

**Aromatik Organofosfonik Asit Köprü Ligantlar
Kullanılarak Hidrotermal Koşullarda Geçiş Metal İçeren
Organik/İnorganik Hibrit Materyallerin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Küçük Molekül Depolama
Özelliklerinin Araştırılması**

Program Kodu: COST

Proje No: 212T060

Proje Yürütücüsü: Yrd. Doç. Dr. Gündoğ YÜCESAN

Araştırmacılar:

Ar. Gör. Dr. Erdoğan KIRPI

Ar. Gör. Dr. Bahadır KESKİN

Doç. Dr. Hüseyin KURT

Danışmanlar:

Prof. Dr. Tarık EREN

Bursiyerler:

Aysun BULUT

Ahmet ÇETİNKAYA

Neşe AKSEL

Sevtap DOĞAN TAŞTAN

Gülşen YILMAZ

ARALIK 2015

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma ile beraber uzun zamandır sentezi ihmal edilen yeni aromatik organofosfonat köprü ligandları ve bunların metal komplekslerini sentezledik. Şu ana kadar Dalton Trans., 2015, 44, 12526–12529 ve Cryst. Growth Des. 2015, 15, 4925–4931 ve Cryst. Growth Des. 2015, 15, 5665-5669 sayıları ile üç yeni makalemiz proje çerçevesinde yayınlanmıştır ve TÜBİTAK ismi ve proje numarası bu yayınlarda belirtilmiştir. Bir adet inceleme aşamasını geçmiş patent başvurumuz **2015/01980** bulunmaktadır. Bize sunduğu desteklerden dolayı TÜBİTAK'a ve Yıldız Teknik Üniversitesi'ne teşekkürü borç biliriz.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	11
ABSTRACT	12
1. GİRİŞ	13
1.1. Literatür Özeti.....	13
2. GEREÇ ve YÖNTEM	16
2.1. Materyal	16
3. BULGULAR ve SONUÇ	18
3.1. Metal-organofosfonatların 2,6-naftalendifosfonik asit kullanılarak moleküler yapılarından üç boyutlu yapılara sentezi.....	18
3.1.1. Sentez	26
3.1.1.1. Kimyasallar ve genel prosedürler.....	26
3.1.1.2. 2,6-naphtalenediphosphonic acid (2,6-NDPA) sentezi.....	27
3.2. Tetrahedral Tetrafosfonik Asitler, Supramoleküler Kimya’da Yeni Yapı Taşları 33	
3.2.1. Deneysel Kısım.....	40
3.3. Öngörülebilir Yapıya Sahip Cu(II)-Organofosfonat Bileşikler	41
3.3.1. Sentez	45
3.4. Makrosiklik Cu(II)-Organofosfonat Bileşikler ve Manyetizma	46
3.4.1. Sentez	49
3.5. Organik Ligandların Sentezi	50
3.5.1. Metantetrapfenilfosfonik Asit Bileşiğinin Sentezi	51
3.5.2. Naftalen-2,6-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi	54
3.5.3. Bifenil-4,4'-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi	56
3.5.4. 9H-Fluoren-2,7-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi	58
3.5.5. Antrasen-9,10-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi.....	59
3.5.6. Metandiil-Dibenzen-4,1-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi	60
3.5.7. (Metantriiltribenzen-4,1-Diil)Tris(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi	63
3.5.8. Naftalen-1,4-Diilbis(Fosfonik asit) Bileşiğinin Sentezi.....	65
3.5.9. Tetrafenilsilan Tetrakis-4-Fosfonik Asit.....	66
3.6. Organik Ligandların Karakterizasyonu	68
3.6.1. Metantetrapfenilfosfonik Asit Bileşiğinin Karakterizasyonu	68
3.6.2. Naftalen-2,6-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	72
3.6.3. Bifenil-4,4'-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	76
3.6.4. 9H-Fluoren-2,7-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	78

3.6.5.	Antrasen-9,10-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	81
3.6.6.	Metandiil-Dibenzen-4,1-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu ...	82
3.6.7.	(Metantriiltribenzen-4,1-Diil)Tris(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	85
3.6.8.	Naftalen-1,4-Diilbis(Fosfonik asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu	86
3.7.	Hidrotermal Reaksiyonlar İle Organik/İnorganik Hibrit Moleküllerin Sentezi ...	90
3.7.1.	Tetrafenilmetantetrafosfonik Asit (TFMTFA) İle Kurulan Hidrotermal Reaksiyonlar	90
3.7.2.	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar	94
3.7.3.	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar	98
3.7.4.	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar	101
3.7.5.	Tetrafenilsilantetrafosfonik asit (TFSTFA) ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar	103
3.8.	Kristallografik Şekiller	103
3.8.1.	Metan tetra-p-fenilfosfonik asit (MTPPA) Ligandı	104
3.8.2.	[{Cu(terpy)} ₂ (MTPPA-H ₅)(MPTTA-H ₆)(H ₃ O)]·4.25 H ₂ O	105
3.8.3.	[{Cu(H ₂ O)(terpy)}MTPPA-H ₆]	106
3.8.4.	[{Cu ₄ (terpy) ₂ }MTPPA] 3-D	107
3.8.5.	[{Cu ₂ (bisterpy)}MTPPA-H ₄]	107
3.8.6.	[{Cu ₃ (2,2'-bpy) ₂ }MTPPA-H ₂]	109
3.8.7.	[Cu ₈ (4,4'-bpy) ₄ MTPPA ₂]	111
3.8.8.	Zn ₄ MTPPA	112
3.8.9.	[{Cu(terpy)} ₂ (2,7-FDA-H ₂) ₂] · (2,7-FDA-H ₄)(2H ₂ O) (2,7-FDA-H ₄ = 2,7-fluorenediphosphonic acid)	113
3.8.10.	[{Cu(terpy)}(2,6-NDA-H ₃) ₂] molecular building block	114
3.8.11.	[{Cu(terpy)} ₂ ,6-NDPA-H ₂] one-dimensional	115
3.8.12.	[{Cu(terpy)}VO ₂ (2,6-NDPA-H)] ve [{Cu(terpy)}VO ₂ (2,6-NDPA-H)] · H ₂ O (1·2H ₂ O) (2,6-NDPA=2,6-naphtalenediphosphonic acid) isomerleri	116
3.8.13.	{Cu(2,6-NDPA-H ₂)}	117
3.8.14.	Zn(2,6-NDPA-Br)	117
3.8.15.	1,4-naftalindifosfonik asit esteri	118
3.8.16.	[{Cu ₂ (4,4'-bpy)}O ₃ PC ₁₀ H ₆ PO ₃]	119
3.8.17.	[Cu ₂ (4,4'-bpy)1,4-naphtalenediphosphonate], (ikinci izomer)	120
3.8.18.	{[Cu(terpy)] ₂ 1,4NDPA-H ₂]	123
3.8.19.	[{Cu(terpy)} ₄ Cu(VO ₂) ₄ (MTPPA-H) ₂]·4H ₂ O	123
3.8.20.	1,1',1''-metantriiltris(4-bromobenzen)	124

3.9. BET.....	125
4. TARTIŞMA/SONUÇ.....	126
REFERANSLAR	127

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Cu(II) koordinasyonu 1	21
Şekil 2. 1. Molekülün üç boyutlu yapısı	22
Şekil 3. Molekül 2'deki (a) anyonik (b) katyonik kompleksler.....	23
Şekil 4. Molekül 2'nin bir boyutlu yapısının bc düzlemindeki perspektif görünüşü.	23
Şekil 5. (a) Cu(II) ve V(V) atomlarının koordinasyon çevresi (Molekül 3 için). (b) 2 boyutlu (2D) yapı (3 için) ab düzleminde. (c) Dalgasal yapının görünümü (d) Topolojik analiz 3 için.	24
Şekil 6. (a) Cu(II) ve V(V) atomlarının koordinasyon çevresi (Kompleks 4 için). (b) iki boyutlu tabakanın perspektif görünüşü 4 için (c) 4'ün dalga örnekleme (d) Dalga örneklemleri tabakaların 2D → 2D interpenetrasyonu.....	25
Şekil 7. 5a (left) ve 5b ·4 EtOH (orga) 30% probability ellipsoid ve superimpose olmuş halleri.	36
Şekil 8. Hidrojen bağ motifleri 5a (sol) ve 5b ·4 EtOH (sağ).....	37
Şekil 9. Hirshfeld yüzeyleri d_{norm} bileşikler üzerine haritalandırılmışlardır 5a (sol üst) 5b ·4 EtOH (sol alt).....	38
Şekil 10. (a) 3-fold interpenetre hidrojen bağları 5a . (b) Tek hidrojen bağına sahip network 5b	39
Şekil 11. Fosfonat koordinasyonu i.in iki uygun bölgeye sahip olan {Cu(terpy)} ²⁺ yapı ünitesi.....	42
Şekil 12. Cu(II) atomlarının 1 numaralı kompleks bileşiğin asimetrik biriminde, iki farklı bir boyutlu polimerik yapıda oluşturdukları koordinasyon çevreleri (a and b)..	42
Şekil 13. 1 numaralı kompleks bileşiğin perspektif görüntüsü (kristalografik b eksenini boyunca bir boyutlu polimerik zig-zag zincir yapısında).	42

Şekil 14. Cu(II) atomlarının 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki koordinasyon çevreleri.....	43
Şekil 15. 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki iki boyutlu levha görüntüsünün perspektifi.....	43
Şekil 16. 2 numaralı kompleks bileşiğin boşluk oranında oluşan kanalların temsili gösterimi (kristalin porozitesi).	44
Şekil 17. (a) 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki iki boyutlu levhalarda –AAA- tipi istiflenmenin perspektif bir görüntüsü (b) İki boyutlu 3,3,4- bağlı yapının TOPOS gösterimi..	44
Şekil 18. $[\{Cu(2,2'-bpy)\}_2(HO_3P(CH_2)_8PO_3H_2)_4]$ (1) bileşiğinin kristal yapısı.....	47
Şekil 19. 1 numaralı kompleks bileşiğin kristal yapısında hidrofobik ve hidrofilik ünitelerin organizasyonu.....	48
Şekil 20. $[\{Cu(terpy)\}_2(2,7-FDA-H_2)_2] \cdot (2,7-FDA-H_4)(2H_2O)$ bileşiğine ait kristal yapısı. .	48
Şekil 21. 1 ve 2'nin manyetizasyon ölçümleri.....	49
Şekil 22. Tetrakis(p-bromofenil) metan bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	68
Şekil 23. Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.	68
Şekil 24. Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 25. Tetrakis(p-bromofenil) metan bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	70
Şekil 26. Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester) bileşiğine ait FTIR spektrumu..	71
Şekil 27. Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğine ait FTIR spektrumu	71
Şekil 28. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	72
Şekil 29. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 30. 2,6-dibromonaftalen bileşiğine ait FTIR spektrumu	74

Şekil 31. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester bileşiğine ait FTIR spektrumu....	74
Şekil 32. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	75
Şekil 33. Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	76
Şekil 34. Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	77
Şekil 35. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	78
Şekil 36. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	78
Şekil 37. 2,7-dibromofluoren bileşiğine ait FTIR spektrumu	79
Şekil 38. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) ait FTIR spektrumu.....	80
Şekil 39. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu	80
Şekil 40. Antrasen-9,10-diilbis(fosfonikdiizopropilester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	81
Şekil 41. 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 42. 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) bileşiğine ait FTIR spektrumu	83
Şekil 43. Metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait FTIR spektrumu	84
Şekil 44. 1,1',1"-metantriiltris(4-bromobenzen) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 45. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	86
Şekil 46. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H NMR spektrumu	87
Şekil 47. 1,4-dibromonaftalen bileşiğine ait FTIR spektrumu	88
Şekil 48. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil) ester bileşiğine ait FTIR spektrumu ..	88
Şekil 49. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	89
Şekil 50. MTPPA kristal yapısı.....	104

Şekil 51. TOPOS programı ile yapılmış, MTPPA molekülüne ait triple interpenetrated 3D hidrojen bağı ağı yapısı.	105
Şekil 52. Moleküle ait bir boyutlu kristal yapısı.	106
Şekil 53. Moleküle ait bir boyutlu kristal yapısı.	106
Şekil 54. Moleküle ait üç boyutlu kristal yapısı, terpy molekülü çıkarılmış hali ile.	107
Şekil 55. Topos analizi.	108
Şekil 56. MTPPA kafes yapısı.	108
Şekil 57. MTPPA kafes zincirinin daha yüksek boyuta bağlanmış hali.	109
Şekil 58. Moleküler yapı.	110
Şekil 59. Üç boyutlu yapı.	110
Şekil 60. 2,2'-bpy ayrılmış hali ile üç boyutlu iskelet yapısı.	111
Şekil 61. Moleküle ait gözenekler ve MTPPA koordinasyonu.	112
Şekil 62. Zn_4 MTPPA kompleks bileşiğine ait kristal yapısı.	113
Şekil 63. $[Cu(terpy)]_2(2,7-FDA-H_2)_2 \cdot (2,7-FDA-H_4)(2H_2O)$ molekülüne ait kristal yapısı.	114
Şekil 64. Moleküle ait kristal yapısı.	114
Şekil 65. Moleküle ait bir boyutlu zincir yapısı.	115
Şekil 66. 1. İzomerin moleküler, iki boyutlu ve zigzag yapısı, (sol taraf) ikinci molekül (sağ taraf).	116
Şekil 67. ikinci molekülün interpenetre TOPOS analizi	117
Şekil 68. Moleküle ait üç boyutlu kristal yapısı.	117
Şekil 69. Moleküle ait iki boyutlu yapının iki farklı açıdan görüntüsü.	118
Şekil 70. Molekülün yapısı.	119

Şekil 71. $[\{Cu_2(4,4'-bpy)\}O_3PC_{10}H_6PO_3]$ bileşiğine ait kristal yapı.....	120
Şekil 72. $[Cu_2(4,4'-bpy)1,4\text{-naphtalenediphosphonate}]$ bileşiğine ait kristal yapı.	121
Şekil 73. $\{Cu(terpy)\}1,4NDPA-H_2$ kompleksine ait kristal yapı.....	123
Şekil 74. Moleküle ait terpy unitelerinin ayrıştırılması sonucu oluşan boşluklar.	124
Şekil 75. Moleküle ait kristal yapısı.	125

ÖZET

Projemiz kapsamında daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş aromatik organofosfonik asit köprü ligandlarının (metantetraittetrabenzen-4,1-diil)tetrakis(fosfonik asit), Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik asit) Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) (metandiildibenzen-4,1-diil)bis(fosfonik asit) ve (metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik asit) sentezi gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Bu ligandların metal çevresinde koordinasyonları çalışılarak moleküler yapılardan üç boyutlu yapılara organik/inorganik hibrit moleküllerin sentezi dizayn edilerek gerçekleştirilmiş tek X-ışını kırınımı deneyleri, NMR, TGA kullanılarak yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Seçilmiş olan moleküllerin manyetik analizleri gerçekleştirilmiş ve bazılarının oda sıcaklığında manyetizma gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda dipodal ve tripodal ligandlar kullanılarak metal merkezinin çevresinin bağlantı modları optimize edilmiş, hidrotermal reaksiyonlarla beraber pH optimizasyonları yapılarak organofosfonat moleküllerinin metal merkezi üzerine koordinasyonları düzenlenmiştir. Bütün bu çalışmalar günümüzde bilinen konvansiyonel metal organik moleküllerin sentezine alternatif oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Metal-Organik Frameworkler, Supramoleküler kimya, Organofosfonatlar, Michaelis-Arbuzov reaksiyonu.

ABSTRACT

During the course of this project, we have synthesized novel aromatic organophosphonate linker molecules, which include methane tetra-*p*-phenylphosphonic acid, 9,10-anthracenediphosphonic acid, 2,6-naphthalenediphosphonic acid, 1,4-naphthalenediphosphonic acid and 2,7-fluorenediphosphonic acid. Furthermore, these bridging ligands have been facilitated to form novel organic/inorganic hybrid frameworks with metal centers by design. The synthesized hybrid molecules were characterized by single crystal x-ray diffraction studies, NMR, FT-IR and TGA. Magnetic analysis was performed for selected molecules, which exhibited interesting room temperature magnetic ordering. These studies were also influential with respect to engineering metal centers with dipodal and tripodal organoimine ligands to optimize the phosphonate binding. pH modifications were performed during the hydrothermal reactions to optimize the charge balance and connectivities. All these studies suggest an out of the box approach for the conventional metal organic molecule synthesis.

Keywords: Metal-Organic Frameworks, Supramolecular chemistry, Organophosphonates, Michaelis-Arbuzov reaction.

1. GİRİŞ

1.1. Literatür Özeti

Organik/inorganik hibrit moleküller bileşenlerinin özelliklerini aynı platformda bir araya getirebilen yapılardır (STOCK, 2012; FALCARO, 2014; GAGNON, 2012; ZHOU, 2014). Bunun sonucunda, mikroelektronikten, kemik rejenerasyonuna ve katalizörlere uzanan oldukça geniş yelpazeli bir araştırma alanı sunmaktadır (FURUKAWA, 2014; ROCHA, 2009; DUTTA, 2012). Bütün bu üstün özelliklerine ve hali hazırda petrol ve katalizör endüstrilerinde yüz milyarlarca dolarlık kullanım bütçeleri olmasına rağmen, organik/inorganik bileşenleri dizayn ederek sentezlemenin herhangi bir metodu geliştirilememiştir. Bu bileşiklerin, dizaynı ile sentezlenmesinin gerçekleşmesi halinde ise kemik yenilenmesi, yeni nesil katalizörler, ayarlanabilir özellikli manyetik materyallerin sentezi mümkün olabilecektir (STEIN, 1996; CLEARFIELD, 1986; CLEARFIELD, 2000; BYRD, 1996; MAEDA, 2004; CHEETHAN, 1999; STERN, 1996; KONAR, 2007; YING, 2006; FA-NIAN SHI, 2015). Son zamanlarda özellikle Omar Yaghi tarafından başlatılan metal organik framework sentezi (TRANCHEMONTAGNE, 2009; ZHOU, 2012; TRANCHEMONTAGNE, 2008; YAGHI, 2003; OCKWIG, 2005; ZHANG, 2013; LI, 2014) karboksilat bazlı koordinasyon kimyasına oldukça başarılı sonuçlar ortaya koymuştur. Karboksil grubunun trigonal planar yapısının rijit ve düzlemsel oluşu ve kolay sentezlenebilmesi bu sistem içerisine bir çok “secondary building unit” keşfedilmesine yol açmıştır (DARLING, 2012) ve metal organik iskelet yapısının öngörülmesinde oldukça büyük adımlar atılmıştır. Ancak, karboksilat bazlı MOF yapıları yüksek sıcaklıklara ve atmosfer ortamında dayanıksız moleküllerdir (CLEARFIELD, 2012)). Dolayısıyla, yeni adhesif yapıların dizaynı ve sentezi gerekmektedir. Aromatik organofosfonatlar bu açıdan oldukça umut vadeden bileşiklerdir. Hem çok yüksek bozulma sıcaklığına sahip olup, su ve atmosferik koşullarda oldukça yüksek dayanıklılığa sahip bileşiklerdir (CLEARFIELD, 2012; HERMER, 2015; BIALEK, 2013; TADDEI, 2014; BURKHOLDER, 2003; SHIMIZU, 2009). Ancak, sentez zorluklarından dolayı ve başlangıç maddelerinin bağıl olarak daha pahalı olmasından dolayı

sentezi bugüne kadar ihmal edilmiş moleküllerdir. Bilinen en önemli örnekler, 1,3,5-benzene tri(phosphonic acid) (MEHRING, 2004; KONG, 2005; KONG, 2006; HIX, 2007; KONG, 2008; TAYLOR, 2010; PRAMANIK, 2013), 1,3,5-benzene tri(p-phenylphosphonic acid) (BECKMANN, 2008; VAIDHYANATHAN, 2009; OUELLETTE, 2009; MAH, 2013; TADDEI, 2014), 1,3,5-triazine tri(phosphonic acid) (MAXIM, 2010) ve 1,3,5-triazine tri(p-phenylphosphonic acid) (HERMER, 2015) üzerine geliştirilmişlerdir. Bu çalışmaların eksik kalması, çok önemli bir aile olan organofosfonatların metal komplekslerinin önceden öngörülebilir bir şekilde sentezinde önüne geçmektedir. Biz bu çalışma ile beraber, sci-finder ile yaptığımız çalışma sonucunda, daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş olan ve 212T060 no'lu TÜBİTAK projemize konu olan aromatik organofosfonatların sentezini gerçekleştirdik. Daha sonra bu organik ligandların metal kompleksleri üzerine çalıştık. Aromatik organofosfonatlarla alakalı bilinen moleküllerin sayısının çok az olduğu göz önünde bulundurulduğunda TÜBİTAK COST kapsamındaki bu projemizin sonuçları literature oldukça yön verici olmuştur.

Metal organofosfonik asitlerin en önemli özelliklerinden birisi oldukça ilginç yapısal zenginliğe sahip olmalarıdır. Bu yapısal zenginlik, metal organofosfonatlara 20. yy başlarında tarım, tıp konularında ve günümüzde metal kompleksleri ile beraber oldukça çeşitli uygulama alanları sunmuşlardır. Metal organofosfonatlar günümüzde katalizörler, depolama, interkalasyon, iyon değişimi ve kemik rejenerasyonu alanlarında (CLEARFIELD, 2015) oldukça yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Ancak, bu yapısal zenginlik henüz kontrol edilebilir olmadığı için bu sistem içerisinde öngörülebilir yapılar ve buna bağlı olarak fonksiyonallite dizayn etmek günümüz şartlarında oldukça zor görünmektedir. Halihazırda literatürde şu ana kadar eş yapısı korunarak gözenek yapısı genişletilmiş sadece üç tane yayın bulunmaktadır (TADDEI, 2013; GROVES, 2006; WHARMBY, 2011). Eş ağ yapısının korunmasını esas alan bu makalelerde ise çıplak fosfonat grupları kullanılmamış azot çevresine serpiştirilmiş $H_2O_3PCH_2-NR-CH_2PO_3H_2$ yapışkan grupları kullanılarak metal merkezinin yerinin

sabitleştirilmesi sağlanmıştır. Ancak, çıplak fosfonat grupları kullanılarak an itibari ile yüzde yüz öngörülebilir organik/inorganik hibrit yapıların sentezi an itibari ile imkansız yakın görünmektedir.

Metal organofosfonat kimyasındaki yapısal öngörülebilirlik ancak, metal koordinasyon küresinin mükemmel kontrolü, fosfonik asit köprü ligandının protonasyon modlarının kontrol edecek, metal organofosfonat kondensasyonlarının öngörebilecek, vb bir çok parametrenin kontrolünü gerçekleştirilecek metodolojilerin geliştirilmesi ile mümkün olabilecektir. Biz bu çalışmada bakır ile beraber organoimin ligandlarının metal çevresine gösterdikleri bağlanma isteklerini kullanarak, metal çevresini kontrol altına aldık; bakıra, iki, üç ve dört koldan organofosfonat ünitelerine bağlanmaları üzerine oldukça sistematik çalışmalar gerçekleştirdik. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmalar sonucunda, metal-organofosfonatlarda öngörülebilir yapı tayininin gerçekleştirilmesine yönelik oldukça güzel sonuçlar elde ettik.

2. GEREÇ ve YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Sigma-Aldrich, Merck ve Alfa-Aesar firmalarından temin edilmiş ve ek saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Michaelis-Arbuzov organik sentez reaksiyonları 25, 50 ve 100'er ml'lik reaksiyon balonlarında, cam bullu geri soğutucu altında reflux edilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon balonları kum banyosu içerisinde yerleştirilerek IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ısıtılmıştır. Bu reaksiyonlar sırasında sistemden Argon gazı geçirilmiştir. Kullanılan Argon gazı Linde Gaz'dan temin edilen saf Argon gazıdır. Arbuzov organik ligand sentez reaksiyonlarında, hem reaktif hem çözücü olarak kullanılan triizopropil fosfit ve katalizör olarak kullanılan Palladyum trifenil fosfin ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) bileşikler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Organik sentez reaksiyonlarında kullanılan bromlu ligandların bir kısmı laboratuarda sentezlenmiş bir kısmı ise Alfa-Aesar firmasından temin edilmiştir. Laboratuarda gerçekleştirilen bromlu ligand sentezlerinde kullanılan brom, Merck firmasından temin edilmiştir. Organik sentez reaksiyonlarının takibi için yapılan İnce Tabaka Kromatografisi, Merck İTK kağıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Soğutularak sonlandırılan organik sentezlerin sonunda saflaştırma işlemleri için kullanılan çözücüler Merck firmasından temin edilmiştir. Organik sentez ile elde edilen fosfonat esterlerinin yapısının tayini için FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) yöntemi ve H-NMR (Proton-Nükleer Manyetik Rezonans) yöntemi kullanılmıştır. Fosfonat esterlerinin fosfonik asite çevrilmesinde, % 37'lik Merck marka HCl (Hidroklorik asit) kullanılmıştır. Reaksiyonun ısıtılması için IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmış ve reaksiyon bullu geri soğutucu ile reflux ettirilerek sürdürülmüştür. Fosfonik asitlerin yıkanması için Merck marka Metanol kullanılmış ve Metanolun uzaklaştırılması işlemi Heidolph marka rotary evaporatör ile gerçekleştirilmiştir. İnorganik sentezlerle organik-inorganik hibrit moleküllerin sentezi için Parr Instrument Company'den temin edilen 23 ml'lik asit digestion kapları kullanılmıştır. Isıtma işlemleri için Binder marka

fırınlar kullanılmıştır. İnorganik sentezlerde kullanılan metal tuzları; Bakırsülfat penta hidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Bakır klorür (CuCl_2), Bakır iyodür (CuI), Bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Bakır nitrat penta hidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Kobalt bromür (CoBr_2), Kobalt sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Amonyum vanadat (NH_4VO_3), Sodyum ortovanadat (Na_3VO_4), Vanadyum oksit (V_2O_5), Demir (III) sülfat hidrat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Çinko bromür (ZnBr_2), Çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{ace})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Çinko nitrat hegzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzlarının hepsi Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. İnorganik sentezlerde çözücü olarak ultra saf su kullanılmıştır. Reaksiyonların pH'si Sigma-Aldrich firmasından temin edilen Hidroflorik asit (HF) ile ayarlanmıştır. Çözeltilerin pH'si reaksiyondan önce ve reaksiyondan sonra pH indikatör kağıdı ile kontrol edilmiştir. İnorganik sentezlerde ikincil organik ligand olarak kullanılan; 2,2'-Bipiridin; 4,4'-Bipiridin; 2,2':6,2'-Terpiridin; 1,10'-Fenantrolin; Porfin; Bisterpiridin; 4,7'-Fenantrolin maddeleri Alfa-Aesar firmasından temin edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen organik-inorganik hibrit maddeler asit digestion kaplarından su ile ve aseton ile yıkanıp vakum ile krozeden süzülerek kurutulmuş ve cam petri kaplarına alınmıştır. Bu maddeler mikroskop altında seçilip cam viallere alınmış ve ilk karakterizyonları tek kristal X-ışını kırınımı cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tek kristal X-ışını kırınımı analizlerinin bir kısmı Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker marka cihaz ile, bir kısmı İsviçre Zürih ETH'da bulunan Bruker marka cihaz ile, bir kısmı ise Almanya-Bremen'de bulunan Bruker marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Organik-inorganik hibrit moleküllerin manyetik analizleri İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Fizik Bölümü'nde yer alan SQUID marka Magnetometre ile gerçekleştirilmiştir. Daha detaylı bilgilere tartışma bölümünden ulaşılabilir. BET yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Termal Gravimetrik (DT-TGA) analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'ndaki uzmanlar tarafından gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR ve SONUÇ

3.1. Metal-organofosfonatların 2,6-naftalendifosfonik asit kullanılarak moleküler yapılardan üç boyutlu yapılara sentezi

Bu çalışma ile beraber sentezi yeni gerçekleştirilmiş olan 2,6-naftalendifosfonik asit (2,6-NDPA-H₄) ile beraber sentezlenmiş, bir, iki ve üç boyutlu $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}(\text{2,6-NDPA-H}_3)]$, $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}(\text{2,6-NDPA-H}_3)(\text{2,6-NDPA-H}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}\text{VO}_2(\text{2,6-NDPA-H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}\text{VO}_2(\text{2,6-NDPA-H})]$ ve $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{NDPA})_{0.5}]$ metal-organofosfonat bileşiklerinin sentezini, bakır çevresinin terpiridin ligandı kullanarak kontrol altına alınması ile gerçekleştirdik. Sıcaklığın artması ile beraber organofosfonatlarda bağ açılarının esnemesi ile beraber binary interpenetre bileşiklerin de sentezi ile alakalı sonuçlar elde ettik.

Metal-organofosfonat kimyası ile alakalı büyüleyici özelliklerden bir tanesi, bu sistem içerisinde gözlemlenen oldukça zengin ve kayda değer yapısal çeşitliliktir. Bu yapısal çeşitlilik yanında getirdiği fonksiyonel grupların da zenginliği ile beraber metal-organofosfonat moleküllere oldukça geniş yelpazeye yayılmış kullanım alanları sunmaktadır. (CLEARFIELD, 2012; DEMADIS, 2012) Örnek olarak vermek gerekirse bu bileşikler, katalizör, kontrast görüntüleme, iyon değişimi, kemik oluşumu gibi alanlarda ticari olarak da kullanılmaktadırlar. (CLEARFIELD 2015) Her ne kadar yapısal zenginlik ve ona bağlı kullanım alanları heyecan verici olsa da, öngörülebilir fonksiyonları geliştirebilmek için yapısal çeşitlilik kontrol altına alınabilmedir. Bu konuda metal-organofosfonatlar oldukça ihmal edilmiş bileşiklerdir. Şu ana kadar sadece üç adet yayın, metal organofosfonatlar kullanılarak eş ağ yapısına sahip iskelet yapılarının geliştirilmesini raporlamıştır. Bu üç yayında da $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{-NR-CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ bağlayıcı grubu kullanılarak, merkezdeki metal iyonunu pozisyonunun kayması azot atomu tarafından engellenmiştir. (TADDEI, 2013; GROVES, 2006; WHARMBY, 2011) Koordinasyon kimyası olarak oldukça zekice geliştirilmiş olan bu dizayna rağmen, ve de bu çalışmaların organofosfonatların daha dayanıklı poröz yapılar ve katalizörler için platformlar oluşturduğu görülmesine rağmen, çıplak fosfonat gruplarının metal merkezlerine bağlanarak

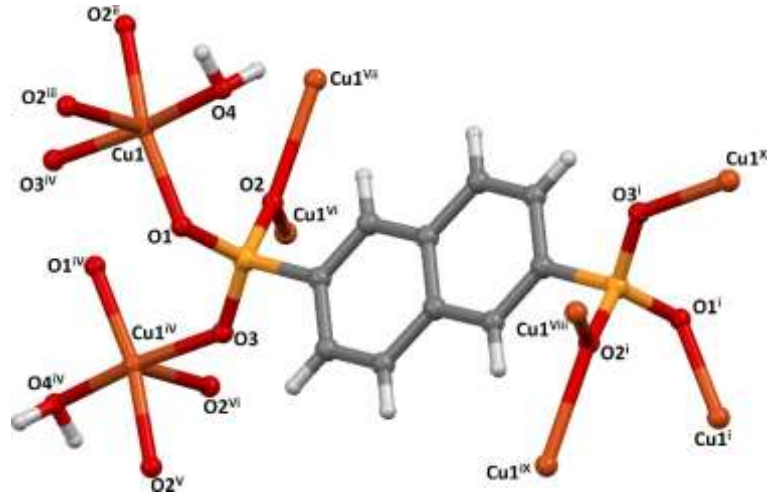
gerçekleştirilmiş herhangi bir eş ağ yapısı literatürde yer almamaktadır. Bu adımı gerçekleştirmek için en önemli adımlardan bir tanesi ise hali hazırda bilinen aromatik organofosfonat kütüphanesinin geliştirilmesidir ve yeni geliştirilen aromatik organofosfonatların değişik metal merkezlerinde koordinasyon davranışlarının incelenmesidir. Çok yakın zamanlarda, tarafımızca tetratopik tetrahedral aromatic organofosfonatlar yayınlanmıştır (SCHÜTRUMPF, 2015), bizim yayınlarımıza ek olarak 1,5- and 1,4-naphtalenediphosphonic acid ve tarafımızca 2,7-fluorenediphosphonic asitler de yayınlamışlardır (BIALEK, 2013; BULUT, 2015). Ancak, çok ilginç bir şekilde naftalen merkezine sahip 2,6- naftalendifosfonik asit daha önce yayınlanmamıştır.

Metal-organofosfonat materyaller üzerine yaptığımız detaylı çalışmalar sonucunda, daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş olan 2,6-naftalendifosfonik asit molekülünün sentezini gerçekleştirmiş bulunmaktayız. Bu köprü moleküllerin metal merkezine gerçekleştirdiği koordinasyonu da beraberinde çalıştık. Bu bağlamda öncelikle 2,6-NDPA molekülünün çıplak Cu(II) merkezine olan koordinasyonunu gözlemledik daha sonra 2,2':6',2''-terpiridin ligandının bakır merkezinin koordinasyon çevresini kontrol etmek ve yapısal zenginliği dizginlemek amacı ile kullandık. Bu bağlantı kare piramit (square pyramidal) $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ yapısal ünitesini oluşturarak, bakır koordinasyon çevresine sadece iki tane fosfonat koordinasyon imkanı sunmaktadır. Bu da daha kontrol edilebilir yapıların oluşmasını beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla bu çalışma bize çıplak bakır Cu(II) merkezi ile beraber, square pyramidal $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ yapı taşı arasındaki oluşan mekanistik farklılıkları ve davranışları göstermesi açısından önemlidir. $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ tarafından oldukça dizginleniş metal-organofosfonat moleküllerine V-P-O subünitesinin eklenmesi ile beraber ise yapısal rahatlama ve daha üst boyutlara sahip çerçeve yapıların sentezlenmesi mümkün olacaktır. Not etmek gerekir ki, V-P-O subünitesine sahip moleküller oldukça ilginç kimyaya sahip olmakla beraber bütandan, maleik anhydrite seçişi hava oksidasyonunu gerçekleştiren katalizörler de bu aileye aittirler. Vanadyum birden fazla oksidasyon sayısına ve buna bağlı olarak zengin koordinasyon

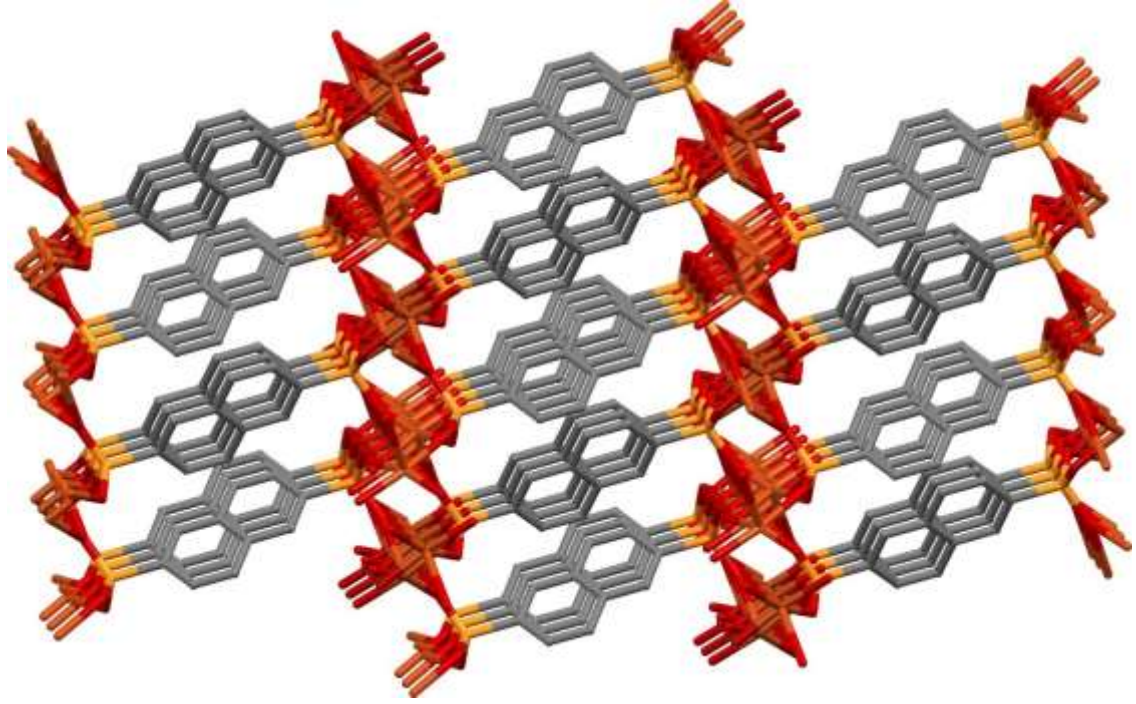
çevresine sahiptir (CENTI, 1988, 1993). Dolayısıyla, vanadyum oksidasyonu ve fosfonat protonasyonunun reaksiyon koşulları ile kontrol edilmesi bu çalışma ile beraber daha iyi anlaşılacaktır. Bu strateji sonucunda, üç boyutlu $[\{Cu(H_2O)\}(NDPA)_{0.5}]$ (1) sentezlenmiştir. $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ subünitesinin eklenmesi fosfonat koordinasyonunu limitlediği için anyonik moleküler $[Cu(terpy)(2,6-NDPA-H_3)(2,6-NDPA-H_2)]^-$ ve katyonik bir boyutlu $[Cu(terpy)(2,6-NDPA-H_3)]^+$ zincir yapısını aynı kristal $[\{Cu(terpy)\}(2,6-NDPA-H_3)][\{Cu(terpy)\}(2,6-NDPA-H_3)(2,6-NDPA-H_2)] \cdot 3H_2O$ (2) içerisinde paketlenmesini sağlamıştır. Bu molekül, hem moleküler başlangıç maddesini hem de polimerik bir boyutlu yapının aynı kristal içerisinde paketlenmesi ile beraber polimerizasyon mekanizması ile alakalı da çok kapsamlı bilgiler sunmaktadır. Son olarak VO_2^+ subünitesi içerisinde gözlemlenen bir boyutlu polimerin, 2,6-NDPA molekülünün deproton olan fosfonat koluna yapışarak, bu polimeri iki boyutlu yapıya taşımıştır. Bunun sonucunda, iki boyutlu interpenetre $[\{Cu(terpy)\}VO_2(2,6-NDPA-H)]$ (3) ve $[\{Cu(terpy)\}VO_2(2,6-NDPA-H)] \cdot H_2O$ (4) sentezlenmiştir. Sıcaklığın artması bağ açıları ve uzunluklarını da gevşetmiş ve interpenetrasyonun gerçekleşmesini sağlamıştır.

Şekil 1'den de görüleceği üzere **1** hidrotermal olarak $180^\circ C$ 'de sentezlenmiştir ve üç boyutlu pillared-layered yapı formundadır. Distorted square pyramidal $\{Cu(H_2O)\}^{2+}$ tam olarak deproton olmuş 2,6-NDPA ünitesini serbest olan 4 koordinasyon kolu vasıtası ile bağlanmıştır. Beşinci koordinasyon kolu ise bir adet su molekülüne bağlıdır. Bakır, köşegen ve bağ uzunlukları değişken $\{Cu_2O_2\}$ rhombus oluşturmaktadır. Bu rhombus yapısı $\{Cu_2RPO_3\}_2$ halkaları ile birleşerek iki boyutlu tabakayı oluşturmaktadırlar. (τ_5) değeri Cu1 için 0.08'dir ve geometride önemli bir distorsiyon göstermemektedir. Şekil 1'den de görüleceği üzere 2,6-NDPA ligandı $\mu_8-\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:$ koordinasyon modundadır ve Cu(II) iyonlarına bağlanarak iki boyutlu tabakayı üç boyuta taşımaktadır Şekil 2. Organoimin ligandlar bakır'a özgü yüksek bağlanma isteğine sahiptirler. Bakır bağlanmaları sonucunda bakır koordinasyon çevresini kısıtladıklarından hipotetik olarak daha öngörülebilir bileşiklerin sentezlenmesi bu metodla mümkündür. Dolayısıyla, terpy ünitesinin sisteme dahil edilmesi ile beraber $[\{Cu(terpy)\}(2,6-$

NDPA-H₃)] [Cu(terpy)](2,6-NDPA-H₃)(2,6-NDPA-H₂)]·3H₂O kristal yapısı elde edilmiştir (Şekil 3a) bu yapının en ilginç özelliği ise hem moleküler başlangıç maddesi hem de bu maddenin deproton olmuştur uçlarının bakır bağlanması ile oluşan bir boyutlu polimerik yapının sentezlenmesidir (Şekil 3b). Sentezlemiş olan bir boyutlu polimerik zincir daha önce bu konseptte uygun sentezlemiş bir boyutlu zincir yapıları ile benzer zigzag örneklemesini göstermektedir.

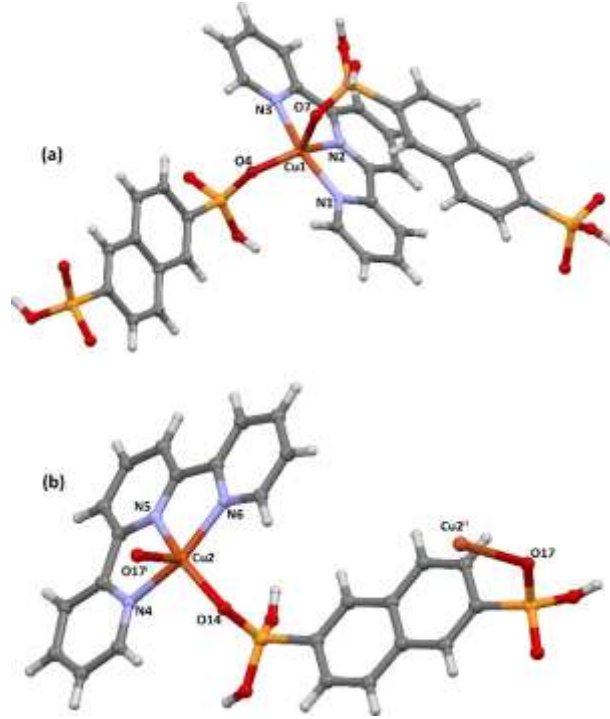


Şekil 1. Cu(II) koordinasyonu 1. Hidrojen atomları küçük kürecikler ve atanmış boyutlardadır. Eşdeğer atomları oluşturmada kullanılan simetri transformasyonları: (i) 2-x, -y, 2-z; (ii) 1-x, -1/2+y, 3/2-z; (iii) x, -1/2-y, -1/2+z; (iv) 1-x, -y, 1-z; (v) x, 1/2-y, -1/2+z; (vi) 1-x, 1/2+y, 3/2-z; (vii) x, -1/2-y, 1/2+z; (viii) 1+x, -1/2-y, 1/2+z; (ix) 2-x, 1/2+y, 3/2-z; (x) 1+x, y, 1+z.

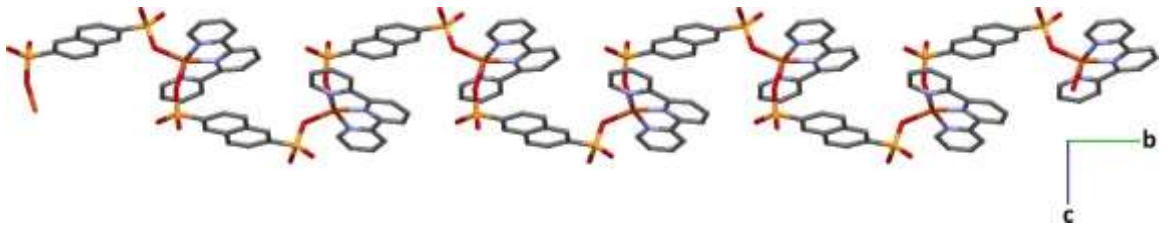


Şekil 2. 1. Molekülün üç boyutlu yapısı

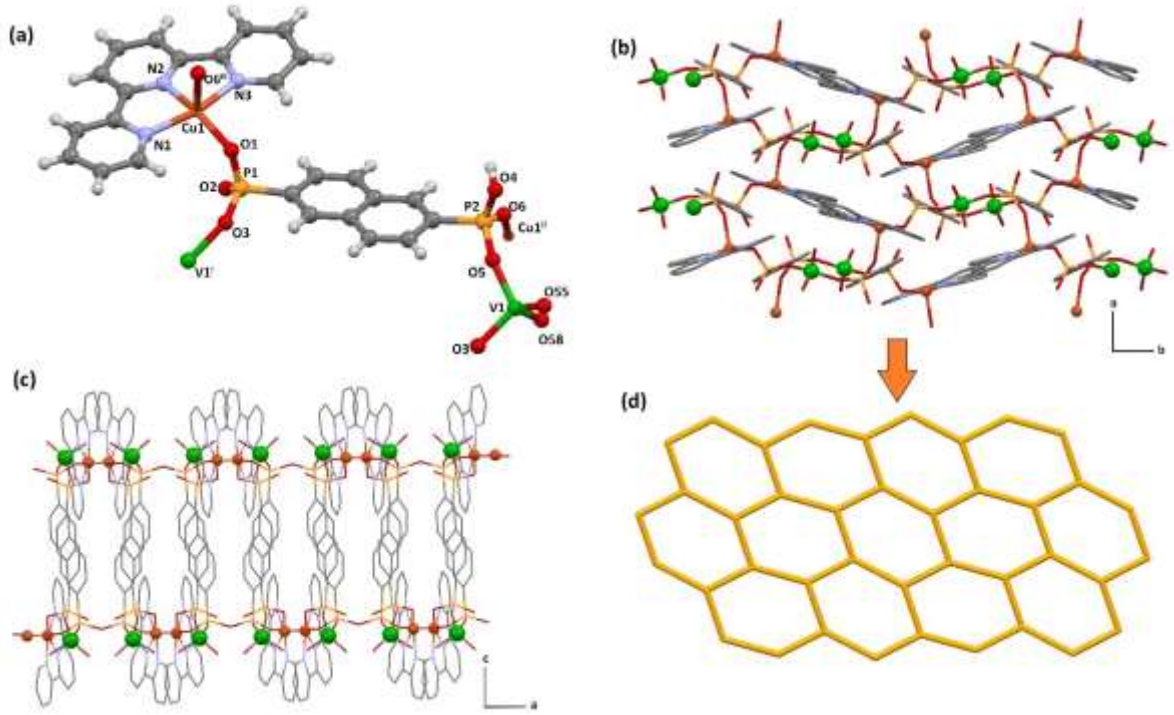
Şekil 5a ve 6a'da görüleceği üzere 3. ve 4. bileşikler de hidrotermal reaksiyon koşullarında 120 ve 200°C'de sentezlenmişlerdir. Interpenetre olmayan izomer düşük sıcaklıklarda oluşurken yüksek sıcaklıklarda sadece interpenetre izomer oluşumu gözlenmektedir. Interpenetre izomerin veriminde reaksiyon sıcaklığının artması ile artış gözlemlenmektedir. Her iki izomerde Şekil 5c ve 6c'de görüleceği üzere dalga örnekleme göstermektedir. Bunu oluşturan sebep ise zigzag yapıya sahip 2'nin deproton olmuş 2-NDPA-H sitelerine VO_2^+ subünitesinin bağlanarak 2'nin zigzag zincir yapısının hiç bozulmadan iki boyutlu yapıya taşınmasıdır. Bağ açıları ve bağ uzunlukları Tablo S4 ve S5'te verilmiştir. Daha önce gözlemlenen Cu-V-P-O moleküllerinin karakteristik özellikleri Tablo S6'da özetlenmiştir.



Şekil 3. Molekül 2'deki **(a)** anyonik **(b)** katyonik kompleksler. Simetri transformasyonları: (i) $1-x, 1/2+y, 2-z$; (ii) $1-x, -1/2+y, 2-z$.

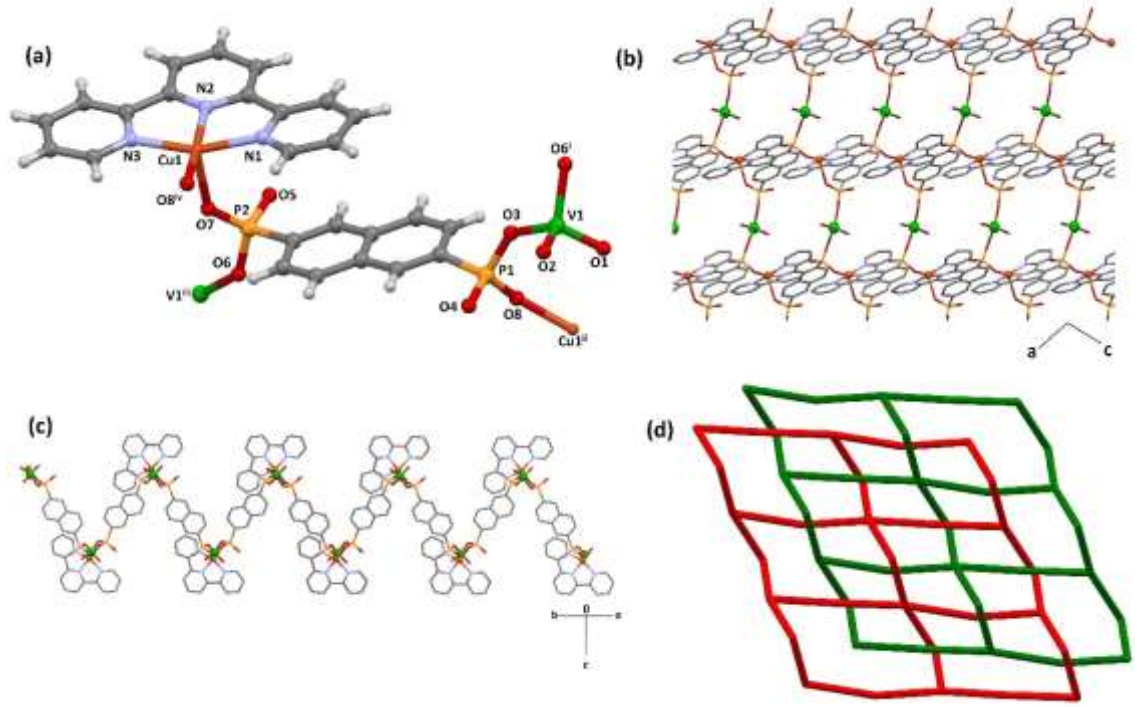


Şekil 4. Molekül 2'nin bir boyutlu yapısının bc düzlemindeki perspektif görünüşü.



Şekil 5. (a) Cu(II) ve V(V) atomlarının koordinasyon çevresi (Molekül 3 için). Simetri kodları **3 için**: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$. (b) 2 boyutlu (2D) yapı (**3 için**) ab düzleminde. (c) Dalgasal yapının görünümü (d) Topolojik analiz **3 için**.

3 ve 4 numaralı izomerlerin yapısını daha iyi anlamak için topolojik analiz gerçekleştirilmiştir. Topolojik analiz noktasından bakıldığında kompleks 3 üç-bağlı hcb Shubnikov hegzagonal tabaka 6^3 topoloji örnekleme vermektedir. Diğer yandan, 4 no'lu kompleks paralel 2-katlı 2D'ye 2D interpenetre göstermektedir. Bu çalışmalar 2,6-NDPA ligandının 4 bağlantı nodu ve bakır ile vanadium atomlarının 2 bağlantı nodları olduğu göz önüne alınmıştır.



Şekil 6. (a) Cu(II) ve V(V) atomlarının koordinasyon çevresi (Kompleks **4** için). Simetri kodları **4** için: (i) $x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $x-3/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$. (b) iki boyutlu tabakanın perspektif görünüşü **4** için (c) **4**'ün dalga örnekleme (d) Dalga örneklemlili tabakaların 2D → 2D interpenetrasyonu.

Sonuç olarak, 2,6-naftalendifosfonik asit ve bunun çevresinde gerçekleşen hibrit iskelet yapıları sentezlenmiştir. Bu çalışma ile beraber bakır koordinasyon çevresini terpy ünitesi ile optimize ederek fosfonat bağlantı modlarını kontrol ederek yapısal zenginliğin önüne geçecek mekanizmaları oluşturduk. Yaptığımız sentezlerdeki varyasyonlar moleküler başlangıç maddesini ve oluşan polimerik zigzag yapıyı aynı kristal paketlenmesi içerisinde sabitleyerek hidrotermal reaksiyonlarda mekanizma hakkında da oldukça ilginç ipuçları vermiştir. Bu çalışma ile beraber ilk defa oldukça yüksek koordinasyon zenginliğine sahip vanadyum ve bakır merkezlerinin iki nod'tan fosfonat gruplarına bağlanmaları zorlanmış, dolayısıyla, moleküler yapıdan, onun bir boyutlu zigzag polimerine ve zigzag polimerin deprotonate fosfonat sitelerin iki koldan bağlanan vanadyum atomu ile iki boyutlu dalga boylu tabaka oluşturması zorlanmıştır. Nobel ödüllü kimyacı Roald Hoffman 1994 yılı Scientific American dergisindeki

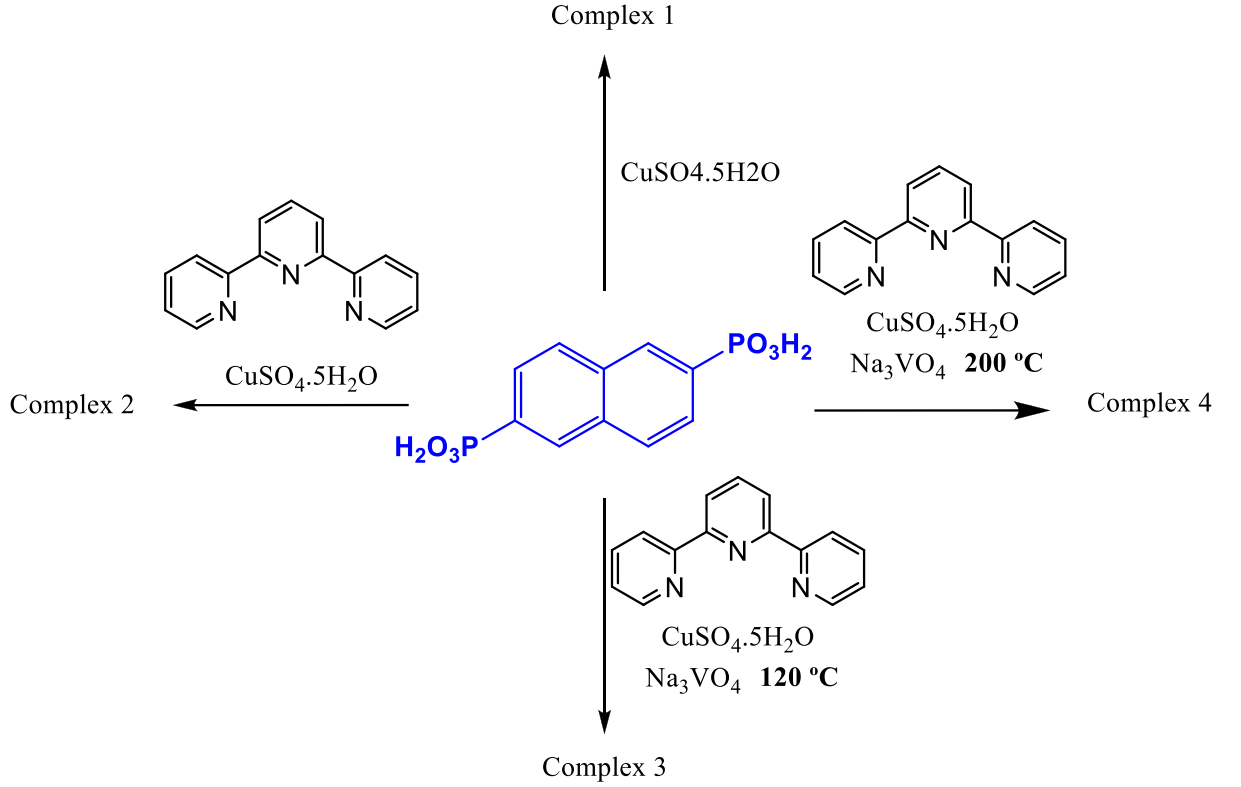
makalesinde öngördüğü iki ve üç boyutlu polimerlerin oluşturduğu sentetik belirsizliğin önüne bu metodoloji ile geçileceği görülmektedir. Ancak bu çalışmalar, iki ve üç boyuttaki yapıların öngörülebilir sentezi ile alakalı ilk sistematik çalışmalar olduğu için daha sonuca dayalı cevap oluşturmak ve mekanizmayı oturtmak için daha yoğun çalışmalar gerekmektedir.

3.1.1. Sentez

3.1.1.1. Kimyasallar ve genel prosedürler

Bütün kimyasallar Aldrich, Merck ve Alfa-Aesar'dan alınmıştır ve herhangi bir temizleme işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Kompleks oluşumu sentezleri 23 ml polytetrafluoroethylene kaplı paslanmaz çelik kaplarda otojen basınç altında gerçekleştirilmiştir.

Şema 1. Bakır-organofosfonatların sentezi



3.1.1.2. 2,6-naphtalenediphosphonic acid (2,6-NDPA) sentezi

Napthalene-2,6-dylbis(phosphonic diisopropyl ester)'i $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ katalizörlü Michaelis-Arbuzov reaksiyonu ile beraber konvansiyonel ısıtma sonucunda elde edilmiştir. 2,6-dibromonaftalen (1.0 g, 3.5 mmol), triisopropilfosfit (13.5 mL, 55 mmol) ve $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (38 mg, 0.016 mmol) 50 mL'lik cam balona eklenilip 200 °C'ye azot atmosferinde ısıtılmıştır (14 mL/min). Bir saat sonra reflux başlatılıp sıcaklık 200 derecede 4 saat boyunca sabit tutulmuştur. Sıcaklık sabitken, 4.0 mL, 16.2 mmol triisopropylphosphite ve 38 mg, 0.016 mmol katalizör reaksiyon kabına eklenilmiştir. Bu ikinci eklemenden sonra, sıcaklık 220 dereceye yükseltilip bu sıcaklıkta 20 saat bekletilmiştir. Buzdolabında hızlı soğutma sonucunda, beyaz kristaller çöktürülüp 1.44 g, %91 verimle ayrıştırılmıştır. Spektrel veri: ^1H NMR (500 28 MHz,

CDCl₃) δ 8,47 (d, J 15,3 Hz, 5 H =), 8.00 (dd, J = 8.4, 3,9 Hz, 5 H), 7.89-7,80 (m, 5 H), 7,27 (s, 2H), 4,99-4,62 (m, 12H), 1.76 (s, 6H).

1.15 g 2,6-dylbis (phosphonic diisopropyl ester) (2.5 mmol) ve 20 mL HCL (% 37) 50 ml cam balona eklendi ve 2,6-dylbis(phosphonic acid) sentezlemek için kum banyo üzerinde 80 ° C'ye ısıtıldı. 8 h sonra beyaz bir karışım elde edildi ve bu karışım metanol ile muamele edilerek fazla hidroklorik asit uzaklaştırıldı. Bu metanol-ham ürün karışımı yüksek vakum altında buharlaşmış ve katı nihai ürün bir beyaz katı (verim; 0.720 g, % 99) elde edildi. Spektral veri: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7,49 (s, 4H), 7.31 (d, J 19,1 Hz, 2 H =), (s, 6H) 7.25, 1.43 (s, 5H).

Tablo S6. Cu/organophosphonate bileşiklerin yapısal karakteristikleri.

Compound	Overall dimensionality	Vanadium oxidation state(s)	Vanadium building blocks	Vanadophosphonate substructure	References
$[\{\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]$	2-D	V(IV)	Isolated square pyramids	$\{\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)\}_n^{2n-}$ layer	(FINN, 2000)
$[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]$	2-D	V(IV)	Isolated square pyramids	$\{\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\}_n^{2n-}$ layer	(FINN, 2000)
$[\{\text{Cu}(\text{bpy})\}\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]$	2-D	V(IV)	Isolated square pyramids	$\{\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\}_n^{2n-}$ layer	(FINN, 2000)
$[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}_3\text{O}_5)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	3-D	V(V)/V(IV)	Isolated V(IV) octahedra; isolated V(V)	$\{(\text{V}_3\text{O}_5)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n^{4n-}$ framework	(FINN, 2001)
$[\{\text{Cu}(\text{phen})\}\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$	2-D	V(IV)	Isolated square pyramid	$\{\text{VO}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_n^{2n-}$ chain	(FINN, 2001)
$[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]$	2-D	V(V)	Binuclear unit of corner-sharing tetrahedra	$\{(\text{V}_2\text{O}_5)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)\}_n^{4n-}$ chain	(FINN, 2001)

[{Cu(phen)}₂(V₃O₅)(O₃PCH₂CH₂CH₂PO₃)₂(H₂O)]	2-D	V(v)/V(iv)	Trinuclear unit of corner-sharing octahedra	{(V ₃ O ₅)(O ₃ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃) _n } ⁴ⁿ⁻ layer	(FINN, 2001)
[{Cu(terpy)}(V₂O₄)(O₃PPh)(HO₃PPh)₂]	1-D	V(v)	Binuclear unit of corner-sharing square pyramids	{(V ₂ O ₄)(O ₃ PPh)(HO ₃ PPh) ₂ } _n ²ⁿ⁻ chain	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(terpy)}VO(O₃PCH₂PO₃)]	1-D	V(iv)	Isolated square pyramids	{VO(O ₃ PCH ₂ PO ₃) _n } ²ⁿ⁻ chain	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(terpy)}₂(V₄O₁₀)(O₃PCH₂CH₂PO₃)]	1-D	V(v)	Tetranuclear unit of three tetrahedra and one square pyramid sharing corners	{(V ₄ O ₁₀)(O ₃ PCH ₂ CH ₂ PO ₃) _n } ⁴ⁿ⁻ chain	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(terpy)}(V₂O₄){O₃P(CH₂)₃PO₃}]	1-D	V(v)	Isolated tetrahedra and square pyramids	{(V ₂ O ₄){O ₃ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃ } _n } ²ⁿ⁻ chain	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(terpy)}(V₂O₄)(O₃PCH₂CH₂CH₂PO₃)]	3-D	V(v)	Isolated tetrahedra	{(V ₂ O ₄)(O ₃ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃) _n } ²ⁿ⁻ layer	(YUCESAN, 2005)

[{Cu(terpy)(H₂O)}(V₃O₆)(O₃PCH₂CH₂CH₂CH₂PO₃)₂]	2-D	V(v)/V(iv)	Isolated V(iv) square pyramid; binuclear unit of corner-sharing V(v) tetrahedra	{(V ₃ O ₆)(O ₃ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ PO ₃) _n } ²ⁿ⁻ chain	(YUCESAN, 2005)
[Et₂NH₂][Me₂NH₂][V₄O₄(OH)₂(O₃PC₆H₅)₄]	2-D	V(iv)	Binuclear units of corner sharing square pyramids	{V ₄ O ₄ (OH) ₂ (O ₃ PC ₆ H ₅) ₄ } _n ²ⁿ⁻ layer	(KHAN, 1994)
[EtNH₃]₂[V₃O₃(H₂O)(O₃PC₆H₅)₄]	2-D	V(iv)	Trinuclear units of cornersharing octahedra	{V ₃ O ₃ (H ₂ O)(O ₃ PC ₆ H ₅) ₄ } _n ²ⁿ⁻ layer	(KHAN, 1994;2)
[{Cu₂(bpytrz)(H₂O)}VO(O₃PC₆H₅)₂(HO₃PC₆H₅)₅]	2-D	V(iv)	Isolated square pyramids	{V ₂ O ₂ (O ₃ PR) ₄ (HO ₃ PR) ₂ } ³⁻ clusters	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(4,4'-bpy)}_{0.5}VO₂(O₃PC₆H₅)]	3-D	V(v)	Isolated tetrahedra	{VO ₂ (O ₃ PR)} _n ⁿ⁻ chains	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(4,4'-bpy)}VO₂(HO₃PC₆H₄PO₃)]	3-D	V(v)	Isolated trigonal bipyramids	{VO ₂ (O ₃ PR)(HO ₃ PR)} _n ²ⁿ⁻ chains	(YUCESAN, 2005)
[{Cu(terpy)}VO₂(2,6-NDPA-H)] and [Cu(terpy)}VO₂(2,6-NDPA-H)]·H₂O	2-D	V(V)	Isolated tetrahedra	{VO ₂ (2,6-NDPA-H)} ²⁻ clusters	Bu çalışma

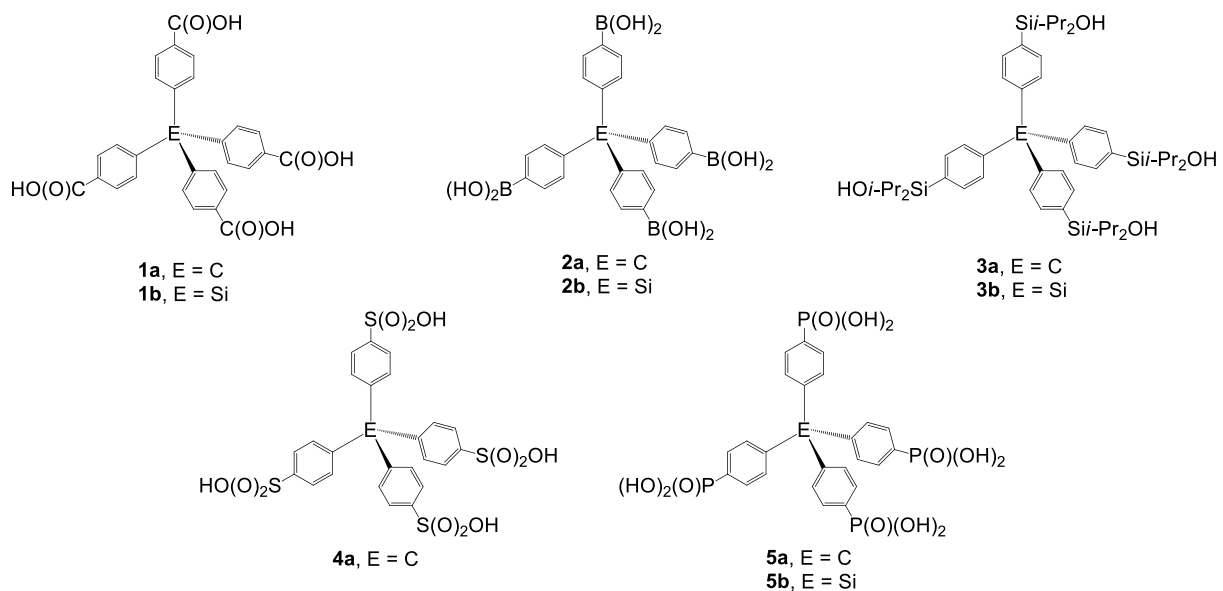
3.2. Tetrahedral Tetrafosfonik Asitler, Supramoleküler Kimya’da Yeni Yapı Taşları

MOF ve de COF (metal organik frameworks ve kovalent organik frameworks) olarak da bilinen poröz materyallerin sentezi organik linker moleküllerin ve bağlayıcı fonksiyonel grupların titiz seçimi ile gerçekleşmektedir (DESIRAJU, 1989; VÖGTLE, 1991; LEHN, 1995, 1996; Yaghi 2003). Organik bağlayıcı moleküller nihayi yapının şeklinde en belirleyici etkenlerin en başında gelmektedir. Bu kapsamda özellikle trigonal planar aromatik karboksilatlar yapısal sabitlik ve kontrol edilebilir dizayn elementleri sunduklarından eş ağ yapıları ve ikincil yapı taşları oldukça güzel bir şekilde ortaya çıkarılmıştır (FURUKAWA, 2010, 2013; GUILLERM, 2014; YAGHI, 2003). Trigonal planar karboksilatlar dışında kalan, karboksil bağlanma noktasına sahip diğer köprü ligandların hemen hemen tamamına yakını sentezlenmiş olup alternatif fonksiyonel gruplara yönelik arayışlar başlamıştır. (CLEARFIELD 2011, 2015) Bu alternatif fonksiyonel gruplar içerisinde aromatik organofosfonik asitler en öne çıkanlarından birisidir. Karşılaşılan sentez zorlukları nedeniyle günümüze kadar sentezleri oldukça ihmal edilmiştir. Aromatik organofosfonik asitler ile günümüzün MOF yapılarının genişlemesi, hem yapısal zenginlik ve buna bağlı olarak emilme, katalizör, iyon değişikliği, manyetik özellikler gibi değişik fonksiyonlar da eklenecek ve de daha dayanıklı MOF yapılarının sentezlenmesini sağlayacaktır. Literatüre bakıldığında şu ana kadar gerçekleştirilmiş metal-organofosfonat yapılarının çoğunlukla alifatik organofosfonik asitler kullanılarak gerçekleştirildiği görülecektir (CLEARFIELD 2011, ZUBIETA 2005). Şu ana kadar sentezlenmiş aromatik organofosfonik asitlerin en iyi bilinen örnekleri 1,3,5-benzene tri(phosphonic acid), 1,3,5-benzene tri(*p*-phenylphosphonic acid), 1,3,5-triazine tri(phosphonic acid) ve 1,3,5-triazine tri(*p*-phenylphosphonic acid) (BECKMANN 2009; TADDEI 2013, OUELETTE, 2009) olarak görülmektedir. Fosfonatlar tetrahedral RPO_3^{2-} bağlantı noktalarına sahiplerdir. Bu bağlantı noktası üç tane oksijen atomu ile çok zengin kombinasyonlarda metal merkezlerine bağlanabilirler. Dolayısıyla sistematik bir şekilde çalışılmaları halinde,

karboksilatlarla karşılaştırıldıklarında değişik metal merkezleri ile oldukça zengin bir secondary building unit (SBU) kütüphanesi oluşturmaları kaçınılmazdır. Maalesef günümüzde aromatik organofosfonik asit kütüphanesi oldukça zayıftır.

Tetrafosfonik asitler diğer bir açıdan bakıldığında, katlanabilir ve hipotetik olarak kontrol edilebilir negatif yük değerlerine sahiptirler. 0 ve -8 arasında değişkenlik gösteren bu yük değişimlerinin kontrol edilmesinde en önemli parametrelerden bir tanesi reaksiyon pH değerleri ile karşılıklı oynanarak yeni metodolojiler geliştirilmesine dayanmaktadır. Bu çok değişkenlik gösteren yük dengesi, çok ilginç + - ilişkilerine yol açacaktır (DEMADIS, 2012). Bunun sonucunda ise oldukça ilginç koordinasyon kimyası oluşacaktır, manyetik ve katalitik özellikler ortaya çıkacaktır (MEADA, 2004; DU, 2006; KAHN, 1993; CLEARFIELD, 2012). Bütün bu yük dengeleme çabaları, ileride çok ilginç yeni kimyasal metodları da yanında getirmesi beklenmektedir. Günümüzde, aromatik tetrahedral ligandlar kullanılarak sentezlenen MOF yapıları en gözenekli olanlar arasındadır (ZHANG, 2013; LI, 2014; DINCA, 2008; REN, 2010). Bunun en önemli sebeplerinden bir tanesi tetrahedral ligandların üç boyuta 109 derecelik açıyla uzanan bir merkeze sahip olmasıdır. Dolayısıyla, tetrahedral yapı içerisinde 4 adet yarı açık piramitsel kubbe bulunmaktadır. Bu kubbelerin metal merkezlerine koordine olarak üç boyutlu iskeletyapılar oluşturdıklarında hipotetik olarak poröz bölgeler oluşturmaları beklenmektedir (Şema 2.)

Şema 2. C ve Si bazlı tetrahedral yapı taşları.

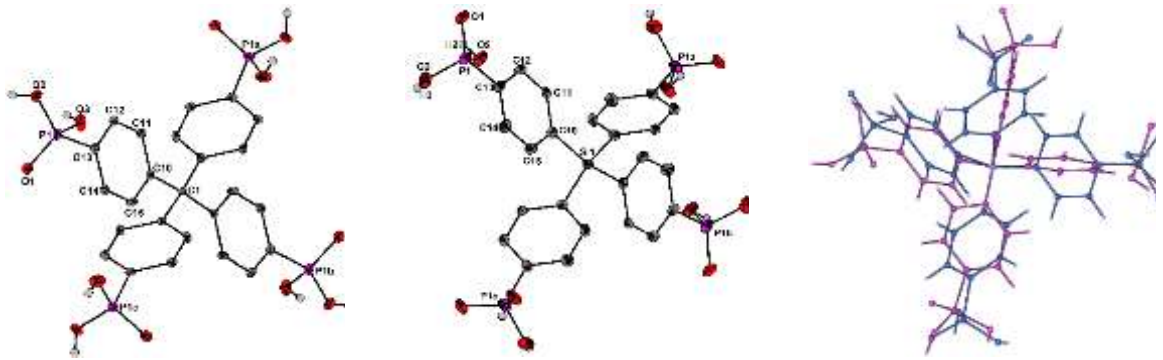
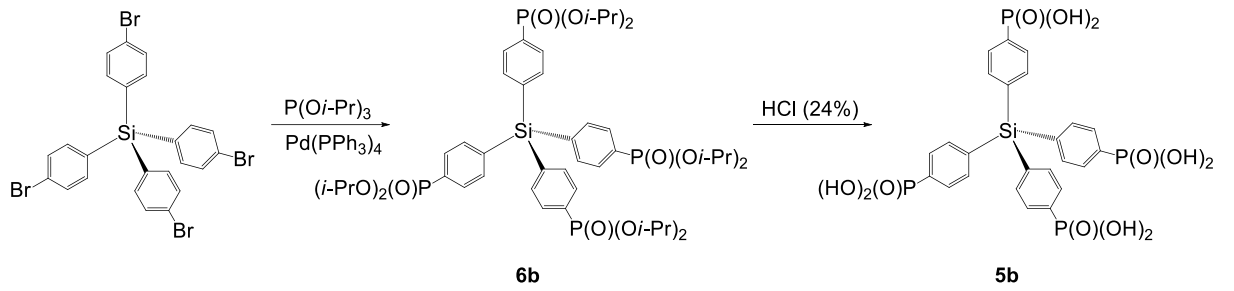


Hidrofobik tetrahedral merkezi, hidrofilik fosfonat fonksiyonel grupları ile çerçevlenmiştir. Dolayısıyla, metal oksitlerin hidrofobik merkeze yaklaşıp yüzey alanını küçültmelerinin π -stacking etkileşimlerinin, pillared layered yapıların oluşumunun da önüne geçilmiş olacaktır. Bütün bu bilgiler sentezlendiğinde tetrahedral metal-organofosfonatların oldukça ilginç köprü molekülleri olacağına işaret etmektedir. Günümüze kadar çeşitli köprü molekülleri tetrafenilmetan ve -silane üzerinde karboksilik asit (1a ve 1b) (LAMBERT, 2008; DAVIES, 2008, 2010; MANDIC, 2013; LEE, 2015), boronik asit (2a ve 2b) (FOURNIER, 2003), silanol (3a ve 3b) (KAWAKAMI, 2010) ve sülfonat (4a) (SARMA, 2007) bağlantı grupları ile beraber sentezlenmiştir. Bu çalışmada aynı aileden olan arilfosfonik asitleri sentezlemeyi hedefledik (5a ve 5b) ve bu çalışmada tetraphenylmethane tetrakis-4-fosfonik asit (**5a**) ve tetrafenilsilan

tetrakis-4-fosfonik asit (**5b**) moleküllerini sentezledik, kristal yapılarını çözümledik, Hirschfield yüzey alanlarını belirledik. TGA ve BET çalışmalarını gerçekleştirdik.

Her iki molekülde daha önce belirlenen metodlar kullanılarak sentezlenmiştir. Detaylı bilgi organik sentez kısmında görülebilir.

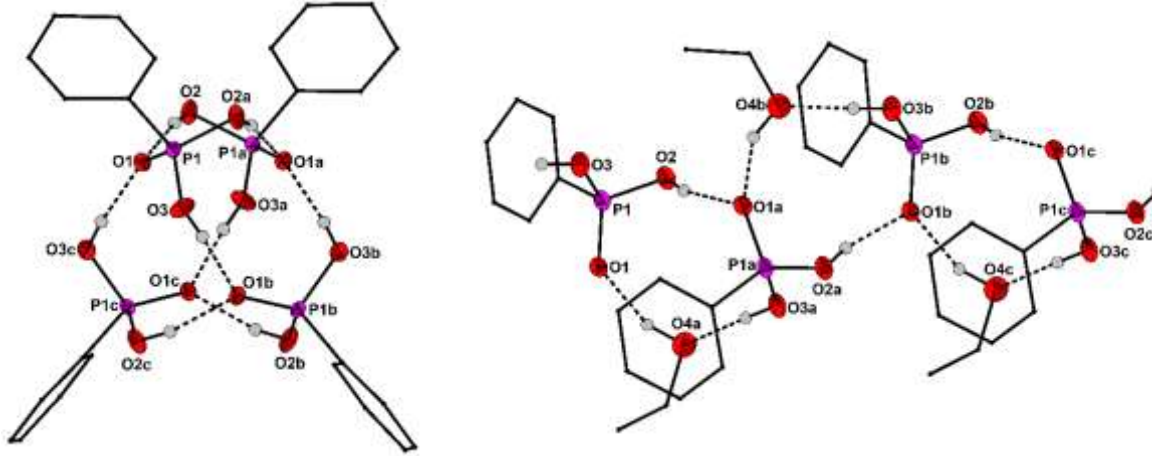
Şema 3. Tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asit (**5b**) sentez şeması.



Şekil 7. **5a** (left) ve **5b**-4

EtOH (orga) 30% probability
ellipsoid ve superimpose olmuş
halleri.

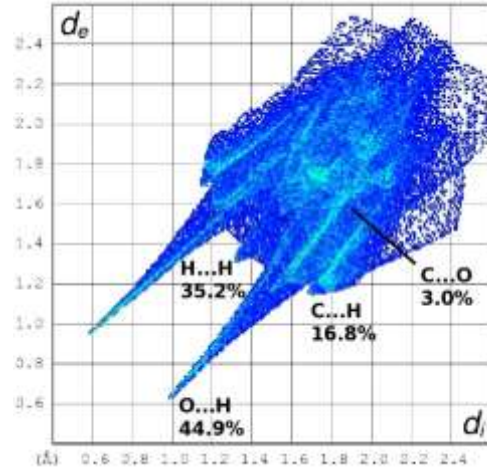
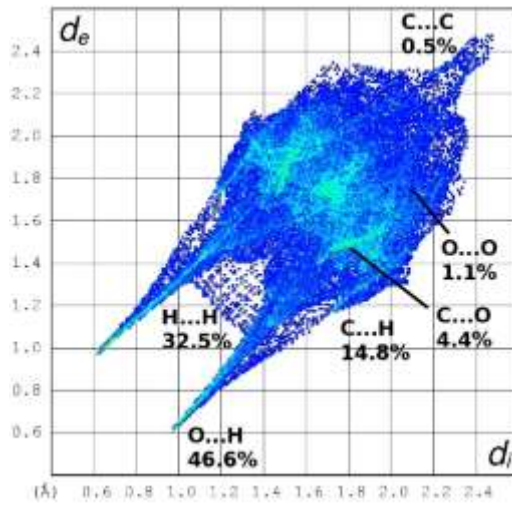
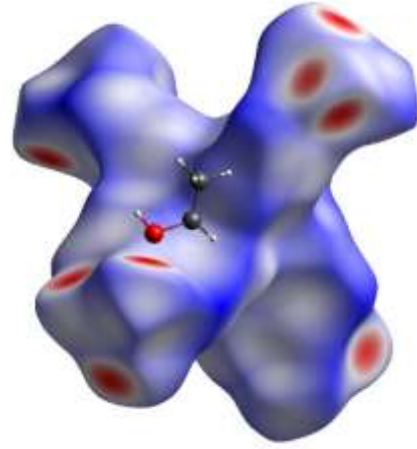
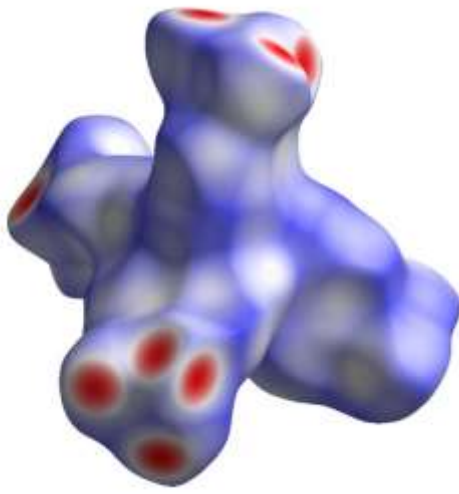
Fenil halkalarının oldukça rijit olması sonucunda her iki molekül de oldukça az konformasyonel stabilite göstermektedirler (Şekil 7). Fenil gruplarının pozisyonlarında oldukça küçük oynamalar gözükmemektedir. Hidrojen bağ motifleri Şekil 8’de özetlenmiştir.



Şekil 8. Hidrojen bağ motifleri **5a**

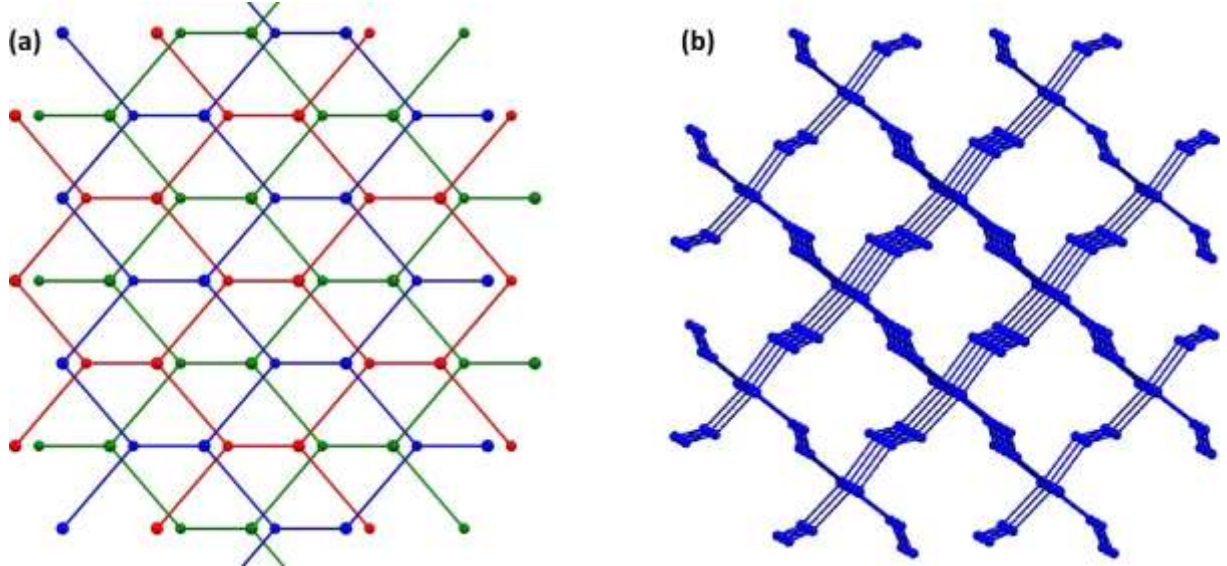
(sol) ve **5b·4 EtOH** (sağ).

Bu hidrojen bağ motiflerinin önemini belirlemek üzere ve diğer intermoleküler etkileşimlerle olan ilişkilerini açıklamak üzere, Hirshfield yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Hirshfield yüzey analizi sonuçlarında görüldüğü üzere (Şekil 9) bütün bağ motifleri klasik hidrojen bağ motifleri olarak belirlenmiştir, yapısal olarak yönlendirici başka bir intermoleküler güç ile karşılaşmamıştır.



Şekil 9. Hirshfeld yüzeyleri d_{norm} bileşikler üzerine haritalandırılmışlardır **5a** (sol üst) **5b** -4 EtOH (sol alt). Renk Kodları = -0.821 (kırmızı) to 1.691 (mavi). Parmak izi kodları **5a** (sol alt) and **5b** -4 EtOH için (sağ alt) karakteristik kısa kontaklar için gözlemler bütün resimler için CrystalExplorer kullanılmıştır.

Her iki molekülde farklı reaksiyon koşullarında sentezlenmişlerdir. 5a hidrotermal reaksiyon koşullarında sentezlenmiş bunun yanında 5b etanolde çözünerek kristallendirilmiştir dolayısıyla kristal paketlenmelerinde oldukça dramatik farklılıklar gözlemlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta gerçekleştirilen sentez sonucunda 5a oldukça yüksek yoğunluğa sahip 3-fold interpenetration göstermektedir. Bunun yanında 5b petek görünümüne sahiptir. Sentez koşullarına bağlı olarak oluşan yapısal farklılıklar topolojik analiz sonrasında da oldukça net bir şekilde gözlemlenmektedir. Topolojik analiz ile alakalı detaylı bilgi Şekil 10'da bulunabilir.



Şekil 10. (a) 3-fold interpenetre hidrojen bağları 5a. Her bir network yeşil kırmızı ve mavi olarak gösterilmiştir. (b) Tek hidrojen bağına sahip network 5b.

5b'nin aksine, üçlü interpenetre hidrojen bağ yapısına sahip olan 5a molekülü bu sebepten kaynaklanan yüksek lattice enerjisi sebebiyle herhangi bir çözücünde çözülmemektedir. 5b molekülünün ^{31}P NMR spektrumu ($\text{D}_4\text{-methanol}$) $\delta = 16.5$ ppm'de single rezonans göstermektedir. X-ray powder diffratogram kristalinitenin kaybı ile beraber herhangi bir yansıma göstermemektedir. Bu da etanol uçurulduğunda hidrojen bağ yapısının tam olarak

ortadan kalktığına işaret etmektedir. Bu çalışma BET yüzey alanı ölçümleri ile de desteklenmiştir daha detaylı bilgi deneysel kısımda bulunabilir.

Sonuç olarak tetraphenylmethane tetrakis-4-fosfonik asit ve tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asit bileşikleri iki sentetik adımda sentezlenmiştir. Sentezi ile alakalı detaylı bilgiye organik sentez bölümünden ulaşılabilir. Moleküler yapılar oldukça benzer olmasına rağmen, çözünürlük, kristal paketlenmesi gibi temel kimyasal özellikler farklılıklar göstermektedir.

3.2.1. Deneysel Kısım

Tetraphenylmethane tetrakis-4-fosfonik asit ve tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asit bileşiklerinin sentezi, kristal ve refinement detayları, termogravimetrik analiz sonuçları, katı-hal P-NMR spektrumu ve azot fizisorpsiyon çalışmaları sonuçları Crystal Growth and Design, 2015, 15, 4925-4931 sayılı makalenin supporting information kısmından ulaşılabilir (SCHÜTRUMPF, 2015).

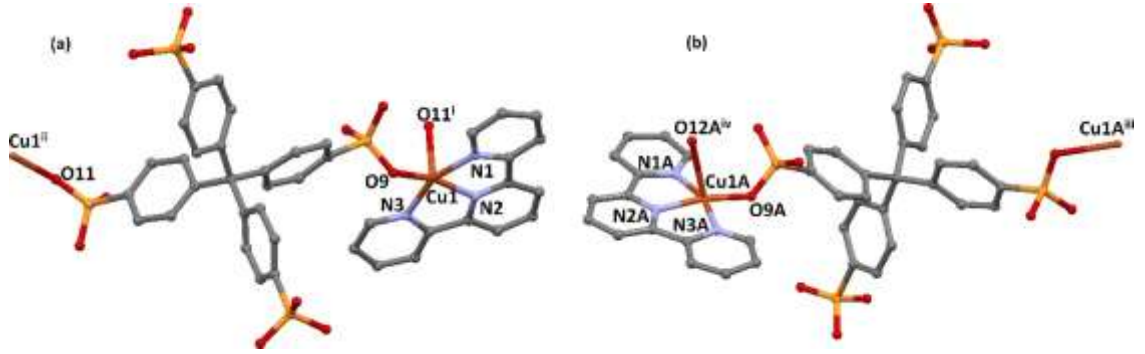
3.3. Öngörülebilir Yapıya Sahip Cu(II)-Organofosfonat Bileşikler

Bu çalışmada makalesini yeni yayınladığımız bir önceki bölüme konu olan metan tetra-p-fenilfosfonik asit (MTPPA) köprü ligandının ilk kez metal merkezine bağlaması çalışmasını gerçekleştirmiş bulunmaktayız. MTPPA'nın çoklu oksidasyon durumları ve buna bağlı koordinasyon modlarının zenginliğini kontrol altına alabilmek için $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ ve $\{Cu_2(pbterpy)\}^{4+}$, (terpy=2,2':6',2''-Terpyridine and pbterpy=4',4'''-(1,4-Phenylene)bis(2,2':6',2''-terpyridine)) ikincil yapı taşları kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda bir boyutlu $[Cu(terpy)]_2(MTPPA-H_5)(MTPPA-H_6) \cdot (4.25H_2O)(H_3O)$ (1) ile iki boyutlu $[Cu_2(pbterpy)]MTPPA-H_4$ molekülleri sentezlenmiştir. Deneysel detaylar ve x-ray karakterizasyonları bir sonraki bölümde anlatılmaktadır.

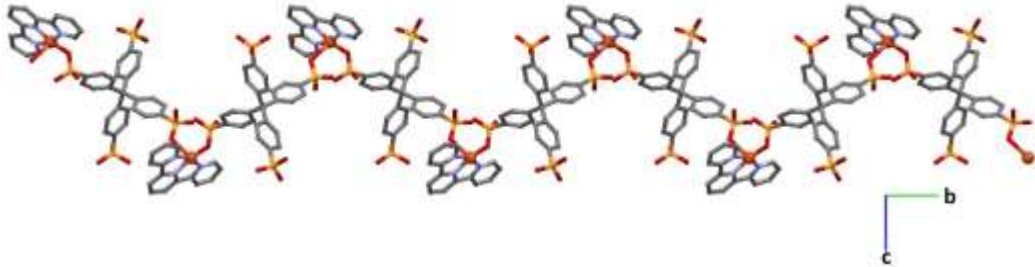
Şekil 11.'de görüleceği üzere square pyramidal $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ oldukça basit bir yapı ünitesidir (YÜCESAN, 2015). Bakır üzerindeki üç adet koordinasyon noktası tripodal terpy ligandı tarafından bloke edildiğinden dolayı, fosfonat koordinasyonu için sadece bazal ve apikal pozisyonlardan yer alan iki site bulunmaktadır. Bağ açıları ve uzunlukları belirli limitler içerisinde tahmin edilebildiğinden elde edilecek organik/inorganik hibrit bileşiklerinde yapıları hakkında öngörü sahibi olabilmemiz mümkün görünmektedir. Örneğin sadece iki tane hidrojeni deproton olmuş -2 yüke sahip MTPPA ligandının $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ ile beraber oluşturabileceği potansiyel moleküller zigzag yapılı bir boyutlu polimerik zincirlerdir. Aynı şekilde deprotonasyon seviyesini minimum şekilde tutabilmemiz halinde -4 yüklü MTPPA ligandının $\{Cu_2(pbterpy)\}^{4+}$ ünitesi ile beraber bir boyutlu zinciri iki boyutlu tabaka olacak şekilde birbirine yapıştıracağı görünmektedir. Deprotonasyon seviyesinin daha da artırılması ile beraber üç boyutlu yapılara ulaşılabilecektir. Şekil 12'de yer alan kristal yapısında da görüleceği üzere hidrotermal koşullarda sentezlemiş olan 1 zincir yapısına sahiptir (Şekil 12, Şekil S6). Bu moleküldeki zincir yapıları deproton olmuş tek oksijenli fosfonat grubunun bakır molekülüne bazal düzlem ve apikal pozisyonlardan bağlanması ile oluşmaktadır.



Şekil 11. Fosfonat koordinasyonu i.in iki uygun bölgeye sahip olan $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ yapı ünitesi.

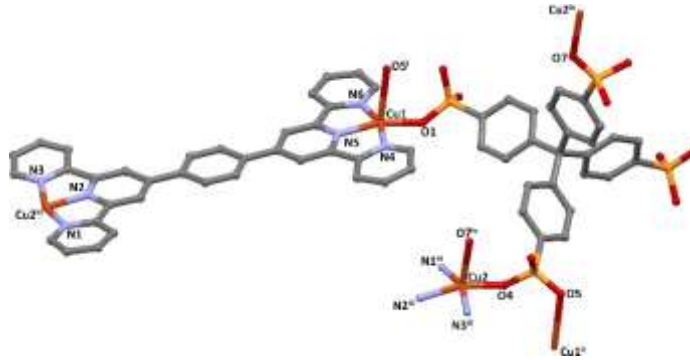


Şekil 12. Cu(II) atomlarının **1** numaralı kompleks bileşiğin asimetric biriminde, iki farklı bir boyutlu polimerik yapıda oluşturdıkları koordinasyon çevreleri (**a** and **b**). Simetri kodları: (i) $x, 3/2-y, 1/2+z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $1-x, 1/2+y, 3/2-z$; (iv) $1-x, -1/2+y, -z$.

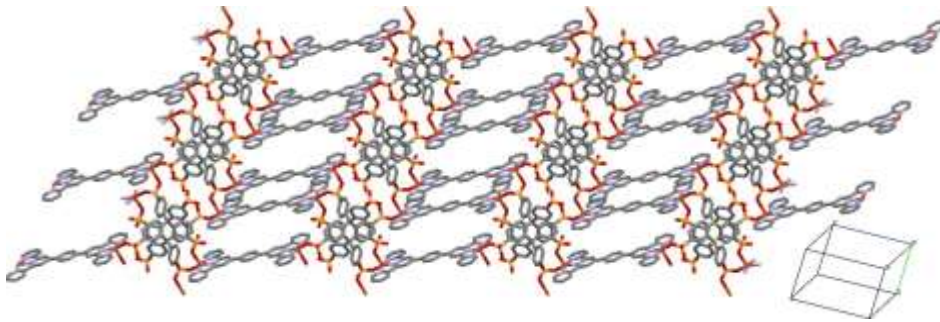


Şekil 13. **1** numaralı kompleks bileşiğin perspektif görüntüsü (kristalografik b eksenı boyunca bir boyutlu polimerik zig-zag zincir yapısında).

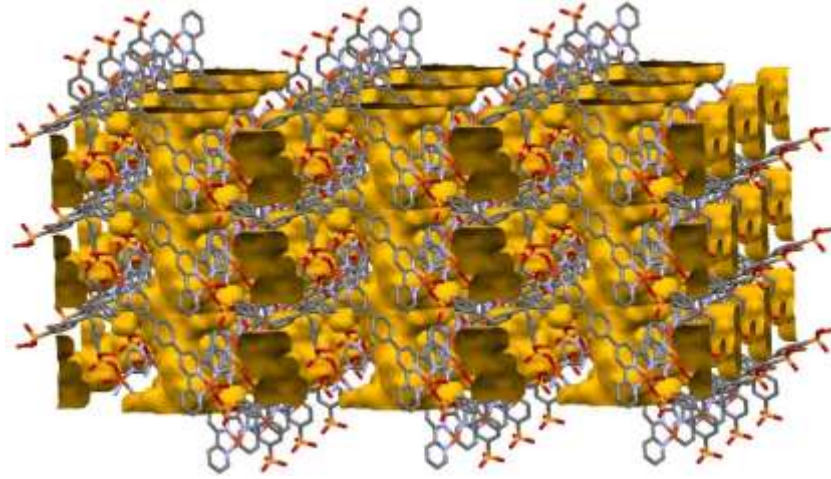
1’de gözlemlenen zigzag örneklemlili zincir yapısı daha önceki alifatik metal-organofosfonatlarda da gözlemlenmektedir. Hidrotermal koşullarda reaksiyon asiditesinin pH=1’de sabit tutulması ise MTPPA ligandının protonasyon seviyesinin en üst düzeyde tutulmasına yardımcı olmuştur. Dolayısıyla Cu(II)’den gelen +2 yükü dengeleyecek -2 negatif yük sağlanmış bulunmaktadır. İki boyutlu $[\{Cu_2(pbterpy)\}MTPPA-H_4]$ bileşiği ise solvothermal metodlar kullanılarak DMF içerisinde sentezlenmiştir (Şekil 14 ve Şekil S2). İki boyutlu bu molekülün TOPOS analizleri bir boyutlu zincir yapısının aynen korunduğunu ve zincir yapının MTPPA üzerinde oluşan ek deprotonasyon sitelerinde iki boyuta bağlandığı gözlemlenmiştir (Şekil 15).



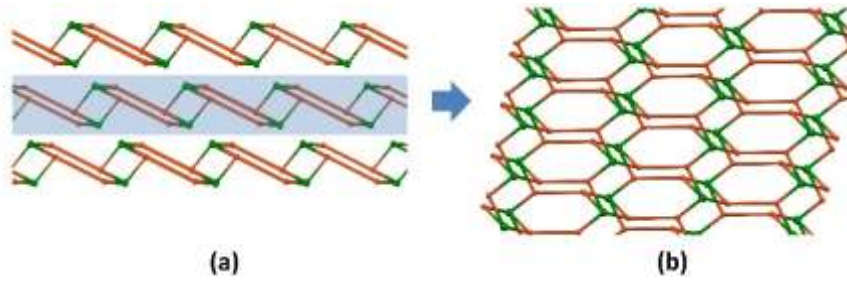
Şekil 14. Cu(II) atomlarının 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki koordinasyon çevreleri. Simetri kodları: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $x, -1+y, z$; (iii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1-x, 1-y, -z$.



Şekil 15. 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki iki boyutlu levha görüntüsünün perspektifi.



Şekil 16. 2 numaralı kompleks bileşiğin boşluk oranında oluşan kanalların temsili gösterimi (kristalin porozitesi).



Şekil 17. (a) 2 numaralı kompleks bileşik içerisindeki iki boyutlu levhalarda –AAA- tipi istiflenmenin perspektif bir görüntüsü (b) İki boyutlu 3,3,4- bağılı yapının TOPOS gösterimi.

TGA çalışmaları üç ard arda gelen kütle kayıplarına işaret etmektedir. 7.1%'ye sahip ilk kütle kaybı solvent moleküllerine aittir (4.9 hesaplanmış). Terpiridin'in kısmi kaybı 300 derecede görülmektedir. 400 dereceden sonra ise MTPPA ve terpiridin'in beraber bozunumları başlamaktadır ve 500°C'ye kadar devam etmektedir, MTPPA ve Terpy'nin oluşturduğu toplam kütle kaybı % 56.1'dir (% 58.5 hesaplanmış). Anorganik bileşenlerin bozulumu ise 800°C'ye kadar devam etmektedir. Diğer yandan 2 no'lu bileşik te benzer bir bozunum örnekleme göstermektedir MTPPA ve terpy üniteleri toplam kütle kaybı % 60 (hesaplanmış % 65).

Bu çalışma tetratopic MTPPA ligandının metal çevresinde bağlanarak gerçekleştirdiği ilk metal komplekslerini içermektedir. Hidrotermal reaksiyon sonucunda bir boyutlu $[\{Cu(terpy)\}_2(MTPPA-H_5)(MTPPA-H_6)] \cdot (4.25H_2O)(H_3O)$ (1) ve iki boyutlu $[\{Cu_2(pbterpy)\}MTPPA-H_4]$ (2) sentezlemiştir. Bu çalışma ile beraber $\{Cu(terpy)\}^{2+}$ subünitesi kullanılarak SBU bazlı MOF sentezine alternatif bir yaklaşım gerçekleştirilmiştir. Bakır koordinasyonu yüzeyinin organoimin ligandlar ile kontrol edilmesi elde edilen yapının öngörülebirliliğini de arttırmıştır. Şu anda pH optimizasyonları ile beraber, bu çalışmaları daha da genişletmeyi hedefliyoruz.

3.3.1. Sentez

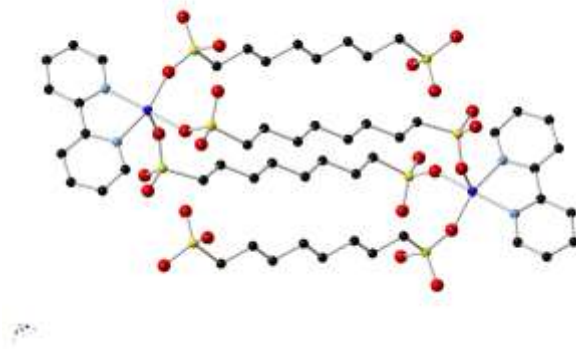
Deneyisel sentez prosedürleri, kristal ve refinemant detayları, komplekslere ait kristalografik datalar Crystal Growth and Design, 2015, 15, 5665-5669 sayılı makalenin supporting information kısmından ulaşılabilir (BULUT, 2015;2).

3.4. Makrosiklik Cu(II)-Organofosfonat Bileşikler ve Manyetizma

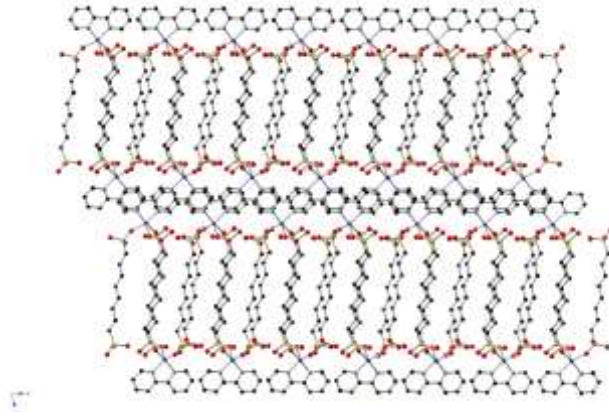
Metal koordinasyon merkezinin organoimin ligandlar ile kontrolü ve organofosfonat protonasyonunun ayarlanması sonucu $[\{Cu(2,2'-bpy)\}_2(HO_3P(CH_2)_8PO_3H_2)_4]$ (**1**) ve $[\{Cu(terpy)\}_2(2,7-FDA-H_2)_2] \cdot (2,7-FDA-H_4)(2H_2O)$ (**2**) ($2,7-FDA-H_4 = 2,7$ -fluorenonedifosfonik asit) makrosiklik bileşikler hidrotermal koşullarda sentezlenmiştir. Yapıları X-ray kırınım ile aydınlatılmıştır. Manyetik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Manyetik ölçümler sonucunda 1 oda sıcaklığında ferromanyetizm gösterirken 2 paramanyetik özellik göstermektedir.

İki ve üç boyutta organik/inorganik materyallerin sentezi oldukça nadir ve bu bileşiklerin yüksek boyutlarda öngörülebilir sentezi ve öngörülebilir senteze bağlı olarak ayarlanabilir manyetik, katalitik ve porözite özelliklerinin daha verim kullanılabilmesi için yeni metodolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Hipotetik olarak katalitik ve manyetik özelliklerin ayarlanması metal koordinasyonunun sistematik kontrolü ile gerçekleştirilebilir. Bunun için organoimin ligandlar kullanılabilir. Ayrıca metal oksidasyonu ise pH modülasyonları sonucunda ayarlanabilen organofosfonat deprotonasyonları ve bunun sonucunda oluşan kontrol edilebilir yük dengelenmesi ile gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda, metallo-makrosiklik moleküller hem küçük molekül depolama özellikleri hem de iki ve üç boyutlu moleküllere göre daha öngörülebilir por bölgeleri oluşturabilmeleri yönleriyle, bu problemlerin çözümünde oldukça önemli roller oynayabilirler. Dolayısıyla, gaz emiliminde seçiciliği arttırabilirler. Ancak, makrosiklik moleküller oldukça nadirdir ve sentezleri konvensiyonel MOF sentezine en iyi alternatifi oluşturmaktadır. Bu çalışma ile beraber yeni bir sentez rotası ve iki yeni makrosiklik yapı taşı raporlamaktayız $[\{Cu(2,2'-bpy)\}_2(HO_3P(CH_2)_8PO_3H_2)_4]$ (**1**) and $[\{Cu(terpy)\}_2(2,7-FDA-H_2)_2] \cdot (2,7-FDA-H_4)(2H_2O)$ (**2**). 1. Bileşik uzun alifatik iki kola sahiptir (Şekil 18) ve 400K'e kadar manyetizmasını koruyabilmektedir. Ayrıca Cu(II) iyonlarını kristal paketlenmesi içerisinde oldukça küçük bir alanı kaplamasından dolayı superparamanyetik özellik de göstermektedir. Uzun alifatik kollar hücre zarında yer alan fosfolipid katmanlarına benzer bir şekilde paketlenme göstermektedir (Şekil 19).

Bu çalışmadaki en önemli sonuçlardan bir tanesi ise Cu(II) koordinasyon çevresinin hem 2,2-bpy ve de terpy ile kontrol altına alınması sonucu manyetik özelliklerin değişiklik göstermesidir. 2,2'-bpy üç tane fosfonat koordinasyonu için kullanılabilir site bırakırken, terpy Cu(II) üzerinde iki tane fosfonat grubu bağlanabilmektedir (Şekil 20). Alifatik ve aromatik gruplardan oluşan iki farklı fosfonat grubu ise esnek ve rijit köprü ligandların farklılıklarını göstermiştir. 1. Molekül oldukça esnekken 2. Molekül oldukça esneklikten yoksundur. Burada kristallografik olarak ilginç olan sonuçlardan birisi ise serbest ligandın bakıra bağlanmadan aynı kristal paketlenmesi içerisinde bulunmasıdır. Bu da Cu(II) koordinasyon çevresinin kontrolünün elde edilen organik/inorganik hibrit bileşiklerin karakterinin belirlenmesinde ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

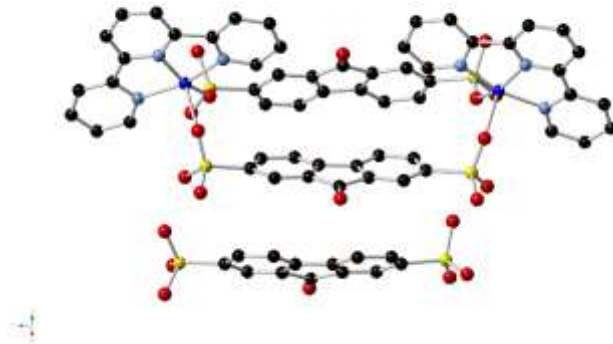


Şekil 18. $[\{Cu(2,2'-bpy)\}_2(HO_3P(CH_2)_8PO_3H_2)_4]$ (1) bileşiğinin kristal yapısı.



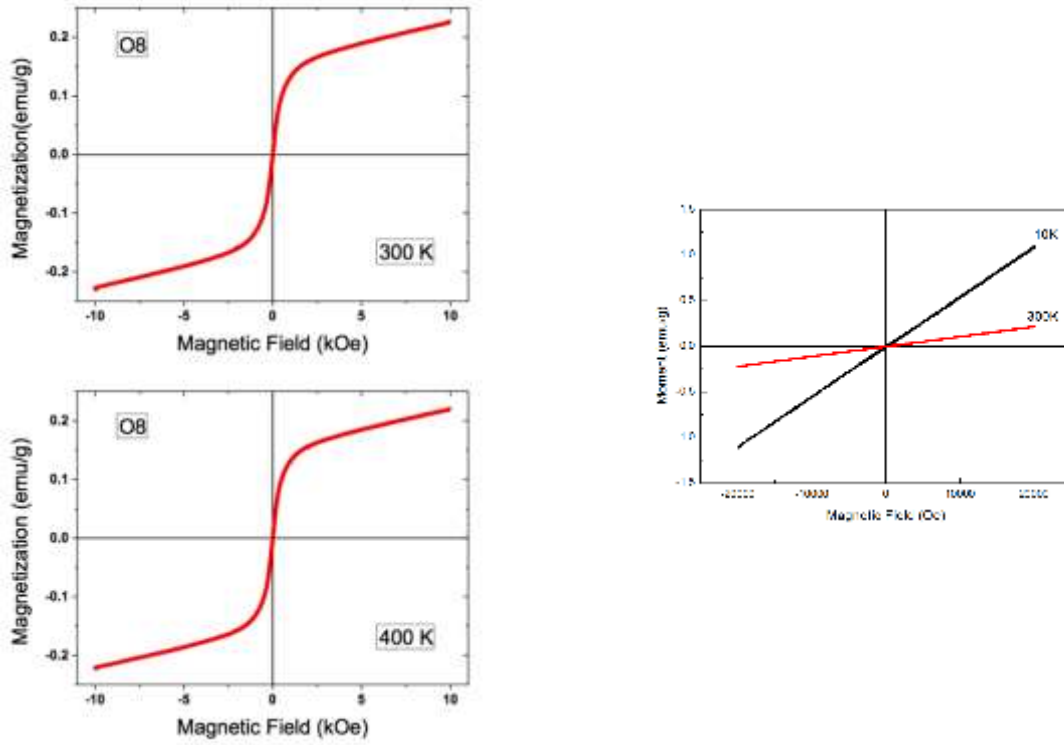
Şekil 19. 1 numaralı kompleks bileşiğin kristal yapısında hidrofobik ve hidrofilik ünitelerin organizasyonu.

Kristal datası ile uyumlu bir şekilde TGA, 1 numaralı bileşik için 210 dereceye kadar herhangi bir kütle kaybı göstermemektedir bu da bileşik içerisinde herhangi bir solvent molekülünün olmadığına işaret etmektedir. Geri kalan organik komponentler 500 dereceye kadar bozunmasını sürdürmektedir. Termal kararlılığa ek olarak 1. Molekül metanol, acetonitrile ve DMSO'da kısmen çözünerek mavi solüsyon oluşturmaktadır. %5 Na_2CO_3 ve asetik asitte ise tam olarak çözünmektedir.



Şekil 20. $[[\text{Cu}(\text{terpy})]_2(2,7\text{-FDA-H}_2)_2] \cdot (2,7\text{-FDA-H}_4)(2\text{H}_2\text{O})$ bileşiğine ait kristal yapısı.

Manyetik ölçümler Quantum Design PPMS vibrating sample magnetometer ile 10K ile 400K arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 21den de görüleceği üzere 10K'de bile molekül süperparamanyetik etki göstermektedir. 2 ise paramanyetiktir.



Şekil 21. 1 ve 2'nin manyetizasyon ölçümleri.

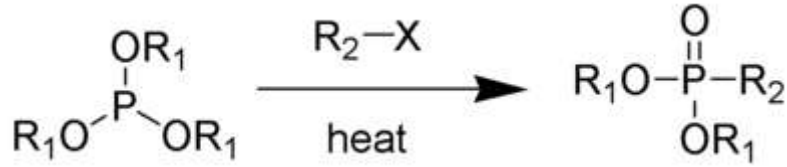
3.4.1. Sentez

Organik ligandların ve metal komplekslerinin detaylı sentezi, TGA analizleri, ICP-MS analizleri ve kristalografik analiz datalarına Dalton Transactions, 2015, 44, 12526-12529 sayılı makalenin electronic supplementary information kısmından ulaşılabilir (BULUT, 2015).

3.5. Organik Ligandların Sentezi

Kısaca Arbuzov reaksiyonu olarak da adlandırılan Michaelis-Arbuzov reaksiyonu, temelde bir trialkil fosfitin ve bir alkil halojenürün bir fosfonat oluşturmak için kimyasal reaksiyona girmesine dayanmaktadır. Bu reaksiyon 1898 yılında August Michaelis tarafından ilk kez gerçekleştirilmiş, daha sonra Aleksandr Arbuzov tarafından geliştirilmiş ve ilk kez gerçekleştirildiği günden bu yana birçok fosfonat, fosfinat ve fosfin oksitlerin sentezinde kullanılmıştır.

Şema 4. Arbuzov-Michaelis reaksiyonunun basit şemasal gösterimi.



Organik-inorganik hibrit moleküllerin sentezinde günümüzde çoğunlukla yapısal olarak sabit aromatik karboksilik asitler, azot içeren ligandlar kullanılmaktadır. Fosfonik asitler, karboksilik asitlere göre geçiş metalleri ile daha güçlü bağlar kurabilmektedirler ve bozulmaları 450 °C civarında gerçekleşmektedir. Ayrıca, trigonal planar karboksilik asitlere göre daha zengin bağlanma modları, yapısal zenginlik içermektedirler.

Hibrit moleküllerin sentezinde organik köprü ligandı olarak kullanılması amaçlanan fosfonik asitler Arbuzov reaksiyonu ve daha sonrasında gerçekleştirilen asidik protonasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Metan tetra-p-fenilfosfonik asit, Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit), Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit), 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit), Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik asit), Metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik asit), (Metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik asit), Naftalen-1,4-diilbis(fosfonikasit) ve Tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asit bileşikleri, bu çalışma kapsamında organik-inorganik hibrit moleküllerin sentezinde organik

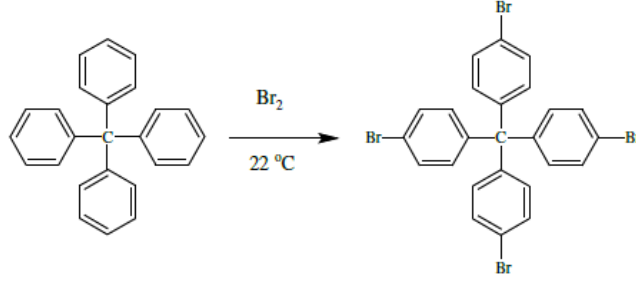
köprü ligandı olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Bu 9 adet fosfonik asitten, Metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik asit), (Metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik asit) ve Metan tetra-p-fenilfosfonik asit bileşikler bromlandırma, Arbuzov reaksiyonu ile fosfonat esteri sentezi ve asidik hidrolizle fosfonik asit sentezleri olmak üzere toplamda üç aşamalı organik reaksiyonlarla ve ilk defa bu çalışma kapsamında sentezlenmiştir. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit), Naftalen-1,4-diilbis(fosfonikasit) ve 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşikler de başlangıç maddesi olan bromlu bileşiklerinden çıkılarak Arbuzov reaksiyonu ve asidik protonasyon reaksiyonlarıyla ilk defa bu çalışma kapsamında sentezlenmişlerdir. Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin verim arttırımı için birçok yöntem denenmiş ancak organik-inorganik hibrit moleküllerin sentezinde kullanılacak miktarda fosfonik asit elde edilememiştir.

3.5.1. Metantetrapfenilfosfonik Asit Bileşiğinin Sentezi

1. Aşama: Bromlandırma reaksiyonu ile tetrakis(p-bromofenil) metan sentezi

İki boyunlu, yuvarlak dipli bir balon içerisinde bulunan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılan tetrafenil metan üzerine Br_2 yavaş yavaş ilave edilerek tetrafenilmetan bileşiğinin bromlandırılması gerçekleştirildi. Reaksiyonun başlangıcı, içerisinde NaOH çözeltisi bulunan bir kaba reaksiyon kabından çıkan bir pipetin daldırılması sonucunda HBr gazının çıkışının gözlenmesiyle belirlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı aseton-buz banyosu üzerinde soğutulan etanol üzerine döküldü ve oluşan katı madde sodyum hidrojen sülfid çözeltisi ile yıkandı. Elde edilen ham ürün çeşitli çözücüler kullanılarak kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldı ve H-NMR, FTIR ve tek kristal X-ışını kırınımı analizleri ile yapısı tayin edilerek, Arbuzov reaksiyonlarında kullanılmak üzere, tetrakis(p-bromofenil)metan bileşiği saf bir şekilde elde edildi.

Şema 5. Tetrafenilmetan bileşiğinin bromlandırılma reaksiyonu.



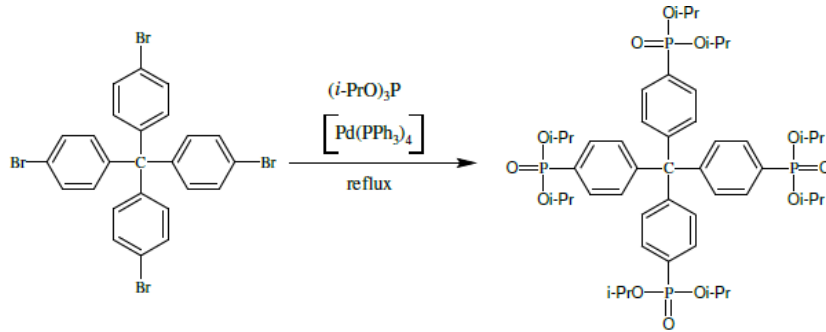
2. Aşama: Arbuzov Reaksiyonu ile Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester) sentezi

Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğinin sentezi için, bromlandırma reaksiyonuyla elde edilen tetrakis(p-bromofenil)metan bileşiğinin, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve ilgili fosfonik ester bileşiği elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C 'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi. İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 220°C 'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 24 saat sonra reaksiyon balonundan örnek alınarak yapılan TLC (Thin Layer Chromatography/İnce Tabaka Kromatografisi) kontrolünde başlangıç maddesinin tükendiği ve tek bir ürün oluştuğuna dair tek bir spot gözlemlendi. (Tekrarlanan reaksiyonlarda başlangıç maddesinin tükenme süresinin değiştiği ve buna bağlı olarak da ürün veriminin değiştiği gözlenmiştir.)
- Başlangıç maddesinin tükenmiş olması, bütün ligandın reaksiyona girdiğini ve yeni spot oluşumu yeni bir ürün oluştuğuna dair bilgi verdiği için, reaksiyon 24 saat sonunda sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.

- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı ve 1 saat sonunda ürünün kristallendiği gözlemlendi.
- Ham ürün Gooch filtre ile süzüldü ve hegzan ile yıkama işlemi yapılarak, katalizörün ve reaksiyonda, liganda oranla aşırı miktarda kullanılan triizopropilfosfit bileşiğinin ham ürünün yüzeyinden uzaklaştırılması sağlandı.
- Ürün saf bir şekilde ve %89 verimle elde edildi.

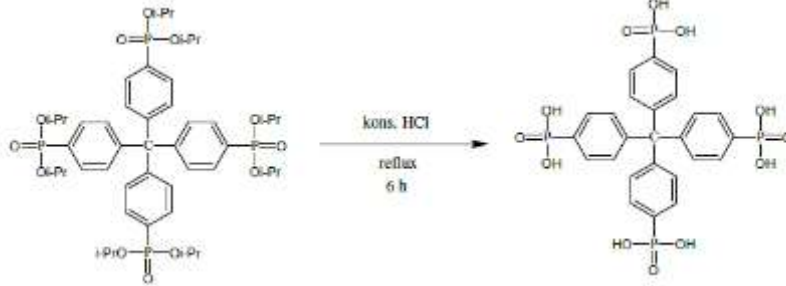
Şema 6. Tetra bromo tetrafenilmetan bileşiğinin Arbuzov reaksiyonu.



3. Aşama: Asidik Hidroliz ile Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit sentezi

Palladyum katalizörlü Arbuzov reaksiyonu ile elde edilen ester bileşiğinden Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğinin sentezlenmesi için asidik hidroliz gerçekleştirildi. Ester bileşiği, %37'lik HCl (Merck) ile geri soğutucu altında ve 80 °C sıcaklıkta, kum banyosu üzerinde ısıtılarak reflux edildi. Reaksiyon 6, 8, 24 saat gibi farklı sürelerde denendi, bu süreler sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımına metanol eklenerek bu karışım birlikte vakum altında evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün reaksiyon balonunun çeperlerinden kazınarak alındı. Elde edilen metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğinin verimi % 98 olarak hesaplandı. Sürenin verim üzerine etkisi

olmadığı tespit edildi zira 6 saat ve 24 saat süren reaksiyonların her ikisinde de reaksiyon verimi % 98 olarak hesaplandı.



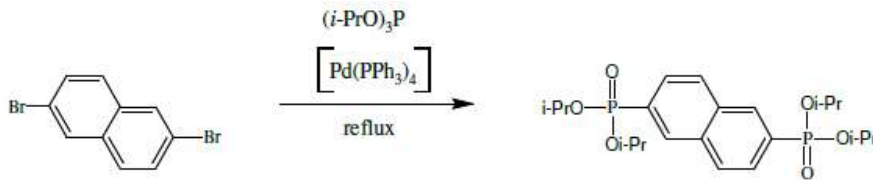
3.5.2. Naftalen-2,6-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi

1. Aşama: Arbuzov Reaksiyonu İle Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester) Bileşiğinin Sentezi

İlk aşamada, ticari olarak temin edilen 2,6-dibromonaftalen bileşiği ile tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit (Sigma-Aldrich) reaktifi ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiği elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 24 saat sonra sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.

- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı ve 1 saat sonunda ürünün kristallendiği gözlemlendi.
- Ürün Gooch filtre ile süzüldü ve hegzan ile yıkama işlemi yapılarak, katalizörün ve reaksiyonda, liganda oranla aşırı miktarda kullanılan triizopropilfosfit bileşiğinin ham ürünün yüzeyinden uzaklaştırılması sağlandı.
- Daha sonra uygun çözücüler belirlenerek ürünün saflaştırma işlemleri tamamlandı ve elde edilen bu esterle sonraki aşama olan asidik hidroliz işlemi gerçekleştirildi.



2. Aşama : Asidik Hidroliz İle Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) Bileşiğinin Sentezi

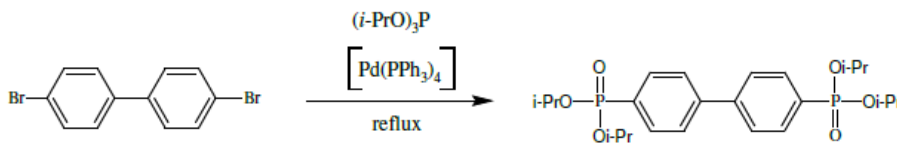
Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için, ester bileşiği, %37'lik HCl (Merck) ile geri soğutucu altında ve 80°C sıcaklıkta, kum banyosu üzerinde ısıtılarak reflux edildi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımına metanol eklenerek bu karışım birlikte vakum altında evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün reaksiyon balonunun çeperlerinden kazınarak alındı. Elde edilen naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin verimi % 99 olarak hesaplandı.

3.5.3. Bifenil-4,4'-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi

1. Aşama : Arbuzov Reaksiyonu İle Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik diizopropil ester) Bileşiğinin Sentezi

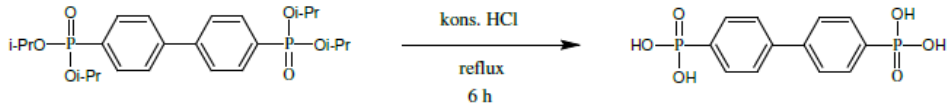
İlk aşamada, ticari olarak temin edilen 4,4'-dibromobifenil (Sigma-Aldrich) bileşiğinin, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) (Sigma-Aldrich) katalizörü ve triizopropilfosfit (Sigma-Aldrich) reaktifi ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiği elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi. Belli aralıklarla TLC kontrolleri yapılarak başlangıç maddesinin tükenip tükenmediği kontrol edildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 96 saat sonra reaksiyon balonundan örnek alınarak yapılan TLC kontrolünde başlangıç maddesinin tükendiği ve tek bir ürün oluştuğuna dair tek bir spot gözlemlendi. Başlangıç maddesinin tükenmiş olması, bütün ligandın reaksiyona girdiğini ve yeni spot oluşumu yeni bir ürün oluştuğuna dair bilgi verdiği için, reaksiyon 96 saat sonunda sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.
- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı ve 1 gün sonra ürünün kristallendiği gözlemlendi. Reaksiyon verimi %78 olarak hesaplandı.



2. Aşama : Asidik Hidroliz İle Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit) Bileşiğinin Sentezi

Palladyum katalizörlü Arbuzov reaksiyonu ile elde edilen ve bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğinden bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin sentezlenmesi için asidik hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için, ester bileşiği, %37'lik HCl (Merck) ile geri soğutucu altında ve 80 °C sıcaklıkta, kum banyosu üzerinde ısıtılarak reflux edildi. Başlangıçta esterin HCl içerisinde çözündüğü ve renksiz bir reaksiyon karışımı olduğu gözlemlendi ancak asidik hidroliz gerçekleşip fosfonik asit oluşumu gerçekleştikçe, reaksiyon balonu içerisinde beyaz renkli ürün oluşumu gözlemlendi. 6 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücünün tamamı vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün hegzan ile yıkanıp Gooch filtre ile süzülüp kurutuldu. Elde edilen bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin verimi % 97 olarak hesaplandı.



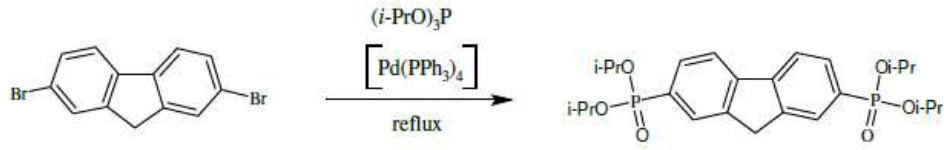
3.5.4. 9H-Fluoren-2,7-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşığının Sentezi

1. Aşama: Arbuzov Reaksiyonu ile 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester)

Bileşığının Sentezi

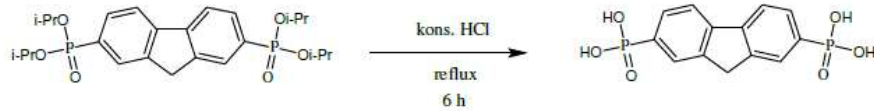
Ticari olarak temin edilen 2,7-dibromofluoren bileşığının, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşığı elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon 230°C'de sürdürüldü ve belli aralıklarla yapılan TLC kontrolleriyle başlangıç maddesi bitene kadar devam ettirildi.
- 96 saat sonunda sonlandırılan reaksiyon karışımı uygun çözücü ile muamele edildikten sonra buzdolabında kristallenmeye bırakıldı ve 24 saat sonunda çöken ester kristalleri hegzan ile yıkanarak ve Gooch filtre ile süzülerek reaksiyon karışımı ortamından alındı ve kurutuldu.
- Arbuzov reaksiyonu sonunda elde edilen ürünün verimi % 81 olarak hesaplandı.



2. Aşama : Asidik Hidroliz İle 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) Bileşiğinin Sentezi

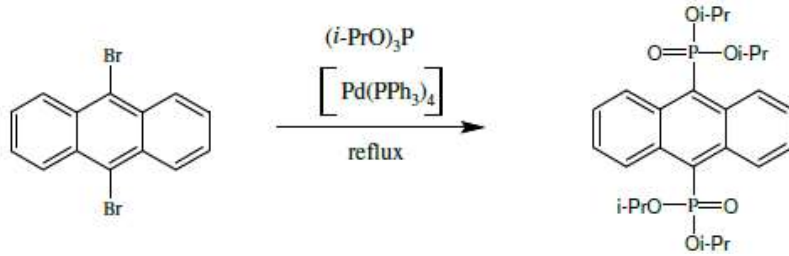
Palladyum katalizörlü Arbuzov reaksiyonu ile elde edilen ve 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğinden 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin sentezlenmesi için asidik hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için, ester bileşiği, %37'lik HCl (Merck) ile geri soğutucu altında ve 80°C sıcaklıkta, kum banyosu üzerinde ısıtılarak reflux edildi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımına metanol eklenerek bu karışım birlikte vakum altında evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün reaksiyon balonunun çeperlerinden kazınarak alındı. Elde edilen 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiğinin verimi %98 olarak hesaplandı.



3.5.5. Antrasen-9,10-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi

- 9,10-dibromoantrasen ve mesitylene yuvarlak dipli bir balon içerisinde, kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında Argon gazı ortamında ısıtılmaya başlandı.
- Oda sıcaklığının üzerine ulaşıp çözünme gerçekleştikten sonra, reaksiyon balonuna tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ve triizopropilfosfit reaktifi eklenerek sıcaklık yavaş yavaş 200°C'ye çıkarıldı.

- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan sonra belli aralıklarla yapılan TLC kontrollerinde başlangıç maddesinin tükenmediği ancak ürünün oluştuğu gözlemlendi.
- Reaksiyon veriminin düşük olması göze alınarak 172 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve uygun kristallendirme çözücüsü eklenerek buzdolabında kristallenmeye bırakıldı.
- 24 saat sonunda kristallenerek ayrılan kısım süzülerek alındı ve yapılan TLC kontrolüyle çökelmiş olan bileşiğin ürün olduğu saptandı(%5 verim).

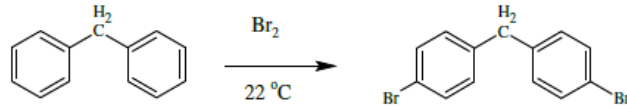


3.5.6. Metandiil-Dibenzen-4,1-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Sentezi

1. Aşama: Bromlandırma Reaksiyonu ile 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) Bileşiğinin Sentezi

- Öncelikle difenilmetan (5 g; 0,03 mol) bileşiği 20 ml kloroform (CHCl_3)da çözüldü.
- Bromür (Br_2) çözeltisi bu çözelti içerisine eklendi.

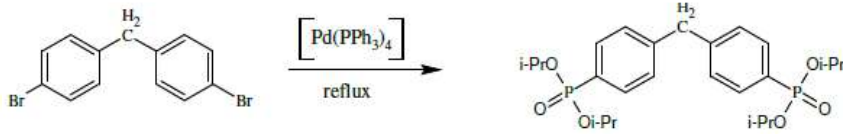
- Reaksiyon balonu buzdolabının derin dondurucu kısmında (-18 °C) 7 gün süre ile bekletildi.
- Oda sıcaklığına getirilip $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (10 g: 250 ml) ile ekstrakte edildi (Brom giderildi) ve daha sonra kloroformlu çözelti kurutuldu. (13 gram)
- Saflaştırma işlemleri için ham ürün kloroformda çözüldü (20 ml) ve bazik Al_2O_3 (Aktivite III: 15 g) kısa kolondan hekzan (30 ml) ile süzüldü.
- Bulanıklık kaybolduktan sonra çözücü vakum altında uçuruldu (12 gram).
- Maddenin üzerine hekzan ilave edildiğinde herhangi bir çökelme gözlenmediği görüldü. Bunun üzerine madde TLC ile incelendi (Yürütücü Faz: Hekzan) ve TLC'de de gözlendiği gibi hekzanda yürümeyen madde gözlendi.
- Bununla beraber önden yürüyen spotlar gözlendi. Bunun üzerine yürümeyen maddeyi ayırmak için, karışım kısa bir silikajel (25 g) kolonunda hekzan (40 ml) ile süzüldü ve ön hekzan fraksiyonu alındıktan sonra (TLC kontrolü) kolona etil asetat (20 ml) verildi.
- 2 fraksiyon halinde ürün toplandı.
- Etil asetat fraksiyonundan (2. Fraksiyon) çözücü uçurulup tartımı alındı (1.5 g). Jelimsi madde elde edildi ancak üzerine bir miktar hekzan ilave edince kristal halinde çökelme gözlendi.
- Daha sonra madde kloroform (5 ml), hekzan (5 ml) karışımı ile muamele edilip buz dolabında kristallenmeye bırakıldı ve kristal oluşumu gözlendi (1.4 g: %15 verim).
- Ardından hekzan ile toplanan fraksiyon 5 ml kloroform ve 30 ml hekzan ile kristallenmeye bırakıldı ve yine kristal oluşumu ile ürün elde edildi (5 gram: %51 verim).



2. Aşama: Arbuzov Reaksiyonu İle Metandiil-Dibenzen-4,1-Diilbis(Fosfonik Diizopropil Ester) Bileşiğinin Sentezi

Moleküler bromlama reaksiyonu ile elde edilen 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) bileşiğinin, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit (Sigma-Aldrich) ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve (metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiği elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

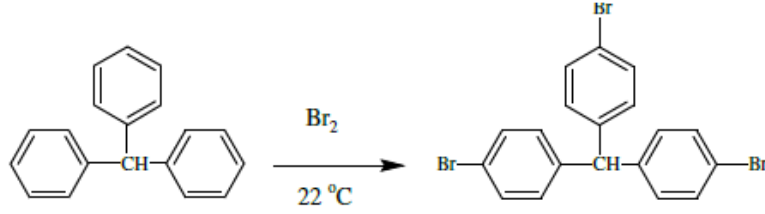
- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 48 saat sonra sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.
- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı, ürünün yavaşça kristallendiği gözlemlendi.
- Ürün Gooch filtre ile süzüldü ve hegzan ile yıkama işlemi yapılarak, katalizörün ve reaksiyonda, liganda oranla aşırı miktarda kullanılan triizopropilfosfit bileşiğinin ham ürünün yüzeyinden uzaklaştırılması sağlandı.
- Ürün verimi %25 olarak hesaplandı.



3.5.7. (Metantriiltribenzen-4,1-Diil)Tris(Fosfonik Asit) Bileşığının Sentezi

1. Aşama: Bromlandırma Reaksiyonu ile 1,1',1''-metantriiltris(4-bromobenzen) Bileşığının Sentezi

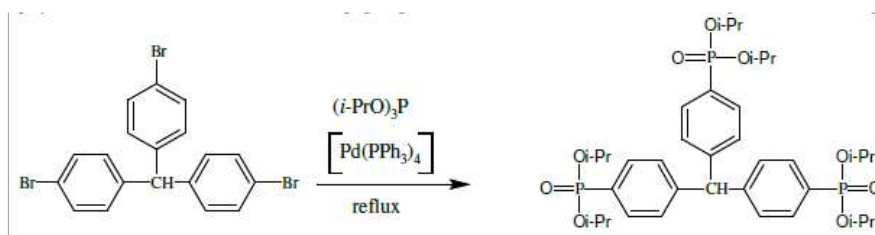
- Trifenilmetan musluklu balona alındı ve kloroform ile çözüldü.
- Ardından üzerine %17 lik brom çözeltisinden eklendi.
- Brom ekleme işlemi çeker ocak altında magnet ile karıştırılarak gerçekleştirildi ve balonun ağzı kurutucu (NaOH/ K₂CO₃) ile kapatıldı.
- Ardından derin dondurucuda (-18°C) 2 gün süre ile bekletildikten sonra oda sıcaklığında reaksiyon devam ettirildi.
- 5.gün çöken kristaller sıvı kısımdan dekante edilerek toplandı.
- Toplanan kristaller soğuk hekzan ile yıkanarak temizlendi ve ardından kloroform ile çözülerek doymuş sodyum sülfat çözeltisi ile ekstrakte edilerek bromu giderildi.
- Son olarak Al₂O₃'den geçirilerek süzüldü ve tekrar tartım alındı.
- Ürünün çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra hegzanda çözüldü.
- Dibe çöken katı beyaz kristaller ayrı bir balona alındı ve tartıldı.
- TLC verilerinde birden fazla spot görülmesi üzerine tekrardan kristallendirme gerçekleştirildi ve ürün % 35 verimle kristal formunda çöktürülerek alındı.



2. Aşama: Arbuzov Reaksiyonu ile Metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik diizopropil ester) Bileşiğinin Sentezi

1,1,1''-metantriiltris(4-bromobenzen) bileşiğinin, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit (Sigma-Aldrich) ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik diizopropil ester) bileşiği elde edildi. Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi.

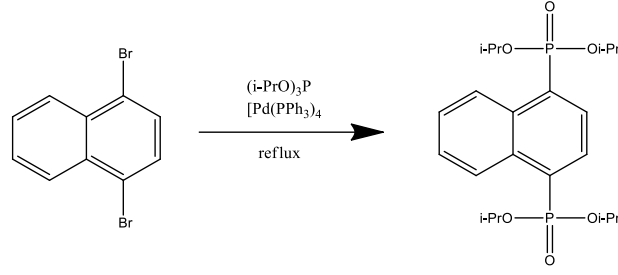
- İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 96 saat sonra sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.
- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı ancak katı ürün kristalize olarak izole edilemedi.



3.5.8. Naftalen-1,4-Diilbis(Fosfonikasit) Bileşiğinin Sentezi

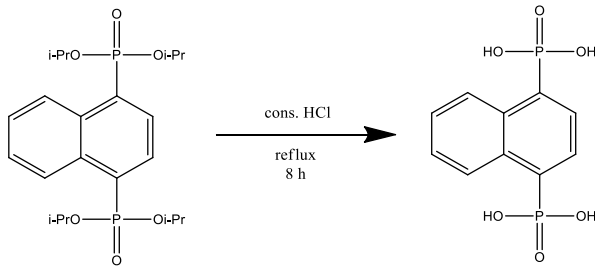
1. Aşama : Arbuzov Reaksiyonu İle Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil ester) Bileşiğinin Sentezi

- Ticari olarak temin edilen 1,4-dibromonaftalen bileşiğinin, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörlüğünde, triizopropilfosfit (Sigma-Aldrich) ile Arbuzov reaksiyonu gerçekleştirildi ve naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiği elde edildi.
- Reaksiyon yuvarlak dipli bir balon içerisinde ve kum banyosu üzerinde, geri soğutucu altında ve Argon gazı ortamında reflux edilerek gerçekleştirildi. İlk adımda ısıtma yavaş yavaş sağlandı ve 200°C'ye kadar devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 4 saat sonra tekrar triizopropilfosfit ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü ilave edildi.
- İkinci ilaveden sonra sıcaklık artırılarak, reaksiyon 230°C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta devam ettirildi.
- Reaksiyon başlatıldıktan 24 saat sonunda sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu.
- Oda sıcaklığına ulaşan reaksiyon karışımı daha sonra buzdolabında soğumaya bırakıldı ve ürün kristallendirildi.
- Ürün Gooch filtre ile süzüldü ve hegzan ile yıkama işlemi yapılarak, katalizörün ve reaksiyonda, liganda oranla aşırı miktarda kullanılan triizopropilfosfit bileşiğinin ham ürünün yüzeyinden uzaklaştırılması sağlandı.
- Daha sonra uygun çözücüler belirlenerek ürünün saflaştırma işlemleri tamamlandı.



2. Aşama : Asidik Hidroliz İle Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) Bileşiğinin Sentezi

Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için, ester bileşiği, %37'lik HCl (Merck) ile geri soğutucu altında ve 80°C sıcaklıkta, kum banyosu üzerinde ısıtılarak reflux edildi. 8 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon karışımına metanol (Merck) eklenerek bu karışım birlikte vakum altında evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün reaksiyon balonunun çeperlerinden kazınarak alındı.



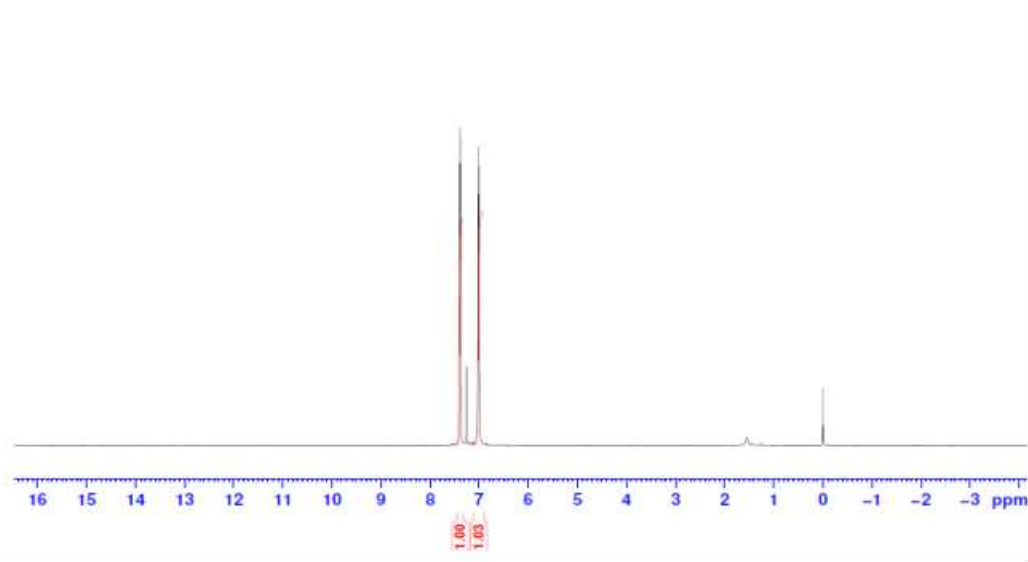
3.5.9. Tetrafenilsilan Tetrakis-4-Fosfonik Asit

Tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asitin sentezi Bremen Üniversitesi , Biyoloji/Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Jens Beckmann grubu tarafından gerçekleştirilmiştir zira bizim bu ligandın sentezine dair herhangi bir planımız ve denememiz olmamıştır. Grubumuz tarafından proje kapsamında sentezi gerçekleştirilmiş olan metan-tetra-p-fenilfosfonikasit merkezinde

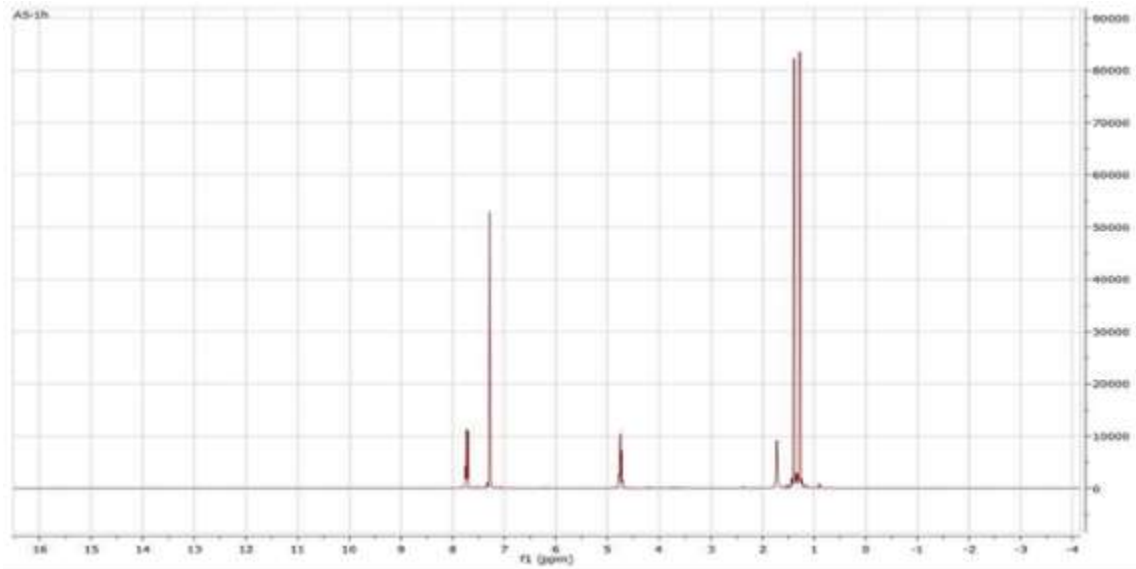
karbon atomu bulundururken, Prof. Dr. Jens Beckmann'ın grubu tarafından sentezlenmiş olan tetrafenilsilan tetrakis-4-fosfonik asitin bileşiği yapısal olarak bizim köprü ligandımıza çok benzemekle birlikte merkezinde karbon atomu yerine Silisyum atomu bulundurmaktadır. Kristal analizi için Almanya'ya yaptığımız seyahatlerin birinde tesadüfen farkettiğimiz bu benzerlik üzerine Dr. Beckmann sentezlemiş oldukları molekülü bize hidrotermal reaksiyonlarda metal-organik hibrit molekül sentezinde kullanılmak üzere gönderebileceğini söylemiştir. Bunun üzerine grubumuz tarafından sentezlenmiş ligandın metal kompleksleri ve onlar tarafından sentezlenmiş olan ligandın metal kompleksleri tarafımızdan çalışılarak ve benzer koordinasyon yapıları hesap edilerek oluşabilecek yeni metal-organik hibrit yapılarda organik köprü ligandın yapısında merkez atomun rolü üzerinde çalışmak hedeflenmiştir. Kristal yapıları aydınlatıldıktan sonra bu çalışma tamamlanmış olacaktır. Bu ligandın proje önerisinde yer almamasına rağmen raporda sunmamızın amacı, projemiz için en önemli ligandlardan biri olan metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğinin yapısına çok benzemesi ve bizim için de metallerle oluşturabileceği komplekslerin ilgi çekici olmasıdır.

3.6. Organik Ligandların Karakterizasyonu

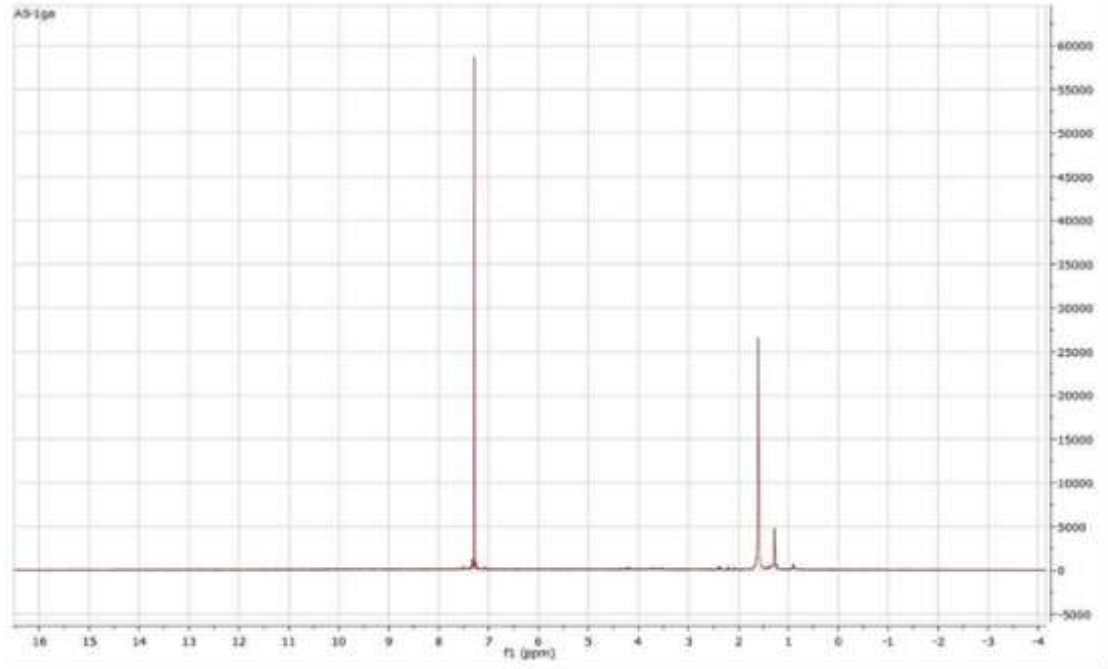
3.6.1. Metantetrapfenilfosfonik Asit Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 22. Tetrakis(p-bromofenil) metan bileşiğine ait H-NMR spektrumu.



Şekil 23. Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.

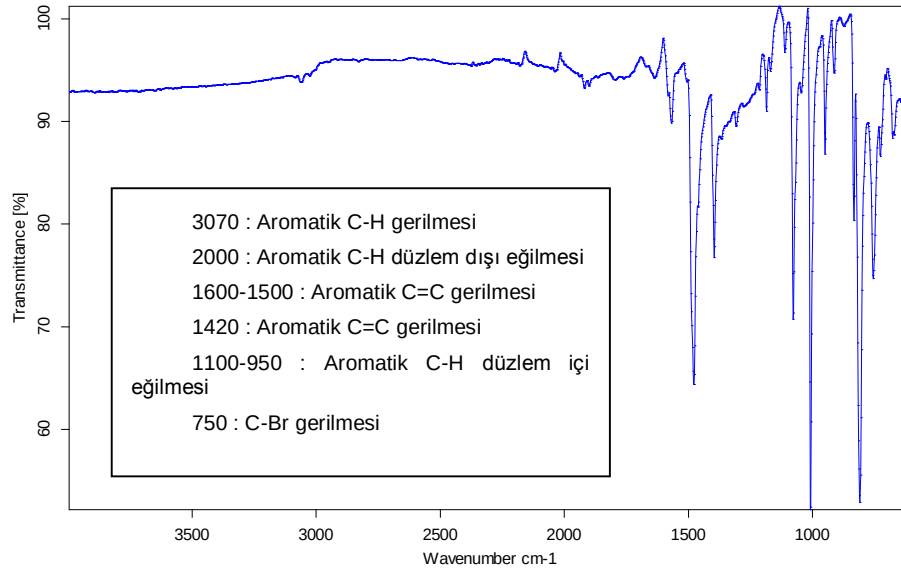


Şekil 24. Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğine ait H-NMR spektrumu.

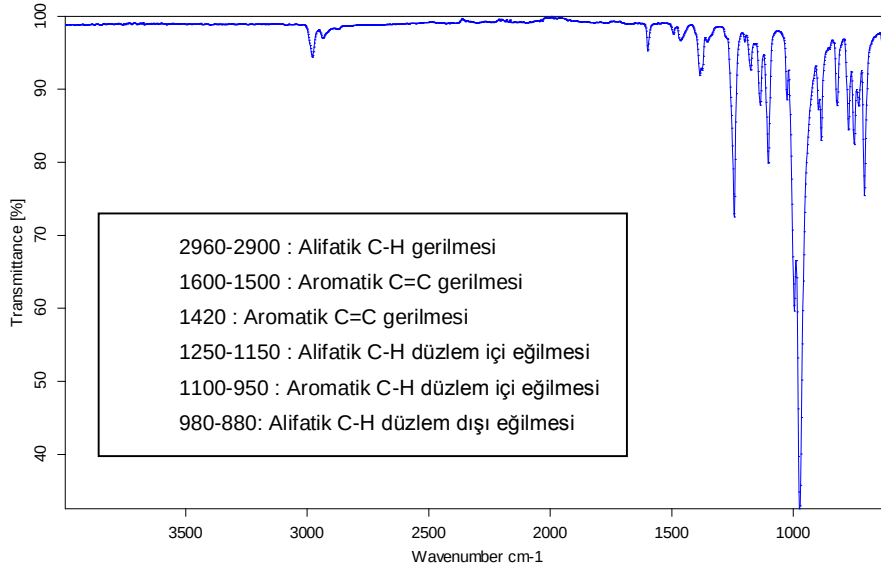
Şekil 22 ve Şekil 23’de görülen H-NMR spektrumları söz konusu yapılara ait pikleri birebir içermektedir. Ancak Şekil 24’de görülen H-NMR spektrumunda yapıda görülmesi gereken protonlara ait pikler gözlenememektedir. Bunun nedeninin fosfonik asitlerin OH gruplarının bağlı olduğu P atomlarının perdelemesiyle, bu piklerin spektrumda gözlenememesi olduğu düşünülmektedir. Zira söz konusu fosfonik asitlerin FTIR spektrumlarında bu tür bir soruna rastlanmamış ve yapı FTIR spektrumu ve tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılabilmektedir.

FTIR analizleri sonucu, sentezi gerçekleştirilen tüm ligandların yapısı aydınlatılmıştır. Şekil 25’de Tetrakis(p-bromofenil) metan bileşiğine ait FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumdan da görüldüğü gibi yapıda sadece aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri ve C-H gerilme ve eğilmeleri mevcuttur. Bunun yanısıra yapıda görülen halojenden dolayı C-Br piki de spektrumda gözlenmektedir. Şekil 26’da ise Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester)

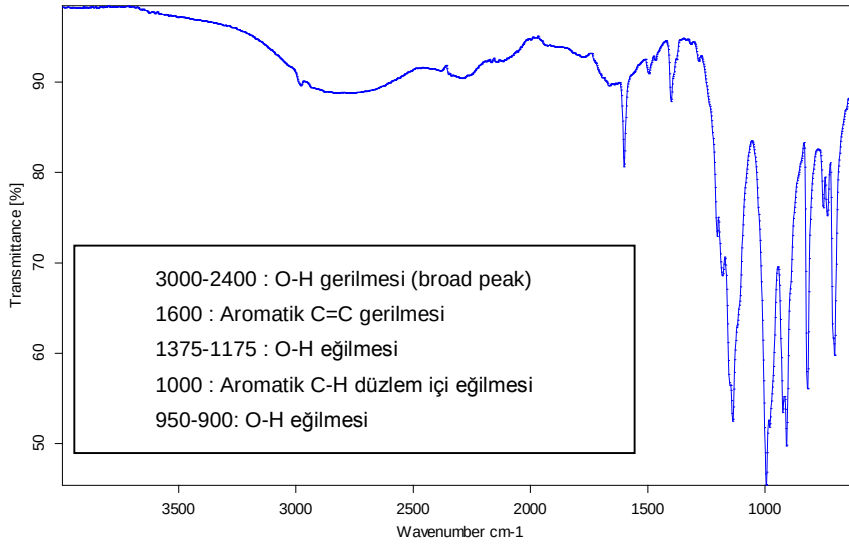
bileşiğine ait FTIR spektrumu görölmektedir. Spektrumdan da anlaşıldığı gibi C-Br piki kaybolmuş bunun yerine yapıya katılan izopropillerden ötürü alifatik C-H pikleri parmakizi bölgesinde ortaya çıkmıştır. Şekil 27’de, Metan-tetra-p-fenil(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu görölmektedir. Bu spektrumdan alifatik C-H gruplarının kaybolduğunu, bunun yerine 2400-3000 civarında görülen geniş O-H pikinin varlığı yapının ester formundan fosfonik asit formuna dönüştüğünü apaçık göstermektedir.



Şekil 25. Tetrakis(p-bromofenil) metan bileşiğine ait FTIR spektrumu.

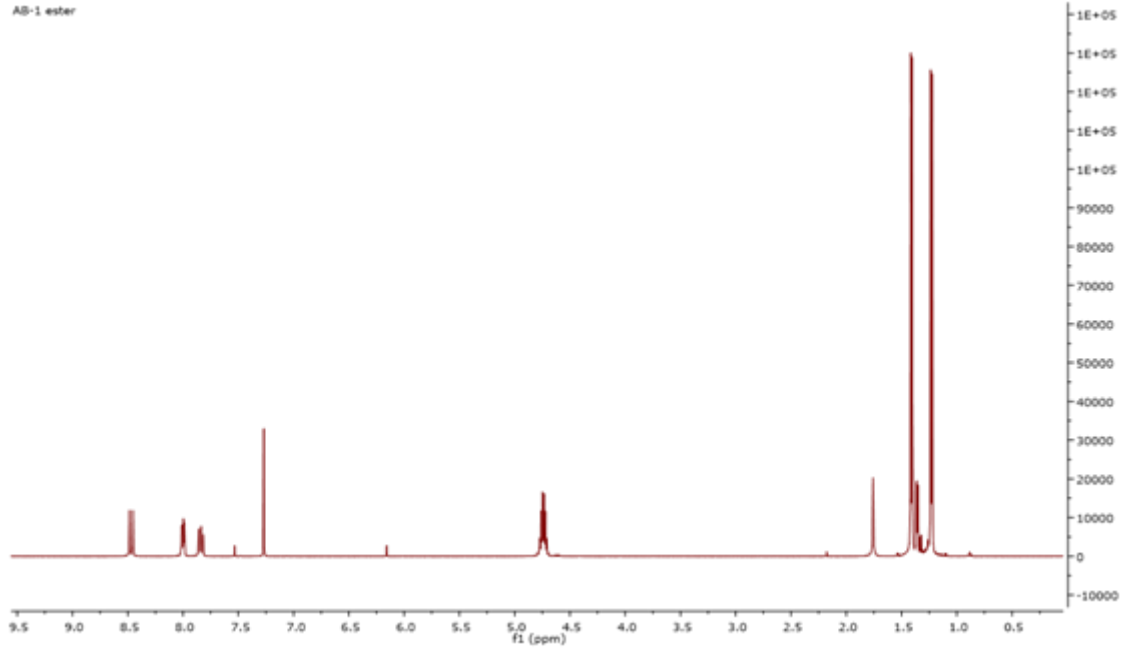


Şekil 26. Metan-tetra-p-fenil(fosfoniktetraizopropilester) bileşiğine ait FTIR spektrumu

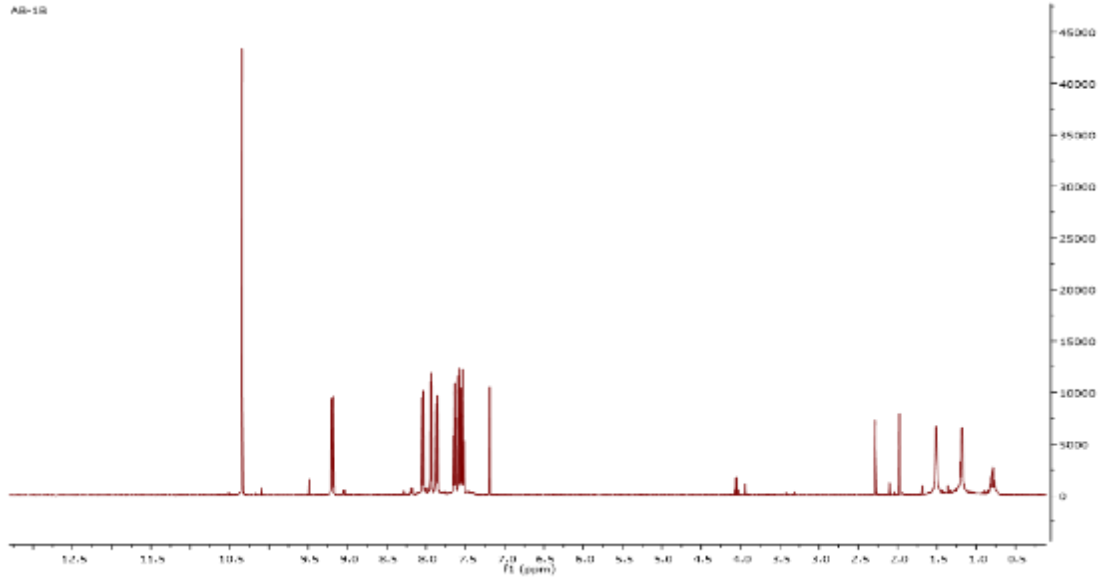


Şekil 27. Metan-tetra-p-fenilfosfonikasit bileşiğine ait FTIR spektrumu

3.6.2. Naftalen-2,6-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşığının Karakterizasyonu

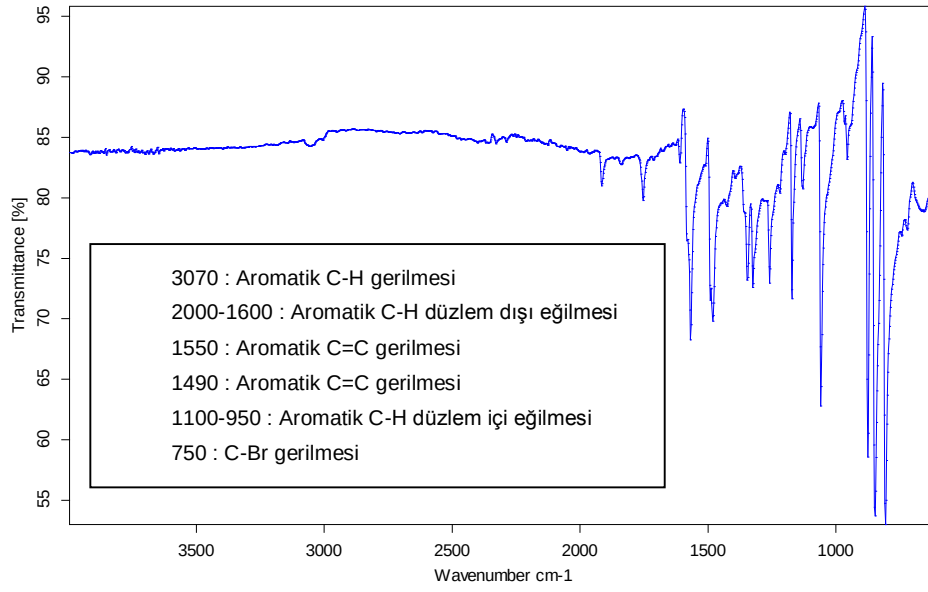


Şekil 28. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşığıne ait H-NMR spektrumu

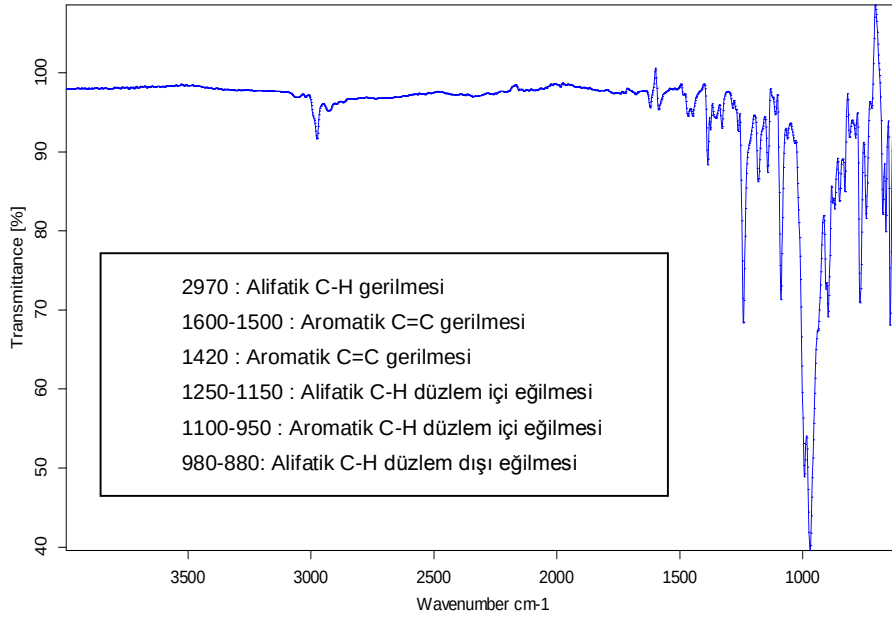


Şekil 29. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H-NMR spektrumu

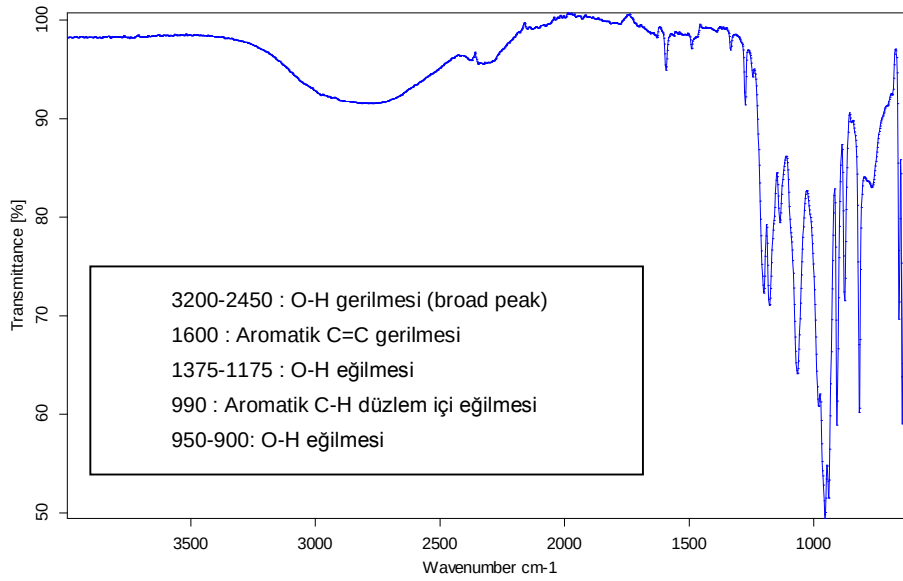
Şekil 28’de görülen spektrum söz konusu yapıya ait pikleri birebir içermekte ancak bunun yanı sıra safsızlık olduğuna kanaat getirebileceğimiz çözücü pikleri barındırmaktadır. Ancak Şekil 29’da görülen H-NMR spektrumunda yapıda görülmesi gereken protonlara ait pikler gözlenememektedir. Bunun nedeninin fosfonik asitlerin OH gruplarının bağlı olduğu P atomlarının perdelemesiyle, bu piklerin spektrumda gözlenememesi olduğu düşünülmektedir. Zira söz konusu fosfonik asitlerin FTIR spektrumlarında bu tür bir soruna rastlanmamış ve yapı FTIR spektrumu ve tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılabilmektedir.



Şekil 30. 2,6-dibromonaftalen bileşiğine ait FTIR spektrumu



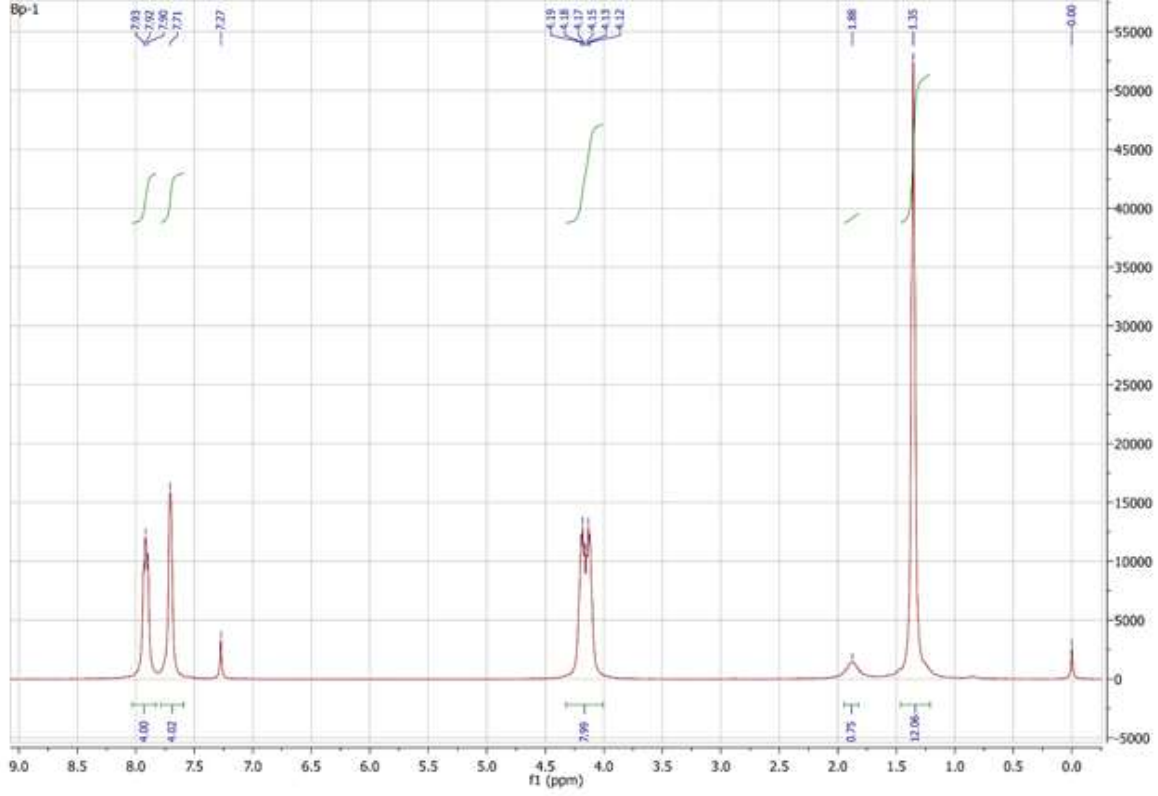
Şekil 31. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester bileşiğine ait FTIR spektrumu



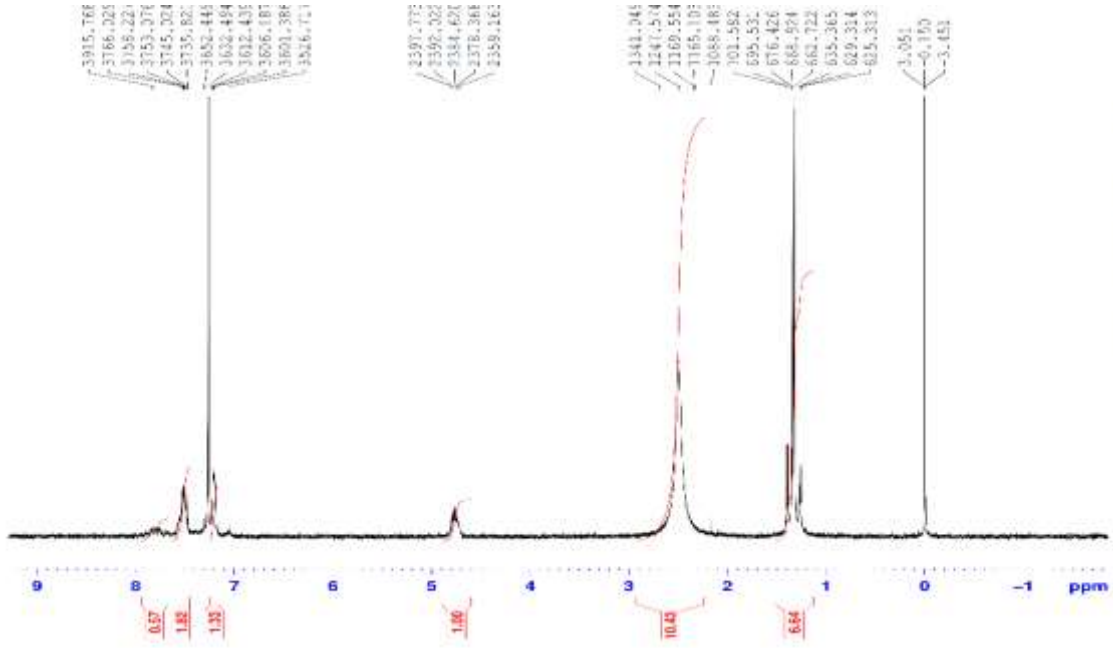
Şekil 32. Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu

Şekil 30, 31 ve 32’de sırasıyla 2,6-dibromonaftalen; Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik diizopropil ester ve Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) bileşiklerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 30’da yer alan spektrumda görüldüğü gibi yapıda sadece aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri ve C-H gerilme ve eğilmeleri mevcuttur. Bunun yanısıra yapıda görülen halojenden dolayı C-Br piki de spektrumda gözlenmektedir. Şekil 31’de görülen ester formuna ait spektrumda ise C-Br pikinin kaybolduğu, bunun yerine yapıya katılan izopropillerden ötürü alifatik C-H pikleri parmakizi bölgesinde ortaya çıktığı görülmüştür. Şekil 32’de yer alan spektrumdan alifatik C-H gruplarının kaybolduğunu, bunun yerine 2450-3200 civarında görülen geniş O-H pikinin varlığı yapının ester formundan fosfonik asit formuna dönüştüğünü göstermektedir.

3.6.3. Bifenil-4,4'-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşığının Karakterizasyonu



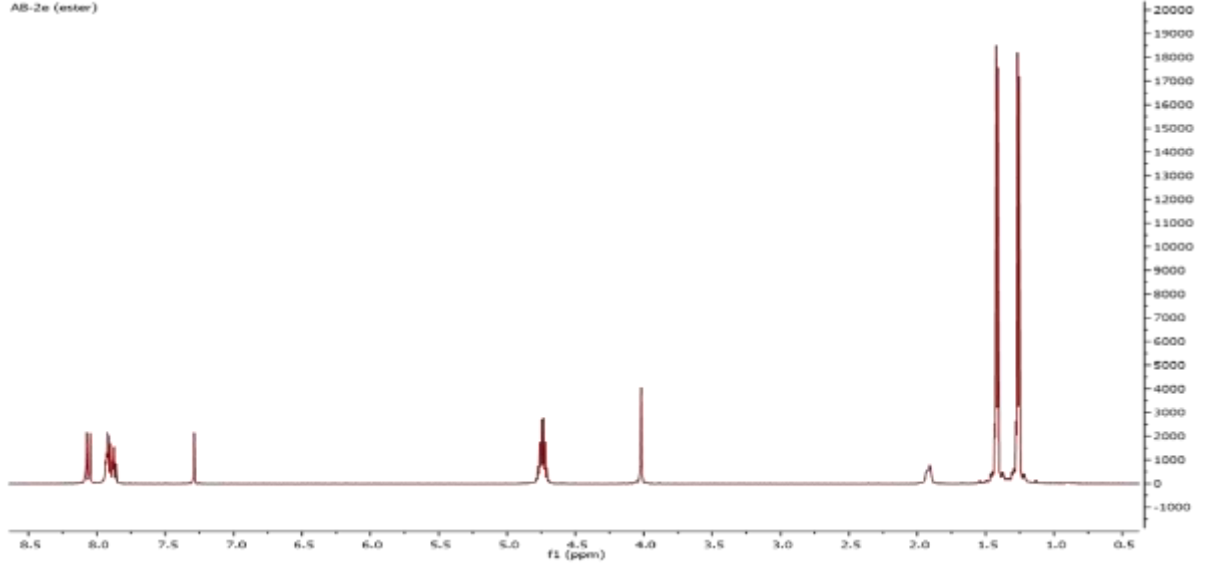
Şekil 33. Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşığıne ait H-NMR spektrumu



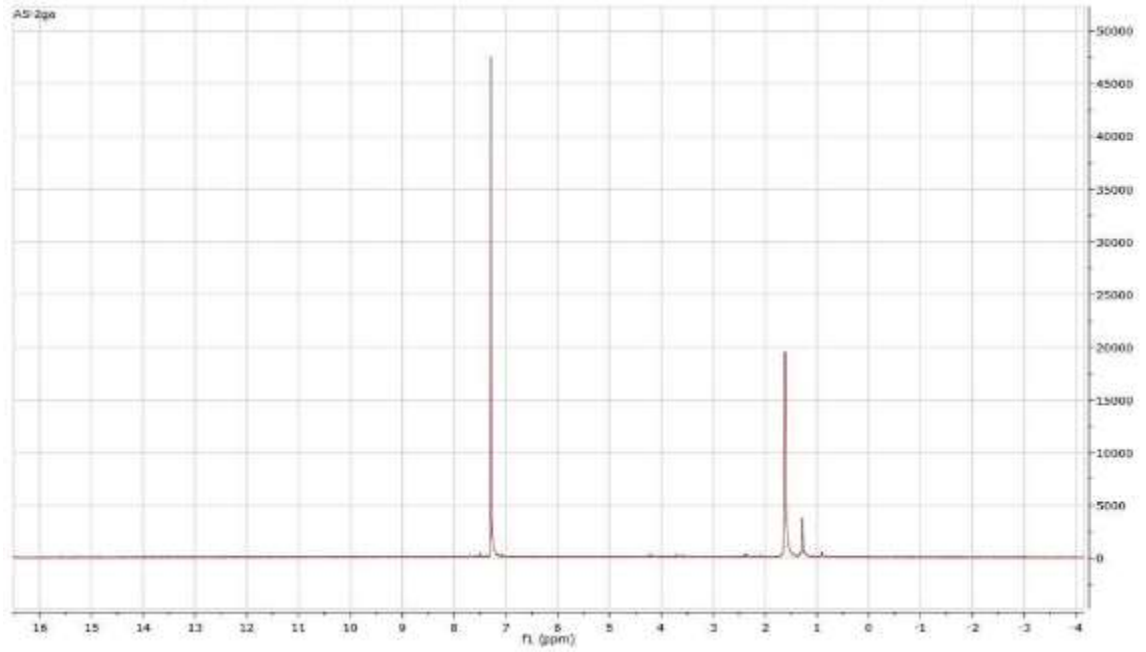
Şekil 34. Bifenil-4,4'-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait H-NMR spektrumu

Şekil 33'de görülen spektrum söz konusu yapıya ait pikleri birebir içermektedir. Ancak Şekil 34'de görülen H-NMR spektrumunda yapıda görülmesi gereken protonlara ait pikler gözlenememektedir. Bunun nedeninin fosfonik asitlerin OH gruplarının bağlı olduğu P atomlarının perdelemesiyle, bu piklerin spektrumda gözlenememesi olduğu düşünülmektedir.

3.6.4. 9H-Fluoren-2,7-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşığının Karakterizasyonu

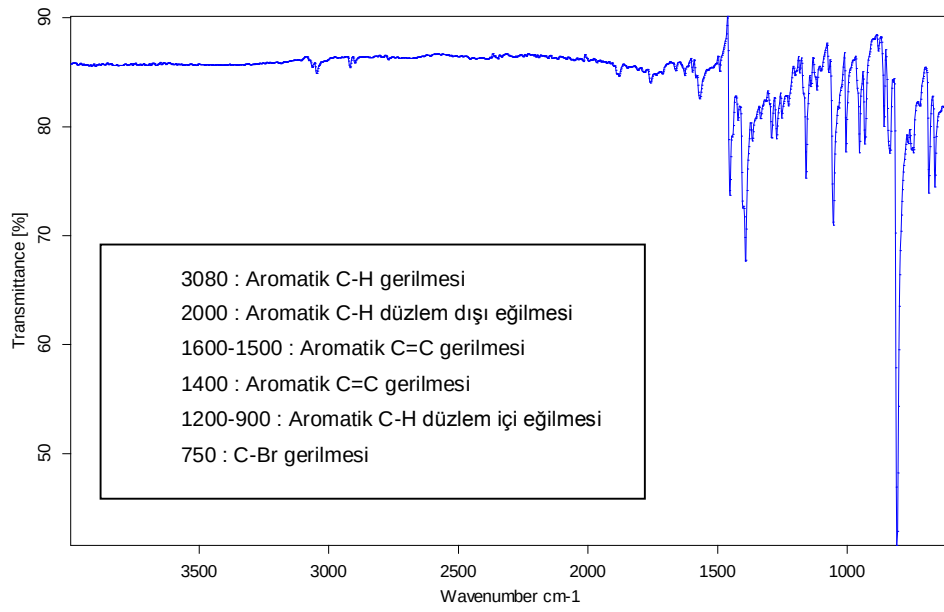


Şekil 35. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşığıne ait ¹H-NMR spektrumu

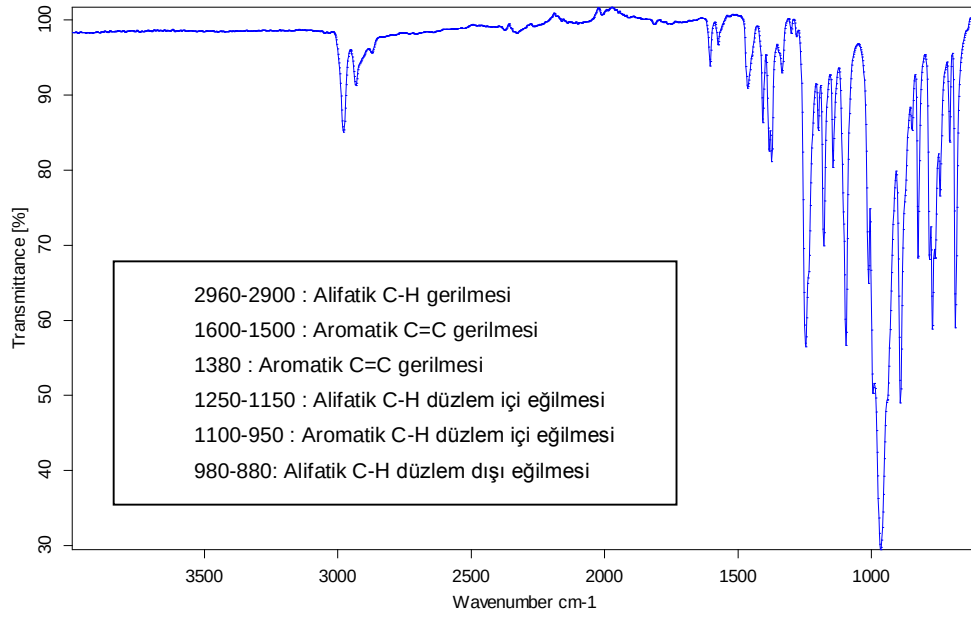


Şekil 36. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşığıne ait ¹H-NMR spektrumu

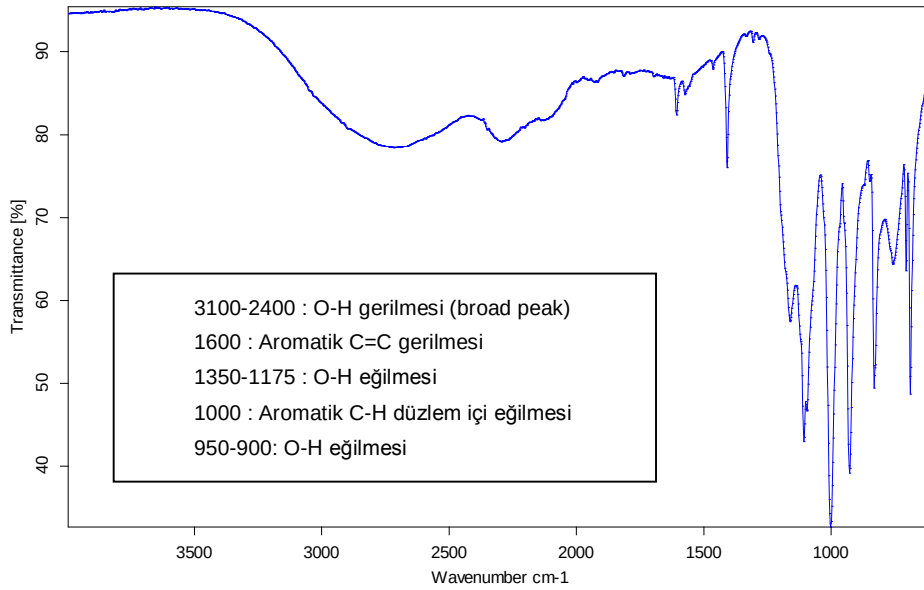
Şekil 35’de görülen spektrum söz konusu yapıya ait pikleri birebir içermektedir. Ancak Şekil 36’da görülen H-NMR spektrumunda yapıda görülmesi gereken protonlara ait pikler gözlenememektedir. Bunun nedeninin fosfonik asitlerin OH gruplarının bağlı olduğu P atomlarının perdelemesiyle, bu piklerin spektrumda gözlenememesi olduğu düşünülmektedir. Zira söz konusu fosfonik asitlerin FTIR spektrumlarında bu tür bir soruna rastlanmamış ve yapı FTIR spektrumu ve tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılabilmektedir.



Şekil 37. 2,7-dibromofluoren bileşiğine ait FTIR spektrumu



Şekil 38. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) ait FTIR spektrumu

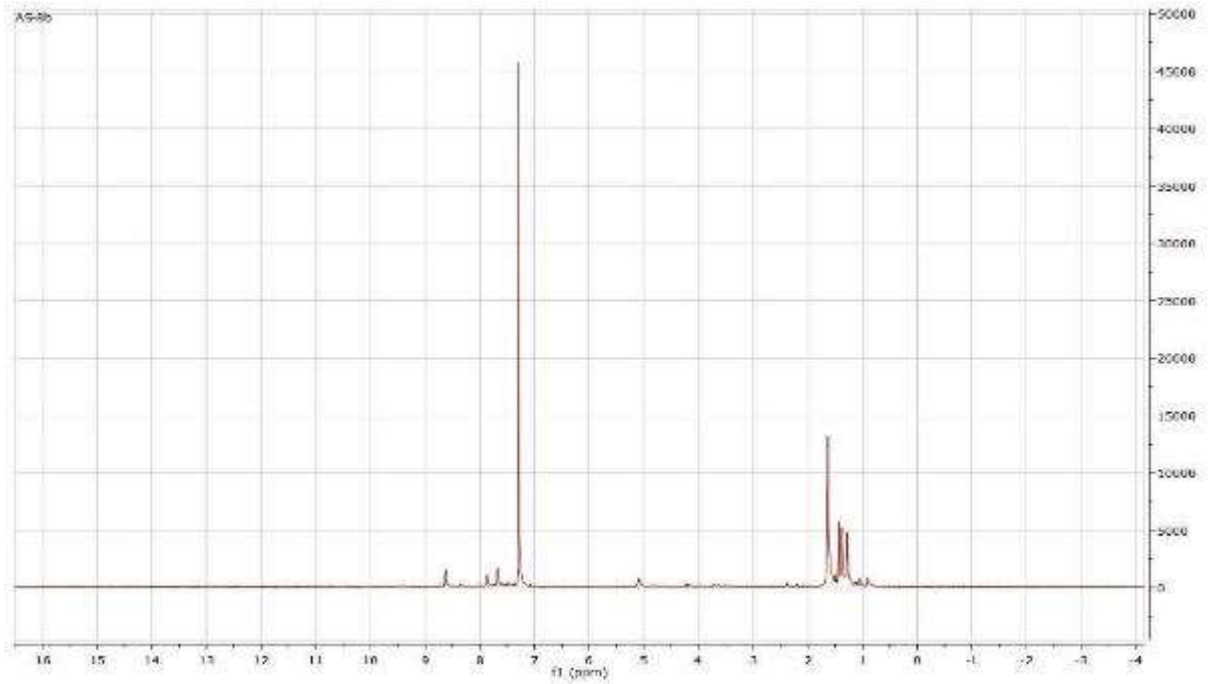


Şekil 39. 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu

Şekil 37,38 ve 39'da sırasıyla 2,7-dibromofluoren; 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik diizopropil ester) ve 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) bileşiklerine ait FTIR spektrumları yer

almaktadır. Şekil 37’de yer alan spektrumda görüldüğü gibi yapıda sadece aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri ve C-H gerilme ve eğilmeleri mevcuttur. Bunun yanısıra yapıda görülen halojenden dolayı derin C-Br piki de spektrumda gözlenmektedir. Şekil 38’de görülen ester formuna ait spektrumda ise C-Br pikinin kaybolduğu, bunun yerine yapıya katılan izopropillerden ötürü alifatik C-H pikleri parmakizi bölgesinde ortaya çıktığı görülmüştür. Şekil 39’da yer alan spektrumdan alifatik C-H gruplarının kaybolduğunu, bunun yerine 2400-3100 civarında görülen geniş O-H pikinin varlığı yapının ester formundan fosfonik asit formuna dönüştüğünü göstermektedir.

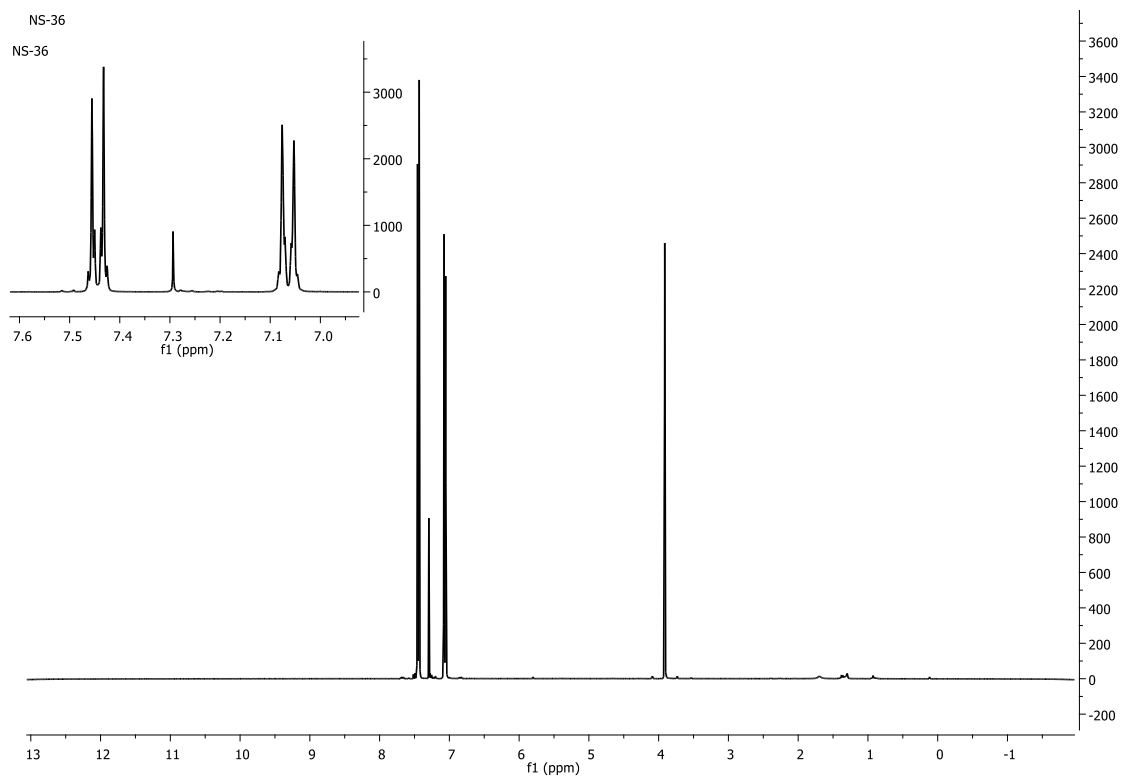
3.6.5. Antrasen-9,10-Diilbis(Fosfonik Asit) Bileşiğinin Karakterizasyonu



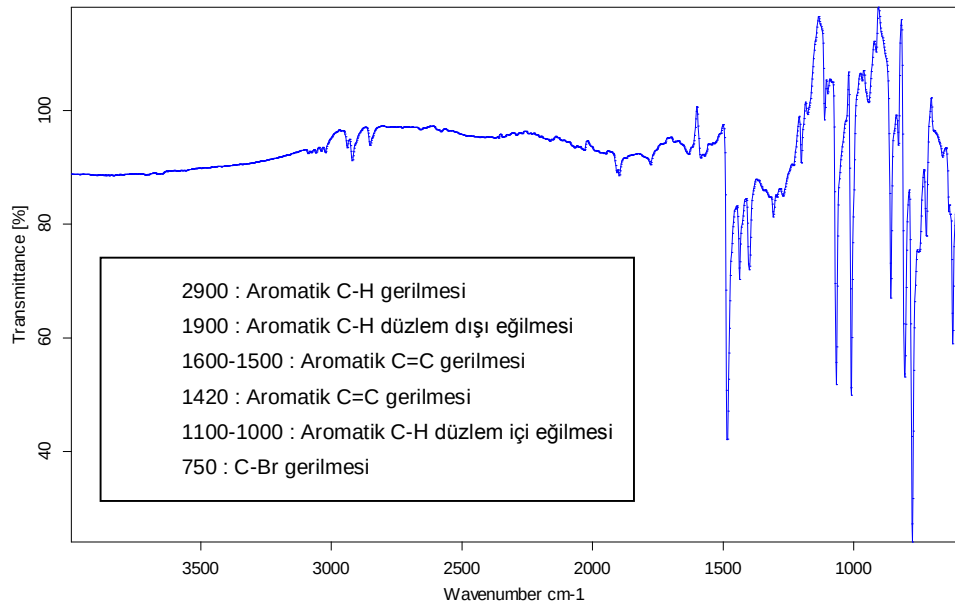
Şekil 40. Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik diizopropilester) bileşiğine ait H-NMR spektrumu

Şekil 40’da görülen spektrum söz konusu yapıya ait spesifik pikleri (1.28de) birebir içermektedir ancak 4.74 (5.00) civarında görülmesi gereken pikler gözlenememektedir.

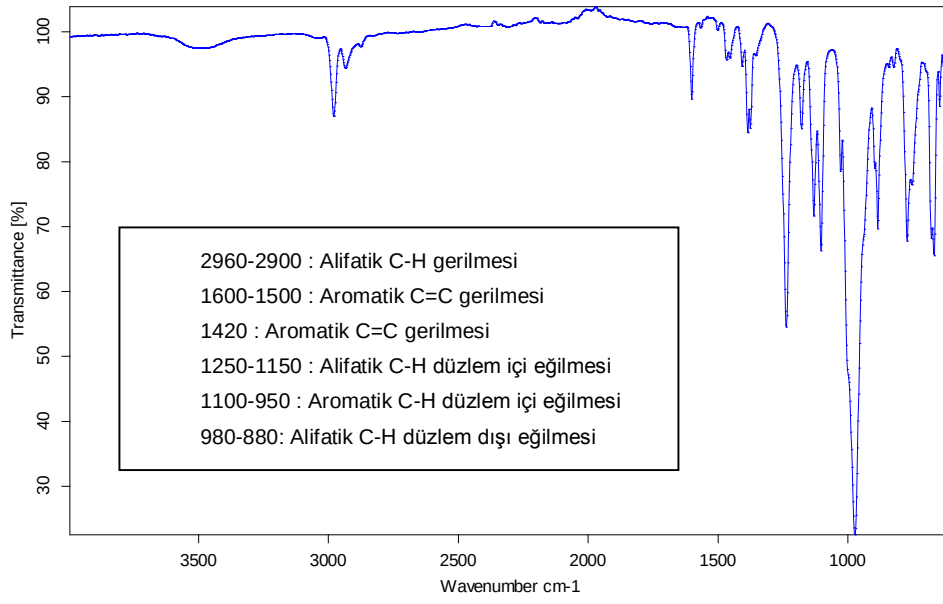
Karakterizasyonu



Şekil 41. 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) bileşiğine ait H-NMR spektrumu



Şekil 42. 1,1'-metandiilbis(4-bromobenzen) bileşiğine ait FTIR spektrumu

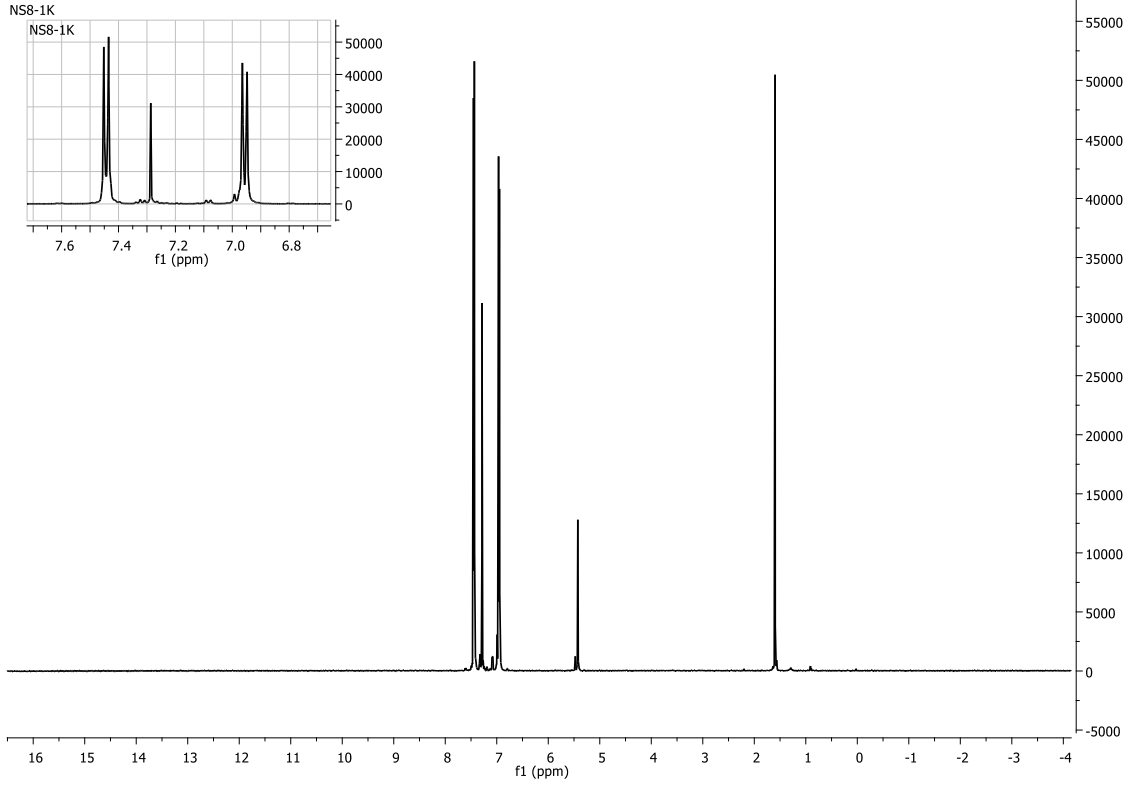


Şekil 43. Metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiğine ait FTIR spektrumu

Şekil 42 ve 43’de sırasıyla 1,1’-metandiilbis(4-bromobenzen) ve metandiil-dibenzen-4,1-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşiklerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 42’de yer alan spektrumda görüldüğü gibi yapıda sadece aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri ve C-H gerilme ve eğilmeleri mevcuttur. Bunun yanısıra yapıda görülen halojenden dolayı derin C-Br piki de spektrumda gözlenmektedir. Şekil 43’de görülen ester formuna ait spektrumda ise C-Br pikinin kaybolduğu, bunun yerine yapıya katılan izopropillerden ötürü alifatik C-H pikleri parmakizi bölgesinde ortaya çıktığı görülmüştür.

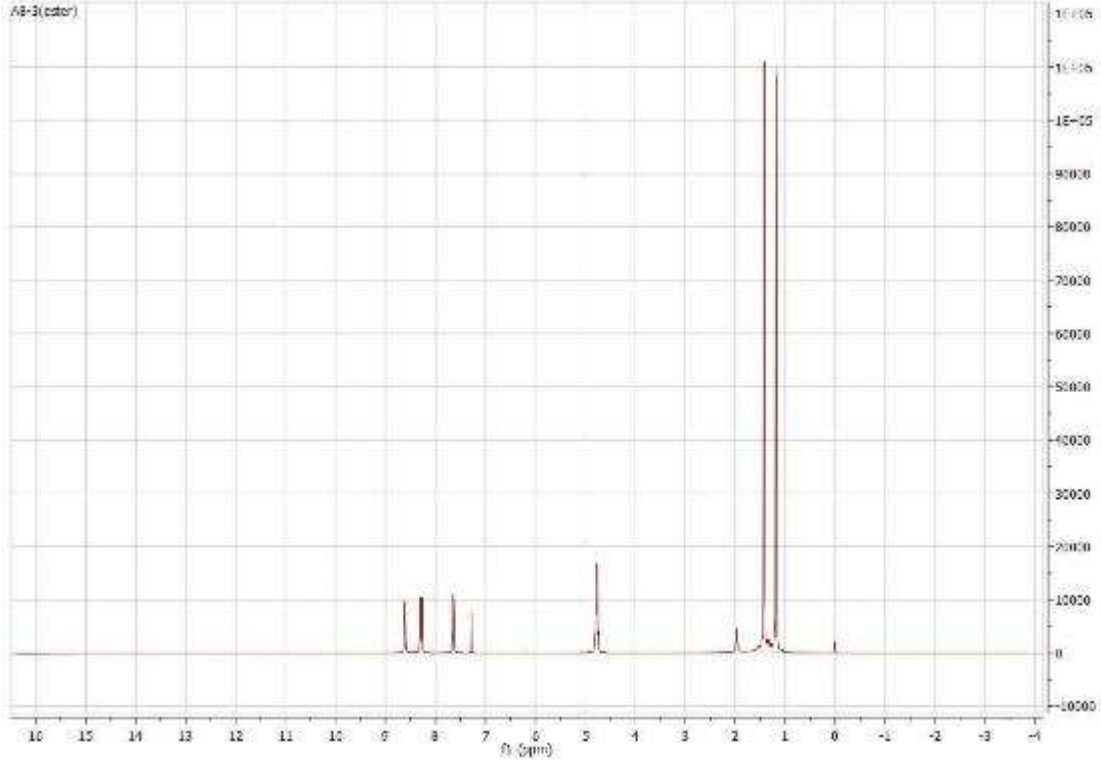
3.6.7. (Metantriiltribenzen-4,1-Diil)Tris(Fosfonik Asit) Bileşğinin

Karakterizasyonu

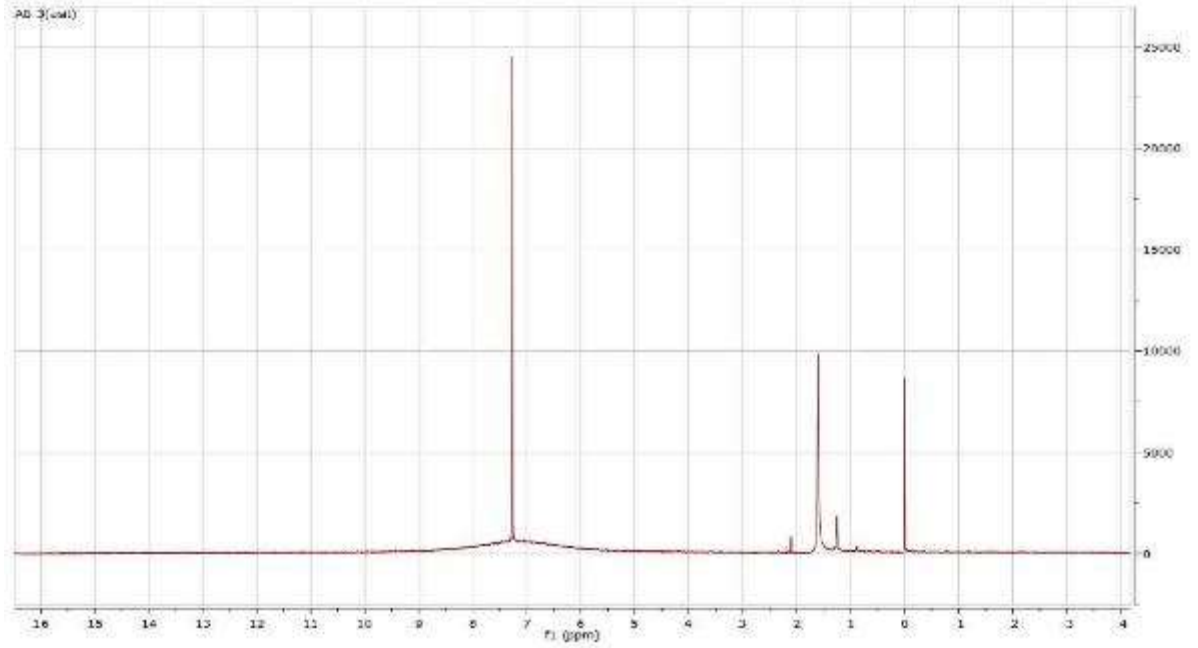


Şekil 44. 1,1',1''-metantriiltris(4-bromobenzen) bileşğine ait H-NMR spektrumu

3.6.8. Naftalen-1,4-Diilbis(Fosfonikasıit) Bileşiginin Karakterizasyonu

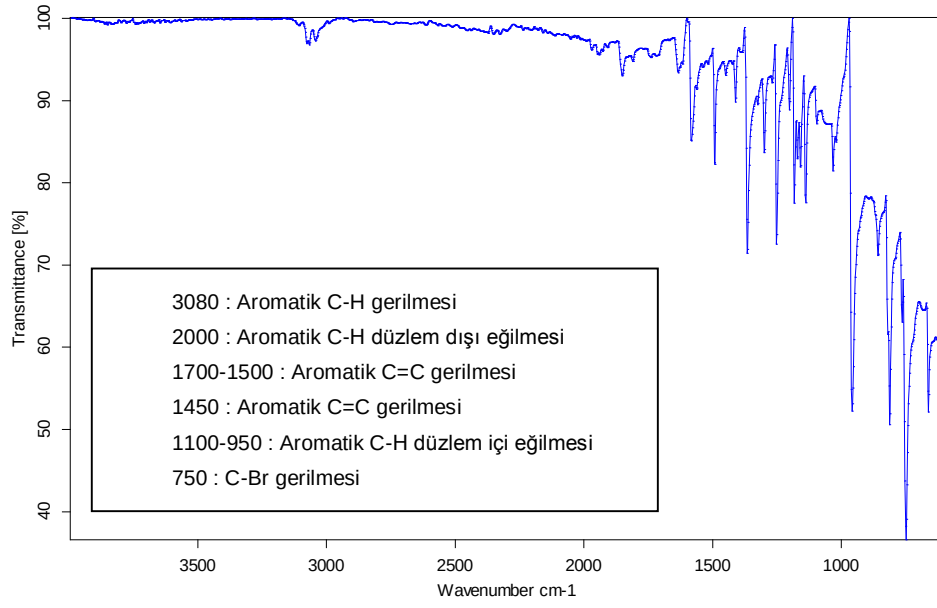


Şekil 45. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil ester) bileşigine ait H-NMR spektrumu

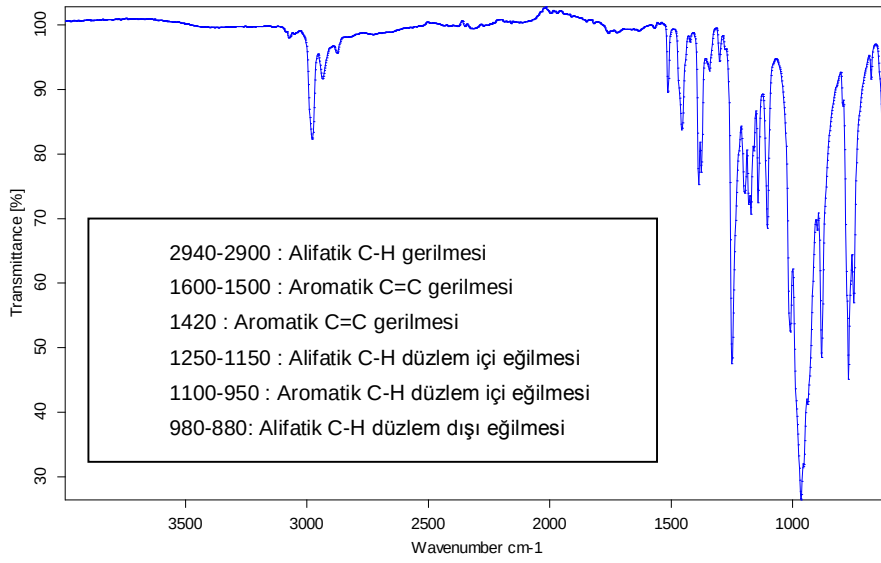


Şekil 46. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

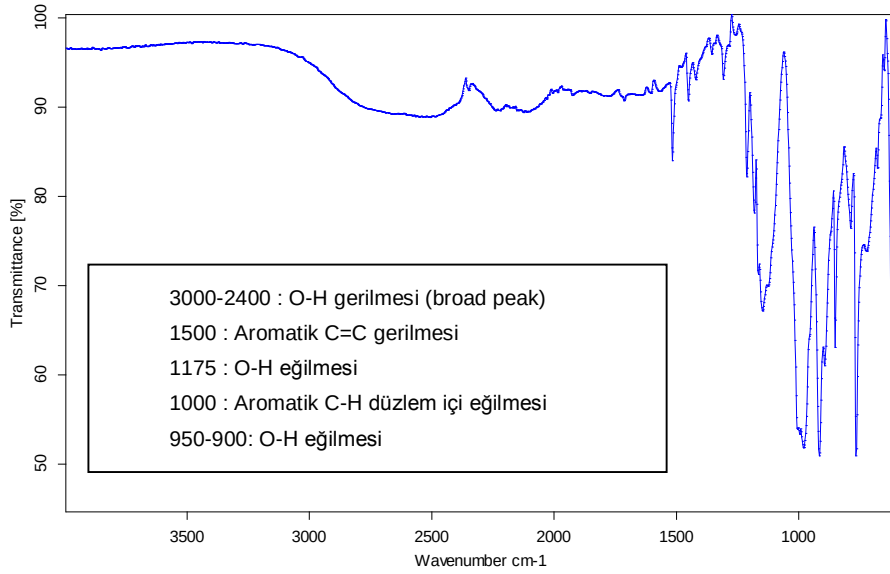
Şekil 45’de görülen spektrum söz konusu yapıya ait pikleri birebir içermektedir. Ancak Şekil 46’da görülen ¹H-NMR spektrumunda yapıda görülmesi gereken protonlara ait pikler gözlenememektedir. Bunun nedeninin fosfonik asitlerin OH gruplarının bağlı olduğu P atomlarının perdelemesiyle, bu piklerin spektrumda gözlenememesi olduğu düşünülmektedir. Zira söz konusu fosfonik asitlerin FTIR spektrumlarında bu tür bir soruna rastlanmamış ve yapı FTIR spektrumu ve tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılabilmektedir.



Şekil 47. 1,4-dibromonaftalen bileşiğine ait FTIR spektrumu



Şekil 48. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil) ester bileşiğine ait FTIR spektrumu



Şekil 49. Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) bileşiğine ait FTIR spektrumu

Şekil 47,48 ve 49'da sırasıyla 1,4-dibromonaftalen; Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik diizopropil ester) ve Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) bileşiklerine ait FTIR spektrumları yer almaktadır. Şekil 47'da yer alan spektrumda görüldüğü gibi yapıda sadece aromatik halkaya ait C=C gerilmeleri ve C-H gerilme ve eğilmeleri mevcuttur. Bunun yanısıra yapıda görülen halojenden dolayı derin C-Br piki de spektrumda gözlenmektedir. Şekil 48'de görülen ester formuna ait spektrumda ise C-Br pikinin kaybolduğu, bunun yerine yapıya katılan izopropillerden ötürü alifatik C-H pikleri parmakizi bölgesinde ortaya çıktığı görülmüştür. Şekil 49'da yer alan spektrumdan alifatik C-H gruplarının kaybolduğunu, bunun yerine 2400-3000 civarında görülen geniş O-H pikinin varlığı yapının ester formundan fosfonik asit formuna dönüştüğünü göstermektedir.

3.7. Hidrotermal Reaksiyonlar İle Organik/İnorganik Hibrit Moleküllerin Sentezi

Organik/inorganik hibrit moleküller dizayn edilirken ve sentezlenirken her bir kristalin sentezi için farklı sıcaklık, pH, derişim, süre gibi birçok parametrede yüzlerce reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal reaksiyonlarla organik/inorganik hibrit moleküllerin sentezi 23 ml hacimli politetrafloroetilen kaplı, paslanmaz çelikten üretilmiş otoklavlarda gerçekleştirilmiş ve ısıtma işlemleri Binder marka etüvlerde gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde kullanılan ultra saf su, MiliQ sistemi kullanılarak elde edilmiştir.

3.7.1. Tetrafenilmetantetrafosfonik Asit (TFMTFA) İle Kurulan Hidrotermal Reaksiyonlar

Tablo 1. Tetrafenilmetantetrafosfonik asit (TFMTFA) ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

	Organik Ligand	Metal Tuzu	İkincil Ligand	İkincil Metal Tuzu	Sıcaklık	Süre	Çözücü	Sonuç
1	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	180 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
2	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	180 °C	24 saat	H ₂ O	Mavi kristaller, verim düşük
3	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
4	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	165 °C	48 saat	Trietilamin	Kristal oluşumu gözlenmedi
5	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	165 °C	48 saat	DMSO	Kristal oluşumu gözlenmedi
6	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	HF	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
7	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	HF	-	165 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
8	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	72 saat	H ₂ O	Yeşil,blok kristaller
9	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	24 saat	H ₂ O	*
10	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	-	120 °C	48 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
11	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	-	150 °C	48 saat	H ₂ O	Mavi kristaller

12	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	-	165 °C	48 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
13	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	-	200 °C	48 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
14	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	HF	165 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
15	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	HF	165 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
16	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Mavi, küçük kristaller
17	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Sarı, küçük kristaller
18	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	72 saat	H ₂ O	Yeşil, küçük kristaller
19	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	165 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
20	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
21	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄ HF	120 °C	72 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
22	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	72 saat	H ₂ O	Yeşil, küçük kristaller
23	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	165 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
24	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
25	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	165 °C	72 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
26	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	72 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
27	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	72 saat	H ₂ O	Mavi kristaller
28	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	Na ₃ VO ₄	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
29	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	Na ₃ VO ₄	165 °C	24 saat	H ₂ O	Yeşil blok kristaller ve açık yeşil iğne kristaller
30	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	Na ₃ VO ₄	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
31	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin, HF	Na ₃ VO ₄	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
32	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
33	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	-	165 °C	24 saat	H ₂ O	Mavi iğne kristal oluşumu
34	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Mavi blok kristal oluşumu
35	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	1,10-fenantrolin	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
36	TFMTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Porphine	Na ₃ VO ₄	200 °C	96 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi

37	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	220 °C	96 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
38	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	180 °C	48 saat	DMF	Bordo pul kristaller
39	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	200 °C	24 saat	DMF	Bordo iğnemi, pul karışık kristaller
40	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	-	165 °C	96 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
41	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	HF	165 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
42	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	HF	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
43	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	-	165 °C	96 saat	DMF	Yeşil plate kristaller
44	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	-	180 °C	96 saat	DMF	Yeşil plate kristaller, siyah mikrokristallerle
45	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tetrazine	-	165 °C	96 saat	H_2O	Beyaz toz çökelti, kristal oluşumu gözlenmedi
46	TFMTFA	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dibromoterpypidine	-	165 °C	96 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
47	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	H_2O , Trietilamin	Kristal oluşumu gözlenmedi
48	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	200 °C	24 saat	H_2O , Trietilamin	Kristal oluşumu gözlenmedi
49	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	Na_3VO_4	120 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
50	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	Na_3VO_4	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
51	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	Na_3VO_4	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
52	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Koyu mavi, lacivert plate kristaller
53	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	150 °C	72 saat	H_2O	Koyu mavi, lacivert plate kristaller
54	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	165 °C	72 saat	H_2O	Koyu mavi, lacivert plate kristaller, verim düşük
55	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Koyu mavi, lacivert plate kristaller, verim düşük
56	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	Na_3VO_4	120 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
57	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	Na_3VO_4	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

58	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,7'-Phenanthroline	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
59	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,7'-Phenanthroline	Na_3VO_4	120 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
60	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,7'-Phenanthroline	Na_3VO_4	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
61	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	165 °C	24 saat	1-methyl-2-pyrrolidinon	Koyu mor pul kristaller
62	TFMTFA	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	200 °C	24 saat	1-methyl-2-pyrrolidinon	Koyu mor pul kristaller
63	TFMTFA	CuCl_2	Porphine	-	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
64	TFMTFA	CuCl_2	Porphine	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
65	TFMTFA	CuCl_2	Porphine	-	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
66	TFMTFA	CuCl_2	4,7'-Phenanthroline	-	165 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
67	TFMTFA	CuCl_2	4,7'-Phenanthroline	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
68	TFMTFA	CuCl_2	CH_3COONa	-	220 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
69	TFMTFA	CuI	-	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
70	TFMTFA	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
71	TFMTFA	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	180 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
72	TFMTFA	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	180 °C	72 saat	H_2O	Turuncu iğne kristaller
73	TFMTFA	CoBr_2	-	-	165 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
74	TFMTFA	CoBr_2	CH_3COONa	-	220 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
75	TFMTFA	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	-	200 °C	96 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
76	TFMTFA	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	24 saat	H_2O	Beyaz pul kristaller, verim düşük
77	TFMTFA	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	H_2O	Beyaz plate kristaller
78	TFMTFA	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

79	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	120 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
80	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	200 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
81	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	180 °C	24 saat	DMF	Bordo plate kristal oluşumu
82	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	200 °C	24 saat	DMF	Mikrokristal oluşumu
83	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	165 °C	24 saat	1-methyl-2-pyrolidin on	Beyaz iğne kristaller
84	TFMTFA	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	200 °C	24 saat	1-methyl-2-pyrolidin on	Kristal oluşumu gözlenmedi
85	TFMTFA	NH ₄ VO ₃	HF		180 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
86	TFMTFA	NH ₄ VO ₃	HF	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
87	TFMTFA	NH ₄ VO ₃	HF	-	200 °C	96 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
88	TFMTFA	V ₂ O ₅	HF	-	200 °C	96 saat	H ₂ O	Beyaz mikrokristaller
89	TFMTFA	V ₂ O ₅	HF	-	200 °C	96 saat	DMF	Yeşil plate kristaller
90	TFMTFA	V ₂ O ₅	HF	-	200 °C	96 saat	DMSO	Kristal oluşumu gözlenmedi

3.7.2. Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

Tablo 2. Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

	Organik Ligand	Metal Tuzu	İkincil Ligand	İkincil Metal Tuzu	Sıcaklık	Süre	Çözücü	Sonuç
1	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
2	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	165 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
3	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O	-	-	180 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi

4	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
5	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	DMSO	Kristal oluşumu gözlenmedi
6	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	1-metil-2-pirolidinon	Kristal oluşumu gözlenmedi
7	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Yeşil iğne kristaller, açık yeşil mikrokristaller
8	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	180 °C	24 saat	H_2O	Açık yeşil blok kristaller
9	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	200 °C	24 saat	H_2O	Mavi plate kristaller
10	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	120 °C	48 saat	H_2O	Mavi, çubuk-blok kristaller
11	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	165 °C	48 saat	H_2O	Mavi, çubuk-blok kristaller
12	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	200 °C	48 saat	H_2O	Mavi, çubuk-blok kristaller
13	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	120 °C	48 saat	H_2O	Mavi, iğne kristaller
14	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	180 °C	48 saat	H_2O	Yeşil, iğne kristaller
15	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
16	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
17	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Na_3VO_4	200 °C	120 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
18	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	120 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
19	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	165 °C	24/48 saat	H_2O	Açık mavi blok kristaller
20	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	200 °C	48 saat	H_2O	Mavi, plate kristaller
21	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine ve Porphine	-	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

22	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Mavi, iğne kristal oluşumu, verim düşük
23	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	180 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
24	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Mavi, blok kristaller
25	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4-Bipyridine	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
26	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	-	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
27	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	Na_3VO_4	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
28	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	Na_3VO_4	180 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
29	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	Na_3VO_4	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
30	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bisterpyridine	Na_3VO_4	180 °C	96 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
31	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	Na_3VO_4 , HF	120 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
32	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	Na_3VO_4 , HF	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
33	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	Na_3VO_4 , HF	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
34	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Mavi, küçük kristaller
35	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	165 °C	72 saat	H_2O	Mavi, küçük kristaller
36	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Mavi, küçük kristaller
37	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	120 °C	24 saat	H_2O	Mavi iğne kristaller
38	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	180 °C	24 saat	H_2O	Yeşil iğne kristaller
39	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

40	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Cu(I)I	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi (kırmızı iğne kristaller Cu-Bipy)
41	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Cu(I)I	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	180 °C	120 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi (kırmızı iğne kristaller Cu-Bipy)
42	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Cu(I)I	2,2'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	120 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi (kırmızı iğne kristaller Cu-Bipy)
43	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	1,10-fenantroline	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
44	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	1,10-fenantroline	-	180 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
45	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	1,10-fenantroline	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
46	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	Terpyridine	-	165 °C	24 saat	H ₂ O	Kahverengi plate pul kristaller
47	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	Terpyridine	-	180 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
48	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	4,4-Bipyridine	-	200 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
49	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	4,4-Bipyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	48 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
50	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	CoSO ₄ .7H ₂ O	4,4-Bipyridine	Na ₃ VO ₄ HF	180 °C	24 saat	H ₂ O	Kırmızı iğne kristaller
51	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	NH ₄ VO ₃	-	-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
52	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	NH ₄ VO ₃	-	-	180 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
53	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	-	-	Na ₃ VO ₄	200 °C	168 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
54	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	-	-	Na ₃ VO ₄	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
55	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	-	110 °C	72 saat	DMF	Beyaz plate kristaller

56	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	120 °C	48 saat	DMF	Bordo plate kristaller
57	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	165 °C	48 saat	DMF	Bordo plate kristaller
58	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Porphine	-	200 °C	48 saat	DMF	Kristal oluşumu gözlenmedi
59	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Zn(ace) ₂ .2H ₂ O	-	-	170 °C	72 saat	DMF	Beyaz, mikrokristaller
60	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	Zn(ace) ₂ .2H ₂ O	-	HF	180 °C	48 saat	DMF	Beyaz, mikrokristaller
61	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	ZnBr ₂	-	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
62	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	ZnBr ₂	-	-	180 °C	96 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
63	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	V ₂ O ₅	-	-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
64	Naftalin-2,6-diilbisfosfonik asit	V ₂ O ₅	-	HF	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi

3.7.3. Floren-2,7-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

Tablo 3. Floren-2,7-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

	Organik Ligand	Metal Tuzu	İkincil Ligand	İkincil Metal Tuzu	Sıcaklık	Süre	Çözücü	Sonuç
1	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O		-	165 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
2	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O		-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
3	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O		-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
4	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	-	120 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi

5	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
6	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
7	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
8	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	100 °C	24 saat	DMF	Kristal oluşumu gözlenmedi
9	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	165 °C	24 saat	DMF	Kristal oluşumu gözlenmedi
10	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	Na_3VO_4	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
11	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	120 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
12	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	165 °C	48 saat	H_2O	Yeşil iğne kristaller
13	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	200 °C	48 saat	H_2O	Yeşil blok kristaller
14	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	180 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
15	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
16	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
17	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4 HF	220 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
18	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4 HF	120 °C	72 saat	H_2O	Mavi iğne kristaller, düşük verim
19	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4 HF	180 °C	72 saat	H_2O	Mavi iğne kristaller, düşük verim
20	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	110 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
21	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	165 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
22	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	180 °C	24 saat	H_2O	Koyu yeşil iğne kristaller

23	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
24	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	165 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
25	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
26	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	HF	120 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
27	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	HF	165 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
28	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	HF	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
29	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	120 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
30	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
31	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,10-fenantroline	-	200 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
32	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	220 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
33	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CuCl_2	CH_3COONa	-	220 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
34	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	CoBr_2	CH_3COONa	-	220 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
35	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	110 °C	48 saat	DMF	Açık yeşil pul kristaller
36	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	165 °C	48 saat	DMF	Açık yeşil iğne kristaller
37	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	200 °C	48 saat	DMF	Yeşil iğne kristaller
38	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	120 °C	48 saat	1-methyl-2-pyrolidinon	Kristal oluşumu gözlenmedi
39	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	165 °C	48 saat	1-methyl-2-pyrolidinon	Kristal oluşumu gözlenmedi
40	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Porphine	-	200 °C	48 saat	1-methyl-2-pyrolidinon	Kristal oluşumu gözlenmedi

41	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		-	110 °C	72 saat	DMF	Kristal oluşumu gözlenmedi
42	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	$\text{Zn}(\text{ace})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		-	170 °C	72 saat	DMF	Kristal oluşumu gözlenmedi
43	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	NH_4VO_3	-	-	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
44	Floren-2,7-diilbisfosfonik asit	V_2O_5	HF	-	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

3.7.4. Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

Tablo 4. Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

	Organik Ligand	Metal Tuzu	İkincil Ligand	İkincil Metal Tuzu	Sıcaklık	Süre	Çözücü	Sonuç
1	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	200 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
2	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	48 saat	H_2O , trietilamin	Kristal oluşumu gözlenmedi
3	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
4	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	24 saat	H_2O	Turkuaz mavi plate kristaller
5	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	200 °C	72 saat	H_2O	Çimen yeşili plate kristaller
6	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	72 saat	H_2O	Turkuaz mavi plate kristaller
7	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	HF	-	120 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
8	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	HF	-	120 °C	120 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
9	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	120 °C	48 saat	H_2O	Turkuaz renkli iğne kristaller
10	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	180 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
11	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Açık mavi renkli iğne kristaller
12	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine	Na_3VO_4	120 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

13	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	120 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
14	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	180 °C	72 saat	H_2O	Açık yeşil renkli iğne kristaller, verim düşük
15	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,2'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H_2O	Açık yeşil renkli iğne kristaller
16	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	-	165 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
17	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4	180 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
18	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Terpyridine	Na_3VO_4 HF	180 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
19	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	120 °C	24 saat	H_2O	Çözelti oda koşullarında kristallendirmeye bırakıldı
20	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	165 °C	24 saat	H_2O	Kırmızımsı kahverengi iğne kristaller
21	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	180 °C	24 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
22	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	HF	-	120 °C	200 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
23	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	HF	-	180 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
24	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine		120 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
25	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine		165 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
26	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,4'-Bipyridine		200 °C	48 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
27	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{Zn}(\text{ace})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	170 °C	72 saat	DMF	Beyaz mikrokristaller
28	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{Zn}(\text{ace})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HF	-	200 °C	168 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
29	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	110 °C	72 saat	DMF	Beyaz mikrokristaller
30	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	ZnBr_2	HF	-	120 °C	168 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
31	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	Na_3VO_4	HF	-	100 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
32	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	NH_4VO_3	HF	-	200 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
33	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	NH_4VO_3	HF	-	180 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi
34	Naftalin-1,4-diilbisfosfonik asit	NH_4VO_3	HF	-	150 °C	72 saat	H_2O	Kristal oluşumu gözlenmedi

3.7.5. Tetrafenilsilantetrafosfonik asit (TFSTFA) ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

Tablo 5. Tetrafenilsilantetrafosfonik asit (TFSTFA) ile kurulan hidrotermal reaksiyonlar

	Organik Ligand	Metal Tuzu	İkincil Ligand	İkincil Metal Tuzu	Sıcaklık	Süre	Çözücü	Sonuç
1	TFSTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	-	200 °C	72 saat	H ₂ O	Sarı iğne kristaller
2	TFSTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	HF	220 °C	48 saat	H ₂ O	Sarı iğne kristaller
3	TFSTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	4,4'-Bipyridine	Na ₃ VO ₄ HF	220 °C	48 saat	H ₂ O	Sarı iğne kristaller
4	TFSTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine	Na ₃ VO ₄	200 °C	72 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
5	TFSTFA	CuSO ₄ .5H ₂ O	Terpyridine, HF	Na ₃ VO ₄	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi
6	TFSTFA	Na ₃ VO ₄	HF	-	200 °C	24 saat	H ₂ O	Kristal oluşumu gözlenmedi

3.8. Kristallografik Şekiller

Proje amacıyla da belirtildiği üzere 20'nin üzerinde 1,2 ve 3 boyutlu organik/inorganik yapılar proje kapsamında sentezlenmiştir. Kristallografik çalışmalar bütçe kapsamında Gebze Teknik Üniversitesi'nden hizmet alımı yoluyla ve ücretsiz olarak, Bremen Üniversitesi ve ETH-Zürich'te gerçekleştirilmiştir.

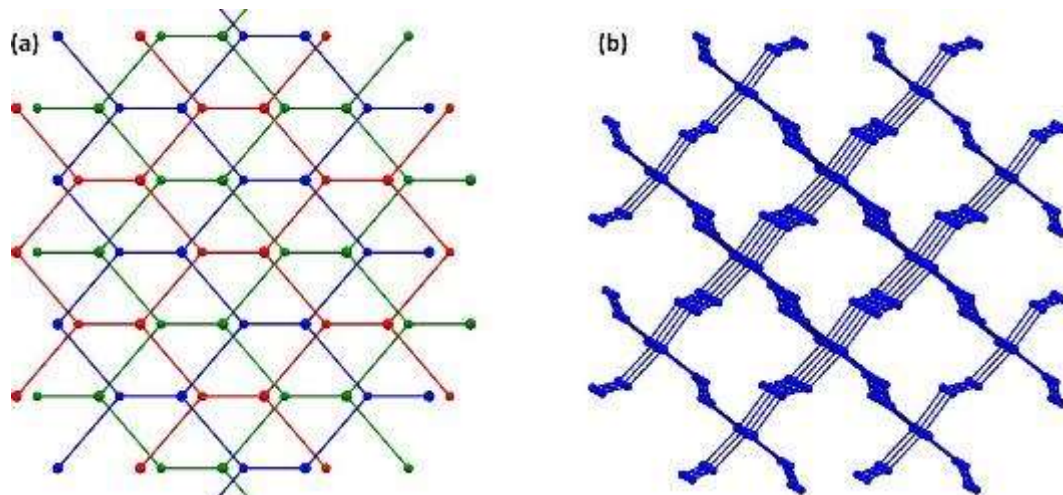
3.8.1. Metan tetra-p-fenilfosfonik asit (MTPPA) Ligandı

Sentezi ile alakalı detaylı bilgi aşağıdaki makalelerden elde edilebilir.

1. Tetrahedral Tetrakisphosphonic Acids. New Building Blocks in Supramolecular Chemistry
Alexandra Schütrumpf, Erdoğan Kirpi, Aysun Bulut, Flavien L. Morel, Marco Ranocchiari, Enno Lork, Yunus Zorlu Simon Grabowsky, Gündoğ Yücesan*, and Jens Beckmann*, *Crystal Growth & Design* **2015**, 15, 4925–4931
2. Synthesis of Cu(II)-organophosphonate framework with predefined void spaces. Aysun Bulut, Yunus Zorlu, Erdoğan Kirpi, Ahmet Çetinkaya, Michael Wörle, Jens Beckmann and Gündoğ Yücesan* *Crystal Growth & Design* **2015** DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01319



Şekil 50. MTPPA kristal yapısı.

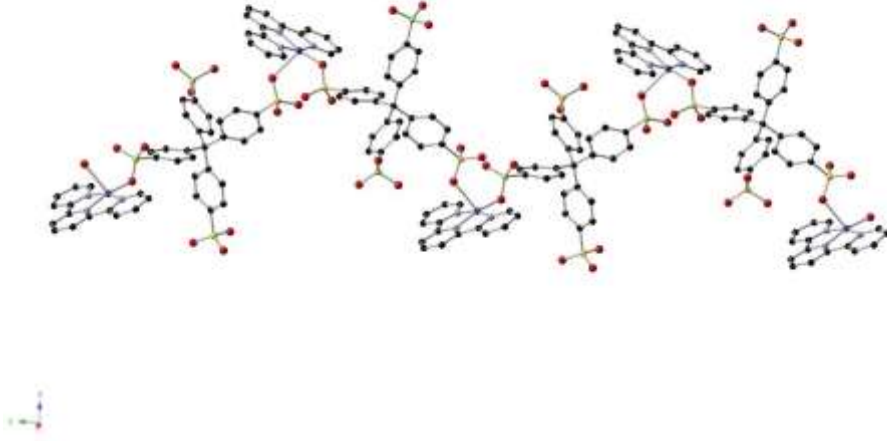


Şekil 51. TOPOS programı ile yapılmış, MTPPA molekülüne ait triple interpenetrated 3D hidrojen bağı ağı yapısı.

3.8.2. $[\{Cu(terpy)\}_2(MTPPA-H_5)(MPTTA-H_6)(H_3O)] \cdot 4.25 H_2O$

Bileşik ile alakalı detaylı bilgi aşağıdaki makalede ve raporun tartışma bölümünde yer almaktadır.

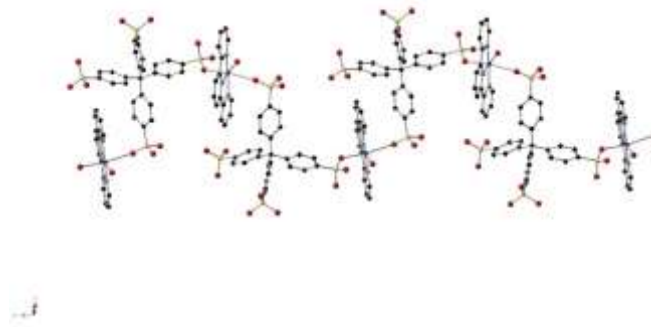
1. Synthesis of Cu(II)-organophosphonate framework with predefined void spaces.
Aysun Bulut, Yunus Zorlu, Erdoğan Kirpi, Ahmet Çetinkaya, Michael Wörle, Jens Beckmann and Gündoğ Yücesan* *Crystal Growth & Design* **2015** DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01319



Şekil 52. Moleküle ait bir boyutlu kristal yapısı.

3.8.3. $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})\}\text{MTPPA-H}_6]$

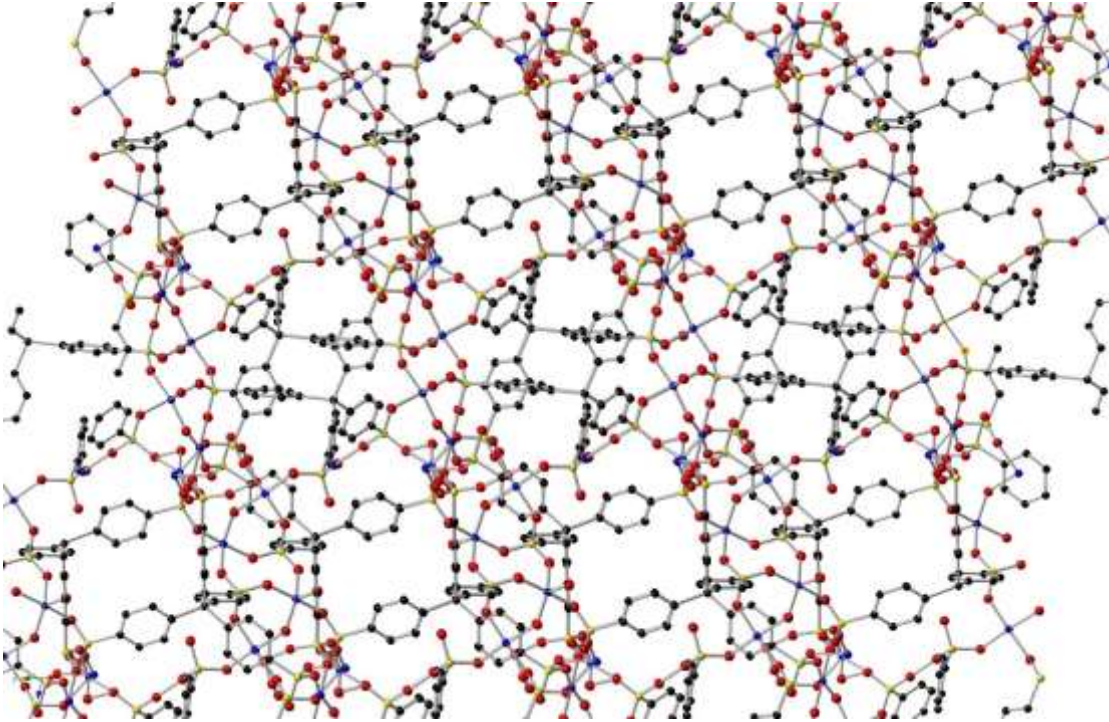
Sıcaklık ve basınç, pH ve koordinasyon kimyasını direk etkileyen parametrelerdir. Başlangıç maddeleri $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}_2(\text{MTPPA-H}_5)(\text{MPTTA-H}_6)(\text{H}_3\text{O})] \cdot 4.25 \text{ H}_2\text{O}$ molekülü ile aynı olup farklı sıcaklıklarda sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta sentezlendiğinde square pyramidal bakır merkezi oktahedrale dönüşmüş; yaklaşık 90 derece açığa sahip keskin dönüşlere sahip olan farklı bir zincir molekül oluşmuştur.



Şekil 53. Moleküle ait bir boyutlu kristal yapısı.

3.8.4. $[\{\text{Cu}_4(\text{terpy})_2\}\text{MTPPA}]$ 3-D

Aynı sistem içerisinde, pH değerleri yükseltildiğinde ise tam deprotone olmuş MTPPA ligandının bağlantı modları açılmış. Gördüğünüz üç boyutlu molekül oluşmuştur. Terpy üniteleri görüntü temizliği için kaldırılmıştır. Yüksek oranda disorder içerdiğinden refinement işlemi devam etmektedir. Bütün bu çalışmalar MTPPA ligandının ne kadar verimli ve yapısal olarak ne kadar zengin sonuçlar içerdiğinin bir göstergesidir.

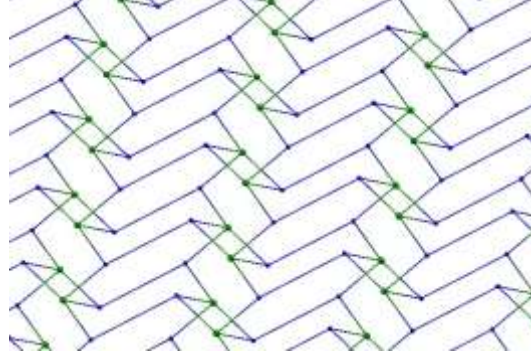


Şekil 54. Moleküle ait üç boyutlu kristal yapısı, terpy molekülü çıkarılmış hali ile.

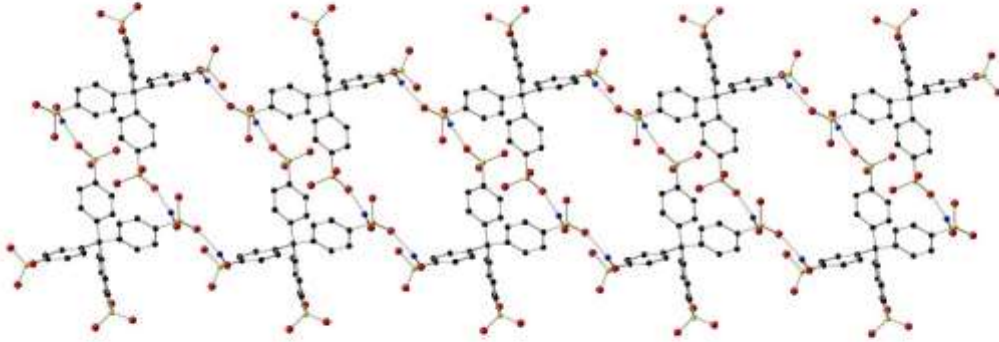
3.8.5. $[\{\text{Cu}_2(\text{bisterpy})\}\text{MTPPA-H}_4]$

Molekülün yayını aşağıdaki dergide gerçekleştirilmiştir detaylı bilgiye tartışma bölümünden de ulaşılabilir.

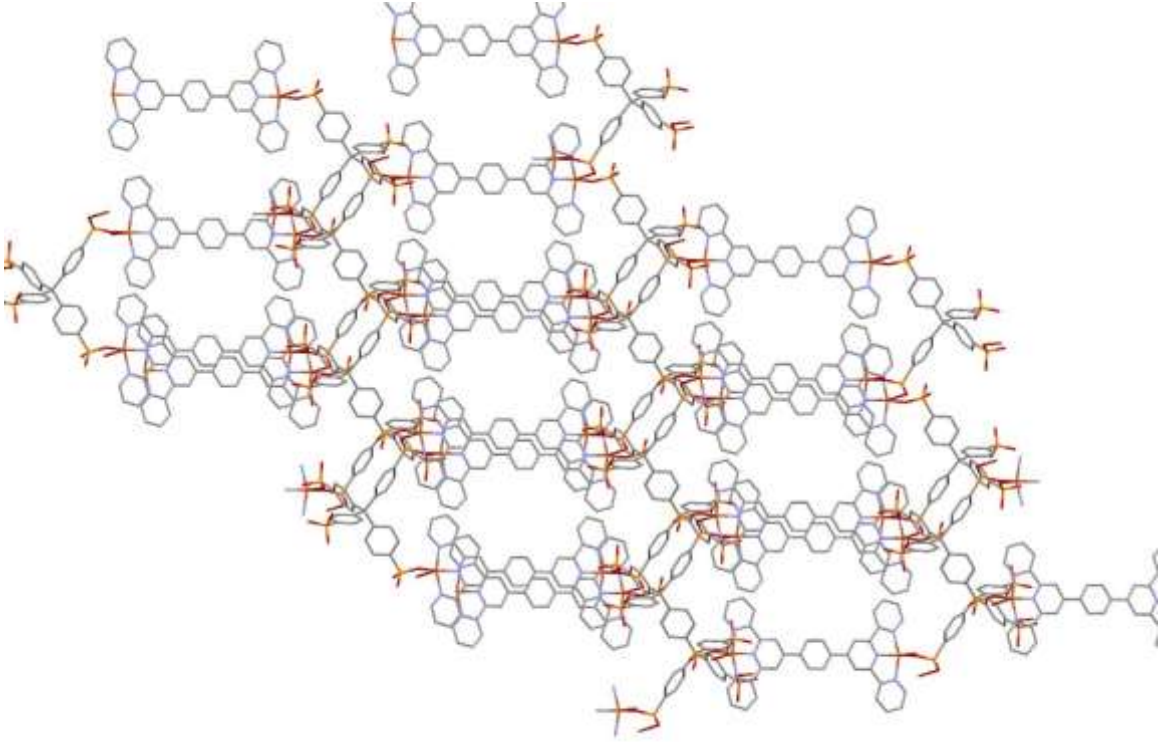
1. Synthesis of Cu(II)-organophosphonate framework with predefined void spaces. Aysun Bulut, Yunus Zorlu, Erdoğan Kirpi, Ahmet Çetinkaya, Michael Wörle, Jens Beckmann and Gündoğ Yücesan* *Crystal Growth & Design* **2015** DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01319



Şekil 55. Topos analizi.



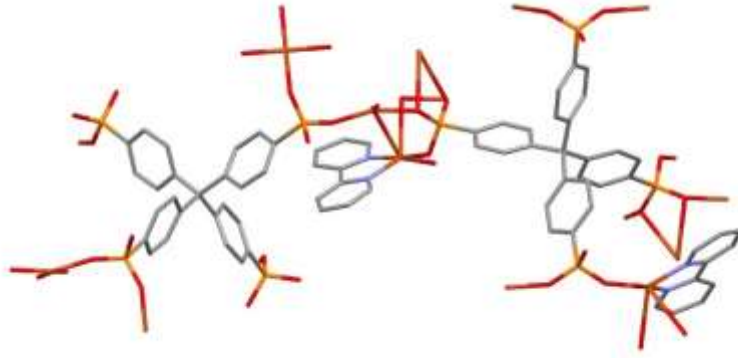
Şekil 56. MTPPA kafes yapısı.



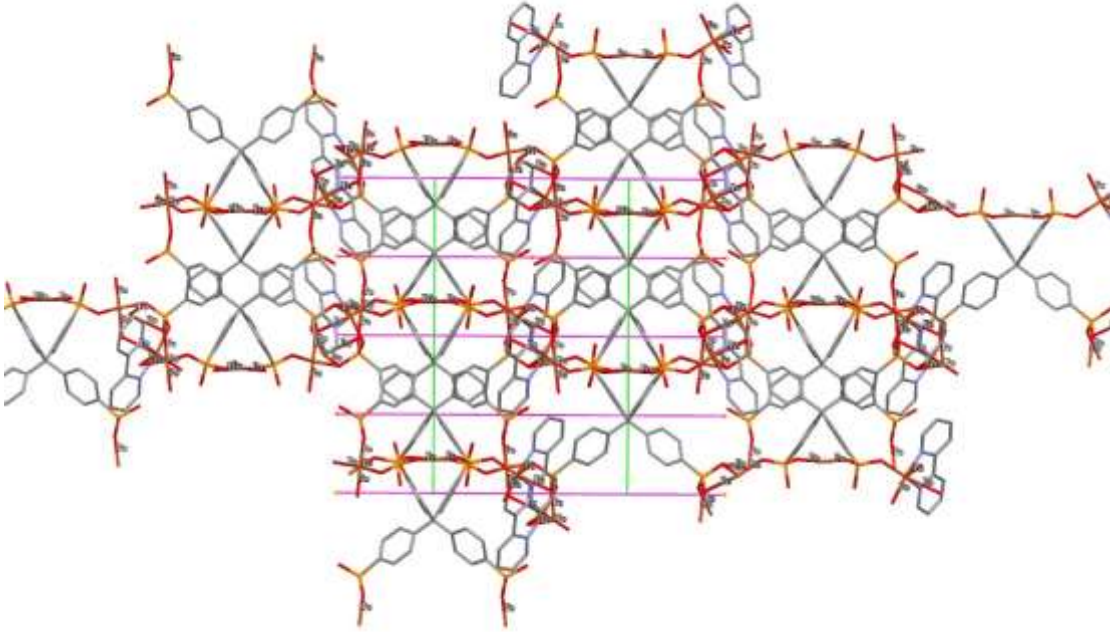
Şekil 57. MTPPA kafes zincirinin daha yüksek boyuta bağlanmış hali.

3.8.6. $[\{\text{Cu}_3(2,2'\text{-bpy})_2\}\text{MTPPA-H}_2]$

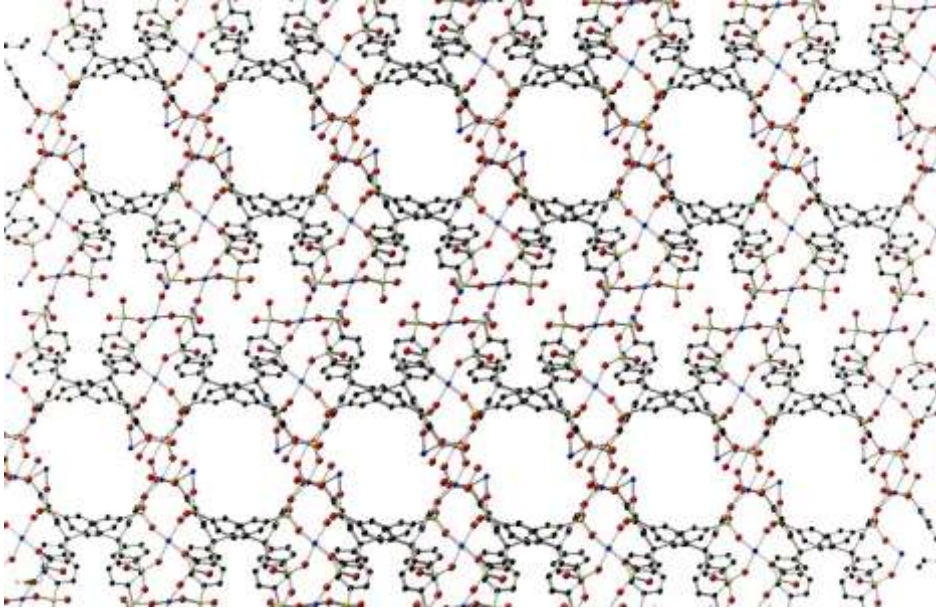
Çok yüksek yoğunluğa sahip üç boyutlu kristal yapısı vermiştir. Ancak 2,2'-bpy uniteleri üç boyutlu kafes yapı içerisinde çok iyi gizlendiğinden, kesinlikle ısıtılarak dekompozisyonu gerçekleştirilememiş ve molekül 400 dereceden sonra bozunmaya başlamıştır. Bu yüksek yoğunluk molekülün kararlılığına da etki göstermiş ve 400 dereceye kadar hiç bozunmadan kararlı kalabilmektedir.



Şekil 58. Moleküler yapı



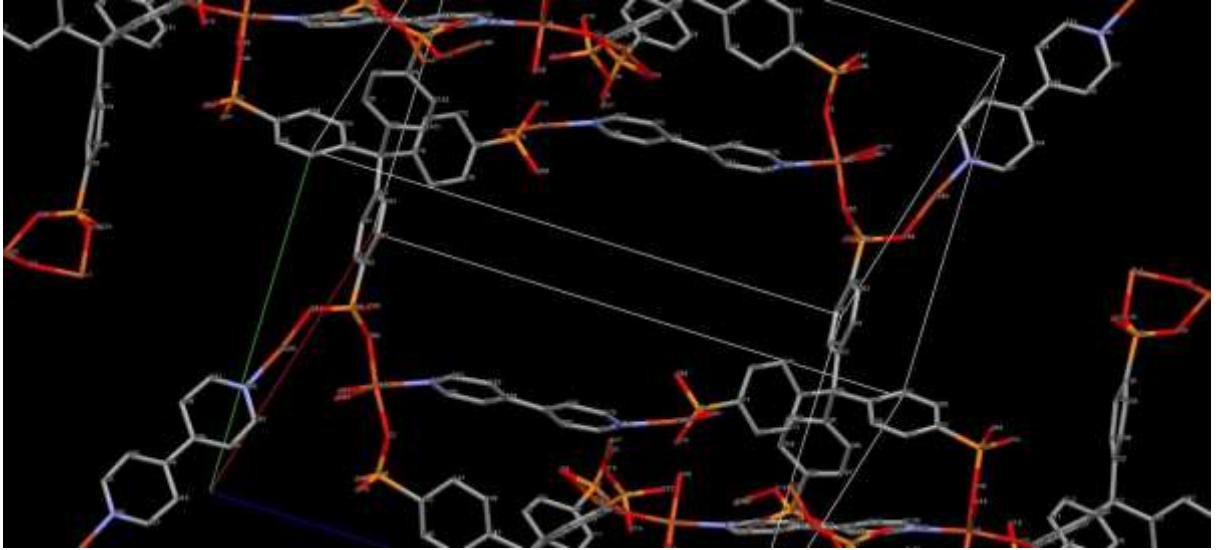
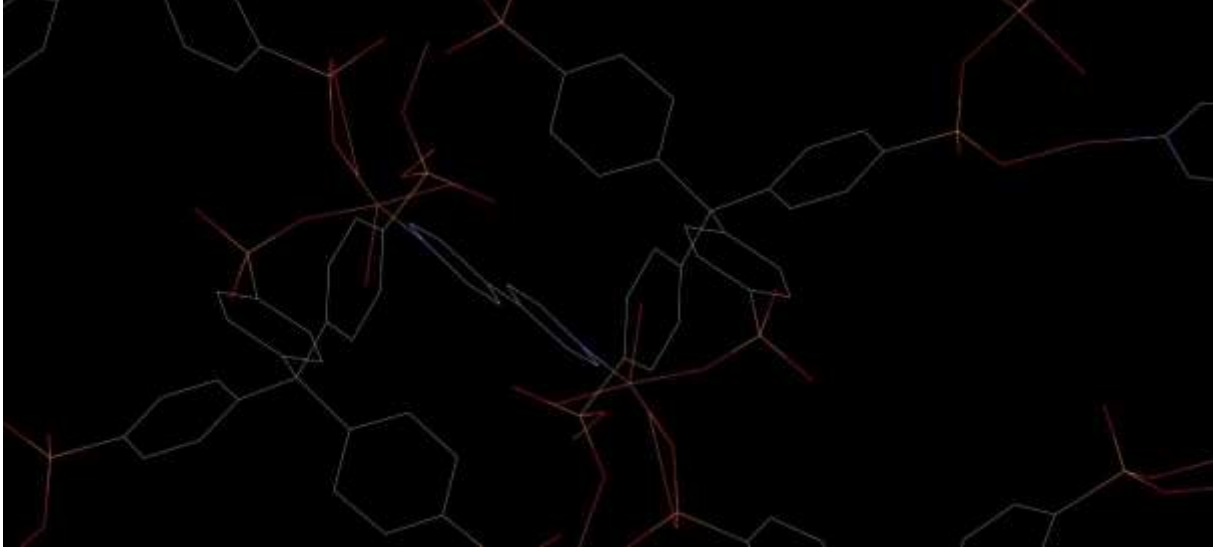
Şekil 59. Üç boyutlu yapı.



Şekil 60. 2,2'-bpy ayrılmış hali ile üç boyutlu iskelet yapısı.

3.8.7. $[\text{Cu}_8(4,4'\text{-bpy})_4\text{MTPPA}_2]$

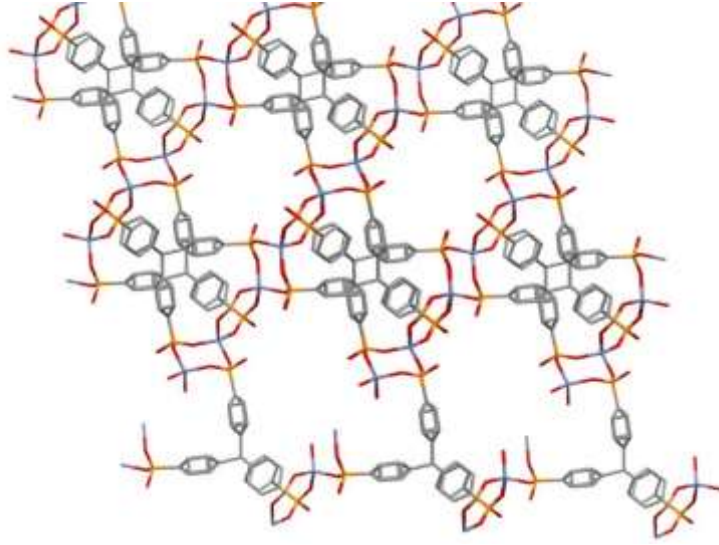
Tetraphenylmethan tetraphosphonic acid ligandı kullanılarak sentezlediğimiz ikinci moleküldür, 6 tane tpmtpa ligandının çevrelediği büyük boşluklar oluşmuştur boşluklar içerisinde yer alan 4,4'-bpy ligandı boş alanlar içerisinde bakırlara koordine olmuş kesinlikle ortamdaki ayrılmalarda halinde 3 boyutlu ağı yapısına herhangi bir zarar vermemektedirler. TGA çalışmaları sonucunda 4,4'-bpy ligandını uçurup boş alanları elde etmeyi planlıyoruz. Reaksiyonun verimi düşük olduğundan, verim optimizasyonu çalışmaları halen devam etmektedir. Verim arttırımını takiben BET, TGA ve manyetik çalışmaları gerçekleştirilecektir.



Şekil 61. Moleküle ait gözenekler ve MTPPA koordinasyonu.

3.8.8. Zn_4MTPPA

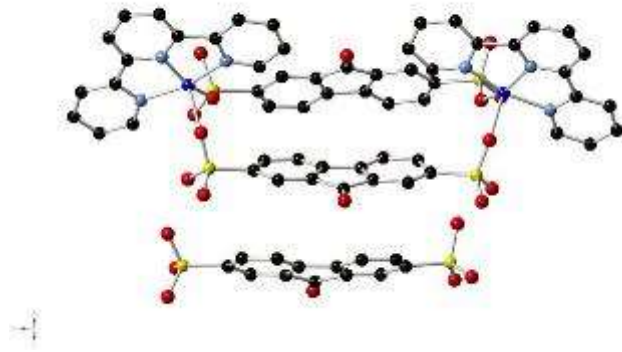
Refinement işlemi halen devam etmektedir, teorik olarak hesaplandığında yaklaşık %48 oranında boşluk oranına sahip bir moleküldür. Resimden de görüleceği üzere fenil gruplarından bir tanesi disorder içermektedir.



Şekil 62. Zn₄MTPPA kompleks bileşiğine ait kristal yapı.

3.8.9. $[\{\text{Cu}(\text{terpy})\}_2(2,7\text{-FDA-H}_2)_2] \cdot (2,7\text{-FDA-H}_4)(2\text{H}_2\text{O})$ (2,7-FDA-H₄ = 2,7-fluorenonediphosphonic acid)

Bu metal koordinasyonuna sahip moleküller, oda sıcaklığında ilginç manyetik özellikleri gösterdiğinden Patent Tescil başvurmuz **2015-GE-58532** evrak ve **2015/01980** tescil numarası ile Türk Patent Enstitüsü tarafından kayıt altına alınmıştır. Deraylı bilgiye (BULUT, 2015) ulaşılabilir.

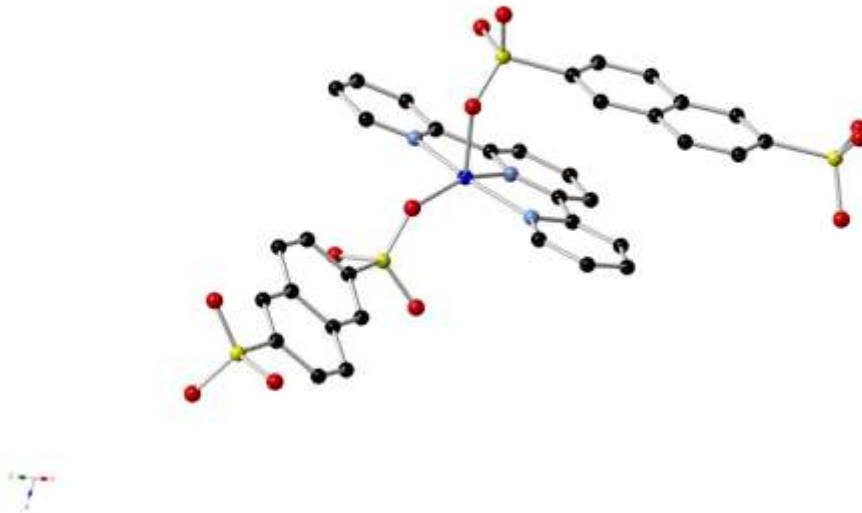


Şekil 63. $[\{Cu(terpy)\}_2(2,7-FDA-H_2)_2] \cdot (2,7-FDA-H_4)(2H_2O)$ molekülüne ait kristal yapısı.

Detaylı bilgi için Bkz. Dalton Transactions Makalesi

3.8.10. $[\{Cu(terpy)\}(2,6-NDA-H_3)_2]$ molecular building block

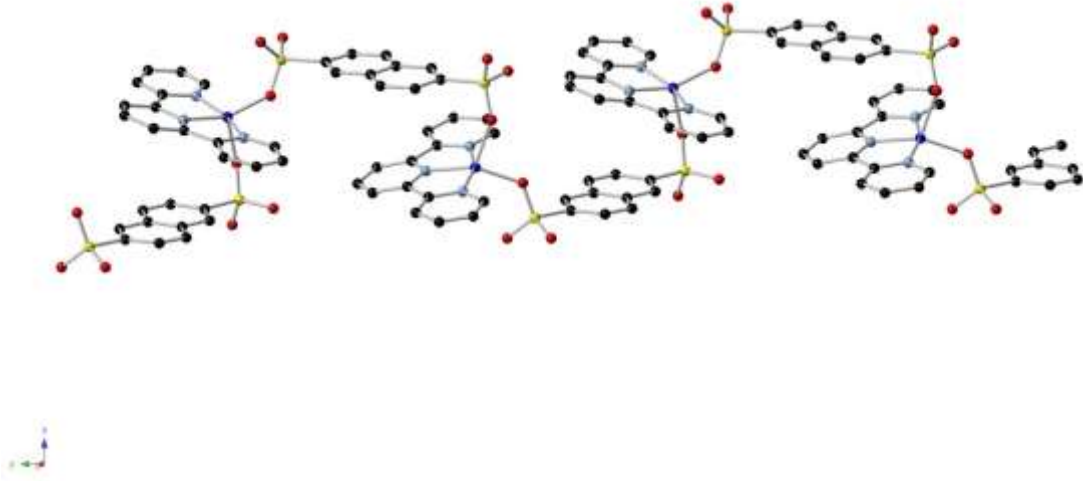
İki ucu açık tam protone fosfonat grupları içermektedir ve yepyeni bir yapı taşıdır.



Şekil 64. Moleküle ait kristal yapı.

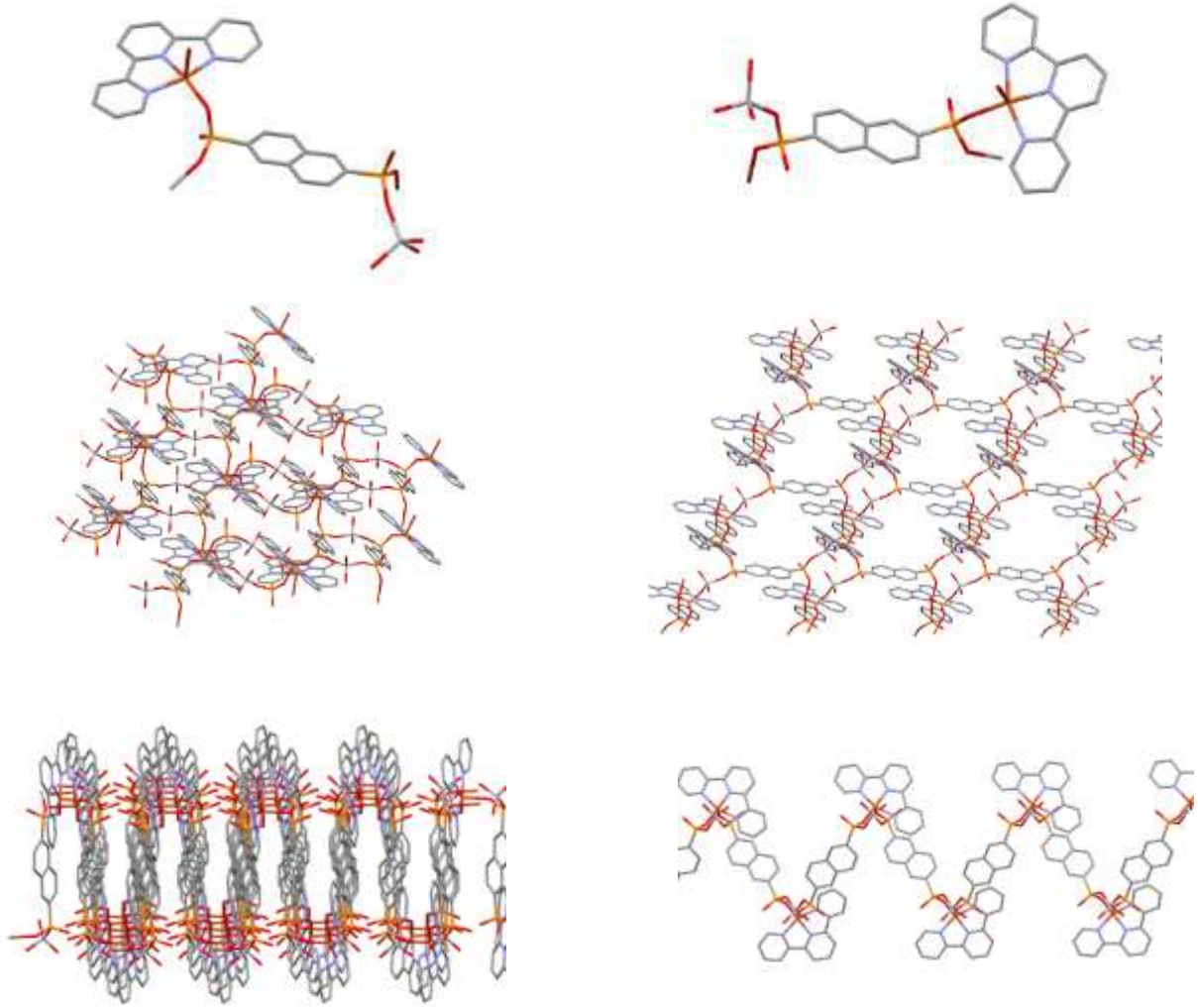
3.8.11. [{Cu(terpy)}₂,6-NDPA-H₂] one-dimensional

Şekil 64' de gözüken yapı taşından elde edilmiş bir boyutlu organik/inorganik hibrit iskeletyapı, protonasyon seviyesi bir kademe daha azaltıldığında boyutunda artırılması öngörülmektedir. Kristal yapısı ile ilgili detaylı bilgi (BULUT,2015) makalesinden ulaşılabilir.

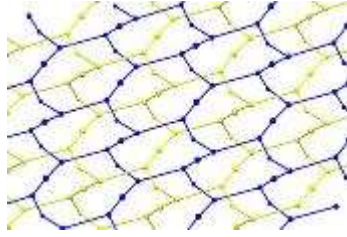


Şekil 65. Moleküle ait bir boyutlu zincir yapı.

**3.8.12. $[\{Cu(terpy)\}VO_2(2,6\text{-NDPA-H})]$ ve $[\{Cu(terpy)\}VO_2(2,6\text{-NDPA-H})] \cdot H_2O$
(1·2H₂O) (2,6-NDPA=2,6-naphtalenediphosphonic acid) isomerleri**

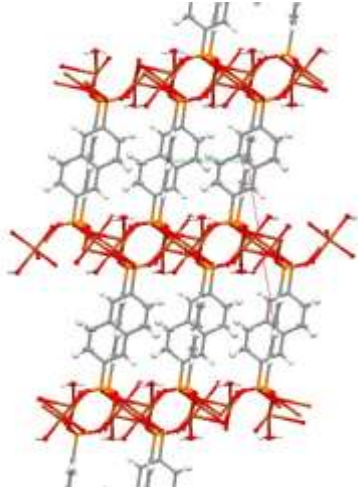


Şekil 66. 1. İzomerin moleküler, iki boyutlu ve zigzag yapısı, (sol taraf) ikinci molekül (sağ taraf)



Şekil 67. ikinci molekülün interpenetre TOPOS analizi

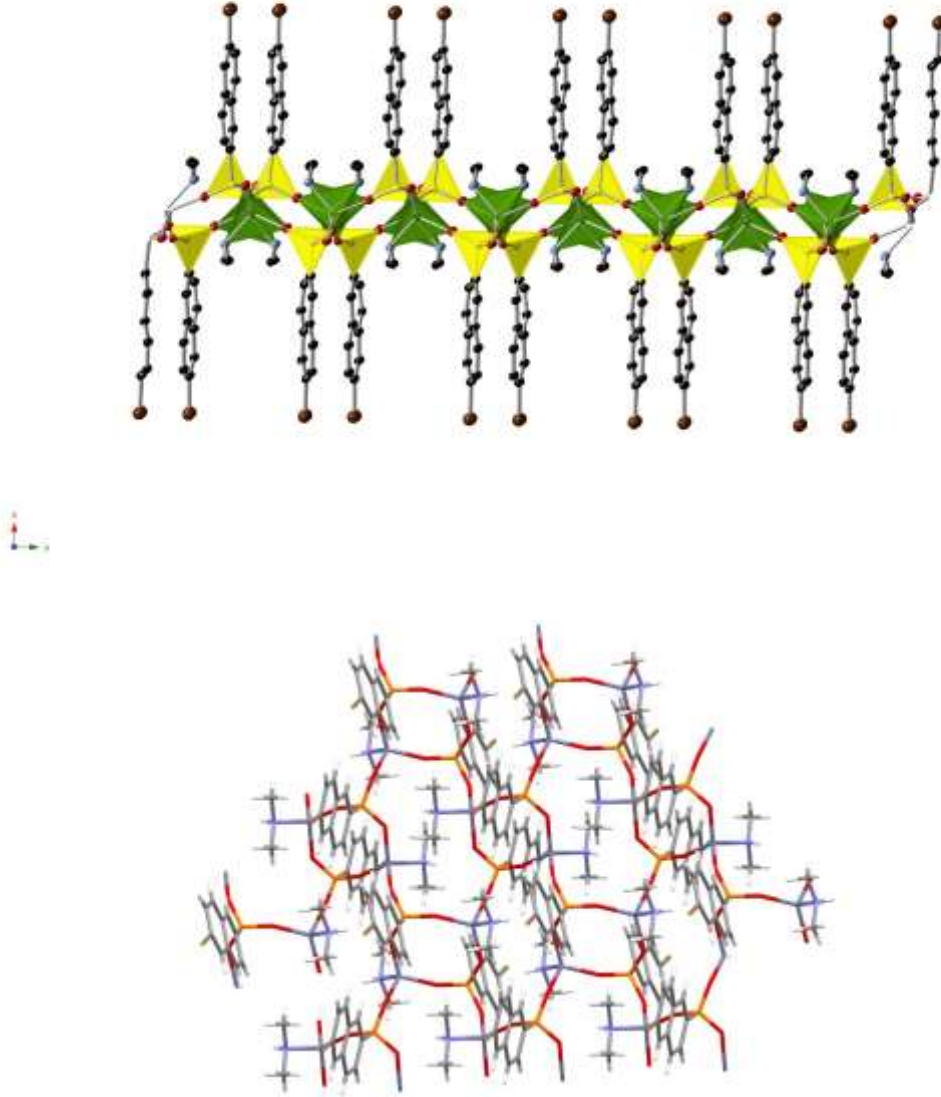
3.8.13. {Cu(2,6-NDPA-H₂)}



Şekil 68. Moleküle ait üç boyutlu kristal yapısı.

3.8.14. Zn(2,6-NDPA-Br)

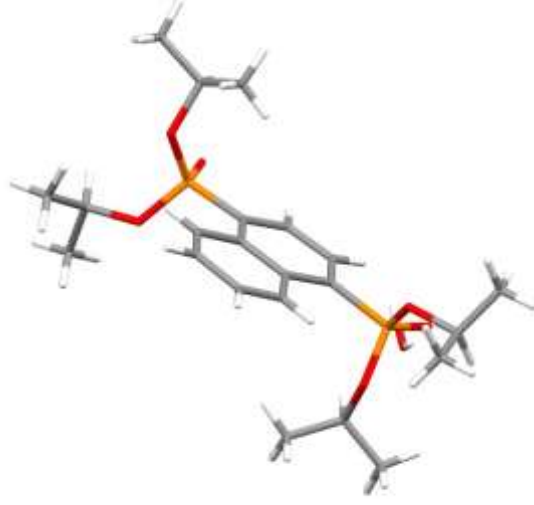
Bakırın aksine çinko tetrahedral bağlantı modunu tercih etmiştir.



Şekil 69. Moleküle ait iki boyutlu yapının iki farklı açıdan görüntüsü.

3.8.15.1,4-naftalindifosfonik asit esterleri

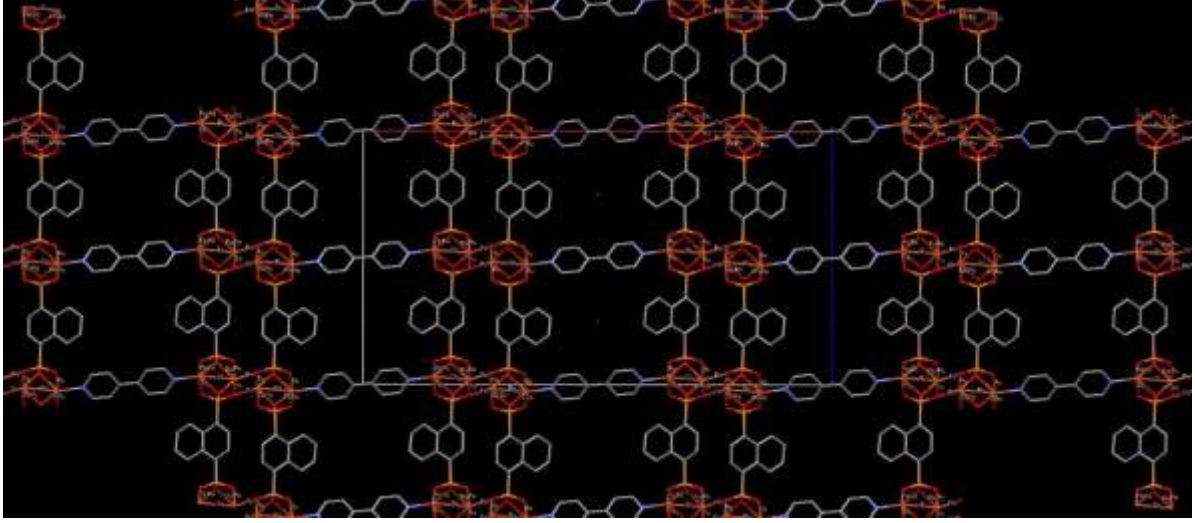
1,4-naphtalenediphosphonic asitin sentezi X-ışını kırımı ile de desteklenmiştir.



Şekil 70. Molekülün yapısı.

3.8.16. $[\{Cu_2(4,4'-bpy)\}O_3PC_{10}H_6PO_3]$

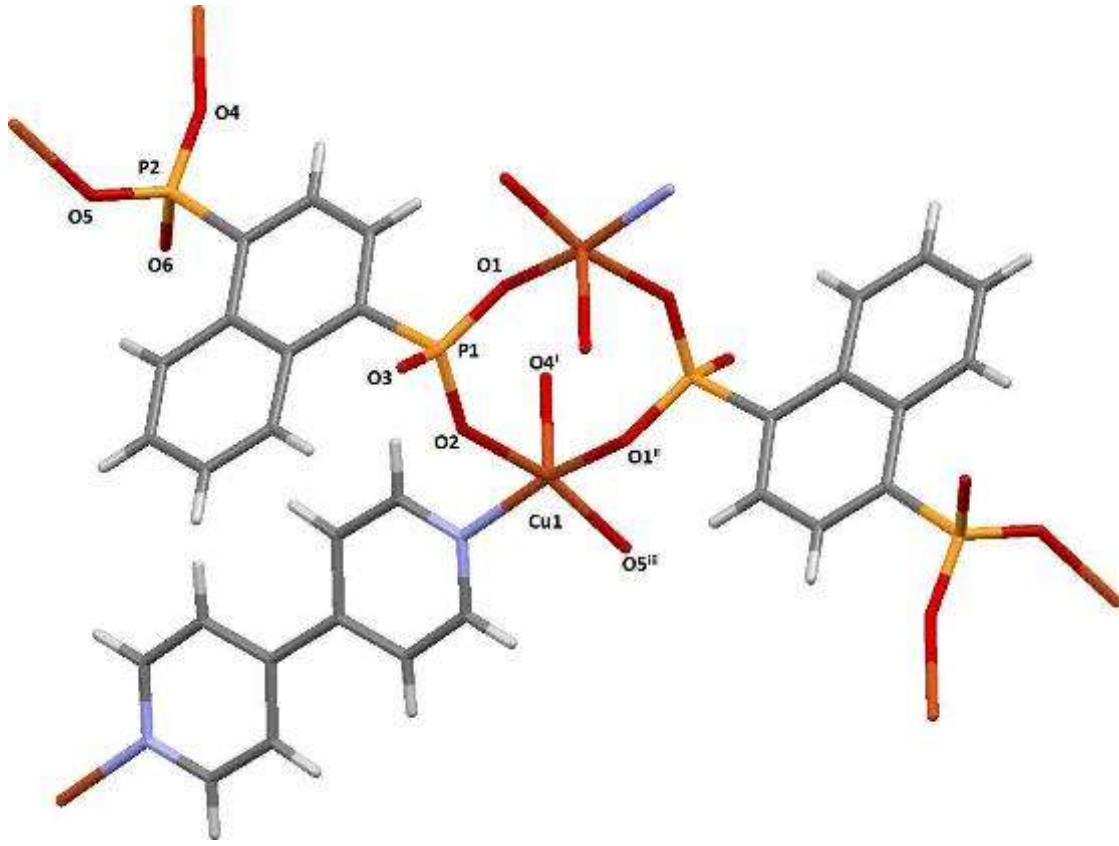
Birinci gelişme raporunda sunduğumuz molekülün yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ikinci izomeri, iki molekül crystengcomm dergisine yayın için hazırlanmaktadır. BET analizleri gerçekleştirilmiş. Yüzey alanı, 85.637 m²/g çıkmıştır. Bu değer aktif karbonun yaklaşık 3'te birine tekabül etmektedir. Bilinen metal organofosfonatlar için en yüksek yüzey alanının 300 ile 400 arası olduğu göze alınırsa. Oldukça iyi bir sonuçtur.



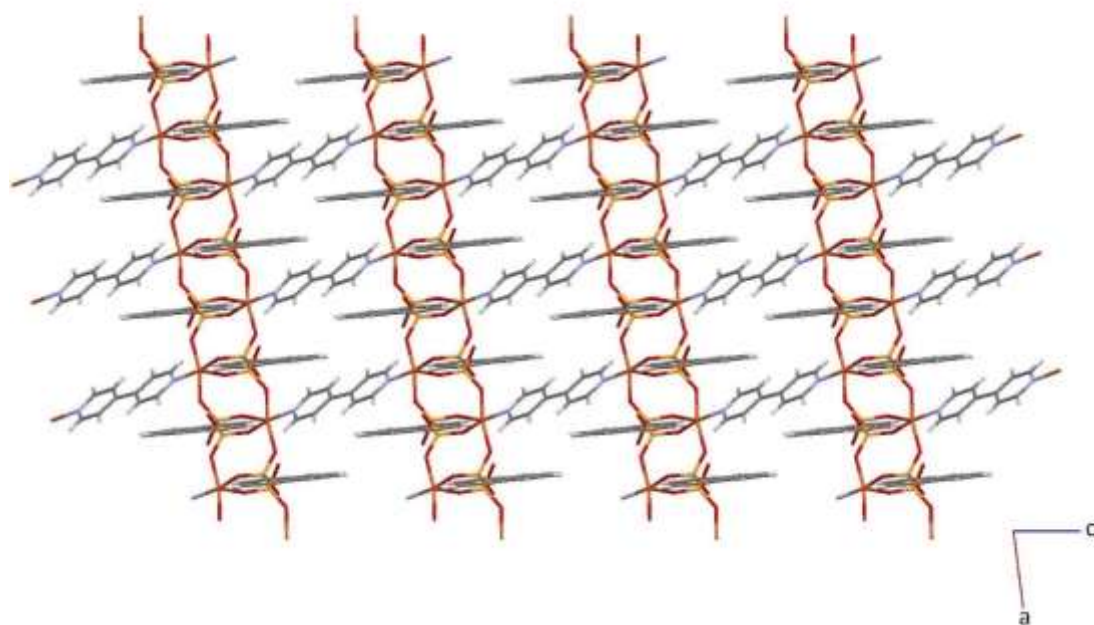
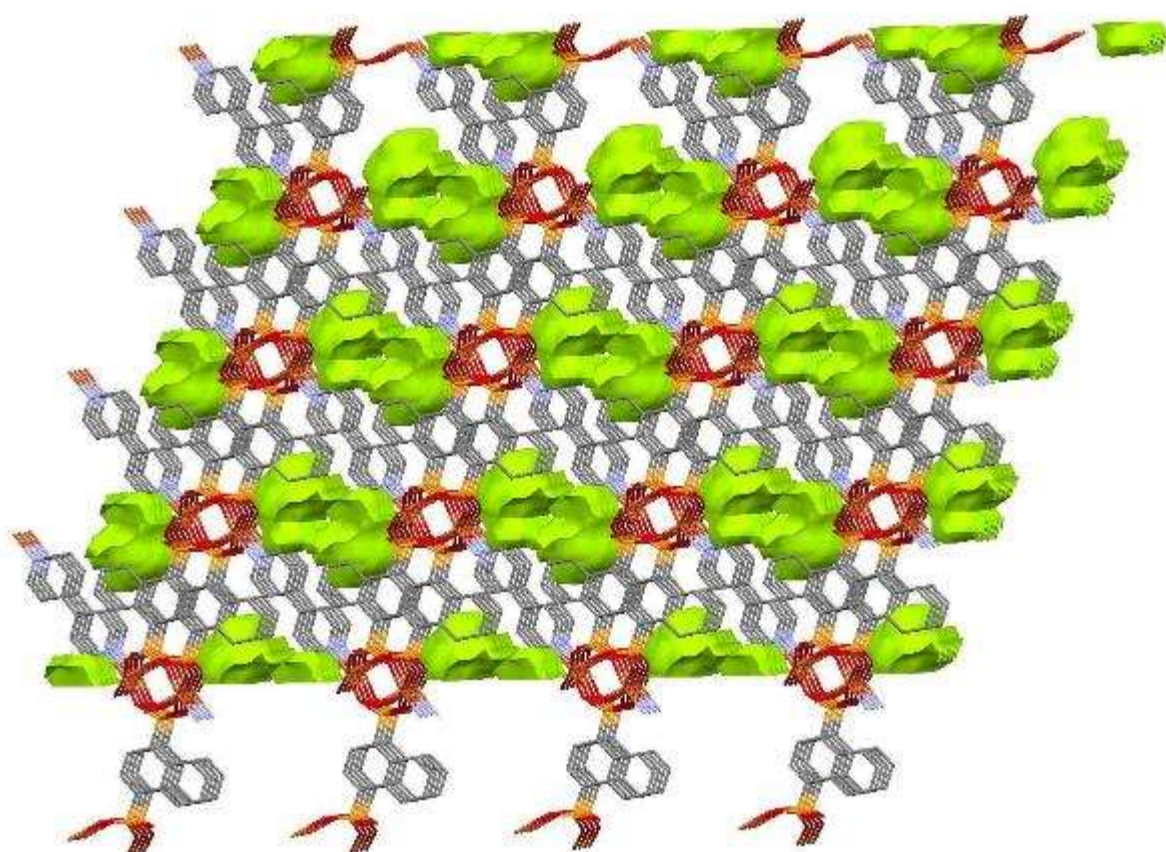
Şekil 71. $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})]\text{O}_3\text{PC}_{10}\text{H}_6\text{PO}_3$ bileşiğine ait kristal yapı.

3.8.17. $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})1,4\text{-naphtalenediphosphonate}]$, (ikinci izomer)

Proje çerçevesinde sentezlemeye karar verdiğimiz 1,4-naphtalenediphosphonic acid bize iki tane yeni poröz yapı vermiştir. İlginç bir şekilde koordinasyona katılmayan benzen halkası, organik ligandlar arasındaki mesafeyi açmış ve boşlukların oluşmasını gerçekleştirmiştir ve ilginç bir bakır fosfonat SBU (secondary building unit) gözlemlenmiştir. TGA-FT-IR çalışmaları gerçekleştirilmiş. Manyetik analizlerinin raporu daha önce verilmiştir.

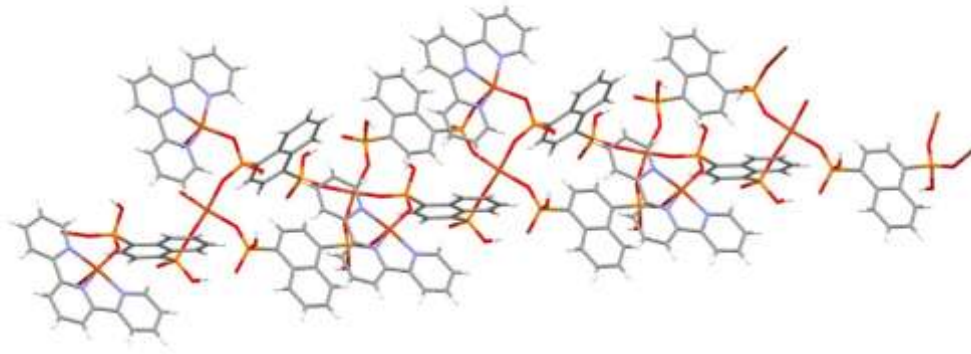


Şekil 72. $[\text{Cu}_2(4,4'\text{-bpy})1,4\text{-naphtalenediphosphonate}]$ bileşiğine ait kristal yapı.



3.8.18. $\{[Cu(terpy)]1,4NDPA-H_2\}$

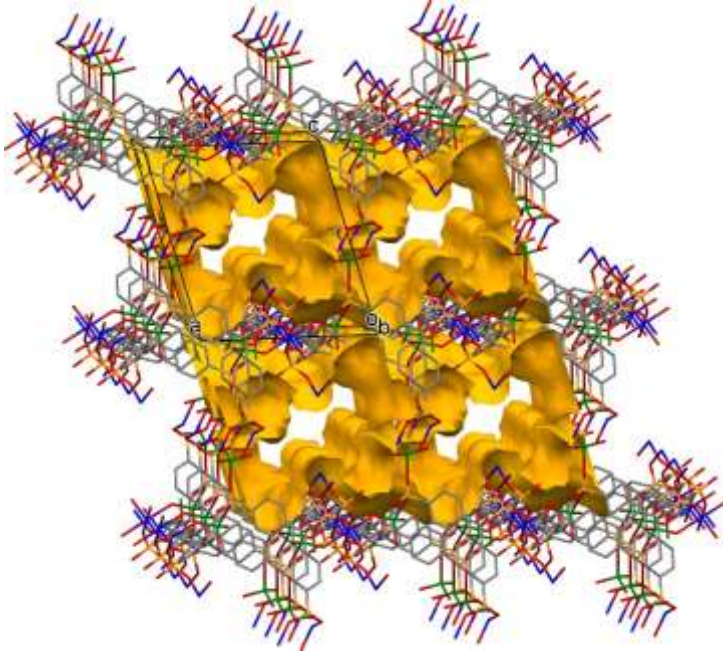
Kelepçe ligand ile beraber aynı sistemde bir boyutlu yapı da elde edilmiştir.



Şekil 73. $\{[Cu(terpy)]1,4NDPA-H_2\}$ kompleksine ait kristal yapı.

3.8.19. $\{[Cu(terpy)]_4Cu(VO_2)_4(MTPPA-H)_2\} \cdot 4H_2O$

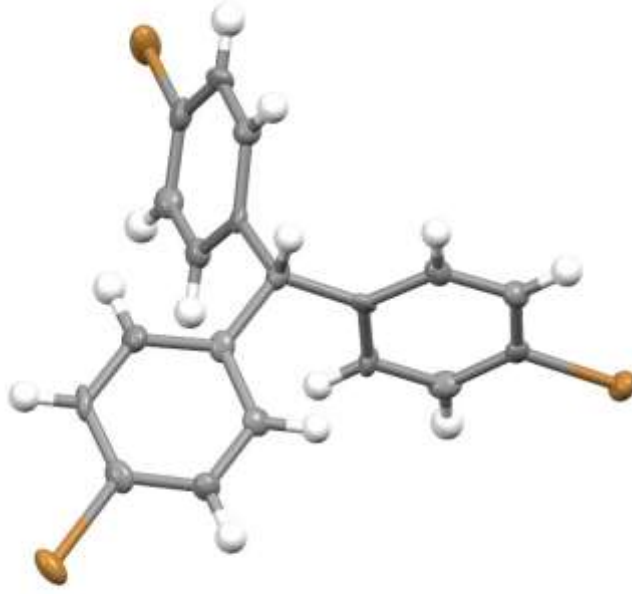
Oldukça ilginç bir şekilde üç boyutlu anorganik oksit çerçevenin terpiridin molekülünün çevresinde dolaşarak oluştuğu tespit edilmiştir. Terpiridin molekülünün seçici uçurulabilmesi halinde, organik inorganik materyallerin sentezinde terpiridin kalıplaması metodu mümkün olacaktır.



Şekil 74. Moleküle ait terpy unitelerinin ayrıştırılması sonucu oluşan boşluklar.

3.8.20.1,1',1''-metantriiltris(4-bromobenzen)

Regio Seçici olarak para pozisyonundan bromlanılmasının gerçekleşmesi ve merkezdeki karbonun bromlanmadan bırakılması gerçekten başlı başına bir proje konusuydu. Kristal yapısından da görüleceği üzere oldukça başarılı bir şekilde çözümlenmiştir. İki fenil halkalı olan versiyonunun kristal ölçümleri alınmış ancak çok yüksek derecede düzensizlik içerdiğinden tekrar kristallendirilmesi gerekmektedir. Kristal yapısı daha önce kimse tarafından çözümlenmemiştir ve CCDC databankasına sunumu yapılmıştır.



Şekil 75. Moleküle ait kristal yapısı.

3.9. BET

[Cu₂(4,4'-bpy)1,4-naphtalenediphosphonate] molekülüne ait BET analizleri gerçekleştirilmiştir, metal-fosfonatlar için oldukça yüksek olan bir yüzey alanı çıkmıştır. Yaptığımız literatür taramasına göre en yüksek yüzey alanı metal fosfonatlar 300 ile 400 m³/g arasındadır. (Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1430–1449)

4. TARTIŞMA/SONUÇ

Projemizin bitimiyle beraber, organik köprü ligandlardan (a) (metantetrailtetrabenzen-4,1-diil)tetrakis(fosfonik asit) (b) Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik asit) (c) Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) (d) 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) (f) Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) ve (g) (metandiildibenzen-4,1-diil)bis(fosfonik asit) sentezi gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Diğer köprü (H) (metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik asit) ligandın stereoselective brominasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş olup, fosfonat esteri oluşturulmuştur, X-ray yapıları belirlenmiştir. Nobel ödüllü kimyacı Roal Hoffmann'ın 1994 yılında basılan Scientific American dergisindeki makalede iki ve üç boyutlu bileşiklerin öngörülebilir sentezinin imkansızlığından ve bunun başarılmasının kimyanın en önemli gelişme noktalarından birisi olduğundan bahsetmektedir. Biz bu çalışma çerçevesinde metal merkezleri çevresini ve potansiyel koordinasyon ihtimallerini optimize ettik, ek olarak da dizayn ettiğimiz tetratopik ve ditopik fosfonik asitlerinin bağlantı nodlarını pH kontrollü deprotonasyon ile kontrol ettik. Sonucunda, iki boyutlu ve üç boyutlu yapılarda, bağlantı ihtimali çok yüksek olan tetrahedral fosfonik asit ve metal merkezlerini öngörülebilir yapılar, ve fonksiyonlar oluşturmak üzere aynı platformda buluşturduk. Bu çalışma sonucunda literatüre daha önce sentezlenmemiş yeni aromatik fosfonik asitleri kazandırdık [SCHÜTRUMPH, 2015], metal koordinasyonunun optimizasyonu sonucu manyetik özelliklerin oluşumunu belgeledik (BULUT, 2015) ve bu sistem kullanılarak iki ve üç boyutlu kristallerde öngörülebilir boşlukların nasıl oluştuğunu literatüre kazandırdık (BULUT, 2015;2) yayına hazırladığımız diğer makalelerde ise 0 boyuttan 3 boyuta öngörülebilir yapıların öngörülebilir evrimleşme sürecini anlatmaktayız. Bir sonraki dönem için tetrahedral MTPPA ligandının kol uzunluklarını bir fenil halkası daha ekleyerek daha büyük boşluklar elde etmeyi planlamaktayız.

REFERANSLAR

- APEX2, SAINT-Plus, XPREP and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2004).
- Beckmann, J.; Rüttinger, R.; Schwich, T., 1,3,5-Benzene-tri-p-phenylphosphonic Acid. A New Building Block in Supramolecular Chemistry, *Cryst. Growth Des.*, 8, 3271–3276, (2008).
- Białek, M. J.; Janczak, J.; Zoń, J., Naphthalene-based linkers for metal phosphonates: synthesis, structure, and interesting conformational flexibility influence on final lanthanum hybrids, *CrystEngComm*, 15, 390-399, (2013).
- Białek, M. J.; Zaręba, J. K.; Janczak, J.; Zoń, J., Chains, Layers, Channels, and More: Supramolecular Chemistry of Potent Diphosphonic Tectons with Tuned Flexibility. The Generation of Pseudopolymorphs, Polymorphs, and Adducts, *Cryst. Growth Des.*, 13, 4039-4050, (2013).
- Brandenburg, K.; Putz, H. DIAMOND V3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2006).
- Bruker SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2007).
- Bruker APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2007).
- Bruker SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2001).
- Bruker SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2003).
- Bulut A., Zorlu Y., Kirpi E., Çetinkaya A., Wörle M., Beckmann J. and Yücesan G., Synthesis of Cu(II)-organophosphonate framework with predefined void spaces, *Crystal Growth & Design*, 15, 5665-5669, (2015).
- Bulut A., Zorlu Y., Topkaya R., Aktaş B., Doğan S., Kurt H., Yücesan G., Macrocyclic Cu(II)-organophosphonate building block with room temperature magnetic ordering, *Dalton Transactions*, 44, 12526-12529, (2015).

- Burkholder, E.; Wright, S.; Golub, V.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J., Solid State Coordination Chemistry of Oxomolybdenum Organoarsonate Materials, *Inorg. Chem.*, 42, 7460–7471, (2003).
- Byrd, H.; Clearfield, A.; Poojay, D. M.; Reis, K. P.; Thompson, M. E., Crystal Structure of a Porous Zirconium Phosphate/ Phosphonate Compound and Photocatalytic Hydrogen Production from Related Materials, *Chem. Mater.*, 8, 2239-2246, (1996).
- Centi, G. Vanadyl Pyrophosphate Catalysts Catalysis Today, Elsevier, Amsterdam, (1993).
- Centi, G.; Trifiro, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M., Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C4 hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide, *Chem. Rev.*, 88, 55-80, (1988).
- Cheetham, A. K.; Ferey, G.; Loiseau, T., Open-framework inorganic materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 3269-3292, (1999).
- Clearfield, A., Design of New Materials, (Eds.: D. L., Cocke, A. Clearfield), Plenum Press, New York, pp.121-134, (1986).
- Clearfield, A., Solvent Extr. Ion Exc., 18, 655-678, (2000).
- Clearfield, A.; Demadis, K. D., Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications, RSC Publishing, Cambridge, pp.551-585, (2012).
- Darling, K.; Ouellette, W.; Prosvirin, A.; Freund, S.; Dunbar, K. R.; Zubieta, J., Solid state coordination chemistry of the copper (II)/pyridyl-and pyrazine-tetrazolate/sulfate system, *Cryst. Growth Des.*, 12, 2262-2672, (2012).
- Davies, R. P.; Less, R. J.; Lickiss, P. D.; Robertson, K.; White, A. J. P., Tetravalent Silicon Connectors $\text{Me}_n\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$) for the Construction of Metal–Organic Frameworks, *Inorg. Chem.*, 47, 9958–9964, (2008).

- Davies, R. P.; Less, R.; Lickiss, P. D.; Robertson, K.; White, A. J. P., Structural Diversity in Metal–Organic Frameworks Built from Rigid Tetrahedral $[\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4]^{4-}$ Struts, *Cryst. Growth Des.*, 10, 4571–4581, (2010).
- Desiraju, G. R., In Crystal Engineering: The Design of Organic Solids; Elsevier: Amsterdam, (1989).
- Dinca, M.; Dailly, A.; Long, J. R., Structure and Charge Control in Metal–Organic Frameworks Based on the Tetrahedral Ligand Tetrakis(4-tetrazolylphenyl)methane, *Chem.–Eur. J.*, 14, 10280–10285, (2008).
- Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K. and Puschmann H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.*, 42, 339–341, (2009).
- Du, Z.-Y.; Xu, H.-B.; Mao, J.-G., Three Novel Zinc(II) Sulfonate–Phosphonates with Tetranuclear or Hexanuclear Cluster Units, *Inorg. Chem.*, 45, 6424–6430, (2006).
- Dutta, A.; Pramanik, M.; Patra, A. K.; Nandi, M.; Uyamab, H.; Bhaumik, A., Hybrid porous tin (IV) phosphonate: an efficient catalyst for adipic acid synthesis and a very good adsorbent for CO_2 uptake, *Chem. Commun.*, 48, 6738–6740, (2012).
- Falcaro P., Ricco R., Doherty C. M., Liang K., Hill A. J., Styles M. J., MOF positioning technology and device fabrication, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5513–5560 (2014).
- Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Cryst.*, 45, 849–854, (2012).
- Finn R. C. and Zubieta J., Hydrothermal synthesis and structural characterization of prototypical organic–inorganic hybrid materials: $[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)]$, $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]$, and $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{VO})(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Bimetallic phosphonate networks with surface-modifying organic subunits, *Dalton Trans.*, 12, 1821–1823, (2000).

- Finn R. C., Lam R., Greedan J. E. and Zubieta J., Solid-state coordination chemistry: Structural influences of copper-phenanthroline subunits on oxovanadium organophosphonate phases. Hydrothermal synthesis and structural characterization of the two-dimensional materials [Cu(phen)(VO)(O₃PCH₂PO₃)(H₂O)], [{Cu(phen)}₂(V₂O₅)(O₃PCH₂CH₂PO₃)], and [{Cu(phen)}₂(V₃O₅)(O₃PCH₂CH₂CH₂PO₃)(2)(H₂O)] and of the three-dimensional phase [{Cu(phen)}₂(V₃O₅)(O₃PCH₂PO₃)(2)(H₂O)], *Inorg. Chem.*, 40, 3745-3754, (2001).
- Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E., Molecular Tectonics. Use of the Hydrogen Bonding of Boronic Acids to Direct Supramolecular Construction, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1002–1006, (2003).
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341, 974–988, (2013).
- Furukawa, H.; Gandara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M., Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 4369-4381, (2014).
- Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., Ultra-High Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science*, 329, 424–428, (2010).
- Gagnon K. J., Perry H. P., Clearfield A., Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs, *Chem. Rev.*, 112, 1034-1054, (2012).
- Groves, J. A.; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. A., The first route to large pore metal phosphonates, *Chem. Commun.*, 3305–3307, (2006).

- Guillerm, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M., A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 6141–6172, (2014).
- Hermer, N.; Stock, N., The new triazine-based porous copper phosphonate $[\text{Cu}_3(\text{PPT})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Dalton Trans.*, 44, 3720-3723, (2015).
- Hix, G. B.; Caignaert, V.; Rueff, J.-M.; Le Pluart, L.; Warren, J.E.; Jaffrès, P.-A., A Supramolecular Ladderlike Structure Formed by the Auto-Assembly of Benzene-1,3,5-triphosphonic Acid, *Cryst. GrowthDes.*, 7, 208–211, (2007).
- Kahn, O., Molecular Magnetizm; VCH: New York, (1993).
- Kawakami, Y.; Sakuma, Y.; Wakuda, T.; Nakai, T.; Shirasaka, M.; Kabe, Y., Hydrogen-Bonding 3D Networks by Polyhedral Organosilanols: Selective Inclusion of Hydrocarbons in Open Frameworks, *Organometallics*, 29, 3281–3288, (2010).
- Keller, E., SCHAKAL, Albert Ludwigs Universität Freiburg, Germany, (1999).
- Khan M. I., Lee Y.-S., O'Connor C. J., Haushalter R. C. and Zubieta J., Organically Templated Layered Vanadium(IV)-Oxo-Organophosphonate Exhibiting Intercalated Organic Cations and Open-Framework V/P/O Layers: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2][(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{V}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_4]$, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4525-4526, (1994).
- Khan M. I., Lu Y.-S., O'Connor C. J., Haushalter R. J. and Zubieta J., Hydrothermal Synthesis and Structure of $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{VO})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3)_3]\text{H}_2\text{O}$. An Inorganic-Organic Polymer Exhibiting Undulating V/P/O Layers and Interlamellar Organic Templates, *Chem. Mater.*, 6, 721-723, (1994).
- Konar, S.; Zon, J.; Prosvirin, A. V.; Dunbar, K. R.; Clearfield, A., Synthesis and Characterization of Four Metal–Organophosphonates with One-, Two-, and Three-Dimensional Structures, *Inorg. Chem.*, 46, 5229-5236, (2007).

- Kong, D.; Clearfield, A.; Zorň, J., Supramolecular Hydrogen-Bonded Frameworks from 6-Phosphonopyridine-2-carboxylic Acid and Transition Metal Ions, *Cryst. Growth Des.*, 5, 1767–1773, (2005).
- Kong, D.; Clearfield, A.; Zorň, J., Hydrogen-Bonded Structures Formed from the Reaction of 1,3,5-Benzene-triphosphonic Acid and Adamantane, *Cryst. Growth Des.*, 8, 2892–2898, (2008).
- Kong, D.; Zorň, J.; McBee, J.; Clearfield, A., Rational Design and Synthesis of Porous Organic–Inorganic Hybrid Frameworks Constructed by 1,3,5-Benzenetriphosphonic Acid and Pyridine Synthons, *Inorg. Chem.*, 45, 977–986, (2006).
- Lambert, J. B.; Liu, Z.; Liu, C., Metal - Organic frameworks from silicon- and germanium-centered tetrahedral ligands, *Organometallics*, 27, 1464– 1469, (2008).
- Lee, J. H.; Moon, B.; Kim, T. K.; Jeoung, S.; Moon, H. R., Thermal conversion of a tailored metal-organic framework into lithium silicate with an unusual morphology for efficient CO₂ capture, *Dalton Trans.*, 44, 30–34, (2015).
- Lehn, J.-M., In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: New York, (1996).
- Lehn, J.-M., In *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: New York, (1995).
- Li, M.; Li, D.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Topological Analysis of Metal–Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle, *Chem. Rev.*, 114, 1343–1370, (2014).
- Mah, R. K.; Lui, M. W.; Shimizu, G. K. H., Enhancing Order and Porosity in a Highly Robust Tin(IV) Triphosphonate Framework, *Inorg. Chem.*, 52, 7311–7313, (2013).
- Mandic, S.; Healey, M. R.; Gotthardt, J. M.; Alley, K. G.; Gable, R. W.; Ritchie, C.; Boskovic, C., A Polyoxometalate-Based Coordination Polymer with the Diamondoid Topology, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 1631–1634, (2013).

- Maxim, C.; Matni, A.; Geoffroy, M.; Andruh, M.; Hearn, N. G.R.; Clérac, R.; Avarvari, N., C3 symmetric tris(phosphonate)-1,3,5-triazine ligand: homopolymetallic complexes and its radical anion, *New J. Chem.*, 34, 2319–2327, (2010).
- Meada, K., Metal phosphonate open-framework materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 73, 47–55, (2004).
- Mehring, M., Two- and Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Networks Built from 1,3,5-[(HO)₂(O)P]₃C₆H₃ and 4-(Dimethylamino)pyridine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3240–3246, (2004).
- Ockwig, N. W., Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 38, 176-182, (2005).
- Ouellette, W.; Wang, G.; Liu, H.; Yee, G. T.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J., The Hydrothermal and Structural Chemistry of Oxovanadium-Arylphosphonate Networks and Frameworks, *Inorg. Chem.*, 48, 953–963, (2009).
- Palatinus L. and Chapuis G., SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Cryst.*, 40, 786-790, (2007).
- Palatinus L. and Lee A. V. D., Symmetry determination following structure solution in P1, *J. Appl. Cryst.*, 41, 975-984, (2008).
- Palatinus L., Prathapa S. J. and Smaalen S. v., EDMA: a computer program for topological analysis of discrete electron densities, *J. Appl. Cryst.*, 45, 575-580, (2012).
- Parida M. R., Vijayan C., Rout C. S., Suchand Sandeep C. S., Philip R., and Deshmukh P. C., Room Temperature Ferromagnetism and Optical Limiting in V₂O₅ Nanoflowers Synthesized by a Novel Method, *J. Phys. Chem. C*, 115, 112–117, (2011).

- Pramanik, M.; Bhaumik, A., Organic–Inorganic Hybrid Supermicroporous Iron(III) Phosphonate Nanoparticles as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Biofuels, *Chem.–Eur. J.*, 19, 8507–8514, (2013).
- Ren, H.; Ben, T.; Wang, E.; Jing, X.; Xue, M.; Liu, B.; Cui, Y.; Qiu, S.; Zhu, G., Targeted synthesis of a 3D porous aromatic framework for selective sorption of benzene, *Chem. Commun.*, 46, 291–293, (2010).
- Rocha, G. M. S. R. O.; Domingues, R. M. A.; Simoes, M. M. Q.; Silva, A. M. S., Catalytic activity of tetravalent metal phosphates and phosphonates on the oxidation of (+)-3-carene, *Appl. Catal. A-Gen.*, 353:2, 236-242, (2009).
- Sarma, B.; Nangia, A., Tetrakis (4-sulfophenyl) methane dodecahydrate. Reversible and selective water inclusion and release in an organic host, *CrystEngComm*, 9, 628–631, (2007).
- Schütrumpf A., Kirpi E., Bulut A., Morel F. L., Ranocchiari M., Lork E., Zorlu Y., Grabowsky S., Yücesan G., Beckmann J., Tetrahedral Tetraphosphonic Acids. New Building Blocks in Supramolecular Chemistry, *Cryst. Growth Des.*, 15, 4925–4931, (2015).
- Sheldrick, G. M., A short history of SHELX, *Acta Cryst.*, A64, 112-122, (2008).
- Shi, F.-N., Almeida, J. C., Helguero, L. A., Fernandes, M. H. V., Knowles, J. C., Rocha, J., Calcium Phosphonate Frameworks for Treating Bone Tissue Disorders, *Inorg. Chem.*, 54, 9929-9935, (2015).
- Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M., Phosphonate and Sulfonate Metal Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1430–1449, (2009).
- Stein, E.; Clearfield, A.; Subramanian, M. A., Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates, *Solid State Ionics*, 83, 113-124, (1996).

- Stock N., Biswas S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.*, 112, 933-969, (2012).
- Taddei, M.; Costantino, F.; Ienco, A.; Comotti, A.; Dau, P. V.; Cohen, S. M., Synthesis, breathing, and gas sorption study of the first isorecticular mixed-linker phosphonate based metal-organic frameworks, *Chem. Commun.*, 49, 1315-1317, (2013).
- Taddei, M.; Costantino, F.; Marmottini, F.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Vivani, R., The first route to highly stable crystalline microporous zirconium phosphonate metal-organic frameworks, *Chem. Commun.*, 50, 14831-14834, (2014).
- Taddei, M.; Costantino, F.; Vivani, R.; Sabatini, S.; Lim, S.-H.; Cohen, S. M., The Use of a Rigid Tritopic Phosphonic Ligand for the Synthesis of a Robust Honeycomb-like Layered Zirconium Phosphonate Framework, *Chem. Commun.*, 50, 5737-5740, (2014).
- Taylor, J. M.; Mah, R. K.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H., Facile proton conduction via ordered water molecules in a phosphonate metal organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 14055-14057, (2010).
- Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1257-1283, (2009).
- Tranchemontagne, D. J.; Ni, Z.; O'Keeffe M.; Yaghi, O. M., Reticular Chemistry of Metal-Organic Polyhedra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5136-5147, (2008).
- Vaidhyanathan, R.; Mahmoudkhani, A. H.; Shimizu, G. K. H., A microporous alkaline-earth phosphonate sustained by one-dimensional inorganic and organic units, *Can. J. Chem.*, 87, 247-253, (2009).
- Vögtle, F., In *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Chichester, (1991).

- Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P.A., Extending the Pore Size of Crystalline Metal Phosphonates toward the Mesoporous Regime by Isorecticular Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 1266–1269, (2011).
- Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423, 705-714, (2003).
- Ying, S.-M.; Mao, J.-G., Introducing a Second Ligand: New Route to Luminescent Lanthanide Polyphosphonates, *Cryst. Growth Des.*, 6, 964-968, (2006).
- Yucesan G., Golub V., O'Connor C. J. and Zubieta J., Solid state coordination chemistry of the copper(II)-terpyridine/oxovanadium organophosphonate system: hydrothermal syntheses, structural characterization and magnetic properties, *Dalton Trans.*, 13, 2241-2251, (2005).
- Yucesan G., Yu M. H., Ouellette W., O'Connor C. J. and Zubieta J., Secondary Metal-Ligand Cationic Subunits $\{ML\}^{n+}$ as Structural Determinants in the Oxovanadium/phenylphosphonate/ $\{ML\}^{n+}$ System, Where $\{ML\}$ is a Cu^{2+} /Organonitrogen Moiety, *Cryst. Eng. Comm.*, 7, 480–490, (2005).
- Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M., Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 16336–16339, (2013).
- Zhou H.-C. J., Kitagawa S., Metal–Organic Frameworks (MOFs), *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5415-5418, (2014).
- Zhou, H.-C.; Long J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 673-4, (2012).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. GÜNDOĞ YÜCESAN
Proje No:	212T060
Proje Başlığı:	Aromatik Organofosfonik Asit Köprü Ligandlar Kullanılarak Hidrotermal Koşullarda Geçiş Metal İçeren Organik/Inorganik Hibrit Materyallerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Küçük Molekül Depolama Özelliklerinin Araştırılması.
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	BAHADIR KESKİN, HÜSEYİN KURT, ERDOĞAN KIRPI
Danışmanlar:	TARIK EREN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	YILDIZ TEKNİK Ü. KİMYA METALURJİ F. BİYOMÜHENDİSLİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2013 - 15/09/2015
Onaylanan Bütçe:	264020.0
Harcanan Bütçe:	187654.71
Öz:	Projemiz kapsamında daha önce sentezi gerçekleştirilmemiş aromatik organofosfonik asit köprü ligandlarının (metantetrailtetrabenzen-4,1-diil)tetrakis(fosfonik asit), Antrasen-9,10-diilbis(fosfonik asit) Naftalen-2,6-diilbis(fosfonik asit) 9H-fluoren-2,7-diilbis(fosfonik asit) Naftalen-1,4-diilbis(fosfonik asit) (metandiildibenzen-4,1-diil)bis(fosfonik asit) ve (metantriiltribenzen-4,1-diil)tris(fosfonik asit) sentezi gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Bu ligandların metal çevresinde koordinasyonları çalışılarak moleküler yapılardan üç boyutlu yapılara organik/inorganik hibrit moleküllerin sentezi dizayn edilerek gerçekleştirilmiş tek Xışını kırınımı deneyleri, NMR, TGA kullanılarak yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Seçilmiş olan moleküllerin manyetik analizleri gerçekleştirilmiş ve bazılarının oda sıcaklığında manyetizma gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda dipodal ve tripodal ligandlar kullanılarak metal merkezinin çevresinin bağlantı modları optimize edilmiş, hidrotermal reaksiyonlarla beraber pH optimizasyonları yapılarak organofosfonat moleküllerinin metal merkezi üzerine koordinasyonları düzenlenmiştir. Bütün bu çalışmalar günümüzde bilinen konvansiyonel metal organik moleküllerin sentezine alternatif oluşturmaktadır.
Anahtar Kelimeler:	magnetism, phosphonate chemistry, crystallography, ligand synthesis, hydrothermal synthesis
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Macrocyclic Cu(II)-organophosphonate building block with room temperature magnetic ordering (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Synthesis and characterization of two isomers of a phosphonate based organic-inorganic hybrid material (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- Tetrahedral Tetrakisphosphonic Acids. New Building Blocks in Supramolecular Chemistry (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- YÜKSEK CURIE SICAKLIĞINA SAHİP METAL-FOSFONAT-ORGANOİMIN MIKNATIS MOLEKÜLLER (Patent - Ulusal - Başvuru), 5- Synthesis of Cu(II)-Organophosphonate Framework with Predefined Void Spaces (Makale - Diğer Hakemli Makale), 6- Macrocyclic Cu(II)-organophosphonate building block with room temperature magnetic ordering (Makale - Diğer Hakemli Makale),