

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

**TETRA VE OKTAKARBOKSİLİK ASİT GRUPLARI İÇEREN
HETEROHALKALI FOSFAZEN LİGANDLARINA DAYALI YENİ
KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN OLUŞTURULMASI**

AYŞE NUR KARTAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. YUNUS ZORLU

TEMMUZ 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TETRA VE OKTAKARBOKSİLİK ASİT GRUPLARI İÇEREN
HETEROHALKALI FOSFAZEN LİGANDLARINA DAYALI YENİ
KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN OLUŞTURULMASI

AYŞE NUR KARTAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. YUNUS ZORLU
2. DANIŞMAN: DR. ELİF ÖZCAN

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**CONSTRUCTION OF NOVEL COORDINATION POLYMERS BASED
ON HETEROCYCLIC PHOSPHAZENE LIGANDS INCORPORATING
TETRA AND OCTACARBOXYLIC ACID FUNCTIONALITIES**

AYŞE NUR KARTAL

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: PROF. DR. YUNUS ZORLU
Co-ADVISOR: DR. ELİF ÖZCAN

JULY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/06/2025 tarih ve 2025/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe Nur KARTAL'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yunus ZORLU

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Teyzelerime
ve
anneaneme

ÖZET

Tez çalışmasının ilk aşamasında, monosüstitüe 2,2'-Bifenol ve 2,2'-Binaftol grupları içeren dört adet tetra ve okta karboksilik asit grupları taşıyan fosfazen esaslı ligandların H₄L1 (4), H₄L2 (6), H₈L1 (8), H₈L2 (10) sentezlenmiştir. Ligandların sentezinde öncelikle başlangıç maddeleri 1 ve 2, ester türevleri H₄L1-E (3), H₄L2-E (5), H₈L1-E (7), H₈L2-E (9) sentezlenmiştir. Ligandların yapısal karakterizasyonları NMR spektroskopisi (³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR), kütle analizi, FTIR ve TGA ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra solvotermal reaksiyon şartları altında karboksilik asit ligandları (4 ve 8) N-donorlü ligandlarla (terpiridin (terp.), fenantrolin (phen.), 2,2'-bipiridin (2,2'-bpy.) kompleksleştirme çalışması yapılmıştır. 4 ve 8 ligandları üç adet metal tuzu (Co(II), Zn(II), Cd(II)) ve organoimin ligandları (terp., phen., 2,2'-bpy.) ile reaksiyonu sonucunda beş adet yeni koordinasyon polimerleri (Kompleks 1-5) elde edilmiş ve yapısal karakterizasyonları tek kristal/toz XRD (SCXRD), SEM-EDX, FTIR, UV-DRS, TGA ile yapılmıştır.

Koordinasyon polimerlerinin (Kompleks 1-5) optik bant aralıkları sırasıyla 3.37, 1.70, 1.45, 2.44 ve 3.30 eV olarak bulunmuştur. Yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılabilirliğini araştırmak için UVA/görünür bölge aydınlatması altında fotokatalitik oksidasyonla sulardaki (Metilen Mavisi, Rodamin B ve Metil Turuncusu) boyar madde giderim etkinliği, kinetiği ve mekanizma çalışmaları incelenerek beş döngü boyunca tekrar kullanım testlerine tabi tutulmuştur. MB, RhB ve MO gibi endüstriyel kirleticilerin sulu çözeltilerden fotokatalitik oksidasyonla giderilmesi için gerçekleştirilen fotokatalitik çalışmalarda, koordinasyon polimerleri 45-90 dakika gibi kısa sürelerde %95'e varan giderim verimliliğiyle yüksek fotokatalitik etkinlik sergilemişlerdir.

Özellikle Co(II) koordinasyon polimerleri, görünür ışık aydınlatmasında %95 (90 dk) oranında yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Tekrar kullanım testlerinde beş ardışık döngüde %82' ye varan yüksek performansını koruyarak sürdürülebilirlik ve yeniden kullanılabilirlik açısından umut vaat etmiştir. Fotokatalitik mekanizmayı açıklamaya yönelik yapılan radikal süpürücü deneylerde, h⁺ ve O₂^{-•} reaktif türler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koordinasyon Polimeri, Halkalı Fosfazen, Fotokataliz, Organik Boya Giderimi.

ABSTRACT

In the first step of the thesis study, the synthesis of four tetra- and octacarboxylic acid group-containing phosphazene-based ligands H₄L1 (4), H₄L2 (6), H₈L1 (8), H₈L2 (10), containing monosubstituted 2,2'-Biphenol and 2,2'-Naphthol groups, was carried out. In the synthesis of the ligands, the starting materials 1 and 2 were first used to synthesize the ester intermediates H₄L1-E (3), H₄L2-E (5), H₈L1-E (7), H₈L2-E (9). The structural characterizations of the ligands were carried out using NMR spectroscopy (³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR), mass analysis, FTIR, and TGA. Later, under solvothermal reaction conditions, carboxylic acid ligands (4 and 8) were complexed with N-donor ligands (terpyridine (terp.), phenanthroline (phen.), 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy.)). Ligands 4 and 8, upon reaction with three metal salts (Co(II), Zn(II), Cd(II)) and organoimin ligands (terp., phen., 2,2'-bpy.), led to the formation of five new coordination polymers (Complex 1-5), which were structurally characterized using single crystal/powder XRD (SCXRD), SEM-EDX, FTIR, UV-DRS, and TGA. The optical band gaps of the coordination polymers (Complex 1-5) were found to be 3.37, 1.70, 1.45, 2.44, and 3.30 eV, respectively. To investigate the usability of semiconductor photocatalysts, the dye removal efficiency, kinetics, and mechanism studies of Methylene Blue, Methyl Orange and Rhodamine B in water under UVA/visible light illumination through photocatalytic oxidation were examined, and the reusability test was conducted over 5 cycles. In photocatalytic studies conducted to remove industrial pollutants such as MB, RhB, and MO from aqueous solutions through photocatalytic oxidation, coordination polymers have demonstrated superior performance with removal efficiencies of up to 95% in short durations of 45-90 minutes.

Especially Co(II) coordination polymers exhibited high photocatalytic activity of 95% (90 min) under visible light illumination. In reuse tests, it maintained high performance of up to 82% over five consecutive cycles, highlighting their potential for sustainable and reusable photocatalytic applications. In radical scavenging experiments aimed at explaining the photocatalytic mechanism, it was determined that h⁺ and O₂^{•-} are reactive species.

Keywords: Coordination Polymer, Cyclic Phosphazene, Photocatalysis, Organic Dye Removal.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca tüm belirsizlikleri ortadan kaldırarak bana güvenen, projesine ve araştırma grubuna dahil eden, bilgi ve tecrübelerini esirgemeksizin paylaşan, her zaman yardımsever ve yol gösterici tavrıyla destek olan danışmanım Prof. Dr. Yunus ZORLU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, akademik yolculuğum boyunca bilgi ve birikimiyle katkıda bulunan, desteğini her zaman hissettiren ikinci danışmanım Dr. Elif ÖZCAN' a da teşekkür ederim.

Tez jürimde yer alarak değerli katkı ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocalarım Prof. Dr. Devrim ATILLA ve Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Proje sürecine olan katkı ve desteklerinden dolayı Sayın Hocalarım Prof. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ ve Doç. Dr. Derya DAVARCI' ya teşekkür ederim.

Ayrıca NanoFramesLab üyelerine (Dr. Aysun BULUT, Fahriye SEVEN, Afranur PENDAR, Rabia EMİR) çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, fedakâr ve destekleyici tavrıyla bana güç veren Dr. Elif BULAT' a ve Öğr. Gör. Dr. Neşe TAŞCI' ye gönülden teşekkür ederim. GTÜ' nün bana kazandırdığı dostlarım Arş. Gör. Zehra COŞKUN ve Esmâ MUTLU' ya teşekkür ederim.

Bu süreçte ihmal ettiğim dostlarım Esra BAYRAK, Elif DURAN, Gamze DÜZ ve Merve GÖKDEMİR' e zor zamanlarımda yanımda olup beni neşelendirdikleri, her zaman enerjimi yükselttikleri ve manevi destekleri için teşekkür ederim.

İçinde bulunduğum bu yaşa kadar, benim için elinden gelenin en iyisini yapmaya çalışmış, bana her zaman destek olmuş ve sürekli inanıp bunu dile getirmiş olan anneme, babama, kardeşime, dedeme, canımdan çok sevdiğim biricik teyzelerime, dayılarıma, kuzenlerime ve yengelerime varlıklarından dolayı teşekkür ederim. Son olarak beni yetiştiren, her zaman özlemle ve güzelliklerle hatırlayacağım canım anneannem Yaşar ALTUN' a teşekkür ederim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 122Z456 numaralı 1001 araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KOORDİNASYON POLİMERLERİ	3
2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentez Yöntemleri	9
2.1.1. Geleneksel Sentez Yöntemleri	10
2.1.2. Alternatif Sentez Yöntemleri	11
2.2. Koordinasyon Polimerlerinin Uygulama Alanları	12
3. HALKALI FOSFAZENLER	15
3.1. Koordinasyon Polimerlerinde Ligand Olarak Karboksilat Grupları İçeren Halkalı Fosfazenlerin Kullanımı	19
4. FOTOKATALİZ DESTEKLİ SU ARITMA YÖNTEMLERİ	40
4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	41
4.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	42
4.3. Yarı İletken Fotokatalizörlerin Temel Prensipleri	44
5. TEZİN AMACI ve KAPSAMI	46
6. MATERYAL ve YÖNTEM	48
6.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasalların Özellikleri	48
6.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	49
6.3. Optik Bant Aralıklarının Belirlenmesi	49
6.4. Fotokataliz Deney Çalışma Düzenegi	50
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	53
7.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu	53
7.2. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Katı Hal Karakterizasyonu	76
7.3. Koordinasyon Polimerlerinin Boyar Madde Fotokataliz Giderim Çalışmaları ve Mekanizmalarının İncelenmesi	84
8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	111
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR	112
EKLER	113

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
µL	: Mikrolitre
¹³ C	: Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
1D	: Bir Boyutlu Yapı
2D	: İki Boyutlu Yapı
³¹ P	: Fosfor Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
3D	: Üç Boyutlu Yapı
Å	: Angstrom
CB	: İletim Bandı
e ⁻	: Serbest Elektron
E _g	: Bant Aralığı
eV	: Elektronvolt
h ⁺	: Delik Çifti
Hz	: Hertz
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
OH [•]	: Hidroksil Radikali
VB	: Değerlik Bandı
δ	: Kimyasal Kayma
λ _{max}	: Maksimum Absorpsiyon Dalgaboyu
4,4'-bpy.	: 4,4'-bipiridin
AR-17	: Asit Kırmızısı-17
BQ	: 1,4-Benzokinon
CDCl ₃	: Dötero Dimetil Sülfoksit
CdS	: Kadmiyum Sülfid
CH ₄	: Metan
CHCl ₃	: Kloroform
cm	: Santimetre
CO ₂	: Karbondioksit
d ₆ -DMSO	: Dötero Dimetil Sülfoksit
DCM	: Diklorometan
DFT	: Yoğunluk Fonskiyonel Teorisi
DHBD	: 3,4-dihidro-2H-1,2,4-benzotiadizin-1,1-dioksit
DHQ	: 2,3-dihidrokuinazolin-4(1H)-on
DNP	: 2,4-dinitrofenol
EDTA	: Etilendiamintetraasetik Asit
EtOH	: Etil Alkol
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GTU	: Gebze Teknik Üniversitesi
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
HCl	: Hidroklorik Asit
IAST	: İdeal Adsorbe Edilmiş Çözelti Teorisi
IPA	: İzo Propil Alkol
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
K-M	: Kubelka-Munk Eşitliği

La	: Lantanit
LMCT	: Liganddan Metale Yük Transferi
M ⁺	: Moleküler İyon
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
MB	: Metilen Mavisi
MeOH	: Metil Alkol
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MLCT	: Metalden Liganda Yük Transferi
mmol	: Milimol
MO	: Metil Turuncusu
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
ONP	: o-Nitrofenol
phen.	: 1,10-Fenantrolin
PXRD	: Toz X-Işınları Difraksiyonu
Q _{st}	: Adsorpsiyon Isısı
RhB	: Rodamin B
ROS	: Reaktif Oksijen Türleri
SA	: Salisilik Aldehit
SBU	: İkincil Yapı Birimi
SCXRD	: Tek Kristal X-Işınları Difraksiyonu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
terp.	: Terpiridin
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TNP	: 2,4,6-Trinitrofenol
UV	: Ultraviyole
VOCs	: Uçucu Organik Bileşikler
X-Ray	: X-Işını
Zn(OH) ₂	: Çinko Hidroksit
ZnO	: Çinko Oksit
ZnS	: Çinko Sülfür

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Koordinasyon polimerlerinin kronolojik olarak gelişimi.	5
Şekil 2.2 : Koordinasyon polimerlerinin oluşumunu içeren genel gösterim.	5
Şekil 2.3 : 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerine ait motif yapıları ve topolojileri.	7
Şekil 2.4 : Koordinasyon polimerlerinin oluşumunda yaygın olarak kullanılan ligandlar.	8
Şekil 2.5 : Koordinasyon polimerlerinin sentez yöntemleri.	9
Şekil 2.6 : Yaygın olarak kullanılan koordinasyon polimerlerinin sentez yöntemlerini gösteren şema.	12
Şekil 2.7 : Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve uygulama alanları.	13
Şekil 3.1 : Halkalı yapıdaki trimer, halkalı yapıdaki tetramer, polimer ve heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin moleküler yapısı.	16
Şekil 3.2 : Benzen halkası ve halkalı fosfazen bileşiğinin karşılaştırması.	17
Şekil 3.3 : Geminal ve non-geminal bağlanma yolları.	18
Şekil 3.4 : Halkalı fosfazenlerin metal atomu ile olası bağlanma modları.	19
Şekil 3.5 : Literatürde çeşitli karboksilat bazlı halkalı fosfazen ligandları.	20
Şekil 3.6 : (a) H ₆ L1 ligandının sentez yöntemi. (b) 1' in 3D kristal yapısı. (c) 2' nin 3D kristal yapısı. (d) Ligand, 1 ve 2' nin oda sıcaklığında alınan katı hal spektrumları.	22
Şekil 3.7 : (a) Hekzakarboksilat ligandının yapısı. (b) Kompleks 1' in yapısı. (c) 1, Zn-MOF@Li ve Zn-MOF@Eu'nun lüminesans spektrumları. (d) Zn-MOF' un ve diğer katyon değiştirilmiş MOF' ların modifiye edilmiş lüminesans spektrumlarını gösteren lüminesans özellikleri.	24
Şekil 3.8 : (a) Organik bağlayıcının koordinasyon çevresi. (b) ZJNU-60a' nın adsorpsiyon izotermi. (c) ZJNU-60a' nın adsorpsiyon ısısı.	25
Şekil 3.9 : (a) H ₆ L1' in yapısı ve üç toprak alkali metal iyon bazlı koordinasyon polimerinin sentez yolu. (b) Komplekslerin 3D görünümü. (c) Komplekslerin TGA eğrileri. (d) H ₆ L1 ve komplekslerin katı-durum emisyon spektrumları.	27
Şekil 3.10 : (a) H ₁₂ L' nin yapısı. (b) Kompleksin yapısı. (c) Ligand ve kompleksin katı hal uyarılma ve emisyon spektrumları. (d) Farklı metal iyonlarına karşı kompleksin lüminesans spektrumu.	28
Şekil 3.11 : (a) ZJNU-62 yapısının görünümü. (b) ZJNU-62a' nın N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. (c) İzosterik adsorpsiyon ısısı.	30

Şekil 3.12	: (a) 1-3 koordinasyon modları. (b) 1-3' ün katı hal floresans spektrumları. (c) 1-3' ün bant yapısı ve kısmi DOS değerleri.	32
Şekil 3.13	: (a) Tb-L1'in kristal yapısı. (b) Tb-L1 ve Eu-L1' in floresans spektrumları. (c) CH ₃ CN' deki Tb _{97.11} Eu _{2.89} -L1' in optik, floresans ve CIE renk koordinatlarının gösterimi. (d) Tb _{97.11} Eu _{2.89} -L1 için optik görüntüler.	33
Şekil 3.14	: (a) GTU-1 ve GTU-2' nin 3D koordinasyon çevresi. (b) GTU-1 ve GTU-2' nin katalitik giderim verimlilikleri. (c) GTU-1 ve GTU-2' nin RhB' deki katalitik ve fotokatalitik bozunma grafiği ile karşılaştırılması.	35
Şekil 3.15	: (a) SRMIST-1' in kristal yapısı. (b) SRMIST-1' in 3D yapısı. (c) SRMIST-1 için önerilen mekanizma. (d) SRMIST-1' in geri dönüşüm deneyleri, PXRD ve SEM görüntüsü.	36
Şekil 3.16	: (a) Tüm PCP' lerin yapısı. (b) PCP' lerin fotokatalitik bozunma grafiği. (c) PCP' lerin tekrar kullanılabilirliğinin gösterimi. (d) PCP' lere ait fotokatalitik bozunma mekanizması.	38
Şekil 4.1	: İleri Oksidasyon Prosesleri diyagramı.	41
Şekil 4.2	: Yarı iletken fotokatalizörlerin sınıflandırılması.	43
Şekil 4.3	: MOF-esaslı yarı iletkenlerin çeşitli bant yapıları.	44
Şekil 4.4	: Fotokataliz çalışma mekanizması.	45
Şekil 6.1	: Boyar maddelerin kimyasal yapıları: (a) MB, (b) RhB, (c) MO.	50
Şekil 6.2	: UVA bölgesindeki fotokataliz çalışmalar için kullanılan çalışma düzeneği.	52
Şekil 6.3	: Görünür ışık aydınlatması için kullanılan fotokataliz çalışma düzeneği.	52
Şekil 7.1	: i). K ₂ CO ₃ , aseton, oda sıcaklığı; ii). K ₂ CO ₃ , aseton, geri soğutucu altında kaynatma; iii). NaOH, MeOH, 80 °C/ 0.1 M HCl/ pH-2-3.	53
Şekil 7.2	: 1 bileşiğinin kütle spektrumu.	54
Şekil 7.3	: 1 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	55
Şekil 7.4	: 2 bileşiğinin kütle spektrumu.	56
Şekil 7.5	: 2 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	57
Şekil 7.6	: 3 bileşiğinin kütle spektrumu.	58
Şekil 7.7	: 3 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	59
Şekil 7.8	: 4 bileşiğinin kütle spektrumu.	60
Şekil 7.9	: 4 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	61
Şekil 7.10	: 5 bileşiğinin kütle spektrumu.	62
Şekil 7.11	: 5 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	63
Şekil 7.12	: 6 bileşiğinin kütle spektrumu.	64
Şekil 7.13	: 6 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	65
Şekil 7.14	: 7 bileşiğinin kütle spektrumu.	66
Şekil 7.15	: 7 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	67
Şekil 7.16	: 8 bileşiğinin kütle spektrumu.	68
Şekil 7.17	: 8 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	69
Şekil 7.18	: 9 bileşiğinin kütle spektrumu.	70
Şekil 7.19	: 9 bileşiğinin ¹ H NMR, ³¹ P NMR, ¹³ C NMR spektrumu.	71

Şekil 7.20	: 10 bileşiğinin kütle spektrumu.	72
Şekil 7.21	: 10 bileşiğinin ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR spektrumu.	73
Şekil 7.22	: Ligandlara ait (4, 6, 8,10) FTIR spektrumu.	74
Şekil 7.23	: Ligandlara ait (4, 6, 8, 10) TGA eğrileri.	75
Şekil 7.24	: Kompleks 1 tek kristal yapısı.	76
Şekil 7.25	: Kompleks 2 tek kristal yapısı.	77
Şekil 7.26	: Kompleks 3 tek kristal yapısı.	78
Şekil 7.27	: Kompleks 4 tek kristal yapısı.	79
Şekil 7.28	: Kompleks 5 tek kristal yapısı.	80
Şekil 7.29	: Koordinasyon polimerlerine ait FTIR spektrumu.	82
Şekil 7.30	: Koordinasyon polimerlerine ait TGA spektrumu. (a) Tüm koordinasyon polimerleri (b) Kompleks 1 , (c) Kompleks 2 , (d) Kompleks 3 , (e) Kompleks 4 , (f) Kompleks 5 .	83
Şekil 7.31	: Koordinasyon polimerlerine ait optik bant aralıklarının gösterimi.	84
Şekil 7.32	: (a) Kompleks 1 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 1 varlığında UVA ışıması altında boyaların foto gideriminde için kinetik incelenmesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 1 'in yeniden kullanımı.	85
Şekil 7.33	: (a) Kompleks 1 ' e ait PXRD grafiği. (b-c) Kompleks 1 SEM görüntüleri: (b) UVA ışıması öncesi Kompleks 1 (c) UVA ışıması sonrası Kompleks 1 /MB boyası.	86
Şekil 7.34	: (a) Kompleks 2 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 2 ' nin görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 2 ' nin yeniden kullanımı.	87
Şekil 7.35	: (a) Kompleks 2 ' ye ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 2 ' ye ait SEM görüntüleri: (b) Kompleks 2 ' nin görünür ışık altında ışıma öncesi (c) Görünür ışık altında ışıma sonrası Kompleks 2 /MB boyası (d) Kompleks 2 /RhB (e) Kompleks 2 /MO.	87
Şekil 7.36	: (a) Kompleks 3 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 3 ' ün görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 3 ' ün yeniden kullanımı.	88
Şekil 7.37	: (a) Kompleks 3 ' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 3 ' e ait SEM görüntüleri: (b) Kompleks 3 ' ün görünür ışık altında ışıma öncesi (c) Görünür ışık altında ışıma sonrası Kompleks 3 /MB boyası (d) Kompleks 3 /RhB (e) Kompleks 3 /MO.	89
Şekil 7.38	: (a) Kompleks 4 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 4 ' ün görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 4 ' ün yeniden kullanımı.	89

Şekil 7.39	: (a) Kompleks 4' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 4' e ait SEM görüntüleri: (b) Kompleks 4' ün görünür ışık altında ışıma öncesi (c) Görünür ışık altında ışıma sonrası Kompleks 4/MB boyası (d) Kompleks 4/RhB (e) Kompleks 4/MO .	90
Şekil 7.40	: (a) Kompleks 5 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 5' e ait varlığında UVA ışıması altında kinetik incelenmesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 5' in yeniden kullanımı.	91
Şekil 7.41	: (a) Kompleks 5' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 5 SEM görüntüleri: (b) UVA ışıması öncesi (c) UVA ışıması sonrası Kompleks 5/MB boyası (d) Kompleks 5/RhB (e) Kompleks 5/MO .	92
Şekil 7.42	: Komplekslerin (a) MB, (b) RhB ve (c) MO' ın radikal süpürücüler varlığında fotokatalitik bozunması.	95
Şekil 7.43	: MB' nin bozunma mekanizmasına, serbest radikal süpürücülerin eklenmesiyle oluşan değişimi gösteren şematik diyagram.	96

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 : Halkalı fosfazenle fonksiyonlandırılmış koordinasyon polimerleri.	21
Tablo 6.1 : Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.	48
Tablo 6.2 : Tez kapsamında kullanılan cihazlar.	49
Tablo 7.1 : Ligandların (4, 6, 8,10) FT-IR değerleri.	74
Tablo 7.2 : Ligandların (4, 6, 8, 10) TGA değerleri.	75
Tablo 7.3 : Komplekslere ait (Kompleks 1, Kompleks 2, Kompleks 3, Kompleks 4, Kompleks 5) FTIR değerleri.	81
Tablo 7.4 : Koordinasyon polimerlerine ait TGA değerleri.	83
Tablo 7.5 : Komplekslerin MB, RhB, MO boyar maddelerinin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri k (dakika^{-1}) ve korelasyon verileri (R^2).	92
Tablo 7.6 : Komplekslere ait fotokatalitik giderim performansları.	93
Tablo 8.1 : Tez kapsamında sentezlenen bileşikler ve kompleksler.	99

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı ve sanayileşmenin hız kazanmasıyla birlikte ortaya çıkan atık sular, çevresel sistemler üzerinde ciddi baskı oluşturmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerde kullanılan ve doğada zor bozunan organik kirleticiler; özellikle boyar maddeler, pestisitler, deterjanlar ve kişisel bakım ürünleri su kaynaklarının kalitesini düşürerek ekolojik dengeyi tehdit etmektedir. Yıllık boya üretiminin büyük bir kısmı atık suya karışmakta; bu durum, toksik, mutajenik ve karsinojenik etkileri nedeniyle sucul yaşam üzerinde olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Bu bağlamda, biyolojik olarak dirençli kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik, çevre dostu ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi kritik öneme sahiptir [1].

Geleneksel atık su arıtım teknikleri arasında sayılan adsorpsiyon, çöktürme, membran filtrasyonu ve kimyasal oksidasyon gibi yöntemler organik kirleticilerin tam olarak giderilmesinde yetersiz kalabilmektedir. Bu durum, dirençli bileşiklerin su ortamlarında kalıcı hale gelmesine neden olmaktadır. Bu sorunu aşmak amacıyla geliştirilen ileri oksidasyon prosesleri (İOP'ler), kararlı organik kirleticileri zararsız son ürünlere (CO_2 ve H_2O) dönüştürmeyi hedeflemektedir. Bu süreçler içinde fotokatalitik yöntemler, çevre teknolojileri açısından dikkat çeken sürdürülebilir çözümler arasında yer almaktadır. Işıkla aktive edilen yarı iletkenler aracılığıyla oluşan reaktif oksijen türleri (ROS), kirleticilerin yapısal bozunmasını sağlar. Ancak yaygın kullanılan yarı iletken fotokatalizörlerin (örneğin TiO_2 , ZnO) UV ışığına bağımlılığı, düşük kuantum verimi ve fotokorozyon gibi sorunlar, bu sistemlerin verimliliğini sınırlamaktadır [2].

Son yıllarda fotokataliz alanında artan ihtiyaçlara çözüm sunmak amacıyla, koordinasyon polimerleri dikkat çekici materyaller olarak öne çıkmaktadır [3]. Koordinasyon polimerleri, metal iyonları ve organik bağlayıcıların koordinasyonu ile oluşan, çok yönlü hibrit malzeme sınıfıdır [4]. Yüksek özgül yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı, kimyasal olarak işlevselleştirilebilme kabiliyeti ve ışık soğurma özellikleri, koordinasyon polimerlerini fotokatalitik uygulamalarda güçlü adaylar haline getirmektedir. Ayrıca, metal merkezli aktif bölgeleri ve yapısal esneklikleri

sayesinde, koordinasyon polimeri tabanlı malzemeler yeni nesil verimli yarı iletken sistemler olarak değerlendirilmektedir [5].

Tez çalışması kapsamında öncelikle trimere monospiro olarak bifenoksi ve binaftoksi grupları bağlanmıştır. Monospiro halkalı fosfazen bileşikleri sırasıyla 4-hidroksi-benzoat ve 3,5-dimetil-hidroksi-izoftalat ile reaksiyonu sonucunda ester türevleri (3, 5, 7, 9) elde edilmiştir. Ara ürünler ester hidroliz yöntemiyle nihai fosfazen ligandına (4, 6, 8, 10) dönüştürülmüştür. Ligandlar Zn(II), Co(II) ve Cd(II) metalleriyle etkileştirilerek 1-5 numaralı koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen kompleks yapılar, yüksek fotokatalitik etkinlikleri sayesinde, özellikle sulu ortamda bulunan organik boya moleküllerinin giderilmesinde önemli bir potansiyele sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Bu bulgular, komplekslerin çevresel fotokimyasal arıtım uygulamaları için potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır. Bu çalışma, koordinasyon polimer temelli yarı iletken fotokatalizörlerin çevresel uygulamalardaki potansiyelini ortaya koyarak, su kirliliğiyle mücadelede yeni yaklaşımlar geliştirilmesine katkı sunmaktadır.

2. KOORDİNASYON POLİMERLERİ

1893 yılında Alfred Werner, metal merkezler etrafında ligandların uzaysal düzenlenmesine dair öncü çalışmalarını yayımlamış ve bu sayede koordinasyon kimyasının temel taşlarını atmıştır. Werner öncesi dönemde kompleksler sadece bileşimleriyle tanımlanırken, yapısal modeller oldukça yetersizdi. Werner'in yapısal teorisi, sadece kimyasal tepkimelerin anlaşılması açısından değil, aynı zamanda yeni malzeme tasarımları için de temel bir çerçeve sunmuştur. Bu yaklaşımın etkisiyle koordinasyon bileşikleri alanında hem moleküler hem de uzatılmış yapıların sentezi ve yapısal karakterizasyonunda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [6].

Koordinasyon kimyası zamanla organik ligandların da metal merkezlere bağlandığı yapıları kapsayacak şekilde genişlemiş; bu durum organometalik kimya ve geçiş metali katalizinin gelişimini desteklemiştir. Özellikle ferrosen yapısının aydınlatılması, metal-karbon bağlarının doğasını anlamada ve geçiş metallerinin organik dönüşümlerde kullanımında dönüm noktası olmuştur. Paralel olarak, biyoinorganik kimyada metal iyonlarının enzim aktif merkezlerindeki rolleri anlaşılmış ve bu yapıların sentetik benzerleri geliştirilmiştir [7], [8].

Zamanla, koordinasyon bağlarının yalnızca nötr ligandlarla değil, yüklü ligandlarla da kurulabileceği görülmüş; organik karboksilatlar gibi yüklü ligandlar, polinükleer metal kümeleri oluşturarak daha kararlı uzatılmış yapılar elde edilmesini sağlamıştır [9]. Bu bağlamda ikincil yapı birimleri kavramı ortaya çıkmış ve gözenekli koordinasyon polimeri olarak isimlendirilen MOF kimyasının temel yapı taşları olarak tanımlanmıştır. Bu yapılar, yönlendirilmiş bağlanma ve belirli geometri prensiplerine göre tasarlanarak, gözenek boyutu ve topolojisi kontrol edilebilen kristalin çerçeveler oluşturulmasına olanak sağlamıştır.

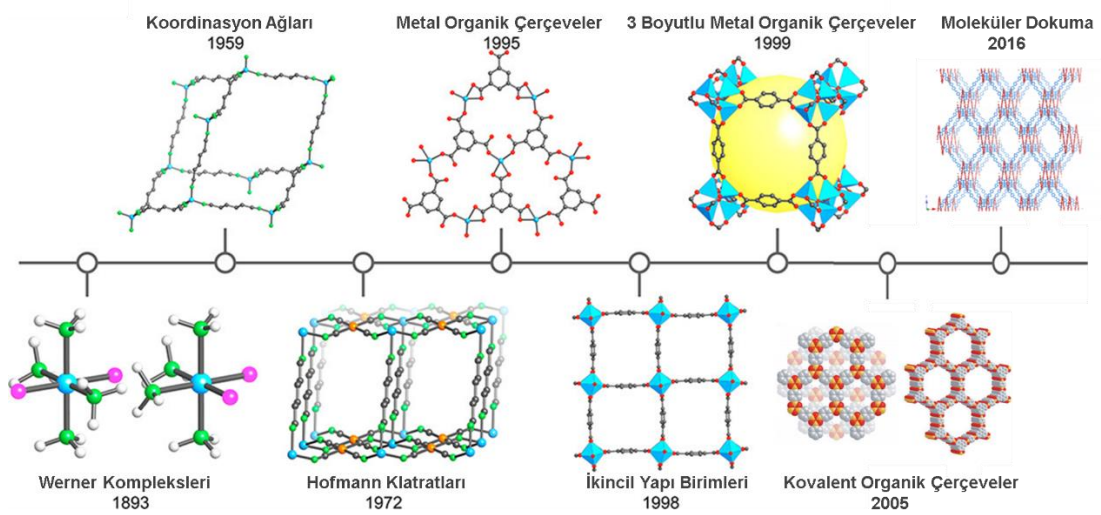
Tarihsel olarak bakıldığında, Prusya mavisi ve Hofmann klatratları gibi erken dönem uzatılmış yapılar, koordinasyon kimyasının temelini oluştursa da bu tür yapıların kalıcı gözenekliliği ve yapısal bütünlüğü sınırlıydı. Bunun temel nedenleri; metal-ligand bağlarının zayıf olması ve tekil metal merkezlerin geometrik esnekliğidir. Bu sınırlamaları aşmak adına karboksilat bazlı şelatlayıcı ligandlar ve polinükleer kümeler tercih edilmiştir. Bu stratejinin ilk örneklerinden biri olan $\text{Co}(\text{BTC})(\text{Py})_2$ yapısı,

organik karboksilat ligandlar ile inşa edilmiş ve yapıdan piridin ligandlarının uzaklaştırılmasına rağmen kararlılığını koruyabilmiştir [10].

Bu gelişmeleri takiben $Zn_2(BDC)_2(H_2O)_2$ (MOF-2) ve $Zn_4O(BDC)_3$ (MOF-5) gibi ilk MOF yapıları sentezlenmiş, geniş yüzey alanları ve kalıcı gözeneklilikleri ile dikkat çekmiştir. Bu gelişmelerin temelinde, Werner'in koordinatif bağlanma anlayışına dayanan "retiküler sentez" yaklaşımı yatmaktadır. Bu yöntem, moleküler yapı birimlerinin geometrik ve yönsel bağlanma özelliklerine göre tasarlanmış, yüksek derecede düzenli ve fonksiyonel kristal yapılar oluşturmayı mümkün kılmıştır [11].

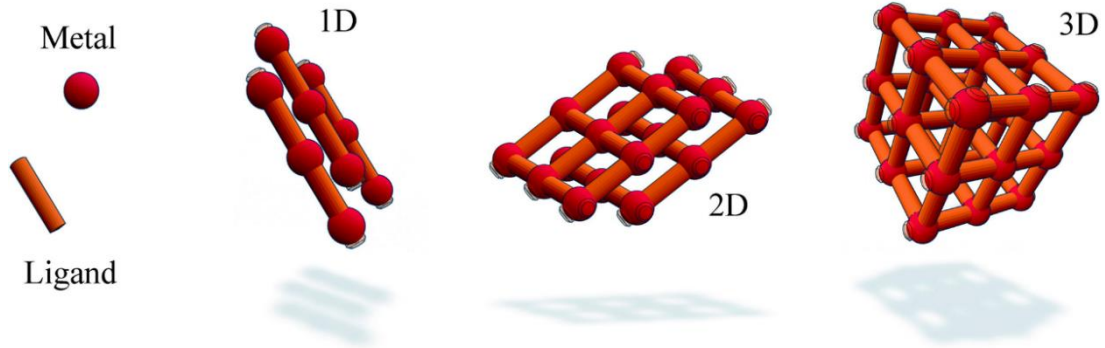
Retiküler kimya, kovalent bağlarla birleştirilen moleküler yapı taşları aracılığıyla kristalin ve gözenekli malzemelerin tasarlanmasını mümkün kılar. Bu yaklaşımın en güncel örneklerinden biri olan COF'lar, yapısal dayanıklılık ve yönlendirilmiş mimari sunarak çeşitli uygulama alanlarında dikkat çekmektedir. Ancak kristallenme zorluğu, uygun bağ türlerinin seçimiyle aşılmış ve böylece düzenli COF yapılarının sentezi mümkün hale gelmiştir [12].

Moleküler dokuma, organik yapı taşlarının kristal bir düzende birbirinin altından ve üstünden geçerek düğümsüz, iç içe geçmiş bir ağ yapısı oluşturması olarak tanımlanmıştır. Geleneksel katmanlı COF'lardan farklı olarak, bu dokuma benzeri mimari, yapının mekanik dayanıklılığını ve termal kararlılığını artırmıştır. Bu yenilikçi yaklaşım, moleküler ölçekte örülmüş kristalin COF yapılarının sentezlenebileceğini ilk kez göstermiştir [13]. **Şekil 2.1**, koordinasyon kimyasının tarihsel gelişimini, gözenekli ve kristalin koordinasyon polimerlerinin ortaya çıkışına kadar uzanan süreci kronolojik olarak ortaya koymaktadır [14].



Şekil 2.1: Koordinasyon polimerlerinin kronolojik olarak gelişimi [14].

Koordinasyon polimerleri, metal iyonları veya metal kümelerinin, organik ligandlarla güçlü koordinatif etkileşimler kurması sonucu oluşan kristal yapıları malzemelerdir. Bu yapılar, inorganik ve organik bileşenlerin avantajlarını bir araya getirerek tek boyutlu zincirlerden, iki boyutlu tabakalara ve üç boyutlu gözenekli çerçeve sistemlerine kadar farklı mimarilerde tasarlanabilir (**Şekil 2.2**). Yapılarda kullanılan köprü ligandların taşıdığı çeşitli fonksiyonel gruplar, elde edilen koordinasyon polimerlerinin yapısal çeşitliliğini ve fizikokimyasal özelliklerini doğrudan etkiler [15]. Kristal yapıya sahip bu sistemlerin atomik düzeyde yapı analizleri ve boyutsal özellikleri, genellikle SCXRD tekniği ile detaylı bir şekilde belirlenmektedir [16].

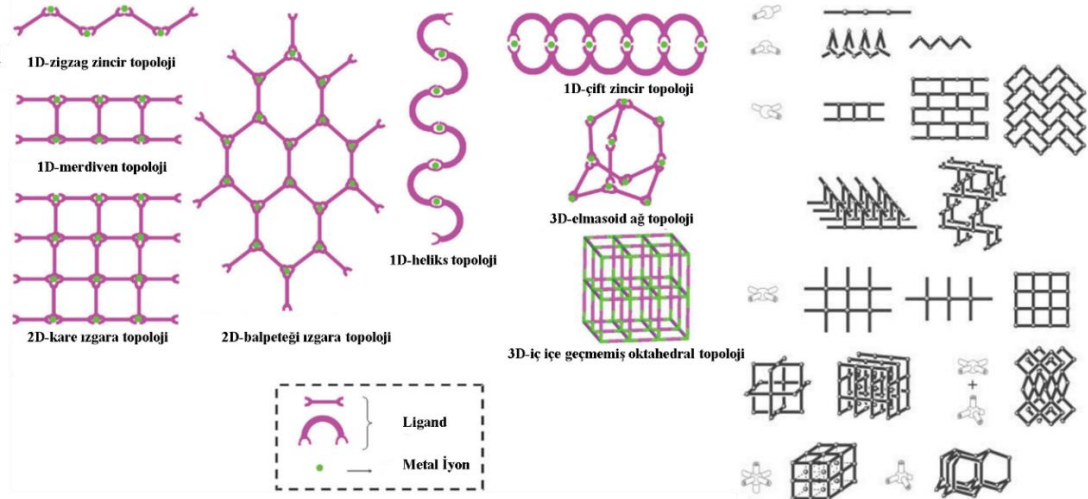


Şekil 2.2: Koordinasyon polimerlerinin oluşumunu içeren genel gösterim [15].

Koordinasyon Polimerlerinin Sınıflandırılması: Koordinasyon polimerlerinin sentezinde iki temel ilke ön plana çıkmaktadır. Bunlardan ilki, bağ oluşumunun geri

dönüşümlü olmasıdır. Bu özellik, oluşan yapının düzenli ve hatasız biçimde inşa edilmesine olanak tanır; çünkü yanlış gerçekleşen bir bağlanma durumunda sistem, bu hatayı telafi ederek daha kararlı ve simetrik bir yapıya yönelir. İkinci temel ilke ise köprüleyici ligandların kullanımını esas alır. Metal merkezlerine birden fazla noktadan bağlanabilen şelatlayıcı ve köprüleyici ligandlar, sağlam ve rijit iskelet yapılarının oluşmasına katkı sağlar. Koordinasyon polimerleri 1D, 2D veya 3D periyodik yapılardan oluşan ve kuvvetli metal/ligand bağı içeren yapılardır. Hidrojen bağından daha güçlü olduğu bilinen bu etkileşimler diğer tüm zayıf etkileşimlerden (π - π etkileşimleri gibi) daha fazla etkileşime sahiptir. Koordinasyon polimerleri iki alt sınıfa ayrılmıştır: 2D, 3D veya çapraz bağı 1D koordinasyon polimerlerinin hidrojen bağları veya π - π istifleme gibi zayıf etkileşimlerle desteklendiği üç boyutlu kristal malzemeler halinde istiflenen metal organik komplekslerdir (MOC' ler). Güçlü metal-ligand etkileşimi içeren kristal ve potansiyel boşluklara sahip koordinasyon ağları olan MOF' lar, koordinasyon polimerlerinin özel bir grubudur [17], [18]. Koordinasyon polimerlerinin oluşumunu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; koordinasyon bölgesindeki bağın yapısı, çevresi ve geometrisi, metal iyonlarının türü ve özellikleri, bağlanma bölgelerini oluşturulan ligandların yapısı ve esnekliği ve pH, sıcaklık, çözücü ve reaksiyon koşulları gibi sentez şartlarının belirlenmesi olarak sınıflandırılmaktadır [19].

Koordinasyon polimerlerinin inşasında metal iyonlarının özellikleri ve organik ligandın yapısı kombinasyonları çeşitlendirerek spesifik yapısal motifler ve topolojiler meydana getirmektedir. **Şekil 2.3'** te ligandların esnekliğine göre inşa edilen koordinasyon polimerlerinin farklı boyutlarda oluşan motifleri gösterilmektedir [20], [21].



Şekil 2.3: 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerine ait motif yapıları ve topolojileri [20], [21].

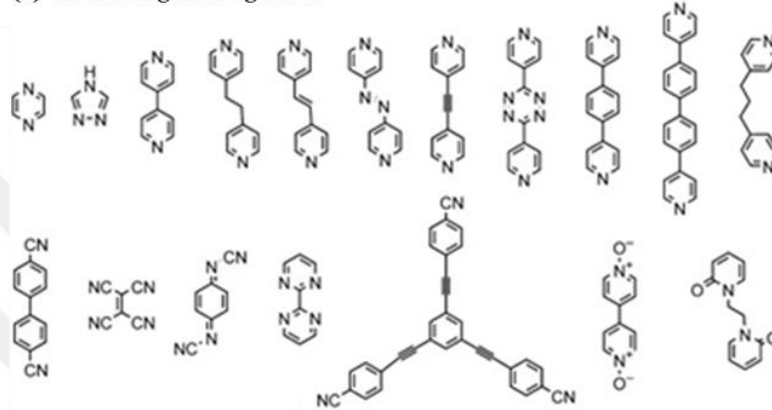
Koordinasyon Polimerlerinin Sentezinde Kullanılan Ligandlar: Koordinasyon polimerlerinin inşasında temel rol oynayan ligandlar, metal iyonları arasında köprü görevi üstlenerek yapıların üç boyutlu mimarisini belirler. Bu amaçla, iki veya daha fazla donör atoma (atom sayısına bağlı olarak di-, tri, tetratopik olarak adlandırılır) sahip olan ve yapısal yönlendirme yeteneği yüksek olan multitopik ligandlar tercih edilmektedir. Kullanılan metal katyonlarının ve ligandların çeşitliliği, ortaya çıkan koordinasyon polimerlerinin topolojik özelliklerini ve kristal yapılarını doğrudan etkiler. Yapının düzenli ve hedeflenen şekilde oluşabilmesi için, farklı donör grupları içeren ligandların geçiş metali iyonlarıyla koordinatif etkileşimler kurması gerekmektedir. Bağlayıcıların türü, koordinasyon sayılarına ve geometrilerine bağlı olarak bağlanma kuvvetlerini, yönelimi ve nihai yapıların stabilitesini belirler. Halojen anyonları (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), basit bağlayıcılar sınırlı koordinasyon noktalarına sahip olsalar da doğrusal zincirler oluşturabilirken, siyanür ve tiyosiyanat gibi köprüleyici anyonlar çok merkezli bağlanma yetenekleri sayesinde farklı kafes düzenlerinin oluşmasına imkân tanır. Bu tür anorganik bağlayıcılar, nötr organik ligandlarla birleştirildiğinde daha karmaşık ve fonksiyonel yapıların sentezlenmesi mümkün hale gelir. Koordinasyon polimerlerinin porozitesi, termal kararlılığı ve fonksiyonel özellikleri büyük ölçüde ligandların esnekliğine, geometriye ve donör atomların türüne bağlıdır. Karboksilat veya azot içeren çok dişli ligandlar bu bağlamda öne çıkmakta olup hem yapısal bütünlüğü hem de fonksiyonel performansı artırma potansiyeline sahiptir. Koordinasyon polimerlerinin tasarımında, metal iyonlarının oksidasyon

durumu ve koordinasyon geometrisi de büyük önem taşır; bu geometriler doğrusal yapıdan oktahedral düzene kadar geniş bir çeşitlilik sergileyebilir [21].

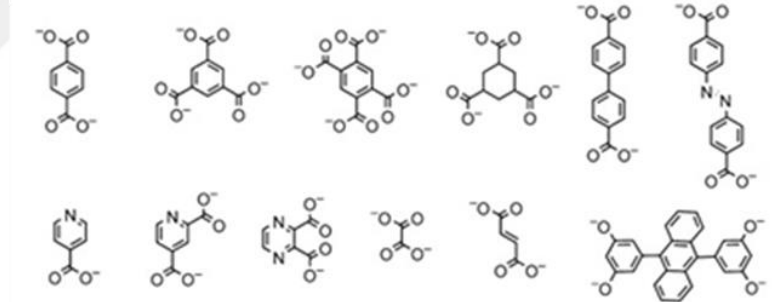
(a) İnorganik Ligandlar

Halojenler (F, Cl, I, Br) Siyanometalat $\{[M(CN)_x]^{n-}\}$
 CN^- , SCN^-

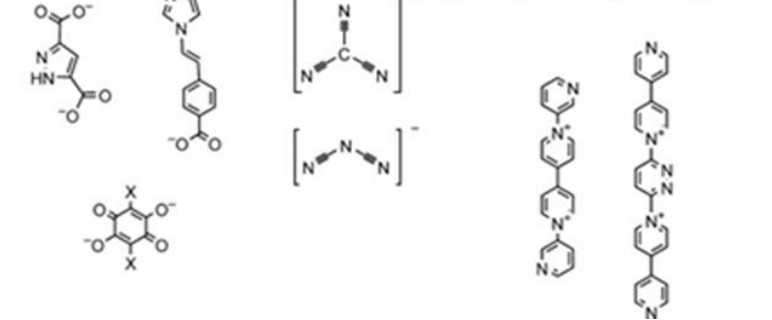
(b) Nötral Organik Ligandlar



(c) Anyonik Organik Ligandlar



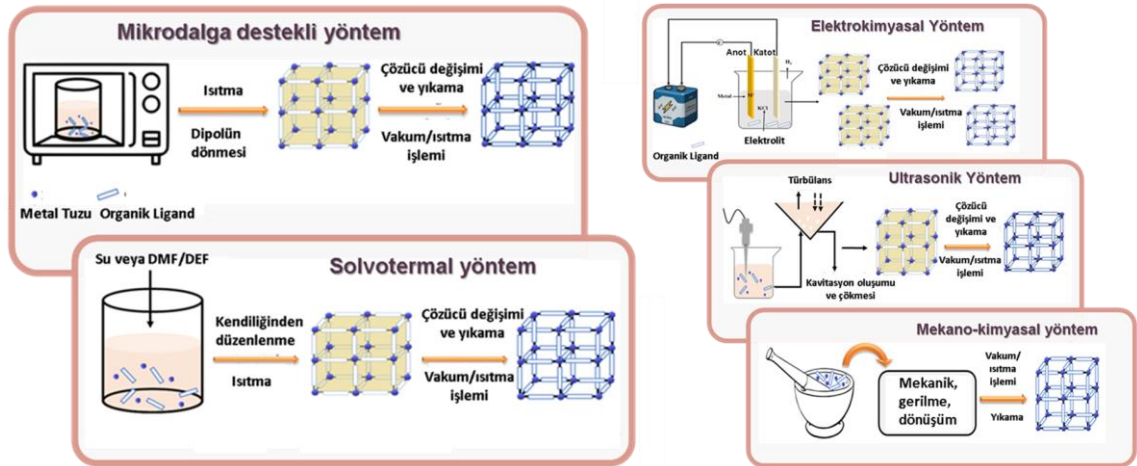
(d) Katyonik Organik Ligandlar



Şekil 2.4: Koordinasyon polimerlerinin oluşumunda yaygın olarak kullanılan ligandlar [21].

2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentez Yöntemleri

Koordinasyon polimerlerinin sentezi, kimyasal yapıların karmaşıklığı ve istenilen özelliklere göre dikkatli bir şekilde tasarlanması gereken çok adımlı bir süreçtir. Bu süreç, genellikle metal iyonlarının uygun bir ligand ile kontrollü bir şekilde birleştirilmesini içerir. Metal iyonları, koordinasyon polimerlerinin temel yapısını oluştururken, ligandlar genellikle organik ya da heteroatom içeren moleküllerden oluşur ve bu koordinasyon polimerlerine benzersiz özellikler kazandırır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde birçok yöntem bulunmaktadır. Sentez yöntemleri arasında en yaygın kullanılanlardan biri solvent buharlaştırma yöntemiyle sentezdir; bu yöntemde metal iyonları ve ligandlar çözeltide bir araya getirilerek kontrollü bir reaksiyon ortamı oluşturulur. Alternatif olarak, hidrotermal ve solvotermal yöntemler, daha yüksek sıcaklık ve basınç altında kristalin koordinasyon polimerlerinin elde edilmesine olanak tanır. Tüm bu yöntemler, koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesini ve istenilen fonksiyonel özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesini mümkün kılarak bu malzemelerin geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmasını sağlar (Şekil 2.5). Bununla birlikte bu sentez yöntemlerinin özellikleri sıcaklık, reaksiyon süresi, yapının boyutu ve kristal yapısı, pH gibi faktörlerin etkisi ile çeşitlendirilmiştir [22], [23].



Şekil 2.5: Koordinasyon polimerlerinin sentez yöntemleri [23].

2.1.1. Geleneksel Sentez Yöntemleri

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde uygulanan yöntemler, reaksiyon ortamı, enerji kaynağı ve kullanılan ekipmanlara bağlı olarak geleneksel ve alternatif yöntemler şeklinde iki ana gruba ayrılmaktadır. Geleneksel sentez yöntemleri, ısıtma olmadan elektrikli ısıtma kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara uygulanır [23].

Solvent Buharlaştırma Yöntemi: Doymuş bir çözeltinin buharlaştırılması veya soğutulmasıyla gerçekleştirilen yaygın olarak kullanılan kristal büyütme yöntemidir. Kristaller doymuş çözeltilerde büyür, çözünürlük sıcaklık arttıkça artar ve kristaller soğutma sırasında ortaya çıkabilir, bu da soğutma hızı ve son sıcaklığın iyi bir şekilde kontrol edilmesi yöntem koşulları arasında yer almaktadır. Diğer yöntemlere kıyasla uzun süren bir yöntem olması dezavantaj sağlamaktadır [24].

Difüzyon Yöntemi: En sık kullanılan yöntem, çözünmüş reaktif içeren iki ya da daha fazla çözeltinin kullanıldığı, sıvı-sıvı difüzyondur. Mikrokristalin ürün elde eden metal iyonları ve köprü ligandları içeren belirgin morfolojilere sahip kristallerin oluşmasını sağlar [24].

Solvo(Hidro)termal Yöntemler: Başlangıçta zeolitlerin sentezi için geliştirilen bu yöntem çeşitli koordinasyon polimerlerinin eldesi için en verimli yoldur. Solvo(Hidro)termal reaksiyonlar, yüksek sıcaklıkta (80-260 °C) ve kapalı bir sistemde (teflon kaplar ya da cam kaplar/vialler) kendi kendine oluşan basınçta organik ya da inorganik çözücü kullanılarak gerçekleştirilir. Yüksek saflığa, iyi dağılıma sahip olması, kristalizasyon sırasında reaktiflerin reaktivitesini iyileştirmesi ve kolayca kontrol edilmesi bu yöntemin avantajlarından sayılmaktadır. Sentez sırasında reaktiflerin bileşimi, sıcaklık ve basınç, konsantrasyon, reaksiyon süresi, pH, çözünürlük vb. gibi reaksiyonun bazı parametrelerini dikkate almak gerekir. Yöntemin dezavantajları ise uzun reaksiyon süresi, düşük yüzde verimi, yüksek sıcaklıklarda gereklilik ve toksik çözücülerin (örneğin DMF) kullanılmasıdır. Geleneksel sentez yöntemlerinde en yaygın kullanılan prosedürlerin yanı sıra ürotermal, iyonotermal, sürfaktan-termal, In situ spacer ve süperkritik CO₂ içinde sentez yöntemleri de bulunmaktadır [25].

2.1.2. Alternatif Sentez Yöntemleri

Elektrokimyasal, sonokimyasal, mikrodalga ve mekanokimyasal yöntemler çevre dostu, kristalleşme sürecini hızlandırarak ve küçük boyutta düzgün kristal oluşturmak amacıyla pahalı olmayan, kolayca bulunabilen, hızlı ve ticari olarak uygulanabilir alternatif sentez prosedürleri arasındadır. Bu yöntemler, endüstriyel uygulamalar için yüksek ürün verimleri elde etmek amacıyla koordinasyon polimeri sentez koşullarında uygulanmaktadır [23].

Mikrodalga Yöntemi: Mikrodalga yönteminin koordinasyon polimerlerin oluşumunda kullanılmasındaki amaç kristalleşmenin hızlandırılması, nihai ürünün saflığını iyileştirmesi ve nano boyutta malzemelerin oluşumunu sağlamaktır. Bu yöntem, çözücülerin doğrudan ısıtılması ve kristal çekirdeklenme hızının artırılmasıyla sağlanır. Mikrodalga ısıtılması ile ince kristallerin sentezini hızlanarak, yüksek verimlilikle ürün elde edilir [26].

Elektrokimyasal Sentez Yöntemi: Elektrokimyasal yöntemlerde, çözelti içinde metal kaynağı olarak metal elektrot veya metal tuzu kullanılmaktadır. Uygulanan potansiyel farkı ile metal iyonlarının çözeltiye salınımı veya elektrotta birikimi gerçekleştirilir. Bu iyonlar, çözeltideki ligandlarla etkileşime girerek koordinasyon polimeri meydana getirir. Bu yöntem, ek ısı kaynağı gerektirmeyen elektroliz prensibine dayanmaktadır. Metal iyonu konsantrasyonunun hassas kontrolü ile arzu edilen boyut ve morfolojide kristaller üretilebilir [27].

Mekanokimyasal Sentez Yöntemi: Molekül içi bağların mekanik olarak kırılması ve kimyasal dönüşüm ile gerçekleşen sentez yöntemidir. Kontaminasyonun azaltılması, düşük maliyet, basit bir süreç olması, işlem kolaylığı, seçicilik ve etkili reaksiyon hızı sağlaması nedeniyle koordinasyon polimeri inşasında umut vadeden bir yöntemdir [28].

Sonokimyasal Sentez Yöntemi: Sonokimyasal sentez, kimyasal reaksiyonları hızlandırma veya yönlendirme ilkesine dayanır ve bu, ultrason dalgaları tarafından sağlanan yüksek frekanslı titreşimlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemde, sıvı bir ortamdan geçen ultrason dalgaları, "kavitasyon" olarak bilinen mikroskobik kabarcıkların oluşumuna ve çökmesine neden olur. Nanoyapılı malzemelerin sentezi için kolay, ekolojik bir yöntemdir [29]. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan

yöntemlerin çeşitli avantaj ve dezavantajlarını içeren şema **Şekil 2.6'** da ayrıntılı olarak gösterilmiştir [23].



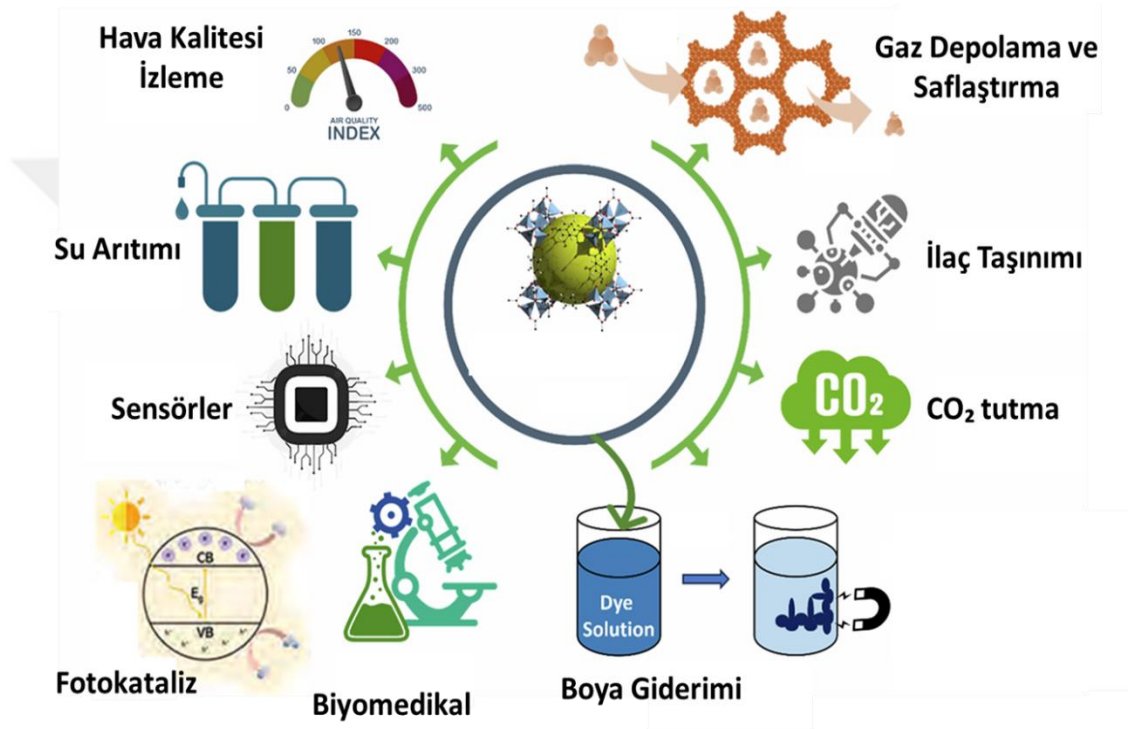
Şekil 2.6: Yaygın olarak kullanılan koordinasyon polimerlerinin sentez yöntemlerini gösteren şema [23].

2.2. Koordinasyon Polimerlerinin Uygulama Alanları

Günümüzde koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan yöntemler, geleneksel yaklaşımların ötesine geçerek daha geniş, verimli ve çevre dostu üretim stratejileri sunmaktadır. Bu sentez tekniklerinin temel hedefi; belirli morfolojik özelliklere, yüksek saflığa ve yapısal olarak kontrol edilebilirliğe sahip koordinasyon polimerlerinin daha kısa sürede, daha az enerji tüketimiyle ve daha sürdürülebilir koşullarda elde edilmesidir. Her bir sentez yönteminin kendine özgü avantajları ve kısıtları bulunmakta olup, uygun yöntem seçimi genellikle hedeflenen uygulama alanı, üretim ölçeği, maliyet-etkinlik dengesi ve çevresel faktörler göz önünde bulundurularak yapılmaktadır [30].

Özellikle gözenekli koordinasyon polimerleri, yüksek yüzey alanları sayesinde gaz depolama, gaz ayırma ve heterojen kataliz gibi uygulamalarda dikkat çekici performans sergilemektedir. Bunun yanı sıra, bu yapılar yüksek termal kararlılık ve kimyasal dayanıklılık özellikleriyle de öne çıkmaktadır. Koordinasyon polimerleri; modifiye edilebilir yapıları, işlevsel grup eklenmesine elverişli ligand tasarımı ve yapısal çeşitliliği sayesinde çok sayıda ileri teknolojik uygulama potansiyeline sahiptir [31]. Bunlar arasında kataliz, adsorpsiyon, manyetizma, sensör teknolojileri,

fotokataliz, lüminesans, ilaç taşıma sistemleri ve elektrik iletkenliği gibi alanlar yer almaktadır [32]-[39]. Alternatif sentez stratejileri, **Şekil 2.7'** de şematik olarak gösterildiği üzere, koordinasyon polimerlerinin yapısal mimarisini çeşitlendirme ve yeni fonksiyonel malzemeler tasarlama konusunda önemli fırsatlar sunmaktadır. Bu yöntemler sayesinde sadece sentez süreci değil, aynı zamanda uygulama potansiyeli yüksek, çevresel açıdan daha sürdürülebilir ve endüstriyel açıdan ölçeklenebilir koordinasyon polimerlerinin geliştirilmesi de mümkün hâle gelmiştir [31].



Şekil 2.7: Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve uygulama alanları [31].

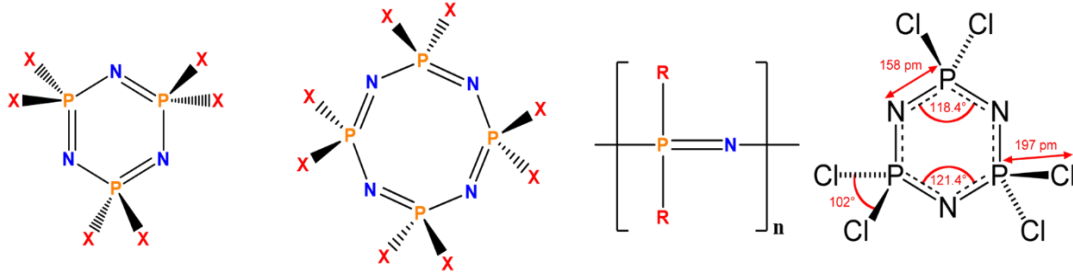
Bu tez çalışmasında, belirli fosfazen türevli ligandlar ve geçiş metallerinin kombinasyonu ile sentezlenen koordinasyon polimerlerinin yapısal ve fotokatalitik özellikleri detaylı şekilde araştırılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar, bu malzemelerin çevre dostu uygulamalarda ve görünür ışıktaki çalışan sistemlerde kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ligand modifikasyonu ve metal iyonlarının seçimi gibi tasarım stratejileri, fotokatalitik performansın optimize edilmesine katkı sağlamaktadır. Yapısal analizler, koordinasyon polimerlerinin çevre dostu uygulamalarda ve enerji üretiminde yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Bu kapsamda, çevresel kirliliklerin giderilmesi ve sürdürülebilir enerji

özümleri için koordinasyon polimerleri, gelecek vaat eden çok yönlü malzemeler olarak değeriendirilmektedir.



3. HALKALI FOSFAZENLER

Fosfazen bileşiklerine dair ilk bulgular, 1834 yılında Liebig ve Wöhler'in fosfor pentaklorür (PCl_5) ile amonyakın (NH_3) reaksiyonu sonucu elde ettikleri ürünle ortaya çıkmıştır. Bu dönemde oluşan bileşiğin kimyasal formülü kesin olarak belirlenememiştir. 1844 yılında Gerhardt ve Laurent, bileşiğin formülünü NPCl_2 olarak önermiş; ilerleyen yıllarda ise Gladstone ve Holmes, 1864 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarla bu bileşiğin gerçek yapısının $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ olduğunu deneysel verilerle doğrulamışlardır. Fosfazen kimyasındaki önemli bir dönüm noktası ise 1899 yılında Stokes'un, bu bileşiğin halkalı bir yapıya sahip olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda elastomerik bir polimere dönüşebildiğini öne sürmesiyle gerçekleşmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin yapısal özellikleri üzerine yapılan bu erken dönem çalışmaları, fosfazen kimyasının temelini oluşturmuştur [40]. Kristalografi tekniklerindeki ilerlemeler sayesinde, Meyer ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ilk tek kristal X-ışını kırınım analizleri sonucunda, trimer ve tetramer yapıdaki fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapıları detaylı biçimde ortaya konmuştur [41]. Halkalı fosfazen yapısı, $\text{N}=\text{P}$ ve $\text{N}-\text{P}$ bağları ile stabilize edilmiştir. Yapısal parametrelere bakıldığında, $\text{P}-\text{Cl}$ bağ uzunluğu yaklaşık 197 pm, $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ bağ açısı ise 102.1° civarındadır. Ayrıca $\text{N}-\text{P}$ ve $\text{N}=\text{P}$ bağ uzunlukları yaklaşık 157.7 pm olup, doymuş fosfazen bileşiklerinde gözlenen ortalama 177 pm'lik bağ uzunluklarına göre anlamlı ölçüde daha kısadır. Bu bağ kısalığı, halkalı fosfor-azot bileşiklerinin elektron dağılım özelliklerinden, özellikle de yük delokalizasyonu ve aromatiklik eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. **Şekil 3.1'** de gösterildiği gibi D_{3h} nokta grubuna sahip yapının $\text{P}-\text{N}-\text{P}$, $\text{N}-\text{P}-\text{N}$ ve $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ bağ açıları sırasıyla 120.9° , 118.8° ve 101.8° şeklindedir [42].

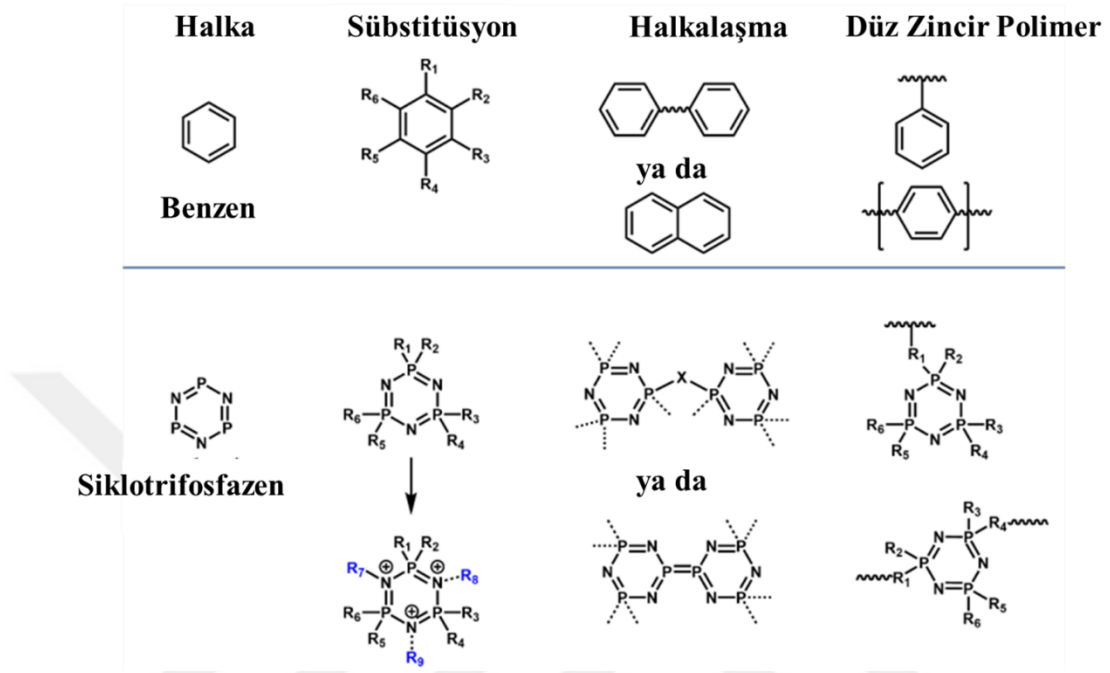


Şekil 3.1: Halkalı yapıdaki trimer, halkalı yapıdaki tetramer, polimer ve heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin moleküler yapısı [41].

1924 yılında Schenk ve Römer tarafından geliştirilen ve günümüzde hâlâ yaygın olarak kullanılan halkalı fosfazen bileşikler $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve $[(\text{NPCl}_2)_4]$, amonyum klorür (NH_4Cl) ile fosfor pentaklorür (PCl_5) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmektedir. Bu yöntem, hem reaksiyon verimliliği açısından başarılı sonuçlar vermekte hem de sonraki sentez çalışmalarının geliştirilmesine olanak tanıyarak yüksek ürün verimi elde edilmesini sağlamaktadır [43]. Yaklaşık 250 °C'ye ısıtıldığında veya AlCl_3 gibi Lewis asitleri ile katalize edildiğinde, heksaklorosiklotrifosfazen bileşikler halka açılma polimerizasyonuna (ROP) uğrayarak yüksek polimerleşme derecesine ($n > 15,000$) sahip düz zincirli polifosfazen veya polidikloro-fosfazen $[(\text{NPCl}_2)_n]$ yapılarını oluşturmaktadır. Polimeri çeşitli organik sübstitüe grupları ile işlevselleştirerek fonksiyonel poli(fosfazen) malzemelerin oluşması sağlanmaktadır. Heksaklorosiklotrifosfazen bileşikler halka açılma polimerizasyon yöntemi ile doğrudan fonksiyonlandırılmış doğrusal polifosfazen de oluşturabilir [44].

Halkalı yapıya sahip fosfazen bileşiklerinin moleküler düzeyde incelenmesi, özellikle altı üyeli N_3P_3 halkasının yaklaşık olarak düzlemsel bir geometriye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Her ne kadar N_3P_3 halkası yapısal olarak benzenle benzerlik gösterse de bu bileşik tam anlamıyla aromatik değildir. Aromatik özellik taşınamamasının temel nedeni, halka içerisindeki π -elektronların yeterli düzeyde delokalize olamaması ve yük aktarımının sınırlı olmasıdır. Yük aktarım modeli çerçevesinde değerlendirildiğinde, dört koordinasyona sahip beş değerlikli fosfor atomlarının kısmi pozitif yük taşıdığı, buna karşılık iki koordinasyonlu üç değerlikli azot atomlarının kısmi negatif yük taşıdığı görülmektedir. Bu durum, halka içinde belirgin bir yük polarizasyonu oluşturarak molekülün elektronik yapısında önemli bir ayrılmaya neden olmaktadır. N_3P_3 halkasının aromatik olmaması, P-N bağları

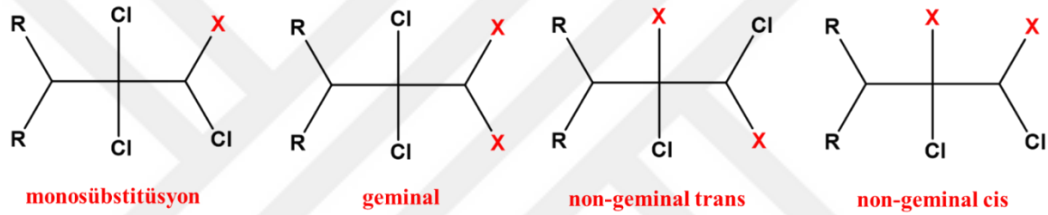
boyunca gözlenen bu polarizasyon ile ilişkilendirilmektedir ve bu özellik hem spektroskopik analizler hem de teorik hesaplamalarla desteklenmektedir (Şekil 3.2) [45].



Şekil 3.2: Benzen halkası ve halkalı fosfazen bileşiğinin karşılaştırması [45].

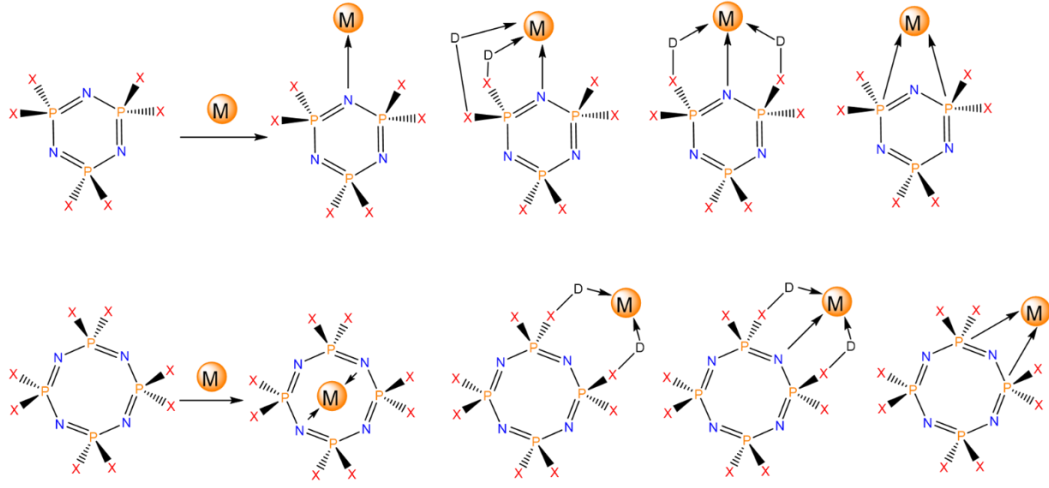
Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğindeki N_3P_3 halkası yapısal olarak oldukça kararlı bir geometriye sahip olsa da halka dışındaki P-Cl bağları nispeten daha zayıftır ve nükleofillerle karşı yüksek reaktivite gösterir. Bu bileşiğin yapısında yer alan halka içi azot atomları yeterli derecede Lewis bazıdır ve uygun Lewis asitleriyle etkileşime girebilme kapasitesine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde hekzaklorosiklotrifosfazen, aminler, fenoller, tiyoller, trifenilfosfinler ve tiyosiyanatlar gibi çeşitli nükleofilik gruplarla yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirebilmektedir. Bileşikte bulunan altı P-Cl bağının her biri, nükleofilik yer değiştirme mekanizması yoluyla farklı gruplarla substitüe edilebilir. Bu durum, özellikle çok sayıda olası ikame pozisyonu nedeniyle geniş bir izomer yelpazesinin oluşmasına neden olur. Ancak, bu reaksiyonların yüksek izomer çeşitliliği, sürecin seçiciliğini kontrol etmeyi oldukça güçleştirmektedir; çünkü tepkime sırasında ikame edilen gruplar halka üzerinde yeniden düzenlenmeye eğilimlidir. Bu tür reaksiyon sistemlerinde substitüentlerin sayısı, türü ve halka üzerindeki konumları, oluşan ürünlerin geometrik ve optik izomerizmini doğrudan etkilemektedir. Örneğin hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğindeki altı klor atomundan

yalnızca ikisinin nükleofilik yer değıştirme ile uzaklaştırıldığı durumlarda; ikame gruplarının aynı fosfor atomuna bağlı olduğu *geminal* (*gem*), farklı fosforlara bağlı olup aynı tarafta yer aldığı *non-geminal/cis*, veya karşılıklı yerleştiği *non-geminal/trans* izomerler oluşabilmektedir. Kullanılan nükleofil bifonksiyonel olduğunda ise, halka yapısına bağlı olarak *spiro* ve *ansa* tipi izomerler meydana gelebilmektedir (**Şekil 3.3**). Benzer izomerleşme eğilimleri, üç ila beş ikame grubuna sahip halkalı fosfazen türevlerinde de gözlemlenmektedir. Özellikle aminoliz reaksiyonları yoluyla gerçekleştirilen bu tür nükleofilik yer değıştirme tepkimelerinde, genellikle birincil veya ikincil aminler tercih edilmektedir. Bu sayede, fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş fosfazen türevlerinin kontrollü sentezi mümkün olabilmektedir [46].



Şekil 3.3: Geminal ve non-geminal bağlanma yolları [46].

Halkalı fosfazen bileşikleri $[(NPCl_2)_n]$, $n = 3, 4, 5$, fonksiyonel gruplarla (örneğin karboksilik asit, piridin) süstitüe edilerek gözenekli koordinasyon polimerleri, COF ve hibrit inorganik/organik yapılar gibi çeşitli fonksiyonel malzemelerin sentezinde kullanılabilmektedir. Bu yapılarda, halka azotlarının sınırlı bazikliği nedeniyle doğrudan koordinasyon kapasitesi kısıtlı olsa da ligand süstitüsyonu yoluyla fosfor atomlarına koordinasyon bölgeleri kazandırılabilir. P-Cl bağlarının kolay yer değıştirmesi sayesinde uygun ligandlarla fonksiyonlandırma yapılabilmekte, bu da halkalı fosfazenleri koordinasyon kimyası açısından son derece değerli bir yapı taşı hâline getirmektedir. Fosfazen temelli polimerler yalnızca özgün yapılarıyla değil, aynı zamanda enerji depolama, kataliz, sensör teknolojileri ve biyomedikal uygulamalar gibi çok çeşitli alanlarda sergiledikleri işlevsel özelliklerle dikkat çekmektedir. Özellikle P_3N_3 halkasına nükleofilik süstitüsyonla bağlanan organik gruplar, bu yapıların optik, fotokatalitik ve biyoteknolojik uygulamalardaki performanslarını önemli ölçüde artırmaktadır (**Şekil 3.4**) [47].



Şekil 3.4: Halkalı fosfazenlerin metal atomu ile olası bağlanma modları [47].

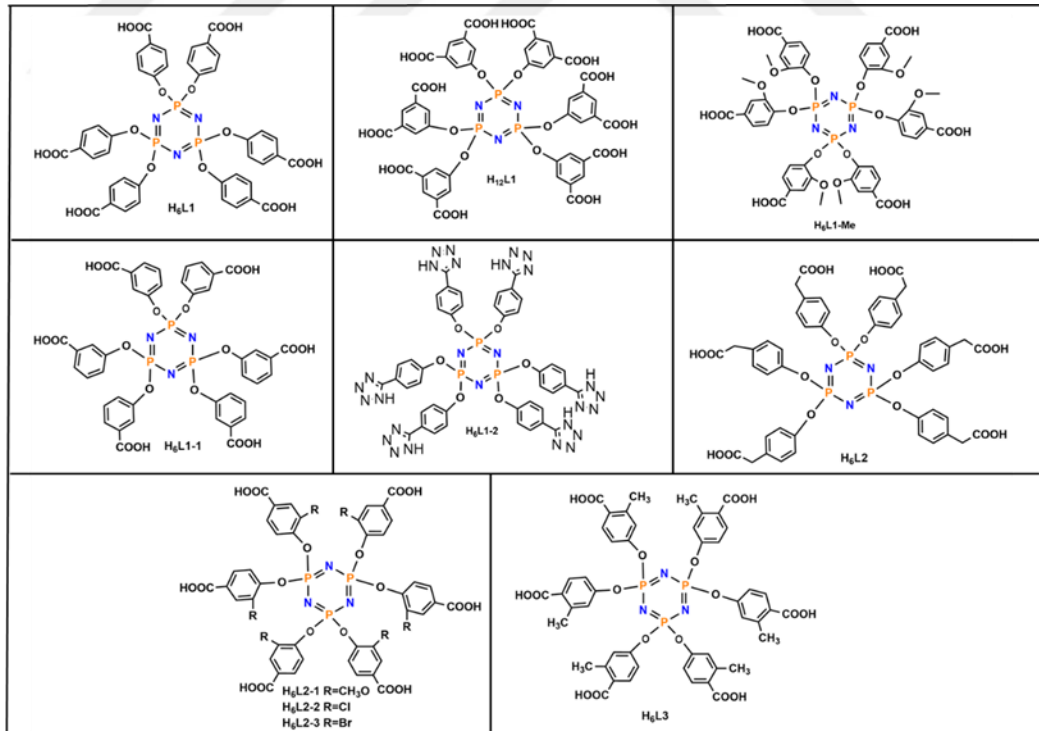
Fonksiyonel gruplarla (karboksilik asit, amin, hidroksil vb.) modifiye edilebilen halkalı fosfazen türevleri, metal iyonlarıyla güçlü etkileşimler kurarak koordinasyon polimerleri ve MOF yapılarının oluşturulmasında etkin bir ligand sistemi sunar. Bu yapılar, ayarlanabilir gözeneklilik, yüksek kimyasal kararlılık ve üstün fotofiziksel özellikleri sayesinde gaz depolama, kataliz ve çevresel uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [48]-[50]. Özellikle fotokatalitik uygulamalarda, fosfazen temelli malzemeler, elektron-delik çiftlerinin etkin ayrışması ve reaktif oksijen türlerinin ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$) üretimi sayesinde yüksek kirletici giderim verimliliği gösterir. Bu malzemeler, fotokatalitik aktivitelerini birçok döngü boyunca koruyarak hem yeniden kullanılabilirlik sağlar hem de sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantaj sunar. Sonuç olarak, halkalı fosfazen temelli koordinasyon polimerleri, enerji ve çevre teknolojilerinde umut vadeden çok yönlü yarı iletken fotokatalizörler olarak öne çıkmaktadır [51].

3.1. Koordinasyon Polimerlerinde Ligand Olarak Karboksilat Grupları İçeren Halkalı Fosfazenlerin Kullanımı

Karboksilik asit, amin ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilen halkalı fosfazen türevleri, metal iyonlarıyla güçlü koordinatif etkileşimler kurarak ligand olarak işlev görebilmekte ve bu sayede koordinasyon polimerleri ile MOF yapılarının oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu yapılar, ayarlanabilir gözenek boyutları, yüksek kimyasal kararlılık ve gelişmiş fotofiziksel özellikleri sayesinde gaz

depolama, kataliz, çevresel uygulamalar ve ışığa duyarlı sistemlerde önemli avantajlar sunar [52]. Ayrıca, fosfazen temelli koordinasyon polimerleri, yüksek fotokatalitik performansları ve çoklu kullanım döngülerinde kararlılıklarını koruyabilmeleri sayesinde sürdürülebilir çevresel uygulamalarda etkin ve yeniden kullanılabilir malzemeler olarak öne çıkmaktadır [53].

Son yıllarda halkalı fosfazen bileşikler supramoleküler kimya ve malzeme biliminde yaygın olarak araştırılmış olsa da bu yapıların koordinasyon polimerlerindeki kullanımı görece sınırlı kalmıştır. CSD' ye (Cambridge Yapısal Veritabanı) göre halkalı fosfazen türevleri, fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilme yetenekleri sayesinde koordinasyon polimerlerinin tasarımında önemli bir rol oynar [54]. Mevcut literatürde, fosfazen temelli koordinasyon polimerlerinin çoğunlukla Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) gibi geçiş metalleri ile birlikte çalışıldığı; bunun yanında Mg(II), Ca(II), Ba(II) gibi toprak alkali metallerin ve nadir toprak elementlerinin (Ln) yer aldığı sınırlı sayıda örnek bulunduğu görülmekte, özellikle Ln-tabanlı yapıların gelecekteki tasarım ve uygulama çalışmalarına yön verebilecek potansiyele sahip olduğu belirtilmektedir.



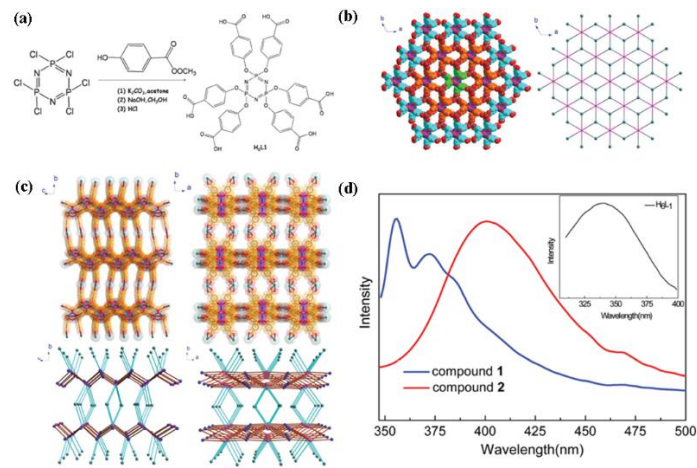
Şekil 3.5: Literatürde çeşitli karboksilat bazlı halkalı fosfazen ligandları.

Tablo 3.1: Halkalı fosfazenle fonksiyonlandırılmış koordinasyon polimerleri.

Ligand	Metal İyonu	CSD. Ref. Kodu/CCDC No.	Boyut	Uygulama Alanı	REF.
H ₆ L1	Cd(II)	LENGAO	3D	Lüminesans	[55]
H ₆ L1	Cd(II)	LENGES	3D	Özellik	
H ₆ L1	Zn(II)	WITKIV	3D	Lüminesans	[56]
				Özellik	
H ₆ L1	Cu(II)	AHOLAM	2D	Gaz Ayırma	[57]
H ₆ L1	Mg(II)	ORUKET	3D	Lüminesans	[58]
	Ca(II)	ORUKIX	3D	Özellik	
	Ba(II)	ORUKOD	3D		
H ₁₂ L	Cd(II)	HEHZAY	3D	Lüminesans	[59]
				Özellik	
H ₆ L1-Me	Pb(II)	KEGBIK	3D	Gaz Ayırma	[60]
H ₆ L1	Cd(II)	VEYSAW	3D	Lüminesans	[61]
H ₆ L1-1	Cd(II)	VEYSEA	2D	Özellik	
H ₆ L1-2	Cd(II)		2D		
H ₆ L1	Eu (III)	FOJROO	3D	Oransal Floresans	[62]
H ₆ L1	Tb (III)	FOJRUU	3D	Özellik	
H ₆ L2	Cd(II)	GEKPEZ	3D	Katalitik	[63]
H ₆ L2	Cd(II)	GIKTED	3D	Aktivite	
H ₆ L1	In	SOGVET	3D	Katalitik	[64]
				Aktivite	
H ₆ L1	Cd(II)	JUJBOJ	3D	Fotokatalitik	[65]
	Cd(II)	JUJBUP	2D	Aktivite	
	Cd(II)	JUJCAW	2D		
	Cd(II)	JUJCUQ	3D		
H ₄ L1	Cd(II)	2443114	2D	Fotokatalitik	[66]
H ₄ L2	Cd(II)	2443115	1D	Aktivite	
H ₈ L1	Cd(II)	2443116	2D		

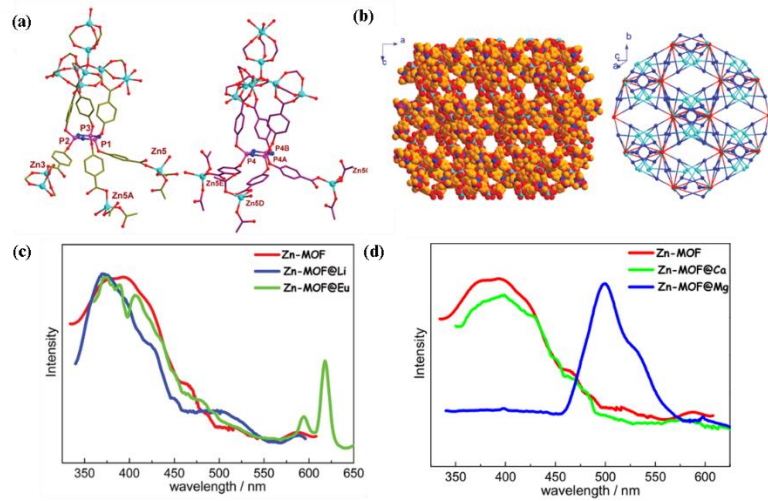
Li ve arkadaşlarının 2013 yılında gerçekleştirdiği çalışma, sıcaklık kontrollü solvotermal sentez yöntemi kullanılarak heksakis(4-formilfenoksi) halkalı fosfazen H₆L1 ligandı ve Cd(NO₃)₂·4H₂O ile reaksiyonuyla oluşturulan iki yeni koordinasyon polimerinin yapısal, termal ve lüminesans özelliklerini kapsamlı bir şekilde ele almaktadır. Sentez sıcaklığının değişimi, polimerlerin boyutsallığını ve topolojisini doğrudan etkilemiştir. 80°C'de sentezlenen koordinasyon polimeri ($\{[\text{Cd}_3(\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_{18}\text{P}_3\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot x\text{Guest}\}_n$) (1), 3D ağ yapısına sahip olup, 2,4,6-bağlı 3-düğüm noktalı bir topoloji sergilemekte ve Schäfli sembolü $\{4^4 \cdot 6^2\} \{4^5 \cdot 6^2 \cdot 8^8\} \{4\}$ ile tanımlanmaktadır. Bu yapıda nötr Cd₂ ikincil yapı birimleri (SBU), mono-Cd iyonları ve tamamen deprotonlanmış H₆L1 ligandları yer almakta ve çok yönlü koordinasyon modlarıyla stabilizasyon sağlanmaktadır. Öte yandan, 100°C'de sentezlenen

koordinasyon polimeri ($\{[Cd_2(C_{42}H_{24}O_{18}P_3N_3)(H_2O)_2] \cdot xGuest\}_n$) (**2**), 2D bir katmanlı yapı sergilemekte olup, 3,6-bağı 2-düğüm noktalı kgd topolojisine ve Schäfli sembolü $\{4^3\}_2\{4^6 6^6 8^3\}$ sahiptir. Bu yapının karboksilat grupları ve koordine su molekülleri arasındaki hidrojen bağları ile stabilize edildiği belirtilmiştir. Fotolüminesans analizlerinde, her iki koordinasyon polimeri de oda sıcaklığında katı halde lüminesans göstermiştir. H₆L1 339 nm'de ($\lambda_{ex} = 290$ nm) güçlü bir emisyon maksimumu sergilerken, koordinasyon polimeri **1** iki emisyon maksimumu (356 nm ve 372 nm) ve koordinasyon polimeri **2** tek bir emisyon maksimumu (401 nm) göstermiştir. Bu durum, LMCT süreçleri ve Cd(II) farklı koordinasyon ortamlarına bağlanmaktadır. Termal kararlılık incelemelerinde, koordinasyon polimeri **1**'in çözücü kaybından sonra 300°C'ye kadar, koordinasyon polimeri **2**'nin ise 350°C'ye kadar kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek termal kararlılığı ve farklı boyutsal topolojileri ile bu koordinasyon polimerleri, sentez sıcaklığının koordinasyon modları üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya koymuştur. Ayrıca, LMCT' den kaynaklanan lüminesans özelliklerinin sensörler, ışık yayan cihazlar ve diğer optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceği vurgulanmıştır. Bu bulgular, sıcaklık kontrollü sentezin koordinasyon polimerlerinin yapı-özellik ilişkilerini anlamadaki kritik rolünü göstermekte ve H₆L1 gibi çok yönlü ligandlar kullanılarak daha geniş uygulama alanlarına sahip malzemelerin tasarımına yönelik önemli bir yol haritası sunmaktadır [55].



Şekil 3.6: (a) H₆L1 ligandının sentez yöntemi. (b) **1**'in 3D kristal yapısı. (c) **2**'nin 3D kristal yapısı. (d) Ligand, **1** ve **2**'nin oda sıcaklığında alınan katı hal spektrumları [55].

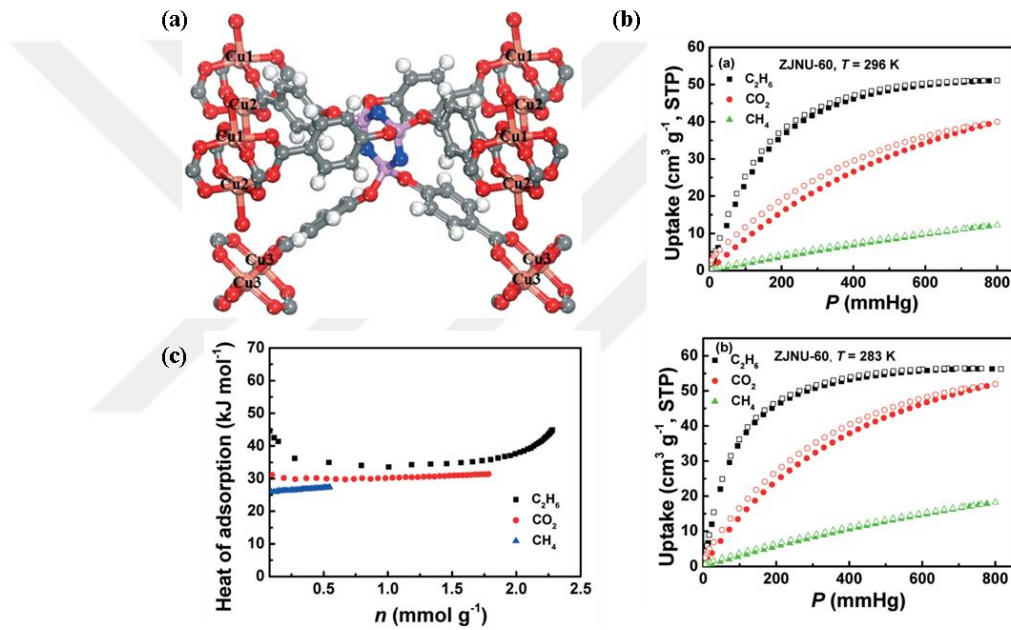
2014 yılında Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, esnek H₆L1 kullanılarak yenilikçi bir oktanükleer çinko kümesine dayanan, anyonik koordinasyon polimeri olan $\{[Zn_{11}O(C_{42}H_{24}O_{18}P_3N_3)_4(H_2O)_6] \cdot xGuest\}_n$ sentezlenmiştir. Solvotermal reaksiyon yoluyla Zn(NO₃)₂·6H₂O ve H₆L1 ligandı DMF ortamında bir araya getirilmiş, yapı kristalografik analizlerle karakterize edilmiştir. Bu analizler, yapının oktanükleer çinko kümeleri ve farklı bağlanma modlarına sahip H₆L1 ligandlarını içerdiğini doğrulamıştır. Negatif yüklü olan bu 3D gözenekli yapı, misafir katyonlarla dengelenmiş ve %73.1 oranında solvent erişilebilir hacme sahip olduğu belirlenmiştir. Termal kararlılık incelemelerinde, yapının 400°C' ye kadar kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Serbest H₆L1 ligandı, π - π^* geçişlerinden kaynaklandığı düşünülen 339 nm'de güçlü bir emisyon sergilerken, koordinasyon polimerinin lüminesans spektrumu 340-440 nm aralığında geniş bir emisyon ve 374 ile 392 nm'de belirgin iki maksimum band göstermiştir. Misafir katyonlarla yapılan değişimlerde, Li⁺ ve Mg²⁺ gibi küçük boyutlu katyonların koordinasyon polimerleri ile güçlü etkileşimler sergileyerek lüminesans özelliklerini önemli ölçüde modifiye ettiği belirlenmiştir. Özellikle Mg²⁺ ile yapılan değişim 460-580 nm aralığında yeni bir emisyon göstermiştir. Ayrıca Eu³⁺ katyonlarıyla yapılan değişimler, Eu³⁺'nin tipik f-f geçiş maksimumlarını içeren yeni lüminesans özelliklerini ortaya koymuştur. Buna karşılık, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Ba²⁺ gibi büyük boyutlu katyonlarla yapılan değişimlerde lüminesans özelliklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir, çünkü bu katyonlar koordinasyon polimerleri ile daha zayıf etkileşim göstermiştir. Çalışmanın bulguları, anyonik koordinasyon polimerinin katyon değişimlerine duyarlı lüminesans özellikleri sergileyebildiğini ve potansiyel bir lüminesans sensör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, anyonik koordinasyon polimerlerinin yapısal ve optik özelliklerinin katyon değişimi yoluyla nasıl modifiye edilebileceğine dair yeni bir perspektif sunmaktadır [56].



Şekil 3.7: (a) Hekzakarboksilat ligandının yapısı. (b) Kompleks 1' in yapısı. (c) 1, Zn-MOF@Li ve Zn-MOF@Eu'nun lüminesans spektrumları. (d) Zn-MOF' un ve diğer katyon değiştirilmiş MOF' ların modifiye edilmiş lüminesans spektrumlarını gösteren lüminesans özellikleri [56].

2015 yılında Ling ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu ve $\text{H}_6\text{L1}$ ligandı kullanılarak, solvotermal sentez yöntemiyle ZJNU-60 adlı yeni bir gözenekli koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Yapının kimyasal formülasyonu $[\text{Cu}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{DMA} \cdot 4\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak tanımlanmıştır. Asimetrik birim, üç bağımsız bakır iyonu (Cu1 , Cu2 , Cu3), bir deprotonlanmış ligand ve üç terminal su molekülü içermektedir. Ligandın altı fenoksi-karboksilat kolundan üçü merkezi iskeletin üst kısmında, diğer üçü ise alt kısmında konumlanmıştır. ZJNU-60a' nın aktive edilmiş formu, CO_2 ve C_2H_6 ' nın CH_4 ' e kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilediğini ortaya koymuştur. Gaz adsorpsiyon izotermi 296 K ve 283 K' de incelenmiş ve C_2H_6 izoterminin belirli bir basınçta plato seviyesine ulaştığı, ayrıca CO_2 ve C_2H_6 ' nın CH_4 ' e kıyasla çok daha fazla adsorbe edildiği görülmüştür. Bu farklılıklar, gazların polarizabiliteleri ve kritik sıcaklıklarına bağlanmıştır. CH_4 ' ün polarizabilitesi $25.93 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ ve kritik sıcaklığı 190.56 K iken, CO_2 için bu değerler sırasıyla $29.11 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ ve 304.12 K, C_2H_6 için ise $44.3\text{-}44.7 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ ve 305.32 K olarak belirlenmiştir. Daha yüksek polarizabilite ve kritik sıcaklık, gaz-çerçeve etkileşimlerinin artmasına ve daha güçlü adsorpsiyon kapasitelerine yol açmaktadır. Ayrıca, CO_2 ' nin karbon atomu üzerindeki kısmi pozitif yük, Lewis bazlı azot grupları ile güçlü elektrostatik etkileşimler oluştururken, açık bakır bölgeleri CO_2 ' nin oksijen atomları ile etkileşime girebilmiştir. Bu sonuçlar, ZJNU-60a' nın doğal gazların saflaştırılması ve CO_2 ile C_2H_6 ' nın CH_4 ' ten ayrılması için etkili bir adsorban olarak

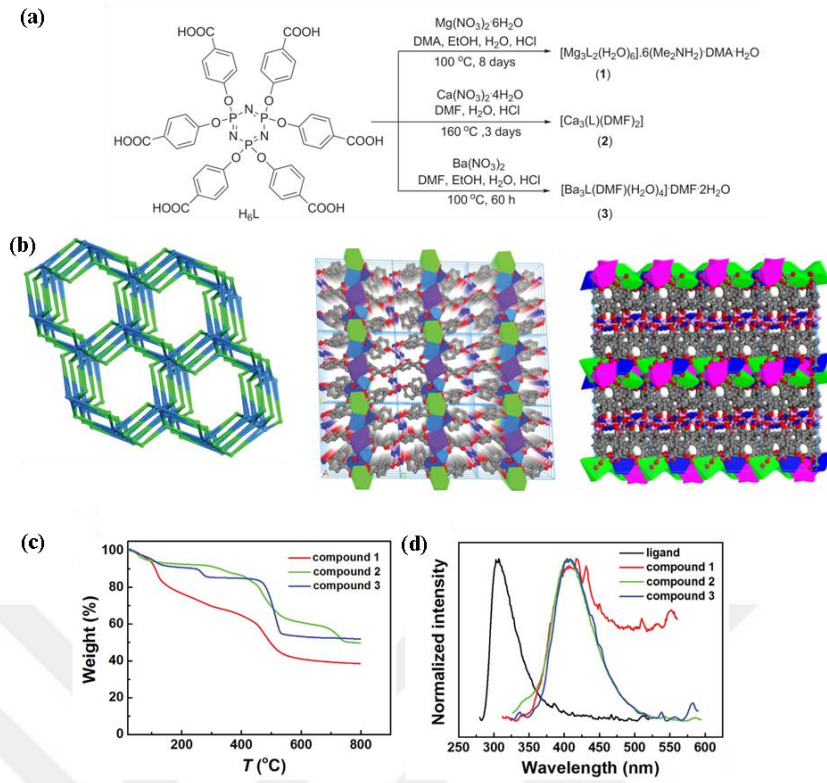
kullanılabileceğini göstermektedir. Bu çalışma, esnek bir halkalı fosfazen-fonksiyonelize hekza-karboksilat bağlayıcı kullanılarak seçici gaz ayrıştırması için bir koordinasyon polimerinin ilk örneğini sunmaktadır. Halkalı fosfazen esaslı koordinasyon polimerleri, esnek yapıları ve benzersiz bağlanma özellikleri sayesinde gelecekte gaz ayrıştırma, karbon yakalama ve enerji depolama gibi kritik alanlarda büyük bir potansiyele sahiptir. Bu tür malzemelerin, çeşitli metal merkezleri ve ligand modifikasyonları ile tasarlanarak seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılabilmesi, aynı zamanda çevresel sürdürülebilirlik ve endüstriyel uygulamalar için önemli çözümler sunabileceği öngörülmektedir [57].



Şekil 3.8: (a) Organik bağlayıcının koordinasyon çevresi. (b) ZJNU-60a' nın adsorpsiyon izotermi. (c) ZJNU-60a' nın adsorpsiyon ısı [57].

2016 yılında Ling ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, halkalı fosfazen esaslı hekzakarbonsilat bir ligand ve farklı iyonik yarıçaplara sahip toprak alkali metal iyonları (Mg²⁺, Ca²⁺ ve Ba²⁺) kullanılarak üç yeni koordinasyon polimerinin yapısal, termal ve lüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu koordinasyon polimerleri solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve SCXRD ile analiz edilmiştir. Magnezyum esaslı koordinasyon polimeri [Mg₃L₂(H₂O)₆]·6(Me₂NH₂)·DMA·H₂O (1), deprotonlanmış ligandlar ile Mg(COO)₄ SBU oluşan üç boyutlu bir çerçeve yapısı sergilemiştir. Bu yapı, (4⁴·6²)₃(4⁹·6⁶)₂ Schäfli sembolü ile ifade edilen (4,6)-bağlı bir topolojiye sahiptir. Kalsiyum bazlı koordinasyon polimeri [Ca₃L(DMF)₂] (2),

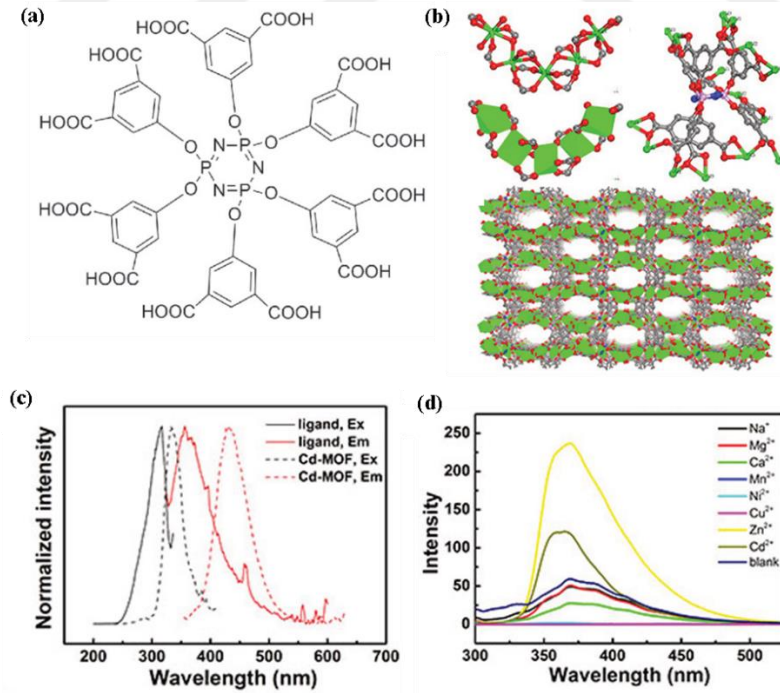
deprotonlanmış ligandlar tarafından bağlanan 1D “Ca–O” inorganik zincirlerinden oluşarak üç boyutlu bir çerçeve oluşturmuştur. Baryum bazlı koordinasyon polimeri $[\text{Ba}_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DMF})]\cdot\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), 1D “Ba–O” inorganik zincirlerinin ligandlar aracılığıyla bağlandığı üç boyutlu bir çerçeve yapısı göstermiştir. Yapılar arasındaki bu farklılıklar, metal iyonlarının artan iyonik yarıçaplarına (Mg^{2+} için 78 pm, Ca^{2+} için 106 pm ve Ba^{2+} için 143 pm) bağlı olarak koordinasyon geometrileri ve bağlanma biçimlerinden kaynaklanmaktadır. Magnezyum bazlı yapı metal iyonları ve ligandlardan oluşan üç boyutlu bir ağ sergilerken, kalsiyum ve baryum bazlı yapılar, organik ligandlarla bağlanmış “metal-oksijen” inorganik zincirleri ile üç boyutlu çerçeveler oluşturmuştur. Koordinasyon polimerlerinin termal özellikleri, TGA ile incelenmiştir. 1 numaralı yapı, yaklaşık %19.8’ lik (hesaplanan %19.9) bir ağırlık kaybı göstermiştir ve bu, kafes suyu, koordine su molekülleri ve dimetilamonyum iyonlarının serbest kalmasıyla ilişkilendirilmiştir. 2 numaralı yapı, 630 K’nin altında %11.7’ lik (hesaplanan %12.0) bir ağırlık kaybı sergilemiş ve bu kayıp, koordine DMF moleküllerinin serbest kalmasına bağlanmıştır. 3 numaralı yapı ise 560 K’ye kadar %14.4’ lük (hesaplanan %15.7) bir ağırlık kaybı göstermiş ve bu, kafes ve koordine DMF ile su moleküllerinin serbest kalmasından kaynaklanmıştır. Bu sıcaklığın ardından 725 K’ e kadar sabit bir plato gözlenmiş ve bu noktada katı hızla bozulmaya başlamıştır. Koordinasyon polimerlerinin katı haldeki lüminesans özellikleri de incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde, 1 numaralı yapı 290 nm’de uyarıldığında 417 nm’ de, 2 numaralı yapı 307 nm’de uyarıldığında 402 nm’de ve 3 numaralı yapı 305 nm’ de uyarıldığında 408 nm’ de emisyon yapmıştır. Serbest ligand, 307 nm’ de güçlü bir emisyon zirvesine sahipken, koordinasyon polimerlerinin emisyon bantlarının kırmızıya kayması gözlemlenmiştir. Bu durum, ligandın farklı konformasyonları ile toprak alkali metal iyonları ve ligandlar arasındaki koordinasyon etkileşimlerine dayandırılmıştır. Bu çalışma, esnek halkalı fosfazen türevli heksakarboksilat ligandların toprak alkali metal iyonları ile zengin yapısal topolojiler sergileyen koordinasyon polimerlerinin oluşturulmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Ligandın esnek yapısı, farklı koordinasyon ortamlarına uyum sağlama kabiliyeti ile dikkat çekmiştir. Çalışma, halkalı fosfazen türevli ligandların gelecekteki kimyasal uygulamalar ve lüminesans özelliklere sahip malzemeler geliştirme açısından umut verici olduğunu ortaya koymaktadır [58].



Şekil 3.9: (a) H_6L1' in yapısı ve üç toprak alkali metal iyon bazlı koordinasyon polimerinin sentez yolu. (b) Komplekslerin 3D görünümü. (c) Komplekslerin TGA eğrileri. (d) H_6L1 ve komplekslerin katı-durum emisyon spektrumları [58].

2016 yılında Ling ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ilk kez heksakis(3,5-dikarboksilatfenoksi)-halkalı fosfazen ($H_{12}L$) bazlı organik bir ligand ve $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılarak solvotermal sentez yöntemiyle yeni bir gözenekli koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. $[Cd_5L(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3)_2NH_2 \cdot 6DMF$ formülüne sahip bu yapı, pentanükleer $[Cd_5(COO)_{10}]$ ikincil yapı birimleri ve organik ligandlardan oluşan anyonik 3D çerçeve yapısındadır. Yapının topolojik analizi, beş bağlı uninodal *bnn* tipi bir topoloji ya da yeni bir (2,3,6,10)-bağlı beş nodal topolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Asimetrik birim, üç kristalografik olarak bağımsız $Cd(II)$ ($Cd1$, $Cd2$ ve $Cd3$), tamamen deprotonlanmış bir ligand molekülü ve iki su molekülünden oluşmaktadır. Yapının termal stabilitesi TGA ile incelenmiş ve oda sıcaklığından 483 K' e kadar yaklaşık %20.4' lük bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu kayıp, koordine çözücü moleküllerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmakta olup hesaplanan değer olan %21.5 ile uyumlu bulunmuştur. Katı hal lüminesans özellikleri incelendiğinde yapı, 335 nm' de uyarıldığında 432 nm' de yoğun bir yeşil emisyon sergilemiştir. Serbest ligand $H_{12}L$ ise 317 nm' de uyarıldığında 356 nm' de emisyon

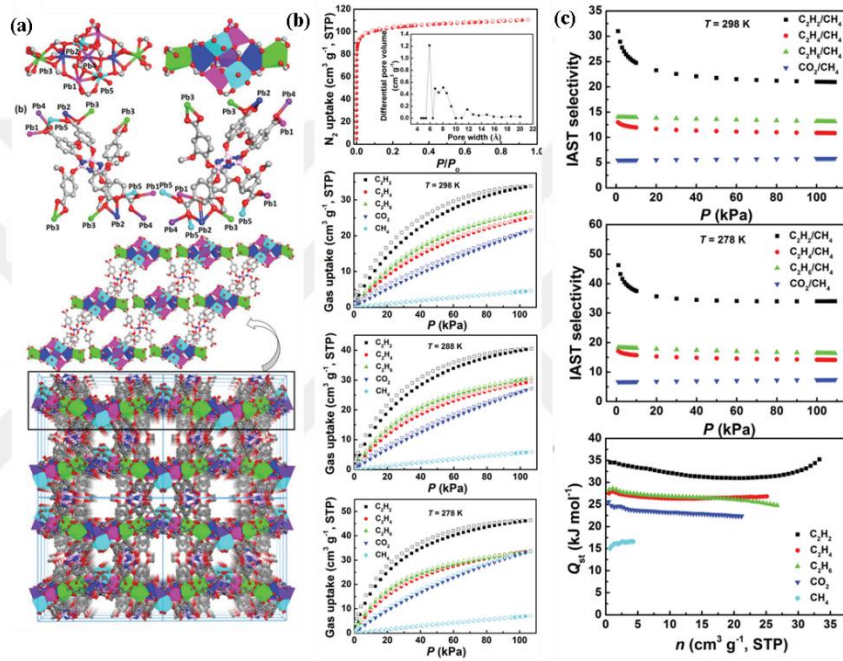
göstermiştir. Cd-bazlı koordinasyon polimerinin emisyon bantlarının serbest liganda kıyasla kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir ve bu durum ligand içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmıştır. Lüminesans özelliklerinin karşı iyonların etkisi altında nasıl değiştiğini incelemek amacıyla katyon değişim deneyleri yapılmıştır. DMF çözeltilerinde Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} ve Cd^{2+} gibi çeşitli metal nitrat tuzları kullanılarak iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. Mn^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} gibi d^1-d^9 geçiş metal iyonları ile lüminesans yoğunluğunda belirgin bir sönümlenme gözlenirken, Zn^{2+} ve Cd^{2+} gibi d^{10} metal iyonları ile lüminesans yoğunluğunda artış görülmüştür. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarında ise zayıf koordinasyon eğilimleri nedeniyle lüminesans yoğunluğunda sadece küçük değişiklikler tespit edilmiştir. Bu çalışma, çok yönlü H_{12}L ligandını kullanarak anyonik bir çerçeveye sahip yeni bir gözenekli koordinasyon polimeri sunmaktadır. Yapının yüksek termal stabilitesi ve özgün lüminesans özellikleri, bu malzemenin kimyasal sensörler ve çevresel uygulamalar gibi geniş bir alanda kullanılabileceğini göstermektedir. Bu bulgular, koordinasyon polimerleri alanında yenilikçi bir yaklaşım sunmakta ve bu tür yapıların daha fazla araştırılması için önemli bir temel oluşturmaktadır [59].



Şekil 3.10: (a) H_{12}L ' nin yapısı. (b) Kompleksin yapısı. (c) Ligand ve kompleksin katı hal uyarılma ve emisyon spektrumları. (d) Farklı metal iyonlarına karşı kompleksin lüminesans spektrumu [59].

2017 yılında Bai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, heksakis(4-etoksikarbonil-3-metoksifenoksi) halkalı fosfazen (L1-OME) esnek organik ligandı ile $Pb(NO_3)_2$ reaksiyona sokularak solvotermal yöntemle $[Pb_9(L)_3(CH_3COO)_2(H_2O)_4] \cdot 2(CH_3)_2NH_2^+ \cdot 12DMA$ formülasyonuna sahip ZJNU-62 adı verilen yeni bir gözenekli koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Asimetrik birim hücrede dört buçuk $Pb(II)$ iyonu (Pb1–Pb5), bir buçuk deprotonlanmış organik ligand, bir asetat iyonu ve iki koordine su molekülü bulunmaktadır. Yapı, Al3La topolojisinde (4,12)-bağlı üç boyutlu sonsuz bir ağ oluşturmakta ve kristalografik c eksenı boyunca bir boyutlu dikdörtgen kanallara sahip bulunmaktadır. 77 K’ de gerçekleştirilen azot adsorpsiyon izotermı, ZJNU-62’ nin kalıcı gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu yapı, mikroporlu malzemelere özgü tersinir Tip-I davranış sergilemiş, BET ve Langmuir yüzey alanları sırasıyla 410 m²/g ve 476 m²/g olarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi ise 0,171 cm³/g olarak belirlenmiştir. Yapı, 558 K’ e kadar termal kararlılık sergilemiş ve bu sıcaklığa kadar olan ağırlık kaybı, çözücü moleküllerin ve terminal grupların uzaklaşmasına karşılık gelmiştir. Gaz adsorpsiyon çalışmaları, hidrokarbonlar (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) ve CO₂ üzerine odaklanmış ve 278 K, 288 K ve 298 K’de 107 kPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. 298 K’ de C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CO₂ ve CH₄ için alım kapasiteleri sırasıyla 33,9, 25,2, 26,8, 21,6 ve 4,6 cm³ (STP)/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklık 278 K’ye düşürüldüğünde bu değerler sırasıyla 46,4, 33,9, 33,4, 33,8 ve 7,1 cm³ (STP)/g seviyelerine yükselmiştir. Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon izosterik ısı (Q_{st}) değerleri, C₂ hidrokarbonlar için daha güçlü etkileşimleri ortaya koymuştur. C₂H₂, C₂H₄ ve C₂H₆ için sırasıyla 34,5, 27,5 ve 28,3 kJ/mol, CO₂ için 25,6 kJ/mol ve CH₄ için 15,1 kJ/mol değerleri elde edilmiştir. Yapının adsorpsiyon seçiciliği, IAST kullanılarak değerlendirilmiştir. 298 K ve 100 kPa koşullarında ZJNU-62, C₂H₂/CH₄, C₂H₄/CH₄, C₂H₆/CH₄ ve CO₂/CH₄ karışımları için sırasıyla 21,0, 10,9, 13,2 ve 5,8 seçicilik değerleri göstermiştir. Bu değerler, sıcaklık 278 K’ e düşürüldüğünde daha da artmış ve ZJNU-62’ nin doğal gaz arıtımı için umut verici bir potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur. Bu performansa katkıda bulunan faktörler arasında yapının yüksek bağlanabilirliği, güçlü van der Waals etkileşimleri ve heteroatomlar ile açık metal bölgelerinin varlığı yer almaktadır. Bu çalışma, esnek bir organik liganddan türetilen Pb-tabanlı bir MOF olan ZJNU-62’nin, özellikle doğal gaz arıtımı için gaz ayırma uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. ZJNU-62’ nin yapısal özellikleri ve seçici gaz adsorpsiyon yetenekleri, koordinasyon polimerleri

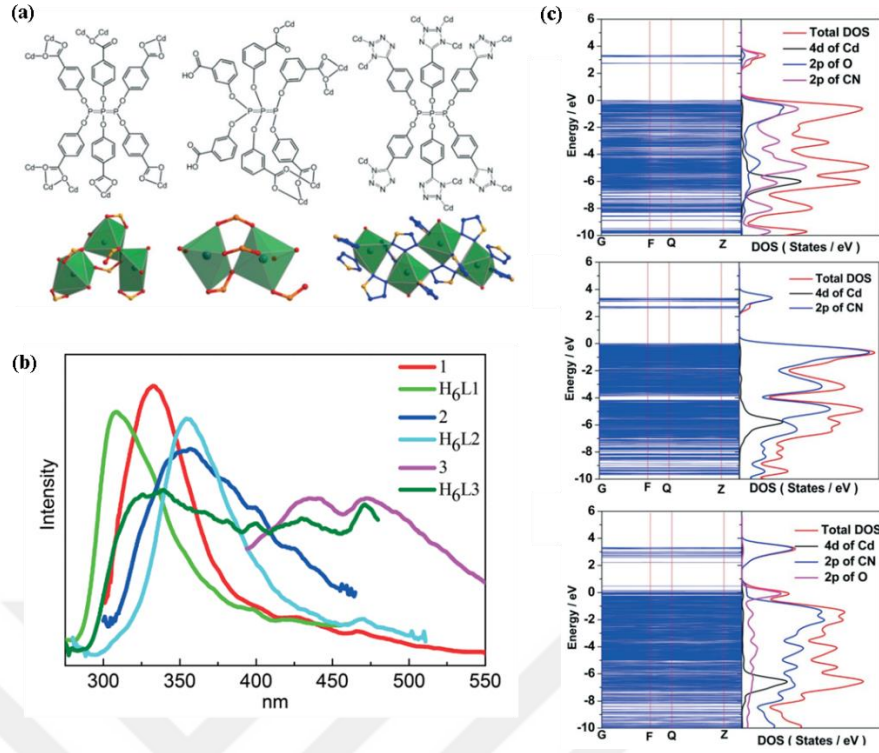
alanında yeni araştırmalar için önemli bir temel sunmaktadır. Gelecekte, doğal gaz arıtımı ve C2 hidrokarbonların ayrıştırılması gibi endüstriyel süreçler için optimize edilmiş versiyonları geliştirilebilir. Ayrıca, daha çevre dostu metal iyonlarıyla benzer yapılar tasarlanarak sürdürülebilirlik hedeflerine katkı sağlanabilir ve fotokatalitik reaktivite gibi ek fonksiyonel özellikler araştırılabilir. Bu çalışma, koordinasyon polimerlerinin sentezi ve uygulamalarında yenilikçi yaklaşımlar geliştirmek için değerli bir model oluşturmaktadır [60].



Şekil 3.11: (a) ZJNU-62 yapısının görünümü. (b) ZJNU-62a'nın N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. (c) İzosterik adsorpsiyon ısısı [60].

2018 yılında Chen ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, halkalı fosfazen türevlerinden türetilmiş üç farklı organik ligand kullanılarak Cd(II) bazlı üç yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan ligandlar, heksakis(4-karboksilatofenoksi) halkalı fosfazen (H₆L1), heksakis(3-karboksilatofenoksi) halkalı fosfazen (H₆L2) ve heksakis(4-(1H-tetrazol-5-il) fenoksi) halkalı fosfazen (H₆L3) olarak tanımlanmıştır. Solvotermal sentez yöntemiyle hazırlanan bu koordinasyon polimerleri, sırasıyla {[Cd₃(L1)(H₂O)₅]}_n (1), {[Cd₄(H₂L2)(H₂O)₈]}_n (2) ve {[Cd₂(H₂L3)(H₂O)₂]}_n (3) olarak adlandırılmıştır. 1 numaralı koordinasyon polimeri tamamen

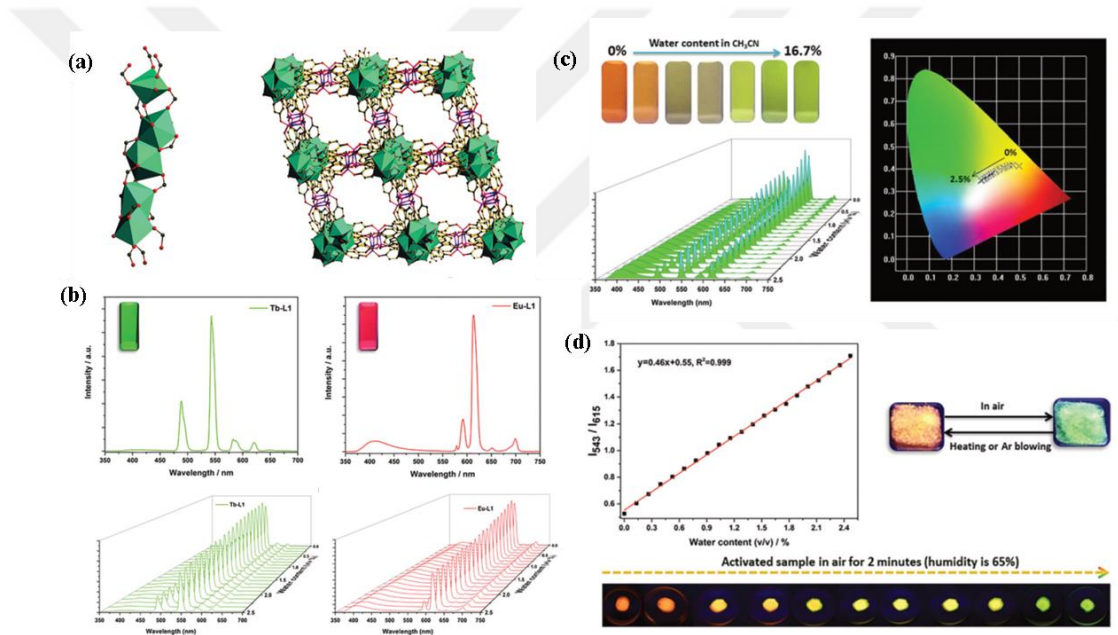
deprotonlanmış H₆L1 ligandları ile üçlü Cd(II) ünitelerinin birleşiminden oluşan üç boyutlu bir yapıya sahiptir ve *Pna*2₁ uzay grubunda kristalleşmiştir. Asimetrik birim hücresinde üç farklı Cd(II) atomu, bir tam ligand ve beş koordine su molekülü içermektedir. 2 numaralı koordinasyon polimeri, kısmen deprotonlanmış H₆L2 ligandlarının iki Cd(II) ünitesiyle birleşerek oluşturduğu iki boyutlu bir katman yapısına sahiptir ve *P*-1 uzay grubunda kristalleşmiştir. Asimetrik birim hücresinde dört farklı Cd(II) atomu, iki tam ligand ve sekiz koordine su molekülü bulunmaktadır. 3 numaralı polimer ise tetrazol grupları içeren H₆L3 ligandları ve dörtlü Cd(II) ünitelerinden oluşan üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Asimetrik birim hücresinde bir tam ligand ve iki koordine su molekülü bulunmaktadır. Çalışmada, bu koordinasyon polimerleri ile serbest ligandların oda sıcaklığındaki fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. H₆L1, H₆L2 ve H₆L3 ligandlarının sırasıyla 310, 350 ve 340 nm'de emisyon gösterdiği, 1 numaralı polimerin 325 nm'de, 2 numaralı polimerin 340 nm'de ve 3 numaralı polimerin 421 nm' de yoğun geniş emisyon bantları sergilediği gözlemlenmiştir. Emisyonların serbest ligandlara kıyasla kırmızıya kayma gösterdiği ve bu durumun MLCT veya LMCT ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. 1, 2 ve 3 numaralı koordinasyon polimerlerinin bant aralıkları sırasıyla 3.2, 2.7 ve 2.3 eV olarak ölçülmüş ve bu değerler DMol³ yazılımı kullanılarak yapılan DFT hesaplamaları ile uyumlu bulunmuştur. Hesaplanan bant aralıkları sırasıyla 2.89, 2.78 ve 2.10 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, deneysel değerlerle büyük ölçüde uyumludur ve kullanılan hesaplama yönteminin doğruluğunu desteklemektedir. Çalışma, bu polimerlerin yapısal çeşitliliği ve foto-kimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya koymuş ve bu materyallerin termal kararlılık ve lüminesans özellikleriyle optoelektronik cihazlar ve sensör teknolojileri gibi ileri uygulamalar için umut vaat ettiğini göstermiştir. Bu çalışma, halkalı fosfazen türevlerinden türetilen koordinasyon polimerlerinin yapısal çeşitliliği ve işlevsel özelliklerini ortaya koyarak, bu tür materyallerin optoelektronik cihazlar, sensörler ve enerji dönüşümü gibi ileri teknoloji uygulamalarında büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Gelecekte, farklı ligand ve metal kombinasyonlarıyla bu yapıların daha karmaşık ve işlevsel versiyonlarının geliştirilmesi hedeflenebilir. Bu yaklaşımlar, malzeme bilimi ve teknolojisi alanında yenilikçi uygulamalara umut vadetmektedir [61].



Şekil 3.12: (a) 1-3 koordinasyon modları. (b) 1-3' ün katı hal floresans spektrumları. (c) 1-3' ün bant yapısı ve kısmi DOS değerleri [61].

2019 yılında Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, karboksilat ile fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen ligandı kullanılarak, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarıyla solvothermal sentez yöntemiyle Tb-L1 ve Eu-L1 isimli iki renksiz gözenekli koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. SCXRD analizine göre her iki yapının izoyapısal 3D yapıdadır. Tb-L1'in asimetrik birim hücresinde 2.5 bağımsız Tb^{3+} iyonu, bir deprotonlanmış ligand, 1.5 su molekülü ve 1.5 köprülenmiş OH grubu bulunurken, bimetalik $\text{Tb}_{97.11}\text{Eu}_{2.89}\text{-L1}$ yapısı, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ molar oranlarının değiştirilmesiyle sentezlenmiştir ve PXRD analizi ile izoyapısallığı doğrulanmıştır. Lüminesan özellikler açısından, Tb-L1 ve Eu-L1 yapıları kuru CH_3CN 'de 280 nm' de uyarıldığında, Tb^{3+} ve Eu^{3+} iyonlarının karakteristik geçişlerini göstermiştir. $\text{H}_6\text{L1}$ ligandının anten etkisi, metal iyonları için etkili bir duyarlaştırıcı olduğunu ortaya koymuştur. Tb-L1, Eu-L1' e göre daha yüksek bir emisyon değeri sergilemiş, ayrıca su eklenmesiyle her iki yapının lüminesans yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Bu artış, su moleküllerinin koordinasyonu ve O-H osilatörlerine enerji transferinin azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ancak, su miktarının daha fazla artması, lantanit iyonlarına enerji transferinde verim kaybına yol açarak emisyon yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. $\text{Tb}_{97.11}\text{Eu}_{2.89}\text{-L1}$, organik çözücülerde iz suyun floresans

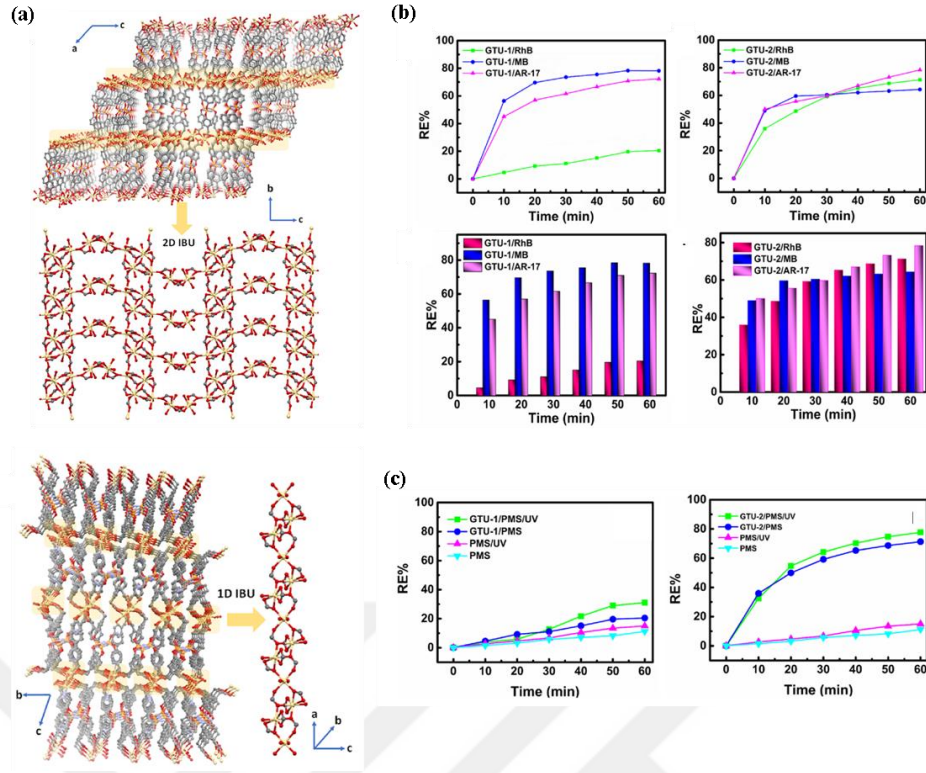
tespiti için yeni bir sensör olarak tanımlanmış ve su içeriği %0'dan %2.5'e (%v/v) artırıldığında, I_{543}/I_{615} oranı ile mükemmel bir lineer ilişki göstermiştir. Bu sensör, çıplak gözle görülebilen değişken emisyon renkleriyle düşük su seviyelerinin hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlamıştır. Gelecek perspektifi olarak, bu çalışma, lantanit temelli gözenekli koordinasyon polimerlerinin çevresel iyileştirme uygulamalarında su tespiti ve kimyasal algılama sensörleri olarak kullanılma potansiyelini ortaya koymaktadır. Gelecekte, bu yapıların farklı çözücülerdeki hassasiyetlerinin artırılması ve endüstriyel uygulamalara uygunluğu üzerine çalışılması önerilmektedir. Ayrıca, bu tür sensörlerin gerçek zamanlı çevresel izleme sistemlerinde uygulanabilirliği büyük bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır [62].



Şekil 3.13: (a) Tb-L1'in kristal yapısı. (b) Tb-L1 ve Eu-L1' in floresans spektrumları. (c) CH₃CN' deki Tb_{97.11}Eu_{2.89}-L1' in optik, floresans ve CIE renk koordinatlarının gösterimi. (d) Tb_{97.11}Eu_{2.89}-L1 için optik görüntüler [62].

2023 yılında Erkovan ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, iki yeni Cd-bazlı koordinasyon polimeri, H₆L1 kullanılarak solvotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Bu polimerlerden ilki olan GTU-1, 3D sütun-katmanlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Asimetrik birim hücresinde üç farklı Cd(II) metal iyonu, tamamen deprotonlanmış bir ligand (L), dört koordine su molekülü ve birer adet koordine olmamış su ile DMF molekülü bulunmaktadır. GTU-1'in yapısında Cd iyonları, karboksilat gruplarından gelen oksijen atomları ile koordinasyon yaparak,

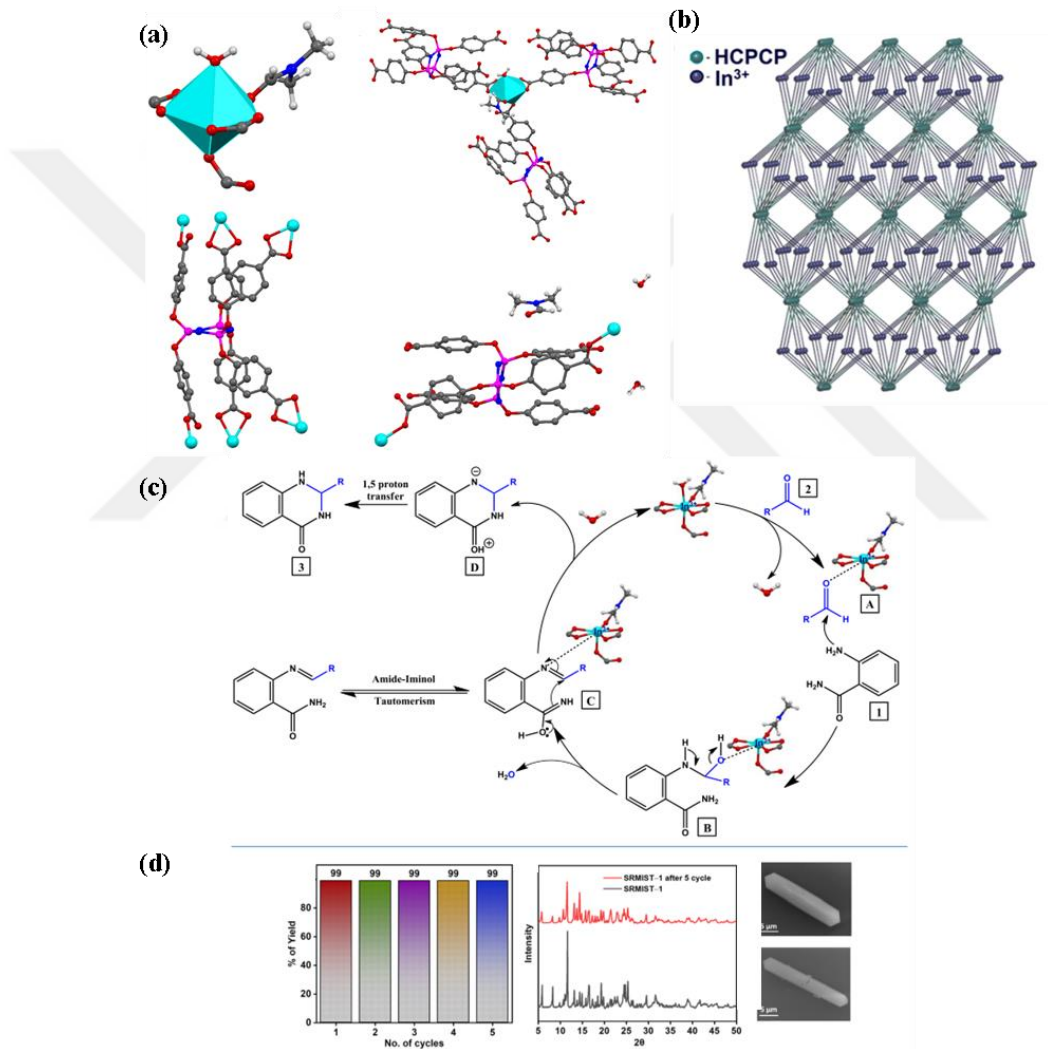
kararsız geometrilere sahip 2D inorganik katmanlar oluşturmuş ve bu katmanlar, halkalı fosfazen ligandı ile sütunlar halinde birleşerek 3D bir ağ yapısı meydana getirmiştir. İkinci koordinasyon polimeri olan GTU-2, 3D bir yapı sergilemiştir. Bu polimerin asimetrik birim hücresinde dört bağımsız Cd(II) iyonu, deprotonlanmış bir ligand (L), bir 4,4'-bpy molekülü, iki koordine su molekülü ve bir koordine olmamış su molekülü bulunmaktadır. GTU-2'nin yapısı, Cd(II)-karboksilat bazlı 1D inorganik yapı taşlarının, ligand (L) ve 4,4'-bpy yardımıyla birleşmesiyle oluşturulmuştur. Bu koordinasyon polimerinde yer alan 4,4'-bpy, yapıda Lewis asit bölgeleri oluşturarak katalitik aktiviteyi artırmıştır. GTU-1 ve GTU-2' nin atık sulardaki RhB, MB ve AR-17 gibi model dirençli boyar maddelerin giderimi üzerindeki katalitik etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerde, PMS katalizörlere eklenmesi ile bozunma mekanizması aktive edilmiş ve her iki koordinasyon polimeri için de önemli katalitik performanslar elde edilmiştir. Ancak, GTU-2, GTU-1' e kıyasla daha üstün bir katalitik verimlilik göstermiştir. Bu durum, GTU-2'nin yapısında bulunan 4,4'-bipiridin ligandının oluşturduğu Lewis asit merkezlerine bağlanmıştır. Ayrıca, GTU-2' nin katalitik aktivitesinin hem radikal hem de radikal olmayan mekanizmalarla gerçekleştiği tespit edilmiştir. TGA' ya göre her iki polimerin 330 °C üzerinde bozunma sıcaklıklarına sahip olduğunu ve yüksek termal kararlılık sergilediğini göstermiştir. Bu çalışma, GTU-1 ve GTU-2 adlı yeni Cd-bazlı koordinasyon polimerlerinin çevresel iyileştirme ve atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılma potansiyelini ortaya koymaktadır. Gelecekte, toksik olmayan ve çevre dostu metal iyonlarının kullanımı, bu malzemelerin biyouyumluluk ve sürdürülebilirlik açısından daha geniş uygulama alanlarına ulaşmasını sağlayabilir. Ayrıca, bu polimerlerin farmasötik atıklar ve ağır metaller gibi zararlı maddelerin giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması, çevreye yönelik yeni çözümler sunabilir. GTU-2' nin üstün katalitik aktivitesi, mekanizmasının daha iyi anlaşılması ve yeşil kimyasal süreçlere entegrasyonu için bir temel oluşturabilir. Bu malzemelerin ışıkla aktive edilebilen fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesi, enerji dönüşümü ve su arıtma teknolojilerinde yenilikçi çözümler sunabilir [63].



Şekil 3.14: (a) GTU-1 ve GTU-2' nin 3D koordinasyon çevresi. (b) GTU-1 ve GTU-2' nin katalitik giderim verimlilikleri. (c) GTU-1 ve GTU-2' nin RhB' deki katalitik ve fotokatalitik bozunma grafiği ile karşılaştırılması [63].

Jeevananthan ve ekibi, 2024 yılında çevre dostu, yeniden kullanılabilir bir heterojen katalizör olarak kullanılabilen yeni bir MOF olan SRMIST-1'i geliştirmiştir. Bu yapı, H₆L1 ligandı ile indiyum(III) nitrat tuzunun 90°C' de solvotermal yöntemle reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. X-ışını kırınım analizine göre, SRMIST-1, yedi koordinasyonlu bir indiyum merkezine sahip {InO₇} birimleri içermektedir. SRMIST-1'in termal ve kimyasal dayanıklılığı yapılan analizlerle doğrulanmıştır. PXRD ve SEM analizleri, bu MOF' un kristal yapısının 405 °C' ye kadar termal kararlılığa sahip olduğunu ve farklı çözücülerde stabil kaldığını göstermiştir. SRMIST-1, 2-aminobenzamid ve 2-amino benzensülfonamid türevlerini farklı aldehitlerle katalize ederek sırasıyla DHQ' lar ve DHBD' ler sentezinde yüksek verim sağlamıştır. Etanol, çevre dostu bir çözücü olarak kullanılmıştır ve %1-5 mol oranında düşük katalizör yüklemeleriyle yüksek ürün verimliliği elde edilmiştir. Ayrıca, SRMIST-1'in beş döngü boyunca etkinliğini koruyarak yeniden kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Katalizörün reaksiyon mekanizması, SRMIST-1' in Lewis asit merkezleri sayesinde aldehit gruplarını aktive ederek bir Schiff bazı oluşturması ve ardından molekül içi halkalaşma reaksiyonu ile DHQ ve DHBD ürünlerini elde etmesi

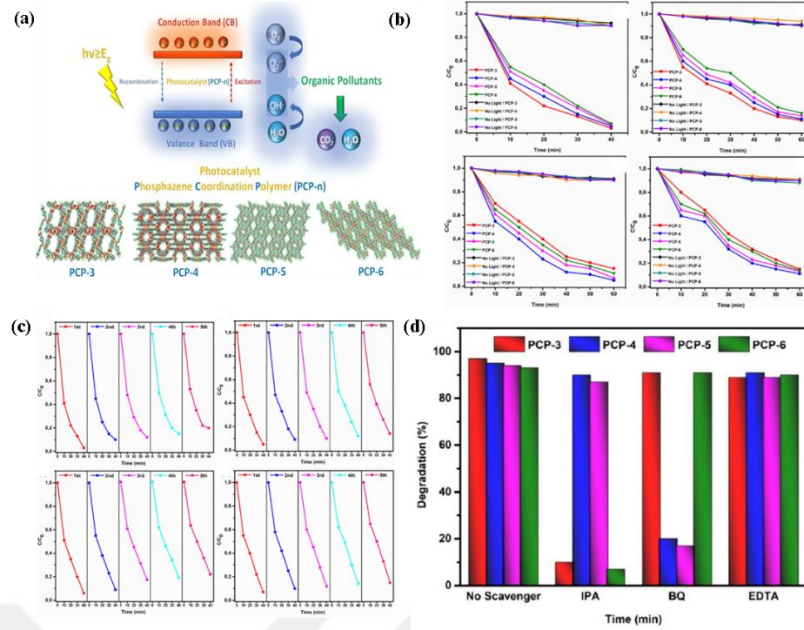
üzerine kuruludur. Bu süreçte su gibi yan ürünlerin uzaklaştırılmasıyla katalizör döngüsü tamamlanmaktadır. SRMIST-1, düşük toksisiteye sahip indiyum bazlı bir MOF olarak, çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi adına önemli bir adım olmuştur. Yapı hem DHQ hem de DHBD sentezinde etkin bir katalizör olarak kullanılmış ve MOF temelli katalizörlerin potansiyelini göstermiştir. Bu çalışma, aynı zamanda ilk kez bir MOF katalizörünün DHBD türevlerinin sentezinde kullanılmasını sağlamıştır [64].



Şekil 3.15: (a) SRMIST-1' in kristal yapısı. (b) SRMIST-1' in 3D yapısı. (c) SRMIST-1 için önerilen mekanizma. (d) SRMIST-1' in geri dönüşüm deneyleri, PXRD ve SEM görüntüsü [64].

2024 yılında ekibimiz tarafından gerçekleştirilen çalışmada, $\text{H}_6\text{L1}$ ligandı ve N-donor ligandları (fenantrolin, terpiridin, 2,2'-bpy ve 4,4'-bpy) kullanılarak solvotermal

sentez yöntemiyle dört yeni Cd (II)-esaslı gözenekli koordinasyon polimeri elde edilmiştir: $[\{Cd_6(phen)_2(L)_2(HCOO)(H_2O)\}] \cdot 4DMF \cdot 3H_2O$ (PCP-3), $[\{Cd_2(trp)_2(H_2L)\}] \cdot DEF \cdot 2H_2O$ (PCP-4), $[\{Cd_3(2,2'-bpy)_2(L)(DMF)(H_2O)\}] \cdot 2DMF$ (PCP-5) ve $[\{Cd_6(4,4'-bpy)_2(L)_2(H_2O)_9\}] \cdot 5DMF \cdot H_2O$ (PCP-6). Bu çalışmada, halkalı fosfazen esaslı ligandın kullanıldığı ve sistematik olarak farklı donör ligandlarla kombinasyon sağlandığı ilk çalışma olma özelliği taşımaktadır. Bu yönüyle, halkalı fosfazen esaslı Cd(II)-bazlı gözenekli koordinasyon polimerleri boya giderimi konusunda özgün bir yaklaşımla incelenmiştir. Yapılan çalışmada, bu dört yeni koordinasyon polimerinin MB, MO, RhB ve RO16 gibi model dirençli kirleticiler üzerindeki fotokatalitik etkileri kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Halkalı fosfazen ligandının Cd(II) iyonları ile koordinasyon yaparak bir boyutlu tübüler yapıdan üç boyutlu gözenekli yapılara kadar geniş bir yapısal çeşitlilik gösterdiği belirlenmiştir. Sulu ortamda UVA ışığı altında %95'e varan bozunma verimi ve 3.40-3.93 eV arasında değişen bant aralığı değerleri elde edilmiştir. Radikal süpürücü deneyler, $O_2^{\cdot-}$ ve $\cdot OH$ radikallerinin fotokatalitik mekanizmada reaktif türler olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, bu polimerlerin beş ardışık kullanımda yüksek verimlilikle yeniden kullanılabilir olduğu görülmüştür. Bu çalışma, boya giderimi konusunda sistematik olarak donör ligandları içeren ve halkalı fosfazen temelli ilk araştırma olmasıyla dikkat çekmektedir. Gelecek perspektifi açısından, bu tür özgün yapıların farklı kirleticiler üzerinde uygulanabilirliği ve çevresel atık su arıtımı gibi sürdürülebilir teknolojilerde kullanımı önemli bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, bu yapıların enerji depolama ve fotokimyasal sensör sistemlerinde kullanımına yönelik çalışmalar yeni araştırma alanlarına ışık tutacaktır [65].



Şekil 3.16: (a) Tüm PCP' lerin yapısı. **(b)** PCP' lerin fotokatalitik bozunma grafiği. **(c)** PCP' lerin tekrar kullanılabilirliğinin gösterimi. **(d)** PCP' lere ait fotokatalitik bozunma mekanizması [65].

2025 yılında Özcan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 2,2'-bpy ve fonksiyonel siklotrifosfazen karboksilat ligandları kullanılarak üç yeni Cd(II) koordinasyon polimeri (PCP-11, PCP-12 ve PCP-13) sentezlenmiştir. Sentezlenen yapılar, FTIR, PXRD, SCXRD, TGA, UV-DRS, SEM gibi ileri karakterizasyon teknikleriyle detaylı olarak analiz edilmiştir. Tüm polimerler, MB, RhB ve MO gibi organik boyaların UVA ışığı altında yüksek verimle bozunmasını sağlamıştır. En yüksek fotokatalitik performans, dar bant aralığı (3.18 eV), kuvvetli π - π etkileşimleri ve naftoksi grubunun etkisiyle PCP-12 örneğinde gözlemlenmiştir. Radikal temizleme deneyleri, özellikle süperoksit radikallerinin boyaların bozunmasında baskın rol oynadığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal analizler (CV ve EIS), PCP-12'nin en düşük yük transfer direncine sahip olduğunu ve fotokatalitik etkinliğini artıran ideal bant konumlarına sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, çevresel kirlenmelerin gideriminde bu tür fosfazen bazlı koordinasyon polimerlerinin büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [66].

Halkalı fosfazen türevleri, çok sayıda koordinasyon noktası, elektronca zengin yapıları ve yapısal modifiye edilebilirlikleri sayesinde gözenekli koordinasyon polimerleri sistemlerinde multifonksiyonel uygulamalara olanak sağlayan güçlü bir platform sunmaktadır. Son dönem yapılan çalışmalardan biri, çift işlevli bir bakır(II) bazlı

metal-organik çerçeve başarıyla tasarlanmış ve fonksiyonel bir halkalı fosfazen ligandıyla sentezlenmiştir. Elde edilen MOF yapısı, hem organik boya giderimi için etkili bir yarı iletken fotokatalizör hem de CO₂ ayrıştırma uygulamaları için seçici bir adsorban olarak görev yapmaktadır. Fotokatalitik deneylerde, model boya kirleticiler altında UVA ışığı ile yüksek bozunma verimliliği elde edilmiştir. CO₂ adsorpsiyon testleri, bu MOF'un yüksek yüzey alanı ve gözenek mimarisi sayesinde CO₂ için seçici ve geri kazanılabilir bir tutulum sağlayabildiğini göstermiştir. Bu çift işlevli performans, halkalı fosfazenin elektronca zengin yapısı ve Cu(II) merkezleri ile sinerjik etkisine dayandırılmıştır [67]. Diğer bir çalışma ise heptanükleer Zn(II) kümesi içeren ve aniyonik doğaya sahip, çok işlevli bir halkalı fosfazen bazlı metal-organik çerçeve başarıyla tasarlanmıştır. Malzeme hem seçici kimyasal sensör özelliği hem de etkili fotokatalitik aktivitesiyle öne çıkmaktadır [68]. Bu tezde, karboksilik asit grupları içeren fosfazen bazlı koordinasyon polimerleri, N-donör ligandlarla sentezlenerek özgün yapısal özellikler ve yüksek fotokatalitik performans sergileyen yeni malzemeler elde edilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla, halkalı fosfazen çekirdeği sayesinde komplekslerin UV ve görünür ışık altında fotokatalitik etkinliği önemli ölçüde artmıştır. Geliştirilen bu yapılar, yalnızca organik boya gideriminde değil; yarı iletken özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları sayesinde ağır metallerin uzaklaştırılması, ilaç kalıntılarının bozunması ve enerji uygulamaları gibi farklı alanlarda da değerlendirilebilecek potansiyele sahiptir. Bu yönüyle tez, fosfazen temelli koordinasyon polimerlerinin çevre dostu ve çok işlevli yarı iletken fotokatalizörler olarak kullanımına dair literatüre yenilikçi bir katkı sunmaktadır. Gelecekte, biyobozunurluk, toksisite ve ölçeklenebilirlik analizleriyle bu malzemelerin sürdürülebilir arıtma teknolojilerinde kullanımı daha da geliştirilebilir.

4. FOTOKATALİZ DESTEKLİ SU ARITMA YÖNTEMLERİ

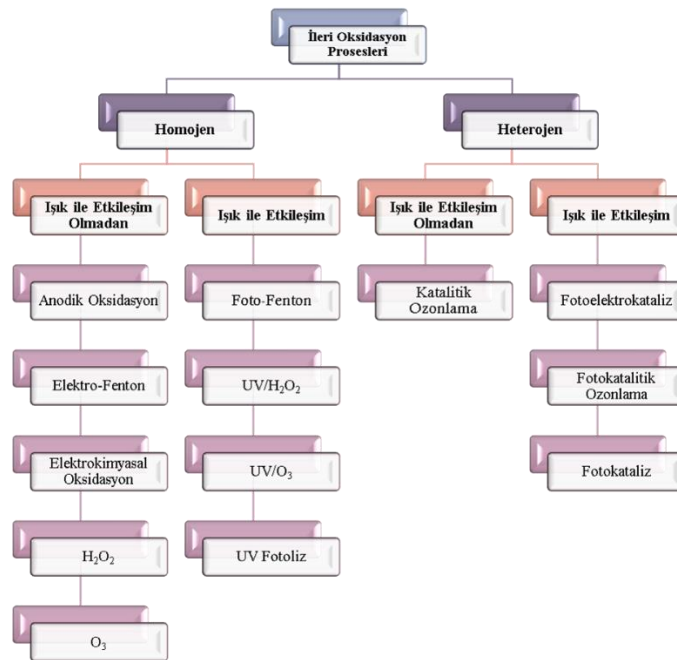
Tatlı su kaynakları, yalnızca yaşamın devamlılığı için değil, aynı zamanda sürdürülebilir kalkınma, tarım, sanayi ve enerji üretimi açısından da kritik öneme sahiptir. Bilim ve teknolojideki hızlı gelişmelerle birlikte, kimya, petrokimya, ilaç, madencilik, yarı iletken ve mikroelektronik gibi birçok sanayi dalı dünya genelinde yaygınlaşmıştır. Artan nüfus ve gıda talebi hem su tüketimini artırmakta hem de tarımsal faaliyetlerde pestisit ve herbisit kullanımını zorunlu hâle getirerek su kaynaklarının kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bununla birlikte, çevre düzenlemeleri her geçen gün daha katı hale gelmektedir. Su kirliliği sorunlarını çözmek ve bu düzenlemelere uyum sağlamak için bilim insanları ve araştırmacılar, yeni su arıtma teknolojileri geliştirmeye veya mevcut yöntemleri iyileştirmeye odaklanmaktadır. Aynı zamanda, su kirliliği konusunda farkındalık dünya genelinde artmış ve insanlar, suyun sınırsız bir kaynak olmadığını fark etmeye başlamıştır [69].

Günümüzde dünya genelinde yaklaşık 4 milyar insan güvenli içme suyuna erişememektedir. Buna bağlı olarak her yıl milyonlarca kişi, su kaynaklı hastalıklar nedeniyle hayatını kaybetmektedir. Artan su kirliliği, özellikle mikro kirleticilerin ve diğer kirleticilerin doğal su döngüsüne aşırı deşarj edilmesiyle bu sorunun gelecekte daha da kötüleşeceği öngörülmektedir [69]. Bu durum, düşük maliyetli ve yüksek verimli su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Atık suyun yeniden kullanımı hem tarımsal hem de endüstriyel faaliyetler için sürdürülebilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Ancak, geri dönüştürülmüş atık sular, askıda katı maddeler, koliformlar ve çözünebilir organik bileşikler gibi zor arıtılabilir kirleticiler içermektedir. Geleneksel yöntemler (adsorpsiyon, koagülasyon, filtrasyon, membran teknolojileri) genellikle yüksek maliyetli, düşük verimli ve ikincil toksik kirleticiler üretebilmektedir. Bu durum, daha çevre dostu ve etkili teknolojilere olan ihtiyacı artırmaktadır [70]. Organik ve inorganik kirleticiler arasında, özellikle organik kirleticiler (ör. boyalar, pestisitler, farmasötikler) yüksek stabiliteleri ve çevresel kalıcılıkları nedeniyle ciddi bir endişe kaynağıdır. Geleneksel atık su arıtma yöntemleri, bu kirleticileri etkili bir şekilde ortadan kaldırmakta yetersiz kalmaktadır. Bu kapsamda, özellikle fotokatalitik İOP, çevre dostu ve sürdürülebilir yapıları sayesinde organik kirleticilerin etkili ve kalıcı olarak giderilmesinde güçlü bir

alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler, kirleticilerin güvenli bir şekilde parçalanmasını sağlayarak etkili bir alternatif sunmaktadır [71].

4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda kimyasal su arıtımında yaşanan gelişmeler, özellikle çözünmüş ve dirençli organik bileşiklerin oksidatif bozunmasını hedefleyen fotokimyasal ve katalitik yöntemlerin önemini artırmıştır. Bu yöntemler literatürde genellikle İOP olarak tanımlanmakta ve geleneksel arıtma teknolojilerine etkili bir alternatif sunmaktadır. İleri Oksidasyon Prosesleri, pestisitler ve doymuş organikler gibi zor bozulan kirleticileri okside edebilir. Yaygın olarak uygulanan İOP sistemleri arasında H_2O_2/UV , O_3/UV , TiO_2/UV ve VUV gibi kombinasyonlar yer almaktadır. Ayrıca singlet oksijen, peroksisülfat ve klor bazlı radikaller de bu süreçlerde etkilidir. **Şekil 4.1'** de gösterildiği gibi fotokatalitik sistemler, katalizörlerin fiziksel haline bağlı olarak homojen ve heterojen olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmakta ve bu sınıflar içinde İOP'ler dört temel grupta toplanmaktadır: Fenton/foto-Fenton reaksiyonları, sonoliz, ozonlama ve fotokataliz. Bu yöntemler, atık su, yeraltı suyu ve geri kazanılmış su kaynaklarındaki organik kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır [72].



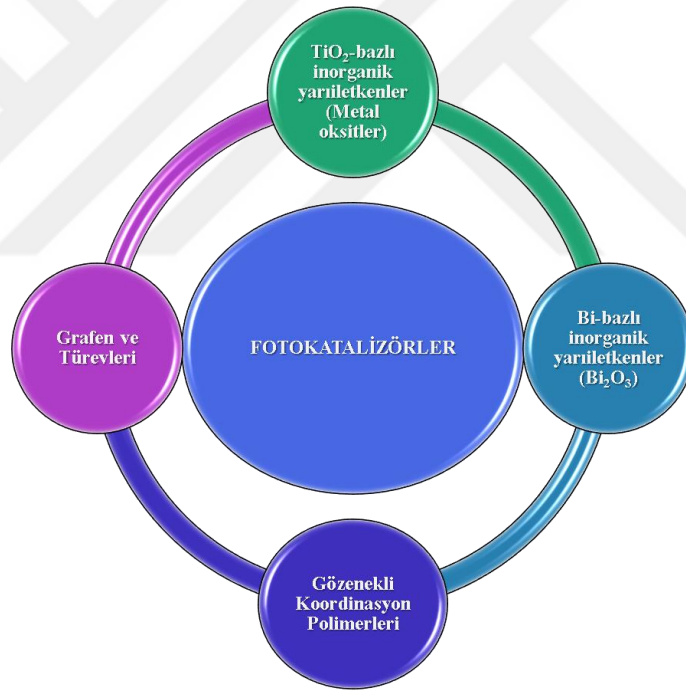
Şekil 4.1: İleri oksidasyon prosesleri diyagramı [72].

Fotokatalitik sistemler genel olarak, katalizör ve reaktanların fiziksel fazlarına göre homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Homojen sistemlerde katalizör ve reaktant aynı fazda bulunur ve en bilinen örneklerinden biri $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemine dayanan Fenton veya foto-Fenton süreçleridir. Bu yöntemler güneş ışığı gibi doğal kaynakları kullanabilse de düşük pH gerekliliği, demir çökeltme sorunları ve işlem sonrası demir uzaklaştırımı gibi sınırlamalar içermektedir. Heterojen fotokatalitik sistemlerde ise genellikle sıvı fazdaki kirleticilerle askı halindeki katı bir katalizör etkileşime girer; bu bağlamda TiO_2 , UV ışığı altında etkinliği ile yaygın kullanılan bir örnektir. Heterojen sistemler su arıtımı, hava temizliği, hidrojen üretimi ve çevresel iyileştirme gibi çok sayıda alanda değerlendirilmekte, ancak yük taşıyıcılarının yeniden birleşmesi ve UV'ye bağımlılık gibi bazı sınırlamalara sahiptir. Bu noktada, koordinasyon polimerleri, fotokatalitik süreçler için yarı iletken malzemelere kıyasla önemli yapısal ve fonksiyonel avantajlar sunmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özellikleri sayesinde kirleticilerin katalizör yüzeyine kolay adsorpsiyonu sağlanır; ayrıca metal merkezleri ve organik ligandlar sayesinde bant aralığı ayarlanabilir, bu da görünür ışık altında etkinliği artırır. Koordinasyon polimerleri kimyasal ve termal olarak daha kararlı yapılarıyla uzun vadeli uygulamalara elverişli olup, reaktif oksijen türlerinin üretiminde de daha verimli performans sergiler [73]. Bu tez kapsamında, düşük bant aralığı, yüksek görünür ışık aktivitesi, kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve işlevsel çeşitlilik gibi avantajlarıyla koordinasyon polimerlerinin fotokatalitik uygulamadaki potansiyeli kapsamlı biçimde ele alınmıştır.

4.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik uygulamalarda yarı iletken malzemeler, elektronik yapıların düzenlenebilirliği, yüksek ışık absorpsiyon kapasitesi, etkin yük taşıma özellikleri ve uzun ömürlü uyarılmış taşıyıcılar oluşturabilmeleri nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Bu özellikler, farklı çevresel kirleticilerin giderimi için uygun malzeme tasarımını mümkün kılmakta ve yarı iletken tabanlı inorganik yarı iletken fotokatalizörlerin çeşitliliğinin artmasına olanak sağlamaktadır. Sentez stratejileri, karakterizasyon teknikleri ve fotokatalitik test protokollerindeki ilerlemeler, seçicilik, aktivite, kimyasal stabilite ve yeniden kullanılabilirlik gibi özellikleri geliştirilmiş malzemelerin elde edilmesine katkı sunmuştur. Yarı iletkenlerin bant yapısı, özellikle

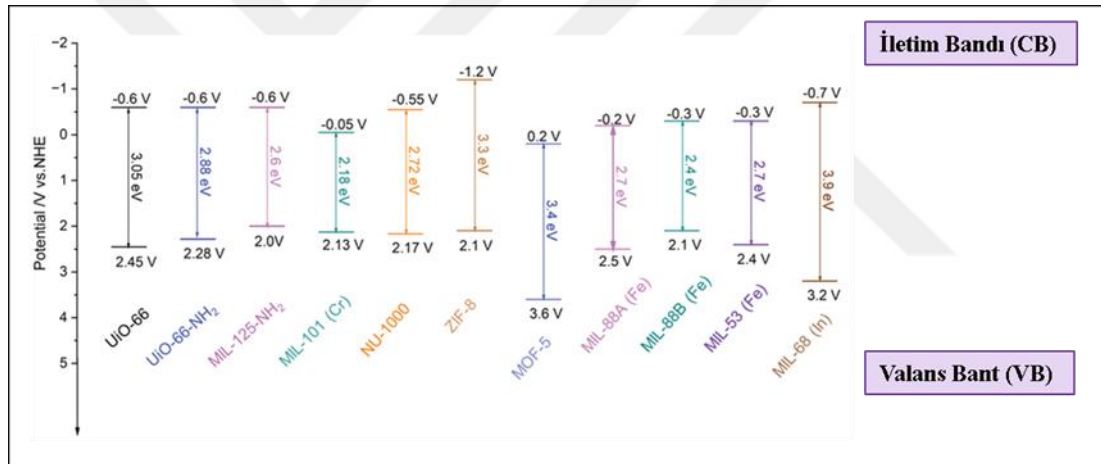
valans ve iletim bandı konumları, hedeflenen kirleticilerin fotokatalitik dönüşüm verimliliğini belirleyen temel parametrelerdendir [74]. Son yıllarda, çevresel uygulamalara yönelik yeni nesil yarı iletken fotokatalizör tasarımlarında kayda değer bir artış yaşanmıştır. Geleneksel metal oksit bazlı yarı iletken fotokatalizörler (örneğin TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2) yaygın olarak kullanılsa da yakın zamanda 2D yapılar, kuantum noktaları, plazmonik metaller (Ag, Au, Bi, Al), gözenekli koordinasyon polimerleri ve COF'lar gibi alternatif malzeme sistemleri de araştırmalara konu olmuştur. Yarı iletken fotokatalizörler; ışık absorpsiyonu, yük taşıyıcı ayrışması ve bileşen yapısına göre sınıflandırılabilirken, tarihsel gelişimlerine göre üç ana nesilde incelenmektedir: birinci nesil tek bileşenli yarı iletkenler (TiO_2 , ZnO), ikinci nesil çok bileşenli oksit sistemleri (Bi_2O_3 - ZnO , ZnO - TiO_2) ve üçüncü nesil olarak inert destek yüzeyleri üzerine dağılmış kompozit yapılar (ZnO -C, Ag- Al_2O_3) (Şekil 4.2) [75].



Şekil 4.2: Yarı iletken fotokatalizörlerin sınıflandırılması [75].

Fotokataliz alanında yapılan araştırmalar, TiO_2 , oksit bazlı bileşikler, grafit-bazlı karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), grafen ve bismut içeren oksitler gibi çok çeşitli malzemelere odaklanmıştır. Bu malzemeler arasında TiO_2 , yüksek oksidatif kapasitesi, düşük maliyeti, toksik olmaması ve kimyasal stabilitesi nedeniyle en fazla incelenen yarı iletken fotokatalizörlerden biridir. Yaklaşık 3.2 eV'lik bant aralığı sayesinde UV ışığını absorbe edebilse de görünür ışık altındaki sınırlı aktivitesi, yapısal ve elektronik

düzeyde modifikasyonları gerekli kılmaktadır. Grafen ve grafen oksit (GO) ise geniş yüzey alanı ve üstün fotoelektriksel özellikleri sayesinde genellikle diğer yarı iletken fotokatalizörlerle birlikte taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Örneğin, ZnO ve azot katkılı grafenin oluşturduğu sandviç yapıli kompozitler, görünür ışık absorpsiyonunu artırarak yük taşıyıcı ayrışmasını iyileştirmiş ve böylece fotokatalitik performansı yükseltmiştir. Kompozit yarı iletken fotokatalizörlerde, birden fazla fotokatalitik bileşiğin bir araya getirilmesi, genellikle sinerjik etkiler sayesinde daha yüksek aktivite ve kararlılık sağlamaktadır. Malzeme sentezi ve modifikasyon yöntemlerindeki ilerlemeler, özel çevresel uygulamalar için ışık hasadı kabiliyeti yüksek, seçici ve dayanıklı yeni nesil yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesini mümkün kılmakta; böylece sürdürülebilir çevre teknolojileri açısından önemli fırsatlar sunmaktadır (Şekil 4.3) [76].

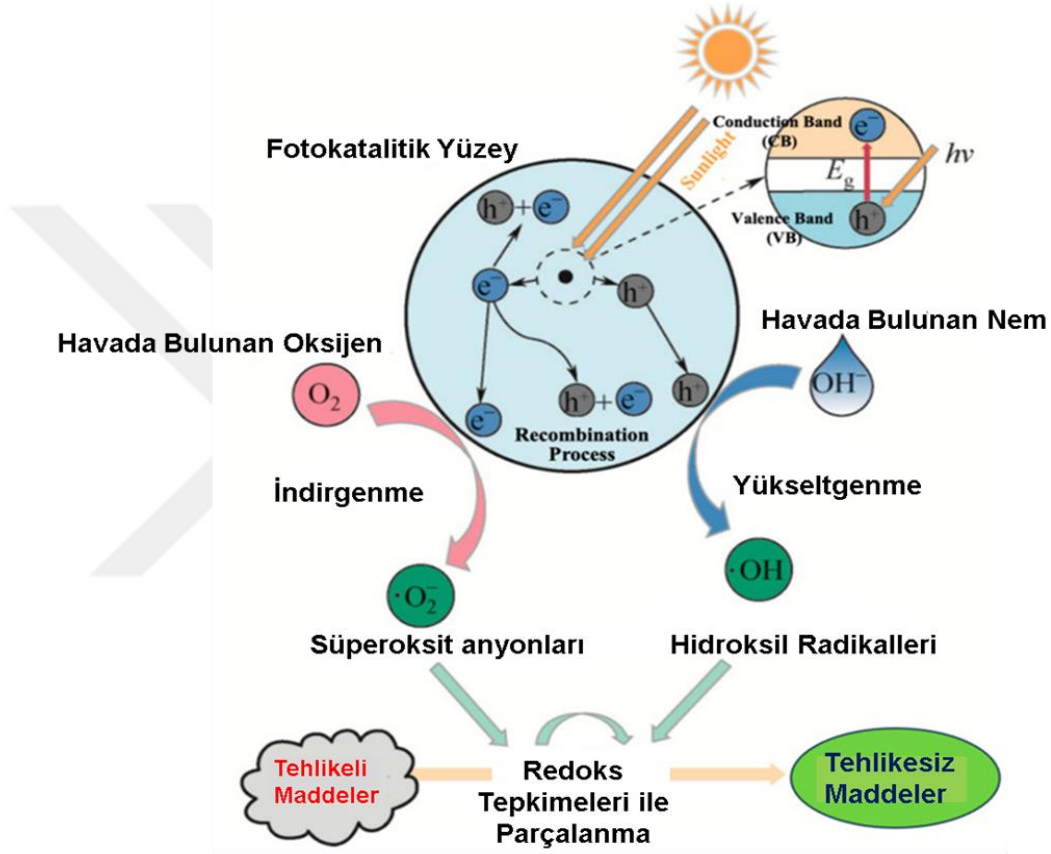


Şekil 4.3: MOF-esaslı yarı iletkenlerin çeşitli bant yapıları [76].

4.3. Yarı İletken Fotokatalizörlerin Temel Prensipleri

Yarı iletken fotokatalizörler, genellikle valans bandı (VB) ile iletim bandı (CB) arasında belirli bir bant aralığına sahip yarı iletken malzemelerden oluşur. Bu malzemeler, ışık enerjisini kullanarak kimyasal reaksiyonları hızlandırma kabiliyetine sahiptir ve bu özellikleri sayesinde çevresel kirleticilerin gideriminden enerji üretimine kadar geniş bir uygulama alanında değerlendirilmektedir. Şekil 4.4' te gösterildiği üzere fotokatalitik süreç, yarı iletken fotokatalizörün bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjili fotonları absorbe etmesiyle başlar; bu sırada valans bandındaki

elektronlar uyarılarak iletim bandına geçer ve geride h^+ bırakır. Oluşan e^-/h^+ çiftleri, oksijen ve su ile etkileşerek $O_2^{\cdot-}$ ve $OH^{\cdot}$ radikalleri gibi ROS üretir; bu türler organik kirleticileri daha zararsız ürünlere, özellikle CO_2 ve H_2O dönüştürür. Fotokatalitik arıtım yöntemleri, çevre dostu yapıları, düşük maliyetleri, geri dönüştürülebilir olmaları ve hem UV hem de görünür ışık altında etkili olmaları sayesinde geleneksel yöntemlere kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır [77].



Şekil 4.4: (a) Fotokataliz çalışma mekanizması [77].

Bu teknolojiler, özellikle dirençli model kirleticilerin bozunmasında, endüstriyel atık su arıtımında, uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde, hidrojen üretimi ve pestisit kalıntılarının ayrıştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Uzun vadeli kararlılık sağlanması ve güneş ışığından maksimum verim elde edilmesi için, yarı iletken fotokatalizörlerin bant yapılarının optimize edilmesi gereklidir; bu bağlamda gelecekteki araştırmalar, yeni malzeme tasarımları ve çevre dostu üretim süreçlerine odaklanmalıdır [78].

5. TEZİN AMACI ve KAPSAMI

Bu tez çalışmasında, fosfazen esaslı ligandlar kullanılarak yapısal ve kimyasal olarak kararlı ve fotokatalitik performansı yüksek koordinasyon polimerleri/kompleks yapılar sentezlenmiştir. Çalışma, dirençli organik kirleticilerin UVA ve görünür ışık altında fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle giderilmesine yönelik çevre dostu malzemelerin geliştirilmesini hedeflemiştir. Bu kapsamda kullanılan kimyasal maddeler, sentez koşulları ve karakterizasyon yöntemleri ilgili alt başlıklarda detaylandırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar üç ana kısımdan oluşmaktadır.

Fosfazen Esaslı Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonları:

Tez çalışması kapsamında, dört adet tetra ve okta karboksilik asit grupları taşıyan fosfazen esaslı ligand (**4, 6, 8, 10**) sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında, dört adet fosfazen esaslı ligand (**4, 6, 8 ve 10**) sentezlenmiş olup bu ligandlar tetra ve okta karboksilik asit fonksiyonel grupları içermektedir. Ligandların elde edilmesinde, öncelikle gerekli olan spiro-fosfazen türevi başlangıç maddeleri (**1 ve 2**) hazırlanmış, ardından bu maddelerden ester türevleri (**3, 5, 7 ve 9**) sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapısal karakterizasyonları NMR spektroskopisi (^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR), MALDI-TOF, FTIR, TGA ile gerçekleştirilmiştir.

Fosfazen Esaslı Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonları:

Tez çalışmasının bu aşamasında, solvotermal sentez yöntemi kullanarak **4** ve **8** ligandlarının üç adet metal tuzu (Zn(II) , Co(II) , Cd(II)) ve organoimin esaslı N-donor (terp., phen. ve 2,2','-bpy.) ligandlarla reaksiyona katılmasıyla beş adet yeni 1D ve 2D özellikte koordinasyon polimerleri (**Kompleks 1-5**) elde edilmiştir. Bu süreçte, optimizasyon çalışmaları: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, M-L stokiyometrisi gibi parametreler belirlenmiştir. Komplekslerin 3D yapısı SCXRD tekniği ile belirlenmiştir. Katı hal karakterizasyonları kapsamlı olarak FTIR, TGA, PXRD ve SEM-EDX ile belirlenmiştir. Optik bant aralıkları ise UV-DRS yöntemi kullanılarak Kubelka-Munk teorisi ile hesaplanmıştır.

Komplekslerin Fotokatalitik Etkinliklerinin İncelenmesi:

Bant aralıkları 1.45–3.37 eV arasında değişen beş farklı kompleks sentezlenmiştir. Bu komplekslerin sulu ortamdaki MB, RhB ve MO gibi dirençli organik boyaların fotokatalitik giderimi üzerindeki etkisi, UVA ve görünür ışık altında spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir.

Yarı iletken fotokatalizör miktarı, ışık kaynağı (UVA ve görünür ışık) ve reaksiyon süreleri optimize edilerek komplekslerin yüksek bozunma verimi sergilemiştir. Ayrıca, fotokatalitik oksidasyon sonrasında malzemelerin tekrar kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Fotokatalitik süreç sonrası malzemelerin yapısal bütünlüğü PXRD ile doğrulanmış, beş ardışık döngüde etkinliklerini korudukları gösterilmiştir. Bu, malzemelerin yeniden kullanılabilirlik açısından sürdürülebilir olduğunu ortaya koymuştur.

Bu tezde sentezlenen fosfazen esaslı ligandlar ve koordinasyon polimerleri literatürdeki yapılarla karşılaştırıldığında, yüksek termal kararlılıkları, dar optik bant aralıkları ve yeniden kullanılabilirlik özellikleriyle hem UV hem de görünür ışık altında yüksek fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Tez çalışması, çevresel sürdürülebilirlik ve su arıtma teknolojilerinde kullanılabilecek yeni nesil yarı iletken fotokatalizör malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Geliştirilen fosfazen-temelli yarı iletken kompleksler, dar bant aralıkları ve görünür ışık altında yüksek fotokatalitik performans sergilemeleri ile literatürdeki yapılarla kıyaslandığında özgün katkılar sunmaktadır.

6. MATERİYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasının amacı, sanayi, tarım ve evsel atıklardan kaynaklanan su kirliliği gibi küresel çevre sorunlarına yenilikçi ve sürdürülebilir çözümler sunmak üzere yarı iletken özellikte yarı iletken fotokatalizör koordinasyon polimerleri geliştirmektir. Dirençli organik kirleticilerin, özellikle MB, RhB ve MO gibi toksik boya ların sucul ekosistemlere zarar larını ortadan kaldırmak amacıyla, etkin ve çevre dostu yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, fosfazen temelli tetra ve okta karboksilik asit grupları içeren yeni koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve bu malzemelerin fotokatalitik performansları detaylı bir şekilde incelenmiştir.

6.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

Tablo 6.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	CAS No.
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	10196-18-6
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	10026-22-9
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	chemlab	10022-68-1
1,10-fenantrolin	Sigma Aldrich	66-71-7
Terp.	Sentezlendi	
2,2'-bpy	Alfa Aesar	366-18-7
N ₃ P ₃ Cl ₆	Sigma Aldrich	940-71-6
K ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	584-08-7
Na ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	238597
Metil-4-hidroksibenzoat	Sigma Aldrich	99-76-3
Dimetil-5-hidroksiizoftalat	Sigma Aldrich	13036-02-7
2,2'-Bifenol	Thermo Scientific	1806-29-7
Binaftil-2,2'-diol	Merck	18531-94-7
DCM	Merck	75-09-2
Hekzan	Merck	110-54-3
HCl	Merck	7647-01-0
MeOH	Honeywell	67-56-1
Aseton	Sigma Aldrich	67-64-1
MB	Sigma Aldrich	122965-43-9
RhB	Sigma Aldrich	81-88-9
MO	Sigma Aldrich	114510
DMF	Sigma Aldrich	68-12-2
Dötöro Kloroform	Sigma Aldrich	865-49-6
Dötöro DMSO	Merck	67-68-5

6.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

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 Terazi	OHAUS	GTÜ
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz	GTÜ
Tek Kristal X-Işını Difraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ
Termogravimetrik Analiz	Mettler Toledo TGA/SDTA851e	GTÜ
Ultrasonik Banyo	Weightlab Instruments	GTÜ
UV-Vis Spektrofotometresi	Shimadzu UV-1900i	GTÜ
SEM-EDS	Tecnai G2 F20 S-TWIN	GTÜ
PXRD	BRUKER D-8 ADVANCE X-Ray Device	GTÜ
Xenon Lamba/300-1100nm UVIRCUT420-780nm filtre	OPT-S500F	GTÜ
UVA Işık Kaynağı	Philips Actinic BL	GTÜ
UV-DRS (Bant Gap Ölçümü İçin Kullanıldı)	Shimadzu UV	GTÜ

6.3. Optik Bant Aralıklarının Belirlenmesi

Tez çalışmasında, koordinasyon polimerlerinin yarı iletken özellikleri Kubelka–Munk yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Band gap (bant aralığı), bir materyalin elektronik özelliklerini tanımlayan kritik bir parametredir. Malzemenin ışık absorpsiyon yeteneği ve katalitik performansı, bant aralığı değerine bağlıdır. Geniş bir bant aralığı, genellikle UV bölgesinde çalışmayı gerektirirken, daha dar bant aralığı değerleri görünür bölgedeki ışığı absorbe ederek fotokatalitik etkinlik sağlayabilir. Kubelka-Munk (K-M) fonksiyonu, absorpsiyon katsayısı (α) ile yakından ilişkili olan $F(R)$ değerinin hesaplanmasında kritik bir rol oynar. Absorpsiyon katsayısı, hem difüz yansıma (R) hem de saçılma katsayısı (S) ile ilişkilidir. Bant aralığı, $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği kullanılarak belirlenir; burada lineer absorpsiyon kenarındaki tanjantın $y = 0$ eksenine

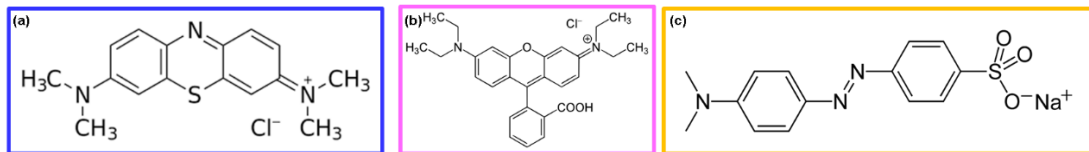
kesişimi E_g değerini verir. Kubelka-Munk fonksiyonu, **Denklem 6.1'** de ifade edildiği şekilde açıklanmıştır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (6.1)$$

Bu kapsamda, çalışmada koordinasyon polimerlerinin bant aralıkları, katı hal UV-DRS ile ölçülmüş ve Kubelka-Munk eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir. Örneğin, 1.70 eV ve 1.45 eV gibi dar bant aralığı değerleri, bu materyallerin görünür ışıktaki katalitik olarak kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Bu durum, atık su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda enerji verimliliği açısından büyük bir avantaj sunmaktadır. Fotokatalitik süreçlerde band gap, $OH^\bullet$ ve $O_2^{\bullet-}$ üretimi için ışık uyarılmasını sağlar. Bu radikaller, organik kirleticilerin mineralize edilmesinde temel reaktif türlerdir. Görünür ışıktaki çalışabilen yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi, güneş ışığını etkin kullanarak enerji maliyetlerini düşürmekte ve çevresel sürdürülebilirliği artırmaktadır. Bu nedenle, dar bant aralığı değerlerine sahip koordinasyon polimerlerinin tasarımı, çevre dostu ve yüksek verimli katalizörler için stratejik bir yaklaşımdır.

Bu tez çalışmasında kullanılan Kubelka-Munk yöntemi, materyallerin optik özelliklerini derinlemesine anlamak ve yarı iletken özelliklerini optimize etmek için güvenilir bir araç sunmaktadır. Band aralığı verileri, materyallerin fotokatalitik etkinliklerini anlamak ve optimize etmek için temel bir parametre sağlamış, ayrıca görünür ışıktaki enerji tasarrufu sağlayan yenilikçi uygulamaların önünü açmıştır. Bu kapsamda, çalışma hem akademik hem de endüstriyel açıdan yenilikçi katkılar sunmaktadır.

6.4. Fotokataliz Deney Çalışma Düzeneği



Şekil 6.1: Boyar maddelerin kimyasal yapıları: (a) MB, (b) RhB, (c) MO.

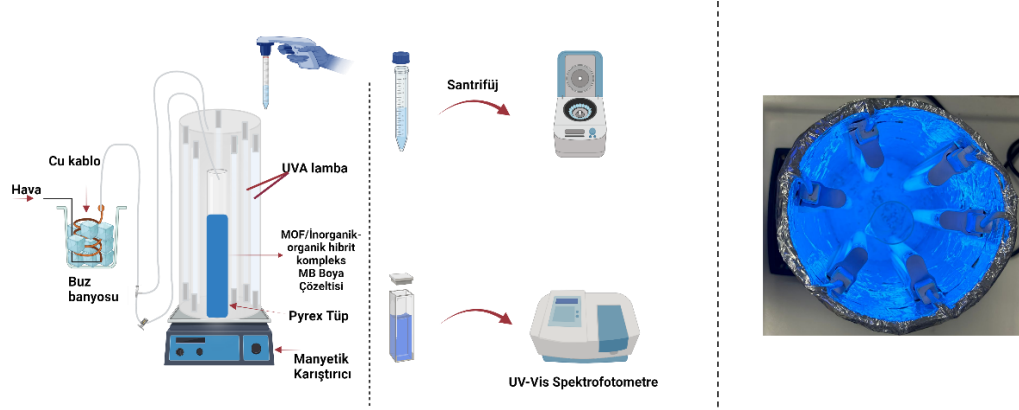
Fotokataliz deneyleri, atmosferik koşullar altında, mekanik karıştırma yardımı ile ve altı adet Philips Actinic BL 11W lambasından gelen UVA ışığına (365 nm) maruz bırakılarak 250 mL borosilikat cam bir kap içinde gerçekleştirildi. Deney düzeneği **Şekil 6.2'** de şematik olarak gösterilmiştir.

Işık yoğunluğu, 4.1 mW/cm² olarak ölçüldü. Görünür ışık aydınlatmasında gerçekleştirilen fotokataliz için OPT-S500F marka görünür ışık aydınlatması için 300-1100nm UVIRCUT420-780nm filtre kullanıldı (**Şekil 6.3**). Işık yoğunluğu, 41.4 mW/cm² olarak ölçüldü. Komplekslerin "300 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L" 20-10 ppm 100 mL boya çözeltisine eklenmiştir. Oluşan 20-10 ppm boya/kompleks süspansiyonu, UVA ve Görünür ışık altında ışına maruz bırakılmadan önce 90 dakika boyunca karıştırılarak adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşılması sağlandı. Daha sonra, belirli bir süre boyunca UVA ve Görünür ışık altında sürekli olarak karıştırıldı. Reaksiyon süreci boyunca, her fotokatalitik deneyde toplam 90 dakikalık süre içinde 4 mL'lik süspansiyon örnekleri alınmıştır. Örnekleme, reaksiyonun ilk 20 dakikasında her 5 dakikada bir; takip eden 70 dakikada ise her 10 dakikada bir gerçekleştirilmiştir. Alınan numuneler, santrifüjleme yöntemiyle katı fazdan ayrılarak analiz için hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinden renk giderimi, her boya için ilgili maksimum dalga boyundaki (λ_{max}) absorbans ölçülerek analiz edildi. MB, MO, RhB fotokatalitik giderimi için en iyi koşullar, katalizör miktarı ve başlangıç boya konsantrasyonları belirlendi. Optimum koşullar; 10 ppm, 100 mL boya çözeltisi hacminde, boya tipine bağlı olarak 5.0 ila 5.5 pH seviyeleri ile katalizör miktarı olarak 300 mg/L-500 mg/L-750 mg/L olarak belirlendi. Fotokatalitik giderim deneyleri 25°C $\pm$ 2' de gerçekleştirildi. Boya çözeltisi % giderim verimleri, MB için 665 nm, RhB için 554 nm ve MO için 463 nm dalga boyunda absorbans izlenerek UV/vis spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Renk giderim performansı, **Denklem 6.2** kullanılarak hesaplandı ve parçalanma kinetiği **Denklem 6.3'** te ifade edilen yalancı 1. Dereceden pseudo first order kinetik modeline uygun olarak hesaplandı.

$$\text{Color Removal \%} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (6.2)$$

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (6.3)$$

Denklemdede, C_0 başlangıç konsantrasyonunu, C_t belirli bir zamandaki konsantrasyonu, k reaksiyon sabitini ve t reaksiyon süresini temsil etmektedir.



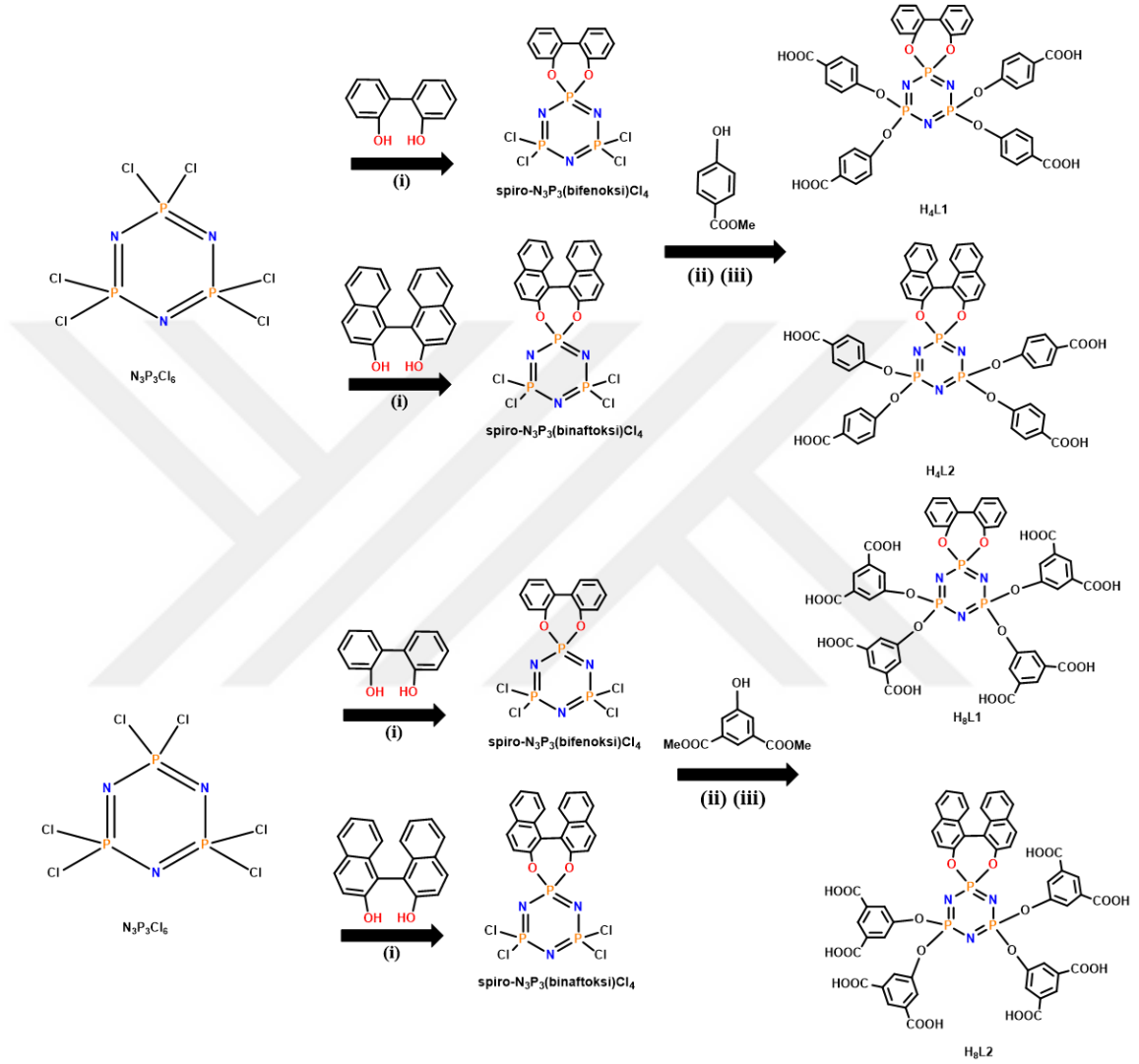
Şekil 6.2: UVA bölgesindeki fotokataliz çalışmalar için kullanılan çalışma düzeneği.



Şekil 6.3: Görünür ışık aydınlatması için kullanılan fotokataliz çalışma düzeneği.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

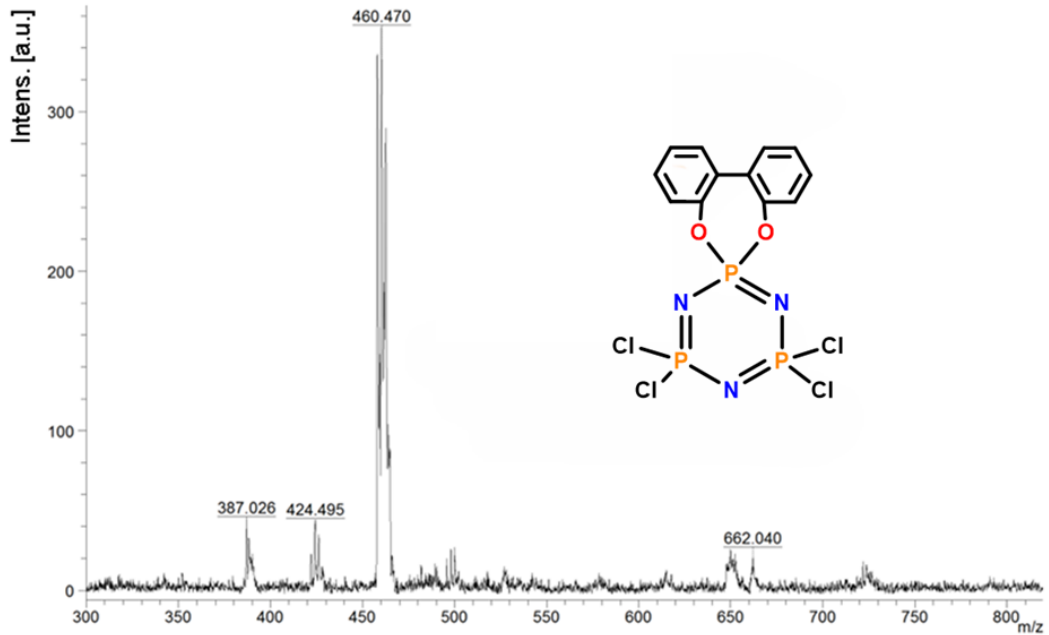
7.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu



Şekil 7.1: i). K₂CO₃, aseton, oda sıcaklığı; ii). K₂CO₃, aseton, geri soğutucu altında kaynatma; iii). NaOH, MeOH, 80 °C/ 0.1 M HCl/ pH⁻2-3.

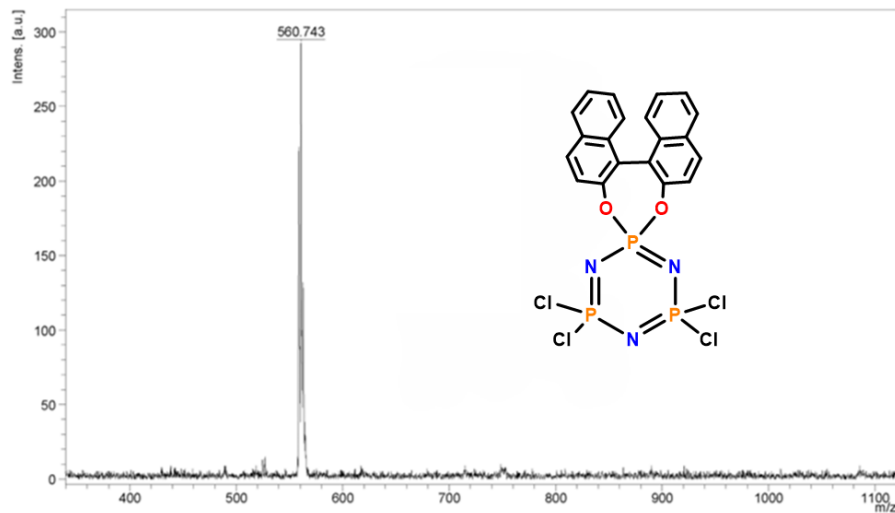
1 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: Literatürdeki yöntem uygulanarak N₃P₃Cl₆ (1 g, 2.88 mmol) 30 mL kuru aseton içerisinde argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda buz banyosunda 0°C'de çözüldü [79]. Baz olarak K₂CO₃ (2.0 g, 14.49 mmol) ilave edildi. 20 mL kuru asetonunda çözülmüş 2,2'-Bifenol (0.54 g, 2.88 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile

kontrol edilerek başlangıç maddesinin bittiği ve ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının çözücüsü olan aseton, döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, DCM-su sisteminde (3x25 mL) ekstraksiyon işlemi uygulandı. **1** bileşiğinin DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Kalan ham madde silikajel dolgulı kolonda (2:1) Hekzan:DCM çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (1.23 g Verim: %93) [91]. **1** bileşiği DCM:Hekzan (2:1) sisteminde kristallendirildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 460.94 (C₁₂H₈Cl₄N₃O₂P₃), bulunan 460.470. ¹H NMR (500.130 MHz, CDCl₃, ppm): 7.57 (d, 2H, Ar-H), 7.49 (t, 2H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, CDCl₃, ppm) (d, 20.18; t, 8.11, ²J_{AX} = 71.92 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, CDCl₃, ppm): (116.96; 122.15; 125.18; 125.48; 125.55; 142.61, Ar-C).

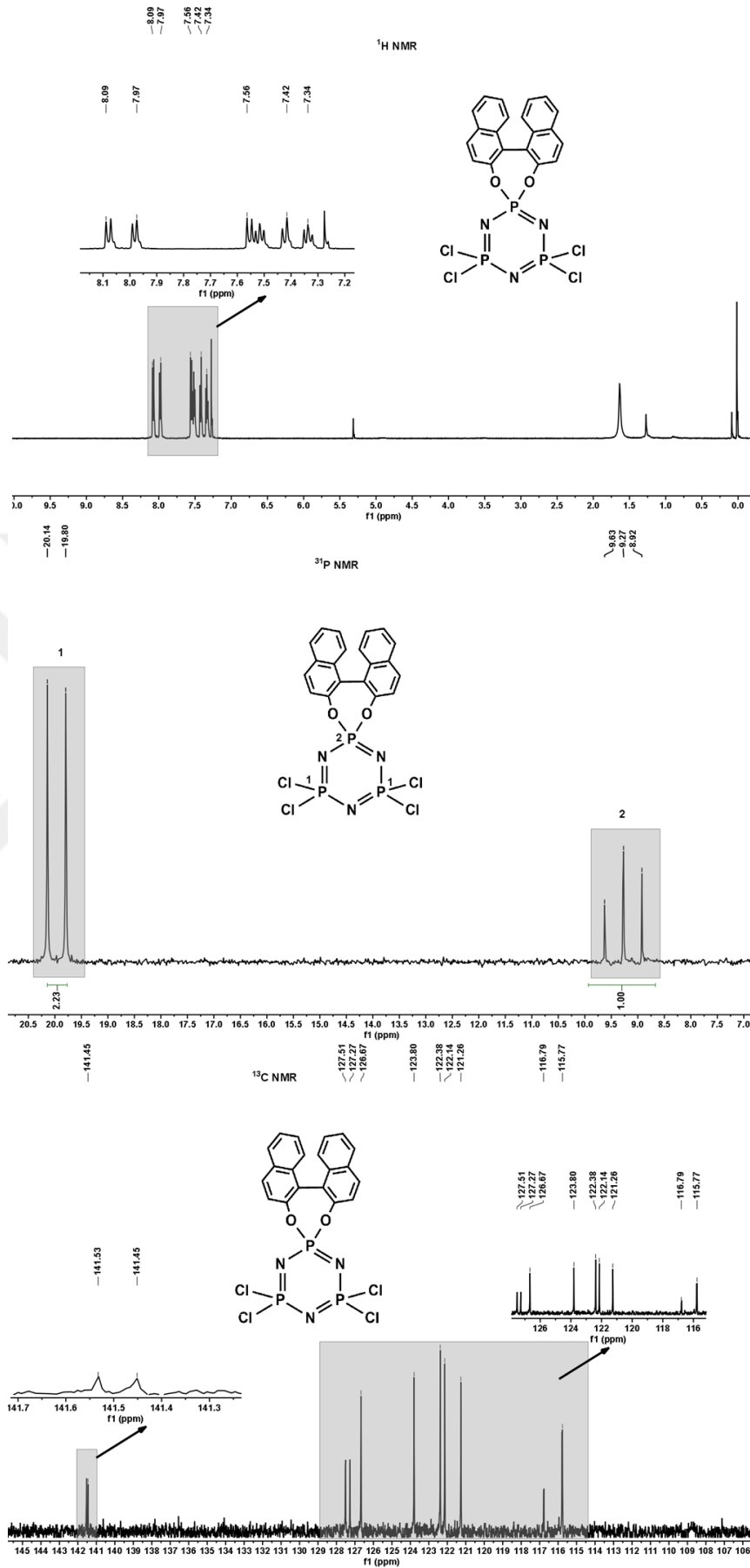


Şekil 7.2: **1** bileşiğinin kütle spektrumu.

2 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: Literatürdeki yöntem uygulanarak trimer (1 g, 2.88 mmol) 30 mL kuru aseton içerisinde argon atmosferinde 100 mL' lik yuvarlak dipli, üç boyunlu balonda buz banyosunda 0°C' de çözüldü [80]. Baz olarak K₂CO₃ (2.0 g, 14.49 mmol) ilave edildi. 20 mL kuru asetonunda çözülmüş binaftil-2,2'-diol (0.83 g, 2.88 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek başlangıç maddesinin bittiği ve ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının çözücüsü olan aseton, döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, DCM-su sisteminde (3x25 mL) ekstraksiyon işlemi uygulandı. **2** bileşiğinin DCM fazına geçmesi sağlandı. DCM fazı Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Kalan ham madde silikajel dolgulu kolonda (2:1) Hekzan: DCM çözücü sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (1.47 g, Verim: %91). MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 560.33 (C₂₀H₁₂Cl₄N₃O₂P₃), bulunan 560.743. ¹H NMR (500.130 MHz, CDCl₃, ppm): 8.09 (d, 2H, Ar-H), 7.97 (t, 2H, Ar-H), 7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (d, 2H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, CDCl₃, ppm) (d, 19.97; t, 9.27, ²J_{AX} = 70.7 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, CDCl₃, ppm): (115.77; 116.79; 121.76; 122.14; 122.38; 123.80; 126.67; 127.27; 127.51; 141.45, Ar-C1).

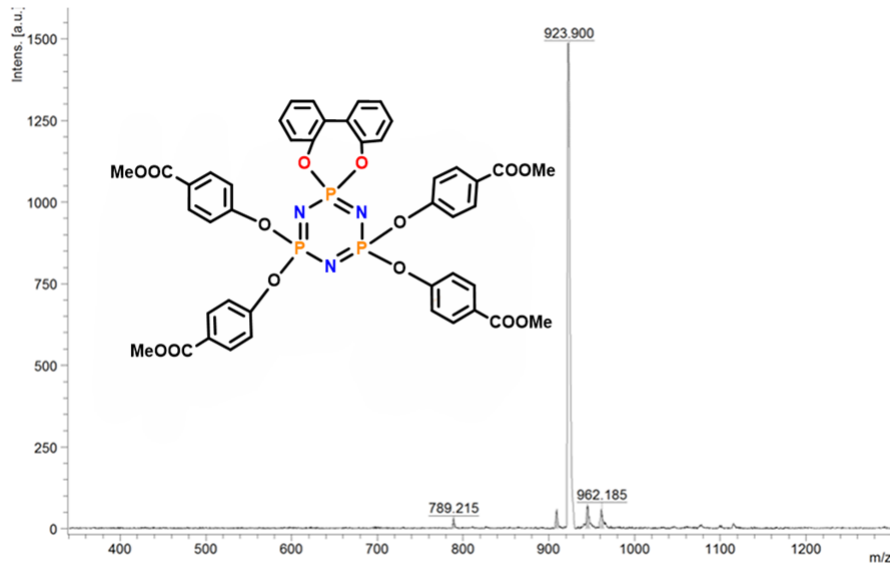


Şekil 7.4: **2** bileşiğinin kütle spektrumu.

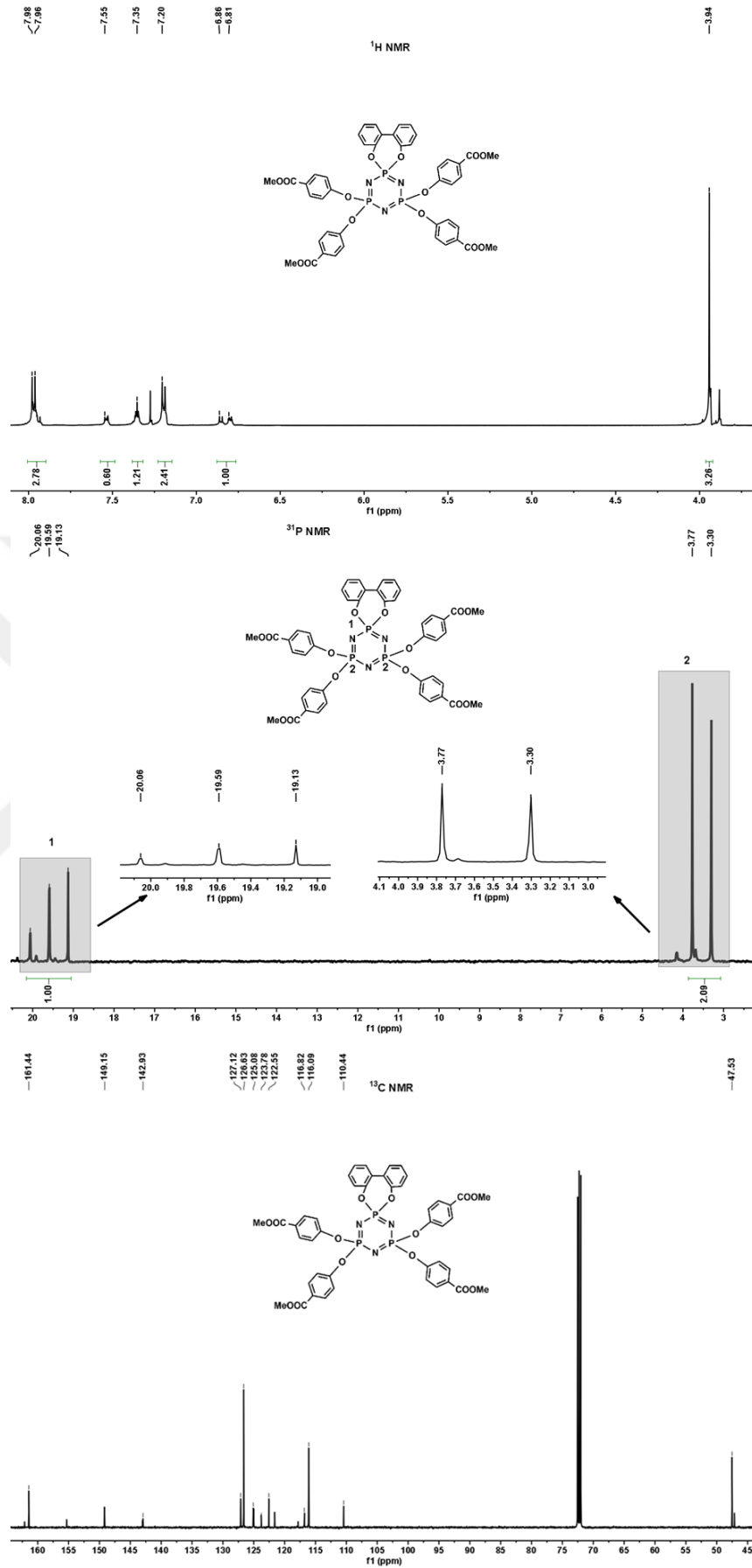


Şekil 7.5: 2 bileşiğinin ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR spektrumu.

3 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: Literatürdeki yöntem uygulanarak **1** bileşiği (1 g, 2.17 mmol) metil-4-hidroksibenzoat (1.39 g, 9.13 mmol) ile K₂CO₃ (3.00 g, 21.73 mmol) bazı varlığında 50 mL kuru aseton çözücüsü içerisinde 2 gün süreyle argon atmosferinde asetonun kaynama noktasında karıştırıldı [81]. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek **1** bileşiğinin bittiği TLC ile gözlemlendi. Reaksiyon karışımları ³¹P NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektrometri yöntemleri ile takip edildi. Ester türevleri kolon kromatografi işlemi uygulanmadan 50 mL DCM' da çözüldü ve saf su ile bolca yıkanarak reaksiyon karışımındaki tuzlardan (KCl) uzaklaştırıldı. Organik çözücü susuz Na₂SO₄ ile kurutulup süzildükten sonra süzütünün çözücüsü (DCM) evaporatörde uzaklaştırıldı. **3** bileşiği (1.82 g, 91%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 923.70 (C₄₄H₃₆N₃O₁₄P₃), bulunan 923.90. ¹H NMR (500.130 MHz, CDCl₃, ppm): 7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 2H, Ar-H), 6.81 (d, 2H, Ar-H), 6.86 (d, 2H, Ar-H), 7.97 (m, 8H, Ar-H), 7.20 (m, 8H, Ar-H), 3.94 (s, 12H, CH₃). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, CDCl₃, ppm) (d, 3.56; t, 19.60, ²J_{AX} = 87.5 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, CDCl₃, ppm): (110.44; 116.09; 116.82; 122.55; 123.78; 125.08; 126.63; 127.12; 142.93; 149.15, Ar-C; 161.44, COO; 47.53, CH₃).

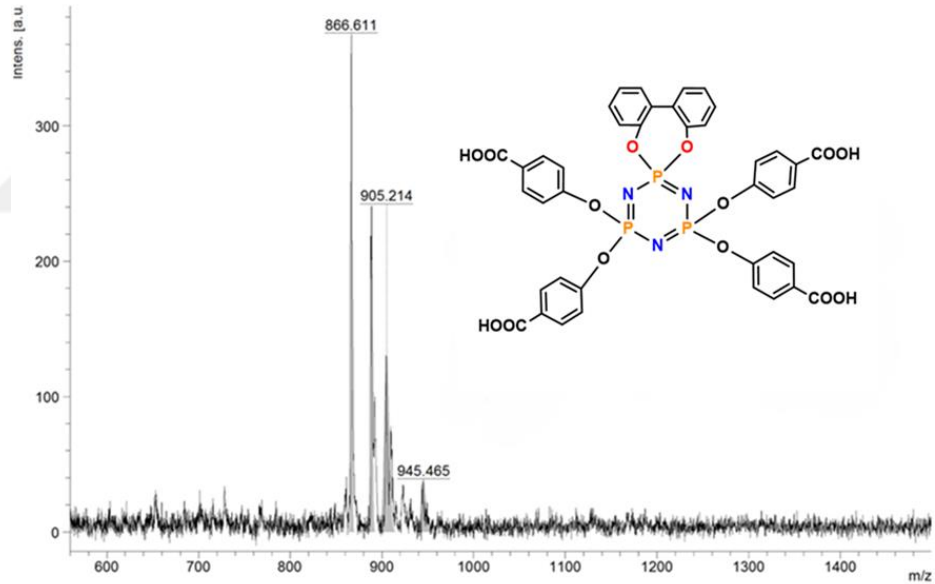


Şekil 7.6: **3** bileşiğinin kütle spektrumu.

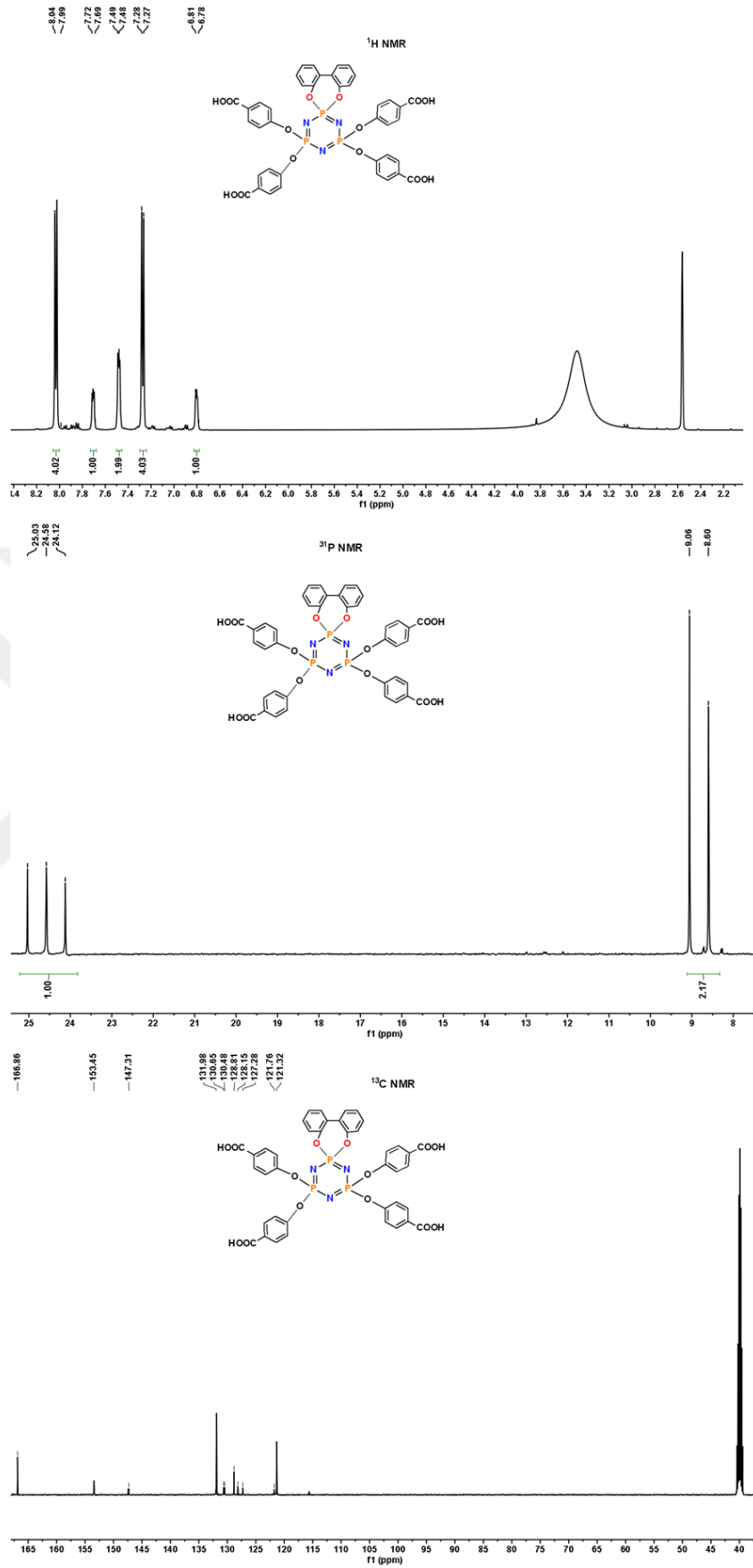


Şekil 7.7: 3 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

4 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **3** (1 g, 1.08 mmol) bileşiği NaOH (0.63 g, 15.71 mmol)' in 50 mL MeOH çözeltisine ilave edildi. Karışım 80°C'de 1 gece boyunca karıştırıldı. Karışımın çözücüsü MeOH evaporatörde uzaklaştırıldı. Karışım suda çözüldü, filtre edildi ve 0.1 M HCl kullanarak pH 2-3 arasına getirilerek asitlendirildi, çökmesi sağlandı. Oluşan çökelti 3 defa su, metanol ve asetonda yıkanarak santrifüj edildi ve 70°C vakum etüvünde kurutuldu. **4** bileşiği (0.89 g, 95%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 866.81 (C₄₀H₂₈N₃O₁₄P₃), bulunan 866.61 ¹H NMR (500.130 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.04 (m, 8H, Ar-H), 7.72 (d, 2H, Ar-H), 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.28 (m, 8H, Ar-H), 6.81 (d, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, DMSO-d₆, ppm) (d, 8.83; t, 24.58, ²J_{AX}= 91.8 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, DMSO-d₆, ppm): (121.32; 121.76; 127.28; 128.15; 128.81; 130.48; 130.65; 131.98; 147.31; 153.45, Ar-C; 166.86, COO).

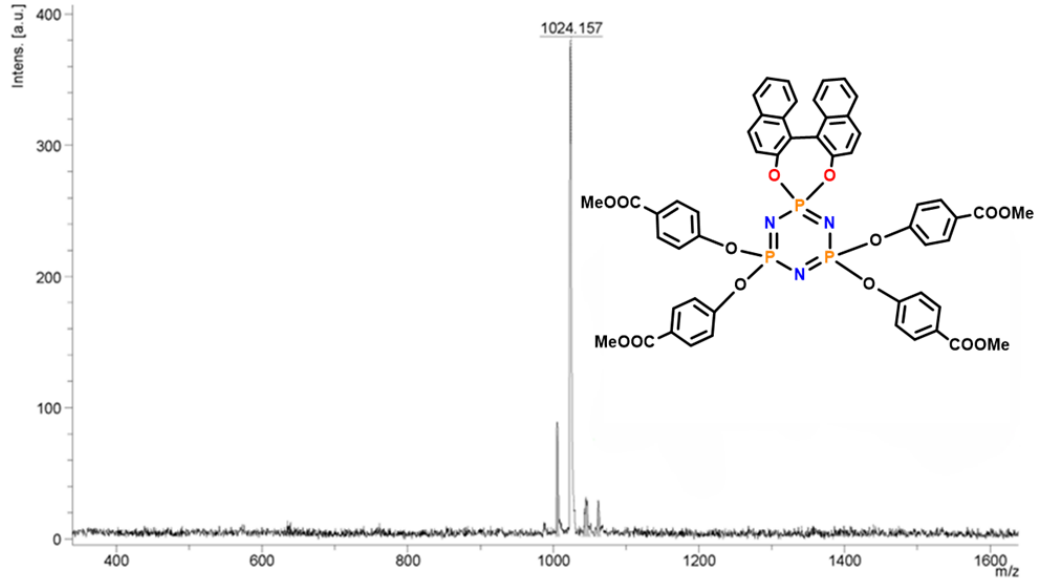


Şekil 7.8: **4** bileşiğinin kütle spektrumu.

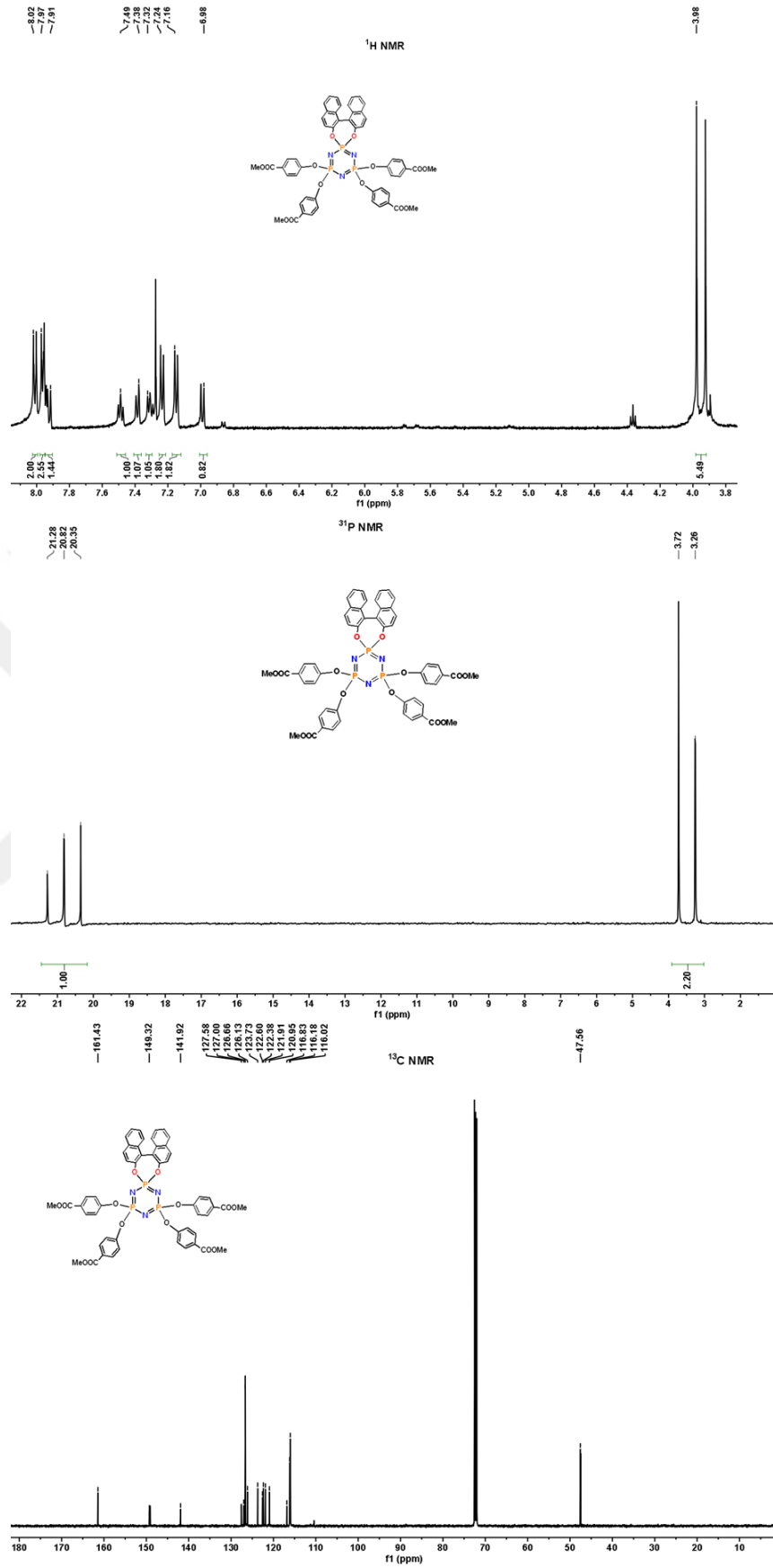


Şekil 7.9: 4 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

5 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **2** bileşiği (1 g, 1.78 mmol) metil-4-hidroksibenzoat (1.14 g, 7.49 mmol) ile K₂CO₃ (2.47 g, 17.85 mmol) bazı varlığında 50 mL kuru aseton çözücüsü içerisinde 2 gün süreyle argon atmosferinde asetonun kaynama noktasında karıştırıldı [81]. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek **2** bileşiğinin bittiği TLC ile gözlemlendi. Reaksiyon karışımları ³¹P NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektrometri yöntemleri ile takip edildi. Ester türevi kolon kromatografi işlemi uygulanmadan 50 mL DCM' da çözüldü ve saf su ile bolca yıkanarak reaksiyon karışımındaki tuzlardan uzaklaştırıldı. Organik çözücü susuz Na₂SO₄ ile kurutulup süzöldükten sonra süzöntünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. **5** bileşiği (1.62 g, 89%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 1023.82 (C₅₂H₄₀N₃O₁₄P₃), bulunan 1024.16. ¹H NMR (500.130 MHz, CDCl₃, ppm): 8.02 (m, 4H, Ar-H), 7.97 (m, 4H, Ar-H), 7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 2H, Ar-H), 7.16 (d, 4H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 3.98 (s, 12H, CH₃). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, CDCl₃, ppm) (d, 3.26; t, 20.82, ²J_{AX} = 97.6 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, CDCl₃, ppm): (116.02; 116.18; 116.83; 120.95; 121.91; 122.38; 122.60; 123.73; 126.13; 126.66; 127.00; 127.58; 141.92; 149.32, Ar-C; 161.43, COO; 47.56, CH₃).

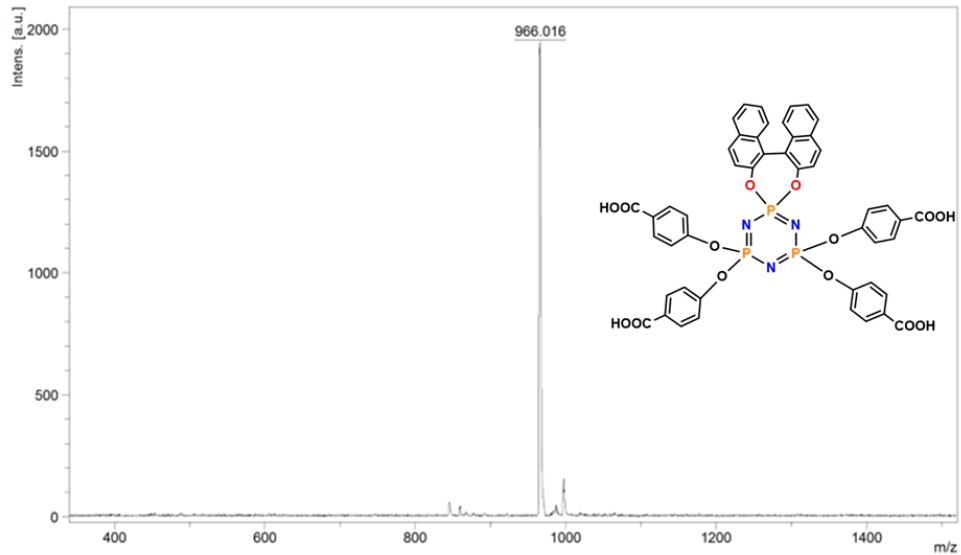


Şekil 7.10: **5** bileşiğinin kütle spektrumu.

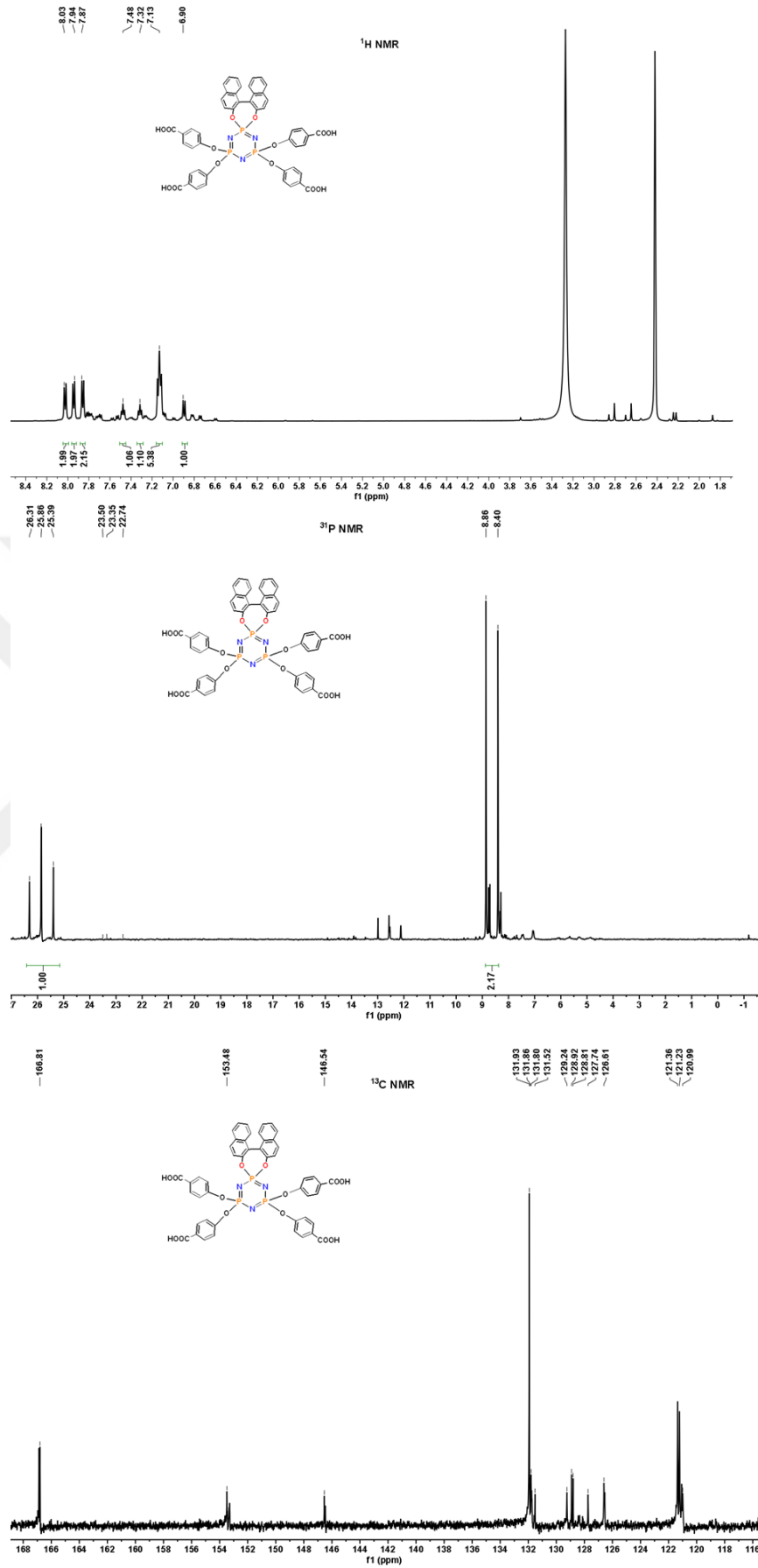


Şekil 7.11: 5 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

6 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **5** (1 g, 0.98 mmol) bileşiği NaOH (0.57 g, 14.21 mmol)' in 50 mL MeOH çözeltisine ilave edildi. Karışım 80°C' de 1 gece boyunca karıştırıldı. Karışımın çözücüsü MeOH evaporatörde uzaklaştırıldı. Karışım suda çözüldü, filtre edildi ve 0.1 M HCl kullanarak pH 2-3 arasına getirilerek asitlendirildi, çökmesi sağlandı. Oluşan çökelti suda 3 defa yıkanarak santrifüj edildi ve 70°C vakum etüvünde kurutuldu. **6** bileşiği (0.88 g, 93%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 969.93 (C₄₈H₃₂N₃O₁₄P₃), bulunan 970.35. ¹H NMR (500.130 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.03 (m, 4H, Ar-H), 7.94 (m, 4H, Ar-H), 7.86 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.13 (m, 10H, Ar-H), 6.90 (m, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, DMSO-d₆, ppm) (d, 8.63; t, 25.86, ²J_{AX}= 92.6 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, DMSO-d₆, ppm): (120.99; 121.23; 121.36; 126.61; 127.74; 128.81; 128.92; 129.24; 131.52; 131.80; 131.86; 131.93; 146.54; 153.48, Ar-C; 166.81, COO).

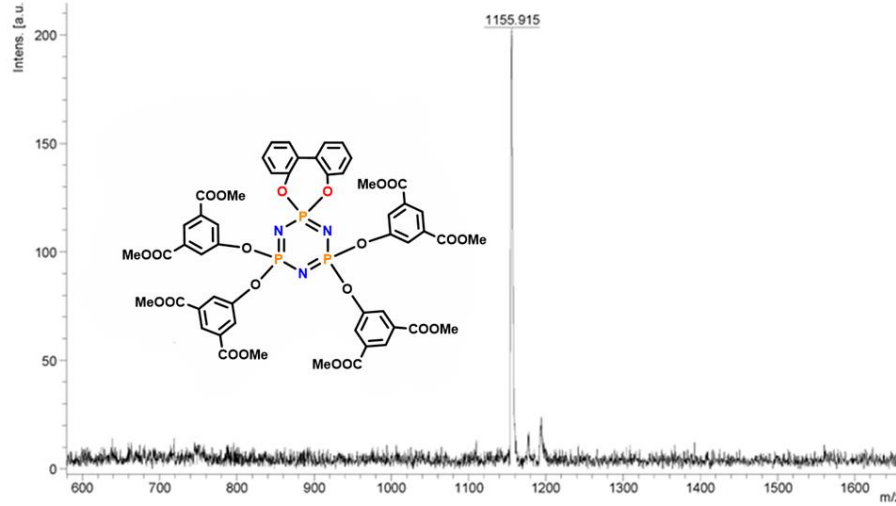


Şekil 7.12: 6 bileşiğinin kütle spektrumu.

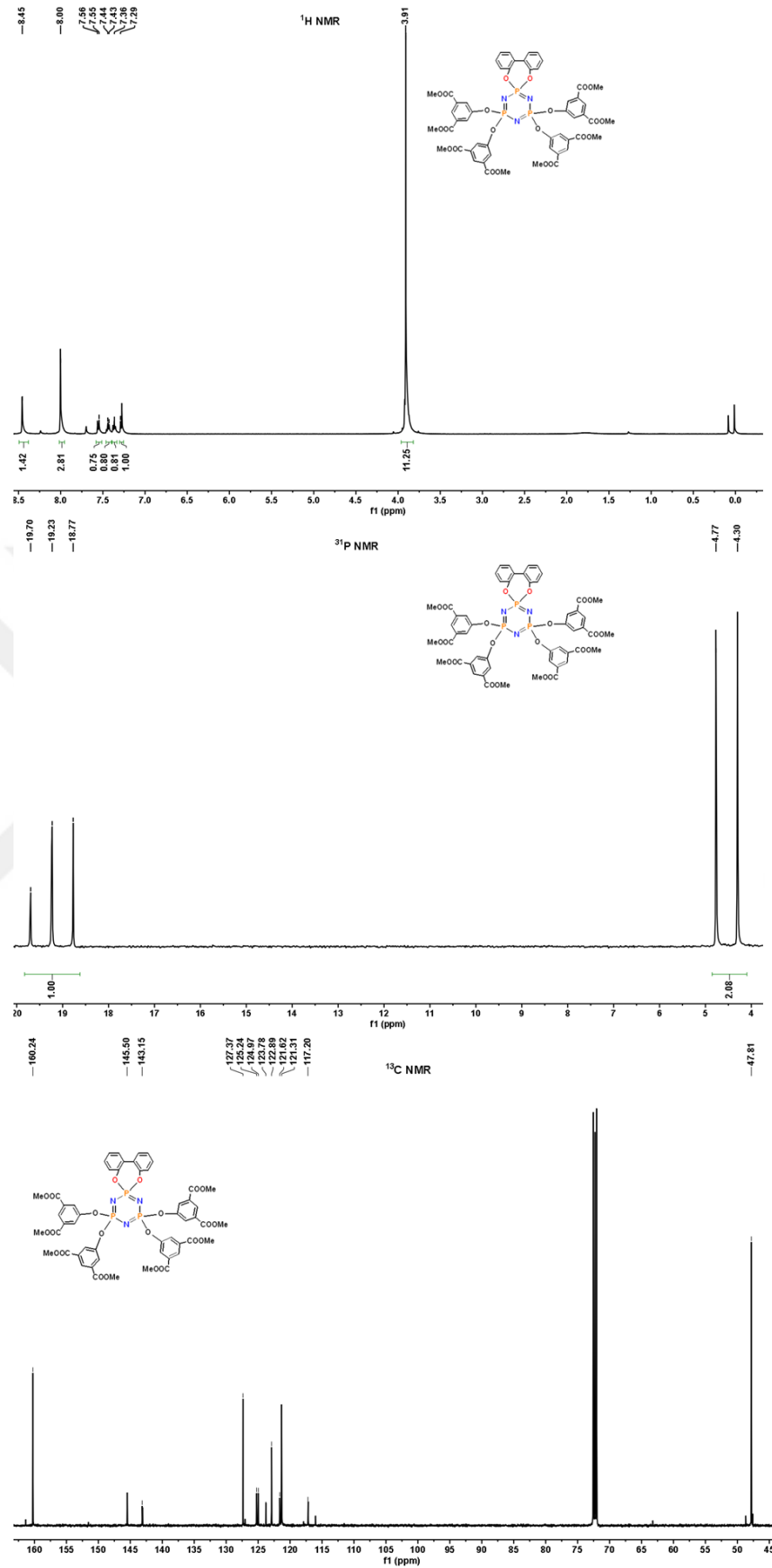


Şekil 7.13: 6 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

7 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **1** bileşiği (1 g, 2.17 mmol) dimetil-5-hidroksiizoftalat (1.92 g, 9.13 mmol) ile K_2CO_3 (3.00 g, 21.73 mmol) bazı varlığında 50 ml kuru aseton çözücüsü içerisinde 2 gün süreyle argon atmosferinde asetonun kaynama noktasında karıştırıldı [**81**]. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek **1** bileşiğinin bittiği TLC ile gözlemlendi. Reaksiyon karışımları ^{31}P NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektrometri yöntemleri ile takip edildi. Ester türevi 50 mL DCM' da çözüldü ve saf su ile bolca yıkanarak reaksiyon karışımındaki tuzlardan uzaklaştırıldı. Organik çözücü susuz Na_2SO_4 ile kurutulup süzildükten sonra süzütünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. **7 Bileşiği** (2.25 g, 90%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): $[M]^+$ hesaplanan 1155.84 ($C_{52}H_{44}N_3O_{22}P_3$), bulunan 1155.92. ^1H NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$, ppm): 8.45 (m, 2H, Ar-H), 8.00 (m, 8H, Ar-H), 7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.36 (m, 2H, Ar-H), 3.91 (s, 12H, CH_3). ^{31}P NMR $\{^1H\}$ NMR (202.457 MHz, $CDCl_3$, ppm) (d, 4.54; t, 19.23, $^2J_{AX} = 94.4$ Hz). ^{13}C NMR (125.758 MHz, $CDCl_3$, ppm): (117.20; 121.31; 121.62; 122.89; 123.78; 124.97; 125.24; 127.37; 143.15; 145.50, Ar-C; 160.24, COO; 47.81, CH_3).

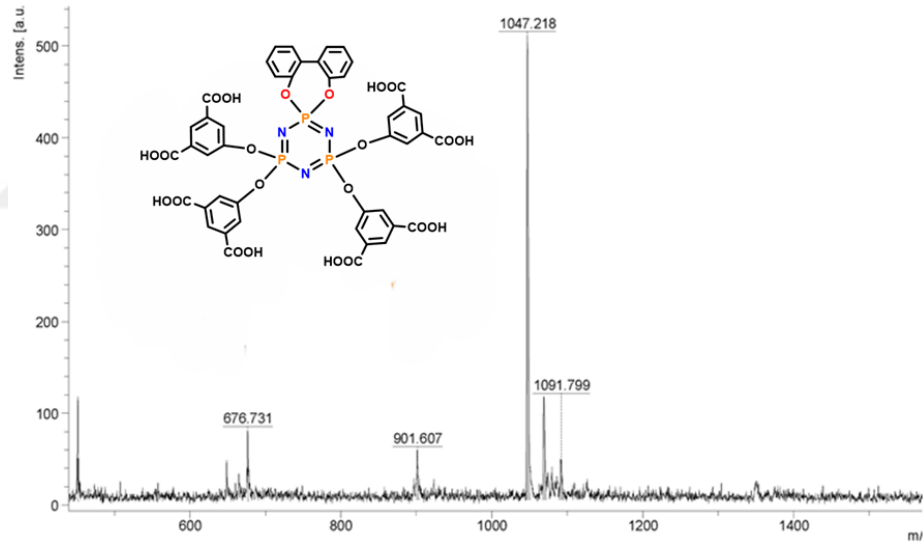


Şekil 7.14: **7** bileşiğinin kütle spektrumu.

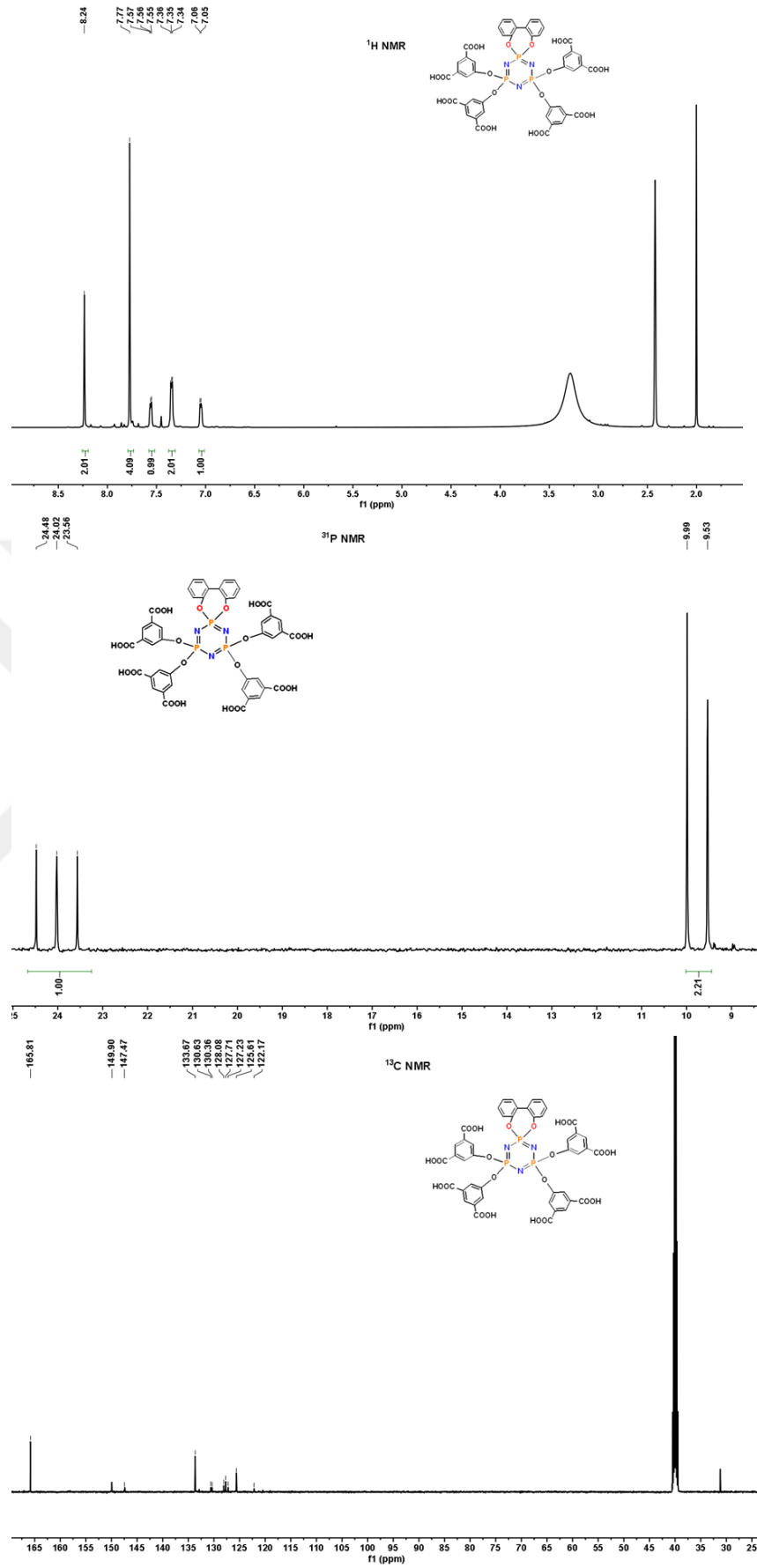


Şekil 7.15: 7 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

8 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **7** (1 g, 0.87 mmol) bileşiği NaOH (1.00 g, 25.11 mmol)' in 50 mL MeOH çözeltisine ilave edildi. Karışım 80°C' de 1 gece boyunca karıştırıldı. Karışımın çözücüsü MeOH evaporatörde uzaklaştırıldı. Karışım suda çözüldü, filtre edildi ve 0.1 M HCl kullanarak pH 2-3 arasına getirilerek asitlendirildi, çökmesi sağlandı. Oluşan çökelti su-metanol-asetonda 3 defa yıkanarak santrifüj edildi ve 70°C vakum etüvünde kurutuldu. **8** Bileşiği (0.85 g, 94%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M+4H]⁺ hesaplanan 1043.63 (C₄₄H₂₈N₃O₂₂P₃), bulunan 1047.22. ¹H NMR (500.130 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.24 (m, 8H, Ar-H), 7.67 (d, 2H, Ar-H), 7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.35 (m, 8H, Ar-H), 7.06 (d, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, DMSO-d₆, ppm) (d, 9.76; t, 24.02, ²J_{AX}= 92.5 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, DMSO-d₆, ppm): (122.17; 125.61; 127.23; 127.71; 128.08; 130.36; 130.63; 133.67; 147.47; 149.90, Ar-C; 165.81, COO).

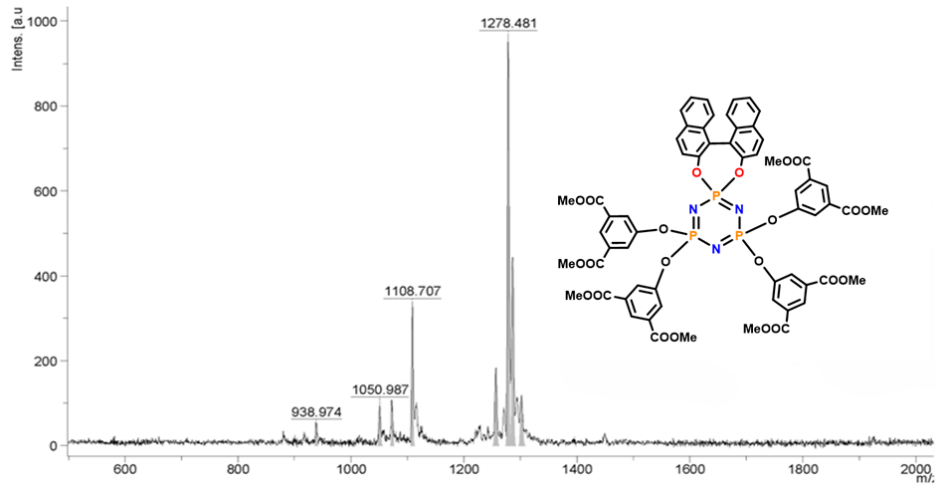


Şekil 7.16: 8 bileşiğinin kütle spektrumu.

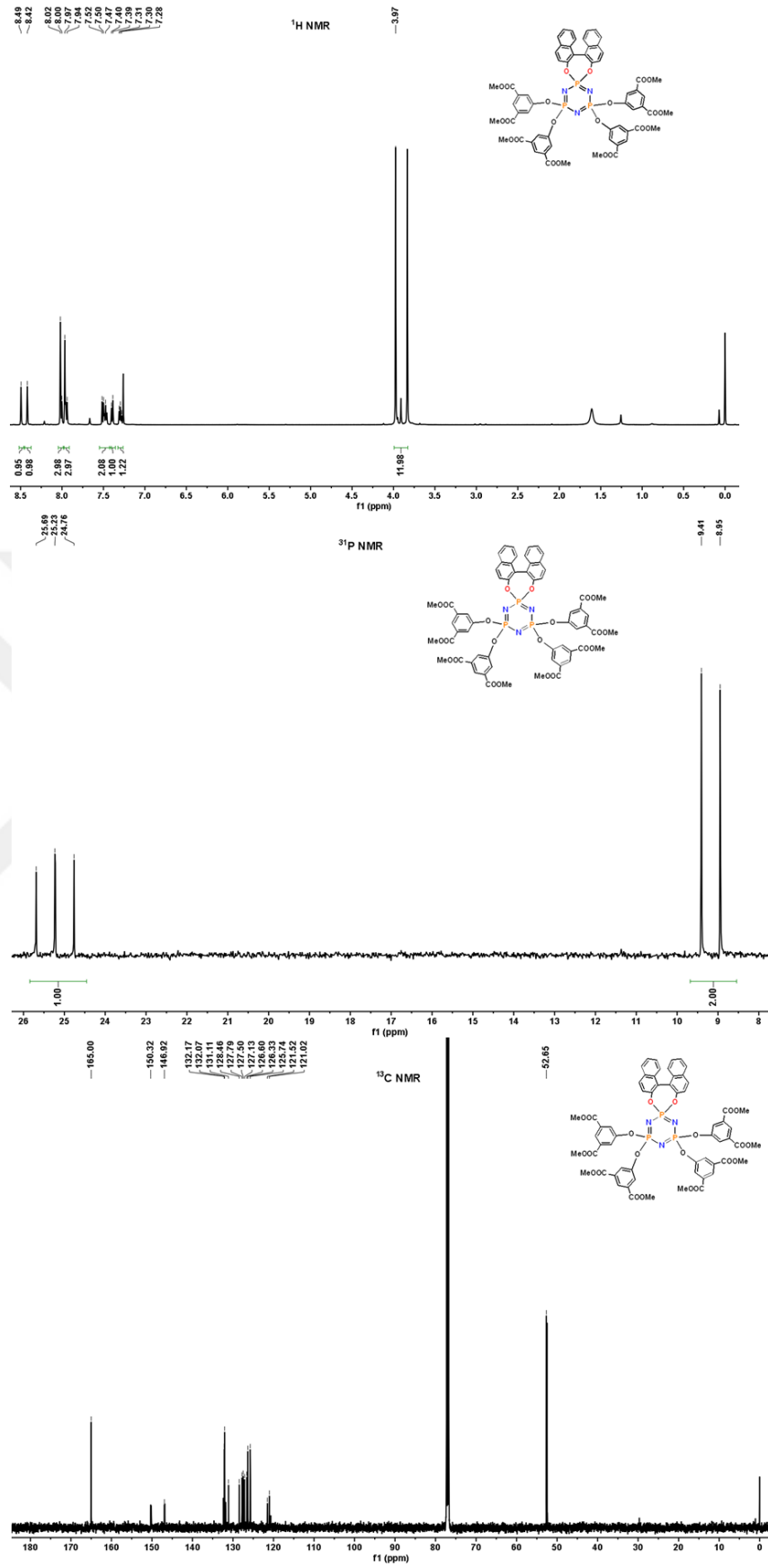


Şekil 7.17: 8 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

9 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **2** bileşiği (1 g, 1.78 mmol) dimetil-5-hidroksiizoftalat (1.57 g, 7.49 mmol) ile K₂CO₃ (2.47 g, 17.85 mmol) bazı varlığında 50 mL kuru aseton çözücüsü içerisinde 2 gün süreyle argon atmosferinde asetonun kaynama noktasında karıştırıldı [81]. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek **2** bileşiğinin bittiği TLC ile gözlemlendi. Reaksiyon karışımları ³¹P NMR spektroskopisi ve MALDI-TOF kütle spektrometri yöntemleri ile takip edildi. Ester türevi kolon kromatografisi işlemi uygulanmadan 50 mL DCM' da çözüldü ve saf su ile bolca yıkanarak reaksiyon karışımındaki tuzlardan uzaklaştırıldı. Organik çözücü susuz Na₂SO₄ ile kurutulup süzöldükten sonra süzöntünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. **9** bileşiği (1.96 g, 88%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M+Na]⁺ hesaplanan 1255.96 (C₆₀H₄₈N₃O₂₂P₃), bulunan 1278.48. ¹H NMR (500.130 MHz, CDCl₃, ppm): 8.49 (m, 4H, Ar-H), 8.01 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (m, 2H, Ar-H), 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.29 (d, 4H, Ar-H), 3.97 (s, 12H, CH₃). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, CDCl₃, ppm) (d, 9.18; t, 25.23, ²J_{AX}= 93.2 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, CDCl₃, ppm): (121.02; 121.52; 125.74; 126.33; 126.60; 127.13; 127.50; 127.79; 128.46; 131.11; 132.07; 132.17; 146.92; 150.32, Ar-C; 165, COO; 52.65, CH₃).

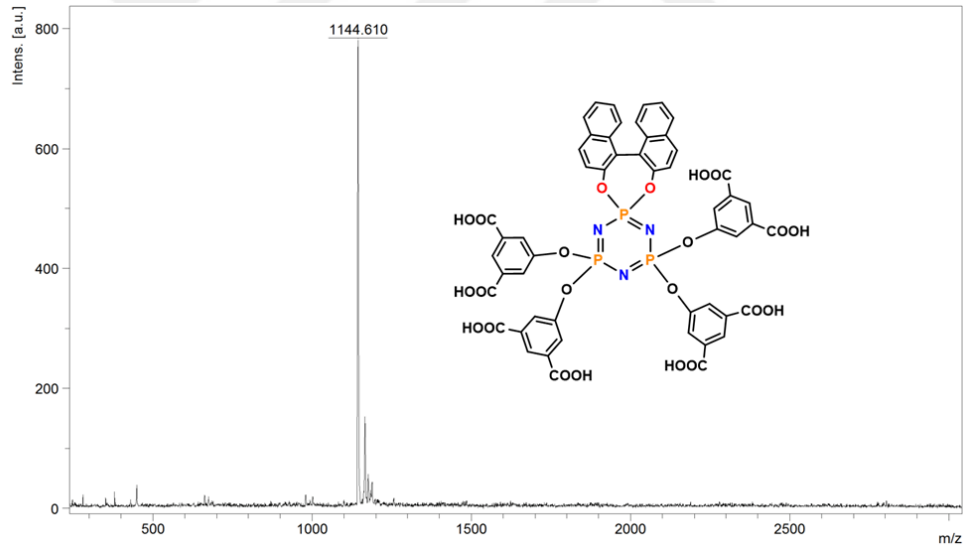


Şekil 7.18: **9** bileşiğinin kütle spektrumu.

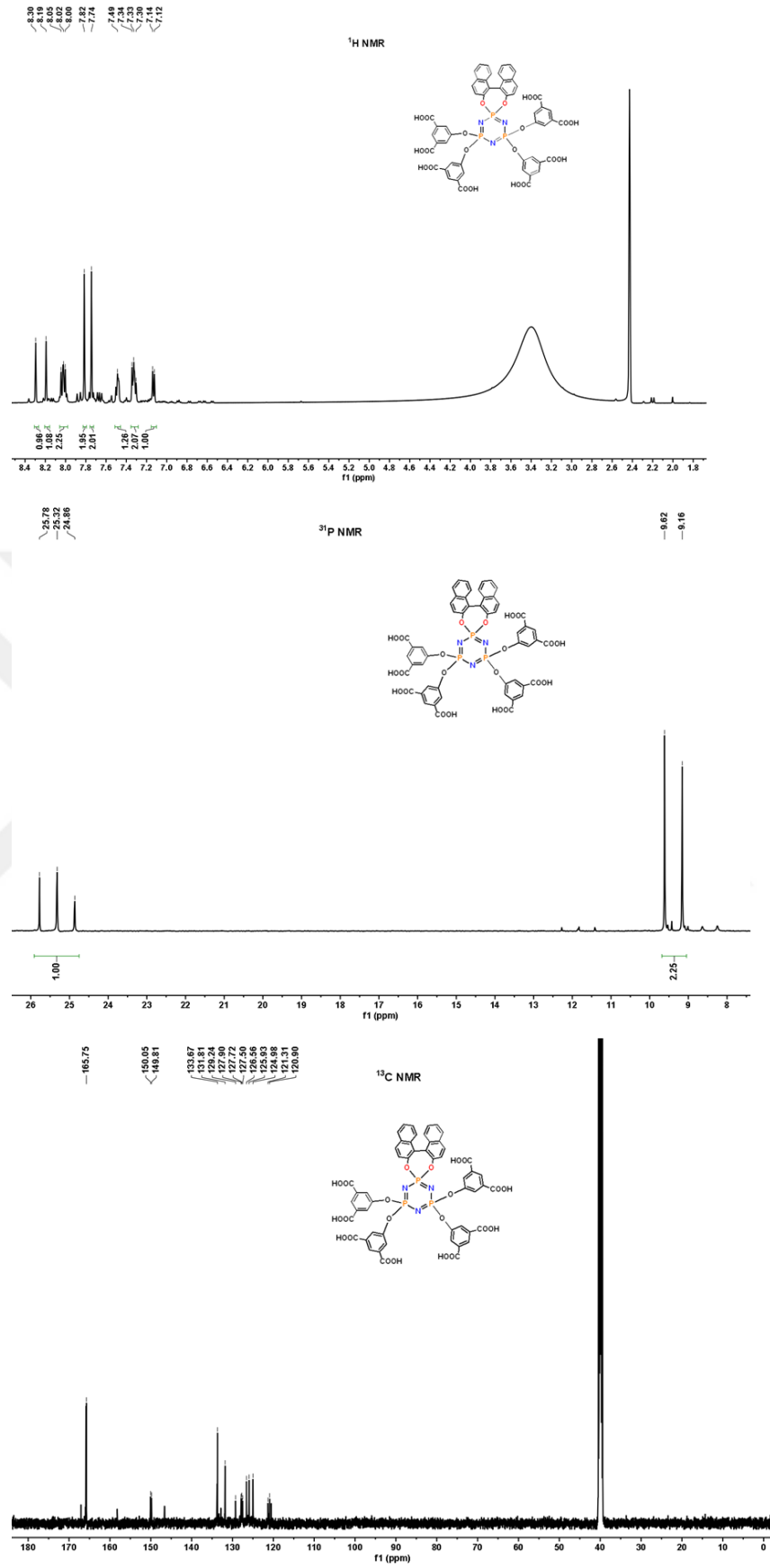


Şekil 7.19: 9 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

10 Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu: **9** (1 g, 0.79 mmol) bileşiği NaOH (0.92 g, 23.11 mmol)' in 50 mL MeOH çözeltisine ilave edildi. Karışım 80°C' de 1 gece boyunca karıştırıldı. Karışımın çözücüsü MeOH evaporatörde uzaklaştırıldı. Karışım suda çözüldü, filtre edildi ve 0.1 M HCl kullanarak pH 2-3 arasına getirilerek asitlendirildi, çökmesi sağlandı. Oluşan çökelti su-metanol ve asetonda 3 defa yıkanarak santrifüj edildi ve 70°C vakum etüvünde kurutuldu. **10** bileşiği (0.82 g, 91%) saf olarak elde edildi. MALDI-TOF (m/z): [M]⁺ hesaplanan 1143.75 (C₅₂H₃₂N₃O₂₂P₃), bulunan 1144.61. ¹H NMR (500.130 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.25 (m, 4H, Ar-H), 8.04 (m, 4H, Ar-H), 8.02 (m, 4H, Ar-H), 7.79 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (m, 10H, Ar-H), 7.13 (m, 2H, Ar-H). ³¹P NMR {¹H} NMR (202.457 MHz, DMSO-d₆, ppm) (d, 9.39; t, 25.32, ²J_{AX} = 92.4 Hz). ¹³C NMR (125.758 MHz, DMSO-d₆, ppm): (120.90; 121.31; 124.98; 125.93; 126.56; 127.50; 127.72; 127.90; 129.24; 131.81; 133.67; 149.81; 150.05, Ar-C; 165.75, COO).

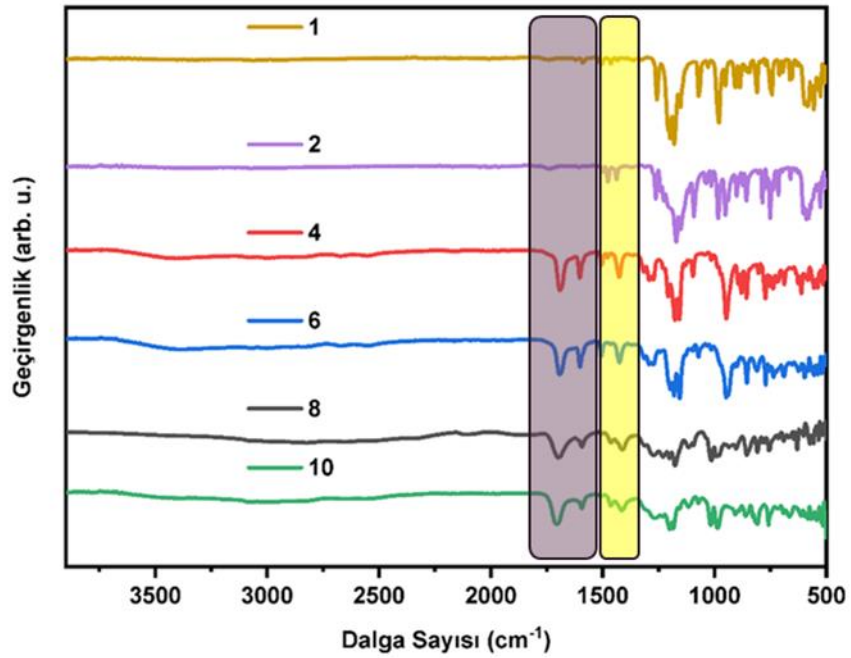


Şekil 7.20: 10 bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil 7.21: 10 bileşiğinin ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrumu.

Ligandların Yapısal Karakterizasyonu: Ligandların FTIR spektrumları incelendiğinde fonksiyonel gruplara ait bağ frekans değerleri $\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$ 3066-3078 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$ 2834-2970 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1684-1693 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1155-1207 cm^{-1} , $\nu(\text{P-O-C})$ 1071-1095 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$ 1505 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$ 3376-3400 cm^{-1} şeklindedir. Fonksiyonel gruplara ait bağ frekans değerleri ligandlara ait yapıyı desteklemektedir. Ligandlara ait FTIR spektrumu ve bağ frekans değerleri sırası ile **Şekil 7.22'** de ve **Tablo 7.1'** de verilmektedir.



Şekil 7.22: Başlangıç maddelerine ve ligandlara ait (1, 2, 4, 6, 8, 10) FTIR spektrumu.

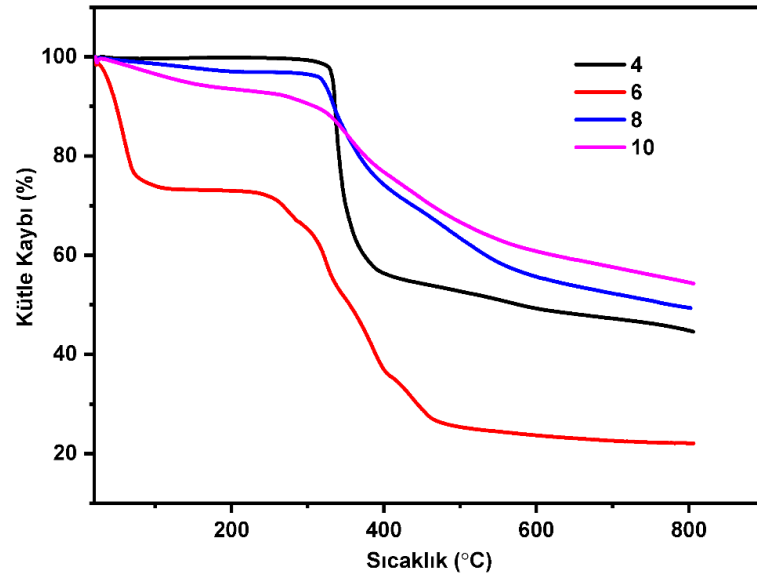
Tablo 7.1: Ligandların (4, 6, 8,10) FT-IR değerleri.

Bileşik	$\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{P=N})$	$\nu(\text{P-O-C})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{O-H})$
4	3078	2834	1684	1206, 1156	1095	1505	3400
6	3089	2892	1689	1197, 1155	1071	1504	3376
8	3096	2970	1685	1207, 1157	1095	1505	3389
10	3066	2844	1693	1207, 1157	1072	1505	3376

Azot atmosferinde 25-800 °C aralığında, 10 °C ısıtma hızı ile yapılan termogravimetrik analiz sonucu TGA bozulma eğrilerinden, tüm ligandların 300 °C' nin üzerinde bozulmaya uğradığı görülmüştür. **4** ligandının kütlece %35' i, **6** ligandının kütlece %25' i, **8** ligandının kütlece %51' i, **10** ligandının kütlece %56' sı bozulmadan kalmıştır. TGA verilerine göre ligandların 300 °C' ye kadar mükemmel bir termal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir (**Şekil 7.23**). Ligandların termogravimetrik analiz sonucu kararlılık sıcaklıkları ve bozulmadan kalan (%) değerleri **Tablo 7.2**'de verilmektedir.

Tablo 7.2: Ligandların (4, 6, 8, 10) TGA değerleri.

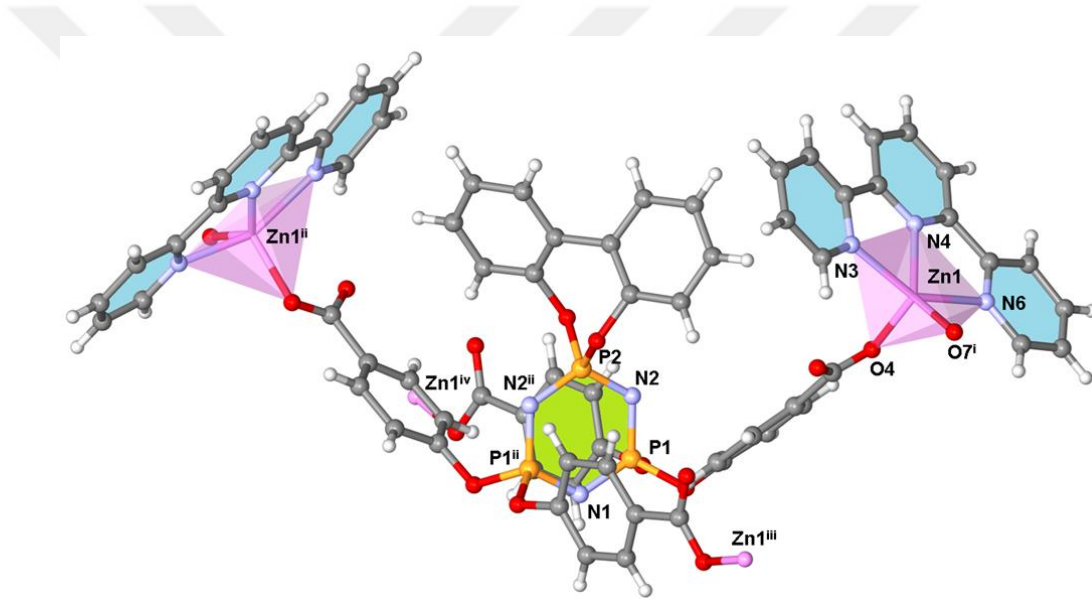
Bileşik	Kararlılık Sıcaklığı (°C)	Bozulmadan Kalan (%)
4	337	34,94
6	324	24,89
8	332	50,49
10	355	55,69



Şekil 7.23: Ligandlara ait (4, 6, 8, 10) TGA eğrileri.

7.2. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Katı Hal Karakterizasyonları

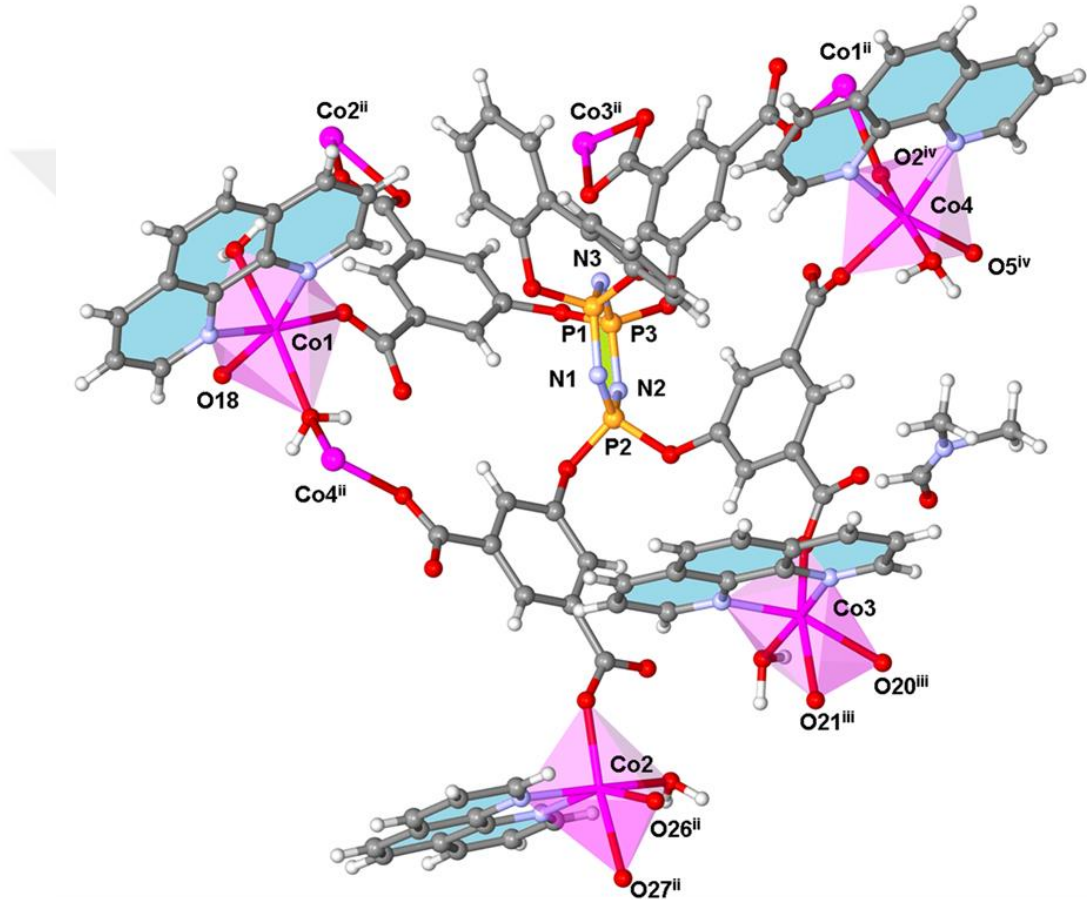
Kompleks 1 Sentezi ve Karakterizasyonu: **4** ligandının (20 mg) 2 mL DMF çözeltisi, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun (41.1 mg) 0.4 mL sulu çözeltisi ve terpiridin (5.4 mg) (1:6:1) mol oranında ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırıldı. Homojen karışım hidrotermal reaktörde 3 gün 120°C ' de hidrotermal reaktör içinde etüvde ısıtıldı. Etüv 12 saatte yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan kristaller sırası ile DMF, su ve aseton ile 3 defa yıkanarak santrifüj edildi. Yıkama sonucu 70°C vakum etüvünde 12 saat bekletilerek kurutuldu. X-ışını kırınımı tekniği ile **Kompleks 1** yapısı aydınlatıldı (Şekil 7.24).



Şekil 7.24: Kompleks 1 tek kristal yapısı.

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzu, terp. N-donor ligandı ve **4** kullanılarak, solvotermal sentez yöntemiyle elde edilen **Kompleks 1**, 2D katmanlı yapıya sahiptir. SCXRD analiz çalışmaları sonucunda, $[\text{Zn}_2(\text{trp})_2(\text{L})_1] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülasyonuna sahip yapı, C2/c uzay grubunda monoklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Asimetrik birim hücrede, bir Zn(II) atomu, bir çeyrek halkalı fosfazen bazlı ligand (L) ve bir kısaç tipli ligand-trp. tespit edilmiştir. Zn(II) atomu, bir şelatlayıcı terp. Ligandı ile üç N-donor atomu ve farklı karboksilat gruplarının iki O-atomu ile beş koordineli (N_3O_2) bir yapıya sahiptir.

Kompleks 2 Sentezi ve Karakterizasyonu: **8** ligandının (20 mg) 1 mL DMF çözeltisi, Co(NO₃)₂·6H₂O tuzunun (11.17 mg) 1 mL sulu çözeltisi ve 1,10-fenantrolin (6.91 mg) (1:2:2) mol oranında ultrasonik banyoda 15 dk karıştırıldı. Homojen karışım hidrotermal reaktörde 4 gün 120 °C’ de etüvde bekletildi. Etüv 12 saatte yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan kristaller sırası ile DMF, su ve aseton ile 3 defa yıkanarak santrifüj edildi. Yıkama sonucu 70 °C vakum etüvünde 12 saat bekletilerek kurutuldu. X-ışını kırınımı tekniği ile **Kompleks 2** yapısı aydınlatıldı (**Şekil 7.25**).

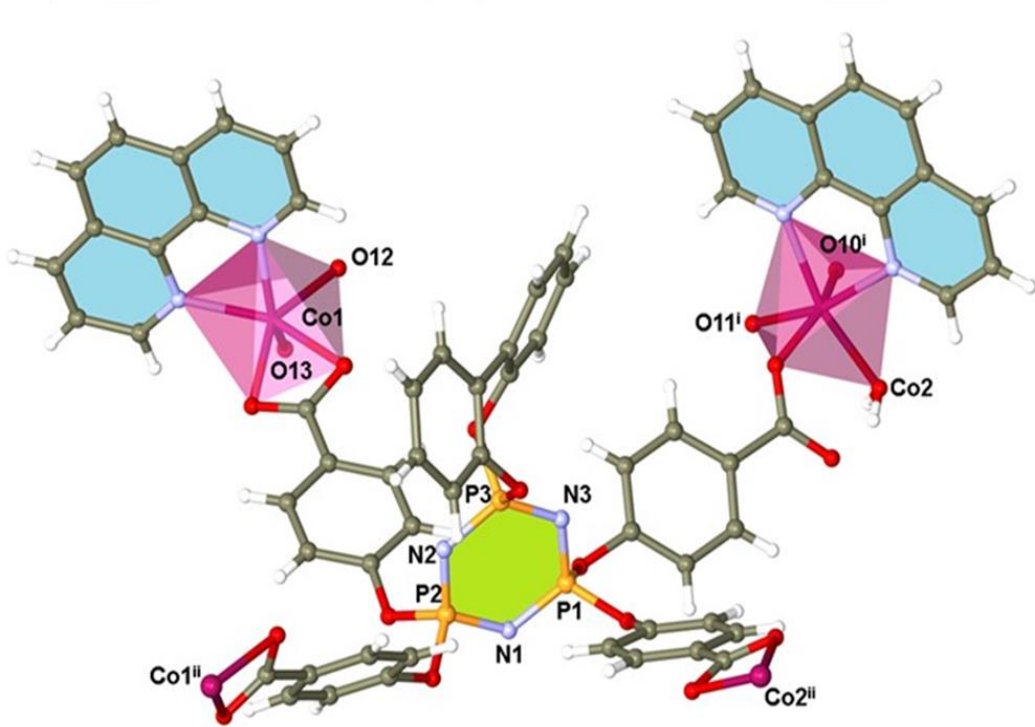


Şekil 7.25: Kompleks 2 tek kristal yapısı.

SCXRD analiz çalışmaları sonucunda, [Co₄(L1)(phen)₄(H₂O)₅](DMF·6H₂O) formülasyonundaki **Kompleks 2**, triklinik kristal sistemine ve *P*-2₁/c uzay grubuna sahiptir. Asimetrik birim hücrede dört bağımsız Co(II) iyonu, dört fenantrolin N-donör ligandı ve beş su molekülü ile bozulmuş oktaedral yapıdadır. Co1 atomu, iki tane fenantrolin grubundaki donör N atomları, iki su molekülündeki O atomları ve iki karboksilat oksijeninden oluşmaktadır. Diğer Co metal merkezleri (Co2, Co3 ve Co4),

fenantrolin ligandındaki iki N atomu, üç karboksilat oksijeni ve bir su molekülü aracılığıyla bozulmuş bir oktahedral koordinasyon geometrisi ($\text{CoO}_4\text{N}_2\text{H}$) sergiler. **Kompleks 2'** nin *ac*-düzlemi boyunca 2D katmanlı bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Kompleks 3 Sentezi ve Karakterizasyonu: **Kompleks 2** ile aynı metal tuzu ve oranlara sahip olan **Kompleks 3'** te farklı olarak **4** ligandı kullanılmıştır. Homojen karışım hidrotermal reaktörde 4 gün $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de etüvde bekletildi. Etüv 12 saatte yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan kristaller sırası ile DMF, su ve aseton ile 3 defa yıkanarak santrifüj edildi. Yıkama sonucu $70\text{ }^\circ\text{C}$ vakum etüvünde 12 saat bekletilerek kurutuldu. X-ışını kırınımı tekniği ile **Kompleks 3** yapısı aydınlatıldı (**Şekil 7.26**).

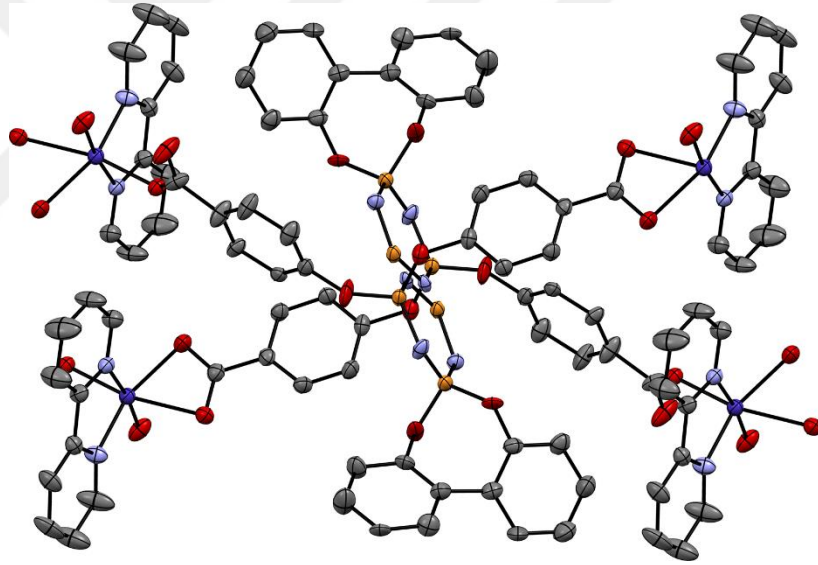


Şekil 7.26: Kompleks 3 tek kristal yapısı.

Kristalografik analiz çalışmaları sonucunda, $[\text{Co}_2(\text{L1})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ formülasyonundaki **Kompleks 3**, triklinik kristal sistemine ve *P*-1 uzay grubuna sahiptir. Asimetrik birim hücrede, iki bağımsız $\text{Co}(\text{II})$, bir L1 ligandı, iki su molekülü (bir koordineli ve bir $\mu\text{-H}_2\text{O}$) ve iki fenantrolin ligandı bulunmaktadır. Co1 metal merkezi, fenantrolinin iki azot atomu (N4, N5), şelatlayıcı karboksilat ligandından iki oksijen atomu (O14, O15) ve karboksilat ligandından iki oksijen atomu (O12, O13) ile altı koordineli olarak bozulmuş bir oktahedral koordinasyon geometrisi oluşturur. Co2

kasyonu, fenantrolin ligandının iki azot atomu (N6, N7), bir su moleklünden gelen oksijen atomu (O7), iki karboksilat oksijen atomu (O10, O11) ve monodentat (tek-dişli) karboksilat ligandının oksijen atomu (O6) tarafından oluşturulan bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. **Kompleks 3'** ün *a* düzlemi boyunca 1D polimerik zincir yapıda olduğu belirlenmiştir.

Kompleks 4 Sentezi ve Karakterizasyonu: **Kompleks 4'** ün **Kompleks 3** koordinasyon polimerinden farkı ise N-donor ligand olarak 2,2'-bpy.' in kullanılmasıdır. Homojen karışım hidrotermal reaktörde 4 gün 120 °C' de etüvde bekletildi. Etüv 12 saatte yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan kristaller sırası ile DMF, su ve aseton ile 3 defa yıkanarak santrifüj edildi. Yıkama sonucu 70 °C vakum etüvünde 12 saat bekletilerek kurutuldu. X-ışını kırınımı tekniği ile **Kompleks 4** yapısı aydınlatıldı (Şekil 7.27).



Şekil 7.27: **Kompleks 4** tek kristal yapısı.

SCXRD analiz çalışmaları sonucunda, $[\text{Co}(\text{L})_{0.5}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ formülüne sahip **Kompleks 4**, *P*-1 uzay grubunda triklinik kristal sisteminde kristallenmiştir. Asimetrik birim hücrede bir Co(II), çeyrek L1 ligandı, bir su molekülü ve bir 2,2'-bpy. ligandı bulunmaktadır. **Kompleks 4'** ün, c-ekseni boyunca 1D π - π istiflenmesiyle tabakalı ağ yapıda bir koordinasyon polimeri olduğu belirlenmiştir.

Kompleks 5 Sentezi ve Karakterizasyonu: **4** ligandının (20 mg) 1 mL DMF çözeltisi, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun (14.22 mg) 1 mL sulu çözeltisi ve 1,10-fenantrolin (8.31 g)

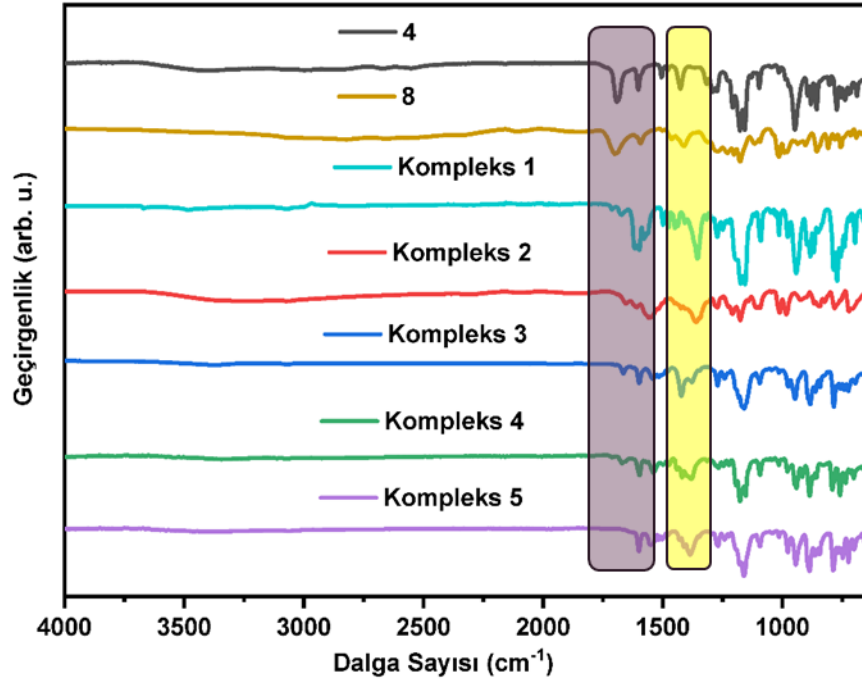
(O14) tarafından oluşturulan bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir.

Kompleks 5' in *a* düzlemi boyunca 1D polimerik zincir yapıda olduğu belirlenmiştir.

Koordinasyon Polimerlerinin FTIR Analizi: Komplekslerin FTIR spektrumları ve fonksiyonel gruplara ait bağ frekans değerleri, sırasıyla **Şekil 7.29'** da ve **Tablo 7.3'** te sunulmuştur. Komplekslere ait FTIR spektrumlarında, ligandların yapısındaki karboksilik asit gruplarına ait O-H gerilme titreşim bandının kaybolması, ligandların -COOH fonksiyonel grupları üzerinden kompleksleşmeye katıldığını işaret etmektedir. Bağ frekans değerleri ve FTIR spektrumları, komplekslerin yapısını destekleyen önemli veriler sunmaktadır.

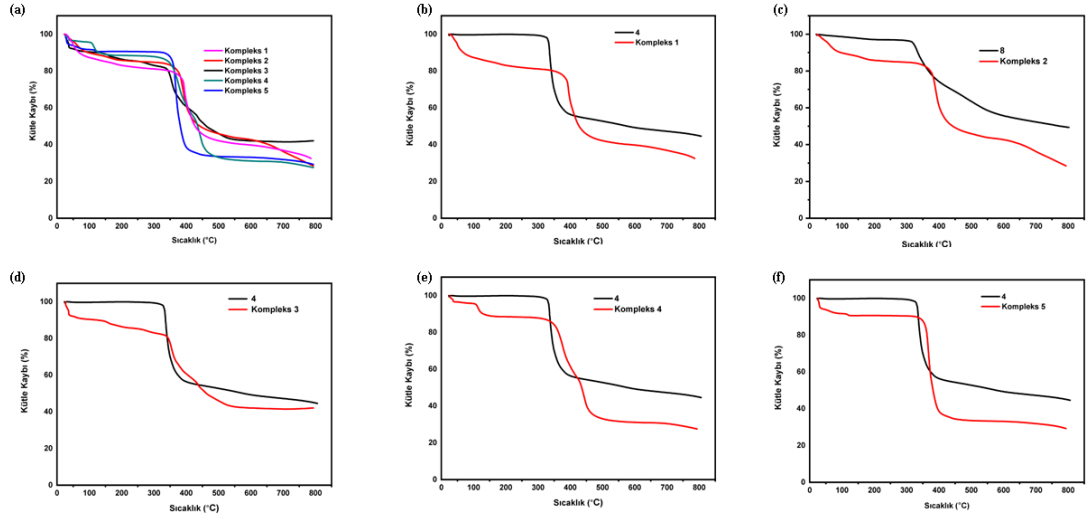
Tablo 7.3: Komplekslere ait (**Kompleks 1, Kompleks 2, Kompleks 3, Kompleks 4, Kompleks 5**) FTIR değerleri.

Koordinasyon Polimerleri	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{P=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{arom.}}$
Kompleks 1	$\nu_{\text{sim}}: 1678$	1204, 1151	1549	3079
Kompleks 2	$\nu_{\text{sim}}: 1655/\nu_{\text{asim}}: 1419$	1266, 1169	1550	3081
Kompleks 3	$\nu_{\text{sim}}: 1655/\nu_{\text{asim}}: 1378$	1266, 1148	1592	3048
Kompleks 4	$\nu_{\text{sim}}: 1675/\nu_{\text{asim}}: 1371$	1266, 1169	1599	3041
Kompleks 5	$\nu_{\text{sim}}: 1613/\nu_{\text{asim}}: 1385$	1266, 1162	1585	3062



Şekil 7.29: Koordinasyon polimerlerine ait FTIR spektrumu.

Koordinasyon Polimerlerinin Termal Analizi: Azot atmosferinde 25-800 °C aralığında, 10 °C ısıtma hızı ile yapılan Termogravimetrik Analiz sonucu TGA bozulma eğrilerinden, **Kompleks 1** 390 °C, **Kompleks 2** 375 °C, **Kompleks 3** 345 °C, **Kompleks 4** 355 °C, **Kompleks 5** 354 °C’ de bozulmaya uğramıştır. **Kompleks 1**’ in kütlece %42’ si, **Kompleks 2**’ nin kütlece %47’ si, **Kompleks 3**’ ün kütlece %43’ ü, **Kompleks 4**’ ün kütlece %33’ ü, **Kompleks 5**’ in kütlece %35’ i bozunmadan kalmıştır. TGA verilerine göre komplekslerin 350 °C’ nin üzerinde mükemmel bir termal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 7.30). Komplekslerin Termogravimetrik Analiz sonucu kararlılık sıcaklıkları ve bozunmadan kalan (%) değerleri **Tablo 7.4**’ te verilmektedir.



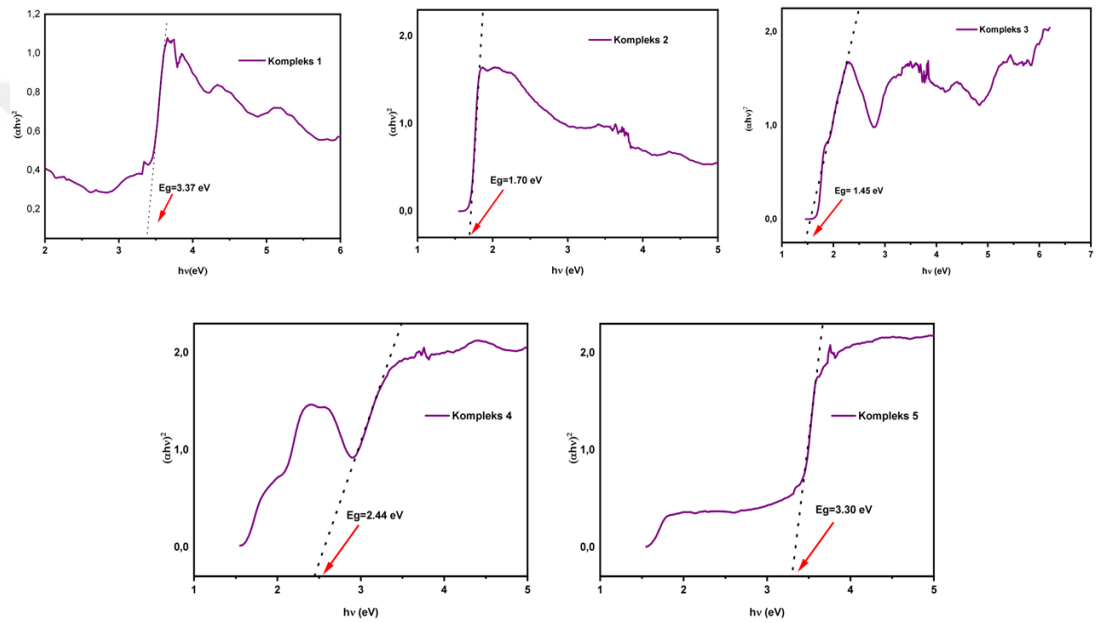
Şekil 7.30.: Koordinasyon polimerlerine ait TGA spektrumu. (a) Tüm koordinasyon polimerleri (b) Kompleks 1, (c) Kompleks 2, (d) Kompleks 3, (e) Kompleks 4, (f) Kompleks 5.

Tablo 7.4. Koordinasyon polimerlerine ait TGA değerleri.

Koordinasyon Polimerleri	Kararlılık Sıcaklığı (°C)	Bozunmadan Kalan (%)
Kompleks 1	390	42.46
Kompleks 2	375	46.67
Kompleks 3	345	43.41
Kompleks 4	355	33.40
Kompleks 5	354	34.72

Koordinasyon Polimerlerinin Optik Bant Aralıklarının Belirlenmesi: Katı hal UV spektroskopisi ile ölçülen bant aralıkları, komplekslerin yarı iletkenlik özelliklerini belirlemede önemli bir ölçüdür. Bu bağlamda, oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucunda bant aralıkları Kubelka-Munk eşitliği kullanılarak eV cinsinden hesaplanmıştır. Komplekslerin optoelektronik özellikleri, UV-vis difüz yansıma spektroskopisi (DRS) analizleri doğrultusunda değerlendirildiğinde, elde edilen bant aralığı (band gap) değerleri aşağıdaki şekilde sıralanmıştır: **Kompleks 1** için **3.37 eV**, **Kompleks 2** için **1.70 eV**, **Kompleks 3** için **1.45 eV**, **Kompleks 4** için **2.44 eV** ve **Kompleks 5** için **3.30 eV** olarak belirlenmiştir (Şekil 7.31). Bu sonuçlar, komplekslerin elektronik yapılarına bağlı olarak farklı enerji seviyelerine sahip olduklarını ve özellikle **Kompleks 2 ile 3**'ün düşük bant aralığı nedeniyle görünür

bölge ışığını absorplama potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bant aralığı değerleri 4,0 eV'nin altında olan malzemeler genellikle potansiyel yarı iletken olarak kabul edilir ve UV bölgesindeki ışık ile uyarılabilirler. Kompleksler, bant aralığı değerleri ile potansiyel yarı iletken malzemeler olarak değerlendirilmiştir. Özellikle bant aralığı 1.70 eV, 1.45 eV ve 2.44 eV olarak hesaplanan **Kompleks 2**, **Kompleks 3** ve **Kompleks 4** yapısının görünür ışık aydınlatmasında fotokatalitik gideriminin çok ideal olması beklenmektedir. Bu kapsamda fotokatalitik boyar madde giderim çalışmalarına bu kompleks için başlanılmıştır.

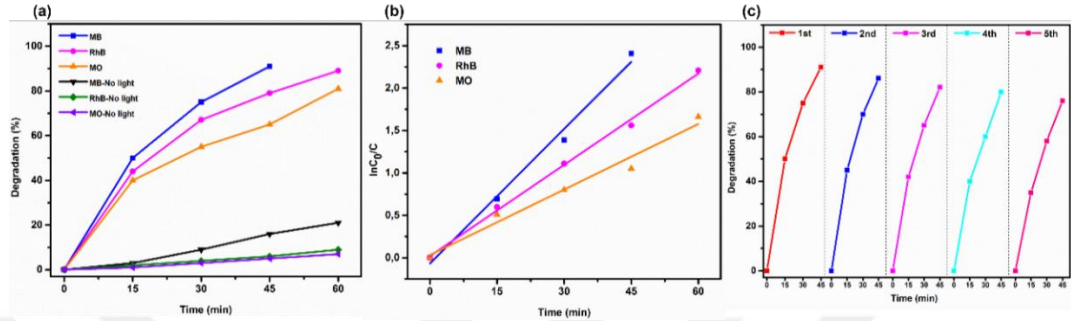


Şekil 7.31: Koordinasyon polimerlerine ait optik bant aralıklarının gösterimi.

7.3. Koordinasyon Polimerlerinin Boyar Madde Fotokataliz Giderim Çalışmaları ve Mekanizmalarının İncelenmesi

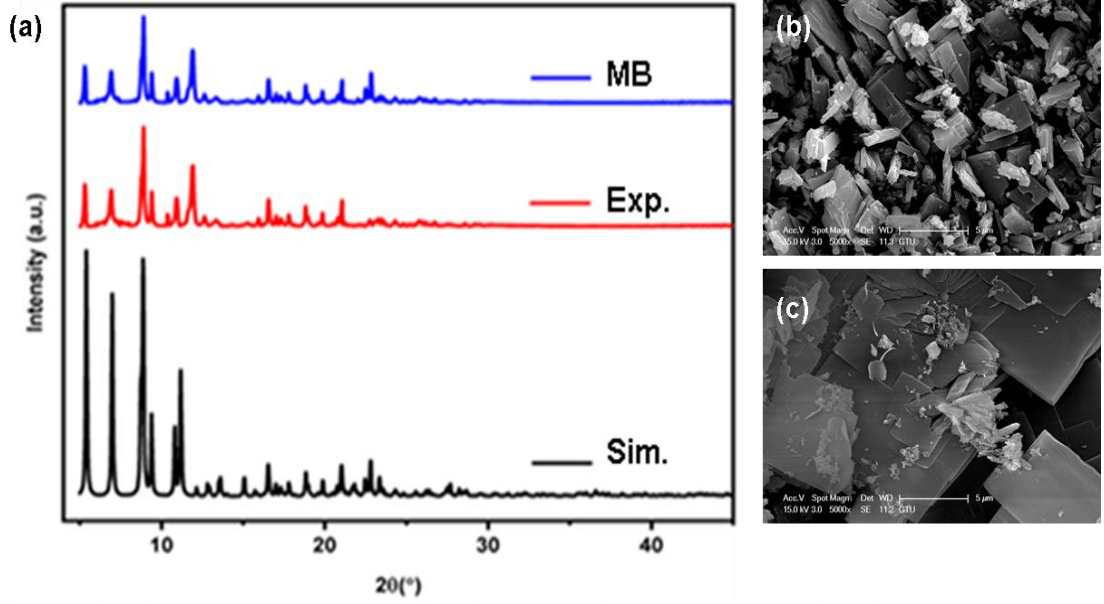
Kompleks 1' in Boya Giderim Çalışmaları: **Kompleks 1** yarı iletken fotokatalizör (300 mg/L) olarak kullanılarak, üç farklı organik boyanın giderimi ve reaksiyon kinetiği sistematik olarak incelenmiştir. **Şekil 7.32** yarı iletken fotokatalizör olarak **Kompleks 1** bulunduğu koşullarda MO, MB ve RhB' nin ışığa süresine göre boya giderim yüzdeleri ile konsantrasyon oranlarını kinetik olarak ($\ln C_0/C$) göstermektedir. **Kompleks 1**, MB için 60 dk'da 91%, RhB için 60 dk'da 89% ve MO için 60 dk'da 81% bozunma verimi göstermiştir. Buna karşılık, UVA ışık kaynağı olmadan aynı

koşullarda yapılan deneylerde, 20 ppm boyar çözeltilerin bozunma verimlilikleri MB için 60 dk'da 21%, RhB ve MO için sırası ile 9% ve 7% olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanım testinde **Kompleks 1** 5. kez gerçekleştirilen MB fotokatalitik giderim çalışmasında %78 giderim performansı sergilemiştir.



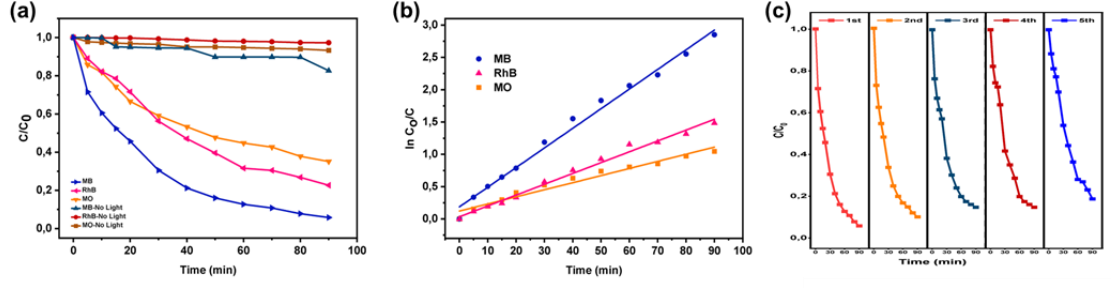
Şekil 7.32: (a) Kompleks 1 varlığında boyaların renk giderim verimleri. **(b) Kompleks 1** varlığında UVA ışıması altında boyaların foto gideriminde için kinetik incelenmesi. **(c) MB** boyasının fotokatalitik gideriminde **Kompleks 1** ' in yeniden kullanımı.

Kompleksin fotokataliz boyar madde giderim öncesi ve giderim sonrası faz saflığını belirlemek için PXRD kullanıldı. **Şekil 7.33**, **Kompleks 1** ' in tek fazlı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. **Kompleks 1** ' in sulu ortamdaki fotokatalitik giderim deneylerinin ardından, PXRD desenleri incelendi ve kimyasal kararlılığı doğrulandı. **Şekil 7.33** ' de **Kompleks 1** ' in UVA ışığına maruz kaldıktan sonra kaydedilen PXRD desenleri, sentezlenen kompleksin saf haldeki kırılım desenleriyle uyumludur. Fotokatalitik süreç sonrasında kompleksin kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. **Kompleks 1** ' in yüzey morfolojisi, **Şekil 7.33** ' de SEM kullanılarak incelendi. Fotokatalitik işlem sonrasında yüzeyde belirgin değişiklikler gözlemlenmedi. SEM görüntüleri, hibrit kompleksin kristal yapısının fotokatalitik reaksiyon sırasında güçlü bir şekilde korunduğunu göstermektedir.



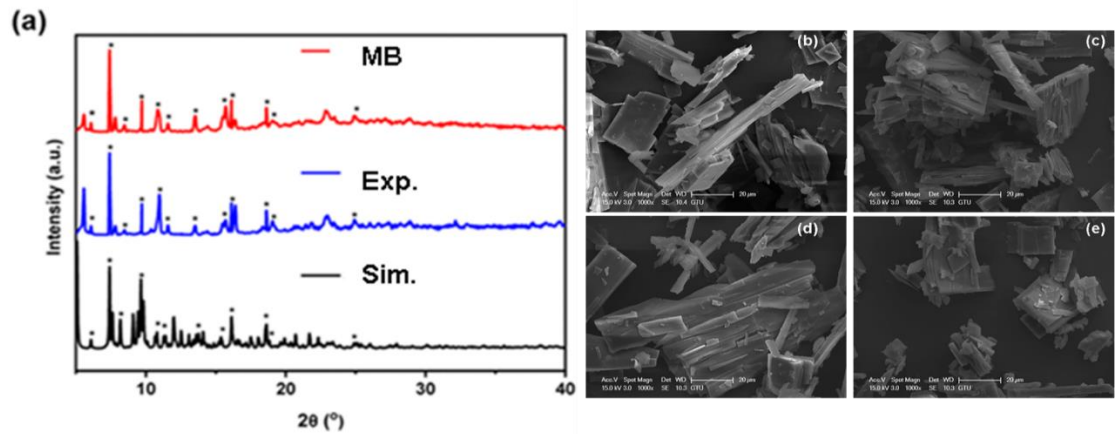
Şekil 7.33: (a) Kompleks 1' e ait PXRD grafiği. (b-c) Kompleks 1 SEM görüntüleri: (b) UVA ışınması öncesi Kompleks 1 (c) UVA ışınması sonrası Kompleks 1/MB boyası.

Kompleks 2' nin Boya Giderim Çalışmaları: Kompleks 2 yarı iletken fotokatalizör olarak üç farklı organik boya giderimi ve kinetiği sistematik olarak incelenmiştir. Şekil 7.34 yarı iletken fotokatalizör olarak (50 mg/100 mL) Kompleks 2 bulunduğu koşullarda MO, MB ve RhB'nin ışınma süresine göre boya giderim yüzdeleri ile konsantrasyon oranlarını kinetik olarak ($\ln C_0/C$) göstermektedir. Kompleks 2 inorganik-organik hibrit kompleks, MB için 90 dk'da 94,22%, RhB ve MO için 90 dk'da sırası ile 77,34% ve 64,90% bozunma verimi göstermiştir. Buna karşılık, görünür ışık aydınlatması olmadan aynı koşullarda yapılan deneylerde, 10 ppm boyar çözeltilerin bozunma verimlilikleri MB için 90 dk' da 17,39%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 2,68% ve 6,71% olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanım testinde Kompleks 2 kompleksi 5. kez gerçekleştirilen MB fotokatalitik giderim çalışmasında %77,34 giderim performansı sergilemiştir.



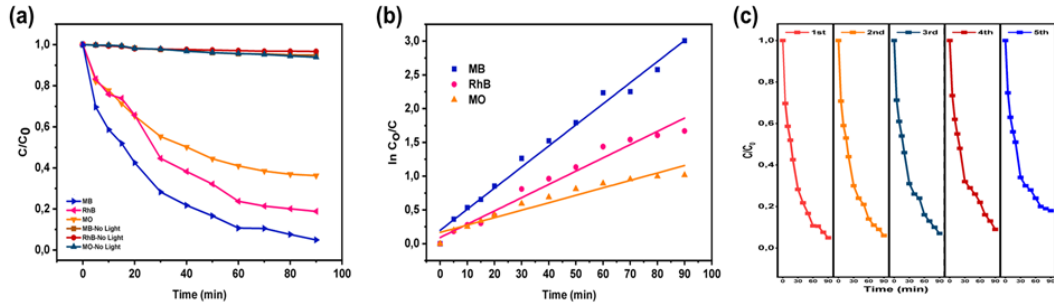
Şekil 7.34: (a) Kompleks 2 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 2' nin görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 2' nin yeniden kullanımı.

Kompleks 2' nin fotokataliz boyar madde giderim öncesi ve giderim sonrası faz saflığını belirlemek için PXRD kullanıldı. **Şekil 7.35**, **Kompleks 2'** nin tek fazlı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. **Kompleks 2'** nin sulu ortamdaki fotokatalitik giderim deneylerinin ardından, PXRD desenleri incelendi ve kimyasal kararlılığı doğrulandı. **Şekil 7.35 (a)'** da **Kompleks 2'** nin görünür ışık aydınlatması sonrası kaydedilen PXRD desenleri, sentezlenen kompleksin saf haldeki kırılım desenleriyle uyumludur. Fotokatalitik süreç sonrasında kompleksin kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. **Kompleks 2'** nin yüzey morfolojisi, **Şekil 7.35'** te SEM kullanılarak incelendi. SEM görüntüleri, hibrit kompleksin kristal yapısının fotokatalitik reaksiyon sırasında kararlı kaldığını göstermektedir. Fotokatalitik işlem sonrasında yüzeyde belirgin değişiklikler gözlemlenmedi.



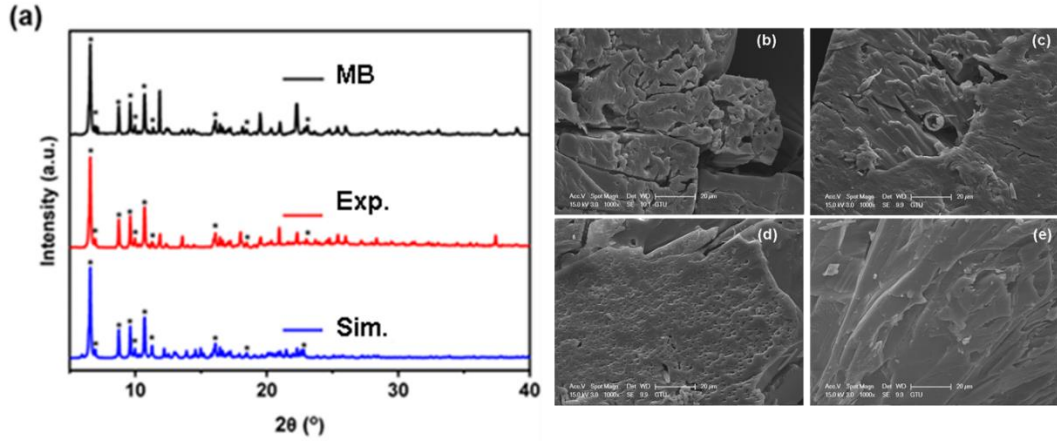
Şekil 7.35: (a) Kompleks 2' ye ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 2' ye ait SEM görüntüleri: (b) Kompleks 2' nin görünür ışık altında ışımaya öncesi (c) Görünür ışık altında ışımaya sonrası Kompleks 2/MB boyası (d) Kompleks 2/RhB (e) Kompleks 2/MO.

Kompleks 3' ün Boya Giderim Çalışmaları: **Kompleks 3** yarı iletken fotokatalizör olarak üç farklı organik boya giderimi ve kinetiği sistematik olarak incelenmiştir. **Şekil 7.36** yarı iletken fotokatalizör olarak 75 mg **Kompleks 3** bulunduğu koşullarda MO, MB ve RhB'nin ışık süresine göre boya giderim yüzdeleri ile konsantrasyon oranlarını kinetik olarak ($\ln C_0/C$) göstermektedir. **Kompleks 3**, MB için 90 dk' da 95,06%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 81,15% ve 63,78% bozunma verimi göstermiştir. Buna karşılık, ışık kaynağı olmadan aynı koşullarda yapılan deneylerde, 10 ppm boyar çözeltilerin bozunma verimlilikleri MB için 90 dk' da 5,09%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 3,31% ve 6,07% olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanım testinde **Kompleks 3** 5. kez gerçekleştirilen MB fotokatalitik giderim çalışmasında %82 giderim performansı sergilemiştir.



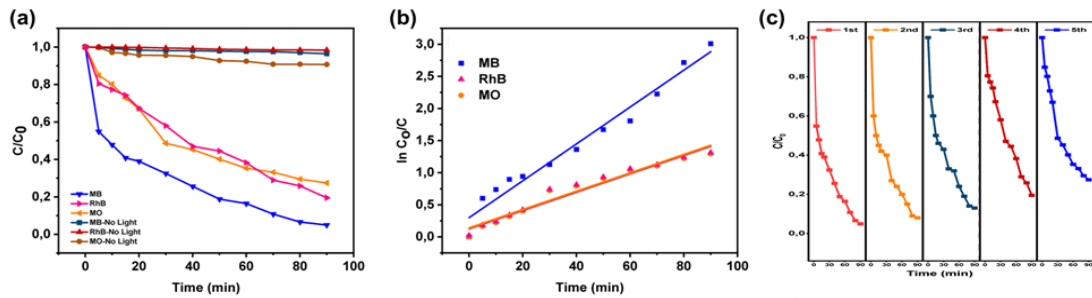
Şekil 7.36: (a) Kompleks 3 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 3' ün görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 3' ün yeniden kullanımı.

Şekil 7.37, Kompleks 3' ün tek fazlı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Kompleks 3 koordinasyon polimerinin sulu ortamdaki fotokatalitik giderim deneylerinin ardından, PXRD desenleri incelendi ve kimyasal stabilitesi doğrulandı. **Şekil 7.37 (a)' da Kompleks 3' ün görünür ışığa maruz kaldıktan sonra kaydedilen PXRD desenleri, sentezlenen kompleksin saf haldeki kırılım desenleriyle uyumludur. Fotokatalitik süreç sonrasında kompleksin kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. Kompleks 3' ün yüzey morfolojisi, Şekil 7.37' de SEM kullanılarak incelendi. Fotokatalitik işlem sonrasında yüzeyde belirgin değişiklikler gözlemlenmedi. Şekil 7.37 (c-e), MB, RhB ve MO boyalarının fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasının ardından kompleksin yüzey morfolojisini göstermektedir. SEM görüntüleri, kompleksin kristal yapısının fotokatalitik reaksiyon sırasında kararlı kaldığını göstermektedir.**



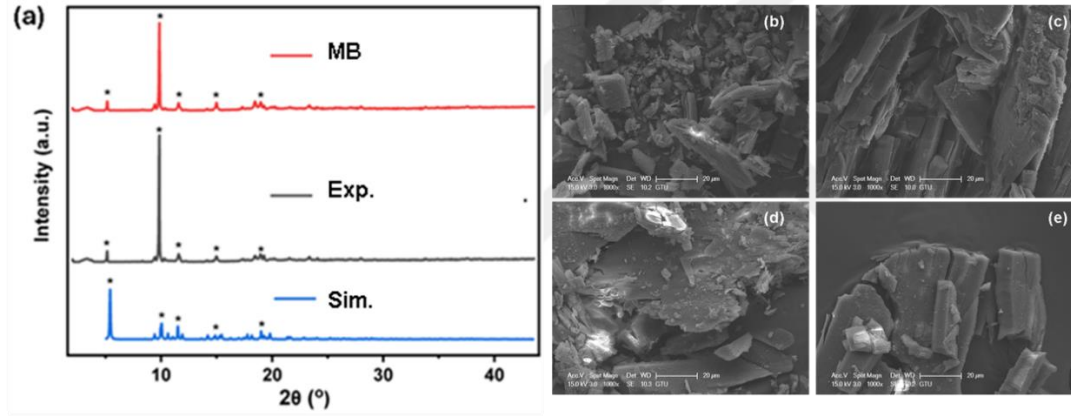
Şekil 7.37: (a) Kompleks 3' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 3 SEM görüntüleri: (b) Görünür ışık altında ışıma öncesi (c) Görünür ışık altında ışıma sonrası Kompleks 3 /MB boyası (d) Kompleks 3 /RhB (e) Kompleks 3 /MO.

Kompleks 4' ün Boya Giderim Çalışmaları: Kompleks 4 yarı iletken fotokatalizör olarak üç farklı organik boya giderimi ve kinetiği sistematik olarak incelenmiştir. **Şekil 7.38**, yarı iletken fotokatalizör olarak 50 mg Kompleks 4 bulunduğu koşullarda MO, MB ve RhB' nin ışıma süresine göre boya giderim yüzdeleri ile konsantrasyon oranlarını kinetik olarak ($\ln C_0/C$) göstermektedir. Kompleks 4, MB için 90 dk' da 95,07%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 80,51% ve 72,55% bozunma verimi göstermiştir. Buna karşılık, ışık kaynağı olmadan aynı koşullarda yapılan deneylerde, 10 ppm boyar çözeltilerin bozunma verimlilikleri MB için 90 dk' da 3,60%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 1,61% ve 9,31% olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanım testinde Kompleks 4, 5. kez gerçekleştirilen MB fotokatalitik giderim çalışmasında %72,55 giderim performansı sergilemiştir.



Şekil 7.38: (a) Kompleks 4 varlığında boyaların renk giderim verimleri. (b) Kompleks 4' ün görünür ışık altındaki kinetik incelemesi. (c) MB boyasının fotokatalitik gideriminde Kompleks 4' ün yeniden kullanımı.

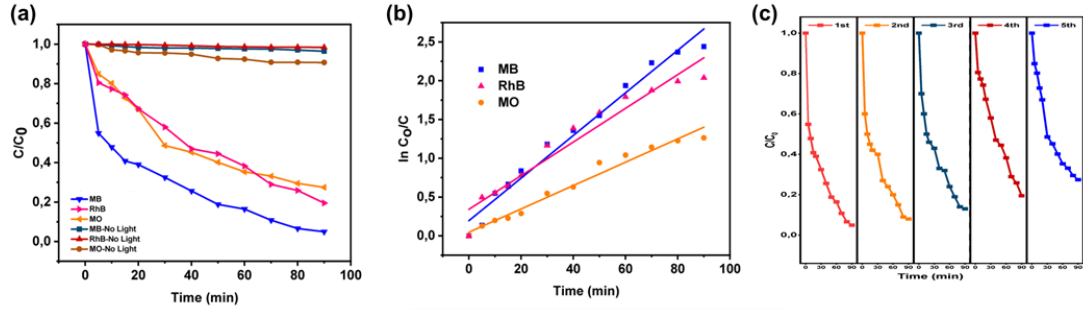
Şekil 7.39, Kompleks 4' ün tek fazlı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. **Kompleks 4'** ün sulu ortamdaki fotokatalitik giderim deneylerinin ardından, PXRD desenleri incelendi ve kimyasal stabilitesi doğrulandı. **Şekil 7.39(a)'** da **Kompleks 4'** ün görünür ışığa maruz kaldıktan sonra kaydedilen PXRD desenleri, sentezlenen kompleksin saf haldeki kırılım desenleriyle uyumludur. Fotokatalitik süreç sonrasında kompleksin kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. **Kompleks 4'** ün yüzey morfolojisi, **Şekil 7.39'** da SEM kullanılarak incelendi. Fotokatalitik işlem sonrasında yüzeyde belirgin değişiklikler gözlemlenmedi. **Şekil 7.39 (c-e)**, MB, RhB ve MO boyaalarının fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasının ardından kompleksin yüzey morfolojisini göstermektedir. SEM görüntüleri, kompleksin kristal yapısının fotokatalitik reaksiyon sırasında kararlı kaldığını göstermektedir.



Şekil 7.39: (a) Kompleks 4' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 4 SEM görüntüleri: (b) Görünür ışık altında ışıma öncesi (c) Görünür ışık altında ışıma sonrası Kompleks 4/MB boyası (d) Kompleks 4/RhB (e) Kompleks 4/MO.

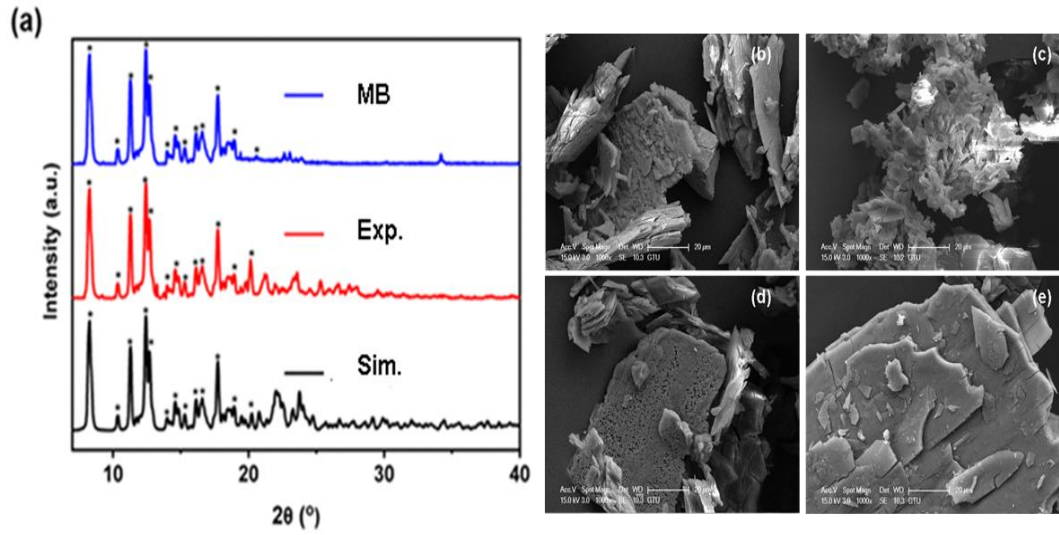
Kompleks 5' in Boya Giderim Çalışmaları: **Kompleks 5** yarı iletken fotokatalizör olarak üç farklı organik boya giderimi ve kinetiği sistematik olarak incelenmiştir. **Şekil 7.40**, yarı iletken fotokatalizör olarak 50 mg **Kompleks 5** bulunduğu koşullarda MO, MB ve RhB'nin ışıma süresine göre boya giderim yüzdeleri ile konsantrasyon oranlarını kinetik olarak ($\ln C_0/C$) göstermektedir. İlgili hız sabitleri (k) ve R^2 parametreleri **Tablo 7.5'** de sunulmaktadır. **Kompleks 5**, MB için 90 dk' da 91,28%, RhB ve MO için 90 dk' da sırası ile 86,98% ve 71,69% bozunma verimi göstermiştir. Buna karşılık, UVA ışık kaynağı olmadan aynı koşullarda yapılan deneylerde, 10 ppm boyar çözeltilerin bozunma verimlilikleri MB için 90 dk' da 4,62%, RhB ve MO için 90 dk'da sırası ile 2,09% ve 2,92% olarak belirlenmiştir. Tekrar kullanım testinde

Kompleks 5, 5. kez gerçekleştirilen MB fotokatalitik giderim çalışmasında %63,78 giderim performansı sergilemiştir.



Şekil 7.40: (a) Kompleks 5 varlığında boyaların renk giderim verimleri. **(b) Kompleks 5'** e ait varlığında UVA ışıması altında kinetik incelenmesi. **(c)** MB boyasının fotokatalitik gideriminde **Kompleks 5'** in yeniden kullanımı.

Şekil 7.41, **Kompleks 5'** in tek fazlı kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. **Kompleks 5'** in sulu ortamdaki fotokatalitik giderim deneylerinin ardından, PXRD desenleri incelendi ve kimyasal stabilitesi doğrulandı. **Şekil 7.41 (a)**' da **Kompleks 5'** in UVA ışığına maruz kaldıktan sonra kaydedilen PXRD desenleri, sentezlenen kompleksin saf haldeki kırılım desenleriyle uyumludur. Fotokatalitik süreç sonrasında kompleksin kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. **Kompleks 5'** in yüzey morfolojisi, **Şekil 7.41'** de SEM kullanılarak incelendi. Fotokatalitik işlem sonrasında yüzeyde belirgin değişiklikler gözlemlenmedi. **Şekil 7.41 (c-e)**, MB, RhB ve MO boyalarının fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasının ardından kompleksin yüzey morfolojisini göstermektedir. SEM görüntüleri, kompleksin kristal yapısının fotokatalitik reaksiyon sırasında kararlı kaldığını göstermektedir.



Şekil 7.41: (a) Kompleks 5' e ait PXRD grafiği. (b-e) Kompleks 5 SEM görüntüleri: (b) UVA ışınması öncesi (c) UVA ışınması sonrası Kompleks 5/MB boyası (d) Kompleks 5/RhB (e) Kompleks 5/MO.

Tablo 7.5: Komplekslerin MB, RhB, MO boyar maddelerinin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri k (dakika-1) ve korelasyon verileri (R^2).

Koordinasyon Polimerleri	MB	RhB	MO
Kompleks 1	0,0528 (0,9847)	0,0358 (0,9960)	0,0257 (0,9681)
Kompleks 2	0,0304 (0,9886)	0,0167 (0,9883)	0,0109 (0,9636)
Kompleks 3	0,0312 (0,9906)	0,0196 (0,9631)	0,0110 (0,9318)
Kompleks 4	0,0287 (0,9668)	0,0143 (0,9587)	0,0143 (0,9587)
Kompleks 5	0,0275 (0,9726)	0,0150 (0,9720)	0,0217 (0,9357)

Koordinasyon polimerlerinin kararlılığını test etmek amacıyla beş ardışık döngüde tekrar kullanılabilirlik testi yapılmıştır. **Tablo 7.6'** da giderim performans değerleri yer almaktadır.

Tablo 7.6: Komplekslere ait fotokatalitik giderim performansları.

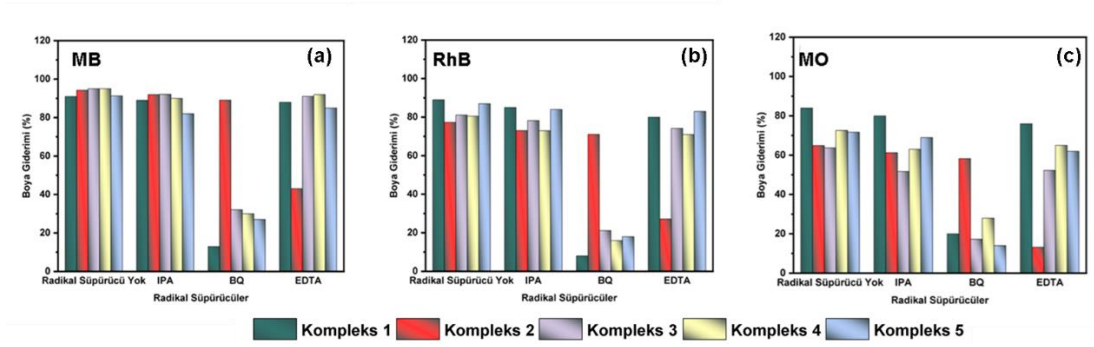
Kordinasyon Polimerleri	MB			RhB		MO	
	Zaman dk.	Boya Giderim %	5. Döngü %	Zaman dk.	Boya Giderim %	Zaman dk.	Boya Giderim %
Kompleks 1	60	91	78	60	89	60	81
Kompleks 2	90	94,22	77,34	90	77,34	90	64,90
Kompleks 3	90	95,06	82	90	81,15	90	63,78
Kompleks 4	90	95,07	72,55	90	80,51	90	72,55
Kompleks 5	90	91,28	63,78	90	86,98	90	71,69

Fotokatalitik Bozunma Mekanizması:

Koordinasyon polimerlerinin fotokatalitik performansını ve etkin mekanizmalarını anlamak amacıyla serbest radikal süpürücü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, her 100 mL reaksiyon çözeltisine 1 mmol·L⁻¹ konsantrasyonunda EDTA, BQ ve IPA ilave edilmiştir. Bu süpürücüler sırasıyla h⁺, O₂^{·-} ve ·OH gibi ROS seçici olarak bastırarak, boyaların fotokatalitik bozunmasında hangi aktif türlerin rol oynadığını belirlemede kullanılmıştır. Fotokatalitik süreçte, yarı iletken özellik taşıyan koordinasyon polimerleri ışığa maruz kaldığında, değerlik bandından iletim bandına elektron geçişi gerçekleşir ve bu geçiş, değerlik bandında h⁺ oluşturur. Oluşan e⁻/h⁺, organik kirleticilerin parçalanmasında temel rol oynar. Delikler doğrudan oksidasyon reaksiyonlarında görev alabilirken, uyarılmış elektronlar ise çözeltideki moleküler oksijeni indirgeyerek O₂^{·-} gibi reaktif türlerin oluşumuna neden olabilir. Bu bağlamda, sentezlenen beş farklı koordinasyon polimeri (**Kompleks 1–5**) kullanılarak çeşitli organik boya çözeltileri (MB, RhB, MO) üzerinde fotokatalitik bozunma testleri yapılmıştır. Her bir kompleksin belirli reaktif türler üzerinden etkili olup olmadığı, süpürücülerin varlığında gözlemlenen bozunma oranları ile değerlendirilmiştir. Kompleks 1-5 yarı iletken fotokatalizörü, bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlandığında, değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına uyarılır ve geride güçlü oksitleyici özelliklere sahip boşluklar bırakır (**Denklem 7.4**). Bu boşluklar, yüzeye adsorplanmış organik molekülleri doğrudan oksitleyebileceği gibi, OH⁻ iyonlarıyla reaksiyona girerek güçlü oksidan olan hidroksil radikalleri oluşturabilir (**Denklem 7.5-7.6**). Öte yandan, uyarılan elektronlar, yüzeydeki moleküler oksijenle etkileşerek boyar maddelerin renk gideriminde etkili olan süperoksit radikallerini (O₂^{·-}) meydana getirebilir (**Denklem 7.7**). **Kompleks 1–5** e ait fotokatalitik sistemin temsili gösterimi.



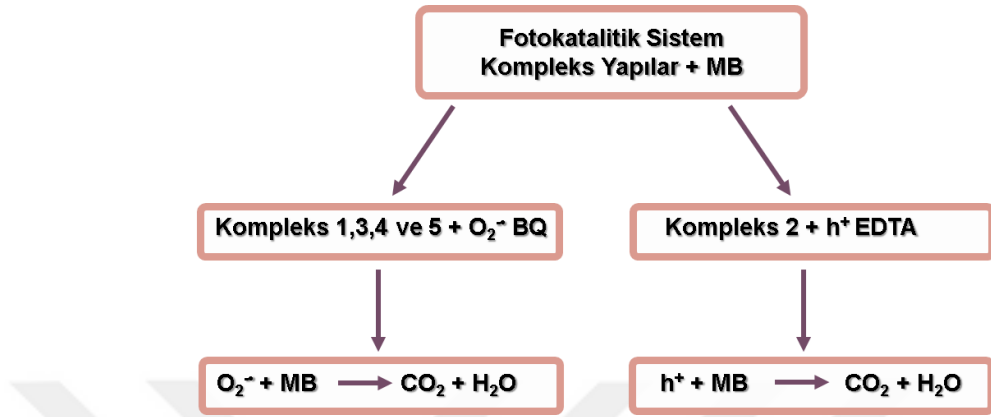
Kompleks 1 için yapılan deneylerde, özellikle BQ' nun MB sistemine ilavesiyle 60 dakika sonunda bozunma oranının %13' e düştüğü gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, RhB ve MO çözeltilerinde BQ varlığında bozunma oranları sırasıyla %8 ve %20' ye gerilemiştir. Bu sonuçlar, **Kompleks 1'** in fotokatalitik aktivitesinde temel etkili türün $O_2^{\bullet -}$ olduğunu göstermektedir. **Kompleks 2** üzerinde gerçekleştirilen EDTA süpürücü deneyleri, bu kompleksin özellikle h^+ aracılığıyla çalıştığını ortaya koymuştur. EDTA varlığında MB' nin bozunma oranı %43,06, RhB için %27,14 ve MO için %13,21 olarak kaydedilmiştir. Bu düşüş, **Kompleks 2'** nin h^+ aracılı bozunmada belirgin şekilde etkin olduğunu doğrulamaktadır. **Kompleks 3** için yapılan BQ süpürücü deneylerinde MB, RhB ve MO çözeltilerinde sırasıyla %32,09, %21,17 ve %17,23 oranlarında bozunma gözlemlenmiştir. Bu durum, **Kompleks 3'** ün de tıpkı **Kompleks 1** gibi süperoksit radikalleri aracılığıyla etkin olduğunu ortaya koymaktadır. **Kompleks 4** ve **Kompleks 5'** in mekanizmaları incelendiğinde, her iki sistemde de BQ eklendiğinde gözlemlenen anlamlı sönümlenmeler dikkat çekmiştir. **Kompleks 4** sisteminde MB, RhB ve MO için gözlemlenen bozunma oranları sırasıyla %30, %16 ve %28 olurken, **Kompleks 5** için aynı sıralamayla %27, %36 ve %14 oranları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, her iki kompleksin de fotokatalitik süreçte $O_2^{\bullet -}$ reaktif türü aracılığıyla çalıştığını doğrulamaktadır.



Şekil 7.42: Komplekslerin (a) MB, (b) RhB ve (c) MO' ın radikal süpürücüler varlığında fotokatalitik bozunması.

Elde edilen bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, sadece **Kompleks 2'** nin h^+ delikleri üzerinden anlamlı bir fotokatalitik aktivite gösterdiği, diğer komplekslerin ise $O_2^{\cdot-}$ aracılığıyla etki ettiği anlaşılmıştır. Bu farklılığın temelinde, **Kompleks 2'** nin taşıdığı oktakarboksilik asit fonksiyonlu ligandın sağladığı yapısal ve elektronik avantajlar ile bu kompleksin 1,70 eV gibi düşük bir bant boşluğuna sahip olması yatmaktadır. Düşük bant aralığı sayesinde görünür ışığın daha geniş bir spektrumunu absorplayabilen **Kompleks 2**, foton soğurumu sonucunda etkin yük ayrımı sağlayarak oksidatif gücü yüksek h^+ türlerinin oluşmasına olanak tanımaktadır. Bu delikler, ya doğrudan organik kirleticileri okside etmekte ya da ortamda bulunan OH^- iyonları ile reaksiyona girerek güçlü oksidatif etkiye sahip $OH^{\cdot}$ oluşturmaktadır. Öte yandan, halkalı fosfazen iskeletine sahip tetrakarboksilik asitli ligandlarla yapılandırılmış diğer kompleksler, geniş/dar farklı bant aralıkları nedeniyle görünür ışık altında sınırlı uyarılma sergilemekte ve bu durum, yük taşıyıcıların ayrılmasını zorlaştırarak h^+ türlerinin katkısını ikinci plana itmektedir. Bu komplekslerde oluşan fotouyarılmış elektronlar ise iletim bandından çözeltideki moleküler oksijene aktarılmakta ve $O_2^{\cdot-}$ oluşumunu tetikleyerek fotokatalitik süreçte baskın rol oynamaktadır. Sonuç olarak, ligand yapısı (karboksilik asit grubu sayısı, konjugasyon derecesi, N-donör özelliği), bant boşluğu ve ışık absorpsiyon kapasitesi, komplekslerin fotokatalitik bozunum mekanizmasında hangi aktif türün (h^+ veya $O_2^{\cdot-}$) öne çıkacağını belirlemede temel faktörler olarak öne çıkmaktadır. Co(II) temelli koordinasyon polimerlerinin ROS üretim yollarına göre farklı mekanizmalarla fotokatalitik aktivite gösterebildiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, radikal süpürücülerin kullanımıyla, çeşitli komplekslerin hangi reaktif türler aracılığıyla fotokatalitik bozunma gerçekleştirdiğini net bir şekilde ortaya koymakta ve çevresel kirleticilerin gideriminde mekanizma

temelli malzeme tasarımının önemini vurgulamaktadır. Bu bağlamda, radikal süpürücü deneyleri, fotokataliz mekanizmalarının aydınlatılmasında vazgeçilmez bir analitik araç niteliğindedir.



Şekil 7.43: MB' nin bozunma mekanizmasına, serbest radikal süpürücülerin eklenmesiyle oluşan değişimi gösteren şematik diyagram.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Koordinasyon polimerleri, yüksek yüzey alanı ve kararlılık gibi avantajlarına rağmen, fotokatalitik uygulamalarda etkinlikleri bazı yapısal ve elektronik sınırlamalarla kısıtlanmaktadır. Bu tez kapsamında, karboksilik asit grupları içeren fosfazen ve N-donor ligandların sinerjik etkisiyle geliştirilen yeni koordinasyon polimerlerinin bu engelleri aşabileceği gösterilmiştir.

Halkalı fosfazen molekülleri, heterohalkalı bir yapıda olup rigid -P=N- bağları içermektedir ve fotokatalitik uygulamalarda çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bu bağlar, koordinasyon polimerlerinin hem ısıya hem de ışığa karşı dayanıklılığını artırmakta, stereokimyasal olarak sübstituentlerin halka üstünde ve altında konumlanabilmesine imkân tanıyarak farklı reaksiyon koşullarına adaptasyonu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, halkalı fosfazen çekirdeği, su bazlı fotokataliz reaksiyonlarında yapısal bütünlüğün korunmasını destekleyerek koordinasyon polimerlerinin hidrolitik kararlılığını artırmakta ve bağlı sübstituentlerin etkisiyle elektron transfer mekanizmalarında aktif bir rol oynayarak yarı iletken fotokatalizörün performansını iyileştirmektedir.

Tez çalışması kapsamında sonuç olarak tetra ve okta karboksilik asit gruplarıyla monosübstitüe 2,2'-Bifenol ile 2,2'-Binaftol grupları taşıyan fosfazen esaslı ligandlar, Zn(II), Co(II) ve Cd(II) metalleri ve N-donor ligandlar bir araya getirilerek koordinasyon polimerlerinin sentezinde sinerjik bir yaklaşım benimsenmiştir. Zn(II), Co(II) ve Cd(II) metallerinin seçiminde, katalitik merkezlerdeki reaktivite ve ışık emilim özelliklerine katkı sağlama potansiyelleri etkili olmuştur. Zn(II), yüksek kimyasal kararlılığı ve çevre dostu özellikleri ile dikkat çekerken; Co(II), reaktif oksijen türlerinin üretiminde katalitik rol üstlenmiş ve Cd(II), yarı iletkenlik özelliklerini geliştirme potansiyeli nedeniyle tercih edilmiştir.

Donör ligandlar terp., phen. ve 2,2'-bpy. dikkat çekici bir rol oynamıştır. Terpiridin, geniş bir π -elektron sistemine sahip yapısı sayesinde fotokatalitik süreçte ışık emilim kapasitesini artırmıştır. Fenantrolin ise sıkı paketlenmiş yapılar oluşturarak kimyasal stabilite sağlamış ve yük taşıyıcılarının etkin transferine olanak tanımıştır. Daha esnek bir yapı 2,2'-bpy., metal merkezlere kolay bağlanarak yapısal uyumu artırmıştır. Bu kombinasyon, UV ve görünür ışık altında hem verimli hem de dayanıklı yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesine imkân tanımıştır. Sentezlenen beş yeni kompleks

yapı hem UV hem de görünür ışık altında etkin fotokatalitik performans gösterebilecek şekilde geliştirilmiştir. Tasarlanan yapılar, fotokatalizde karşılaşılan yük taşıyıcıların hızlı rekombinasyonu, düşük ışık enerjisi dönüşüm verimliliği ve sınırlı yük transferi gibi temel sorunlara çözüm sunmayı hedeflemektedir.

Fotokatalitik mekanizmayı açıklamaya yönelik yapılan radikal süpürücü deneylerde, **Kompleks 2'** yi içeren koordinasyon polimerlerinde h^+ , **Kompleks 1, 3, 4 ve 5** için $O_2^{\cdot-}$ nin reaktif türler olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, kullanılan metalin, liganın fotokatalitik süreçte farklı roller üstlenerek süreçte sinerjik etkiler sağladığını göstermektedir.

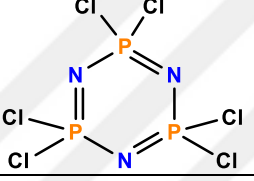
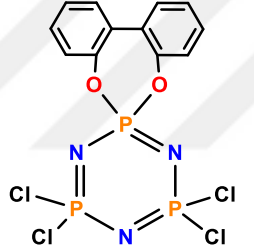
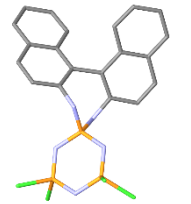
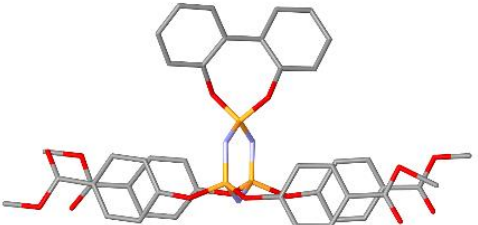
Sonuç olarak, bu tez, karboksilik asit grupları taşıyan fosfazen ve N-donor ligandların bir araya getirilmesiyle sentezlenen yeni koordinasyon polimerlerinin hem yapısal hem de fotokatalitik performans açısından güçlü bir malzeme sınıfı olduğunu ortaya koymuştur. Bu tez çalışması, halkalı fosfazen çekirdeğinin ve bağlı organik grupların koordinasyon polimerlerine sunduğu katkılarla literatüre önemli bir yenilik kazandırmakta ve çevresel sorunlara çözüm sunacak yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesinde öncü bir yaklaşım sergilemektedir. Geliştirilen malzemelerin yalnızca organik boya gideriminde değil, sergiledikleri yarı iletken potansiyel özellikleri ve kararlılıkları sayesinde aynı zamanda ağır metallerin uzaklaştırılması, ilaç kalıntılarının bozunması ve yenilenebilir enerji uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmektedir. Gelecek çalışmalar, bu malzemelerin biyobozunurluk, toksisite ve ölçeklenebilirlik analizlerine odaklanarak çevre dostu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır. Bu tez, UV ve görünür ışıkta çalışan, geniş spektrumlu ve yüksek verimlilikte yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesiyle fotokataliz alanında ilham kaynağı olurken; literatüre sunduğu katkı ile gelecekteki bilimsel atılımlar için sağlam ve yenilikçi bir temel oluşturmaktadır.

Tez çalışması kapsamında ulaşılan sonuçlara göre aşağıda çeşitli çalışma önerileri verilmiştir:

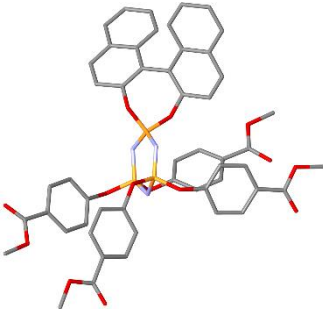
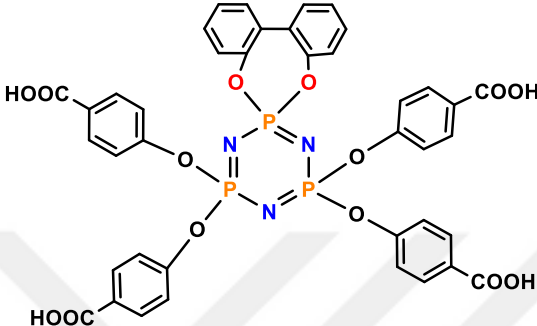
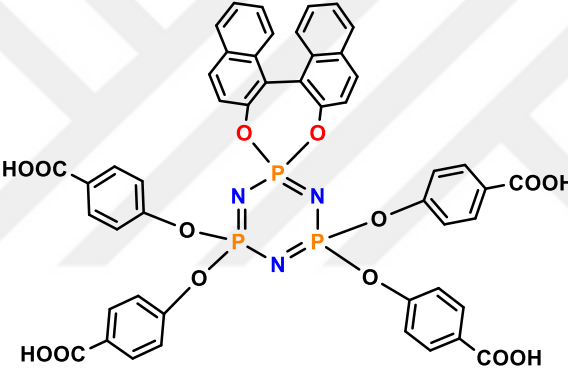
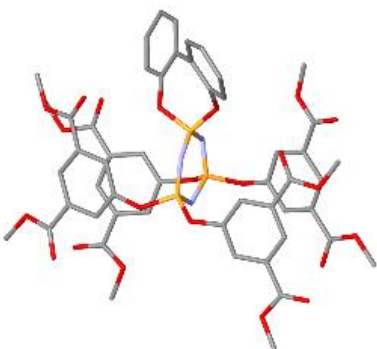
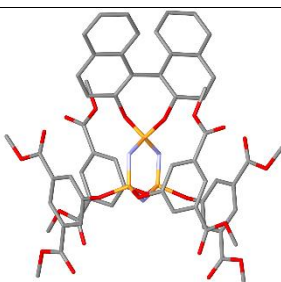
- Farklı metal tuzları (Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zr(IV)) ve organoimin ligandları (4,4'-Bpy, bisterpiridin) kullanılarak farklı kompleks yapılar sentezlenerek farklı uygulama alanlarında kullanılabilir.
- Reaktif oksijen türlerinin belirlendiği mekanizma çalışmaları EPR testleriyle desteklenebilir.

- Döngüsel voltametri, EIS ve VB/CB belirlenmesi ile reaktif oksijen türlerin etkinliği netleştirilebilir ve ROS redoks potansiyellerine göre incelenerek fotokatalitik mekanizma güçlendirilebilir.
- **Kompleks 1 ve 5'** in emisyon şiddeti ölçülerek lüminesans özellikleri incelenebilir. Metal seçicilik ve nitro aramotik bileşiklere karşı hassasiyeti dedekte edici özellikleri incelenebilir.
- İleriki çalışmalarda **Kompleks 1 ve 5'** in Zn(II) ve Cd(II) gibi toksik d-geçiş metalleri içermesi nedeniyle toksisite çalışmaları yapılarak yapıların güvenliği ve performansı test edilebilir.

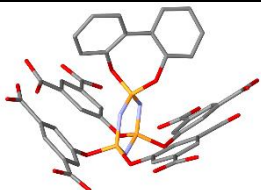
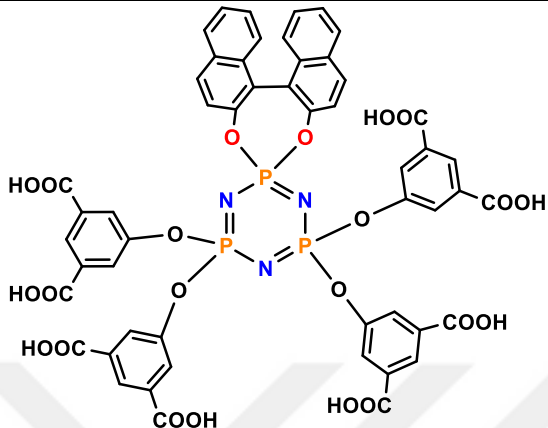
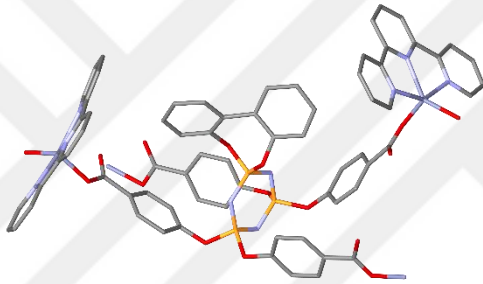
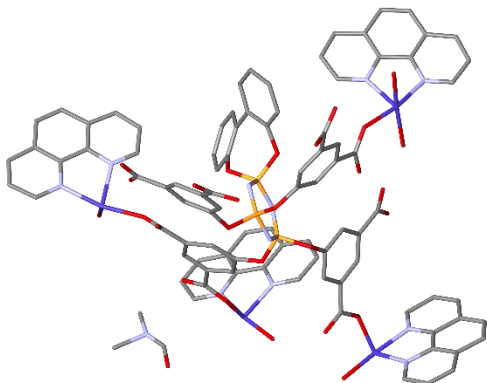
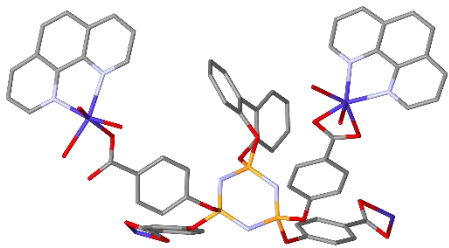
Tablo 8.1: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler ve kompleksler.

No	Bileşikler	Sentez Durumları
1		Tez başlangıç bileşiği (N ₃ P ₃ Cl ₆)
2		Tez kapsamında sentezlendi. (spiro-N ₃ P ₃ (bifenoksi)Cl ₄)
3		Tez kapsamında sentezlendi. (spiro-N ₃ P ₃ (binaftoksi)Cl ₄)
4		Tez kapsamında sentezlendi. (H ₄ L1-E)

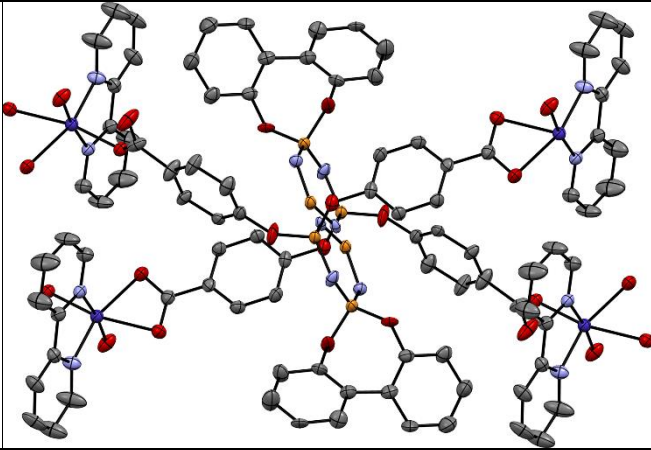
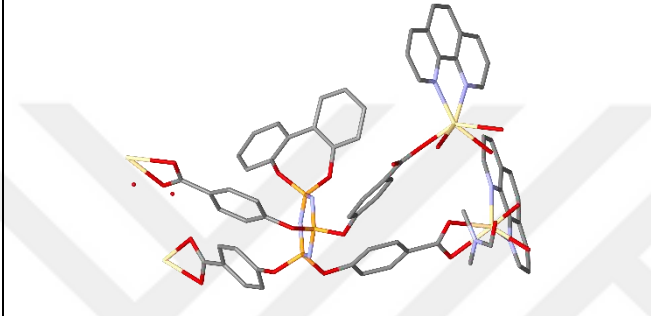
Tablo 8.1: Devam.

5		Tez kapsamında sentezlendi. (H₄L2-E)
6		Tez kapsamında sentezlendi. (H₄L1)
7		Tez kapsamında sentezlendi. (H₄L2)
8		Tez kapsamında sentezlendi. (H₈L1-E)
9		Tez kapsamında sentezlendi. (H₈L2-E)

Tablo 8.1: Devam.

10		Tez kapsamında sentezlendi. (H8L1)
11		Tez kapsamında sentezlendi. (H8L2)
12		Tez kapsamında sentezlendi. (Kompleks 1)
13		Tez kapsamında sentezlendi. (Kompleks 2)
14		Tez kapsamında sentezlendi. (Kompleks 3)

Tablo 8.1: Devam.

15	 ORTEP diagram of Kompleks 4, showing a complex molecular structure with multiple rings and atoms, including nitrogen (blue), oxygen (red), and sulfur (yellow) atoms. The structure is highly symmetrical and complex.	Tez kapsamında sentezlendi. (Kompleks 4)
16	 ORTEP diagram of Kompleks 5, showing a complex molecular structure with multiple rings and atoms, including nitrogen (blue), oxygen (red), and sulfur (yellow) atoms. The structure is highly symmetrical and complex.	Tez kapsamında sentezlendi. (Kompleks 5)

KAYNAKLAR

- [1] Govarthanan M., Mythili R., Kim W., Alfarraj S., Alharbi S. A., (2021). Facile fabrication of (2D/2D) MoS₂@MIL-88(Fe) interface-driven catalyst for efficient degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125522.
- [2] Saedi Z., Hajinia N., (2021). Concurrent first-and second-order photodegradation of azo dyes using TMU-16 pillared-layer microporous metal organic framework under visible light. *Journal of Solid State Chemistry*, 300, 122210.
- [3] Zhang H., Liu G., Shi L., Liu H., Wang T., Ye J., (2016). Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano Energy*, 22, 149–168.
- [4] Kitagawa S., Matsuda R., (2007). Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (21–24), 2490–2509.
- [5] Kuila A., Surib N. A., Mishra N. S., Nawaz A., Leong K. H., Sim L. C., Ibrahim S., (2017). Metal organic frameworks: a new generation coordination polymers for visible light photocatalysis. *ChemistrySelect*, 2 (21), 6163–6177.
- [6] Werner A., (1893). Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 3, 267–330.
- [7] Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M., Woodward R., (1952). The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *Journal of the American Chemical Society*, 74, 2125–2126.
- [8] Herskovitz T., Averill B. A., Holm R. H., Ibers J. A., Philipps W. D., Weiher J. F., (1972). Structure and properties of a synthetic analogue of bacterial iron-sulfur proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 69 (9), 2437–2441.
- [9] Wyart J., (1926). Structure of basic acetate of zinc determined by x-ray analysis. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, 49, 148.
- [10] Yaghi O. M., Li G., Li H., (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, 378 (6558), 703.
- [11] Li H., Eddaoudi M., Groy T. L., Yaghi O. M., (1998). Establishing microporosity in open metal–organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC). *Journal of the American Chemical Society*, 120 (33), 8571–8572.
- [12] Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O’Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M., (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310 (5751), 1166–1170.
- [13] Liu Y., Ma Y., Zhao Y., Sun X., Gándara F., Furukawa H., Yaghi O. M., (2016). Weaving of organic threads into a crystalline covalent organic framework. *Science*, 351 (6271), 365–369.

- [14] Diercks C. S., Kalmutzki M. J., Diercks N. J., Yaghi O. M., (2018). Conceptual advances from Werner complexes to metal–organic frameworks. *American Chemical Society Central Science*, 4 (11), 1457–1464.
- [15] Lippi M., Cametti M., (2021). Highly dynamic 1D coordination polymers for adsorption and separation applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 430, 213661.
- [16] Kitagawa S., Noro S., (2003). Coordination polymers: Infinite systems. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 231–261.
- [17] Adachi K., Kawata S., Kabir M. K., Kumagai H., Inoue K., Kitagawa S., (2001). Design and construction of coordination polymers based on the topological property of the multidentate ligand. *Chemistry Letters*, 30 (1), 50–51.
- [18] Henke S., (2011). Metal-organic frameworks with additional flexible substituents: modulating responsiveness, gas sorption selectivity & network topologies. *Doctoral dissertation, Ruhr-Universität Bochum*, 2011.
- [19] Kitagawa S., Noro S., (2003). Coordination polymers: Infinite systems. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 231–261.
- [20] Diana R., Caruso U., Panunzi B., (2021). Stimuli-responsive zinc (II) coordination polymers: a novel platform for supramolecular chromic smart tools. *Polymers*, 13 (21), 3712.
- [21] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. I., (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (18), 2334–2375.
- [22] 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.
- [23] Yusuf V. F., Malek N. I., Kailasa S. K., (2022). Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: Applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. *American Chemical Society Omega*, 7 (49), 44507–44531.
- [24] Batten S. R., Neville S. M., Turner D. R., (2008). Coordination polymers: Design, analysis and application. *Royal Society of Chemistry*.
- [25] Zhao Y., Li K., Li J., (2010). Solvothermal synthesis of multifunctional coordination polymers. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65 (8), 976–998.
- [26] Safaei M., Foroughi M. M., Ebrahimpoor N., Jahani S., Omid A., Khatami M., (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401–425.

- [27] Stock N., Biswas S., (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112 (2), 933–969.
- [28] 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.
- [29] Bang J. H., Suslick K. S., (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*, 22 (10), 1039–1059.
- [30] Singh S., (2024). Metal organic frameworks for wastewater treatment, renewable energy and circular economy contributions. *Nature Partner Journals: Clean Water*, 7, 124.
- [31] Amo-Ochoa P., Zamora F., (2014). Coordination polymers with nucleobases: From structural aspects to potential applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 34–58.
- [32] Wang X., He L., Song Z., Wang Y., (2009). Silver nanoparticles supported by novel nickel metal-organic frameworks: An efficient heterogeneous catalyst for an A3 coupling reaction. *Synlett*, 3, 447–450.
- [33] Zhu A.-X., Yang Q.-Y., Mukherjee S., Kumar A., Deng C.-H., Bezrukov A. A., Zaworotko M. J., (2019). Tuning the gate-opening pressure in a switching pcu coordination network, X-pcu-5-Zn, by pillar-ligand substitution. *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (50), 18212–18217.
- [34] Wang S., Cao T., Yan H., Li Y., Lu J., Ma R., Li D., Dou J., (2016). Methyl-substituted thieno[2,3-b]thiophene groups: Sensing activities and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*, 55 (1), 51–57.
- [35] Zhang X., Wang W., Hu Z., Wang G., Uvdal K., (2015). Coordination polymers for energy transfer: Preparations, properties, sensing applications, and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 284, 206–235.
- [36] Fang X.-D., Yang L.-B., Dou A.-N., Liu Y.-E., Yao J., Xu Q.-Q., Zhu A.-X., (2018). Synthesis, crystal structure and photocatalytic properties of a Mn(II) metal-organic framework based on a thiophene-functionalized dicarboxylate ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 96, 124–127.
- [37] Huang C.-Y., Wang J., Ding Z.-Y., Cui K., (2015). Luminescent properties, internal hydrogen bonds and π – π interactions of Cd(II), Zn(II), Co(II) complexes based on 2,8-di(pyridin-4-yl)dibenzothiophene and dicarboxylate ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1086, 118–124.
- [38] Cai W., Wang J., Chu C., Chen W., Wu C., Liu G., (2019). Metal-organic framework-based stimuli-responsive systems for drug delivery. *Advanced Science*, 6, 1801526.

- [39] Kang L.-L., Xue M., Liu Y.-Y., Yu Y.-H., Liu Y.-R., Li G., (2022). Proton conductive metal–organic frameworks based on main-group metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 452, 214.
- [40] Chandrasekhar V., Thomas K. R. J., (1993). Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes. *Applied Organometallic Chemistry*, 7 (1), 1–31.
- [41] Meyer K. H. L. W., P. G. W., (1936). Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Helvetica Chimica Acta*, 930–948.
- [42] Krishnamurthy S. S., Sau A. C., Woods M., (1978). Cyclophosphazenes. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 21, 41–112.
- [43] Schenck R., Römer G., (1924). Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A/B Ser.)*, 57, 1343–1355.
- [44] Rothmund S., Teasdale I., (2016). Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 45 (19), 5200–5215.
- [45] Wang D., Xu X., Qiu Y., Wang J., Meng L., (2024). Cyclotriphosphazene based materials: Structure, functionalization and applications. *Progress in Materials Science*, 142, 101232.
- [46] Bešli S., Mutlu Balcı C., Doğan S., Allen C. W., (2018). Regiochemical control in the substitution reactions of cyclotriphosphazene derivatives with secondary amines. *Inorganic Chemistry*, 57 (19), 12066–12077.
- [47] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M., (2007). Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (9–10), 1045–1074.
- [48] Barea E., Tagliabue G., Wang W.-G., Pérez-Mendoza M., Mendez-Liñan L., López-Garzon F. J., Galli S., Masciocchi N., Navarro J. A. R., (2010). A flexible porous coordination polymer: Nonconventional synthesis and separation properties towards CO₂/CH₄ mixtures. *Chemistry – A European Journal*, 16 (3), 931–938.
- [49] Afsharpour M., Mahjoub A. R., Amini M. M., (2007). Synthesis, characterization and catalytic activity of a new peroxomolybdenum(VI) complex-based coordination polymer. *Applied Catalysis A: General*, 327, 205–210.
- [50] Goyal S., Jacob J., (2023). 2,2'-bipyridine-derived cobalt-based porous coordination polymers for selective degradation of anionic dyes. *ChemistrySelect*, 8, e202302439.
- [51] Singh A., Pal D. B., Mohammad A., Alhazmi A., Haque S., Yoon T., Srivastava N., Gupta V. K., (2022). Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight. *Bioresource Technology*, 343, 126154.

- [52] Elguero E., Alkorta I., Elguero J., (2018). Heteroatom Chemistry. *Heteroatom Chemistry*, 29, e21441.
- [53] De Jaeger R., Gleria M., (1998). Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 23 (2), 179–276.
- [54] Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C., (2016). The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B72, 171–179.
- [55] Li B., Dai X., Meng X., Zhang T., Liu C., Yu K., (2013). Temperature-controlled synthesis and luminescent properties of two novel coordination polymers modeled by hexa-carboxylate ligand derived from cyclotriphosphazene. *Dalton Transactions*, 42 (7), 2588–2593.
- [56] Li B., Chen X., Yu F., Yu W., Zhang T., Sun D., (2014). Luminescent response of one anionic metal–organic framework based on novel octa-nuclear zinc cluster to exchanged cations. *Crystal Growth & Design*, 14 (2), 410–413.
- [57] Ling Y., Song C., Feng Y., Zhang M., He Y., (2015). A metal–organic framework based on cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate for selective adsorption of CO₂ and C₂H₆ over CH₄ at room temperature. *CrystEngComm*, 17 (33), 6314–6319.
- [58] Ling Y., Bai D., Feng Y., He Y., (2016). Alkaline earth-based coordination polymers derived from a cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate. *Journal of Solid State Chemistry*, 242, 47–54.
- [59] Ling Y., Liu H., Jiao J., Feng Y., He Y., (2016). Synthesis, characterization, and luminescence modulation of a metal–organic framework based on a cyclotriphosphazene-functionalized multicarboxylate ligand. *ChemPlusChem*, 81 (8), 786–791.
- [60] Bai D., Chen F., Jiang D., He Y., (2017). A rare Pb₉ cluster-organic framework constructed from a flexible cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate exhibiting selective gas separation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4 (9), 1501–1508.
- [61] Chen X., Dong H. X., Peng H. N., Hong L. M., Luo D., Zhuang G. L., Ye Q., (2018). Three Cd(II) coordination polymers constructed from a series of multidentate ligands derived from cyclotriphosphazene: Synthesis, structures and luminescence properties. *CrystEngComm*, 20 (25), 3535–3542.
- [62] Li B., Wang W., Hong Z., El-Sayed E. S. M., Yuan D., (2019). Ratiometric fluorescence detection of trace water in an organic solvent based on bimetallic lanthanide metal–organic frameworks. *Chemical Communications*, 55 (48), 6926–6929.
- [63] Erkovan A. O., Seifi A., Aksoy B. T., 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, 116472.

- [64] Jeevananthan V., Senadi G. C., Muthu K., Arumugam A., Shanmugan S., (2024). Construction of indium(III)–organic framework based on a flexible cyclotriphosphazene-derived hexacarboxylate as a reusable green catalyst for the synthesis of bioactive aza-heterocycles. *Inorganic Chemistry*, 63 (12), 5446–5463.
- [65] Kuzu N., Özcan E., Zorlu Y., (2024). Construction of Cd(II) metal–organic frameworks based on a robust heterocyclic phosphazene and divergent N-donor ligands: A comprehensive photocatalytic investigation on dye degradation. *Crystal Growth & Design*, 24 (20), 8415–8428.
- [66] Özcan E., Zorlu Y., (2025). Bipyridine-functionalized Cd(II) coordination frameworks based on robust cyclophosphazenes: Structural engineering toward enhanced photocatalytic activity. *ChemRxiv*.
- [67] Özcan E., Altun A., Davarcı D., Çalık N., Sadak A. E., Zorlu Y., (2025). A dual-functional cyclophosphazene-based Cu(II) metal-organic framework for photocatalytic water treatment and efficient CO₂ separation. *ChemRxiv*.
- [68] Pendar A., Özcan E., Yatmaz H. C., Zorlu Y., (2025). A multifunctional anionic cyclotriphosphazene-based MOF featuring a heptanuclear Zn(II) cluster for selective chemical sensing and efficient photocatalytic activity. *Crystal Growth & Design*.
- [69] Brovini E. M., Moreira F. D., Martucci M. E. P., de Aquino S. F., (2023). Water treatment technologies for removing priority pesticides. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103730.
- [70] Deng Y., Zhao R., (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167–176.
- [71] Pirilä M., Saouabe M., Ojala S., Rathnayake B., Drault F., Valtanen A., ... Keiski R. L., (2015). Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*, 58, 1085–1099.
- [72] Hübner U., Spahr S., Lutze H., Wieland A., Rüting S., Gernjak W., Wenk J., (2024). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. *Heliyon*, 10(9).
- [73] Zhang C., Guo D., Shen T., Hou X., Zhu M., Liu S., Hu Q., (2020). Titanium dioxide/magnetic metal-organic framework preparation for organic pollutants removal from water under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 589, 124484.
- [74] Kisch H., (2015). Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications. *John Wiley & Sons*.
- [75] Din M. I., Khalid R., Hussain Z., (2021). Recent research on development and modification of nontoxic semiconductor for environmental application. *Separation & Purification Reviews*, 50 (3), 244–261.

- [76] Xu Y., Chiam S. L., Leo C. P., Hu Z., (2025). Recent advances in photocatalytic TiO₂-based membranes for eliminating water pollutants. *Separation & Purification Reviews*, 1–18.
- [77] Xiao X., Tu S., Lu M., Zhong H., Zheng C., Zuo X., Nan J., (2016). Discussion on the reaction mechanism of the photocatalytic degradation of organic contaminants from a viewpoint of semiconductor photo-induced electrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 124–132.
- [78] Li H., Zhou Y., Tu W., Ye J., Zou Z., (2015). State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance. *Advanced Functional Materials*, 25 (7), 998–1013.
- [79] Easson M. W., Jordan J. H., Chang S., Bland J. M., Condon B. D., (2020). Investigation of bisphenol-substituted spirocyclic phosphazenes as cotton textile-based flame retardants. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 15, 1558925020920887.
- [80] Brandt K., Jedlinski Z., (1980). Synthesis of spiro[arylenedioxy] derivatives from hexachlorocyclotriphosphazene and dihydroxybinaphthyls. *The Journal of Organic Chemistry*, 45 (9), 1672–1675.
- [81] Li B., Dai X., Meng X., Zhang T., Liu C., Yu K., (2013). Temperature-controlled synthesis and luminescent properties of two novel coordination polymers modeled by hexa-carboxylate ligand derived from cyclotriphosphazene. *Dalton Transactions*, 42 (7), 2588–2593.
- [82] Liu J., Xiao J., Wang D., Sun W., Gao X., Yu H., Liu Z., (2017). Construction and photocatalytic activities of a series of isostructural Co²⁺/Zn²⁺ metal-doped metal-organic frameworks. *Crystal Growth & Design*, 17 (3), 1096–1102.
- [83] Das M. C., Xu H., Wang Z., Srinivas G., Zhou W., Yue Y. F., Chen B., (2011). A Zn₄O-containing doubly interpenetrated porous metal-organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange. *Chemical Communications*, 47 (42), 11715–11717.
- [84] Wang F., Liu Z. S., Yang H., Tan Y. X., Zhang J., (2011). Hybrid zeolitic imidazolate frameworks with catalytically active TO₄ building blocks. *Angewandte Chemie*, 123 (2), 470–473.
- [85] Wang G. L., Wang J., Zhou L. P., Cai X., Xu M., Lin J., Sakiyama H., (2021). A multi-functional Cd(II)-based coordination polymer for the highly sensitive detection of nitrofurazone and photocatalytic efficiency of Rhodamine B. *Inorganica Chimica Acta*, 527, 120566.
- [86] Oladipo A. C., Aderibigbe A. D., Olayemi V. T., Ajibade P. A., Clayton H. S., Zolotarev P. N., Tella A. C., (2024). Photocatalytic degradation of methylene blue using sunlight-powered coordination polymers constructed from a tetracarboxylate linker. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115331.

- [87] Huang J. B., Yin L., Yue T. C., Wang L. L., Wang D. Z., (2024). Assembly of functional Co(II) metal–organic frameworks through a mixed ligand strategy: structure and photocatalytic degradation properties. *Inorganic Chemistry*, 63 (15), 6928–6937.
- [88] Qi H. L., Liu X., Wu Y. Q., Guo J., Li J. Q., Zhou Q. L., (2021). A robust Co(II)-organic framework for photocatalytic dye degradation and treatment effect on the neonatal sepsis. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 1703–1712.
- [89] Yue S., Tuo M., Sheng Y., Guo X., Lu J., Wang D., (2024). Two Co(II) isostructural bifunctional MOFs via mixed-ligand strategy: Syntheses, crystal structure, photocatalytic degradation of dyes, and electrocatalytic water oxidation. *Molecules*, 29 (21), 4989.
- [90] Shao Z., Huang C., Han X., Wang H., Li A., Han Y., Fan Y., (2015). The effect of metal ions on photocatalytic performance based on an isostructural framework. *Dalton Transactions*, 44 (28), 12832–12838.
- [91] Mu B., Wang Q., Huang R. D., (2016). Photocatalysis from a series of polyoxoazocobaltate high-nuclearity nanoclusters. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6 (15), 12114–12122.
- [92] Li D. X., Ni C. Y., Chen M. M., Dai M., Zhang W. H., Yan W. Y., Lang J. P., (2014). Construction of Cd(II) coordination polymers used as catalysts for the photodegradation of organic dyes in polluted water. *CrystEngComm*, 16 (11), 2158–2167.
- [93] Liu L., Ding J., Huang C., Li M., Hou H., Fan Y., (2014). Polynuclear Cd(II) polymers: Crystal structures, topologies, and the photodegradation for organic dye contaminants. *Crystal Growth & Design*, 14 (6), 3035–3043.
- [94] Wang X., Chen N., Liu G., Sha A. T. X., Ma K., (2015). A series of Cd(II)/Zn(II) coordination polymers containing helical chains constructed from a “V”-like bis-pyridyl-bis-amide and various dicarboxylates: Assembly, structures, photoluminescent and selective photocatalysis. *Inorganica Chimica Acta*, 432, 128–135.
- [95] Gong Y., Wu T., Lin J., (2012). Metal–organic frameworks based on naphthalene-1,5-diylldioxy-di-acetate: Structures, topologies, photoluminescence and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 14 (10), 3727–3736.
- [96] Özcan E., Davarcı D., Yatmaz H. C., Zorlu Y., (2024). Engineering coordination frameworks by cyclotriphosphazene-functionalized tectonics and a terpyridine-pincer ligand for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *Crystal Growth & Design*, 24 (13), 5526–5541.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Nur KARTAL 2016 yılında Haliç Üniversitesi Gıda Teknolojisi Bölümü'nden mezun oldu. Lisans programını 2023 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2023 yılında başladığı yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. Bu süreçte, TÜBİTAK tarafından desteklenen 122Z456 numaralı TÜBİTAK 1001 bilimsel projede proje asistanlığı yapmıştır. Haziran 2025 tarihinden itibaren Marmara Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN BİLDİRİLER/YAYIN

Kartal A. N.*, Özcan E., Zorlu Y., (2024). Karboksilik asit halkalı fosfazen ve bisterpiridin içeren Cd(II) koordinasyon polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. IX. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16–19 Mayıs 2024, Ankara, Türkiye.

Kartal A. N.*, Özcan E., Zorlu Y., (2024). Heterohalkalı -P=N- sistemli moleküler yapı biriminden 2D Co(II) koordinasyon polimerinin sentezi ve görünür ışık altındaki fotokatalitik aktiviteleri. 35. Ulusal Kimya Kongresi, 9–12 Eylül 2024, Diyarbakır, Türkiye.

Özcan E., Kartal A. N., Yatmaz H. C., Zorlu Y., (2025). Two-Dimensional–Layered Zn(II) Cyclophosphazene–Organic Framework for Effective Photocatalytic Removal of Organic Dyes. Applied Organometallic Chemistry, 39 (4), e70080.

EKLER

Ek-A: Tez Çalışması Kapsamında Saf Olarak İzole Edilen Bileşikler

Tablo A.1: Tez çalışması kapsamında saf olarak izole edilen bileşikler.

Bileşik	Kompleks 1	Kompleks 2	Kompleks 3	Kompleks 4	Kompleks 5
Kapalı Formül	$C_{79}H_{73}N_{12}O_{20}P_3Zn_2$	$C_{98}H_{89}Co_4N_{13}O_3P_3$	$C_{67}H_{51}Co_2N$	$C_{60}H_{46}Co_2N_7O_{17}P_3$	$C_{67}H_{51}Cd_2N_8O_{17}P_3$
Formül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1734.14	2336.44	1450.93	1347.81	1557.86
Sıcaklık (K)	298	298	298	296	298
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay Grubu	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a (Å)	32.693(14)	14.191 (5)	15.202(6)	9.485(3)	15.6577(17)
b (Å)	10.649(5)	21.187 (8)	15.866(6)	10.922(3)	15.8581(17)
c (Å)	25.287(11)	34.861 (12)	16.347(7)	17.059(5)	16.4872(18)
α (°)	90	90	107.384(6)	101.018(5)	106.678(2)
β (°)	90.649(9)	93.508(6)	101.932(6)	98.771(5)	103.056(2)
γ (°)	90	90	113.268(5)	108.964(5)	113.847(2)
Kristal Boyutu (mm ³)	0.13×0.12×0.08	0.181×0.173×0.135	0.167×0.133×0.119	0.202×0.124×0.075	0.195×0.175×0.094
Hücre Hacmi (Å ³)	8803(7)	10462(6)	3211(2)	1596.1(8)	3302.4(6)
Z	4	4	2	1	2
Hücre Yoğunluğu (g/cm ³)	1.308	1.484	1.501	1.402	1.567
μ (mm ⁻¹)	1.308	0.759	0.670	0.668	0.793
F(000)	1.308	4804.0	1488.0	690.0	1572.0
2 θ aralığı	3.222-50.1	2.876-50.054	2.81-49.998	4.08-50	2.8-49.998
Kullanılan yansıma sayısı	7724	18478	11289	5597	11635
Toplanan yansıma sayısı	36919	127961	31321	21572	41953
R_{int}	0.1813	0.1092	0.0894	0.0915	0.0633
Parametre sayısı	443	1292	821	467	886
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0670$, $wR_2 = 0.1494$	$R_1 = 0.0653$, $wR_2 = 0.1685$	$R_1 = 0.0598$, $wR_2 = 0.1405$	$R_1 = 0.1152$, $wR_2 = 0.2856$	$R_1 = 0.0521$, $wR_2 = 0.1317$

Tablo A.1: Devam.

wR (bütün data)	$R_1 = 0.1659$, $wR_2 = 0.1879$	$R_1 = 0.1033$, $wR_2 = 0.1912$	$R_1 = 0.0978$, $wR_2 = 0.1541$	$R_1 = 0.1576$, $wR_2 = 0.3020$	$R_1 = 0.0889$, $wR_2 = 0.1466$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (e\text{\AA}^3)$	0.34/-0.58	1.14/-1.12	0.64/-0.90	1.51/-0.43	0.78/-0.58

Ek-B: Literatürdeki ve Tez Kapsamındaki Zn(II), Co(II) ve Cd(II) Esaslı Koordinasyon Polimerlerinin Fotokatalitik Performanslarının Karşılaştırılması

Tablo B.1: Literatürdeki ve tez kapsamındaki Zn(II), Co(II) ve Cd(II) esaslı koordinasyon polimerlerinin fotokatalitik performanslarının karşılaştırılması.

Koordinasyon Polimerleri	Boya	Işık Kaynağı	Zaman (dk)	% Bozunma	Ref.
$[\text{Zn}(\text{tpbpc})(\text{bdc})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{solvent}$	MO	Görünür Işık	90	100	[82]
$\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-NDC})_3(\text{DMF}) \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.54\text{DMF} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	MO	Görünür Işık	180	65	[83]
$[\text{Zn}_4(2\text{-mim})_6\text{WO}_4] \cdot 1.5\text{DMF} (\text{HZIF-1W})$	$\text{MO}(\text{H}_2\text{O}_2)$	Görünür Işık	120	24.5	[84]
$[\text{Zn}_4(2\text{-mim})_6\text{MoO}_4] \cdot 2\text{DMF} (\text{HZIF-1Mo})$	$\text{MO}(\text{H}_2\text{O}_2)$	Görünür Işık	120	81.6	[84]
$[(\text{Zn}(\text{L})(\text{hip})) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	MO	UV	150	61	[85]
Kompleks 1	MB	UVA	60	91	Bu Çalışma
Kompleks 1	RhB	UVA	60	89	Bu Çalışma
Kompleks 1	MO	UVA	60	81	Bu Çalışma
$[\text{Co}(\text{btcc})_0.5(\text{bimb})]_n$	X_3B	Görünür Işık/ H_2O_2	300	94.1	[86]
$\{[\text{Co}_2(\text{L})_4(2,5\text{-TDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{ MOF4}$	MG	Görünür Işık	60	99.4	[87]
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpb})(\text{Hbtc})]_n$	MO	UV	150	75.3	[88]
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{tpb})(\text{Hbtc})]_n$	MB	UV		83.8	[88]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot 1/2\text{DMA}\}_n$ (SNUT-31)	MB	Görünür Işık	120	96.7	[89]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot 1/2\text{DMA}\}_n$ (SNUT-31)	RhB	Görünür Işık	220	76.9	[89]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot 1/2\text{DMA}\}_n$ (SNUT-31)	MO	Görünür Işık	120	48.1	[89]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (SNUT-32)	MB	Görünür Işık	120	91	[89]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (SNUT-32)	RhB	Görünür Işık	220	77.4	[89]
$\{[\text{Co}_4(\text{MIP})_4(\text{BMIP})_3] \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (SNUT-32)	MO	Görünür Işık	140	80.5	[89]
$[\text{Co}(\text{L})(\text{tib})(-\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (CP1)	MV	Hg Lamba	120	92.1	[90]

Tablo B.1: Devam.

$[\text{Co}(\text{L})(\text{tib})(-\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (CP1)	MB	Hg Lamba	120	75.2	[90]
$[\text{Co}(\text{L})(\text{bip})0.5]_n$ (CP2)	MV	Hg Lamba	120	89.7	[90]
$[\text{Co}(\text{L})(\text{bip})0.5]_n$ (CP2)	MB	Hg Lamba	120	57.7	[90]
$[\text{Co}(\text{tpbpc})(\text{bdc})0.5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{solvent}$	MO	Görünür Işık	90	34	[82]
$[\text{Co}_{20}(\text{OH})_{24}(\text{MMT})_{12}(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MO	Görünür Işık	180	52	[91]
Kompleks 2	RhB	Görünür Işık	90	77.34	Bu Çalışma
Kompleks 2	MB	Görünür Işık	90	94.22	Bu Çalışma
Kompleks 2	MO	Görünür Işık	90	64.90	Bu Çalışma
Kompleks 3	MB	Görünür Işık	90	95.06	Bu Çalışma
Kompleks 3	RhB	Görünür Işık	90	81.15	Bu Çalışma
Kompleks 3	MO	Görünür Işık	90	63.78	Bu Çalışma
Kompleks 4	MB	Görünür Işık	90	95.07	Bu Çalışma
Kompleks 4	RhB	Görünür Işık	90	80.51	Bu Çalışma
Kompleks 4	MO	Görünür Işık	90	72.55	Bu Çalışma
$[(\text{Cd}(\text{tpcb})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{NO}_3)]_n$	MO	UV	270	94	[92]
$[(\text{Cd}_6\text{L}_4(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$	MO(H ₂ O ₂)	UV	180	80	[93]
$[(\text{Cd}(\text{L})(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	MO	UV	150	61	[94]
$\text{Cd}(\text{npdyda})(\text{H}_2\text{O})_2$	MO	UV	60	60	[95]
$\text{Cd}(\text{npdyda})(\text{phen})$	MO	UV	60	80	[95]
$\text{Cd}_5(\text{npdyda})_5(2,2' \text{-bpy})_2$	MO	UV	60	42	[95]
PCP-1	MB	UVA	60	96	[96]
PCP-1	RhB	UVA	90	95	[96]
PCP-1	MO	UVA	105	89	[96]
PCP-1	RO16	UVA	105	81	[96]
PCP-2	MB	UVA	60	91	[96]
PCP-2	RhB	UVA	90	91	[96]
PCP-2	MO	UVA	105	94	[96]
PCP-2	RO16	UVA	105	91	[96]
PCP-3	MB	UVA	40	97	[65]
PCP-3	RhB	UVA	60	90	[65]
PCP-3	MO	UVA	60	85	[65]
PCP-3	RO16	UVA	60	85	[65]
PCP-4	MB	UVA	40	95	[65]
PCP-4	RhB	UVA	60	89	[65]
PCP-4	MO	UVA	60	95	[65]
PCP-4	RO16	UVA	60	89	[65]
PCP-5	MB	UVA	40	94	[65]
PCP-5	RhB	UVA	60	86	[65]

Tablo B.1: Devam.

PCP-5	MO	UVA	60	93	[65]
PCP-5	RO16	UVA	60	87	[65]
PCP-6	MB	UVA	40	93	[65]
PCP-6	RhB	UVA	60	84	[65]
PCP-6	MO	UVA	60	89	[65]
PCP-6	RO16	UVA	60	86	[65]
Kompleks 5	MB	UVA	90	91.28	Bu Çalışma
Kompleks 5	RhB	UVA	90	86.98	Bu Çalışma
Kompleks 5	MO	UVA	90	71.69	Bu Çalışma

Bu çalışmada kullanılan ligandlar ve kısaltmaları: 2,6-NDC, 2,6-naftalendikarboksilat; 1-MMT, 2-merkapt-5-metil-1,3,4-tiadiazol; 2-L, 1-aminobenzen-3,4,5-trikarboksilik asit; 4-btmx, 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-metilen)-2,3,5,6-tetrametilbenzen; 2-mim, 2-imidazolat; 7-tpcb, tetrakis(4-piridil)siklobütan; 8-L, 3,4-bis(4-karboksifenil)benzoik asit; bipy, 4,4'-bipiridin; 9-L, N,N'-bis(piridin-3-il)-5-metilizoftalik dikarboksamid; tpd, 2,5-tiyofendikarboksilik asit; mip, 5-metilizoftalik asit; hip, 5-hidroksizoftalik asit; ptp, 4',4''-(4-piridil)-4,2':6',4''-terpiridin; pbcpp, (4-fenil)-2,6-bis(4-karboksifenil)piridin; 1,2-H₂npdyda, naftalen-1,5-diildiyoksi-diasetik asit; phen, fenantrolin; ve 2,2'-bpy, 2,2'-bipiridin.