



**PAMOİK ASİT VE ETİLENDİAMİNDEN KARIŞIK
LİGANTLI BİR BOYUTLU KOORDİNASYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yasemin TÜMER**

**PAMOİK ASİT VE ETİLENDİAMİNDEN KARIŞIK LİGANTLI BİR
BOYUTLU KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Yasemin TÜMER**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Nisan 2024**

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF tarafından hazırlanan "PAMOİK ASİT VE ETİLENDİAMİNDEN KARIŞIK LİGANTLI BİR BOYUTLU KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin TÜMER

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/04/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU (AÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Yasemin TÜMER (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN BİÇER (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PAMOİK ASİT VE BAZI ALİFATİK DİAMİN TÜREVLERİ İLE KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF

Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Yasemin TÜMER
Nisan 2024, 53 Sayfa

Tez kapsamında, anyonik ligant olarak pamoik asit (H_2PAM) ve nötral ligant olarak etilendiamin (en) kullanarak 4 adet, 1D koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal yöntemleri ile aydınlatılmıştır. 1D koordinasyon polimeri zincirlerinin, N-H \cdots O ve O-H \cdots O moleküller arası hidrojen bağları ile 3D yapı meydana getirdiği gözlenmiştir. Ayrıca, kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen termik analiz çalışmalarında, yapısında su molekülü içeren komplekslerde ilk basamakta su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı, ikinci basamakta ise nötral ligantların (en) uzaklaştığı gözlenmiştir. Son ekzotermik basamakta ise kalan organik kısmın yanarak bozulduğu ve bozunma ürününün metal oksitler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pamoik asit, etilendiamin, 1D koordinasyon polimeri, X-ışını, termal analiz.

Bilim Kodu : 20103

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COORDINATION POLYMERS WITH PAMOIC ACID AND SOME ALIPHATIC DIAMINE DERIVATIVES

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Yasemin TÜMER

Nisan 2024, 53 Pages

In this thesis, four 1D coordination polymers were synthesized using pamoic acid (H₂PAM) as the anionic ligand and ethylenediamine (en) as the neutral ligand. The structures of the synthesized coordination polymers were elucidated by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal methods. It has been observed that 1D coordination polymer chains form a 3D structure with N-H···O and O-H···O intermolecular hydrogen bonds. In addition, in thermal analysis studies carried out in a dry air atmosphere, it was observed that in complexes containing water molecules in their structure, water molecules move away from the structure in the first step, and neutral ligands (en) move away in the second step. In the last exothermic step, it was determined that the remaining organic part was burned and decomposed and the decomposition product was metal oxides.

Key Words : Pamoic acid, ethylenediamine, 1D coordination polymer, X-ray, thermal analysis.

Science Code : 20103

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez danışmanım. Doç. Dr. Yasemin TÜRER'E yüksek lisans eğitimim boyunca gösterdiği yoğun ilgi ve rehberlik için teşekkür ederim. Ayrıca hocam Dr. Öğr. Üyesi Figen ARSLAN ve kendilerine olan takdir ve saygımdan dolayı ayrıca hocam Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU. Son olarak aileme, özellikle babama, anneme, erkek kardeşlerime, kız kardeşlerime ve arkadaşlarıma, özellikle de Hüseyin Ali HALFA teşekkür etmek istiyorum.

Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-23-YL-117 proje numarasıyla desteklenen bu çalışma için KBÜ-BAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
KOORDİNASYON POLİMERLERİ	3
2.1. KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN UYGULAMA ALANLARI	8
2.2. PAMOİK ASİT	11
BÖLÜM 3	22
MATERYAL VE METOT	22
3.1. MATERYAL	22
3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar	22
3.1.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar	22
3.2. METOT	23
3.2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi (1-5).....	24
BÖLÜM 4	26
4.1. SENTEZLENEN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI	26
4.2. SENTEZLENEN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) FTIR SPEKTROSKOPİSİ ÇALIŞMALARI.....	26

	<u>Sayfa</u>
4.3. X-IŞINLARI TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI	27
4.3.1. [Ni(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (1)	28
4.3.2. [Cu(PAM)(en) ₂ .8(H ₂ O)] _n (2).....	29
4.3.3. [Zn(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (3).....	30
4.3.4. [Cd(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (4).....	32
4.4. TERMİK ANALİZ	34
BÖLÜM 5	35
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR.....	36
EK AÇIKLAMALAR A. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI	41
EK AÇIKLAMALAR B. KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) BİRİM HÜCREDEKİ 1D POLİMER ZİNCİRİNİN PLATON ÇİZİMLERİ.....	47
EK AÇIKLAMALAR C. KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) TERMİK ANALİZ EĞRİLERİ.....	50
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Pamoik asit molekülünün kimyasal yapısı.....	1
Şekil 2.1.	0D, 1D, 2D ve 3D koordinasyon bileşiklerinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2.	Ligant çeşitliliği ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak koordinasyon bileşiğinden koordinasyon polimerine dönüşüm (0D→ 1D→ 2D) [1, 6].	6
Şekil 2.3.	0D-Ni'nin [8] formülü, sentez koşulları ve yapısal farklılıklarının 1D-Ni ve 2D-Ni bileşikleri ile karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.4.	(a) 1D-Ni polimerinde komşu zincirlerdeki benzen halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi; (b) 1D-Ni polimerinde moleküller arası O—H \cdots O hidrojen bağları; (c) 2D-Ni'nin (4,4)-bağlı katman yapısı; (d) 2D-Ni için basitleştirilmiş oluklu katman.....	8
Şekil 2.5.	Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve kullanım alanları.....	9
Şekil 2.6.	1 ve 2 kristallerinin I2 çözeltisine (sikloheksan) daldırıldığında renk değişikliklerini gösteren fotoğraflar.....	10
Şekil 2.7.	NCP sentezi ve kapsüllenen ilaç salınımı amacıyla kullanılması.....	10
Şekil 2.8.	Pamoik asitin atom-numara gösterimi.....	11
Şekil 2.9.	Pamoik asitin, a ve b eksenini boyunca kristal yapısının görünüşü (O—H \cdots O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir).....	12
Şekil 2.10.	H2PA ve bpe/bpp ligantları karışık ligantları kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerleri.....	13
Şekil 2.11.	Koordinasyon ağlarının görünümü.....	14
Şekil 2.13.	(a) EuMOF'un asimetric birimi ve (b) EuMOF'un 3 boyutlu çokyüzlü gösterimi.....	14
Şekil 2.14.	(a) Zn-MOF'un asimetric birimi (b) Zn-MOF'un, Zn metal iyonu çevresindeki koordinasyonu (c) Zn-MOF'un 2D yapısı.....	16
Şekil 2.15.	Zn-MOF'un sentezi ve Cr(VI) iyonunu Cr (III) iyonuna indirgemesi [36].	17
Şekil 2.16.	(a) Zn-MOF sentezi; (b) okso anyonların (CrO4 ²⁻ , Cr2O7 ²⁻ , MnO4 ⁻) ve pestisitlerin tespiti; (c) MnO4 ⁻ iyonunun adsorpsiyonu.....	17
Şekil 2.17.	(a) Zn ²⁺ iyonunun koordinasyon çevresi; (b ve c) Halkalı iki çekirdekli yapı; (d) 2D supramoleküler yapı.....	18
Şekil 2.18.	1'e artan miktarda TNP ilavesi ile elde edilen floresans emisyon spektrumu (DMSO içinde) (üst fotoğraf: UV ışığı altında TNP ile titrasyondan öncesi ve sonrası).....	19

Şekil 2.19. (a) Zn ²⁺ 'nin koordinasyon çevresi; (b) Halkalı binükleer yapı; (c) 1-D zincir; (d) 2-D tabaka; (e) 1'de iki katlı iç içe geçen çift katmanlı yapının görünümü	20
Şekil 2.20. [Ni(μ-pam)(en) ₂].H ₂ O koordinasyon polimeri: moleküler yapısı; 1D polimer zinciri; 3D moleküller arası ağ.....	21
Şekil 3.1. Pamoik asit ve alifatik diaminler ile sentezlenen koordinasyon polimerleri.	25
Şekil 4.1. Pamoik asitin IR spektrumu.	27
Şekil 4.2. (a) [Ni(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (1) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları ile oluşan 1D polimer zinciri; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.....	29
Şekil 4.3. (a) [Ni(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (1) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.	31
Şekil 4.4. (a) [Zn(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (3) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.	31
Şekil 4.5. (a) [Cd(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (4) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.	33
Şekil 4.6. Bileşik 3'ün termal analiz eğrisi.....	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. H ₂ PAM ve en karışık ligantları kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerleri (1-4).....	2
Çizelge 4.1. Sentezlenen Koordinasyon Polimerlerinin (1-4) teorik ve deneysel element analiz verileri.....	26
Çizelge 4.2. Koordinasyon Komplekslerinin (1-4) Kristal Verileri.....	28
Çizelge 4.3 (1)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *	29
Çizelge 4.4. (2)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *	31
Çizelge 4.5. (3)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *	32
Çizelge 4.6. (4)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *	34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- Å : angström
dk : dakika
L : ligant
nm : nanometre
d : yoğunluk
°C : santigrat derece
v : frekans
μ : manyetik moment
g : gram

KISALTMALAR

- H₂PAM : Pamoik Asit
En : Etilendiamin
CP : Koordinasyon polimeri
IR : FT-IR Spektrometresi
TA : Temük analiz
DTA : Diferansiyel termik analiz

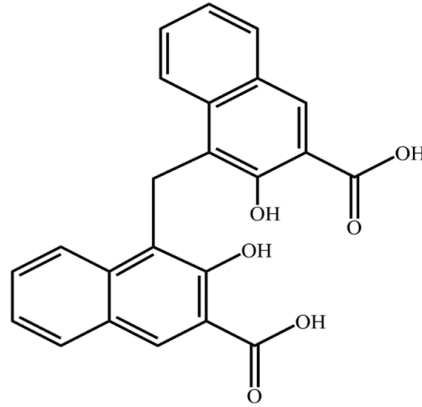
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Koordinasyon polimerleri, metallerin organik ligantlara kovalent bağlarla bağlanmasıyla meydana gelen metal-ligand bileşikleridir. Organik ligantlar, koordinasyona katılabilme kabiliyetine sahip verici atomlar taşırlar ve çok dişli ligant olarak davranabilirler. Köprü olarak davranan çok dişli ligantlar aracılığı ile bir, iki ya da üç boyutlu koordinasyon polimerleri sentezlenebilir.

Dikarboksilik asit türevi olan çok dişli ligantlar, zengin koordinasyon modları ve hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle farklı topolojilere sahip yeni koordinasyon polimerinin dizayn edilmesi için oldukça avantajlı yapı taşlarıdır.

Pamoik asit, aromatik dikarboksilik asit türevidir ve iki naftalen grubunun metilen (–CH₂–) köprüsü ile birbirine bağlanması ile oluşmuştur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Pamoik asit molekülünün kimyasal yapısı.

Pamoik asit molekülünde, naftalen gruplarının esnek olmayan iskelet yapısı (rijit), metilen köprü nedeni ile esnek bir yapıya dönüşmüştür. Bu yüzden kolaylıkla eğilip-bükülebilen pamoik asit molekülü, çeşitli konformasyonlarda ve boyutlarda

koordinasyon polimerlerinin dizayn edilebilmesi için uygun merkez ligant olarak davranır.

Tez kapsamında yapılan deneylerde, koordinasyon polimerleri sentezlemek amacıyla pamoik asit (H₂PAM) ve etilendiamin (en) karışık ligant olarak kullanılmıştır. Sırasıyla nikel(II)nitrat heksahidrat [Ni(NO₃)₂.6H₂O], Bakır(II)nitrat trihidrat [Cu(NO₃)₂.3H₂O], çinkonitrat heksahidrat [Zn(NO₃)₂.6H₂O] ve kadmiyumnitrat tetrahidrat [Cd(NO₃)₂.4H₂O] metal tuzları kullanılarak dört adet koordinasyon polimeri (1-4) elde edilmiştir (Çizelge 1.1).

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin (1-4) yapıları elementel analiz ve IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Uygun tek kristali elde edilen dört koordinasyon polimerinin (1-4) yapıları X-ışınları tek kristal analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, bileşiklerin (1-4) in termal kararlılıkları termogravimetrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

Çizelge 1.1. H₂PAM ve en karışık ligantları kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerleri (1-4).

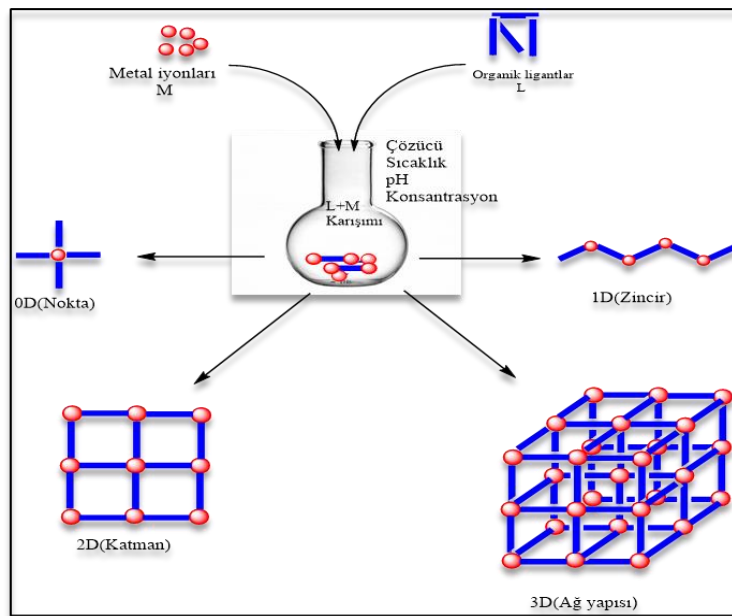
Bileşik No	Metal Tuzu	Koordinasyon Polimerlerinin Kapalı Formülleri
1	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	[Ni(PAM)(en) ₂] _n .H ₂ O
2	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	[Cu(PAM)(en) ₂] _n .H ₂ O
3	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	[Zn(PAM)(en) ₂] _n .H ₂ O
4	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	[Cd(PAM)(en) ₂] _n .H ₂ O

BÖLÜM 2

KOORDİNASYON POLİMERLERİ

Koordinasyon bileşikleri, genellikle pozitif yüklü olan bir geçiş elementi olan merkezi atomun (M), anyonik ya da moleküler yapıya sahip, ortaklanmamış elektron çiftleri taşıyan ligantlar (L) ile koordinasyonu sonucu sentezlenen yapılardır. Merkez atom elektron çifti alıcı, ligantlar ise elektron çifti verici karaktere sahip olduğu için merkez atom-ligant arasındaki etkileşim 'Lewis asit-baz reaksiyonu' olarak da değerlendirilebilir.

Koordinasyon bileşiklerinin tasarımında etkin rol oynayan çözücü, ligant, metal tuzu, ligant/metal tuzu stokiometrik oranı, pH, sıcaklık, konsantrasyon ya da sentez için seçilen yöntem gibi faktörler değiştirildiğinde, sıfır boyutlu moleküler koordinasyon bileşiklerinden (0D), bir boyutlu zincirlere (1D), iki boyutlu ızgara tipi yapılara (2D) ve üç boyutlu ağ yapılara (3D) kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenebilir (Şekil 2.1) [1, 2].



Şekil 2.1. 0D, 1D, 2D ve 3D koordinasyon bileşiklerinin şematik gösterimi.

Koordinasyon polimerleri (CP'ler) bir, iki ya da üç boyutta (1D, 2D, 3D) uzanan ve tekrarlanan koordinasyon birimlerine sahip olan koordinasyon bileşikleridir. 2D ve 3D koordinasyon polimerleri günümüzde, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) olarak da adlandırılmaktadır [3].

Koordinasyon polimerleri, reaksiyon karışımını oda sıcaklığında ya da ısıtarak karıştırdığımız klasik yöntem, mikrodalga ısıtma, elektrokimya, ultrasonik yöntem ve hidro/solvotermal yöntemleri içeren birçok farklı olası sentez yolu ile elde edilebilir [4].

Köprü ligantlar aracılığı ile 1D polimerik zincirlerin koordine kovalent bağlarla birbirine bağlanması ile 2D ve 3D koordinasyon polimerleri meydana gelir [5]. 1D koordinasyon polimerlerinin yapısı x eksenini boyunca, 2D koordinasyon polimerlerinin yapısı x ve y eksenleri boyunca, 3D koordinasyon polimerlerinin yapısı ise x, y ve z eksenleri boyunca uzanır. 2D ve 3D yapısında olan MOF'lar kalıcı gözenekli yapıya sahiptir.

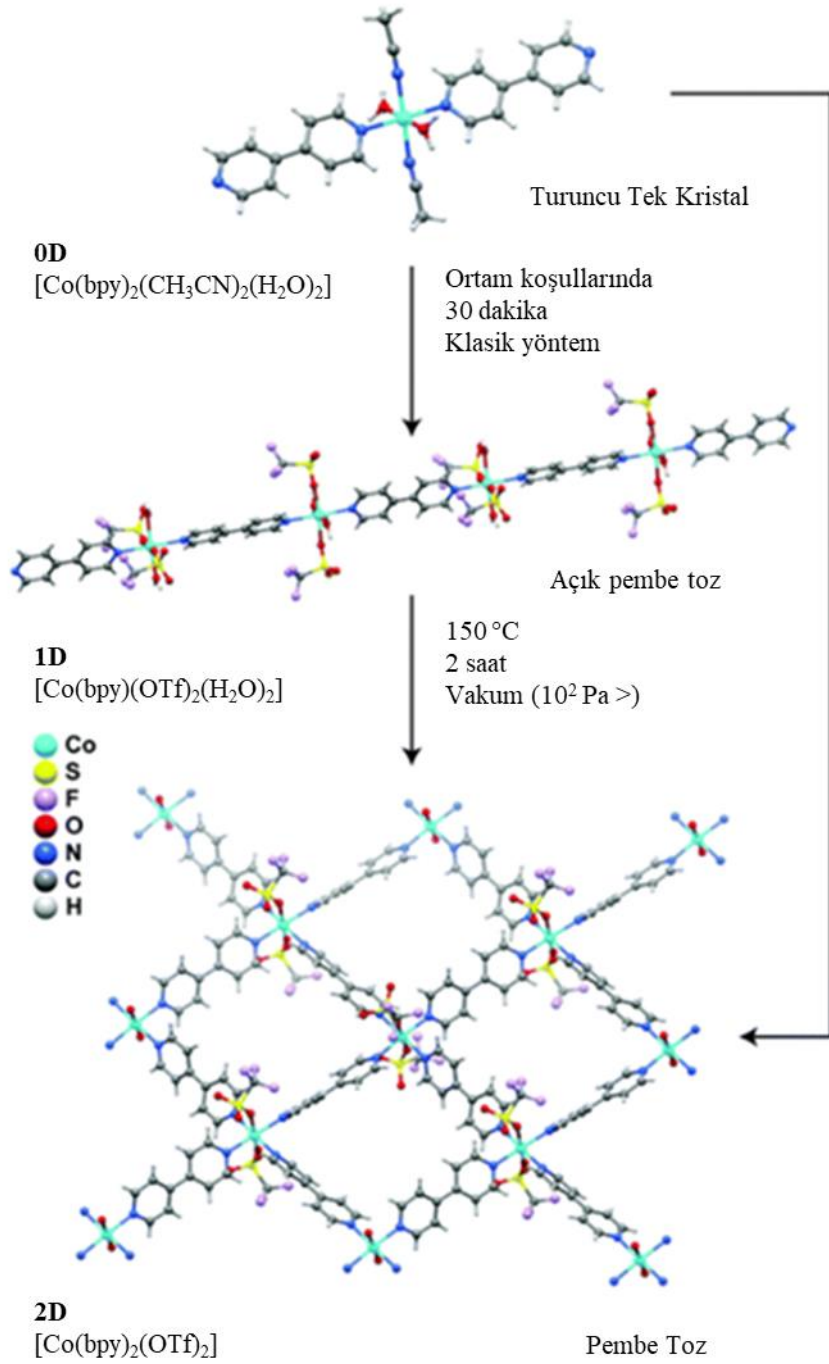
Koordinasyon polimerlerinin fonksiyonel özellikleri iskelet yapılarına bağlıdır. İstenilen boyutsal ve/veya geometrik iskeletlere sahip hedef bileşiklerin elde edilmesi için birtakım stratejilerin geliştirilmesi gerekir.

Koordinasyon polimerleri, bağlayıcı organik birimler ve metal kümeleri olarak sınıflandırılan iki ana bileşenden oluşur. Organik birimler tipik olarak mono-, di-, tri- veya tetra- değerlikli ligandlardır ve birincil yapı birimleri (Primary Building Units – PBUs) olarak adlandırılır. İnorganik metal kümeleri ise ikincil yapı birimi (Secondary Building Unit – SBU) olarak bilinirler. Metal ve bağlayıcının seçimi koordinasyon polimerlerinin yapısını ve özelliklerini belirler. Metalin koordinasyon tercihi, metale kaç ligandın hangi açıyla bağlanacağı gibi özellikler koordinasyon polimerinin boyutunu, gözenekli yapı oluşumunu etkiler.

Aynı PBU'lar kullanılarak, farklı boyutlara (1D, 2D ve 3D) sahip CP'lerin elde edilmesi de mümkündür. Sıcaklık, basınç veya diğer dış uyaranlara bağlı olarak yapıda

değişikliklerin meydana gelmesi ile gözeneklilik veya solvent ve/veya misafir molekül ile doluluk oranlarında değişiklikler meydana gelebilir [1].

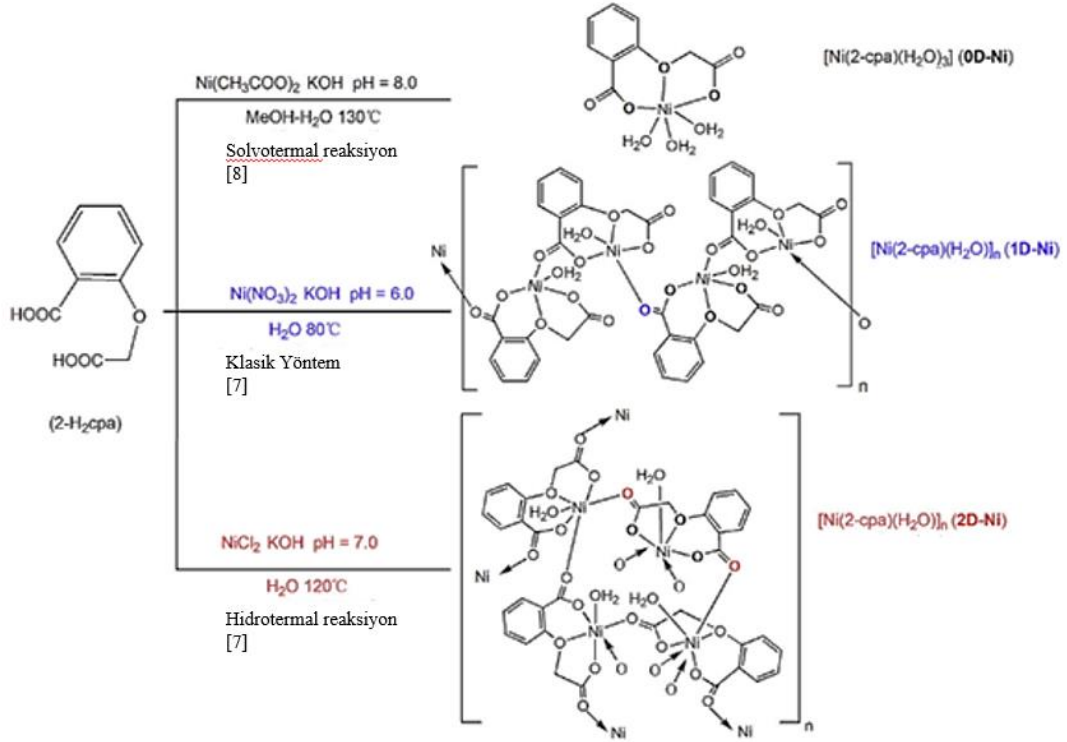
Kondo ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı bir araştırmada, 4,4'-bipiridin (bpy) ve asetonitril (CH₃CN) ligantları kullanılarak sentezlenen en düşük boyutluluğa sahip koordinasyon bileşiği (0D) [Co(bpy)₂(CH₃CN)₂(H₂O)₂], koordinasyon polimerlerinin çekirdeği olarak düşünülebilir [5]. X-ışını kırınımı sonuçlarına göre, gözeneksiz olan bu kompleks, triflorometansülfonat (OTf) ligantının eklenmesi ve yarım saat kadar reaksiyonun karıştırılması ile polimerizasyon gerçekleşmiştir. Elde edilen gözeneksiz 1D kristal [Co(bpy)(OTf)₂(H₂O)₂], 150 °C'de, vakum altında 2 saat bekletildiğinde ise gözenekli, kare ızgaralı, esnek, 2D koordinasyon polimerinin oluştuğu gözlenmiştir [Co(bpy)₂(OTf)₂]. Bu araştırma sonuç olarak, ligant çeşitliliğinin ve reaksiyon şartlarının koordinasyon bileşiğinin boyutuna ve gözenekliliğine etkisini açık bir şekilde göstermektedir (Şekil 2.2) [1, 6].



Şekil 2.2. Ligant çeşitliliği ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak koordinasyon bileşiğinden koordinasyon polimerine dönüşüm (0D→ 1D→ 2D) [1, 6].

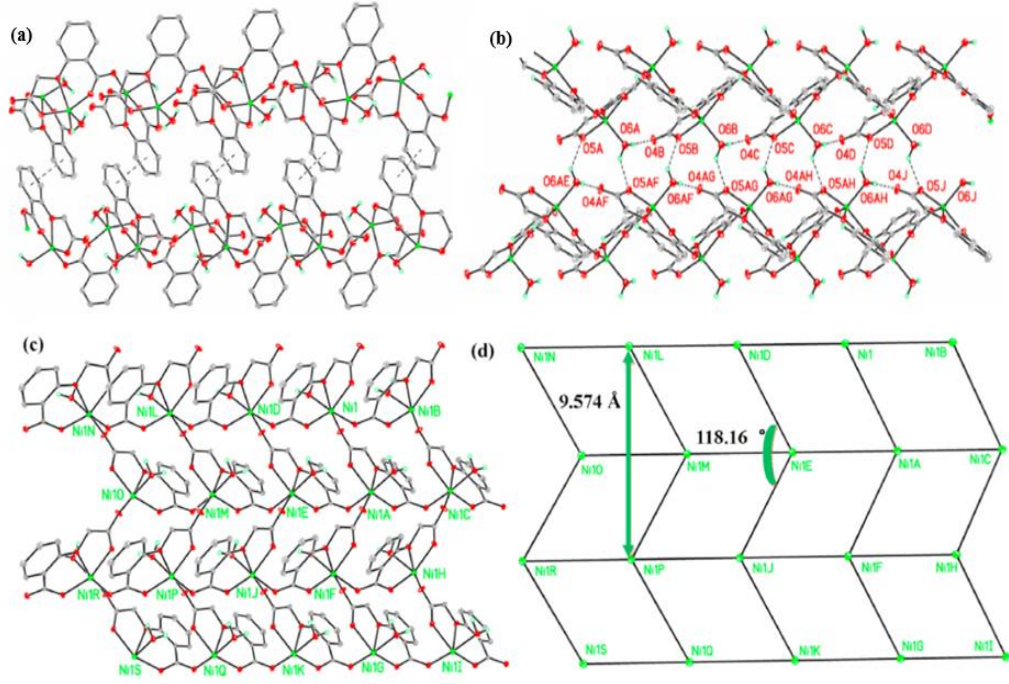
Li ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptığı bir araştırmada esnek yapıya sahip 2-karboksi fenoksiasetat ile sırasıyla Ni(NO₃)₂·6H₂O (su, KOH; 4 saat, 80 °C; klasik yöntem) ve NiCl₂·6H₂O (su, KOH; 3 gün, 120 °C; hidrotermal) reaksiyonu sonucu 1D ve 2D koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir (Şekil 2.3) [7]. Bu polimerler supramoleküler izomerdir, yani aynı kapalı formüle sahiptirler. (Şekil 2.4). Aynı

grubun 2015'te yaptığı ilk çalışmada, 2-karboksifenoksiasetat ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (MeOH , KOH ; $130\text{ }^\circ\text{C}$; solvotermal) ile gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu ligant 3 dişli olarak davranmış ve koordinasyon bileşiği elde edilmiştir [8].



Şekil 2.3. 0D-Ni'nin [8] formülü, sentez koşulları ve yapısal farklılıklarının 1D-Ni ve 2D-Ni bileşikleriyle karşılaştırılması [7].

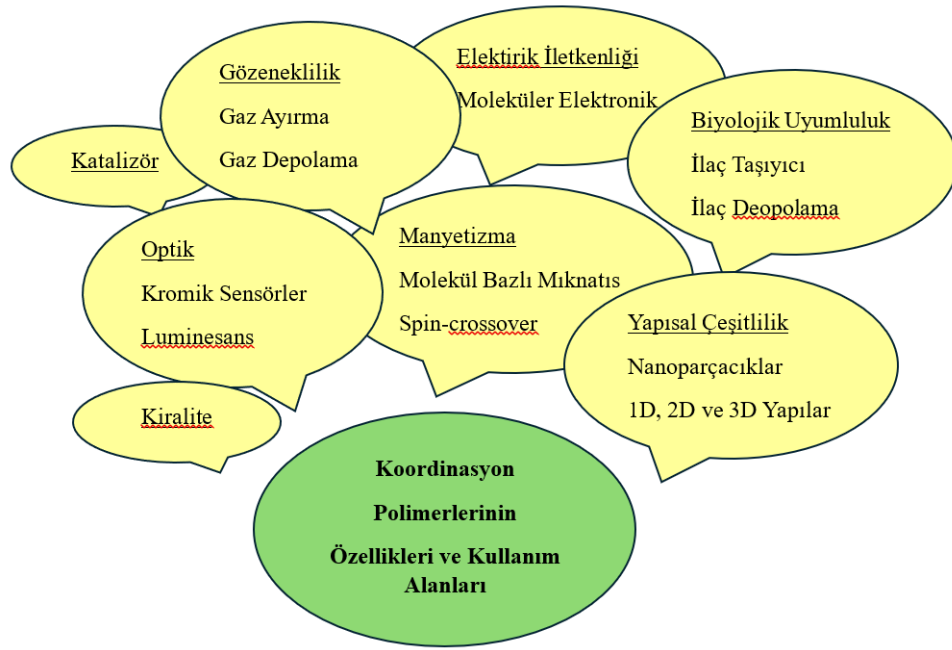
Sentez yöntemi, çözücü sistemi, metal tuzu ve pH değişimi farklı boyutta (0D, 1D ve 2D) koordinasyon polimerlerinin oluşması ile sonuçlanmıştır.



Şekil 2.4. (a) 1D-Ni polimerinde komşu zincirlerdeki benzen halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimi; (b) 1D-Ni polimerinde moleküller arası O-H...O hidrojen bağları; (c) 2D-Ni'nin (4,4)-bağlı katman yapısı; (d) 2D-Ni için basitleştirilmiş oluklu katman [7].

2.1. KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN UYGULAMA ALANLARI

Farklı bağlayıcı organik birimler ve metal kümeleri, değişken mimarilerde ve boyutlarda koordinasyon polimerlerinin elde edilmesine olanak sağlar. Yapı üzerindeki olağanüstü kimyasal kontrol sayesinde özelliklerin ayarlanması mümkündür. Bu nedenle koordinasyon polimerleri yüksek gözeneklilik, spesifik manyetizma, optik özellik, yüksek kararlılık gibi fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilirler. Bu üstün özellikleri sayesinde gaz ayırma ve depolama, manyetik malzemeler, floresan algılama, elektronik algılama, uçucu algılama, heterojen kataliz ve antimikrobiyal özellikler gibi birçok araştırma alanında önemli bir yere sahip olmuşlardır (Şekil 2.5) [9-12].



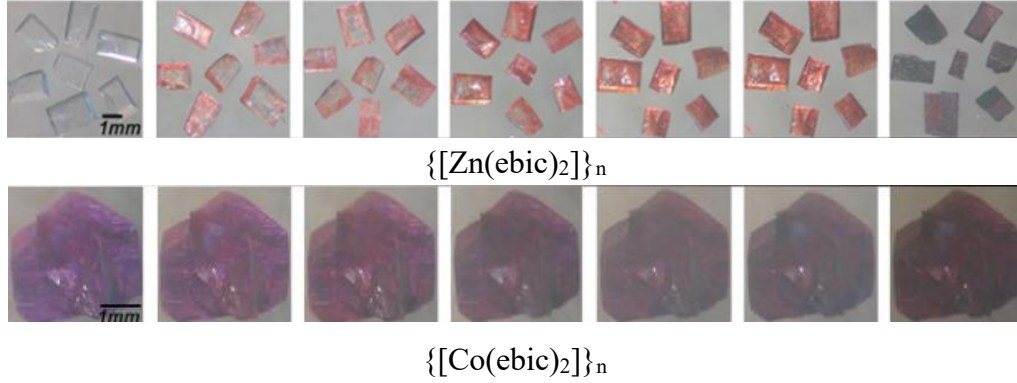
Şekil 2.5. Koordinasyon polimerlerinin özellikleri ve kullanım alanları.

Yu ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı bir çalışmada 2-etil-1H-benzo[d]imidazol-5-karboksilik asitin (Hebic) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (etanol'de; 140 °C, 3 gün, otoklav) ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (H_2O 'da; 170 °C, 3 gün, otoklav) ile reaksiyonu sonucu 1D koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir [13]. Sentezlenen $\{[Zn(ebic)_2] \cdot EtOH\}_n$ ve $\{[Co(ebic)_2] \cdot H_2O\}_n$ kompleksleri vakum altında 150 °C'de, 12 saat ısıtıldığında koordinasyon polimeri 1 ($\{[Zn(ebic)_2]\}_n$) ve 2 ($\{[Co(ebic)_2]\}_n$) elde edilmiştir.

Hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile oluşan kanallar solventlerin uzaklaştırılmasından korunmuştur. Bileşik 1 ve 2 farklı sıcaklıklarda, 8 gün boyunca siklohegzanda çözülmüş I_2 içinde bekletilmiş ve belirgin bir renk değişimi gözlenmiştir (Şekil 2.6). İyot absorpsiyonu sonucu elde edilen kristallerin, misafir içermeyen kristallere oranla 80 kat daha yüksek elektrik iletkenliği olduğu belirlenmiştir.

Organik ligandlar ve metal iyonlarından oluşturulan nano ölçekli metal koordinasyon polimerleri (NCP'ler), biyomedikal uygulamalarda gözenekli yapıları, ayarlanabilir boyutları ve morfolojileri ile çok yönlü işlevsellikleri nedeniyle dikkat çekici yapılardır. NCP'ler ayrıca yapısal kristalliklerine bağlı olarak nano ölçekli metal-

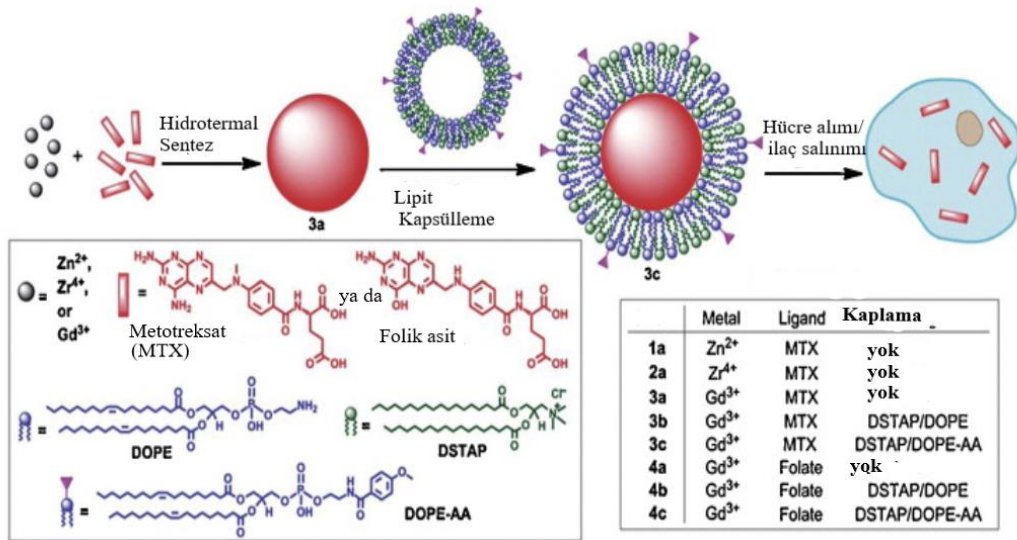
organik çerçevelere (NMOF'ler) ve amorf koordinasyon polimer parçacıklarına (ACPP'ler) sınıflandırılabilir [14-16].



1 dak. 5 dak. 10 dak. 30 dak. 1 saat 2 saat 10 saat

Şekil 2.6. 1 ve 2 kristallerinin I2 çözeltisine (sikloheksan) daldırıldığında renk değişikliklerini gösteren fotoğraflar [13].

Son zamanlarda, antikanser tedavi edici ve tanısal ajanları aynı yapı üzerinde (teranostik) bulunduran nano ölçekli metal koordinasyon polimerleri (NCP'ler) büyük ilgi görmektedir. NCP'lerin uyarlanabilir boyutları ve yapıları, iyi tanımlanmış gözenek açıklıkları ve çok yönlü işlevsellikleri birçok avantaj sağlamaktadır. NCP'ler, in vivo (canlı hücrede) ortamda metal iyonlarına ve küçük organik bağlayıcılara ayrışıp vücuttan hızla atılabilir. Biyomedikal uygulamalarda NCP'lerin sentezi için genellikle Gd^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metalleri kullanılır [16].



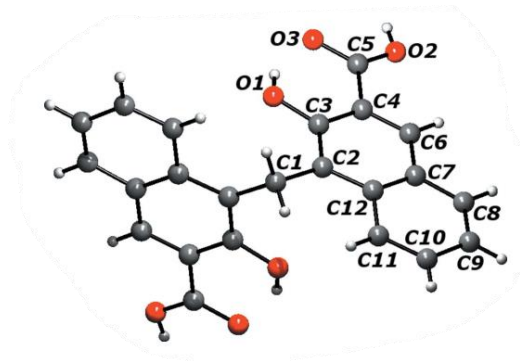
Şekil 2.7. NCP sentezi ve kapsülendirilerek ilaç salınımı amacıyla kullanılması [16].

2.2. PAMOİK ASİT

Embonik asit olarak da adlandırılan pamoik asit [4,4'-metilenbis(3-hidroksi-2-naftoik asit); 4,4'-metilenbis(3-hidroksi-2-naftalenkarboksilik asit); metilenbis(p-oksinaftoik asit)], birbirine bir metilen (-CH₂-) köprüsüyle bağlanan, iki naftalen grubundan oluşan, çözünürlüğü düşük aromatik dikarboksilik asittir. Pamoik asidin tuzları ve esterleri, pamoatlar veya embonatlar olarak bilinir.

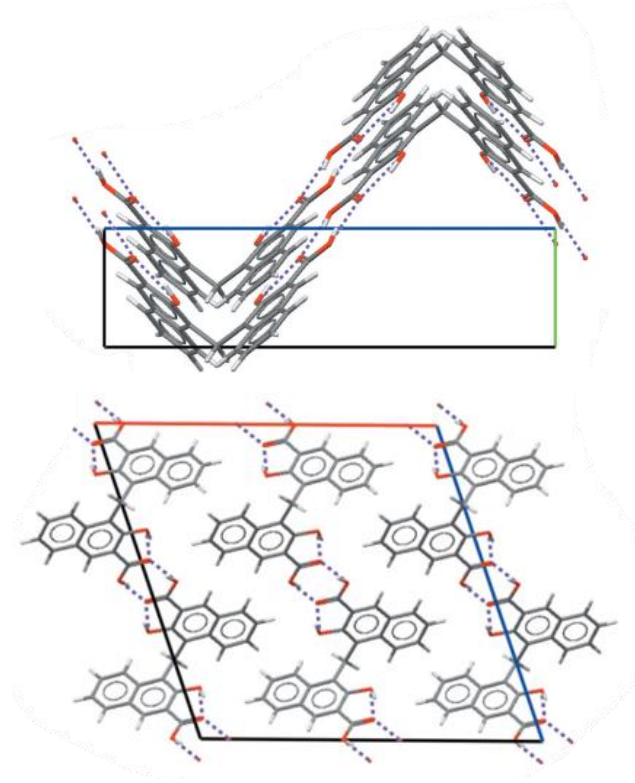
Pamoik asit, Hosaeus'un 1892 yılında yaptığı bir araştırmada 3-hidroksi-2-naftoik asidinin buzlu asetik asit çözeltisi, eşit hacimde formaldehit çözeltisi ve birkaç damla H₂SO₄ ile kaynama noktasına kadar ısıtıldığı ve kısa bir süre sonra kristalleşen ürünün sarı iğneleri çökmeye başladığı ifade edilmiştir [17]. Kondekar ve arkadaşlarının 1973 yılında yaptığı bir araştırmada ise 3-hidroksi-2-naftoik asit ve formaldehitin (su banyosunda sülfürik asit ve asetik asit varlığında) reaksiyonu ile pamoik asit sentezlenmiştir [18].

Pamoik asit'in kristallografik yapısının belirlenebilmesi için Blackburn ve arkadaşları (1996) ile Haynes ve arkadaşlarının (2005) yaptığı çalışmalar yetersiz kalmıştır [19, 20]. 2006 yılında Haynes ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada pamoik asitin, asimetrik birimde bir yarım molekül pamoik asit (C₂/c uzay grubu) olacak şekilde kristallendiği tespit edilmiştir (Şekil 2.8) [21].



Şekil 2.8. Pamoik asitin atom-numara gösterimi [21].

C1'den iki yönlü bir dönüş eksenini geçmektedir, -OH ve -CO₂H grupları, bağlı halkanın düzleminde yer almaktadır. C eksenini boyunca uzanan molekül zincirleri arasında moleküller arası hidrojen bağları kristal yapıyı kararlı hale getirmiştir (Şekil 2.9) [21].



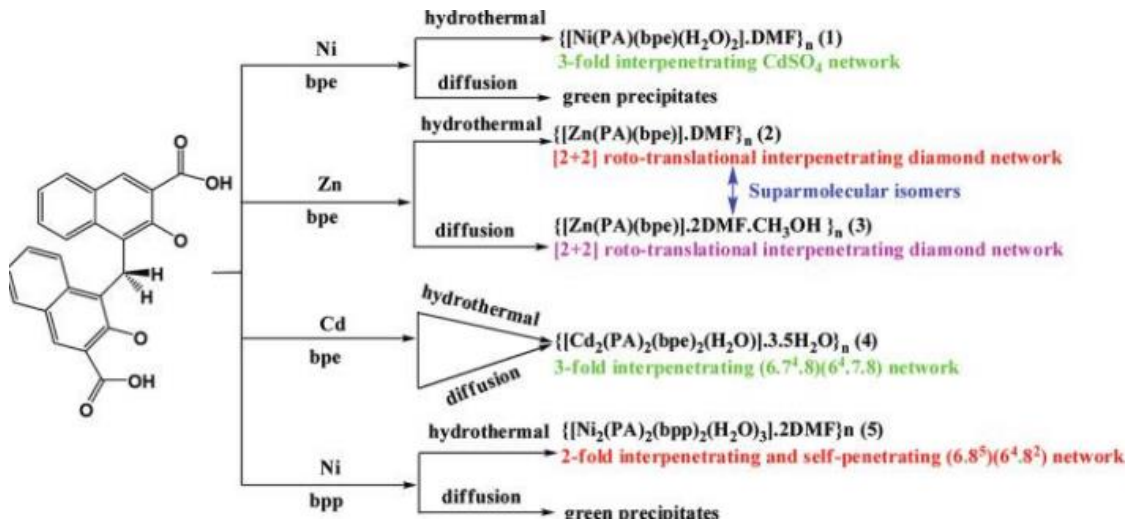
Şekil 2.9. Pamoik asitin, a ve b eksenini boyunca kristal yapısının görünüşü (O—H···O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir) [21].

Pamoik asit piridin, DMF, nitrobenzen ve THF'de az miktarda çözünür ancak yaygın olarak kullanılan diğer çözücülerde çözünmez. Pamoik asit, deoksiriboz fosfat liyazının bir inhibitörüdür [22, 23]. Aynı zamanda bazı temel ilaçların çözünürlüğünün azaltılarak, uzun etkili farmasötik formülasyonlar da elde edilebilir. Pamoik asit, biyoloji, farmakoloji ve kimyada büyük ilgi görmektedir [24-27].

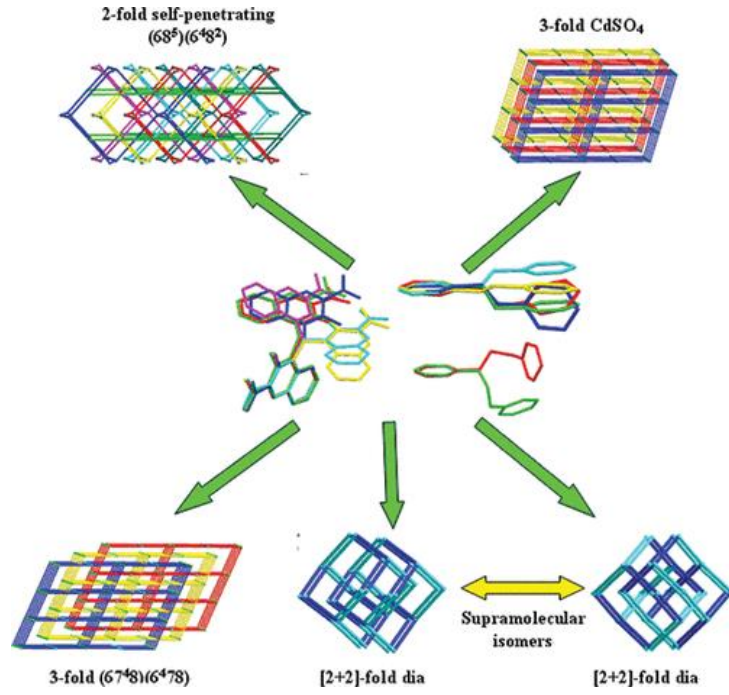
V şeklinde, aromatik dikarboksilat ligant olan pamoik asit, molekülünde naftalin halkalarının ve merkezi sp³ karbon atomunun bir arada bulunması nedeniyle hem sert hem de esnek karakterlere sahiptir. Esnek, çok dişli, N içeren ligandların pamoik asit ile kombinasyonu ilgi çekici koordinasyon polimerlerinin elde edilmesine olanak sağlar.

2010 yılından günümüze kadar olan süreçte, pamoik asit'in, 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin sentezi için ligant olarak kullanıldığı araştırmaların sayısı hızla artmaktadır. 1D polimerlerin yanı sıra farklı geometrilere sahip pek çok 2D ve 3D (MOF'lar) koordinasyon polimeri sentezlenmiş, yapıları karakterize edilmiş ve özellikleri araştırılmıştır [28-33].

Wang ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada, pamoik asit'in (H_2PA), 1,2-bi(4-piridil)etan (bpe) ve 1,3-bi(4-piridil)-propan (bpp) ligantları ile metal merkezlerinin birbirine bağlanarak kare düzlem ya da tetrahedral geometride 5 koordinasyon polimerleri elde etmiştir (Şekil 2.10) [34]. Bu polimerlerin kapalı formülleri, $\{[Ni(PA)(bpe)(H_2O)_2] \cdot DMF\}_n$ (1), $\{[Zn(PA)(bpe)] \cdot DMF\}_n$ (2), $\{[Zn(PA)(bpe)] \cdot 2DMF \cdot CH_3OH\}_n$ (3), $\{[Cd_2(PA)_2(bpe)_2(H_2O)] \cdot 3.5H_2O\}_n$ (4), $\{[Ni_2(PA)_2(bpp)_2(H_2O)_3] \cdot 2DMF\}_n$ (5) olarak tespit edilmiştir. Hem PA^{2-} anyonik ligandı hem de dipiridil ligandları, metal merkezlerini kare veya dört yüzlü geometrilere farklı modlara sahip, 4 bağlantılı topolojiye bağlayan iki uçlu bağlayıcılar görevi görmüştür (Şekil 2.11). Aynı zamanda komplekslerin gaz adsorpsiyonu, fotoluminesans özellikleri ve termal kararlılıkları araştırılmıştır.

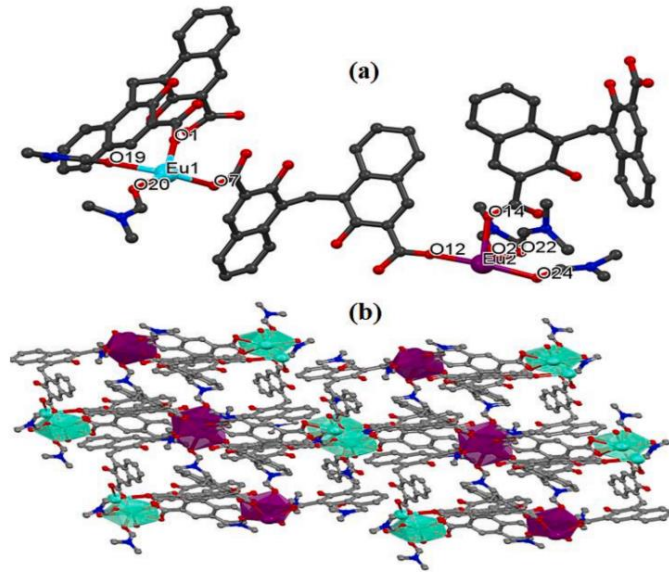


Şekil 2.10. H_2PA ve bpe/bpp ligantları karışık ligantları kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerleri [34].



Şekil 2.11. Koordinasyon ağlarının görünümü [34].

Bhat ve arkadaşlarının 2024 yılında yaptığı bir araştırmada, H₂PA ve Eu(NO₃)₃·6H₂O'nun DMF de çözeltisi hazırlanarak solvatermal yöntemle (120 °C; 48 saat) EuMOF sentezlenmiştir. EuMOF'un yapısı X-ışını tek kristal yöntemi ile incelenmiş ve triklinik P-1 uzay grubunda, 3D yapıda olduğu belirlenmiştir [35].

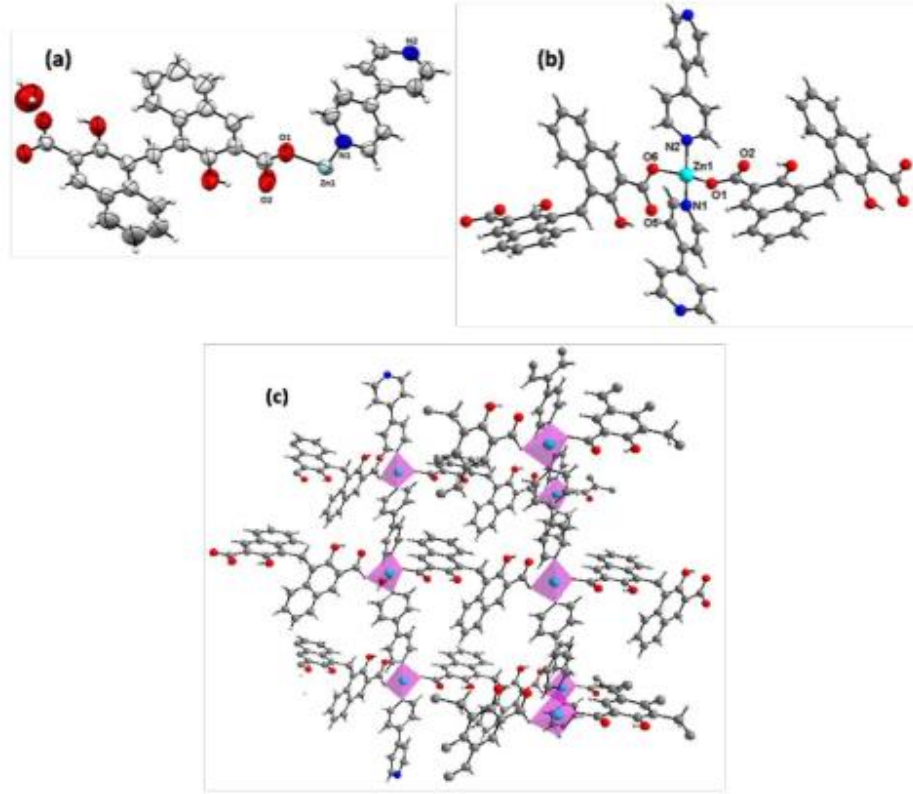


Şekil 2.13. (a) EuMOF'un asimetric birimi ve (b) EuMOF'un 3 boyutlu çokyüzlü gösterimi [35].

EuMOF'un asimetrik birimi, kristalografik olarak farklı iki Eu(III) iyonundan oluşur ve her ikisinin de koordinasyon sayısı sekizdir. Eu1'in koordinasyon ortamı incelendiğinde, Eu1'in dört ayrı PA²⁻ ligandından kaynaklanan altı oksijen atomuna ve iki DMF molekülünden kaynaklanan iki oksijen atomuna bağlı olduğu; Eu2 iyonunun ise beş farklı PA²⁻ ligandından kaynaklanan beş oksijen atomuna ve üç DMF molekülünden gelen üç oksijen atomuna bağlı olduğu bulunmuştur.

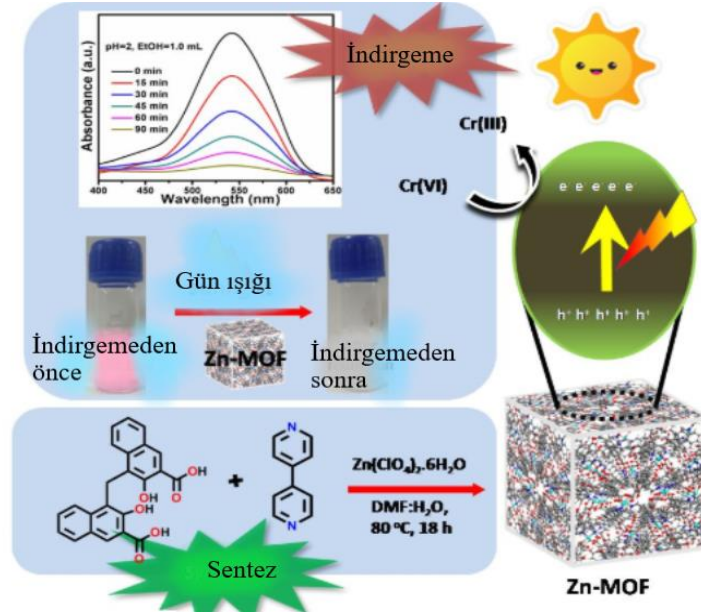
Bu çalışmanın en önemli bulgularından biri kuersetin (Quercetin)'e karşı oldukça iyi seçicilik ve duyarlılık sergilemesidir. Kuersetin soğan, üzüm ve brokoli gibi besinlerde bulunan flavonoid grubu bileşendir. Bağışıklık üzerinde olumlu etkileri olan bir antioksidandır, antiinflamatuvar hastalıklara olumlu etkisi nedeniyle dikkat çekicidir. Kuersetin'in minimum tespit sınırının (LOD) $9,86 \times 10^{-7}$ M olduğu bulunmuştur. Yeşil çaydaki kuersetin miktarını belirlemek için UV dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle (HPLC-UV) yapılan çalışmada, 254 nm UV ışığı altında çıplak gözle bile kuersetin'in görüntülenebildi tespit edilmiştir. Bu veriler, EuMOF'un kuersetin tespiti için taşınabilir sensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaur ve arkadaşlarının 2020'de yaptığı bir araştırmada, pamoic acid, 4,4'-bipiridin ve Zn(ClO₄)₂.6H₂O'ın DMF deki çözeltisine su eklenerek solvotermal yöntemle (80°C, 18 saat) MOF sentezlenmiştir {[Zn(PA²⁻)(4,4'-bpy)](H₂O)}_n (Şekil 2.14) [36].



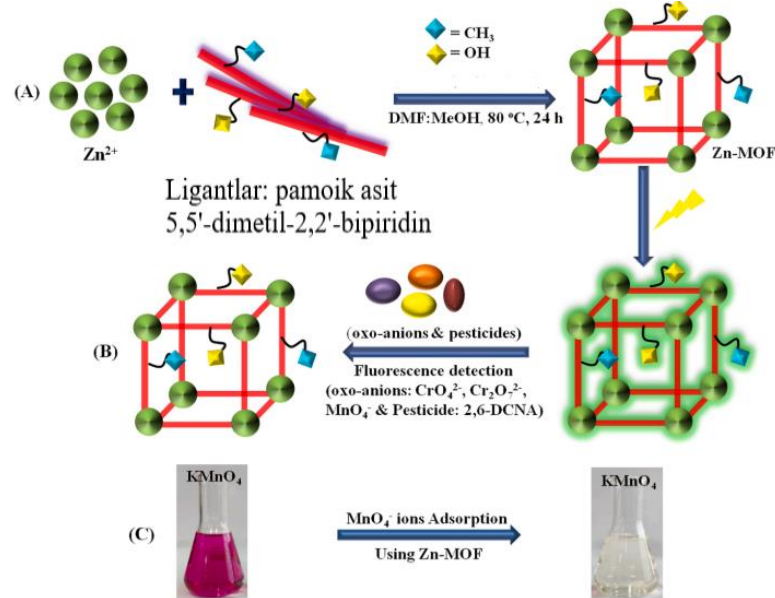
Şekil 2.14. (a) Zn-MOF'un asimetric birimi (b) Zn-MOF'un, Zn metal iyonu çevresindeki koordinasyonu (c) Zn-MOF' un 2D yapısı [36].

Sentezlenen Zn-MOF, toksit etkisi çok yüksek olan Cr(VI) iyonunu eser seviyede tespit edebildiği ve sulu çözeltide doğal güneş ışığının etkisiyle daha az zararlı Cr(III) iyonlarına indirgelediği tespit edilmiştir (Şekil 2.15). Zn-MOF'un atık su arıtma kabiliyetini test etmek için çeşitli katyonlar, anyonlar ve organik bileşikler karıştırılarak bir model atık su numunesi hazırlanmış ve fotokatalitik indirgeme işleminin sorunsuz bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Zn-MOF'un atık sudaki Cr(VI)'nın azaltılması için etkili bir fotokatalizör olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 2.15. Zn-MOF'un sentezi ve Cr(VI) iyonunu Cr (III) iyonuna indirgemesi [36].

Kaur ve arkadaşlarının 2022 yılındaki çalışmasında, yüzeyi işlevselleştirilmiş, adsorpsiyon ve tespit etme özellikleri geliştirilmiş malzemelerin elde edilmesi amacıyla, suya dayanıklı, lüminesans özellik gösteren Zn-MOF sentezlenmiştir [37]. Sentez aşamasında 5,5' -Dimetil-2,2' -bipiridin ve pamoik asit ayrı ayrı DMF'de, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ise DMF:MeOH karışımında çözülerek sırasıyla karıştırılarak, solvotermal yöntem (80 °C 'de 24 saat) ile Zn-MOF elde edilmiştir.

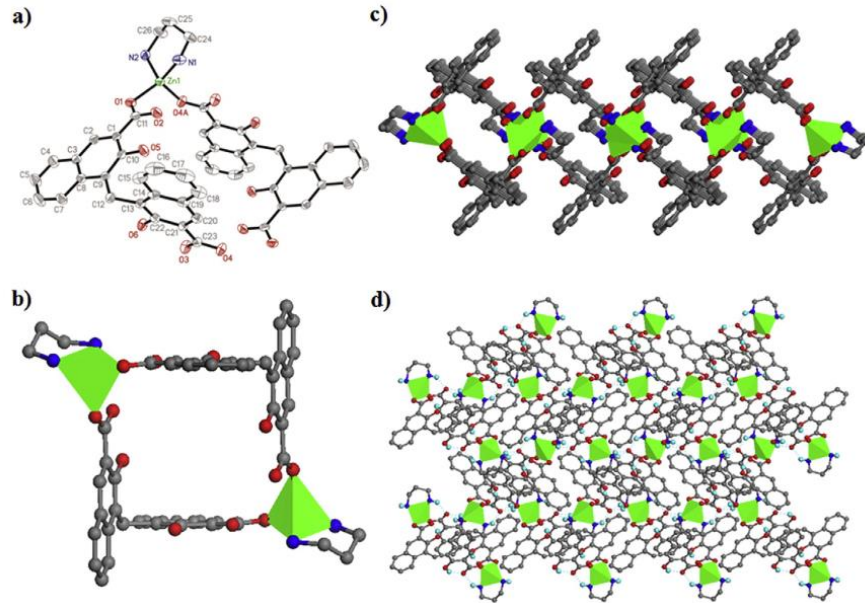


Şekil 2.16. (a) Zn-MOF sentezi; (b) okso anyonların (CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-) ve pestisitlerin tespiti; (c) MnO_4^- iyonunun adsorpsiyonu [37].

Zn-MOF'un çift yüzey özelliği olduğu vurgulanan yayında, bu özelliğin yüzeydeki hidrofobik metil (-CH₃) ve hidrofilik hidroksil (-OH) gruplarının varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Zn-MOF, okso-anyonların ve pestisitlerin hassas tespitinin yanı sıra MnO₄⁻ in sulu fazda diğer okso-anyonlara göre seçici adsorpsiyonu için de başarılı olmuştur (Şekil 2.16).

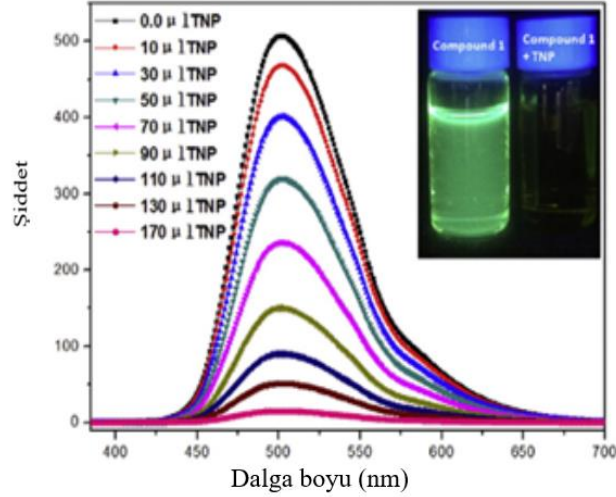
Literatür incelendiğinde, pamoik asitin özellikle piridin türevi olan farklı koligandların kombinasyonu ile [2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazin; 1,4-bis(1-imidazoly) benzen; 1,2-di(4-pyridyl)etan; 4,4'-bipiridin; piridin gibi], alışılmadık topolojilere ve özelliklere sahip yeni supramoleküler mimariler oluşturmak için potansiyel bir yapı taşı olarak hareket edebildiğini gösteren çok sayıda yayın dikkat çekmektedir [38-43].

Ancak, pamoik asit ile esnek alifatik diaminlerin koligant olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır. Zhao ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptığı bir çalışmada pamoik asit, Zn(NO₃)₂·6H₂O ve 1,3-diaminopropanın (1,3-PDA) hidrotermal şartlarda (120 °C, 72 saat) reaksiyonu ile [Zn₂(PAM)₂(1,3-PDA)₂] (1) sentezlenmiştir [44]. Sentezlenen koordinasyon polimerinde iki Zn²⁺ iyonu, iki PAM ligandıyla köprü oluşturarak, 24 üyeli, halkalı, çift çekirdekli bir yapı meydana getirmiştir (Şekil 2.17).



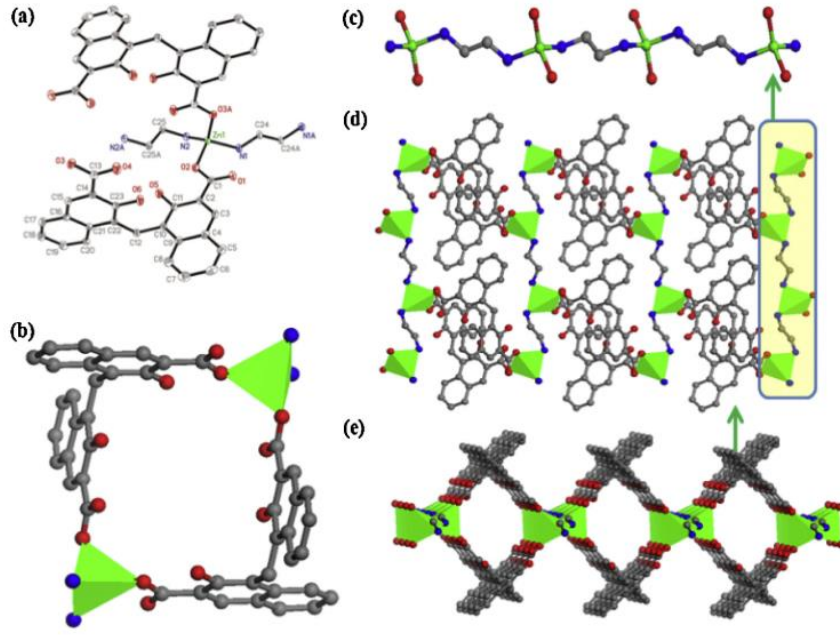
Şekil 2.17. (a) Zn²⁺ iyonunun koordinasyon çevresi; (b ve c) Halkalı iki çekirdekli yapı; (d) 2D supramoleküler yapı [44].

Sentezlenen koordinasyon polimerinin (1), 2,4,6-trinitrofenol (TNP) ile etkileşimi ile emisyon etkili ve seçici bir şekilde sönmülmüştür. Bu 1'in TNP'nin tespiti için seçici bir kemosensör görevi görebileceğini göstermiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. 1'e artan miktarda TNP ilavesi ile elde edilen floresans emisyon spektrumu (DMSO içinde) (üst fotoğraf: UV ışığı altında TNP ile titrasyondan öncesi ve sonrası) [44].

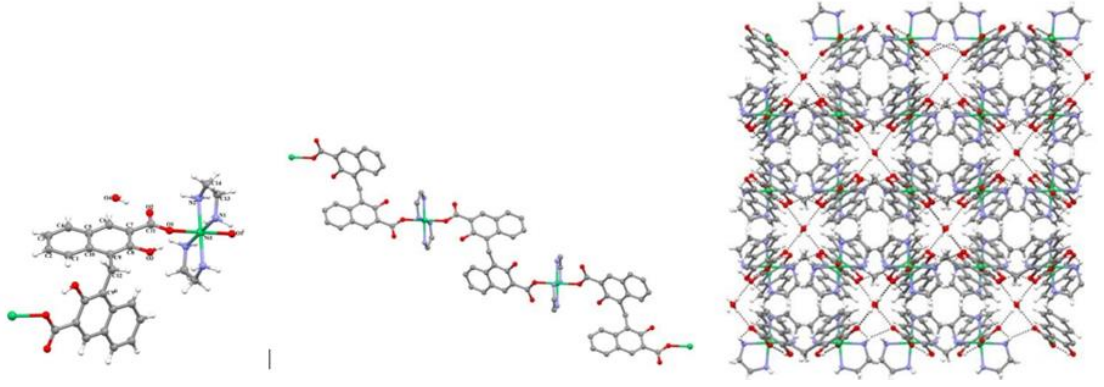
Ye ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı bir araştırmada pamoik asit, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve etilendiamin (en) hidrotermal şartlarda (160 °C, 72 saat) reaksiyonu ile 2D $[Zn(PAM)(en)]$ (1) sentezlenmiştir [45]. Sentezlenen koordinasyon polimerinde iki Zn^{2+} iyonu, iki PAM ligandıyla köprü oluşturarak, 24 üyeli, halkalı, çift çekirdekli bir yapı meydana getirmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. (a) Zn^{2+} 'nin koordinasyon çevresi; (b) Halkalı binükleer yapı; (c) 1-D zincir; (d) 2-D tabaka; (e) 1'de iki katlı iç içe geçen çift katmanlı yapının görünümü [45].

[Zn(PAM)(en)] koordinasyon polimerinin, 2,4,6-trinitrofenol (TNP) ile etkileşimi ile emisyon, etkili ve seçici bir şekilde sönmülmüştür. Ayrıca bu polimerin Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Ca^{2+} gibi diğer metal katyonlarla karşılaştırıldığında Cu^{2+} 'ye karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle polimerin TNP ve Cu^{2+} tespiti için ikili sensör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur [45].

Çalışma grubumuz tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, pamoik asit ve $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ su/kloroform içinde karıştırılmış daha sonra etilendiamin (en) eklenmiştir. Solvotermal yöntemle (ısıya dayanıklı cam şişe, 100 °C, 72 saat) kahve-mor renkli kristaller elde edilmiştir $\{[Ni(\mu\text{-pam})(en)_2] \cdot H_2O\}$. X-ışını tek kristal yapı analizi, 1D koordinasyon polimeri olduğu, pamoik asit ligandlarının köprü oluşturduğu ve $Ni \cdots Ni$ arasındaki uzaklığın 14.057 Å olduğu belirlenmiştir. 1D zincirlerin arasında oluşan hidrojen bağları aracılığı ile ($N-H \cdots O$ ve $O-H \cdots O$) 3D moleküller arası ağ oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 2.20) [46].



Şekil 2.20. $[\text{Ni}(\mu\text{-pam})(\text{en})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ koordinasyon polimeri: moleküler yapısı; 1D polimer zinciri; 3D moleküller arası ağ [46].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında pamoik asit (Sigma-Aldrich), etilendiamin (Sigma-Aldrich), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Sigma-Aldrich), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Sigma-Aldrich), metanol (Merck) ve DMF (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.1.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar

- Koordinasyon komplekslerinin (1-4) elementel analizleri (C, H ve N) İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda (İBTAM), CHNS-932 (LECO) marka cihazla yapılmıştır.
- Koordinasyon komplekslerinin (1-4) IR spektrumları, Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda, XXXX FT-IR Spektrometresi kullanılarak $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.
- Uygun tek kristalleri elde edilen koordinasyon komplekslerinin (1-4) yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Analizler Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker / D8 QUEST difraktometresi kullanılarak yapılmıştır [X-Işını Kaynağı: Molibden (Mo); Gonyometre: 4-eksenli ($\phi=360^\circ$, ω , θ ve $\kappa=180^\circ$); Dedektör: Yüksek hassasiyete sahip PHOTON III C14].

- Yapılar, SHELXT-2018/2 kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözülmüştür [47] WinGX yazılım sisteminde [48] uygulandı ve SHELXL-2018/3 [49] kullanılarak F2'de tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtılmıştır. Hidrojen olmayan tüm atomlar, fark Fourier haritasından kolayca bulundu ve anizotropik olarak rafine edilmiştir. Koordinasyon polimerleri 1-4'e ait şekiller ORTEP-3, PLATON ve MERCURY yazılımı [48, 50, 51] kullanılarak oluşturulmuştur. Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (CCDC) numaraları 2311015 (1), 2311001 (2), 2311000 (3) ve 2311013 (4) 'tür.
- Koordinasyon komplekslerinin (1-4) termal kararlılıkları, Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (YÜMER-LAB), Seiko, TG/DTA 6300 cihazı ile araştırılmıştır.

3.2. METOT

Koordinasyon polimerleri sentezlemek için; reaksiyon karışımını oda sıcaklığında ya da ısıtarak karıştırdığımız klasik yöntem ya da mikrodalga, difüzyon, elektrokimya ve hidro/solvotermal gibi farklı sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde çözücü, ligant, metal tuzu, ligant/metal tuzu stokiometrik oranı, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin yanı sıra uygulanan bu yöntemler de farklı boyut ve topolojiye sahip polimerlerin elde edilmesinde önemli bir rol oynayabilir.

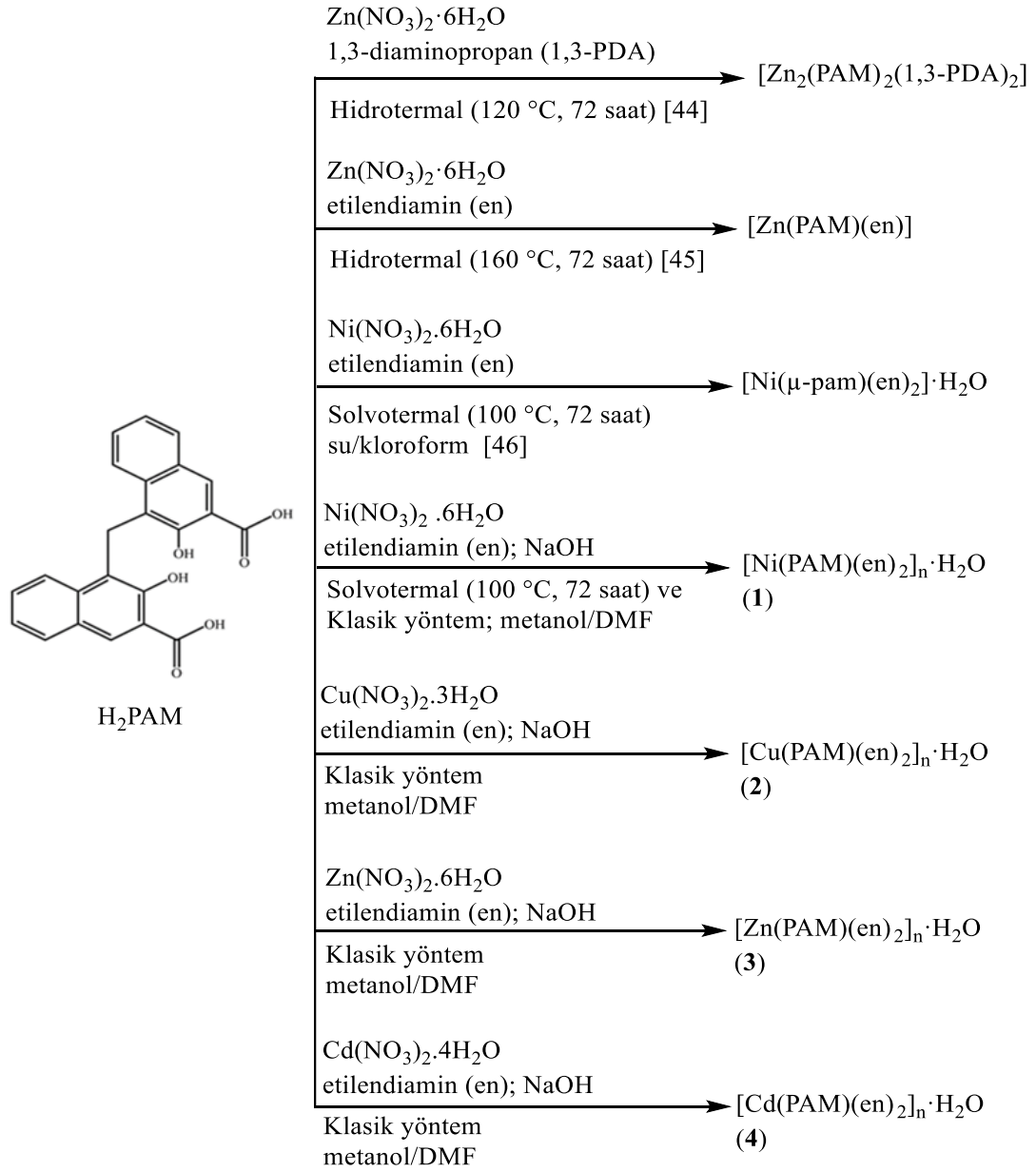
Literatürde pamoik asit ve alifatik diaminlerin birlikte ligant olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır [44-46]. Yapılan bu çalışmalarda hidrotermal ve solvotermal yöntemler kullanılmıştır. Pamoik asitin çözünürlüğünün çok az olması bu yöntemlerin uygulanmasında etkin rol oynamıştır.

Tez kapsamında yaptığımız çalışmada, seyreltik NaOH çözeltisi kullanarak pamoik asitin sulu çözeltisini hazırladık. Daha sonra alifatikdiamin (en), farklı metal tuzları ve çözücü (DMF, metanol) ilavesi ile reaksiyon karışımımızı hazırladık. Hem klasik yöntem hem de solvotermal yöntem kullanarak koordinasyon polimerleri elde ettik (1-4) (Şekil 3.1).

3.2.1. Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi (1-5)

Pamoik asitin (H_2PAM) (0,5 mmol; 0,195 g) 5 ml metanol-2 ml DMF içindeki karışımına damla damla seyreltik $NaOH_{(aq)}$ eklenerek berrak bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan 5 farklı H_2PAM çözeltisine, 1:1 stokiometrik oranda, sırasıyla $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 mmol; 0,145 g), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0,5 mmol; 0,120 g), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 mmol; 0,148 g), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,5 mmol; 0,154g) eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra ikinci ligant olarak kullanılan etilendiamin (en) (0,5 mmol; 0,033 ml) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımları 2 saat, oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzülerek kristallenmeye bırakılmıştır. 2 gün sonra elde edilen kristaller süzülerek çözülden ayrılmıştır (1-4).

Solvotermal yöntem ile koordinasyon polimeri sentezlenmek için, reaksiyon karışımı aynı şekilde hazırlanmış ve karışımlar pyrex şişelerde, 100 °C’de, 72 saat ısıtılıp daha sonra soğutulmuştur (5 °C/saat). Ancak yalnızca koordinasyon polimeri 1 elde edilmiştir ve yapısı klasik yöntemle elde edilen polimer ile aynıdır.



Şekil 3.1. Pamoik asit ve alifatik diaminler ile sentezlenen koordinasyon polimerleri.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. SENTEZLENEN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI

Farklı geçiş metallerinin nitrat tuzları kullanılarak sentezlenen koordinasyon polimerlerinin (1-4) element analiz sonuçlarının teorik veriler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Koordinasyon polimerlerinin (1-4) teorik ve deneysel element analiz değerleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

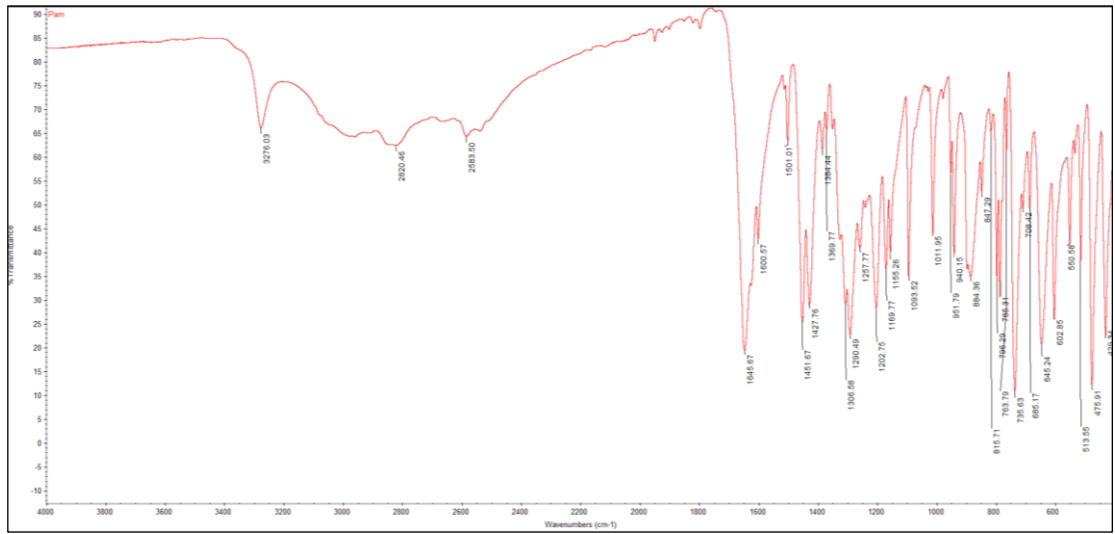
Çizelge 4.1. Sentezlenen Koordinasyon Polimerlerinin (1-4) teorik ve deneysel element analiz verileri.

Bileşik No	Sentezlenen Koordinasyon Polimerleri	MA (g/mol)	%C Teorik (Deneysel)	%H Teorik (Deneysel)	%N Teorik (Deneysel)
1	[Ni(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₆ Ni).(H ₂ O)	583.27	55.60 (55.77)	5.53 (5.67)	9.61 (9.55)
2	[Cu(PAM)(en) ₂ .8(H ₂ O)] _n (C ₂₁₆ H ₂₄₀ N ₃₂ O ₄₈ Cu ₈).8(H ₂ O)	4704.83	55.14 (55.35)	5.48 (5.66)	9.53 (9.41)
3	[Zn(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₆ Zn).(H ₂ O)	589.93	54.97 (55.05)	5.47 (5.59)	9.50 (9.40)
4	[Cd(PAM)(en) ₂ .(H ₂ O)] _n (C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₆ Cd).(H ₂ O)	636.96	50.91 (51.08)	5.06 (5.08)	8.80 (8.72)

4.2. SENTEZLENEN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) FTIR SPEKTROSKOPİSİ ÇALIŞMALARI

IR spektrumları, bir bileşiğin ya da polimerin yapısını aydınlatmak için tek başına yeterli bir veri kaynağı olmamakla birlikte, yapıdaki bağların türleri ve fonksiyonel

grupların belirlenmesi açısından önemlidir. Spektrumlar analiz edilerek ligant-metal koordinasyonu tespit edilebildiği gibi metalin nasıl koordine olduğu da belirlenebilir. Tez kapsamında sentezlediğimiz koordinasyon polimerlerinin (1-4) IR spektrumları incelenmiş ve komplekslere ait beklenen karakteristik titreşimler belirlenmiştir. **Şekil 4.1.**'de verilen pamoik asitin IR spektrumunda, 3276-2583 cm^{-1} aralığında, C-H ve O-H gerilmelerine ait bandlar gözlemlenmiştir. Karbonil grubuna bağlı gerilme titreşimi ($\nu(\text{C}=\text{O})$) ise ait pikler 1645 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Pamoik asitin IR spektrumu.

Pamoik asitte 1645 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak gözlenen karbonil grubuna bağlı gerilme titreşiminin ($\nu(\text{C}=\text{O})$), sentezlenen koordinasyon IR spektrumları incelendiğinde (1-4), 1635-1641 cm^{-1} aralığına kaydığı ve zayıf bir band olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca pamoik asitte 3276-2583 cm^{-1} aralığında gözlenen $\nu(\text{OH})$ titreşimlerinin komplekslerin oluşumu ile kaybolması, pamoik asitin karboksil protonların uzaklaşarak dianyonik olarak davrandığı göstermektedir [41, 52]. Koordinasyon polimerlerinin (1-4) IR spektrumları ek açıklamalar A'da verilmiştir.

4.3. X-IŞINLARI TEK KRİSTAL ÇALIŞMALARI

X-ışınları tek kristal çalışmaları ile sentezlenen koordinasyon komplekslerinin (1-4) moleküler yapısı aydınlatılmıştır. Koordinasyon komplekslerinin kristal verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Koordinasyon Komplekslerinin (1-4) Kristal Verileri.

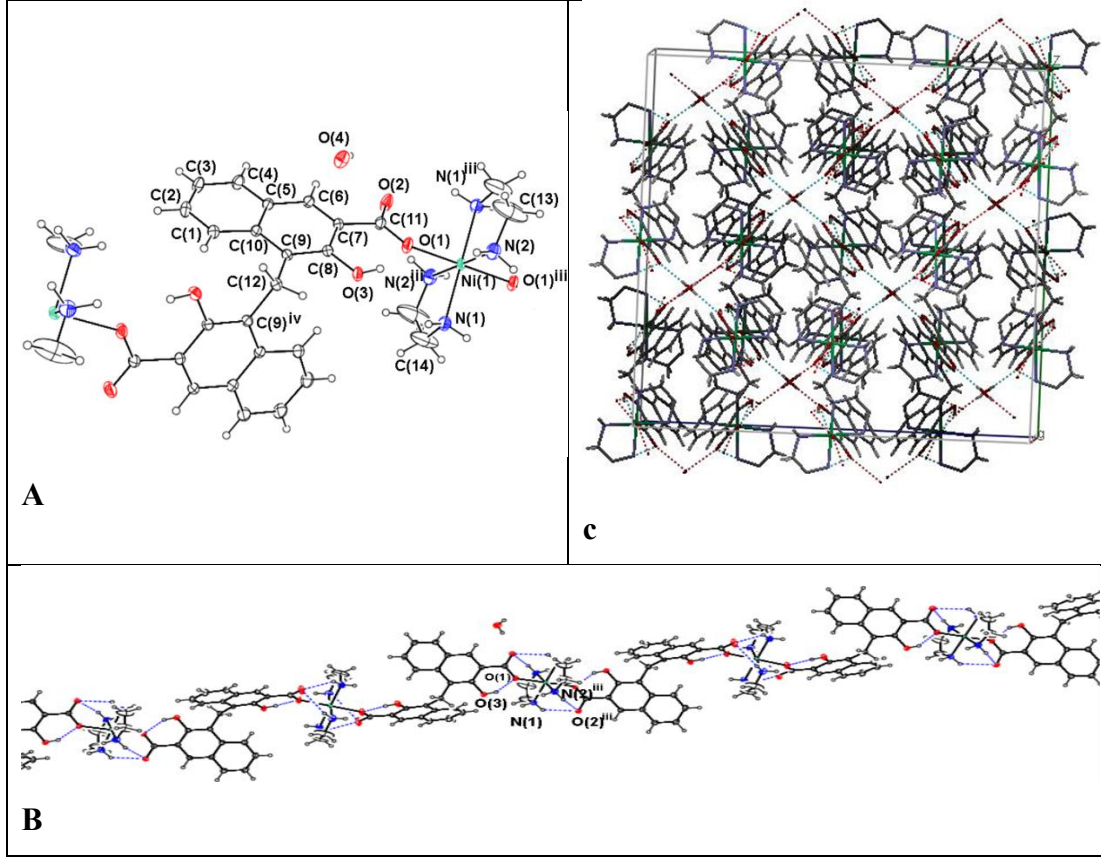
Kompleks	1	2	3	4
Formülü	C ₂₇ H ₃₂ N ₄ O ₇ Ni	C ₂₁₆ H ₂₅₆ N ₃₂ O ₅₆ Cu ₈	C ₂₇ H ₃₂ N ₄ O ₇ Zn	C ₂₇ H ₃₂ N ₄ O ₇ Cd
Renk	Mor	Koyu Mavi	Açık Sarı	Açık Sarı
MA (gmol ⁻¹)	583.27	4704.83	589.93	636.96
Sıcaklık, T(K)	296	296	296	296
Dalga boyu (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristal sistemi	ortorombik	ortorombik	ortorombik	ortorombik
Kristal boyutu (mm ³)	0.160 x 0.140 x 0.120	0.180 x 0.150 x 0.140	0.130 x 0.110 x 0.100	0.160 x 0.140 x 0.120
Uzay grubu	F d d d	F d d d	F d d d	F d d d
a (Å)	16.9438(13)	17.4804(9)	17.1318(11)	17.4055(8)
b (Å)	24.150(3)	24.1641(15)	24.1775(17)	24.1821(12)
c (Å)	25.761(2)	25.2825(16)	25.7060(18)	25.9041(12)
α (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
γ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
Volume, V (Å ³)	10541.5(17)	10679.3(11)	10647.5(13)	10903.1(6)
Z	16	2	16	16
d (Mg m ⁻³)	1.470	1.463	1.472	1.552
μ (mm ⁻¹)	0.790	0.871	0.976	0.854
θ Range (°)	2.91-28.24	2.33-26.69	2.90-26.68	2.76-28.11
Dizin aralıkları	h= -20→20, k= -29→29, l= -31→31	h= -20→20, k= -28→28, l= -30→30	h= -16→20, k= -28→28, l= -30→30	h= -20→19, k= -28→28, l= -30→30
Ölçülen yansıma	64683	32312	27313	28489
Bağımsız yansıma	9954	9980	6416	9864
Gözlenen yansıma, (I>2σ)	2586	2358	2351	2396
R1 endeksleri (I>2σ)	0.033	0.036	0.039	0.027
wR2 endeksleri (I>2σ)	0.089	0.102	0.092	0.079
CCDC No	2311015	2311001	2311000	2311013

Koordinasyon polimerlerinin (1-4) birim hücredeki 1D polimer zincirinin platon çizimleri ek açıklamalar B’de verilmiştir.

4.3.1. [Ni(PAM)(en)₂.(H₂O)]_n (1)

[Ni(PAM)(en)₂.(H₂O)]_n (1) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.1 a’da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.3’de verilmiştir. Kompleks ortorombik birim hücrede ve F ddd uzay grubunda kristallenmiştir. Ni(II) merkezi, farklı simetriye sahip iki etilendiamin ligandının dört azot atomu ve farklı simetriye sahip iki pamoik asit ligandının iki karboksilat oksijen atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş oktahedral geometriye sahip yapı oluşmuştur. 1D koordinasyon polimeri zincirleri, N-

H···O ve O-H···O moleküller arası hidrojen bağları ile 3D yapı meydana getirmiştir (Şekil 4.1 b ve c).



Şekil 4.2. (a) $[\text{Ni}(\text{PAM})(\text{en})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları ile oluşan 1D polimer zinciri; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H···O ve O-H···O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.

Çizelge 4.3 (1)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)			
Ni(1)–N(1)	2.093(2)	N(1)–Ni(1)–N(2)	97.24(8)
Ni(1)–N(2)	2.085(2)	N(1)–Ni(1)–O(1)	87.43(7)
Ni(1)–O(1)	2.129(1)	N(2)–Ni(1)–O(1)	87.71(7)
C(11)–O(1)	1.285(2)	N(1)–Ni(1)–O(1) ^{i/iii}	92.57(7)
C(11)–O(2)	1.237(3)	N(2)–Ni(1)–O(1) ^{i/iii}	92.30(7)
C(8)–O(3)	1.363(2)	N(1)–Ni(1)–N(2) ^{i/iii}	82.76(8)

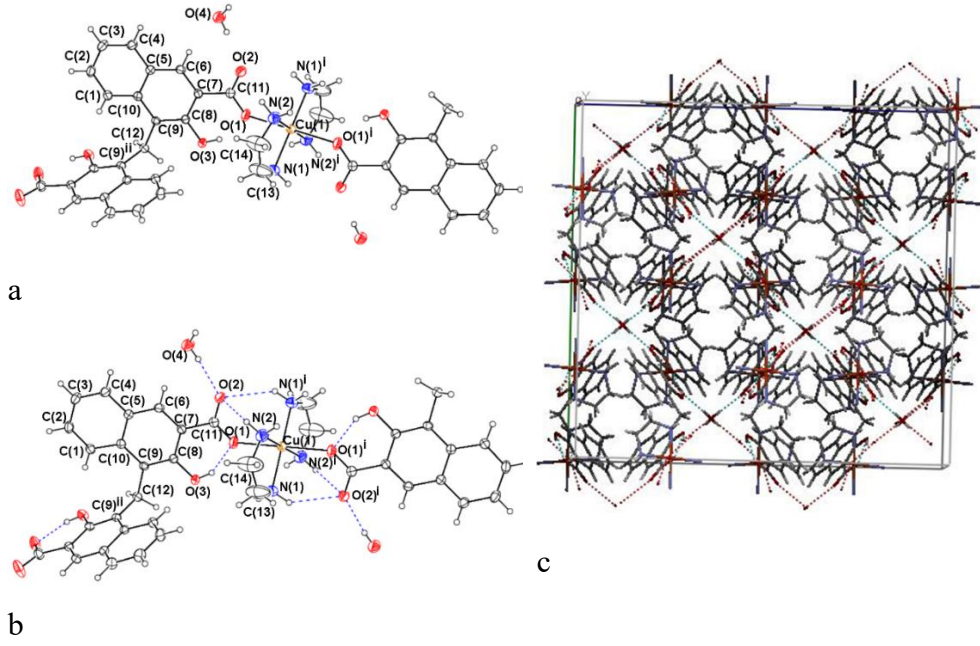
*Simetri kodları: (i) 1/2-x, 1/2-y, -z; (iii) 1-x, 1/2-y, 1/2-z

4.3.2. [Cu(PAM)(en)₂.8(H₂O)]_n (2)

[Cu(PAM)(en)₂.8(H₂O)]_n (2) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.2 a'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.4'te verilmiştir. Koordinasyon polimeri (2), ortorombik birim hücrede ve F ddd uzay grubunda kristallenmiştir. Pamoik asit ligantının simetri merkezi, C-CH₂-C'nin merkezinin ortasında yer almaktadır. Cu(II) metal iyonu, iki farklı pamoik asit molekülünün karboksilat grubuna ait oksijen atomu ve iki etilendiamin ligandının dört azot atomu ile koordine olmuştur. Oluşan 1D koordinasyon polimeri, molekül içi ve moleküller arası N-H...O ve O-H...O etkileşimleri ile 3D yapı oluşturmuştur (Şekil 4.2 b ve c).

4.3.3. [Zn(PAM)(en)₂.(H₂O)]_n (3)

[Zn(PAM)(en)₂.(H₂O)]_n (3) koordinasyon kompleksinin, 1D polimerik yapıda olduğu belirlenmiştir. Polimerin molekül yapısı Şekil 4.3 a'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.5'te verilmiştir. Zn(II) merkezi, farklı simetriye sahip iki etilendiamin ligandının dört azot atomu ve farklı simetriye sahip iki pamoik asit ligandının iki karboksilat oksijen atomu ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriye sahip 1D koordinasyon polimerini meydana gelmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile (N-H...O ve O-H...O) 3D yapı oluşmuştur (Şekil 4.3 b ve c).

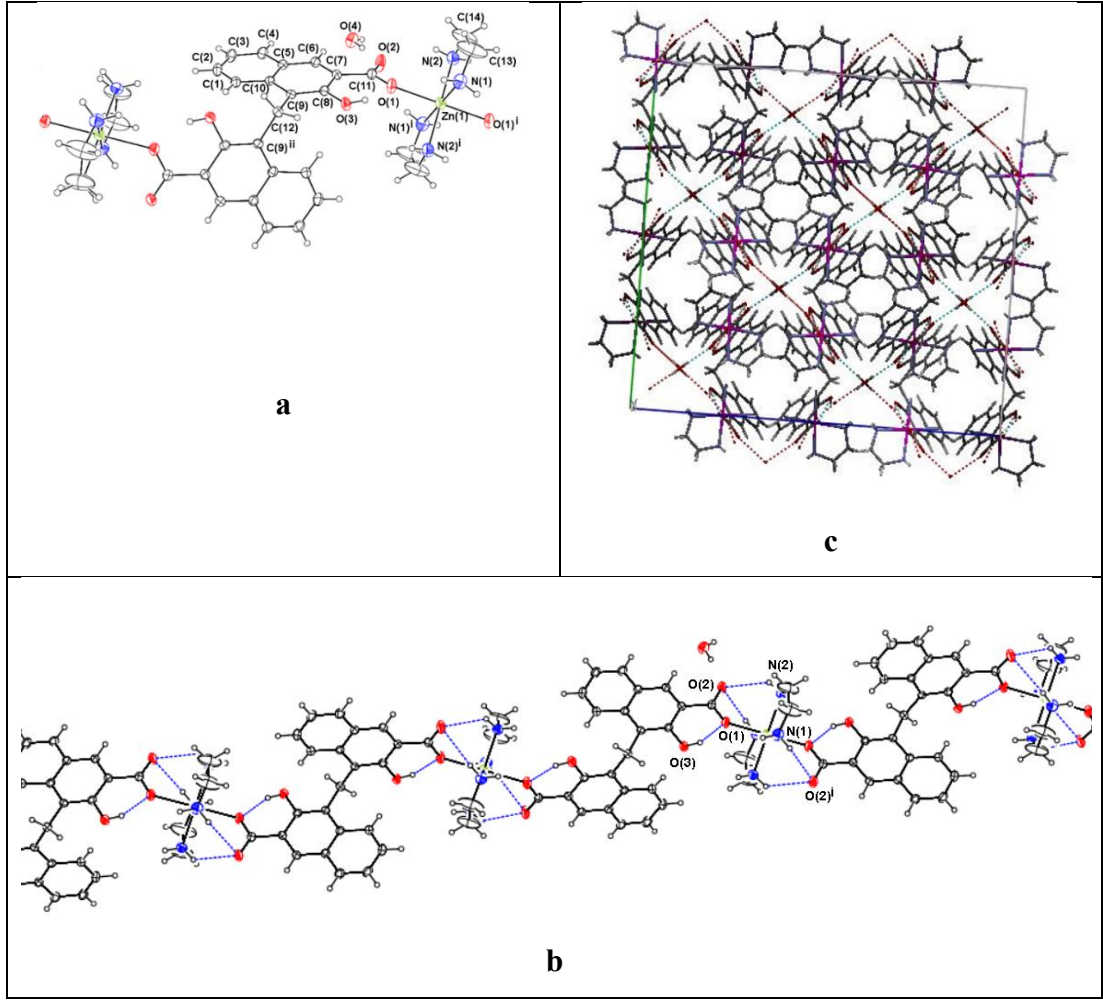


Şekil 4.3. (a) $[\text{Ni}(\text{PAM})(\text{en})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.

Çizelge 4.4. (2)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

Bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)			
Cu(1)–N(1)	2.022(3)	N(1)–Cu(1)–N(2)	84.31(10)
Cu(1)–N(2)	2.019(3)	N(1)–Cu(1)–O(1)	90.34(9)
Cu(1)–O(1)	2.415(2)	N(2)–Cu(1)–O(1)	92.62(10)
C(11)–O(1)	1.270(3)	N(1)–Cu(1)–O(1) ^{i/iii}	89.67(9)
C(11)–O(2)	1.242(3)	N(2)–Cu(1)–O(1) ^{i/iii}	87.38(10)
C(8)–O(3)	1.357(3)	N(1)–Cu(1)–N(2) ^{i/iii}	95.70(10)

*Simetri kodları: (i) 1/2-x, 1/2-y, -z; (iii) 1-x, 1/2-y, 1/2-z



Şekil 4.4. (a) $[Zn(PAM)(en)_2.(H_2O)]_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.

Çizelge 4.5. (3)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

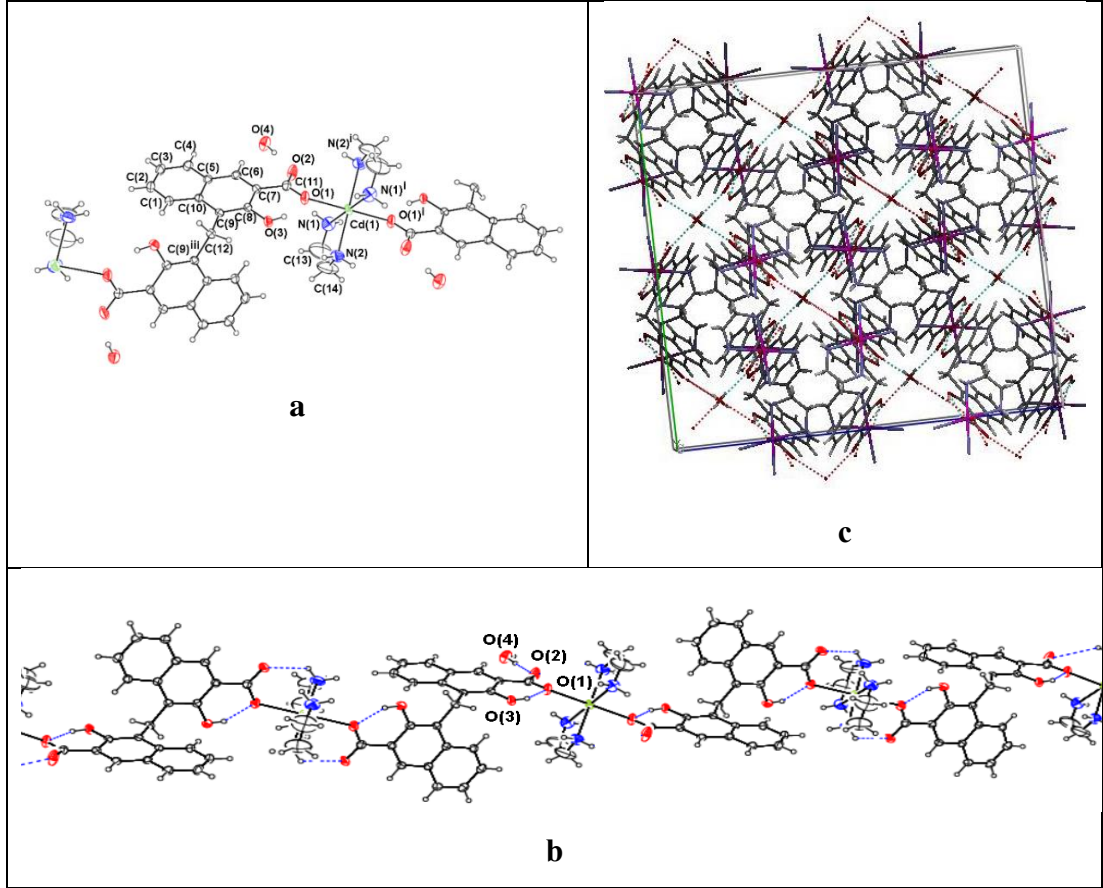
Bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)			
Zn(1)–N(1)	2.120(3)	N(1)–Zn(1)–N(2)	81.63(11)
Zn(1)–N(2)	2.136(3)	N(1)–Zn(1)–O(1)	87.72(9)
Zn(1)–O(1)	2.229(2)	N(2)–Zn(1)–O(1)	92.07(10)
C(11)–O(1)	1.279(4)	N(1)–Zn(1)–O(1) ⁱ	92.28(9)
C(11)–O(2)	1.235(4)	N(2)–Zn(1)–O(1) ⁱ	87.93(9)
C(8)–O(3)	1.363(3)	N(1)–Zn(1)–N(2) ⁱ	98.37(11)

*Simetri kodları: (i) 1/2-x, -y, 1/2-z

4.3.4. $[Cd(PAM)(en)_2.(H_2O)]_n$ (4)

1D polimerik yapıya sahip olan $[Cd(PAM)(en)_2.(H_2O)]_n$ (4), farklı simetriye sahip iki pamoik asit ligandının iki karboksilat oksijen atomu ve farklı simetriye sahip iki

etilendiamin ligandının dört azot atomu ile koordine olmuştur, bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Polimerin molekül yapısı Şekil 4.4 a’da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.6’da verilmiştir. 1D koordinasyon polimeri, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları (N-H···O ve O-H···O) sayesinde, 3D yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.4 b ve c).



Şekil 4.5. (a) [Cd(PAM)(en)₂.(H₂O)]_n (4) kompleksinin molekül yapısı; (b) Molekül içi O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları; (c) Moleküller arası ve molekül içi N-H···O ve O-H···O hidrojen bağları ile oluşan 3D yapı.

Çizelge 4.6. (4)'in bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) *

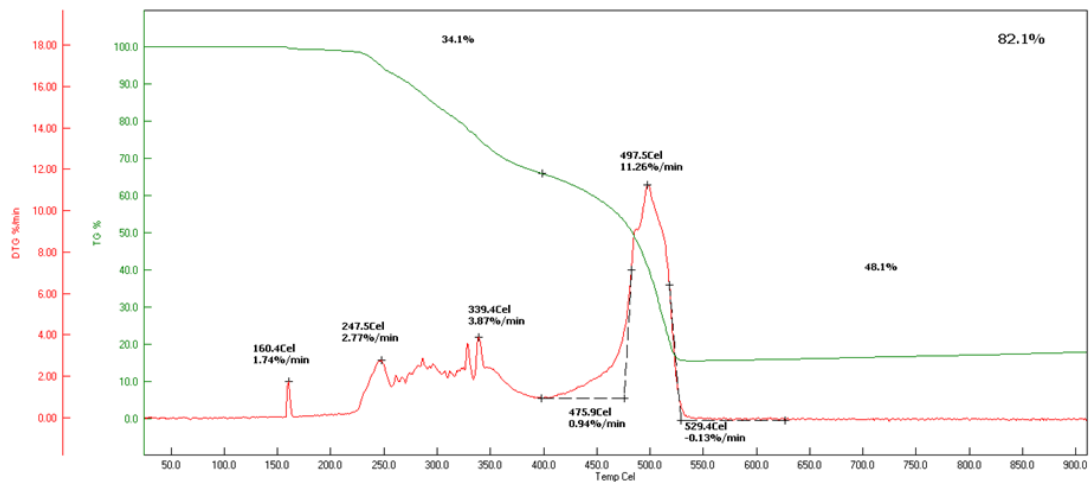
Bağ uzunlukları ve açıları (Å, °)			
Cd(1)–N(1)	2.300(3)	N(1)–Cd(1)–N(2)	76.37(12)
Cd(1)–N(2)	2.321(4)	N(1)–Cd(1)–O(1)	92.54(11)
Cd(1)–O(1)	2.362(2)	N(2)–Cd(1)–O(1)	87.41(10)
C(11)–O(1)	1.275(4)	N(1)–Cd(1)–O(1) ⁱ	87.47(11)
C(11)–O(2)	1.231(4)	N(2)–Cd(1)–O(1) ⁱ	92.58(10)
C(8)–O(3)	1.363(3)	N(1)–Cd(1)–N(2) ⁱ	103.63(12)

*Simetri kodları: (i) 1/2-x, -y, 1/2-z

4.4. TERMİK ANALİZ

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin (1-4) 30-900 °C aralığında 10 °C/dak ısıtma hızıyla kuru hava atmosferinde elde edilen termik analiz eğrileri (TG ve DTG) Ek Açıklamalar C kısmında verilmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin termal bozunmaları üç basamakta gerçekleşmiştir. Polimer 3'ün termik analiz eğrisi incelendiğinde 160 °C'de kristal suyunun, 247 °C'de etilen diaminin uzaklaştığı gözlenmiştir. Daha sonraki adımda ise koordinasyon polimerinin bozularak parçalanması söz konusudur. Ekzotermik bozulma 529 °C'de sonlanmıştır. Kompleksin, metaloksit (ZnO) olduğu düşünülen %17.9'u, 900 °C'ye kadar stabil kalmıştır (Şekil 4.5). Diğer koordinasyon kompleksleri de benzer şekilde bozulmuştur. Bu veriler literatür ile uyumludur [38, 41, 46, 53].



Şekil 4.6. Bileşik 3'ün termal analiz eğrisi.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar ve öneriler;

- Sentezlenen koordinasyon bileşikleri (1-4), yarı bükülebilir pamoik asit ve bükülebilir alifatik diamin ligantının birlikte kullanıldığı az sayıdaki çalışmaya iyi bir örnektir.
- Sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı elementel analiz, FITIR ve X-ışınları tek kristal yöntemi ile karakterize edilmiştir. 1D koordinasyon polimerlerine örnek olan bu bileşiklerin kristallografik verilerinin elde edilmesi literatür için önemli bir kaynaktır.
- Koordinasyon polimeri **3** ve **4**'ün floresans özellikleri araştırılabilir.
- UV-vis ölçümleri alınarak özellikleri araştırılabilir.
- Uygun tek kristalleri elde edilen koordinasyon polimerlerinin (1-4), hesaplamalı kimya yöntemleri ile kimyasal reaktivite özellikleri incelenebilir.
- Koordinasyon polimerlerinin sentezinde farklı uzunlukta metil grubu zinciri (-CH₂-) içeren alifatik diaminler kullanılarak yeni kompleksler sentezlenebilir.
- Farklı basınç ve sıcaklıklarda deneysel olarak hidrojen gazı ya da iyot adsorpsiyonu ya da gaz ayırma özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mendes, R. F., & Paz, F. A. A. (2015). Transforming metal–organic frameworks into functional materials. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(6), 495-509.
- [2] Ye, B. H., Tong, M. L., & Chen, X. M. (2005). Metal-organic molecular architectures with 2, 2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Coordination chemistry reviews*, 249(5-6), 545-565.
- [3] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., GarciaMartinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.
- [4] 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.
- [5] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001-3004.
- [6] Kondo, A., Nakagawa, T., Kajiro, H., Chinen, A., Hattori, Y., Okino, F., ... & Kanoh, H. (2010). Dynamic changes in dimensional structures of co-complex crystals. *Inorganic chemistry*, 49(20), 9247-9252.
- [7] Li, J. X., Du, Z. X., Xiong, L. Y., Fu, L. L., & Bo, W. B. (2021). Supramolecular isomerism in two nickel (II) coordination polymers constructed with the flexible 2-carboxyphenoxyacetate linker: syntheses, structure analyses and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 293, 121799.
- [8] Li, J. X., & Du, Z. X. (2015). Syntheses, structures and magnetic properties of two mononuclear nickel (II) complexes based on bicarboxylate ligands. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 70(7), 505-511.
- [9] Amo-Ochoa, P., & Zamora, F. (2014). Coordination polymers with nucleobases: From structural aspects to potential applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 34-58.

- [10] Behera, N., Duan, J., Jin, W., & Kitagawa, S. (2021). The chemistry and applications of flexible porous coordination polymers. *EnergyChem*, 3(6), 100067.
- [11] Sanchis-Gual, R., Coronado-Puchau, M., Mallah, T., & Coronado, E. (2023). Hybrid nanostructures based on gold nanoparticles and functional coordination polymers: Chemistry, physics and applications in biomedicine, catalysis and magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, 480, 215025.
- [12] Lippi, M., & Cametti, M. (2021). Highly dynamic 1D coordination polymers for adsorption and separation applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 430, 213661.
- [13] Yu, F., Li, D. D., Cheng, L., Yin, Z., Zeng, M. H., & Kurmoo, M. (2015). Porous supramolecular networks constructed of one-dimensional metal-organic chains: carbon dioxide and iodine capture. *Inorganic chemistry*, 54(4), 1655-1660.
- [14] Rieter, W. J., Pott, K. M., Taylor, K. M., & Lin, W. (2008). Nanoscale coordination polymers for platinum-based anticancer drug delivery. *Journal of the American Chemical Society*, 130(35), 11584-11585.
- [15] Zhu, W., Zhao, J., Chen, Q., & Liu, Z. (2019). Nanoscale metal-organic frameworks and coordination polymers as theranostic platforms for cancer treatment. *Coordination Chemistry Reviews*, 398, 113009.
- [16] Liu, Y., Lv, S., Liu, D., & Song, F. (2020). Recent development of amorphous metal coordination polymers for cancer therapy. *Acta Biomaterialia*, 116, 16-31.
- [17] Hosaeus, H. (1892). *Bey. dtsh. chem. Ges*, 25, 3213.
- [18] Kondekar, N., & Potnis, S. P. (1973). Condensation of 3-Hydroxy-2-Naphthoic acid with formaldehyde. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12(2), 135-137.
- [19] Blackburn, A. C., Dobson, A. J., & Gerkin, R. E. (1996). Bis (pyridinium) pamoate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 52(5), 1269-1272.
- [20] Haynes, D. A., Jones, W., & Motherwell, W. S. (2005). A systematic study of lutidine salts formed with the pharmaceutically acceptable salt-forming agent, pamoic acid. *CrystEngComm*, 7(87), 538-543.
- [21] Haynes, D. A., Van de Streek, J., Burley, J. C., Jones, W., & Motherwell, W. S. (2006). Pamoic acid determined from powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(3), o1170-o1172.
- [22] Hu, H. Y., Horton, J. K., Gryk, M. R., Prasad, R., Naron, J. M., Sun, D. A., ... & Mullen, G. P. (2004). Identification of small molecule synthetic inhibitors

- of DNA polymerase β by NMR chemical shift mapping. *Journal of Biological Chemistry*, 279(38), 39736-39744.
- [23] Barakat, K., Gajewski, M., & Tuszynski, J. (2012). DNA repair inhibitors: the next major step to improve cancer therapy. *Current topics in medicinal chemistry*, 12(12), 1376-1390.
- [24] Zhao, P., Sharir, H., Kapur, A., Cowan, A., Geller, E. B., Adler, M. W., ... & Abood, M. E. (2010). Targeting of the orphan receptor GPR35 by pamoic acid: a potent activator of extracellular signal-regulated kinase and β -arrestin2 with antinociceptive activity. *Molecular pharmacology*, 78(4), 560-568.
- [25] De Leo, F., Rossi, A., De Marchis, F., Cigana, C., Melessike, M., Quilici, G., ... & Musco, G. (2022). Pamoic acid is an inhibitor of HMGB1· CXCL12 elicited chemotaxis and reduces inflammation in murine models of *Pseudomonas aeruginosa* pneumonia. *Molecular Medicine*, 28(1), 108.
- [26] Kim, C., Kim, Y., Lim, J. Y., Kim, M., Zheng, H., Kim, M., & Hwang, S. W. (2023). Pamoic acid-induced peripheral GPR35 activation improves pruritus and dermatitis. *British Journal of Pharmacology*, 180(23), 3059-3070.
- [27] Aitipamula, S., Chow, P. S., & Tan, R. B. (2008). Polymorphism of co-crystals: co-crystal polymorphs of an analgesic drug, ethenzamide. *Foundations of Crystallography*, 64(a1), 476-477.
- [28] Chu, J. F., Wang, S. Y., Liu, J. C., Hu, H. B., & Xu, Q. X. (2020). Two Cadmium (II) Coordination Polymers based on Pamoic Acid and Different Polydentate N-donor Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Fluorescence Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 646(9), 420-425.
- [29] Singh, D., Raj, K. K., Azad, U. P., & Pandey, R. (2021). In situ transformed three heteroleptic Co (II)-MOFs as potential electrocatalysts for the electrochemical oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 395, 139117.
- [30] Cao, T., Peng, Y., Liu, T., Wang, S., Dou, J., Li, Y., ... & Bai, J. (2014). Assembly of a series of d 10 coordination polymers of pamoic acid through a mixed-ligand synthetic strategy: syntheses, structures and fluorescence properties. *CrystEngComm*, 16(46), 10658-10673.
- [31] Biswas, S., Jena, H. S., Goswami, S., Sanda, S., & Konar, S. (2014). Synthesis and characterization of two lanthanide (Gd³⁺ and Dy³⁺)-based three-dimensional metal organic frameworks with squashed metallomacrocyclic type building blocks and their magnetic, sorption, and fluorescence properties study. *Crystal growth & design*, 14(3), 1287-1295.

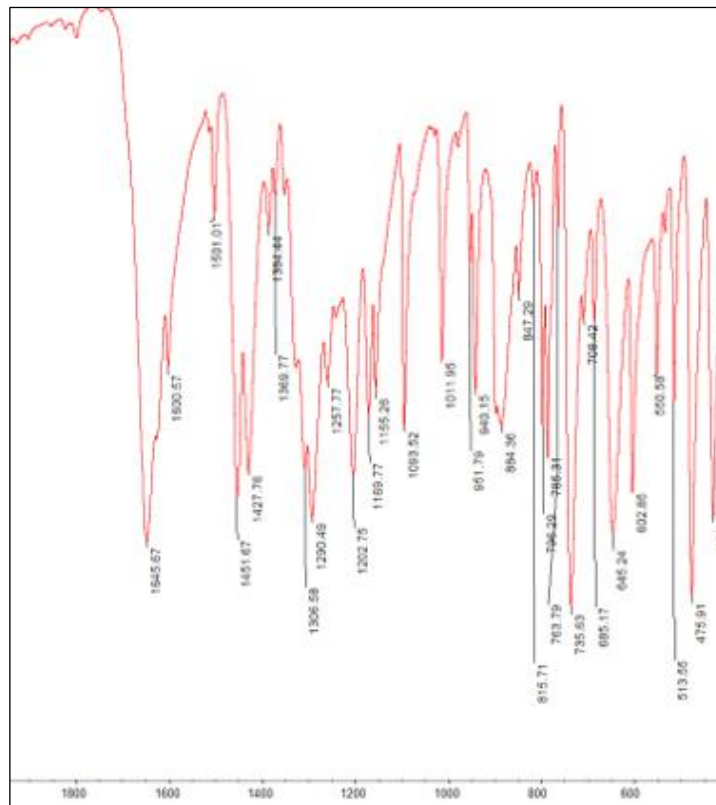
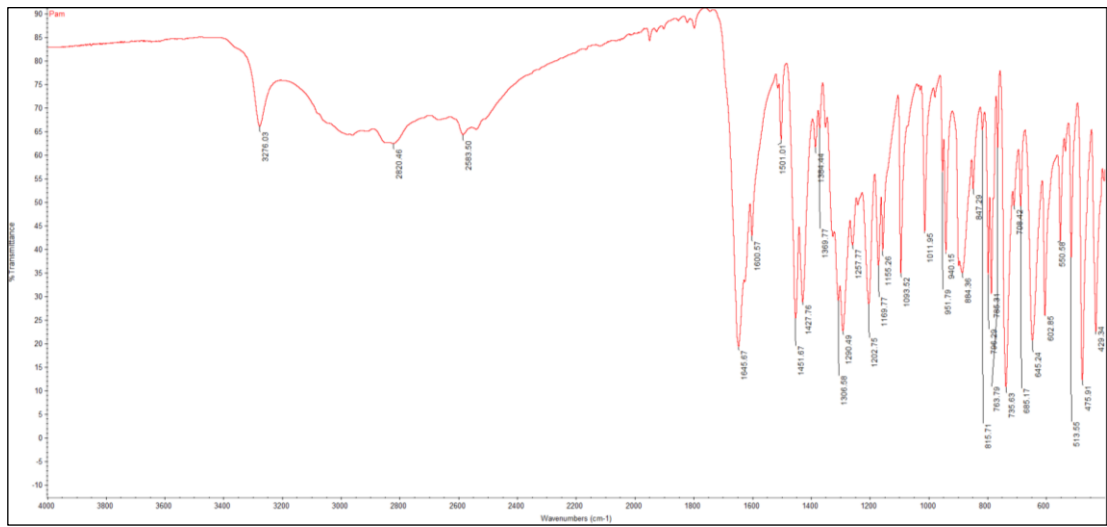
- [32] Lal, S., Singh, P., Singhal, A., Kumar, S., Gahlot, A. P. S., Gandhi, N., & Kumari, P. (2024). Advances in metal–organic frameworks for water remediation applications. *RSC advances*, *14*(5), 3413-3446.
- [33] Shilpa, A. S., Thangadurai, T. D., Bhalerao, G. M., & Maji, S. (2024). Tailor-designed carbon-based novel fluorescent architecture for nanomolar detection of radioactive elements U (VI) and Th (IV) in pH±5.0. *Talanta*, 125783.
- [34] Wang, S., Yun, R., Peng, Y., Zhang, Q., Lu, J., Dou, J., ... & Wang, D. (2012). A series of four-connected entangled metal–organic frameworks assembled from pamoic acid and pyridine-containing ligands: Interpenetrating, self-penetrating, and supramolecular isomerism. *Crystal growth & design*, *12*(1), 79-92.
- [35] Bhat, Z. U. H., Hanif, S., Abbasi, A., Ali, A., Ahmad, M., & Shakir, M. (2024). Luminescent 3D-Europium-based metal-organic framework: A brilliant sensor for quercetin detection. unveiling the path to portable, selective, and sensitive sensing. *Journal of Molecular Structure*, *1297*, 136955.
- [36] Kaur, H., Sinha, S., Krishnan, V., & Koner, R. R. (2020). Photocatalytic reduction and recognition of Cr (VI): new Zn (II)-based metal–organic framework as catalytic surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *59*(18), 8538-8550.
- [37] Kaur, H., Walia, S., Karmakar, A., Krishnan, V., & Koner, R. R. (2022). Water-stable Zn-based metal-organic framework with hydrophilic-hydrophobic surface for selective adsorption and sensitive detection of oxo-anions and pesticides in aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(1), 106667.
- [38] Chu, J. F., Wang, S. Y., Liu, J. C., Hu, H. B., & Xu, Q. X. (2020). Two Cadmium (II) Coordination Polymers based on Pamoic Acid and Different Polydentate N-donor Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Fluorescence Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *646*(9), 420-425.
- [39] Bu, X., Wei, Z., & Ren, S. (2015). Synthesis, structures and magnetic properties of two isomeric coordination polymers constructed from pamoic acid and 1, 2-di (4-pyridyl) ethane. *Journal of Coordination Chemistry*, *68*(3), 471-478.
- [40] Lv, C. W., Li, J., Hou, Z., & Li, M. K. (2014). Construction of Two New Metal–Organic Frameworks from Pamoic Acid and N-Containing Auxiliary Ligands. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *24*, 388-394.
- [41] Shi, X. M., Li, M. X., He, X., Liu, H. J., & Shao, M. (2010). Crystal structures and properties of four coordination polymers constructed from flexible pamoic acid. *Polyhedron*, *29*(9), 2075-2080.

- [42] Şimşir, T., Güngör, S. A., & Kose, M. (2018). Pamoic acid-phenanthroline co-crystal and its Cu (II) complex: X-ray structures and luminescence properties. *Journal of Molecular Structure*, 1167, 88-94.
- [43] Gungor, O., & Kose, M. (2018). Selective detections of nitroaromatic explosives by monomeric and polymeric Bi (III) complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 264, 363-371.
- [44] Zhao, L., Ye, J., Li, W., Bogale, R. F., Wang, B., Gong, W., & Ning, G. (2014). A luminescent cyclic binuclear zinc-pamoate complex for highly selective and sensitive sensing of 2, 4, 6-trinitrophenol. *Inorganic Chemistry Communications*, 46, 212-215.
- [45] Ye, J., Wang, X., Bogale, R. F., Zhao, L., Cheng, H., Gong, W., ... & Ning, G. (2015). A fluorescent zinc-pamoate coordination polymer for highly selective sensing of 2, 4, 6-trinitrophenol and Cu²⁺ ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 566-573.
- [46] Tümer, Y., & Şahin, O. (2017). Hydro/Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of New Ni (II) Coordination Polymer Containing Pamoic Acid and Ethylenediamine Mixed Ligands: {[Ni (μ-pam)(en) 2] · H₂O} n. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 4(3), 869-876.
- [47] Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.
- [48] Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4), 849-854.
- [49] Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.
- [50] Spek, A. L. (1990). PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 46(s1), c34-c34.
- [51] Mercury, version 3.3; CCDC, available online via ccdc.cam.ac.uk/products/mercury.
- [52] Deacon, G. B., & Phillips, R. J. (1980). Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination chemistry reviews*, 33(3), 227-250.
- [53] Wang, C., Wang, H., & Wang, J. (2022). Two new Zn (II) and Cd (II)-based metal-organic frameworks constructed from pamoic acid and N-donor co-ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1264, 133257.

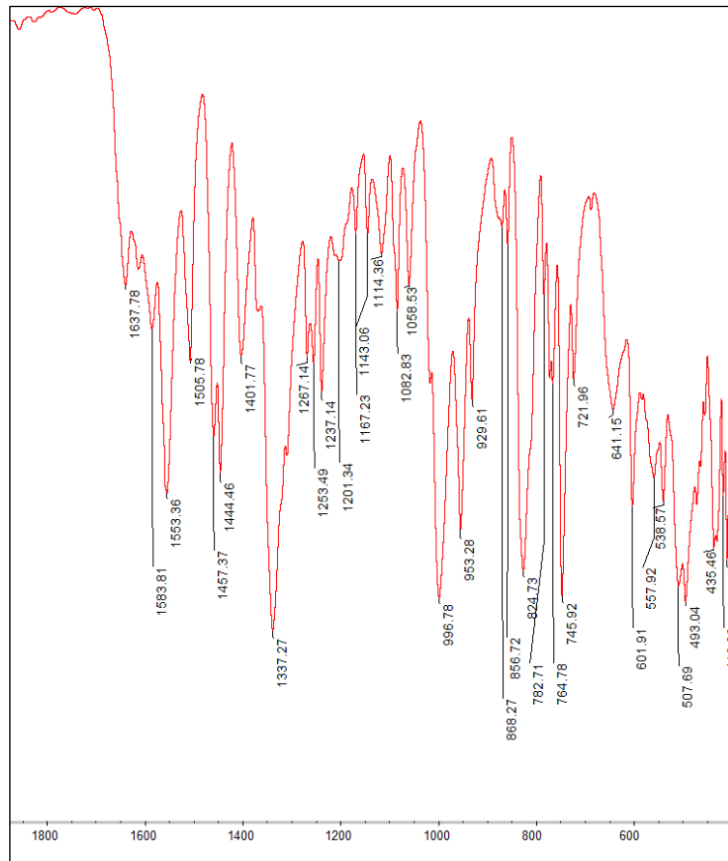
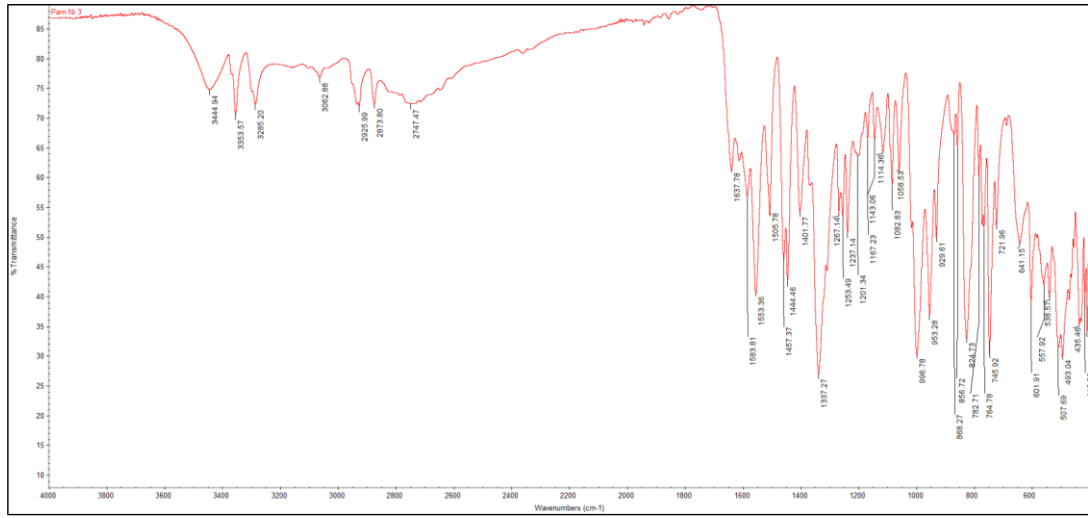
EK AÇIKLAMALAR A.

SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI

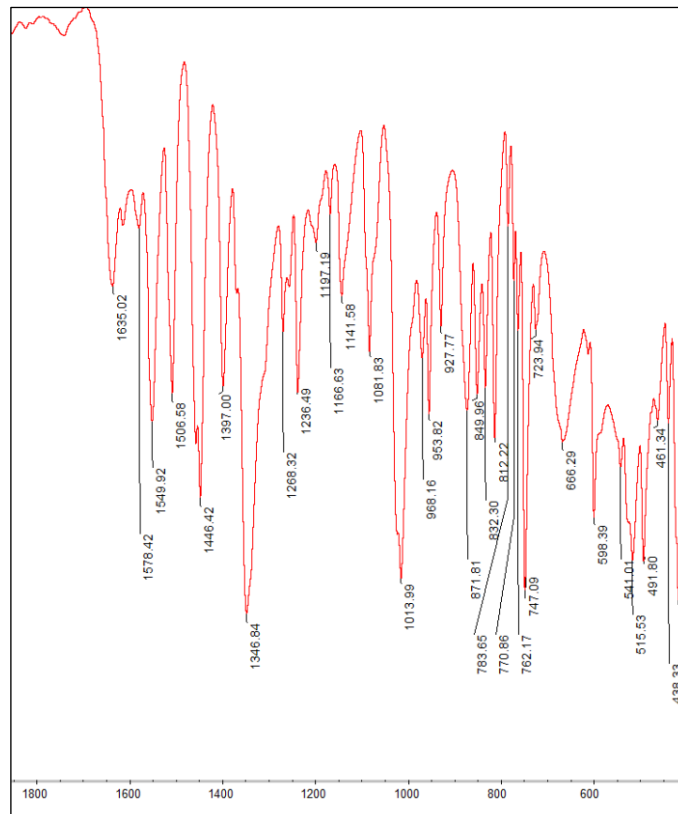
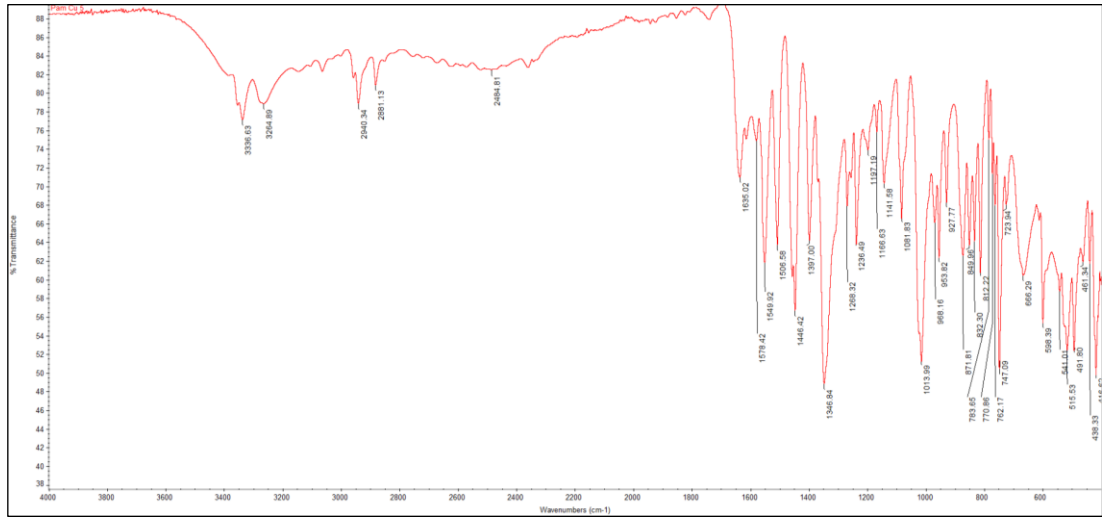
Ek A1. Pamoik asitin IR Spektrum



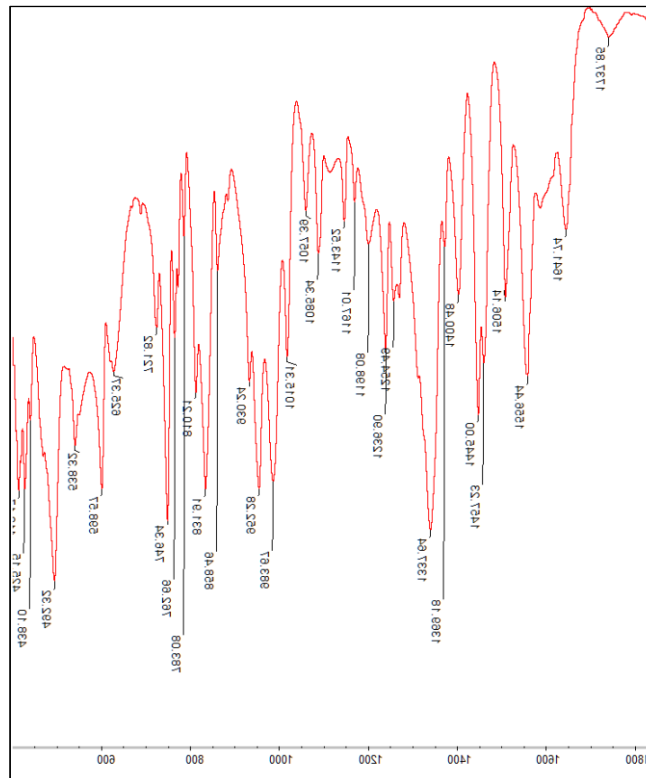
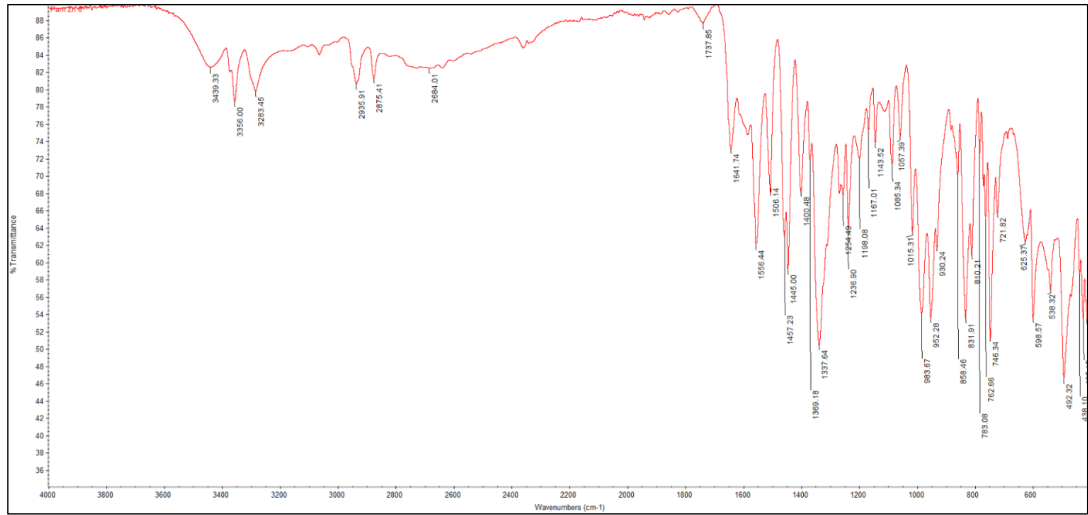
Ek A2. Koordinasyon Polimeri 1'in IR Spektrumu



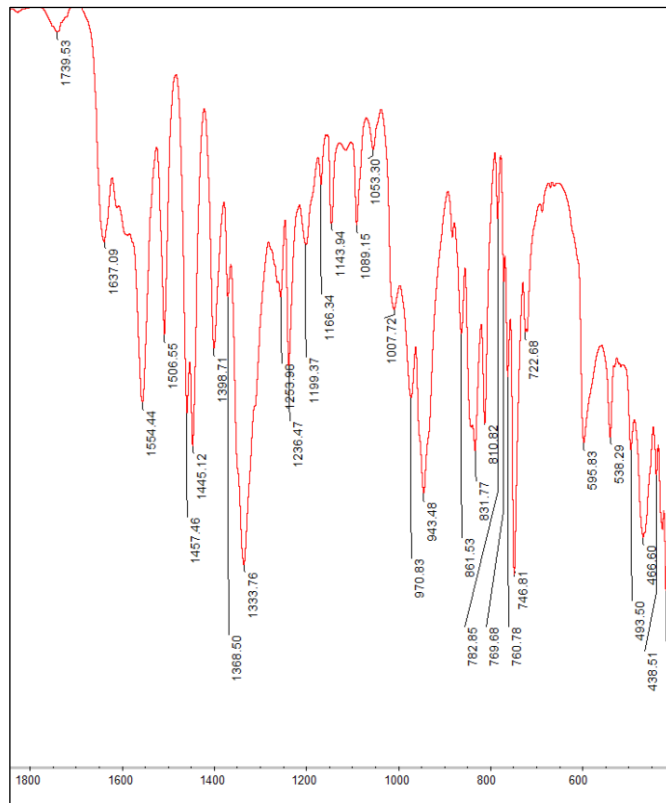
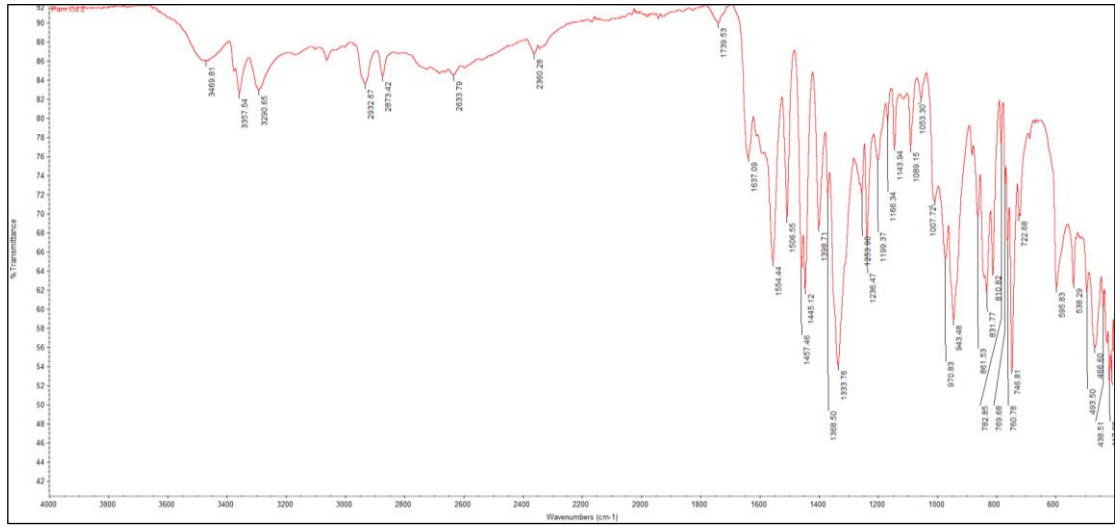
Ek A3. Koordinasyon Polimeri 2'nin IR Spektrumu



Ek A4. Koordinasyon Polimeri 3'ün IR Spektrumu



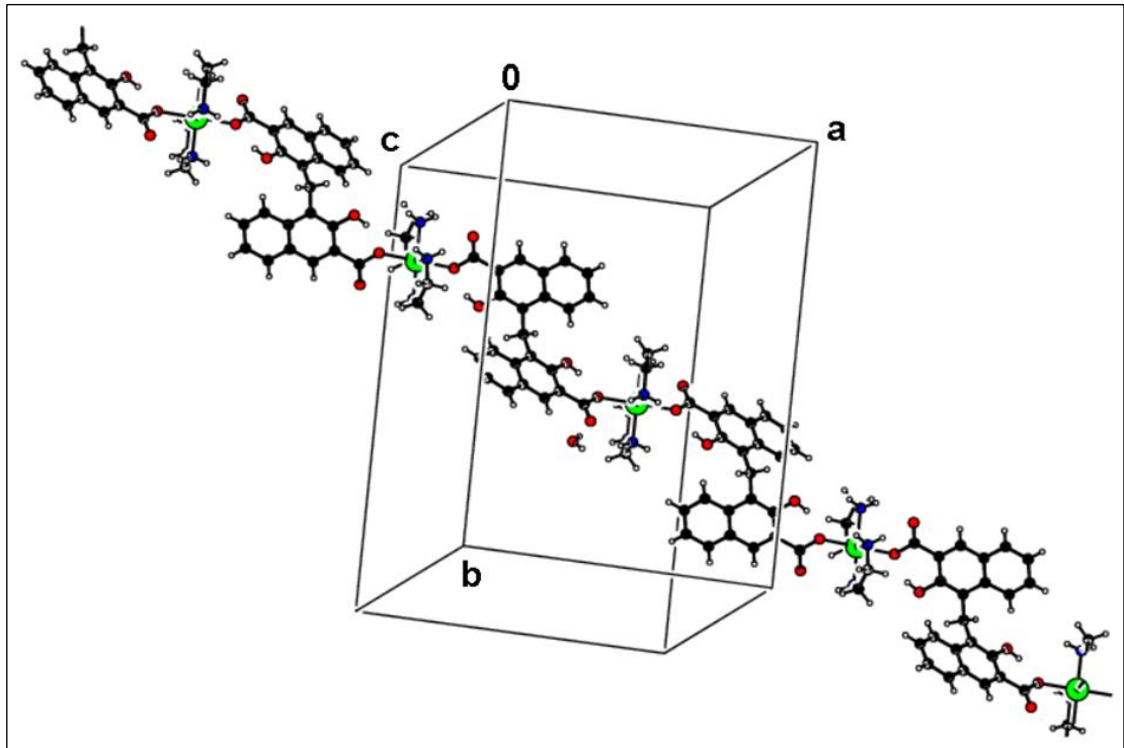
Ek A5. Koordinasyon Polimeri 4'ün IR Spektrumu



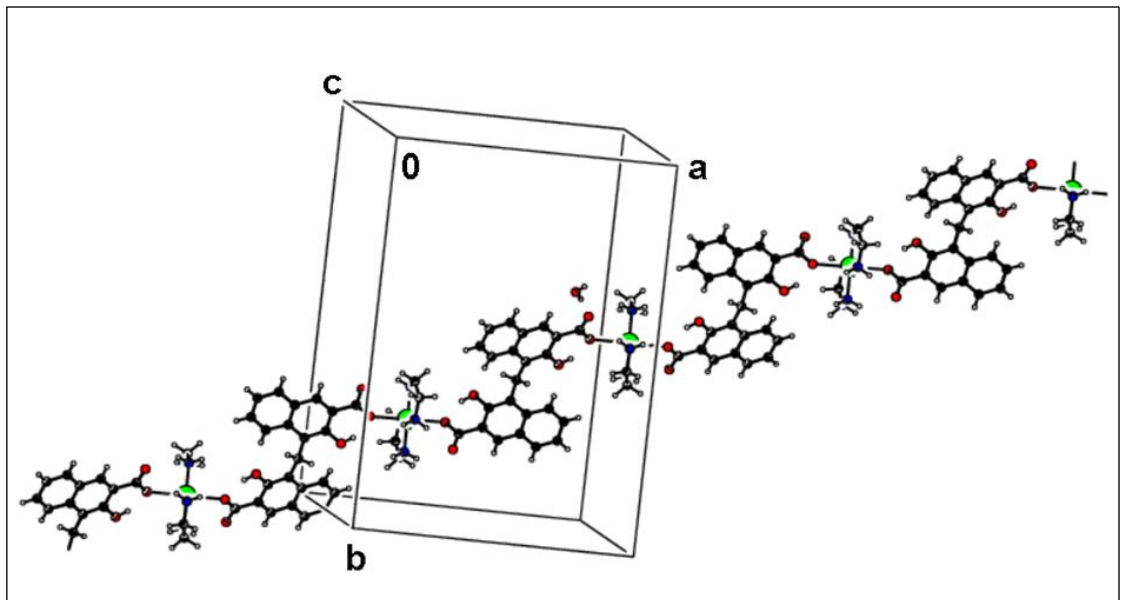
EK AÇIKLAMALAR B.

**KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) BİRİM HÜCREDEKİ 1D
POLİMER ZİNCİRİNİN PLATON ÇİZİMLERİ**

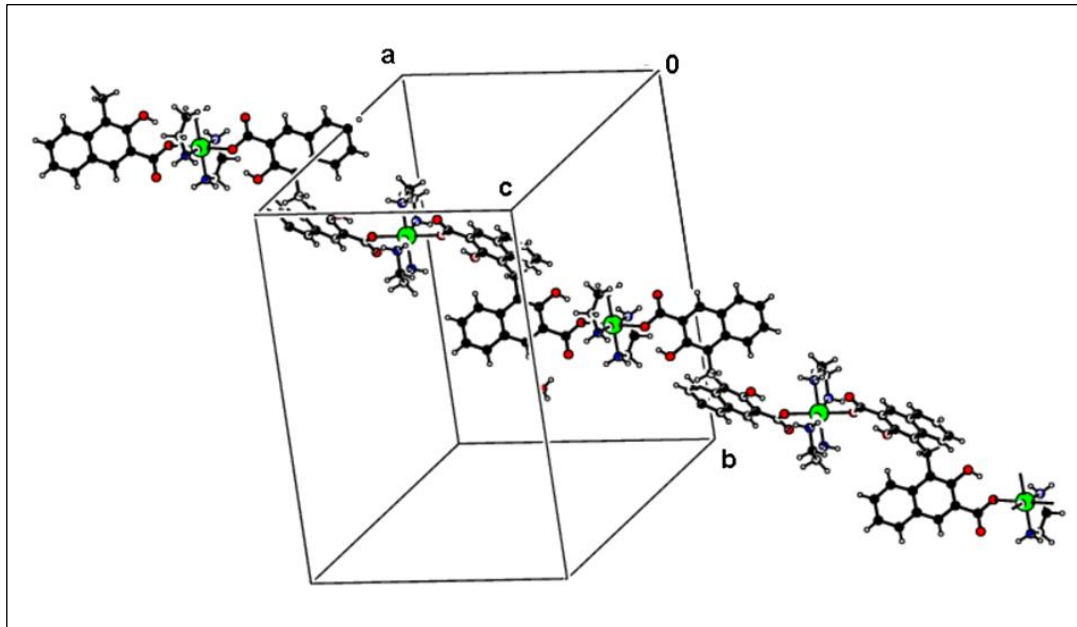
Ek B1. Koordinasyon Polimeri 1



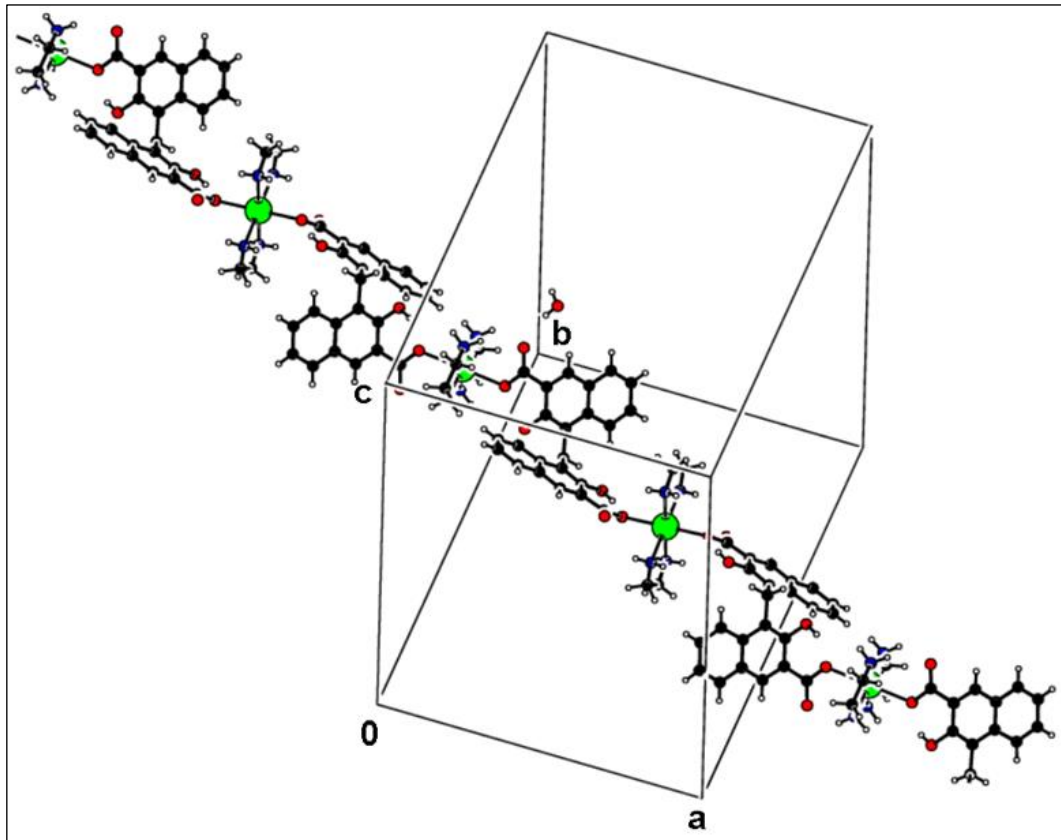
Ek B2. Koordinasyon Polimeri 2



Ek B3. Koordinasyon Polimeri 3



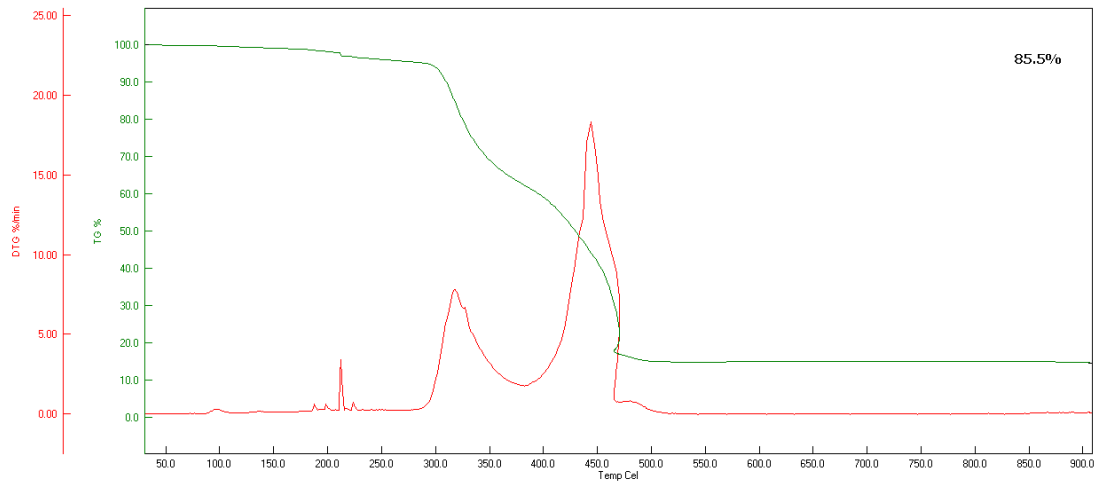
Ek B4. Koordinasyon Polimeri 4



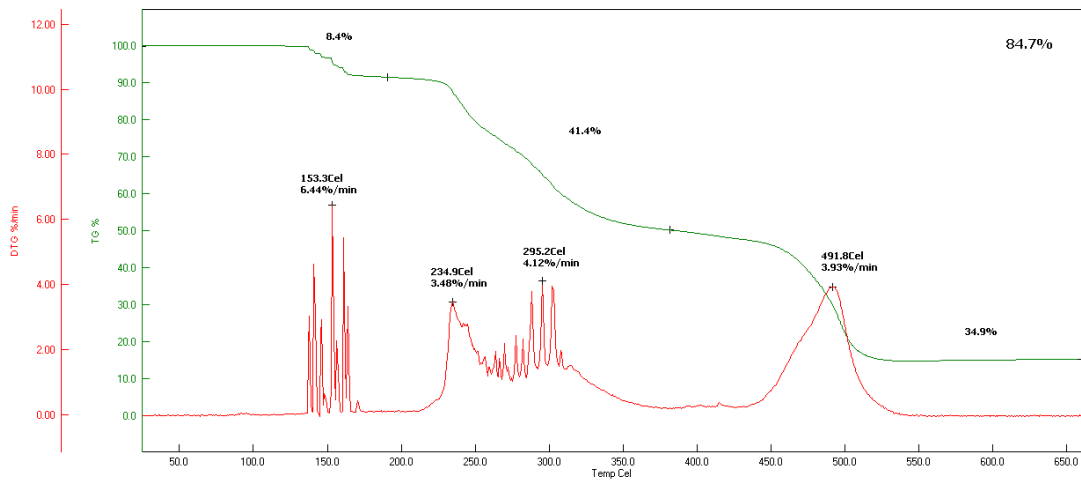
EK AÇIKLAMALAR C.

KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN (1-4) TERMİK ANALİZ EĞRİLERİ

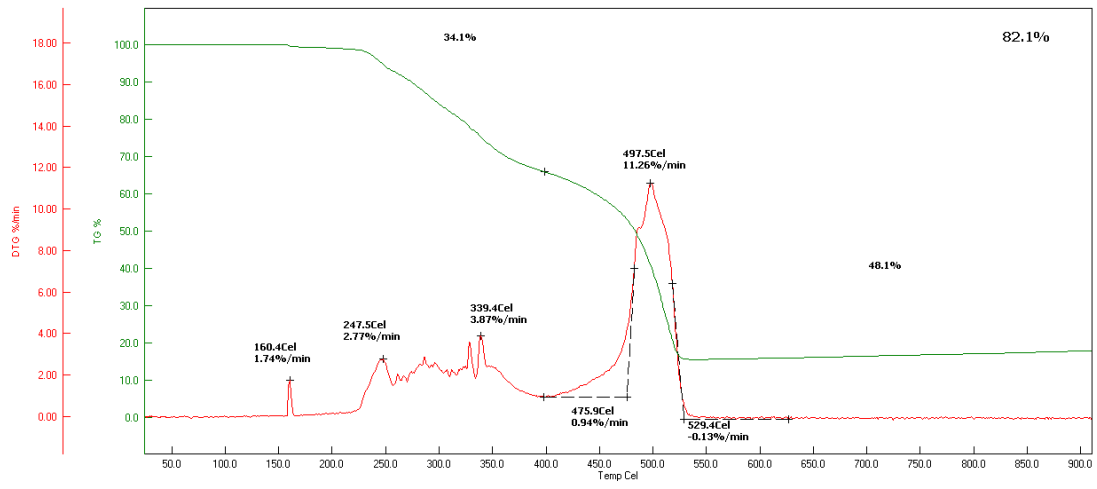
Ek C1. Koordinasyon Polimeri 1



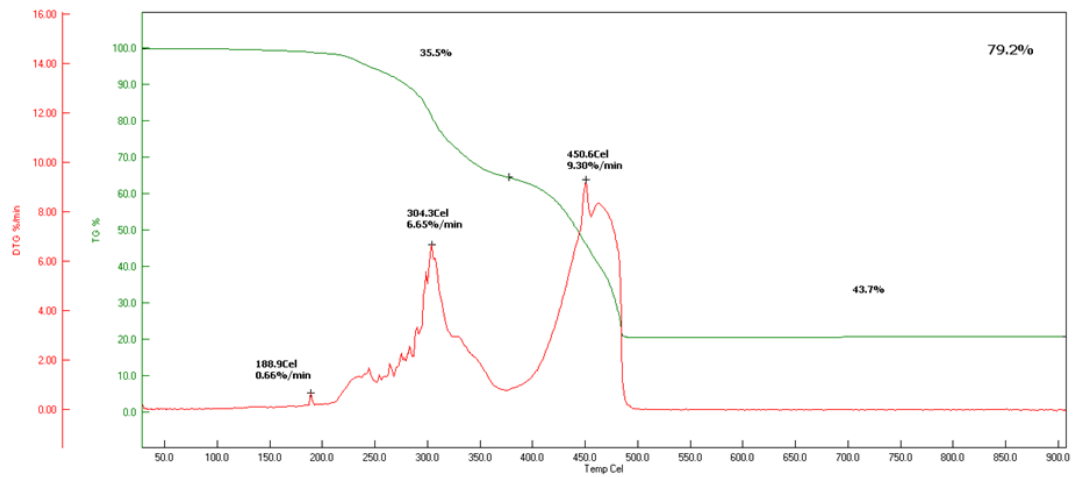
Ek C2. Koordinasyon Polimeri 2



Ek C3. Koordinasyon Polimeri 3



Ek C4. Koordinasyon Polimeri 4



ÖZGEÇMİŞ

Ahmed Kareem Khalaf KHALAF ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. El-Amani Hazırlık Okulu'ndan mezun oldu. 2015 yılında Tikrit Üniversitesi Bilimsel Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde eğitimine başladı ve 2019 yılında mezun oldu. 2021 yılında Karabük Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2024 yılında Kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans programını tamamladı.