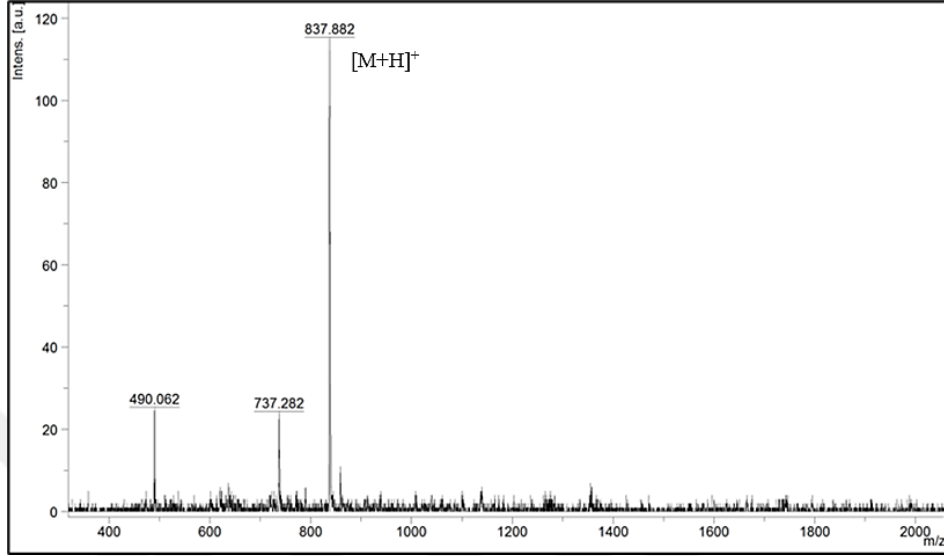
Şekil 7.21: L3 ligandının ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR spektrumu ($CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde imidazol halkasındaki karbon atomları $\delta = 119, 130$ ve 157 ppm'de, imidazol halkasına bağlı izopropil grubundaki $-CH_3$ ve $-CH$ karbonları ise sırasıyla $\delta = 21, 28$ ve 53 ppm'de rezonansa gelmiştir. Karbon atomları komşu azot ve fosfor atomları ile eşleştiği için piklerde yarıma gözlenmektedir (Şekil 7.22).



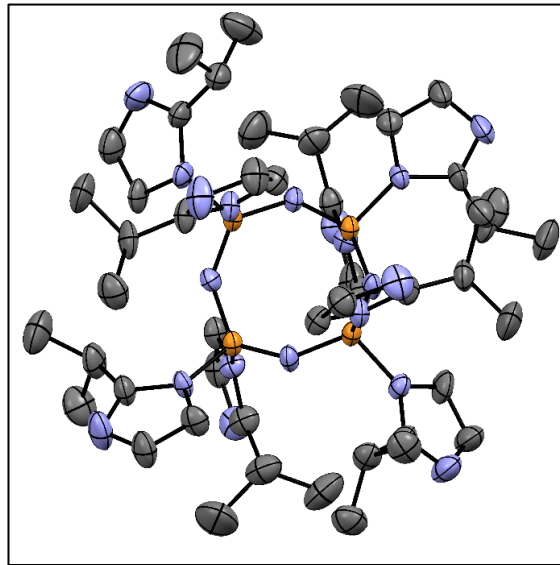
Şekil 7.22: L3 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.

L3 ligandının MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[M]^+$, 1053.09 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (1053.14 m/z) ile uyum içerisinde (Şekil 7.23).



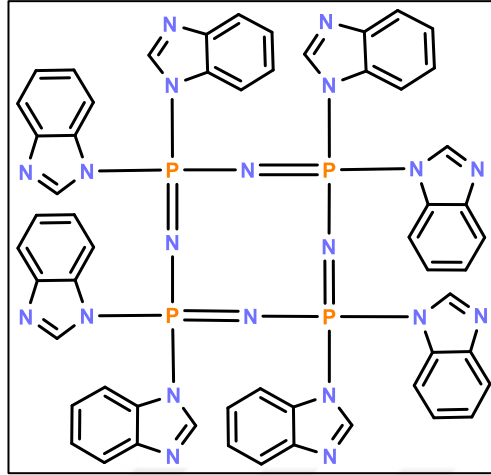
Şekil 7.23: L3 ligandının kütle spektrumu.

Bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, oktaklorosiklotetrafosfazen bileşiğindeki Cl atomlarının 2-izopropillimidazol ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 7.24).



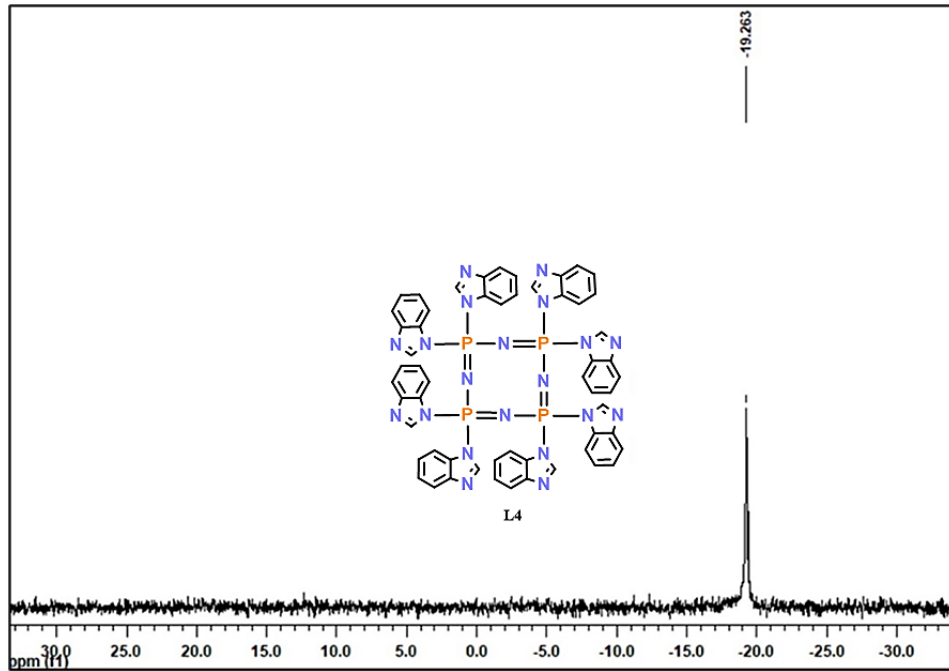
Şekil 7.24: L3 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.2.4. L4 Ligandının Yapısal Analizi



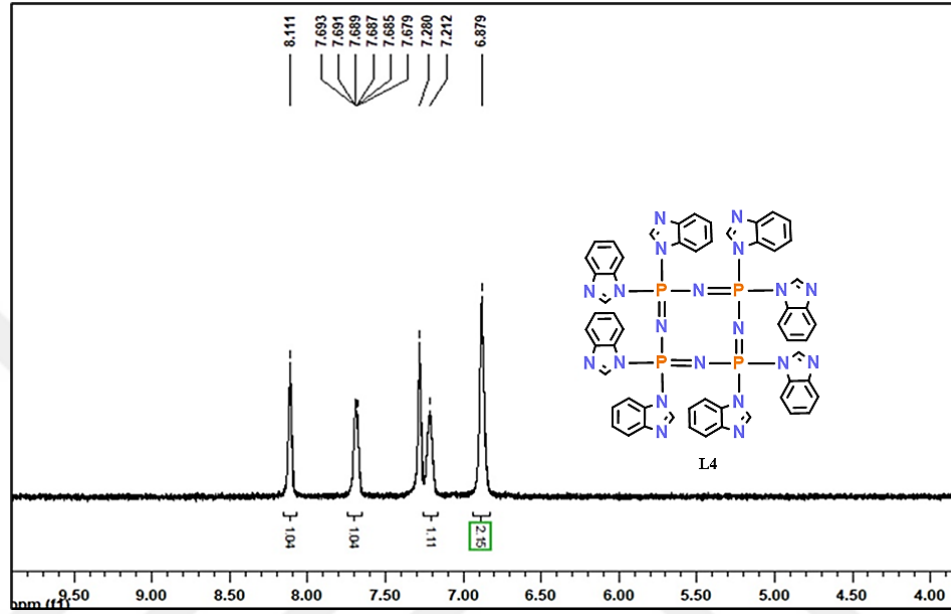
Şekil 7.25: L4 ligandının yapısı.

L4 ligandı birbirine eşdeğer dört adet P atomuna sahip olup, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) A_4 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -19.26$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 7.26).



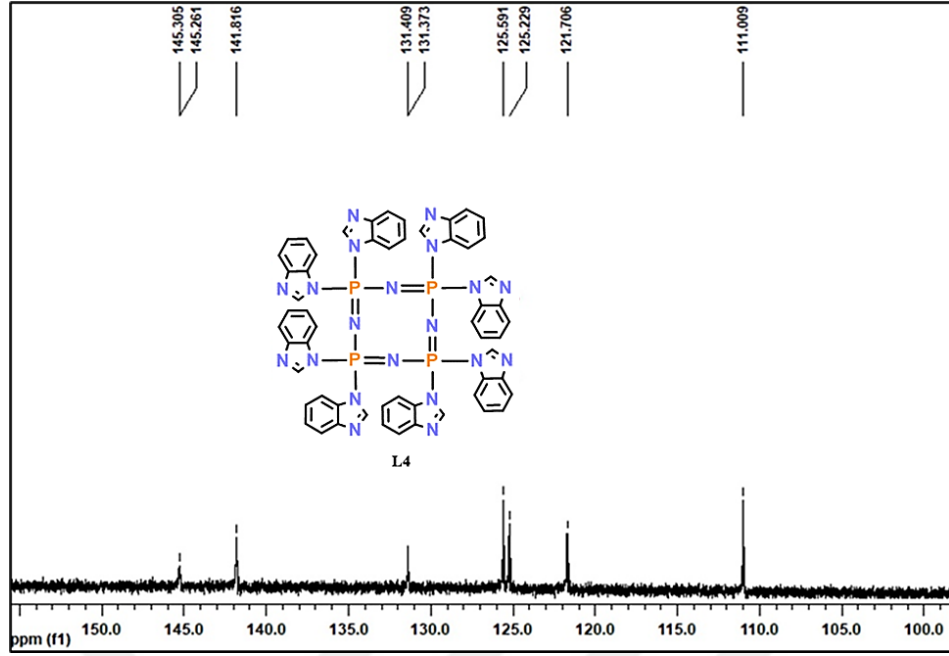
Şekil 7.26: L4 ligandının ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde benzimidazol halkasındaki iki azotun arasında bulunan $-\text{CH}$ protonunun ($\text{N}=\text{CH}-\text{N}$) yaklaşık $\delta = 8.1$ ppm’de tek pik olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Diğer protonlar ise $\delta = 7.7-6.8$ ppm aralığında rezonansa gelmiştir. Piklerin integrasyon değerleri yapıyı desteklemektedir. 7.28 ppm’de diğer piklerin arasında görülen pik CDCl_3 çözücüsüne ait piktir (**Şekil 7.27**).



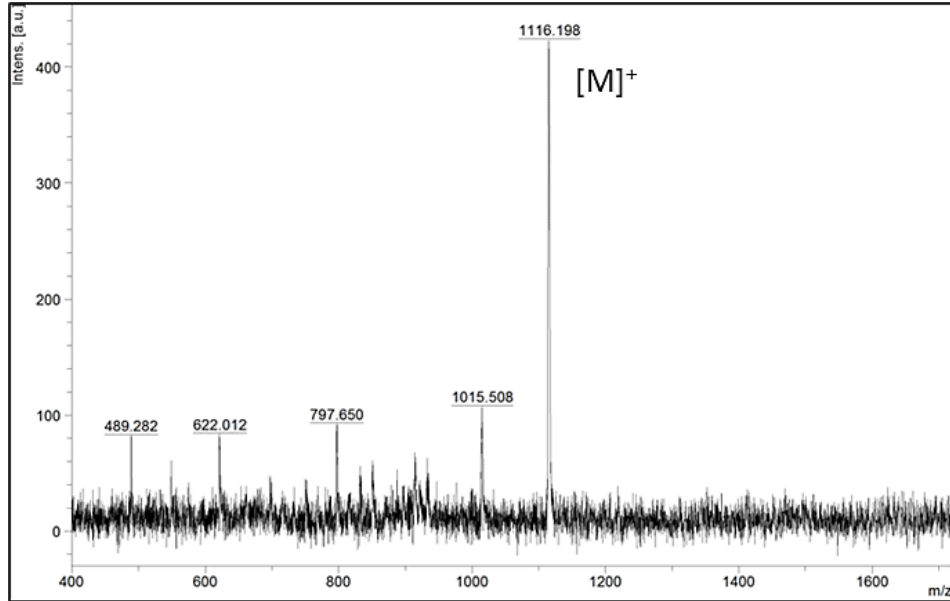
Şekil 7.27: L4 ligandının ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3 , 298 K) incelendiğinde benzimidazol halkasında iki azot atomu arasında bulunan C atomu $\delta = 145.3$ ppm’de rezonansa gelmiş ve komşu azot ve iki bağ ötedeki fosfor atomları ile eşleşme göstermiştir. $\delta = 131.4$ ppm’de rezonansa gelen pik fosfor atomuna iki bağ ötede bulunan tersiyer C atomuna aittir ve o da yakın azot ve fosfor atomları ile eşleşmiştir. $\delta = 141.81$ ppm’de ise diğer tersiyer C atomu rezonansa gelmiştir. $\delta = 125.6, 125.2, 121.7, 111.0$ ppm’de rezonansa gelen pikler altılı halkadaki aromatik $-\text{CH}$ karbonlarına ait piklerdir. Pik sayıları da yapı ile uyumludur (**Şekil 7.28**).



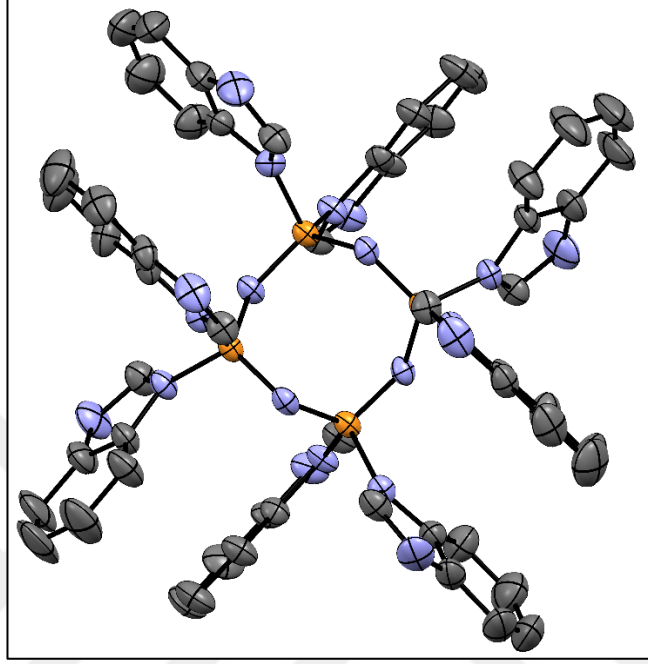
Şekil 7.28: L4 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.

L4 ligandının MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[\text{M}]^+$, 1116.19 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (1116.27 m/z) ile uyum içerisindedir (Şekil 7.29).



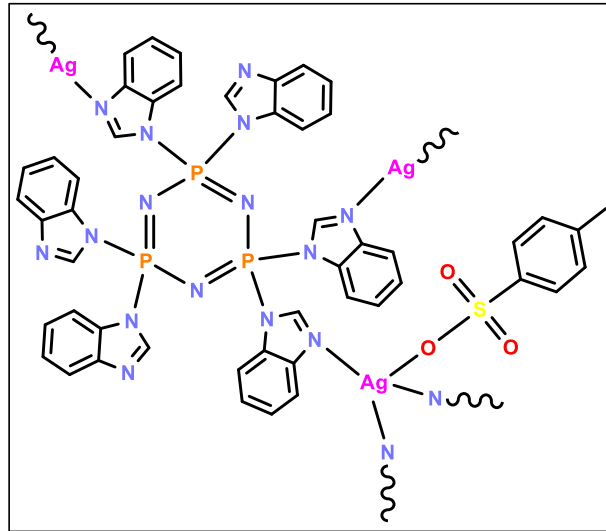
Şekil 7.29: L4 ligandının kütle spektrumu.

L4 ligandının yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, oktaklorosiklotetrafosfazen bileşiğindeki Cl atomlarının benzimidazol ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 7.30).



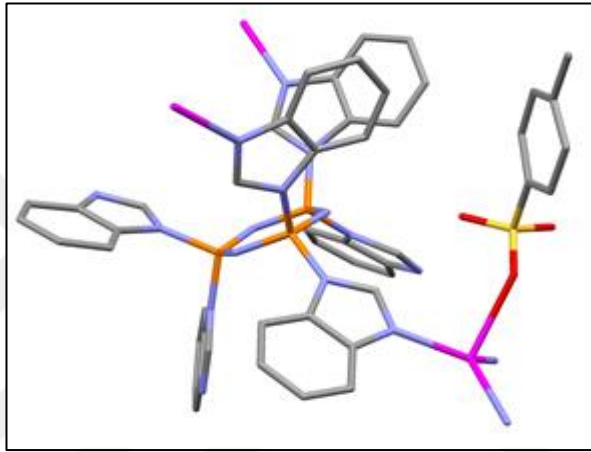
Şekil 7.30: L4 ligandının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.2.5. L2b Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

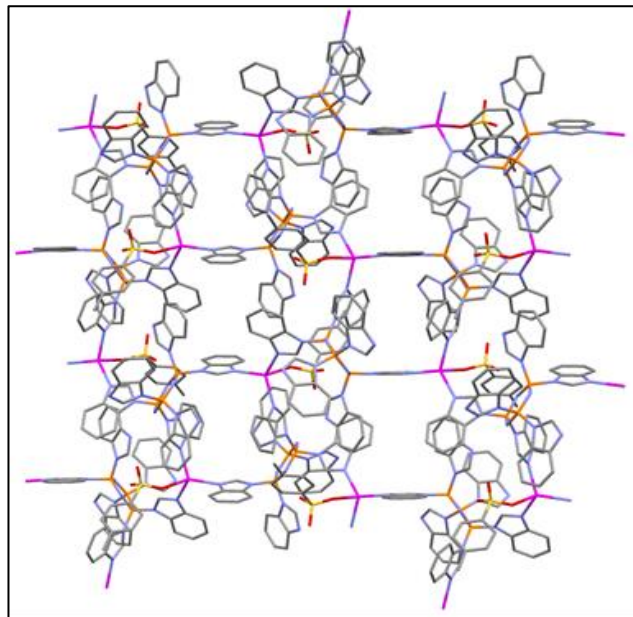


Şekil 7.31: L2b’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L2b bileşiğinin monoklinik kristal sistemine ve $P2_1/c$ uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede üç tane Ag(I) iyonunun benzimidazol grubundaki donör N atomları ile koordine olması sonucu ligandın κ^3N koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.31). Asimetrik birim hücrede bir ligand molekülü, bir adet Ag(I) iyonu, bir adet ligand molekülüne bağlı p-toluensülfonat anyonu ve dört adet asetonyitril molekülü tespit edildi. Asetonyitril molekülleri netlik için yapıdan uzaklaştırıldı (Şekil 7.32). Bileşiğin 2D yapılı bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi (Şekil 7.33).

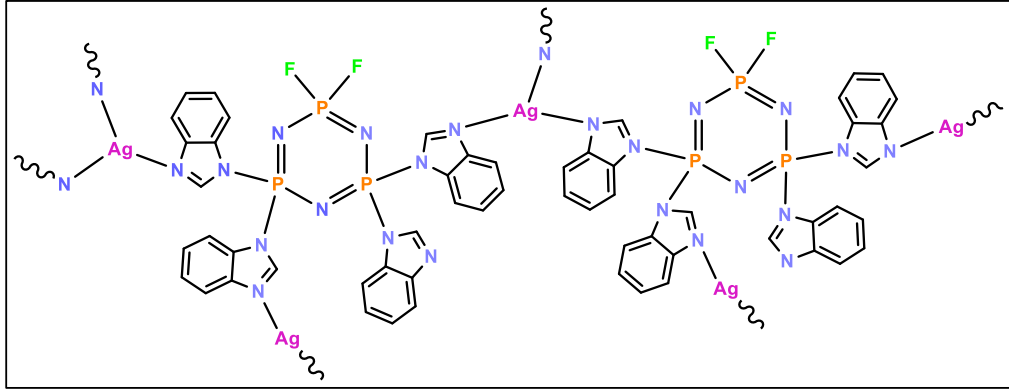


Şekil 7.32: L2b koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



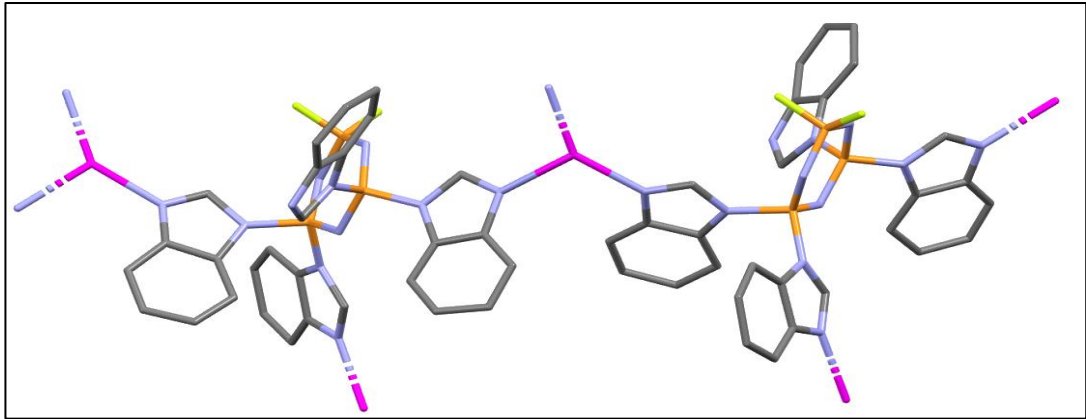
Şekil 7.33: L2b koordinasyon polimerinin 2D yapısı.

7.2.6. L2c Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

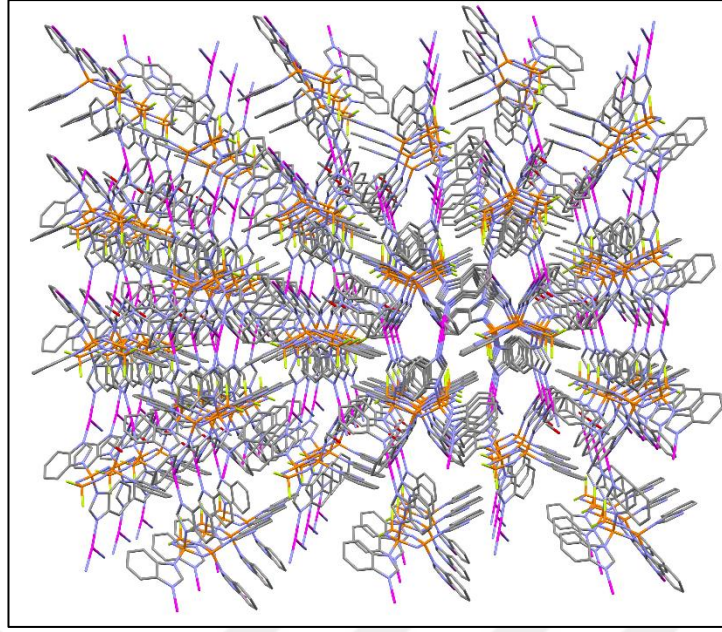


Şekil 7.34: L2c’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L2c bileşiğinin triklinik kristal sistemine ve *P-1* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede beş tane Ag(I) iyonunun benzimidazol grubundaki donör N atomları ile koordine olması sonucu ligandın κ^5 N koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.35). Bileşiğin 3D yapılı bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi (Şekil 7.36).

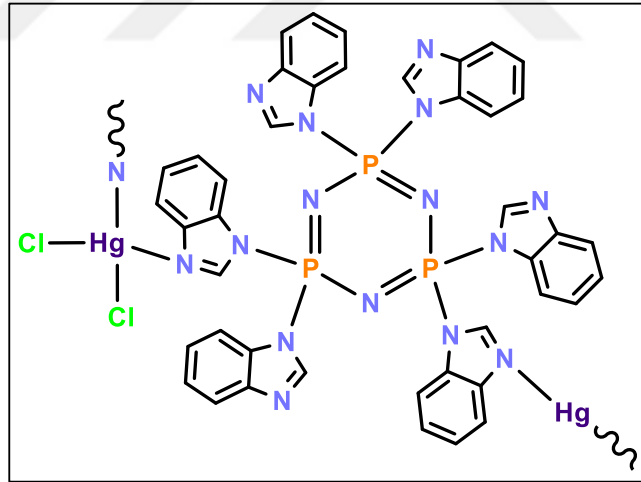


Şekil 7.35: L2c koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



Şekil 7.36: L2c koordinasyon polimerinin 3D yapısı.

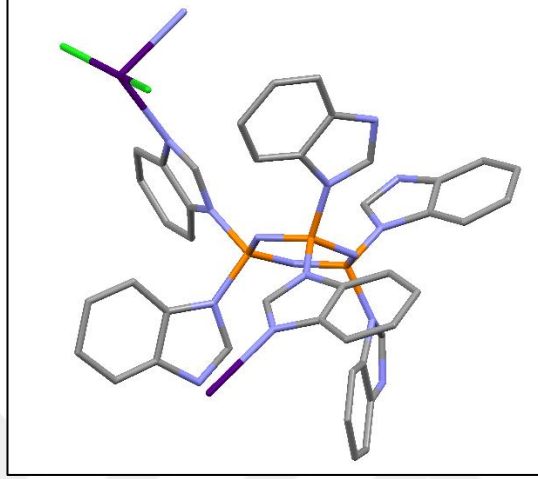
7.2.7. L2e Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi



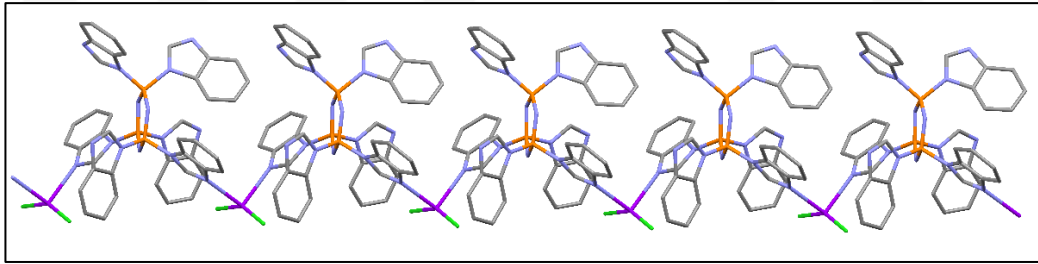
Şekil 7.37: L2e’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L2e bileşiğinin triklinik kristal sistemine ve *P-1* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede iki tane Hg(II) iyonunun benzimidazol grubundaki donör N atomları ile koordine olması sonucu ligandın $\kappa^2\text{N}$ koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.37).

Asimetrik birim hücrede bir ligand molekülü, bir adet Hg(II) iyonu ve iki adet asetonitril molekülü tespit edildi. Asetonitril molekülleri netlik için yapıdan uzaklaştırıldı (Şekil 7.38). Bileşiğin 1D yapılı bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi. (Şekil 7.39).

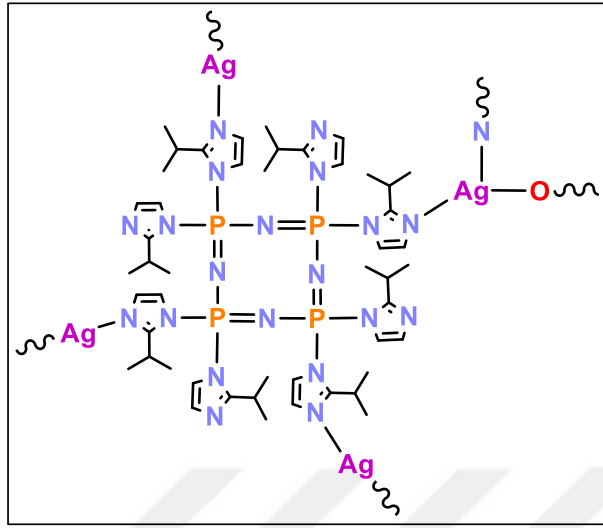


Şekil 7.38: L2e koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



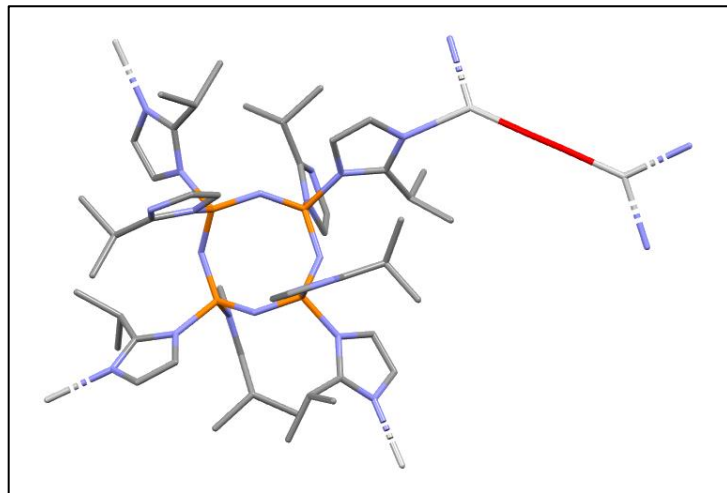
Şekil 7.39: L2e koordinasyon polimerinin 1D yapısı.

7.2.8. L3a Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

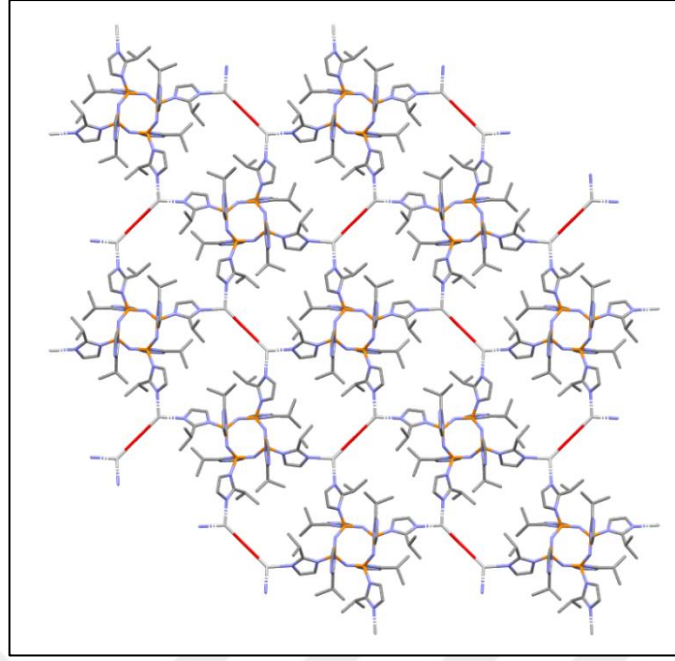


Şekil 7.40: L3a’da ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, **L3a** bileşiğinin ortorombik kristal sistemine ve *Pba2* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede dört tane Ag(I) iyonunun 2-izopropilimidazol grubundaki donör N atomları ile koordine olması sonucu ligandın $\kappa^4\text{N}$ koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.41). Bileşiğin 2D yapılı bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi (Şekil 7.42).

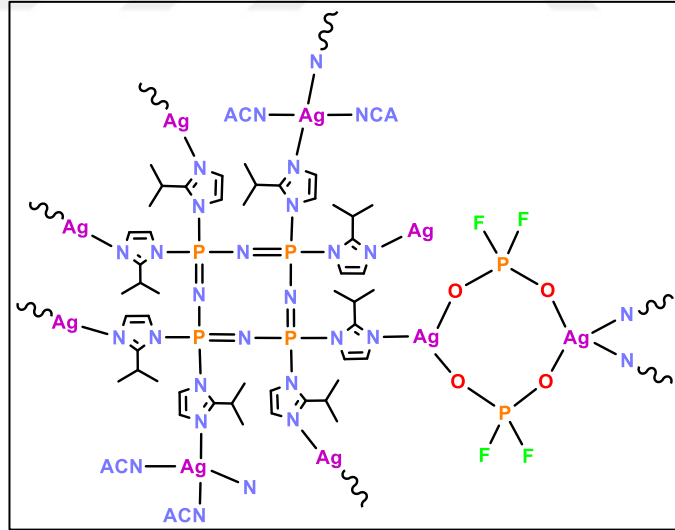


Şekil 7.41: L3a koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



Şekil 7.42: L3a koordinasyon polimerinin 2D yapısı.

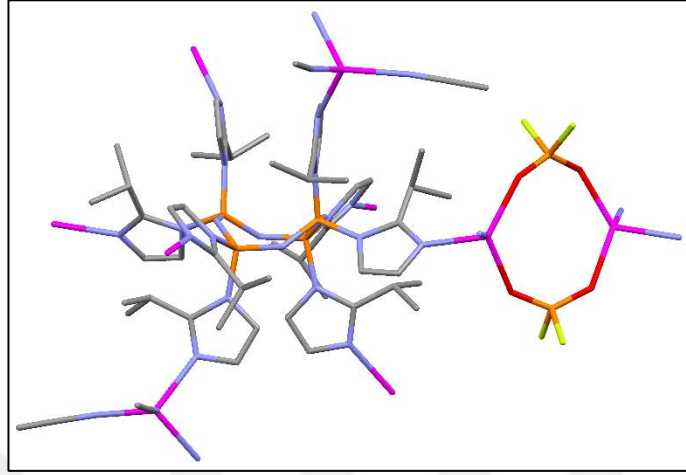
7.2.9. L3c Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi



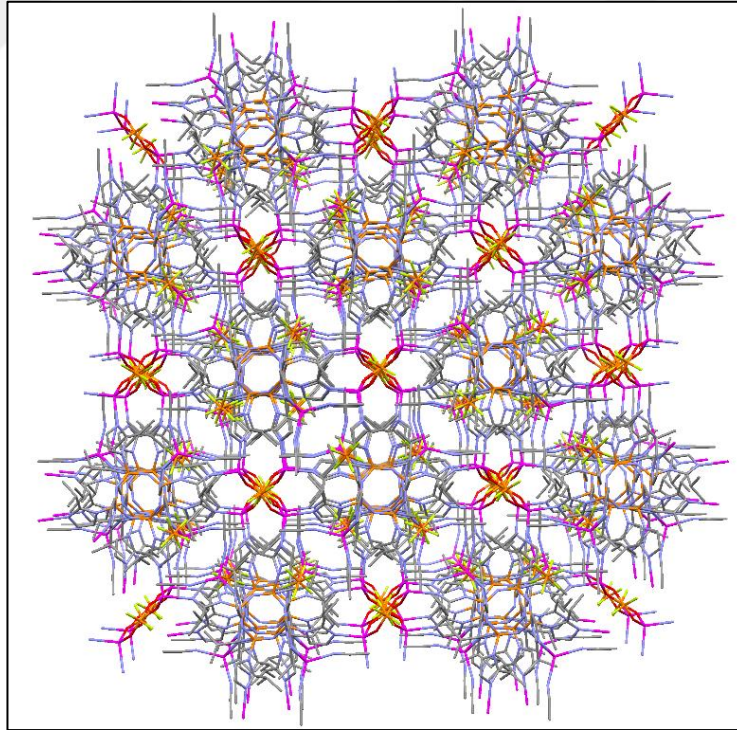
Şekil 7.43: L3c’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L3c bileşiğinin tetragonal kristal sistemine ve *I-4c2* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede sekiz tane Ag(I) iyonunun 2-izopropilimidazol grubundaki donör N atomları ile

koordine olması sonucu ligandın $\kappa^8\text{N}$ koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.44). Bileşiğin 3D yapılı bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi (Şekil 7.45).

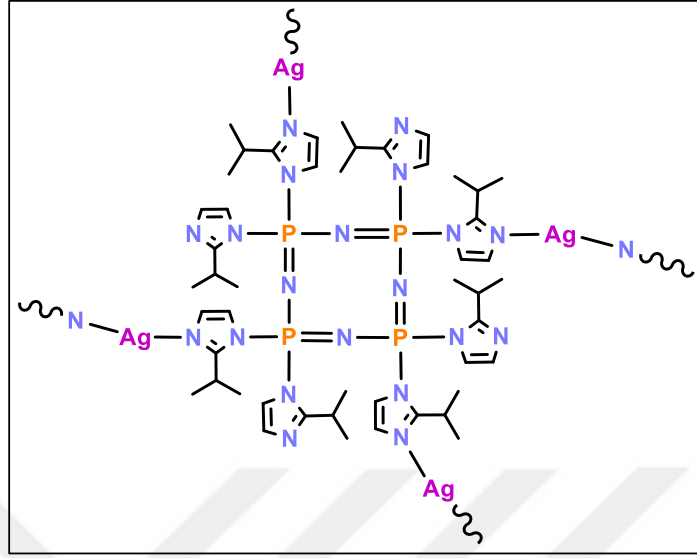


Şekil 7.44: L3c koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



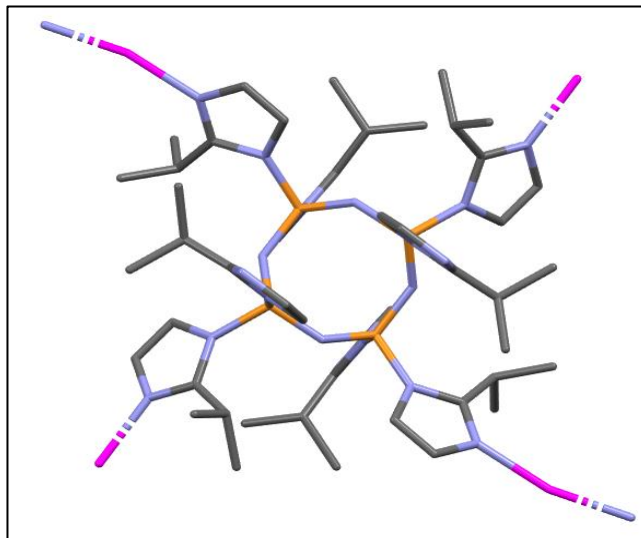
Şekil 7.45: L3c koordinasyon polimerinin 3D yapısı.

7.2.10. L3d Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

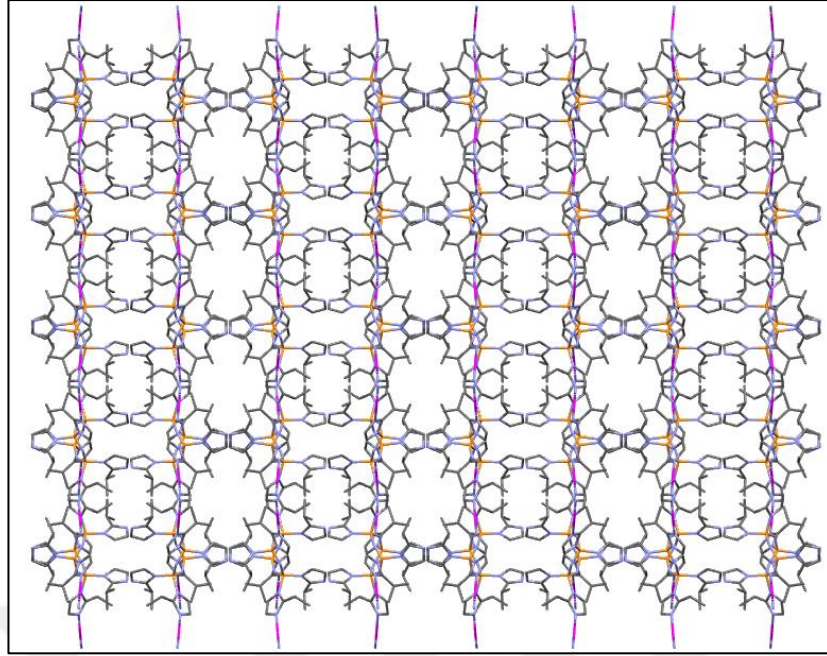


Şekil 7.46: L3d’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L3d bileşiğinin tetragonal kristal sistemine ve $I4_1/acd$ uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Asimetrik birim hücrede dört tane Ag(I) iyonunun 2-izopropilimidazol grubundaki donör N atomları ile koordine olması sonucu ligandın κ^4N koordinasyon modunda olduğu görüldü (Şekil 7.47). Bileşiğin 2D yapılu bir koordinasyon polimeri olduğu tespit edildi (Şekil 7.48).

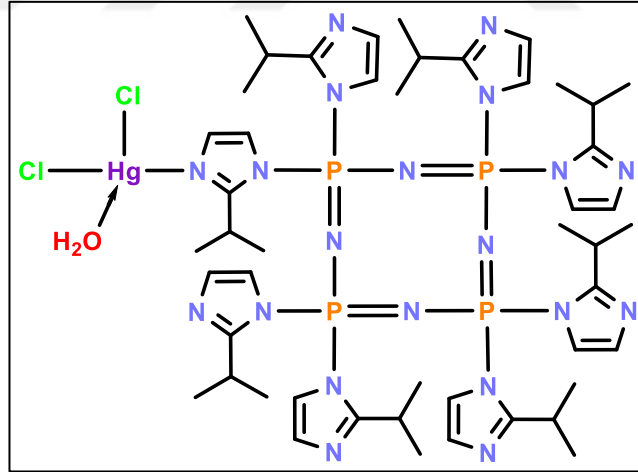


Şekil 7.47: L3d koordinasyon polimerinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.



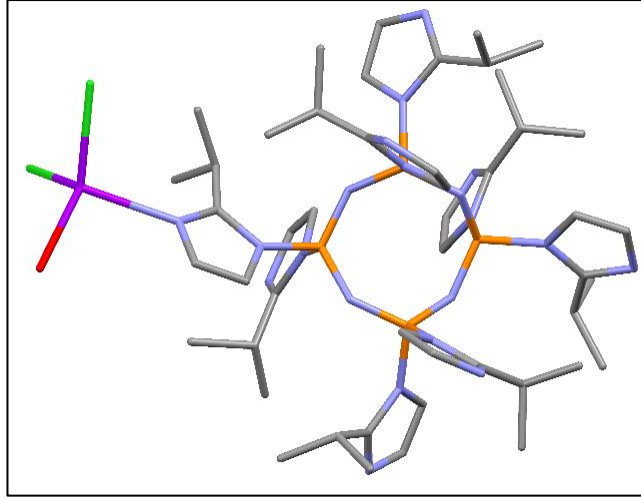
Şekil 7.48: L3d koordinasyon polimerinin 2D yapısı.

7.2.11. L3e Koordinasyon Bileşiğinin Yapı Analizi



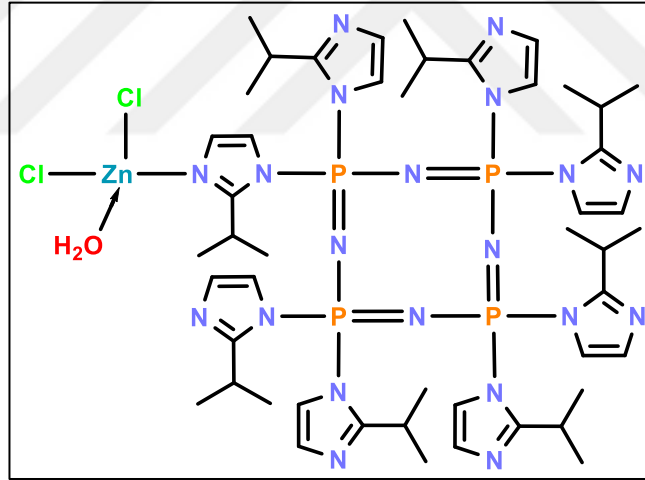
Şekil 7.49: L3e’de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L3e bileşiğinin ortorombik kristal sistemine ve *Pbca* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. L3e koordinasyon bileşiğin moleküler kompleks olduğu tespit edildi. (Şekil 7.50).



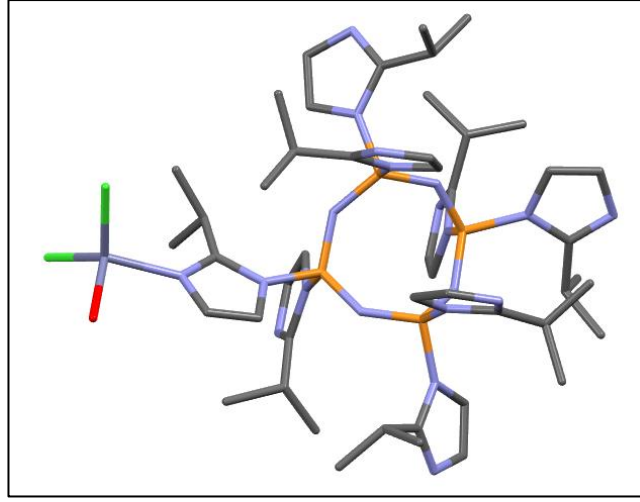
Şekil 7.50: L3e moleküler kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.2.12. L3f Koordinasyon Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 7.51: L3f'de ligandın koordinasyon çevresi.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, L3f bileşiğinin triklinik kristal sistemine ve *P-1* uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. L3f koordinasyon bileşiğinin moleküler kompleks olduğu tespit edildi. (Şekil 7.52).



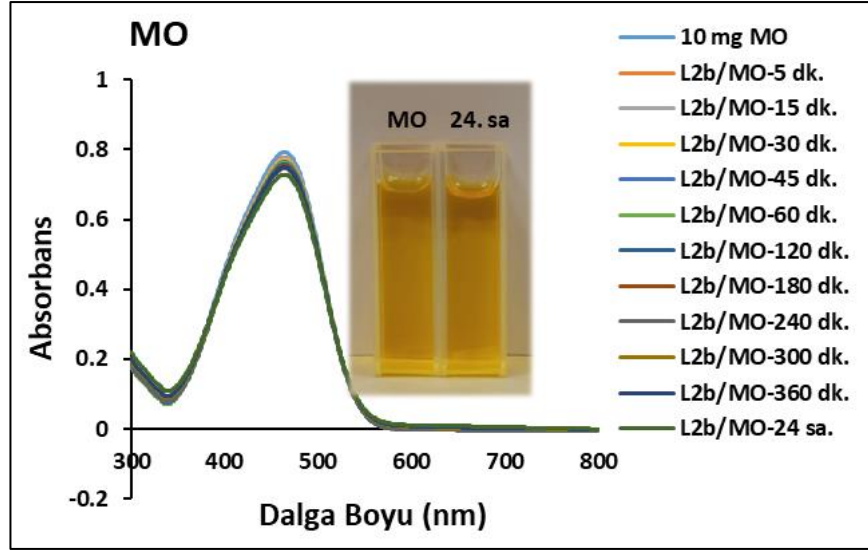
Şekil 7.52: L3f moleküler kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

7.3. Elde Edilen Koordinasyon Bileşiklerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin (L2b, L2c, L2e, L3a, L3c, L3d, L3e, L3f) endüstride yaygın kullanılan ve zararlı etkileri bilinen MO, E102 ve MB boyar maddelerine karşı adsorpsiyon özelliği incelendi. Bunun için standart stok solüsyon olarak saf su içerisinde 10 ppm konsantrasyonda boya solüsyonları hazırlandı. 10 mg koordinasyon bileşiği, 25 mL sulu boya çözeltisine eklendi. Koordinasyon bileşiği içeren boya çözeltileri magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlandı. Belirli zaman aralıklarında karıştırma durdurularak UV spektrumları alındı. UV-Vis spektroskopi ile elde edilen spektrumlar, 464 nm (MO), 428 nm (E102) ve 664 nm (MB) dalga boylarında saf boya çözeltisinin absorpsiyon bantları ile karşılaştırıldı.

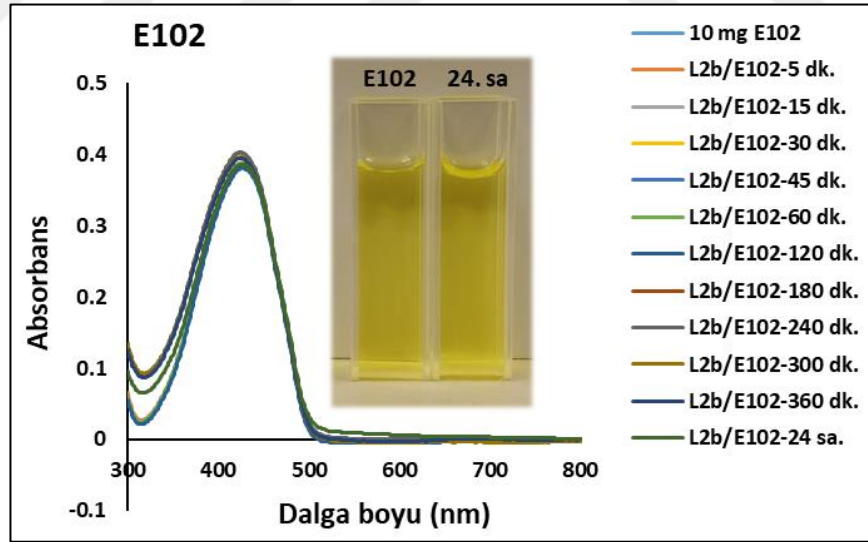
7.3.1. L2b Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L2b koordinasyon polimerinin MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, **Şekil 7.53**'ten anlaşılacağı gibi, L2b koordinasyon polimeri, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



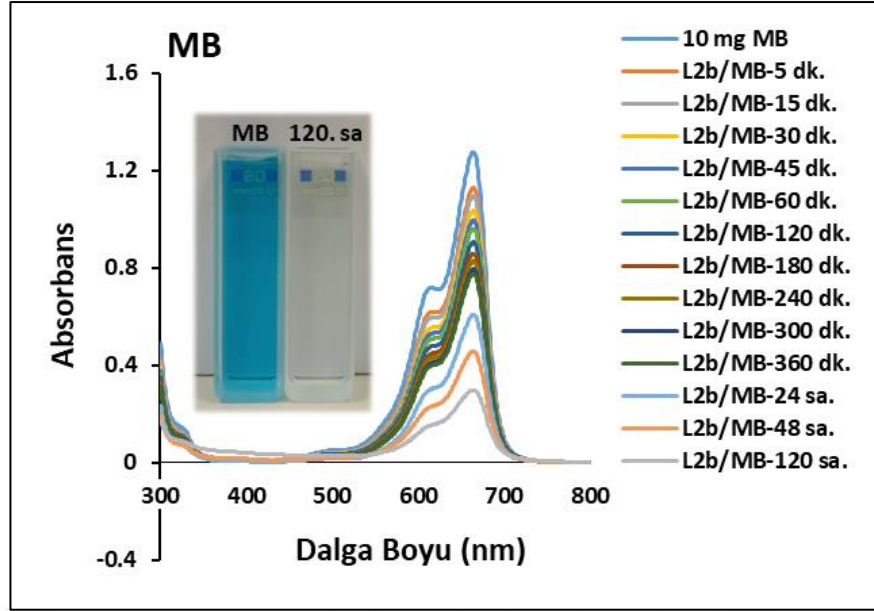
Şekil 7.53: L2b için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L2b koordinasyon polimerinin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.54'te görüldüğü gibi, L2b koordinasyon polimeri, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



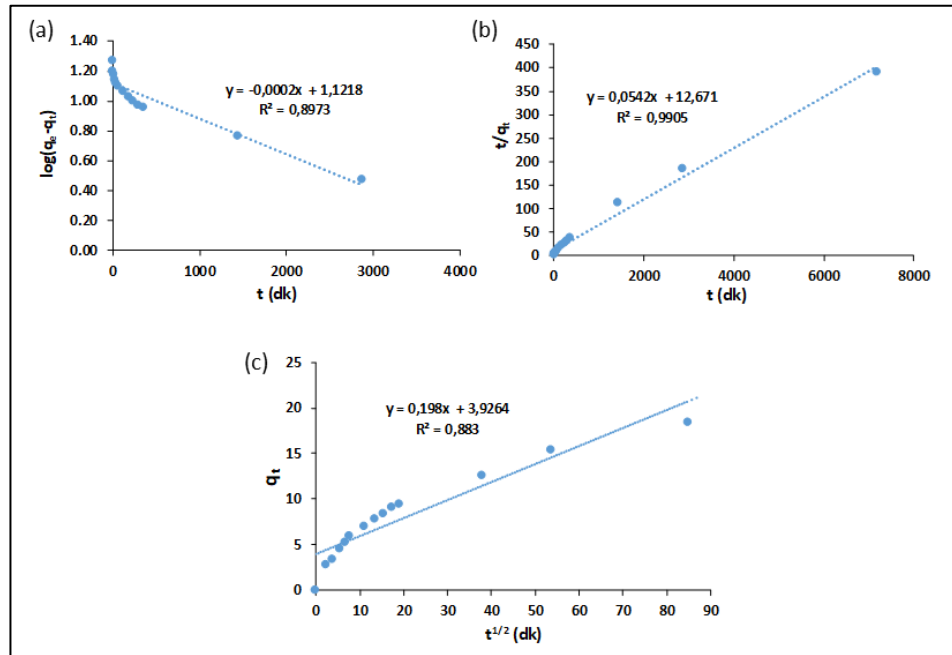
Şekil 7.54: L2b için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L2b koordinasyon polimerinin, MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.55'te görüldüğü gibi, L2b koordinasyon polimeri, MB için iyi ölçüde boya adsorpsiyonu sergilemiştir.



Şekil 7.55: L2b için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

L2b koordinasyon polimerinin MB'ye karşı yüksek adsorpsiyonu sonucu adsorpsiyon kinetiği incelendi. Elde edilen grafikler Şekil 7.56'da verildi. Adsorpsiyon kinetiğinin üç model içinden Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model'e uyduğu belirlendi. Adsorplama kapasitesi (q_e) ve R^2 faktörleri **Tablo 7.2**'de verilmiştir.

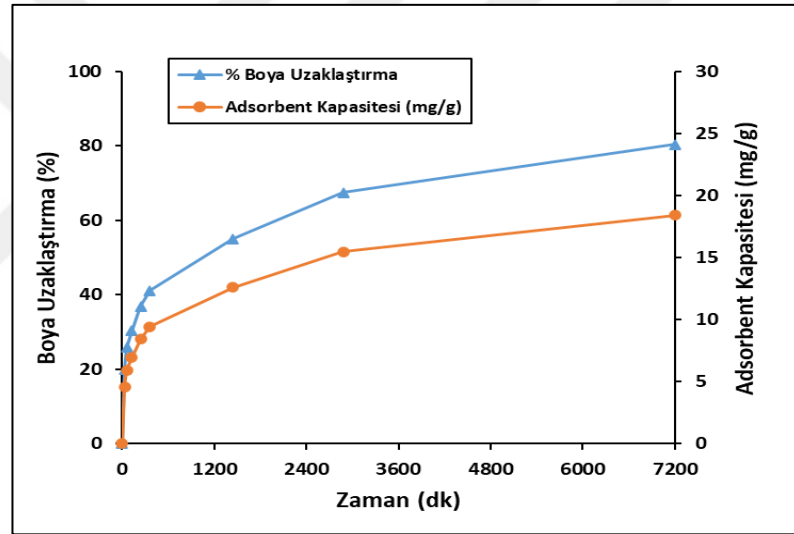


Şekil 7.56: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.

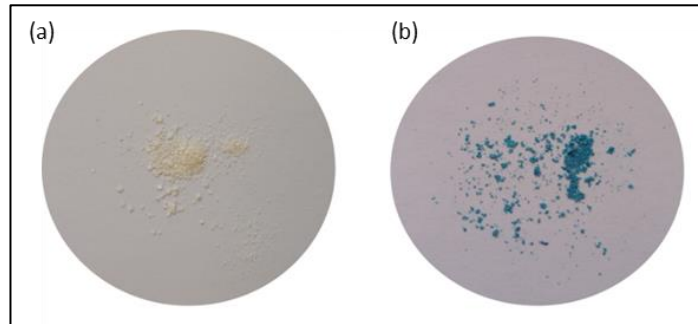
Tablo 7.2: L2b MB için kinetik değerler.

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model			Parçacık İçi Difüzyon Modeli	
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_3	R^2
0,0004606000	13,23731794	0,8973	0,00023184	18,4501845	0,9905	0,198	0,883

Adsorpsiyon kinetik hesaplamalarından elde edilen verilerle boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafikleri çizildiğinde, L2b bileşiğinin boya uzaklaştırma yüzdesinin %80 civarında olduğu görüldü. Maddenin adsorbent kapasitesi ise 18.45 mg/g olarak belirlendi (Şekil 7.57). Şekil 7.58’de MB adsorpsiyonu öncesi ve sonrası L2b koordinasyon polimeri görülmektedir.



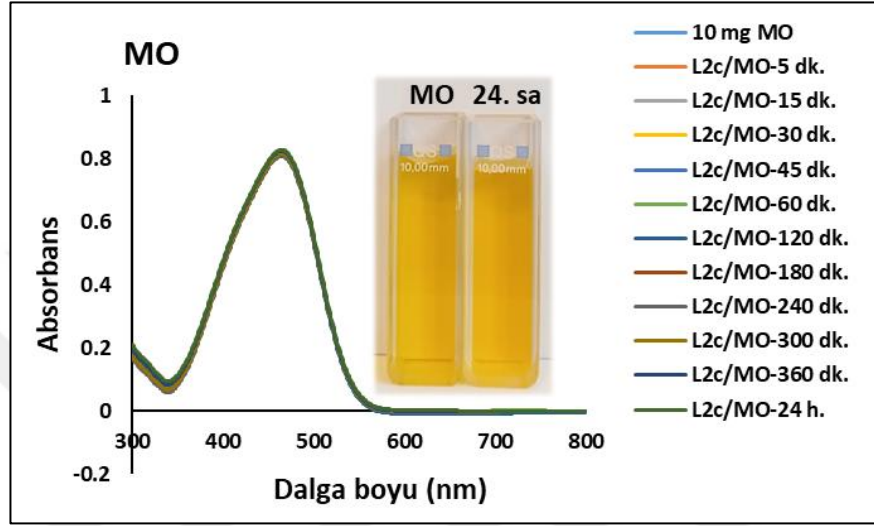
Şekil 7.57: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.



Şekil 7.58: L2b koordinasyon polimerinin MB boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.

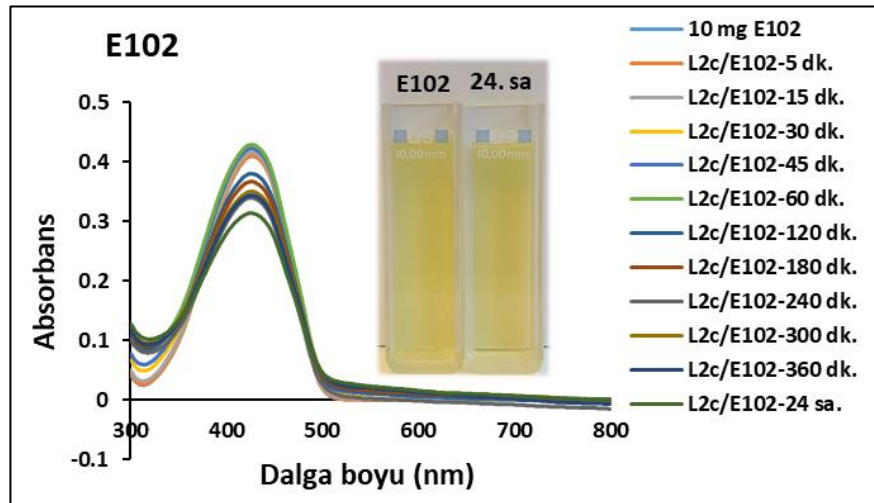
7.3.2. L2c Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L2c koordinasyon polimerinin MO'ya karşı boya adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L2c koordinasyon polimerinin, MO boyasına karşı adsorpsiyon göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 7.59).



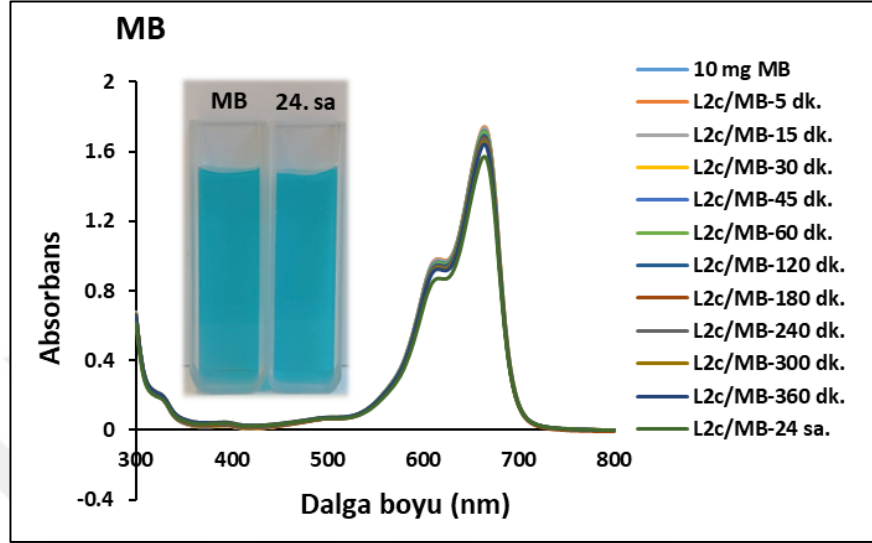
Şekil 7.59: L2c için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

L2c koordinasyon polimerinin E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.60'ta görüldüğü gibi, L2c koordinasyon polimeri, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon davranışı göstermemiştir.



Şekil 7.60: L2c için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

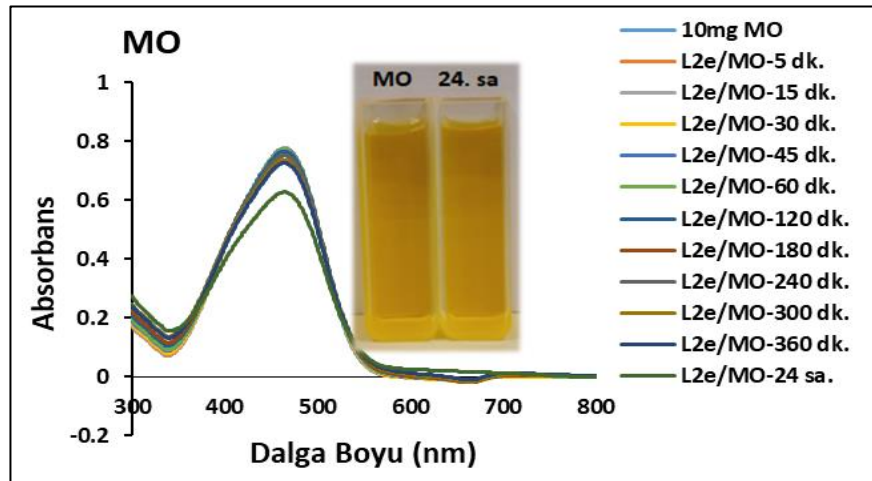
Sentezlenen L2c koordinasyon polimerinin, MB için adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L2c koordinasyon polimerinin, MB boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği görülmüştür (Şekil 7.61).



Şekil 7.61: L2c için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

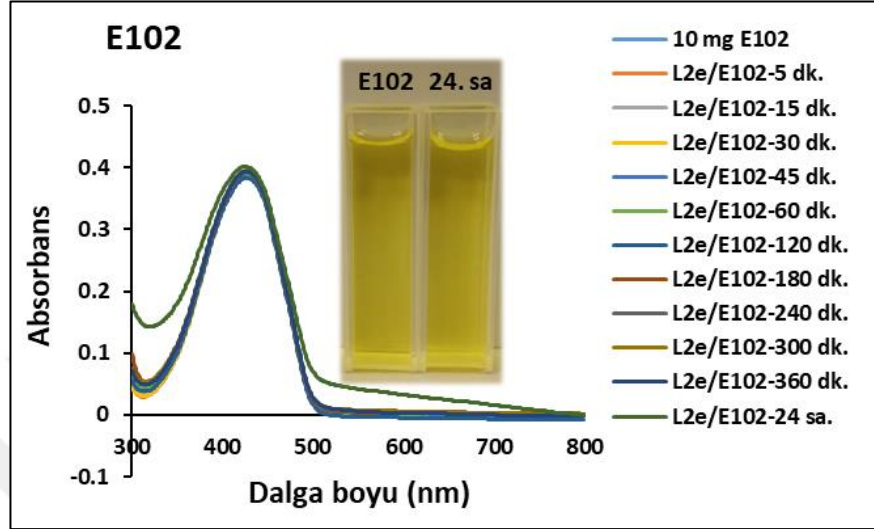
7.3.3. L2e Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L2e koordinasyon polimerinin, MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L2e koordinasyon polimerinin, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği görülmüştür (Şekil 7.62).



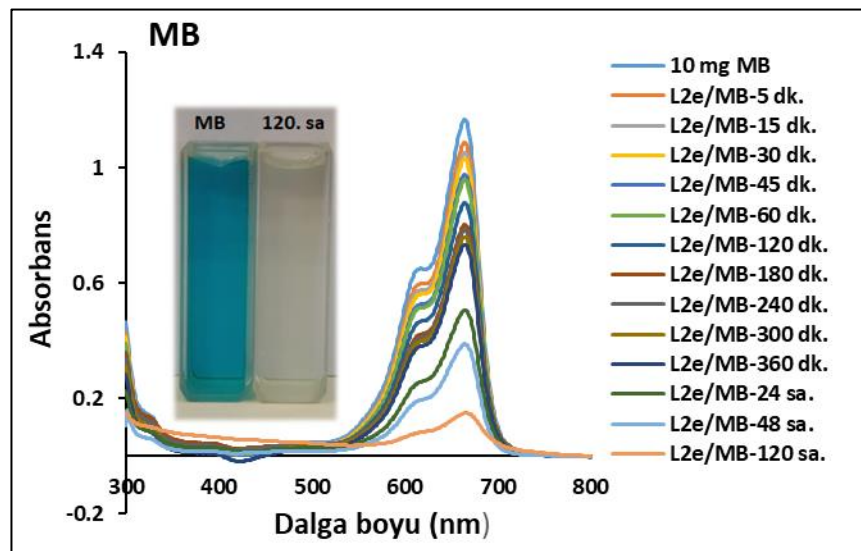
Şekil 7.62: L2e için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L2e koordinasyon polimerinin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L2e koordinasyon polimerinin, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği belirlenmiştir (Şekil 7.63).



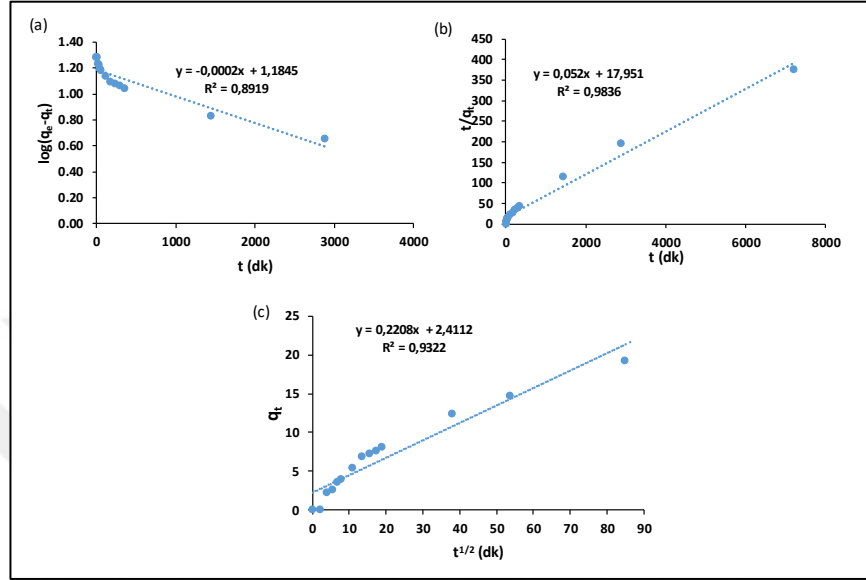
Şekil 7.63: L2e için E102 boyar maddesine karşı boy adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L2e koordinasyon polimerinin MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L2e koordinasyon polimerinin, MB için önemli ölçüde boy adsorpsiyonu davranışı sergilediği görülmüştür (Şekil 7.64).



Şekil 7.64: L2e için MB boyar maddesine karşı boy adsorpsiyonu grafiği.

L2e koordinasyon polimerinin MB'ye karşı yüksek adsorpsiyonu sonucu adsorpsiyon kinetiği incelendi. Elde edilen grafikler **Şekil 7.65'** te verildi. Adsorpsiyon kinetiğinin üç model içinden Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model'e uyduğu belirlendi. Adsorplama kapasitesi (q_e) ve R^2 faktörleri **Tablo 7.3'**te verilmiştir.

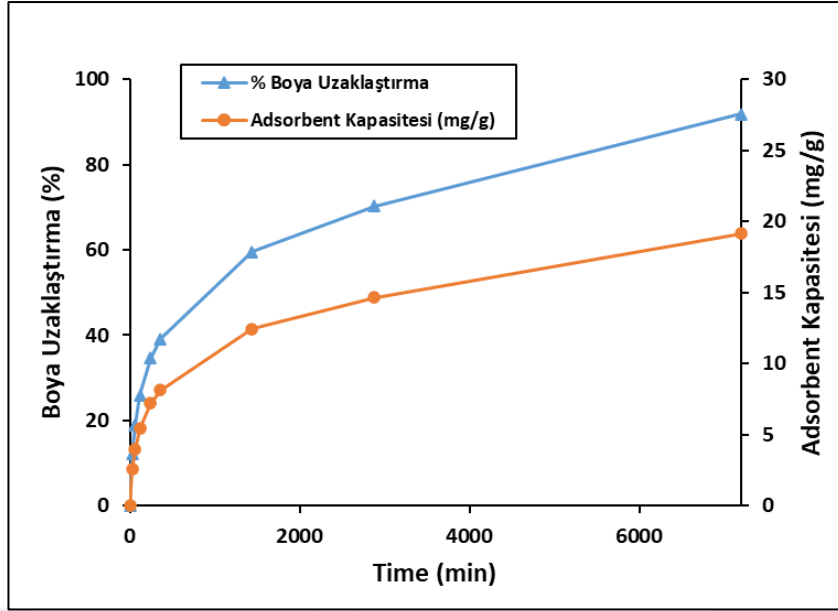


Şekil 7.65: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.

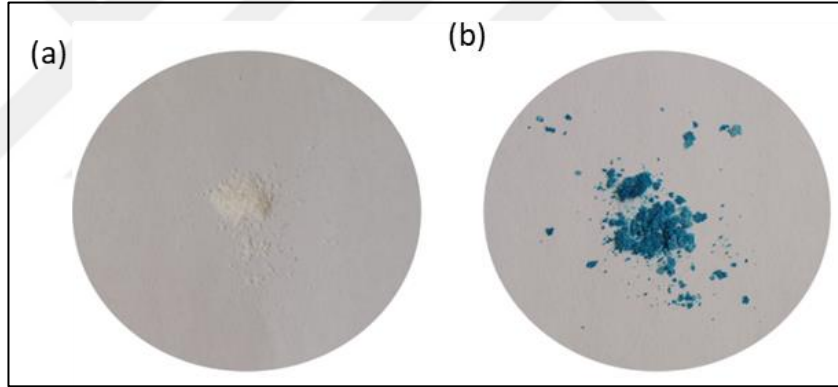
Tablo 7.3: L2e MB için kinetik değerler.

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model			Parçacık İçi Difüzyon Modeli	
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_3	R^2
0.0004606000	15.29325746	0.8919	0.000150632	19.23076923	0.9836	0.2208	0.9322

Adsorpsiyon kinetik hesaplamalarından elde edilen verilerle boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafikleri çizildiğinde, L2e bileşiğinin boya uzaklaştırma yüzdesinin %91 civarında olduğu görüldü. Maddenin adsorbent kapasitesi ise 19.23 mg/g olarak belirlendi (**Şekil 7.66**). **Şekil 7.67'**de MB adsorpsiyonu öncesi ve sonrası L2e koordinasyon polimeri görülmektedir.



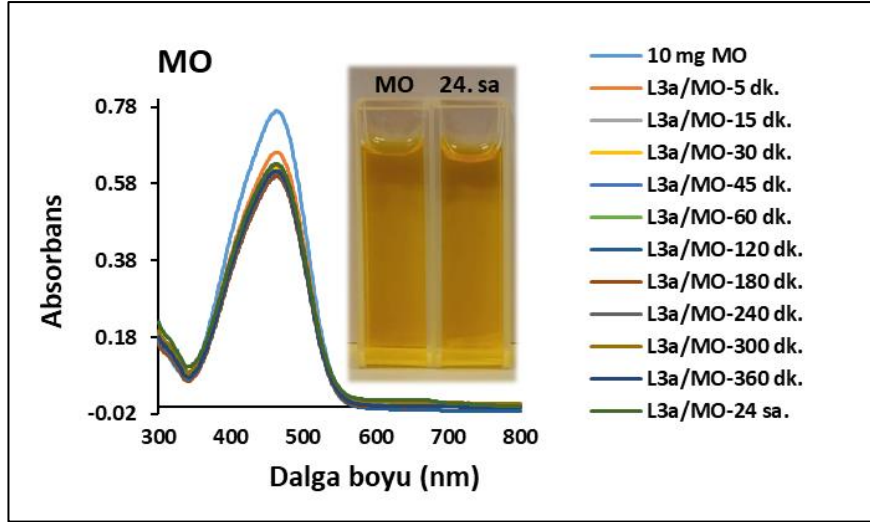
Şekil 7.66: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.



Şekil 7.67: L2e koordinasyon polimerinin MB boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.

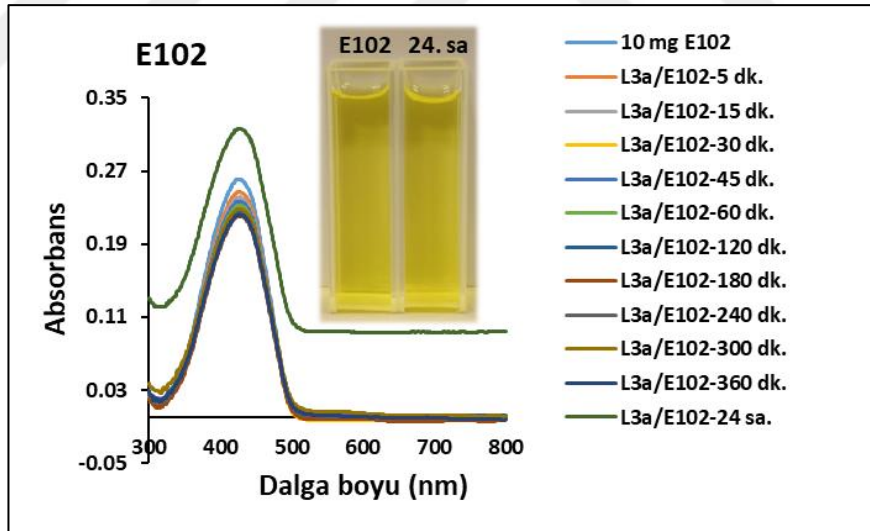
7.3.4. L3a Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L3a koordinasyon polimerinin MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.68'den anlaşıldığı gibi, L3a koordinasyon polimeri, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



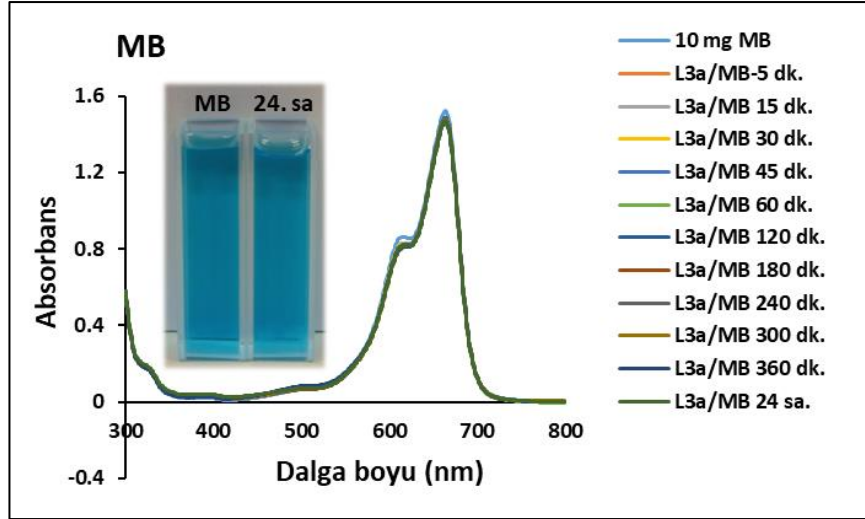
Şekil 7.68: L3a için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L3a koordinasyon polimerinin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3a koordinasyon polimerinin, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 7.69).



Şekil 7.69: L3a için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

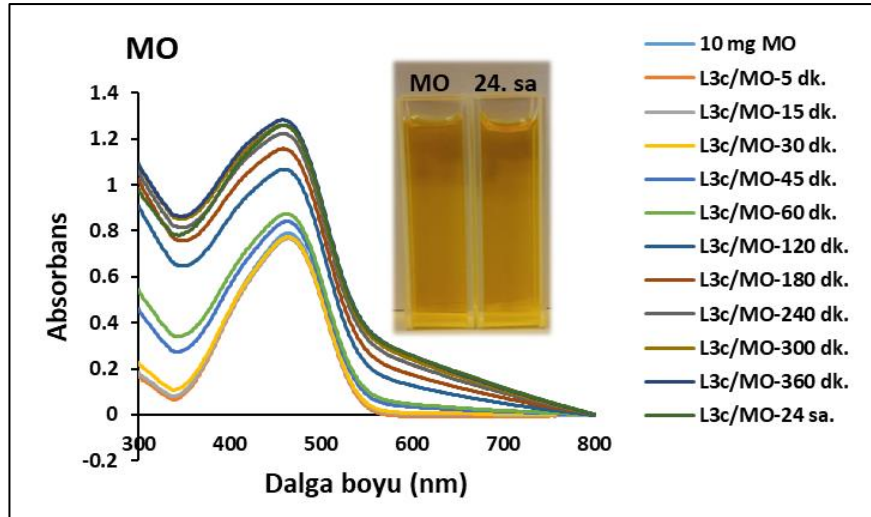
Sentezlenen L3a koordinasyon polimerinin MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3a koordinasyon polimerinin, MB için boya adsorpsiyonu göstermediği görülmektedir (Şekil 7.70).



Şekil 7.70: L3a için MB boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

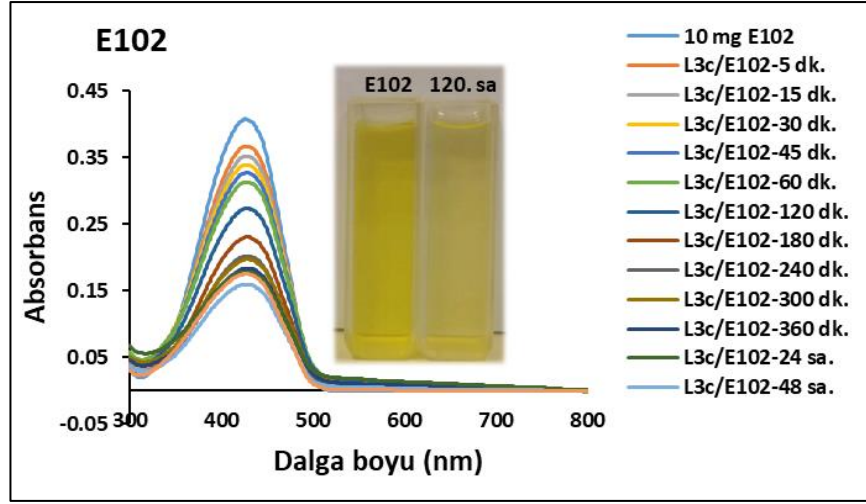
7.3.5. L3c Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L3c koordinasyon polimerinin, MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3c koordinasyon polimerinin, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği görülmüştür (Şekil 7.71).



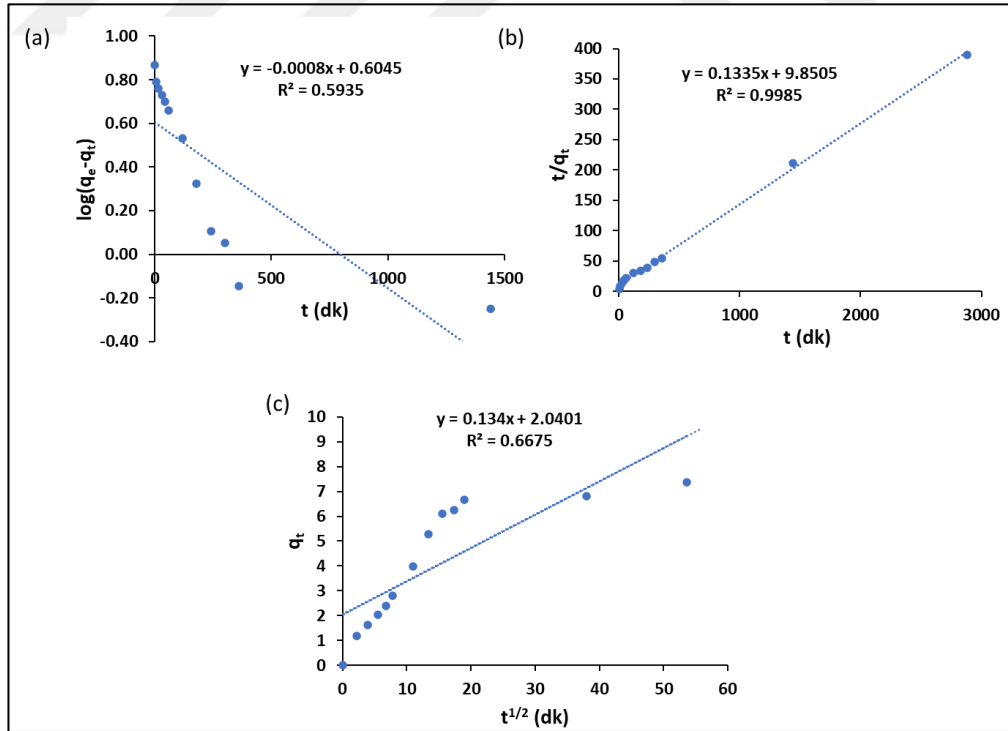
Şekil 7.71: L3c için MO boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

Sentezlenen L3c koordinasyon polimerinin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.72'de görüldüğü gibi, L3c koordinasyon polimeri, E102 boyasına karşı orta derecede bir adsorpsiyon davranışı sergilemiştir.



Şekil 7.72: L3c için E102 boyar maddesine karşı boya adsorpsiyonu grafiği.

L3c koordinasyon polimerinin E102'ye karşı adsorpsiyon davranışı sonucu adsorpsiyon kinetiği incelendi. Elde edilen grafikler **Şekil 7.73**'te verildi. Adsorpsiyon kinetiğinin üç model içinden Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model'e uyduğu belirlendi. Adsorplama kapasitesi (q_e) ve R^2 faktörleri **Tablo 7.4**'te verilmiştir.

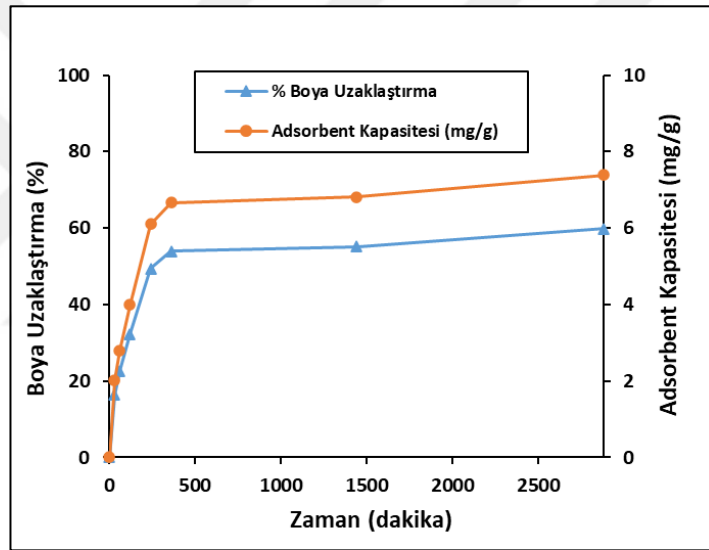


Şekil 7.73: (a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, (b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, (c) Parçacık İçi Difüzyon Modeli.

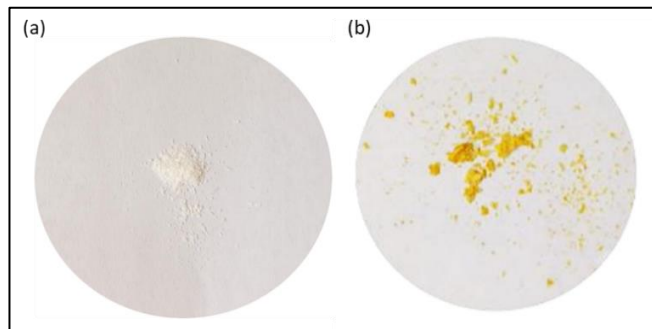
Tablo 7.4: L3c E102 için kinetik değerler.

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model			Parçacık İçi Difüzyon Modeli	
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_3	R^2
0.0018424000	4.02253656	0.5935	0.001809274	7.490636704	0.9985	0.134	0.6675

Adsorpsiyon kinetik hesaplamalarından elde edilen verilerle boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafikleri çizildiğinde, L3c bileşiğinin boya uzaklaştırma yüzdesinin %60 civarında olduğu görüldü. Maddenin adsorbent kapasitesi ise 7.5 mg/g olarak belirlendi (Şekil 7.74). Şekil 7.75’ te E102 adsorpsiyonu öncesi ve sonrası L3c koordinasyon polimeri görülmektedir.

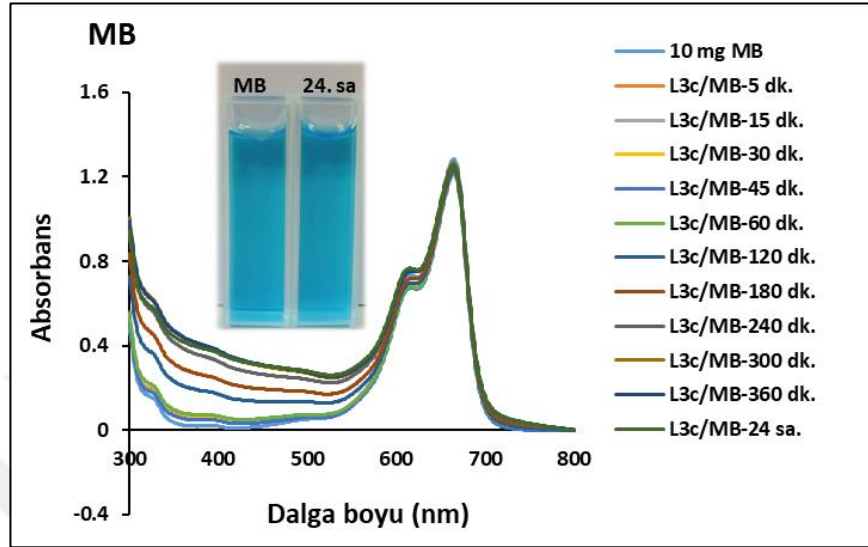


Şekil 7.74: Boya uzaklaştırma (%) ve adsorbent kapasitesinin (mg/g) zamana karşı grafiği.



Şekil 7.75: L3c koordinasyon polimerinin E102 boya adsorpsiyonu (a) öncesi (b) sonrası.

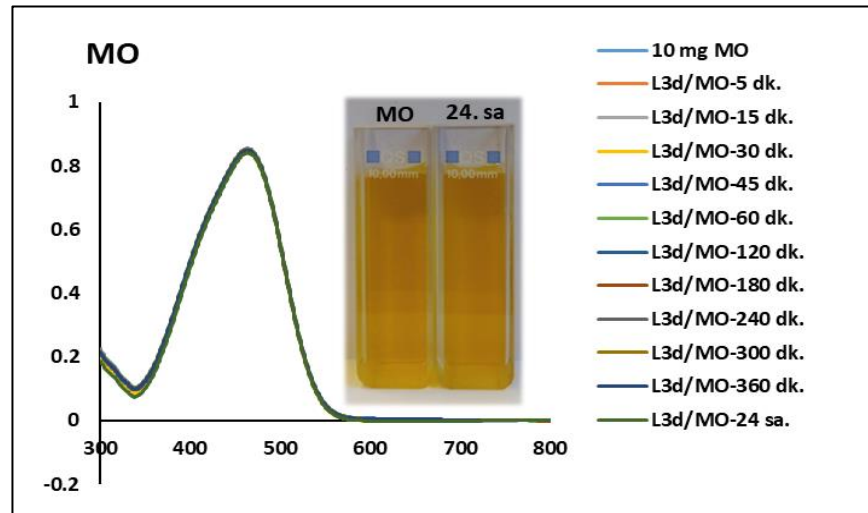
Sentezlenen L3c koordinasyon polimerinin MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3c koordinasyon polimerinin, MB için boya adsorpsiyonu göstermediği görülmektedir (Şekil 7.76).



Şekil 7.76: L3c için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

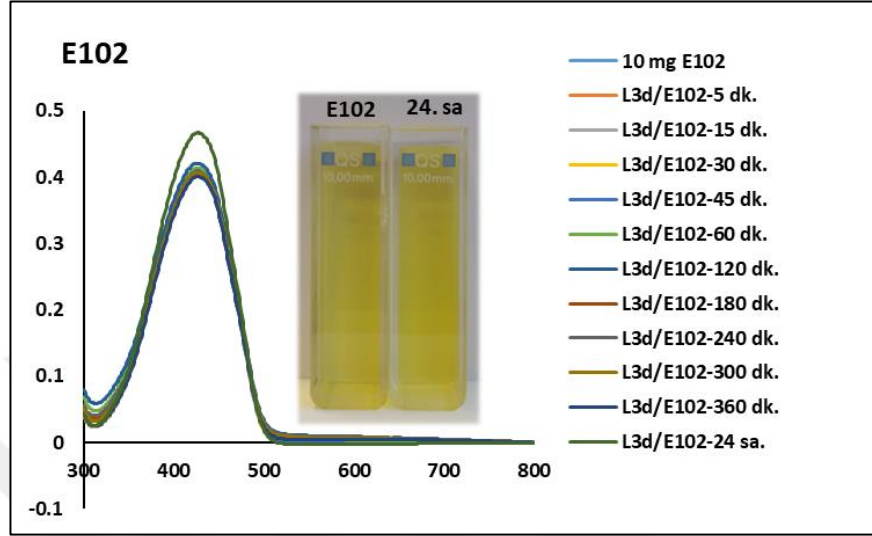
7.3.6. L3d Koordinasyon Polimerinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L3d koordinasyon polimerinin, yaygın boyalardan MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3d koordinasyon polimeri, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir (Şekil 7.77).



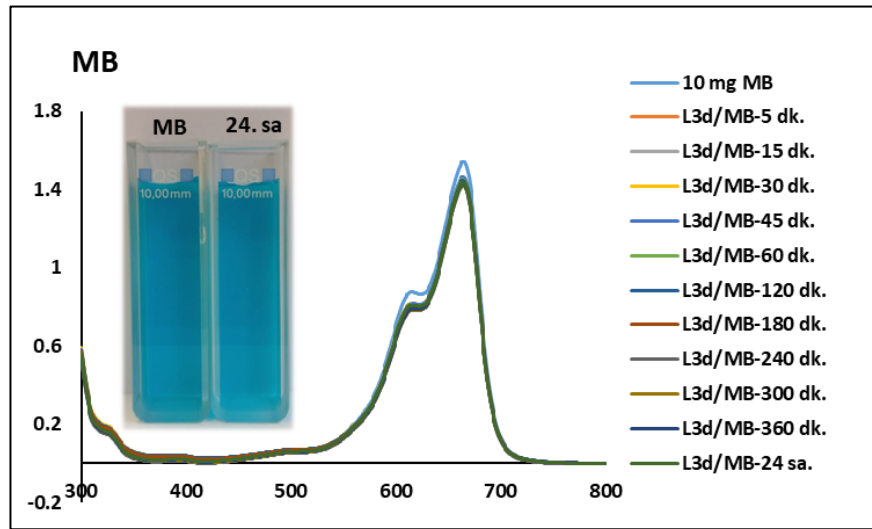
Şekil 7.77: L3d için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

Sentezlenen L3d koordinasyon polimerinin, yaygın boyalardan E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, **Şekil 7.78**'de görüldüğü gibi, L3d koordinasyon polimeri, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



Şekil 7.78: L3d için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

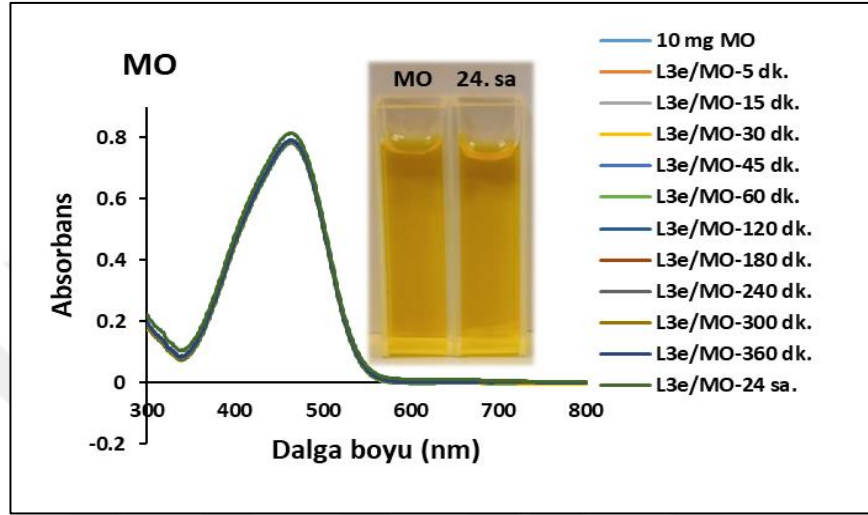
Sentezlenen L3d koordinasyon polimerinin, MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, **Şekil 7.79**'da görüldüğü gibi, L3d koordinasyon polimeri, MB için boya adsorpsiyonu göstermemiştir.



Şekil 7.79: L3d için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

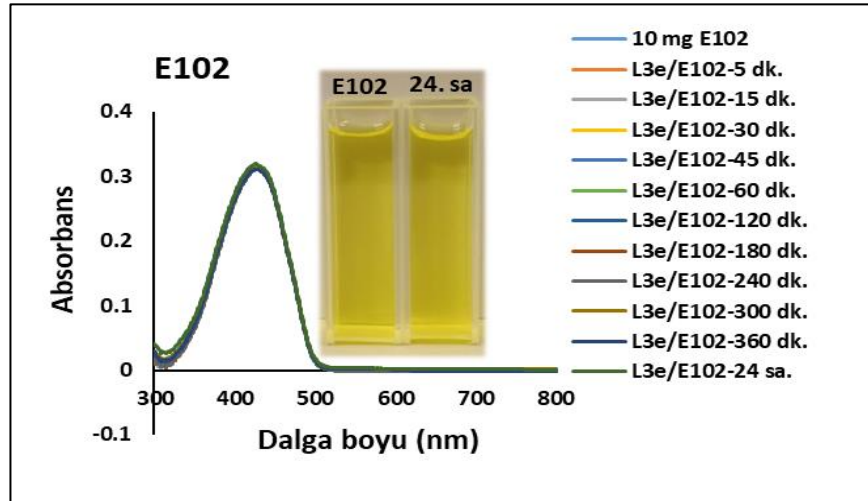
7.3.7. L3e Koordinasyon Bileşiğinin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L3e koordinasyon bileşiğinin, MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.80'den anlaşıldığı üzere, L3e koordinasyon bileşiğinin, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği tespit edilmiştir.



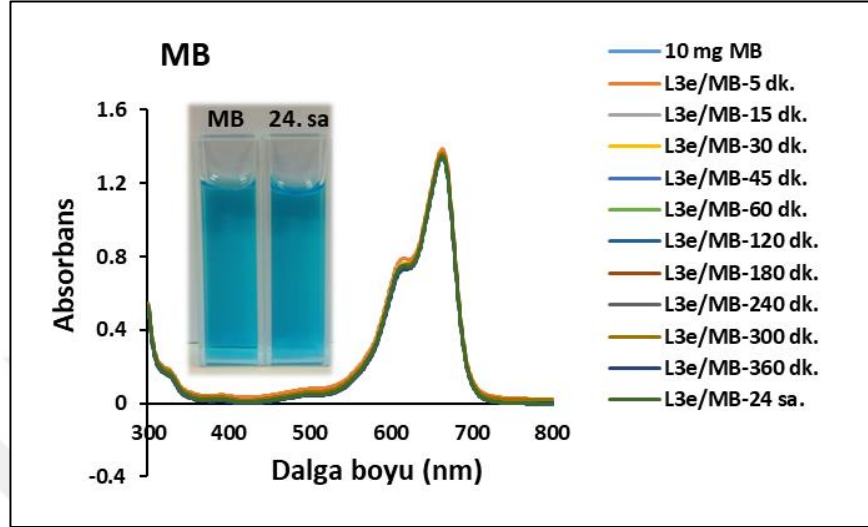
Şekil 7.80: L3e için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

Sentezlenen L3e koordinasyon bileşiğinin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.81'de görüldüğü gibi, L3e koordinasyon bileşiği, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



Şekil 7.81: L3e için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

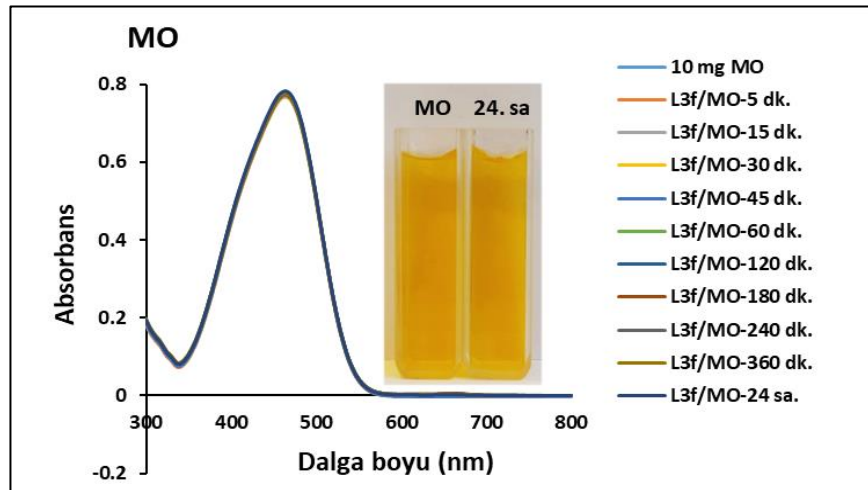
Sentezlenen L3e koordinasyon bileşiminin, MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, L3e koordinasyon bileşiminin, MB boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermediği görülmektedir (Şekil 7.82).



Şekil 7.82: L3e için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

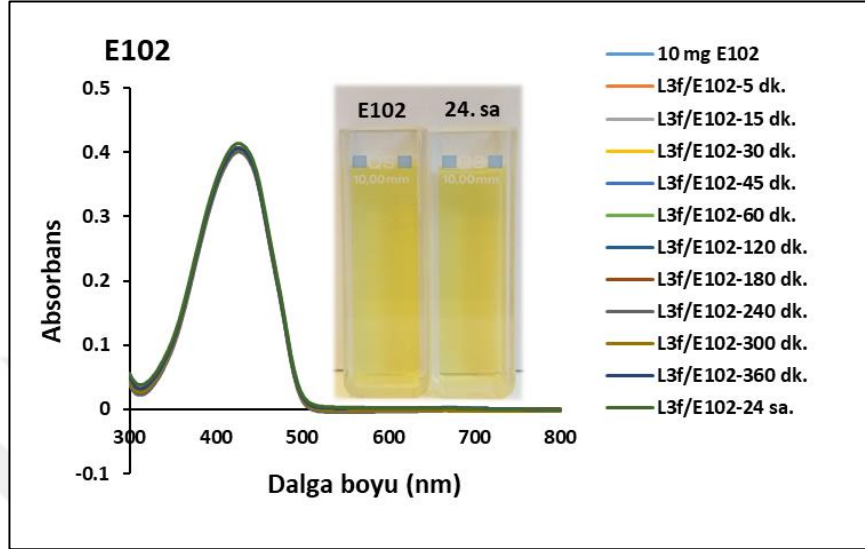
7.3.8. L3f Koordinasyon Bileşiminin Boya Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen L3f koordinasyon bileşiminin, MO'ya karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, Şekil 7.83'ten anlaşılabacağı gibi, L3f koordinasyon bileşiği, MO boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



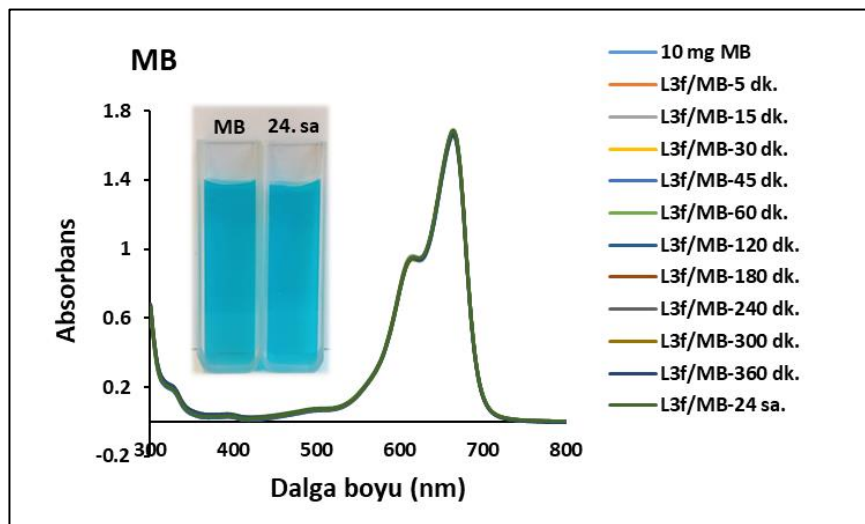
Şekil 7.83: L3f için MO boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

Sentezlenen L3f koordinasyon bileşiminin, E102'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, **Şekil 7.84**'te görüldüğü gibi, L3f koordinasyon bileşiği, E102 boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



Şekil 7.84: L3f için E102 boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

Sentezlenen L3f koordinasyon bileşiminin, MB'ye karşı adsorpsiyon özelliği incelendiğinde, **Şekil 7.85**'te görüldüğü gibi, L3f koordinasyon bileşiği, MB boyasına karşı herhangi bir adsorpsiyon göstermemiştir.



Şekil 7.85: L3f için MB boyar maddesine karşı adsorpsiyon grafiği.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, 2-izopropilimidazol ve benzimidazol bileşiklerinin siklotrifosfazen ile tamamen süstitüe edilmesi sonucu L1 ve L2 ligandları, siklotetrafosfazen ile tamamen süstitüe edilmesi sonucunda ise L3 ve L4 ligandları sentezlendi. Sonrasında bu ligandların gümüş ve cıva ve tuzları ile etkileştirilmesi sonucu L2b, L2c, L2e, L3a, L3c, L3d koordinasyon polimerleri, cıva ve çinko tuzları ile etkileştirilmesi sonucu L3e ve L3f moleküler kompleksleri elde edildi. Birçok kompleks denemesine karşın L1 ve L4 ligandlarından sonuç elde edilemedi. Sentezlenen ligandların yapıları NMR (^{31}P , ^1H , ^{13}C) spektroskopisi, MALDI-TOF tekniği ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile karakterize edildi. Koordinasyon polimerlerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Sentezi gerçekleştirilen ligand ve koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıkları TGA yöntemi ile belirlendi.

Bu çalışmadan elde edilen koordinasyon polimerlerinin, su ortamında MO, E102 ve MB boyar maddelerine karşı boya adsorpsiyonu özellikleri incelendi.

8.1. Elde Edilen Bileşiklerin Yapısal Olarak Karşılaştırılması

Elde edilen ligandların kristal sistemlerini ve uzay gruplarını karşılaştıracak olursak L1 ve L2 ligandları monoklinik kristal sistemi ve $P2_1/c$ uzay grubunda bulunurken L3 ve L4 ligandları triklinik kristal sistemi ve $P-1$ uzay gurubunda bulunmuştur. Koordinasyon bileşiklerinin kristal sistemleri karşılaştırıldığında, L2b monoklinik, L2c, L2e ve L3f triklinik, L3a ile L3e ortorombik ve L3c ile L3d tetragonal kristal sistemlerine sahiptir. Koordinasyon bileşiklerinin uzay grupları incelendiğinde ise, L2c, L2e ve L3f'nin $P-1$ uzay grubunda, L2b'nin $P2_1/c$ 'de, L3a'nın $Pba2$, L3c'nin $I-4c2$, L3d'nin $I4_1/acd$ ve son olarak L3e'nin $Pbca$ uzay gurubunda olduğu bulunmuştur.

L2 ligandının $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ (b), AgPF_6 (c) ve HgCl_2 (e) tuzları ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen koordinasyon polimerleri L2b 2D, L2c 3D ve L2e 1D yapılıdır. Bileşiklerde ligandların koordinasyon modları L2b için $\kappa^3\text{N}$, L2c için $\kappa^5\text{N}$ ve L2e için ise $\kappa^2\text{N}$ 'dir.

L3 ligandının AgNO_3 (a), $\text{AgCH}_3\text{PhSO}_3$ (b), AgPF_6 (c) ve AgClO_4 (d) tuzları ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen koordinasyon polimerleri L3a ve L3d 2D yapılı ve $\kappa^4\text{N}$ koordinasyon moduna sahiptir. L3c koordinasyon polimeri 3D yapılı ve $\kappa^8\text{N}$ koordinasyon moduna sahiptir. L3 ligandının HgCl_2 (e) ve ZnCl_2 (f) metal tuzları ile etkileşimi sonucunda ise L3e ve L3f moleküler kompleksleri elde dildi.

- **Bileşiklerdeki metal atomlarının çevresi:** Sentezlenen bileşiklerde L2b, L2e, L3c, L3e, L3f 4 koordinasyon, L2c ve L3a 3 koordinasyon, L3d ise 2 koordinasyon yapmıştır. L3d koordinasyon polimerinde Ag(I) iyonu, 2-izopropilimidazol grubuna ait iki adet donör N atomu ($\text{N}3\text{-N}3^{\text{i}}$) ile koordinasyon sağlamıştır ve Ag-N bağ uzunluğu 2.134 Å olarak bulunmuştur. L3a koordinasyon polimerinde Ag(I) iyonu, 2-izopropilimidazol grubuna ait iki adet donör N atomu ($\text{N}4\text{-N}10^{\text{i}}$) ile ve O_2 'ye ait bir adet donör O atomu ($\text{O}3$) ile koordinasyon sağlamıştır. Ag-N bağ uzunlukları sırası ile 2.249 Å, 2.260 Å, Ag-O bağ uzunluğu ise 2.064 Å olarak bulunmuştur. L2c koordinasyon polimeri kristalografik olarak farklı iki adet Ag(I) iyonu içerir. Ag1 iyonu benzimidazol grubuna ait üç adet donör N ($\text{N}8$, $\text{N}10$, $\text{N}22$) atomu ile koordinasyon sağlamıştır. Ag2 iyonu benzimidazol grubuna ait üç adet donör N ($\text{N}12$, $\text{N}16$, $\text{N}18$) atomu ile koordinasyon sağlamıştır. Ag-N bağ uzunlukları 2.412-2.268 Å arası değişmektedir. L3f moleküler kompleksinde, Zn(II) iyonları 2-izopropilimidazol grubuna ait iki adet donör N ($\text{N}6$, $\text{N}7$) atomu ve iki adet Cl atomu ile koordinasyon sağlamıştır. Zn-N bağ uzunlukları 2.079 Å, 1.988 Å, Zn-Cl bağ uzunlukları 2.209 Å, 2.222 Å olarak bulunmuştur. L3e moleküler kompleksinde Hg(II) iyonları, 2-izopropilimidazol grubuna ait bir adet donör N ($\text{N}6$) atomu, iki adet Cl atomu ve bir adet O atomu ile koordinasyon sağlamıştır. Hg-N bağ uzunluğu 2.560 Å, Hg-Cl bağ uzunlukları 2.681 Å, 2.750 Å, Hg-O bağ uzunluğu ise 2.301 Å olarak bulunmuştur. L3c koordinasyon polimeri kristalografik olarak farklı iki adet Ag(I) iyonu içerir. Ag1 iyonu 2-izopropilimidazol grubuna ait iki adet donör N ($\text{N}3$, $\text{N}3^{\text{i}}$) atomu ve iki adet O atomu ile koordine olmuştur. Ag2 iyonu ise 2-izopropilimidazol grubuna ait iki adet donör N ($\text{N}5$, $\text{N}5^{\text{ii}}$) atomu ve iki adet asetonitril molekülüne ait N atomu ($\text{N}6$, $\text{N}6^{\text{ii}}$) ile koordine olmuştur. Ag-N bağ uzunlukları 2.260-2.360 Å arası değişmektedir. Ag-O bağ uzunluğu ise 2.245 Å olarak bulunmuştur.

L2e koordinasyon polimerinde Hg(II) iyonları benzimidazol grubuna ait iki adet donör N (N7, N9) atomu ve iki adet Cl atomu ile koordine olmuştur. Hg-N bağ uzunlukları 2.446 Å, 2.590 Å, Hg-Cl bağ uzunlukları ise 2.331 Å, 2.367 Å olarak bulunmuştur. L2b koordinasyon polimerinde Ag(I) iyonları benzimidazol grubuna ait üç adet donör N (N5, N7, N9) atomu ve p-toluensülfonat molekülündeki O atomu ile koordine olmuştur. Ag-N bağ uzunlukları 2.234-2.278 Å arası değişmektedir. Ag-O bağ uzunluğu ise 2.548 Å olarak bulunmuştur.

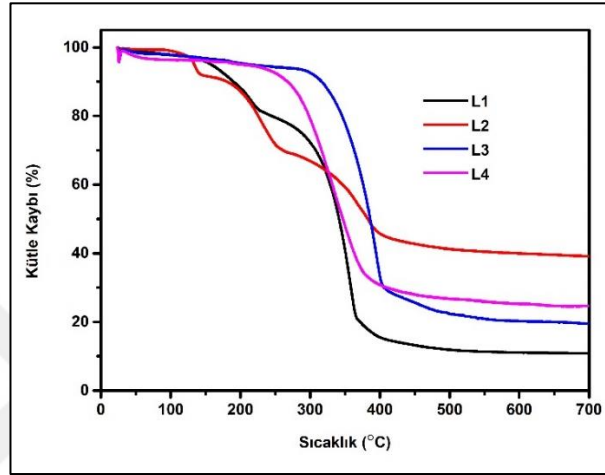
Metal atomu aynı gruplarla 4 koordinasyon yaptığında ideal tetrahedral veya kare düzlem geometriye sahip olur. Ancak farklı gruplar bağlandığında ideal geometriden sapma olur. Dört koordinasyonlu durumda idealden sapma durumunu belirlemek için τ_4 parametresi hesaplanır ($\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141$). α ve β metalin yaptığı en büyük açılardır. $\tau_4 = 0$ durumunda yapı ideal kare düzlemdir ve $\tau_4 = 1$ olduğunda yapı ideal tetrahedraldir. $\tau_4 = 1$ 'den saptıkça yapı ideal tetrahedral geometriden de sapar [43]. 4'lü koordinasyon yapan L2b, L2e, L3c, L3e, L3f koordinasyon bileşiklerine ait τ_4 parametre değerleri ve metal atomunun geometrisi **Tablo 8.1**'de özetlenmiştir.

Tablo 8.1: τ_4 parametre değerleri ve metal atomunun geometrisi.

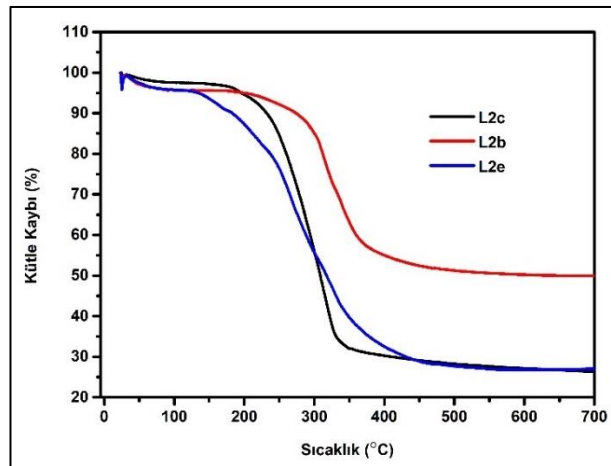
Bileşik	τ_4 parametresi	Geometri
L2b	0.84	Bozulmuş tetrahedral
L2e	0.68	Bozulmuş tetrahedral (tahterevalli)
L3c-Ag1	0.82	Bozulmuş tetrahedral
L3c-Ag2	0.92	Bozulmuş tetrahedral
L3e	0.77	Bozulmuş tetrahedral (tahterevalli)
L3f	0.90	Bozulmuş tetrahedral

8.2. Elde Edilen Bileşiklerin Termal Kararlılıklarının Karşılaştırılması

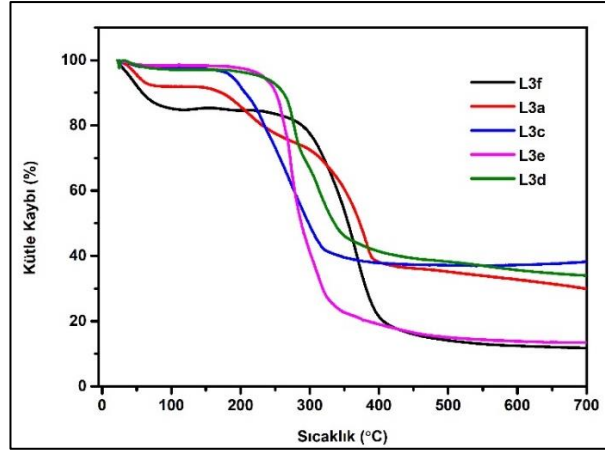
TGA analizi azot atmosferinde 25-700 °C aralığında, 10 °C ısıtma hızı ile yapıldı. Elde edilen ligandların TGA eğrileri **Şekil 8.1**'de, koordinasyon bileşiklerinin TGA eğrileri ise **Şekil 8.2** ve **Şekil 8.3**'te karşılaştırılmalı olarak verildi.



Şekil 8.1: Ligandların karşılaştırmalı TGA eğrileri.



Şekil 8.2: L2 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin karşılaştırmalı TGA eğrileri.



Şekil 8.3: L3 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin karşılaştırmalı TGA eğrileri.

Elde edilen sonuçlara göre L3 ligandının 380°C’ de tek basamakta bozunduğu, diğer tüm ligand ve komplekslerden daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görüldü. L2 ligandının ise 170 °C ve 299 °C olmak üzere iki basamakta bozunduğu, kendisinden elde edilen koordinasyon bileşiklerine göre (L2b, L2c, L2e) daha düşük bir termal kararlılık gösterdiği tespit edildi. **Tablo 8.2**’de elde edilen bileşiklerin bozulma adımları, bozulma sıcaklıkları ve % kütlece kalan miktarları verildi.

Tablo 8.2: Elde edilen bileşiklerin termal kararlılıkları.

Bileşik	Bozulma Adımları	Bozulma Sıcaklığı °C	(%) Kütlece Kalan Miktar
L1	İki adım	200, 360	19
L2	İki adım	170, 299	36
L3	Tek adım	380	24
L4	Tek adım	335	24
L2b	Tek adım	314	52
L2c	Tek adım	317	29
L2e	Tek adım	266.6	27
L3a	İki adım	216, 381	34
L3c	Tek adım	271	37
L3d	İki adım	276.9, 312.3	33
L3e	Tek adım	273	20
L3f	İki adım	100, 367	85

8.3. Elde Edilen Bileşiklerin Boya Adsorpsiyonu Özelliklerinin Karşılaştırılması

Koordinasyon bileşiklerinin, yaygın olarak kullanılan MO, E102 ve MB boyar maddelerini sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması incelendi. Standart stok çözeltisi olarak 10 mg/L konsantrasyonda boya çözeltileri saf su ile hazırlandı. 10 mg koordinasyon bileşiği 25 mL boya çözeltisine eklendi. Belirli zaman aralıklarında UV-Vis Spektrofotometresi ile 300-800 nm dalga boyu aralığında ölçüm alındı. L2b ve L2e koordinasyon polimerinin katyonik yapılı MB boyar maddesine etkili bir şekilde adsorbe ettiği ancak anyonik yapılı E102 ve MO boyalarını adsorplamadığı görüldü. L2b koordinasyon polimeri 120 saatte MB boyar maddesine karşı %80'lik, L2e koordinasyon polimeri ise aynı sürede MB boyar maddesine karşı %91'lik bir boya giderim performansı gösterdi. L3c koordinasyon polimeri ise yalnızca E102 boyar maddesine karşı %60'lık boya giderim performansı ile orta derecede bir adsorpsiyon davranışı sergiledi. Elde edilen diğer koordinasyon polimerlerinin üç boya maddeyi de sulu çözeltiden gidermediği belirlendi.

Tablo 8.3' de elde edilen bütün koordinasyon bileşiklerinin üç boya madde için adsorpsiyon davranışı verilmiştir.

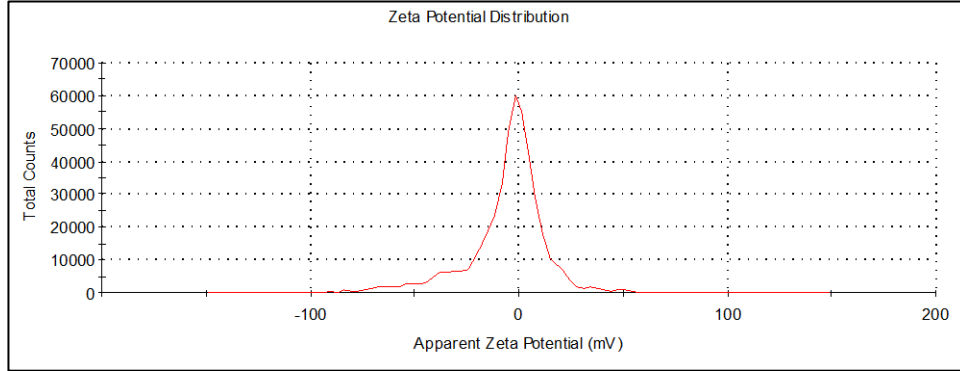
Tablo 8.3: Elde edilen koordinasyon bileşiklerinin boya adsorpsiyon davranışları.

Bileşik	Metil Oranj	Tartrazin	Metilen Mavisi
L2b	-	-	$q_e=18.45$, $R\% = 80$
L2c	-	-	-
L2e	-	-	$q_e=19.23$, $R\% = 91$
L3a	-	$q_e= 7.5$, $R\% = 60$	-
L3c	-	-	-
L3d	-	-	-
L3e	-	-	-
L3f	-	-	-

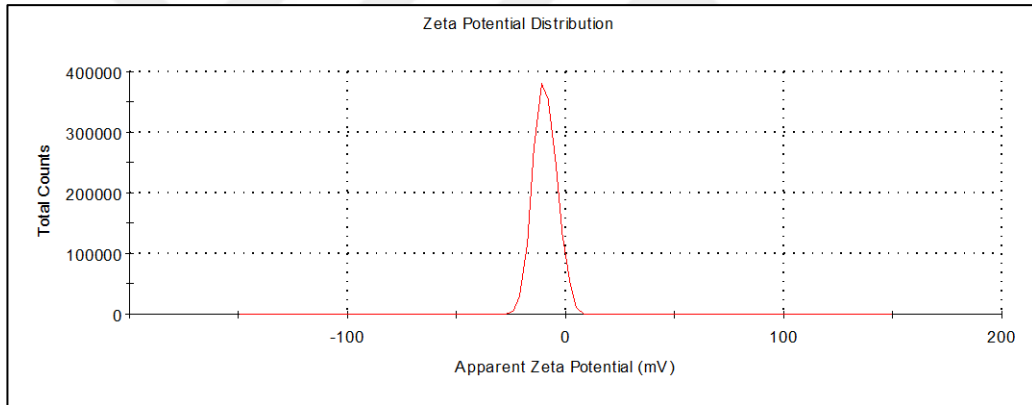
- q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g).
- $R\%$: Boya uzaklaştırma yüzdesi.

Adsorpsiyon çalışmalarında yüzey yükünün etkisine bir örnek teşkil etmek adına, adsorpsiyon öncesinde L2b ve L2e koordinasyon polimerlerinin zeta potansiyelleri ölçüldü. Zeta potansiyel sonuçlarına göre L2b'nin yüzey yükü -5.3 mV, L2e'nin yüzey

yükü ise -9.3 mV olarak bulundu (**Şekil 8.4** ve **Şekil 8.5**). Boya adsorpsiyonunun, koordinasyon polimerlerinin negatif yüzeyi ile MB boyasının katyonik yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.4: L2b koordinasyon polimerinin Zeta potansiyel ölçümü.



Şekil 8.5: L2e koordinasyon polimerinin Zeta potansiyel ölçümü.

Literatür incelemesi yapıldığında, siklofosfazen bileşiklerinin boyar madde adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalar genellikle siklotrifosfazenler veya polifosfazenler ile yapılmıştır ve MB boyar madde adsorpsiyonu önemli bir yer tutmaktadır. Siklofosfazen temelli koordinasyon polimerleri ile ilgili çalışmalar ise bir elin parmağını geçmemektedir. Literatürde bazı siklofosfazen bileşiklerinin MB boyasını adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması **Tablo 8.4**'te verilmiştir. L2b ve L2e koordinasyon polimerlerinin MB boyasına karşı adsorpsiyon çalışması 2024 yılında ‘‘J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.’’ dergisinde yayınlanmıştır [61].

Tablo 8.4: Bazı siklofosfazen bileşiklerinin MB boya adsorpsiyon kapasiteleri.

MB		
Bileşikler	Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g)	Ref
HCP-TPP	504.6	[62]
PCS-OP-3	151	[63]
PZD mikroküreleri	96.548	[64]
(PZS) nanoküreler	20	[65]
L2b	19.23	[61]
L2e	18.45	[61]
PHPP	11	[66]

Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, literatürde verilen nanoküreler, hibrit gözenekli polimer, nanotüp yapılara göre bu çalışmada sentezlenmiş siklofosfazen temelli koordinasyon polimerleri iyi bir adsorban davranışı göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Azari A., Nabizadeh R., Nasser S., Mahvi A. H., Mesdaghinia A. R., (2020), "Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies", *Chemosphere*, 250, 126238, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126238.
- [2] Anastopoulos I., Hosseini-Bandegharai A., Fu J., Mitropoulos A. C., Kyzas G. Z., (2018), "Use of nanoparticles for dye adsorption: Review", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39 (6), 836–847, doi: 10.1080/01932691.2017.1398661.
- [3] Feng Y., Zhuang Z., Zeng Q., Liu D., (2021), "Porous Ceramic-Based Metal-Organic Framework DBPC@ZIF-67 for the Efficient Removal of Congo Red from an Aqueous Solution", *Crystal Growth and Design*, 21 (9), 5172–5182, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00529.
- [4] Liu A., Wang C. C., Wang C. zheng, Fu H. fen, Peng W., Cao Y. L., Chu H. Y., Du A. F., (2018), "Selective adsorption activities toward organic dyes and antibacterial performance of silver-based coordination polymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 730–739, doi: 10.1016/j.jcis.2017.10.099.
- [5] Dong X. Y., Si C. D., Fan Y., Hu D. C., Yao X. Q., Yang Y. X., Liu J. C., (2016), "Effect of N-Donor Ligands and Metal Ions on the Coordination Polymers Based on a Semirigid Carboxylic Acid Ligand: Structures Analysis, Magnetic Properties, and Photoluminescence", *Crystal Growth and Design*, 16 (4), 2062–2073, doi: 10.1021/acs.cgd.5b01734.
- [6] Richards P. I., Steiner A., (2004), "Cyclophosphazenes as Nodal Ligands in Coordination Polymers", *Inorganic Chemistry*, 43 (9), 2810–2817, doi: 10.1021/ic035455e.
- [7] Tong M. L., Chen X. M., (2017), "Synthesis of Coordination Compounds and Coordination Polymers", In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, 189–217, doi: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00008-2.
- [8] Henke, S., (2011), "Metal-organic frameworks with additional flexible substituents: modulating responsiveness, gas sorption selectivity & network topologies", (Doctoral dissertation, Dissertation, Bochum, Ruhr-Universität Bochum, 2011).
- [9] Kitagawa S., Noro S., (2003), "Coordination polymers: Infinite systems", *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 231-261, doi: 10.1016/b0-08-043748-6/06192-2.
- [10] Lin Z., Richardson J. J., Zhou J., Caruso F., (2023), "Direct synthesis of amorphous coordination polymers and metal–organic frameworks", *Nature Reviews Chemistry*, 7 (4), 273–286, doi: 10.1038/s41570-023-00474-1.
- [11] Zhao Y., Li K., Li J., (2010), "Solvothermal synthesis of multifunctional coordination polymers", *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65(8), 976-998.

- [12] Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E., (2017), "Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science", *RSC Advances*, 7 (67), Royal Society of Chemistry, 42242–42288, doi: 10.1039/c7ra05302a.
- [13] Xia T., Lin Y., Li W., Ju M., (2021), "Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review", *Chinese Chemical Letters*, 32 (10), 2975–2984, doi: 10.1016/j.cclet.2021.02.058.
- [14] Kukkar P., Kim K. H., Kukkar D., Singh P., (2021), "Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications", *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214109, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214109.
- [15] Parnham E. R., Morris R. E., (2007), "Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids", *Accounts of Chemical Research*, 40 (10), 1005–1013, doi: 10.1021/ar700025k.
- [16] Robin A. Y., Fromm K. M., (2006), "Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made", *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (15–16), 2127–2157, doi: 10.1016/j.ccr.2006.02.013.
- [17] Desai A. V., Sharma S., Let S., Ghosh S. K., (2019), "N-donor linker based metal-organic frameworks (MOFs): Advancement and prospects as functional materials", *Coordination Chemistry Reviews*, 395, 146–192, doi: 10.1016/j.ccr.2019.05.020.
- [18] Zheng S. R., Yang Q. Y., Liu Y. R., Zhang J. Y., Tong Y. X., Zhao C. Y., Su C. Y., (2008), "Assembly of CdI₂-type coordination networks from triangular ligand and octahedral metal center: Topological analysis and potential framework porosity", *Chemical Communications*, (3), 356–358, doi: 10.1039/b711457e.
- [19] Xu G. C., Ding Y. J., Okamura T. A., Huang Y. Q., Liu G. X., Sun W. Y., Ueyama N., (2008), "Structure diversity and reversible anion exchange properties of cadmium(II) complexes with 1,3,5-tris(imidazol-1-yl)methylbenzene: Counteranion-directed flexible ligand conformational variation", *CrystEngComm*, 10 (8), 1052–1062, doi: 10.1039/b803236j.
- [20] Park K. S., Ni Z., Côté A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., ... & Yaghi O. M., (2006), "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*", 103(27), 10186–10191.
- [21] Cabacı İ., Davarcı D., Zorlu Y., (2020), "Ligand effects on the dimensionality of cyclophosphazene-based mercury(II) coordination polymers: Structures, UV–Visible absorption and thermal properties", *Polyhedron*, 192, 114823, doi: 10.1016/j.poly.2020.114823.
- [22] Davarci D., Gür R., Bešli S., Şenkuytu E., Zorlu Y., (2016), "Silver(I) coordination polymers assembled from flexible cyclotriphosphazene ligand: Structures, topologies and investigation of the counteranion effects", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72 (3), 344–356, doi: 10.1107/S2052520616002663.

- [23] Chen P., He X., Pang M., Dong X., Zhao S., Zhang W., (2020), “Iodine Capture Using Zr-Based Metal-Organic Frameworks (Zr-MOFs): Adsorption Performance and Mechanism”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 (18), 20429–20439, doi: 10.1021/acsami.0c02129.
- [24] Amo-Ochoa P., Zamora F., (2014), “Coordination polymers with nucleobases: From structural aspects to potential applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 34–58, doi: 10.1016/j.ccr.2014.05.017.
- [25] Lin K. Y. A., Chang H. A., (2015), “Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water”, *Chemosphere*, 139 624–631, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.041.
- [26] Liang C., Ren J., El Hankari S., Huo J., (2020), “Aqueous Synthesis of a Mesoporous Zr-Based Coordination Polymer for Removal of Organic Dyes”, *ACS Omega*, 5 (1), 603–609, doi: 10.1021/acsomega.9b03192.
- [27] Karmakar A., Paul A., Santos P. M. R., Santos I. R. M., Guedes da Silva M. F. C., Pombeiro A. J. L., (2023), “Novel anthracene and pyrene containing Cd(II)-based coordination polymers for adsorptive removal of toxic dyes from aqueous medium”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 670 , doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.131488.
- [28] Zeng Y., Li X., Chen Y., Li S., (2023), “High-Efficiency Adsorption of Cr(VI) and Mn(VII) from Wastewater by a Two-Dimensional Copper-Based Metal-Organic Framework”, *ACS Omega*, 8 (40), 36978–36985, doi: 10.1021/acsomega.3c04177.
- [29] Liu Y., Hu E., Khan E. A., Lai Z., (2010), “Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture”, *Journal of Membrane Science*, 353 (1–2), 36–40, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.023.
- [30] Alavijeh R. K., Akhbari K., White J., (2019), “Solid-Liquid Conversion and Carbon Dioxide Storage in a Calcium-Based Metal-Organic Framework with Micro-and Nanoporous Channels”, *Crystal Growth and Design*, 19 (12), 7290–7297, doi: 10.1021/acs.cgd.9b01174.
- [31] Shi Y. Z., Hu Q. H., Gao X., Zhang L., Liang R. P., Qiu J. D., (2023), “A flexible indium-based metal-organic framework with ultrahigh adsorption capacity for iodine removal from seawater”, *Separation and Purification Technology*, 312 , doi: 10.1016/j.seppur.2023.123366.
- [32] Sun C. Y. et al., (2012), “Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle”, *Dalton Transactions*, 41 (23), 6906–6909, doi: 10.1039/c2dt30357d.
- [33] Sun G., Yu L., Hu Y., Sha Y., Rong H., Li B., Liu H. J., Liu Q., (2019), “A Manganese-Based Coordination Polymer Containing No Solvent as a High Performance Anode in Li-Ion Batteries”, *Crystal Growth and Design*, 19 (11), 6503–6510, doi: 10.1021/acs.cgd.9b00962.

- [34] Chandrasekhar V., Thomas K. R. J., (1993), "Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes", *Applied Organometallic Chemistry*, 7 (1), 1–31, doi: 10.1002/aoc.590070102.
- [35] Liebig J. V., (1834), "Nachtrag der Redaction", *Annalen der Chemie*, 11 139–150.
- [36] Meyer K. H. L. W., P. G. W., (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helvetica Chimica Acta*, 930–948.
- [37] Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Woods M., (1978), "Cyclophosphazenes", *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 21 (C), 41–112, doi: 10.1016/S0065-2792(08)60278-2.
- [38] Höhne C. C., Wendel R., Kabisch B., Anders T., Henning F., Kroke E., (2017), "Hexaphenoxycyclotriphosphazene as FR for CFR anionic PA6 via T-RTM: a study of mechanical and thermal properties", *Fire and Materials*, 41 (4), 291–306, doi: 10.1002/fam.2375.
- [39] Nikovskii I. A., Chistyakov E. M., Tupikov A. S., (2018), "Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base", *Russian Journal of General Chemistry*, 88 (3), 474–494, doi: 10.1134/S1070363218030143.
- [40] Chandrasekhar V., Krishnan V., (2002), "Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes", *Advances in Inorganic Chemistry*, 53, 159–211.
- [41] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", *Chemical Society Reviews*, 30 (3), 193–203, doi: 10.1039/b004872k.
- [42] Zhao J., Yuan J., Fang Z., Huang S., Chen Z., Qiu F., Lu C., Zhu J., Zhuang X., (2022), "One-dimensional coordination polymers based on metal–nitrogen linkages", *Coordination Chemistry Reviews*, 471, 214735, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214735.
- [43] Yang L., Powell D. R., Houser R. P., (2007), "Structural variation in copper(i) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 ", *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, (9), 955–964, doi: 10.1039/b617136b.
- [44] Jeevananthan V., Thangavelu S. A. G., Loganathan P., Shanmugan S., (2021), "Multisite Coordination Ligands on Cyclotriphosphazene Core for the Assembly of Metal Clusters and Porous Coordination Polymers", *ChemistrySelect*, 6 (7), 1478–1507, doi: 10.1002/slct.202004431.
- [45] Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Otter C. A., (2008), "The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand", *Inorganic Chemistry Communications*, 11 (2), 171–174, doi: 10.1016/j.inoche.2007.12.001.
- [46] Suriya Narayanan R., Chandrasekhar V., (2016), "Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs", *Dalton Transactions*, 45 (5), 2273–2283, doi: 10.1039/c5dt03537f.

- [47] Davarcı D., Tümay S. O., Şenkuytu E., Wörle M., Zorlu Y., (2019), “New one-dimensional mercury(II) coordination polymers built up from dispiro-dipyridyloxy-cyclotriphosphazene: Structural, thermal and UV–Vis absorption properties”, *Polyhedron*, 161, 104–110, doi: 10.1016/j.poly.2019.01.010.
- [48] Davarcı D., Doğan N., Cabacı İ., Zorlu Y., (2022), “Manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes constructed from a pyridyloxy-functionalized hexapodal cyclophosphazene ligand: Structural and magnetic studies”, *Polyhedron*, 211, doi: 10.1016/j.poly.2021.115557.
- [49] Orhan Erkovan A., Seifi A., Topaloğlu Aksoy B., Khataee A., Zorlu Y., Çoşut B., (2023), “Catalytic activation of persulfate by 3D Cd(II) coordination polymers based on a flexible cyclotriphosphazene-functionalized ligand”, *Polyhedron*, 241, doi: 10.1016/j.poly.2023.116472.
- [50] Davarcı D., Duyar C., Zorlu Y., (2023), “3D Ag(I) coordination polymer constructed from a flexible pyridyloxycyclotetraphosphazene linker: Synthesis, crystal structure and dye adsorption properties”, *Polyhedron*, 231, doi: 10.1016/j.poly.2022.116250.
- [51] Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., Ang H. M., (2014), “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [52] Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y., “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (4), 4676–4697, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [53] Al-Tohamy R., Ali S. S., Li F., Okasha K. M., Mahmoud Y. A. G., Elsamahy T., Jiao H., Fu Y., Sun J., (2022), “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [54] Tan K. B., Vakili M., Horri B. A., Poh P. E., Abdullah A. Z., Salamatina B., (2015), “Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms”, *Separation and Purification Technology*, 150, 229–242, doi: 10.1016/j.seppur.2015.07.009.
- [55] Demir E., Yalçın H., (2014), “Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.
- [56] Sahoo T. R., Prelot B., (2020), “Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology”, in *nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*, 161–222, doi: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4.
- [57] Aktar J., (2020), “Batch adsorption process in water treatment,” In *intelligent environmental data monitoring for pollution management*, 1–24, doi: 10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4.

- [58] Wang J., Guo X., (2020), "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods", *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [59] Duyar C., Pendar A., Bektaş N., Zorlu Y., Davarcı D., (2023), "2D and 3D Ag(I) coordination polymers with a 2-methylimidazole substituted cyclotriphosphazene ligand: Structures and dye adsorption properties", *Polyhedron*, 244, 116589, doi: 10.1016/j.poly.2023.116589.
- [60] Erkovan A. O., Seifi A., Aksoy B. T., Zorlu Y., Khataee A., Çoşut B., (2023), "Catalytic Activity of Zn(II) Coordination Polymer Based on a Cyclotriphosphazene-Functionalized Ligand for Removal of Organic Dyes", *Catalysts*, 13 (4), doi: 10.3390/catal13040756.
- [61] Pendar A., Duyar C., Zorlu Y., Davarcı D., (2024), "Ag(I) and Hg(II) Coordination Polymers Decorated from Fully Benzimidazole Substituted Cyclotriphosphazene Ligand and Adsorption Behaviour Against Methylene Blue", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-16, doi: 10.1007/s10904-023-02949-6.
- [62] Xiong G., Gao S., Zhang Q., Ren B., You L., Ding F., He Y., Sun Y., (2022), "High porosity cyclotriphosphazene-based hyper-crosslinked polymers as efficient cationic dye MB adsorbents", *Polymer*, 247, 124787, doi: 10.1016/j.polymer.2022.124787.
- [63] Wang Y., Soldatov M., Wang Q., Liu H., (2021), "Phosphazene functionalized silsesquioxane-based porous polymers for absorbing I₂, CO₂ and dyes", *Polymer*, 218, 123491, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123491.
- [64] Zou J., Liao K., Xiang L., Liu M., Xie F., Liu X., Yu J., An X., Wang Y., (2020), "Synthesis of Poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-diaminodiphenylsulfone) Microspheres and Their Adsorption Properties for Cationic Dyes (Methylene Blue)", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 (3), 976–985, doi: 10.1007/s10904-019-01235-8.
- [65] Chen Z., Fu J., Wang M., Wang X., Zhang J., Xu Q., (2014), "Adsorption of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution using poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanospheres", *Applied Surface Science*, 289, 495–501, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.022.
- [66] Wang Y., Yang N., Soldatov M., Liu H., (2022), "A novel phosphazene-based amine-functionalized porous polymer with high adsorption ability for I₂, dyes and heavy metal ions", *Reactive and Functional Polymers*, 173, 105235, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105235.

ÖZGEÇMİŞ

Afranur PENDAR, 2015 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2021 yılında tamamladı. 2022 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca TÜBİTAK tarafından desteklenen 121Z236 numaralı TÜBİTAK 1001 bilimsel projede proje asistanı olarak görev yaptı.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Pendar A., Duyar C., Zorlu Y., Davarcı D., (2024), “Ag (I) and Hg (II) coordination polymers decorated from fully benzimidazole substituted cyclotriphosphazene ligand and adsorption behaviour against Methylene Blue”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 1-16.

Pendar, A., Davarcı, D., (2024), “Rhodamine B Hazardous Dye Removal via Adsorption Using Hg (II) Coordination Polymer”, Celal Bayar University Journal of Science, 20(1), 61-68.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER

Pendar A., Duyar C., Davarcı D., Zorlu Y., (2022), “Octapodal Cyclotetraphosphazene Ligands”, International Marmara Sciences Congress, Page 7, Autumn, Kocaeli, Türkiye.

Pendar A., Duyar C., Davarcı D., Zorlu Y., (2022), “Imidazole derivative cyclotetraphosphazene ligands,” International Marmara Sciences Congress, Page 16, Spring, Kocaeli, Türkiye.

Pendar A., Duyar C., Zorlu Y., Davarcı D., (2023), “A 2D Hg(II) coordination polymer based on benzimidazole substituted cyclotriphosphazene linker and its dye adsorption properties”, 25. Frühjahrssymposium, Giessen, Germany, Page 110.

Pendar A., Duyar C., Zorlu Y., Davarcı D., (2023), “Cyclotetraphosphazene-based Hg(II) and Zn(II) coordination compounds”, 6th International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences, Page 1542 ,Ankara, Türkiye.

Pendar A., Davarcı D., (2023), “Dye Removal of Benzimidazole Substituted Cyclotriphosphazene Coordination Polymer Against Rhodamine B”, International Marmara Sciences Congress, Page 61, Autumn, Kocaeli, Türkiye.

EKLER

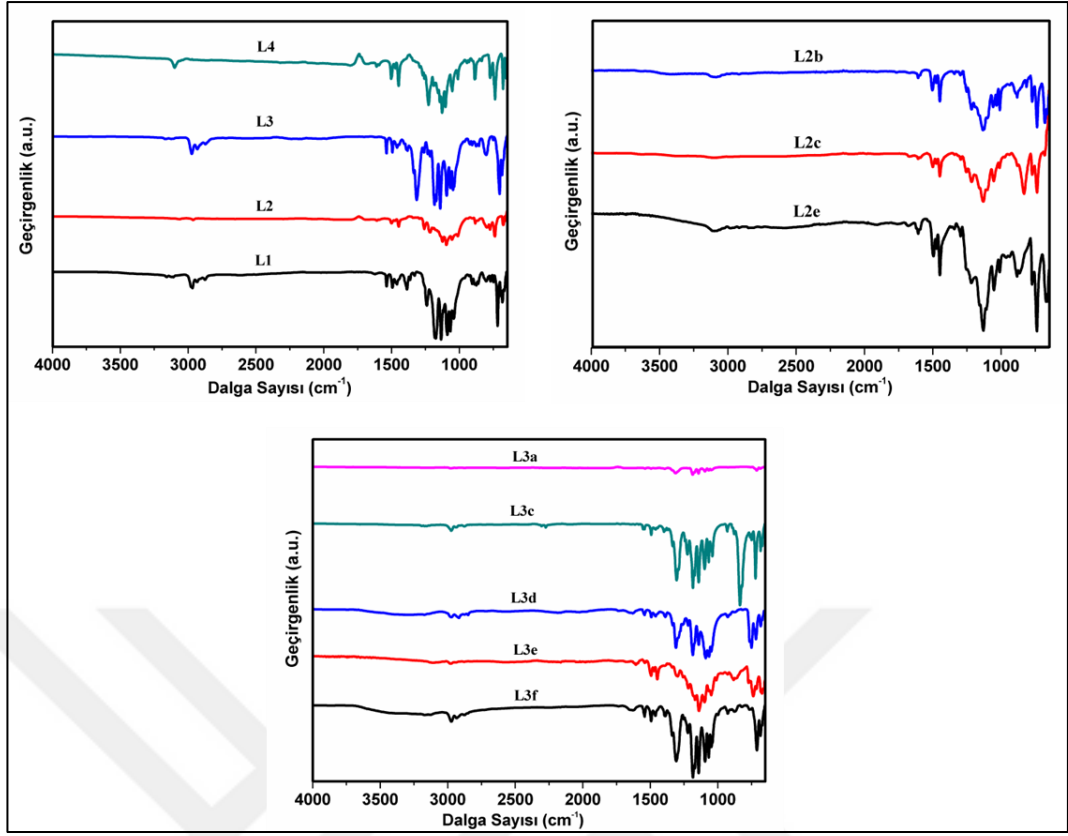
Ek A: Ligandların ve Komplekslerin FTIR Analiz Sonuçları

Tablo A.1: Elde edilen ligandların FTIR sonuçları.

Bileşik	ν (C-H) _{arom}	ν (C-H) alif.	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (P=N)
L1	3108.8, 3159.2	2874.0, 2934.1, 2967.7	1536.6	1460.3, 1493.7	1117.2, 1134.5, 1176.8
L2	3081.4	-	1500.1	1447.0, 1474.0	1096.4, 1124.8
L3	3118.5, 3170.3	2874.0, 2932.2, 2972.7	1537.3	1444.1, 1459.3, 1493.9	1141.1, 1170.8, 1183.6
L4	3099.4	-	1503.0	1448.3, 1472.3	1102.3, 1127.0, 1144.3, 1156.4, 1188.4

Tablo A.2: Elde edilen bileşiklerin FTIR sonuçları.

Bileşik	ν (C-H) _{arom}	ν (C-H) alif.	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (P=N)
L2b	3088	-	1503	1447, 1475	1102, 1130, 1161, 1191
L2c	3097	-	1588, 1606	1474, 1500	1104, 1131, 1161
L2e	3092	-	1591	1448, 1474, 1495	1108, 1131, 1156
L3a	3118, 3165	2862, 2925, 2971	1538	1460, 1493	1094, 1141, 1170, 1184
L3c	3166, 3188	2877, 2933, 2973	1540	1447, 1460, 1492	1097, 1142, 1171, 1184
L3d	3281	2847, 2916, 2972	1542, 1634	1458, 1492	1141, 1185
L3e	3118	2877, 2937, 2977	1540	1448, 1473, 1494	1098, 1139, 1168
L3f	3122, 3166	2874, 2933, 2973	1542, 1633	1461, 1493	1141, 1170, 1184



Şekil A.1: Ligandlar ve komplekslerin FTIR analizi.

Ek B: Ligandların ve Komplekslerin Bağ Açılı, Uzunlukları ve Kristal Parametreleri

Tablo B.1: Elde edilen ligandların seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açılı.

L1			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1-N1	1.576 (3)	P2-N1	1.583 (3)
P1-N3	1.576 (3)	P3-N2	1.582 (2)
P2-N2	1.579 (2)	P3-N3	1.579 (3)
Bağ Açılı (°)			
P1-N3-P3	121.91 (17)	N1-P1-N2	117.35 (13)
P1-N1-P2	121.07 (15)	N3-P3-N2	117.75 (13)
P2-N2-P3	121.59 (15)	N3-P1-N1	117.95 (13)
L2			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1-N1	1.569 (7)	P2-N3	1.566 (7)
P1-N2	1.576 (6)	P3-N1	1.583 (7)
P2-N2	1.582 (6)	P3-N3	1.580 (6)
Bağ Açılı (°)			
P1-N1-P3	121.70 (4)	N1-P1-N2	117.0 (3)
P1-N2-P2	123.70 (4)	N3-P2-N2	117.0 (3)
P2-N3-P3	121.70 (4)	N3-P3-N1	118.80 (4)
L3			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1-N1	1.559 (5)	P2-N2	1.563 (5)
P1-N2	1.556 (5)	P3-N3	1.562 (5)
P2-N3	1.555 (5)	P3-N4	1.554 (5)
P4-N1	1.561 (5)	P4-N4	1.569 (5)
Bağ Açılı (°)			
P1-N1-P4	137.4 (3)	N1-P4-N4	120.9 (3)
P1-N2-P2	138.4 (3)	N2-P1-N1	120.3 (3)
P2-N3-P3	137.6 (3)	N3-P2-N2	120.6 (3)
P3-N4-P4	138.8 (3)	N4-P3-N3	120.3 (3)
L4			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1-N2	1.576 (4)	P3-N1	1.580 (4)
P1-N3	1.573 (4)	P3-N4	1.580 (4)
P2-N3	1.577 (4)	P4-N1	1.575 (4)
P2-N4	1.570 (4)	P4-N2	1.571 (4)
Bağ Açılı (°)			
P2-N4-P3	124.2 (3)	N2-P4-N1	119.7 (2)
P4-N1-P3	124.5 (2)	N1-P3-N4	119.5 (2)
P1-N3-P2	124.5 (3)	N3-P1-N2	119.1 (2)
P4-N2-P1	124.7 (2)	N4-P2-N3	119.9 (2)

Tablo B.2: Ligandlara ait kristal parametre tablosu.

Bileşik	L1	L2	L3	L4
Kapalı formül	C ₃₆ N ₁₅ P ₃ H _{0.25}	C ₈₄ H ₆₂ N ₃₀ P ₆	C ₄₈ H ₇₃ N ₂₀ P ₄	C ₆₀ H ₄₆ N ₂₂ P ₄
Formül ağırlığı (g. mol ⁻¹)	735.67	1772.638	980.56	1199.07
Sıcaklık (K)	273.15	296.15	296.15	296.15
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	16.437 (2)	10.3826 (10)	13.3719 (19)	8.558 (4)
<i>b</i> (Å)	12.2276 (17)	52.395 (5)	17.042 (2)	13.429 (6)
<i>c</i> (Å)	21.320 (3)	16.2868 (16)	17.428 (2)	28.042 (13)
α (°)	90	90	105.956 (2)	90
β (°)	96.357 (3)	91.059 (2)	104.291 (3)	81.371 (7)
γ (°)	90	90	106.471 (2)	71.431 (7)
Kristal boyutu (mm ³)	0.18 × 0.175 × 0.15	0.212×0.121× 0.121	0.324×0.211× 0.085	0.607×0.123× 0.105
Hücre hacmi (Å ³)	4258.8 (10)	8858.5 (15)	3427.1 (8)	3009 (2)
<i>Z</i>	4	4	2	2
Hücre yoğunluğu (g/cm ³)	1.147	1.329	0.950	1.323
μ (mm ⁻¹)	0.182	0.187	0.151	0.185
<i>F</i> (000)	1465.0	3680.6	976.0	1240.0
2 θ aralığı	3.844-54.966	2.62-50.06	2.596-54.968	1.474-54.968
Kullanılan yansıma sayısı	9690	14844	15700	13597
Toplanan yansıma sayısı	27359	62151	43634	38295
<i>R</i> _{int}	0.0687	0.0957	0.1050	0.1019
Parametre sayısı	499	1090	649	767
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0614	0.1492	0.1255	0.1017
w <i>R</i> (bütün data)	0.1946	0.4384	0.3611	0.2534
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ⁻³)	0.44, -0.33	2.93, -1.02	1.50, -0.49	0.49, -0.41

Tablo B.3: Elde edilen koordinasyon bileşiklerinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.

L2b			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.577 (3)	P1—N3	1.574 (4)
P1—N4	1.682 (4)	P1—N6	1.680 (4)
P2—N1	1.576 (3)	P2—N2	1.575 (4)
P2—N8	1.692 (4)	P2—N10	1.669 (4)
P3—N2	1.580(4)	P3—N3	1.578 (4)
P3—N12	1.680 (4)	P3—N14	1.671 (4)
Ag1—N5	2.234 (4)	Ag1—N7 ⁱⁱ	2.278 (4)
Ag1—N9 ⁱ	2.265 (4)	Ag1—O1	2.548 (4)
Bağ Açıları (°)			
P1—N3—P3	119.6 (2)	P2—N1—P1	120.7 (2)
P2—N2—P3	120.5 (2)	N1—P1—N4	105.36 (17)
N1—P1—N6	110.25 (18)	N1—P2—N8	109.65 (18)
N1—P2—N10	108.03 (18)	N2—P2—N1	119.05 (18)
N2—P2—N8	106.9 (2)	N2—P2—N10	110.73 (19)
N2—P3—N12	109.9 (2)	N2—P3—N14	106.4 (2)
N3—P1—N1	119.93 (18)	N3—P1—N4	109.19 (18)
N3—P1—N6	106.72 (19)	N3—P3—N2	119.73 (19)
N3—P3—N12	105.6 (2)	N3—P3—N14	110.67 (19)
N6—P1—N4	104.35 (18)	N10—P2—N8	100.99 (18)
N14—P3—N12	103.3 (2)	N5—Ag1—N7 ⁱⁱ	124.58 (14)
N5—Ag1—N9 ⁱ	116.96 (14)	N5—Ag1—O1	90.87 (16)
N7 ⁱⁱ —Ag1—O1	93.29 (16)	N9 ⁱ —Ag1—O1	113.40 (15)
N9 ⁱ —Ag1—N7 ⁱⁱ	111.59 (15)		
L2c			

Tablo B.3: Devam.

Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.607 (14)	P1—N3	1.561 (14)
P2—N1	1.601 (13)	P2—N2	1.624 (15)
P3—N2	1.529 (15)	P3—N3	1.597 (11)
P4—N4	1.570 (13)	P4—N6	1.568 (13)
P5—N4	1.600 (13)	P5—N5	1.588 (14)
P6—N6	1.604 (14)	P6—N5	1.640 (13)
P2—F1	1.483 (13)	P2—F2	1.570 (11)
P6—F3	1.482 (12)	P6—F4	1.540 (11)
Ag2—N18 ⁱ	2.259 (14)	Ag2—N16	2.254 (13)
Ag2—N12 ⁱⁱ	2.418 (14)	Ag1—N10	2.268 (12)
Ag1—N8 ⁱ	2.246 (15)	Ag1—N22	2.412 (14)
Bağ Açılırları (°)			
P2—N1—P1	119.9 (9)	N3—P1—N1	121.7 (7)
P1—N3—P3	116.2 (9)	N2—P3—N3	121.3 (8)
P3—N2—P2	123.6 (9)	N2—P2—N1	114.2 (8)
F1—P2—F2	105.9 (8)	F2—P2—N1	104.6 (7)
F1—P2—N1	110.7 (8)	F2—P2—N2	107.4 (8)
F1—P2—N2	113.8 (8)	N6—P4—N4	121.9 (7)
P4—N6—P6	122.7 (9)	N5—P5—N4	123.1 (7)
P4—N4—P5	115.3 (8)	N5—P6—N6	116.0 (7)
P5—N5—P6	117.6 (9)	F3—P6—N6	113.7 (8)
F3—P6—F4	105.3 (7)	F4—P6—N6	106.2 (8)
F3—P6—N5	110.6 (8)	N16—Ag2—N18 ⁱ	141.3 (5)
F4—P6—N5	103.9 (7)	N10—Ag1—N22	107.7 (6)
N18 ⁱ —Ag2—N12 ⁱⁱ	108.5 (5)	N8 ⁱ —Ag1—N22	107.9 (6)

Tablo B.3: Devam.

N16—Ag2—N12 ⁱⁱ	108.3 (5)	N8 ⁱ —Ag1—N10	141.1 (5)
L2e			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P2—N1	1.574 (12)	P2—N2	1.569 (12)
P1—N1	1.582 (10)	P1—N3	1.582 (13)
P3—N3	1.587 (13)	P3—N2	1.579 (10)
Hg1—Cl1	2.367 (3)	Hg1—Cl2	2.331 (4)
Hg1—N7	2.446 (9)	Hg1—N9 ⁱ	2.590 (12)
Bağ Açılı (°)			
N2—P2—N1	119.5 (6)	N1—P1—N3	119.5 (7)
N2—P3—N3	118.8 (6)	P2—N1—P1	120.2 (7)
P1—N3—P3	120.2 (6)	P2—N2—P3	121.1 (8)
Cl1—Hg1—N7	93.7 (2)	Cl1—Hg1—N9 ⁱ	97.9 (3)
Cl2—Hg1—Cl1	153.38 (17)	Cl2—Hg1—N7	110.8 (3)
Cl2—Hg1—N9 ⁱ	92.2 (3)	N7—Hg1—N9 ⁱ	90.7 (4)
L3a			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.559 (9)	P1—N2 ⁱⁱ	1.577 (7)
P1—N3	1.689 (8)	P1—N5	1.683 (10)
P2—N1	1.565 (8)	P2—N2	1.565 (9)
P2—N7	1.695 (10)	P2—N9	1.695 (8)
Ag1—N4	2.249 (9)	Ag1—N10 ⁱ	2.260 (8)
Ag1—O3	2.064 (11)		
Bağ Açılı (°)			
P1—N1—P2	135.2 (6)	P2—N2—P1 ⁱⁱ	133.7 (5)
N1—P1—N2 ⁱⁱ	119.7 (4)	N1—P1—N3	104.0 (4)

Tablo B.3: Devam.

N1—P1—N5	113.0 (5)	N1—P2—N7	104.9 (5)
N1—P2—N9	110.5 (4)	N2 ⁱⁱ —P1—N3	110.6 (4)
N2 ⁱⁱ —P1—N5	104.3 (4)	N2—P2—N1	119.3 (4)
N2—P2—N7	113.6 (4)	N2—P2—N9	102.5 (4)
N3—P1—N5	104.3 (5)	N9—P2—N7	105.4 (5)
N4—Ag1—N10 ⁱ	97.7 (3)	N11—Ag1—N10 ⁱ	131.0 (5)
N11—Ag1—N4	131.3 (5)		
L3c			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N2	1.671 (10)	P1—N4	1.671 (11)
P1—N7	1.543 (11)	P1—N7 ⁱⁱⁱ	1.581 (10)
Ag1—N3	2.328 (11)	Ag1—N3 ⁱ	2.328 (11)
Ag1—O1	2.245 (11)	Ag1—O1 ⁱ	2.245 (11)
Ag2—N5	2.360 (11)	Ag2—N5 ⁱⁱ	2.360 (11)
Ag2—N6	2.260 (17)	Ag2—N6 ⁱⁱ	2.260 (18)
Bağ Açılırları (°)			
N2—P1—N4	105.4 (5)	N7—P1—N2	109.5 (6)
N7—P1—N4	103.3 (6)	N7—P1—N7 ⁱⁱⁱ	120.1 (7)
N7 ⁱⁱⁱ —P1—N2	104.7 (6)	N7 ⁱⁱⁱ —P1—N4	113.1 (5)
N3—Ag1—N3 ⁱ	103.5 (7)	N5—Ag2—N5 ⁱⁱ	92.2 (6)
N6—Ag2—N5	105.8 (6)	N6—Ag2—N5 ⁱⁱ	115.3 (6)
N6 ⁱⁱ —Ag2—N5	115.3 (6)	N6 ⁱⁱ —Ag2—N5 ⁱⁱ	105.8 (6)
N6—Ag2—N6 ⁱⁱ	119.4 (10)	O1—Ag1—N3	121.4 (5)
O1—Ag1—N3 ⁱ	94.3 (5)	O1—Ag1—O1 ⁱ	122.4 (6)
O1 ⁱ —Ag1—N3	94.3 (5)	O1 ⁱ —Ag1—N3 ⁱ	121.4 (5)

Tablo B.3: Devam.

L3d			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.589 (6)	P1—N1 ⁱⁱ	1.529 (6)
Ag1—N3	2.134 (6)	Ag1—N3 ⁱ	2.134 (6)
Bağ Açılırları (°)			
N1 ⁱⁱ —P1—N1	119.8 (3)	P1 ^{iv} —N1—P1	135.5 (4)
N3—Ag1—N3 ⁱ	165.7 (4)		
L3e			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.547 (8)	P1—N4	1.571 (7)
P1—N5	1.680 (8)	P1—N7	1.673 (8)
P2—N1	1.573 (7)	P2—N2	1.571 (7)
P2—N9	1.682 (7)	P2—N11	1.680 (8)
P3—N2	1.573 (7)	P3—N3	1.565 (8)
P3—N13	1.690 (7)	P3—N15	1.674 (8)
P4—N3	1.569 (8)	P4—N4	1.560 (7)
P4—N17	1.690 (7)	P4—N19	1.682 (7)
Hg1—N6	2.560 (10)	Hg1—Cl1	2.681 (14)
Hg1—O1	2.301 (16)	Hg1—Cl2	2.750 (12)
Bağ Açılırları (°)			
P1—N1—P2	136.7 (5)	P2—N2—P3	133.1 (5)
P3—N3—P4	135.4 (5)	P4—N4—P1	134.7 (5)
N1—P1—N4	120.7 (4)	N1—P1—N5	104.9 (4)
N1—P1—N7	105.3 (4)	N1—P2—N9	112.5 (4)
N1—P2—N11	104.2 (4)	N2—P2—N1	120.9 (4)

Tablo B.3: Devam.

N2—P3—N13	103.1 (4)	N2—P3—N15	113.4 (4)
N3—P3—N2	120.3 (4)	N3—P3—N13	109.8 (4)
N3—P3—N15	105.0 (4)	N3—P4—N17	104.1 (4)
N3—P4—N19	112.2 (4)	N4—P1—N5	103.8 (4)
N4—P1—N7	111.4 (4)	N4—P4—N3	120.8 (4)
N4—P4—N17	109.8 (4)	N4—P4—N19	104.9 (4)
N7—P1—N5	104.9 (4)	N11—P2—N9	103.8 (4)
N15—P3—N13	104.2 (4)	N19—P4—N17	104.0 (4)
N6—Hg1—C11	105.3 (5)	N6—Hg1—C12	111.5 (4)
C11—Hg1—C12	99.3 (5)	O1—Hg1—N6	98.7 (4)
O1—Hg1—C11	140.2 (7)	O1—Hg1—C12	100.8 (6)
L3f			
Bağ Uzunlukları (Å)			
P1—N1	1.565 (5)	P1—N4	1.557 (5)
P2—N1	1.560 (5)	P2—N2	1.562 (5)
P3—N2	1.573 (5)	P3—N3	1.562 (5)
P4—N3	1.572 (4)	P4—N4	1.563 (5)
Zn1—Cl1	2.2223 (19)	Zn1—Cl2	2.209 (2)
Zn1—N6	2.079 (4)	Zn1—N7	1.988 (4)
Bağ Açılırları (°)			
N1—P2—N2	120.2 (3)	P2—N1—P1	133.3 (3)
N3—P3—N2	121.5 (3)	P2—N2—P3	137.9 (3)
N4—P1—N1	120.9 (3)	P1—N4—P4	138.8 (3)
N4—P4—N3	120.4 (3)	P3—N3—P4	134.0 (3)
Cl1—Zn1—Cl2	118.17 (9)	N6—Zn1—Cl1	109.10 (12)
N6—Zn1—Cl2	114.90 (13)	O1—Zn1—N6	95.70 (18)
O1—Zn1—Cl1	104.57 (12)	O1—Zn1—Cl2	111.64 (14)

Tablo B.4: L2 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin kristal parametre tablosu.

Bileşik	L2b	L2c	L2e
Kapalı formül	C ₄₉ H ₃₇ AgN ₁₅ O ₃ P ₃ S· 3(C ₂ H ₃ N)·1[CH ₃ CN]	C ₅₇ Ag ₂ F ₄ N ₂₂ OP ₆	C ₄₆ H ₄₀ Cl ₂ HgN ₁₇ P ₃
Formül ağırlığı (g. mol ⁻¹)	1280.99	1486.35	1195.35
Sıcaklık (K)	298.15	273.15	273.15
Kristal sistemi	monoklinik	triklinik	triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	14.987(9)	10.387(12)	10.451(3)
<i>b</i> (Å)	16.819(10)	16.085(19)	14.227(4)
<i>c</i> (Å)	24.543(14)	20.28(2)	17.491(5)
<i>α</i> (°)	90	90	79.822(7)
<i>β</i> (°)	103.802(11)	75.894(16)	84.202(6)
<i>γ</i> (°)	90	90	71.801(6)
Kristal boyutu (mm ³)	0.34 × 0.19 × 0.16	0.2 × 0.102 × 0.101	0.183 × 0.161 × 0.084
Hücre hacmi (Å ³)	6008(6)	3286(6)	2428.7(13)
<i>Z</i>	4	2	2
Hücre yoğunluğu (g/cm ³)	1.371	1.502	1.635
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.508	0.810	3.432
<i>F</i> (000)	2536.0	1448.0	1188.0
2θ aralığı	2.798-50.312	6.216-50.052	3.05-50.61
Kullanılan yansıma sayısı	10578	11573	8775
Toplanan yansıma sayısı	36172	36422	30170
<i>R</i> _{int}	0.0621	0.4840	<i>R</i> _{int} = 0.0620
Parametre sayısı	734	811	624
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0495	0.0948	0.0443
w <i>R</i> (bütün data)	0.1500	0.2992	0.1139
Δρ _{max} , Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	0.88, -0.68	0.49, -0.62	1.96, -0.95

Tablo B.5: L3 ligandından elde edilen koordinasyon bileşiklerinin kristal parametre tablosu.

Bileşik	L3a	L3c	L3d	L3e	L3f
Kapalı formül	C ₄₈ H ₇₂ Ag ₂ N ₂₂ O ₁₂ P ₄	Ag ₂ C ₂₈ F ₆ N ₁ P ₄	C _{10.67} H ₁₆ A g _{0.44} Cl _{0.44} N _{4.44} O _{2.67} P _{0.89}	C ₄₈ H ₇₉ Cl ₂ H gN ₂₀ O ₃ P ₄	C ₄₈ Cl ₂ N ₂₁ P ₄ ZnH _{0.5}
Formül ağırlığı (g. mol ⁻¹)	1488.89	1014.06	340.39	1379.68	1131.34
Sıcaklık (K)	273.15	273.15	273.15	299.47	273.15
Kristal sistemi	ortorombik	tetragonal	tetragonal	ortorombik	triklinik
Uzay grubu	<i>Pba2</i>	<i>I-4c2</i>	<i>I4₁/acd</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>
a (Å)	19.048(4)	19.048(3)	20.448(3)	21.631(4)	13.058(4)
b (Å)	19.052(4)	19.048(3)	20.448(3)	14.132(3)	13.895(4)
c (Å)	10.084(2)	22.779(4)	35.550(6)	40.966(8)	21.732(7)
α (°)	90	90	90	90	82.141(5)
β (°)	90	90	90	90	85.143(5)
γ (°)	90	90	90	90	65.718(5)
Kristal boyutu (mm ³)	0.192×0.1 47×0.132	0.276 × 0.134 × 0.11	0.19 × 0.122 × 0.094	0.428 × 0.262 × 0.094	0.176 × 0.154 × 0.146
Hücre hacmi (Å ³)	3659.6(13)	8265(3)	14865(5)	12523(4)	3558.7(18)
Z	2	8	36	8	2
Hücre yoğunluğu (g/cm ³)	1.351	1.630	1.369	1.464	1.056
μ (mm ⁻¹)	0.687	1.172	0.748	2.701	0.552
F(000)	1528.0	3904.0	6272.0	5640.0	1119.0
2θ aralığı	3.024- 50.048	3.024- 54.938	3.632- 50.088	2.738- 49.996	3.236- 55.054
Kullanılan yansıma sayısı	5907	4733	3293	10976	13551
Toplanan yansıma sayısı	22488	21430	31421	151255	11934
R _{int}	0.1095	0.1155	0.1198	0.1024	0.0529
Parametre sayısı	379	255	204	723	701
R [I>2σ(I)]	0.0506	0.0633	0.0861	0.2004	0.0749
wR (bütün data)	0.1299	0.1897	0.2573	0.4472	0.2288
Δp _{max} , Δp _{min} (eÅ ⁻³)	0.49, -0.38	0.52, -0.64	0.97, -0.57	2.02, -9.21	0.50, -0.55