

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONİL GRUBU İÇEREN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Asena ÇİFTLİK**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

TEMMUZ 2019

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFONİL GRUBU İÇEREN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Asena ÇİFTLİK

1168204108

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

TEMMUZ 2019

Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 1168204108 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Asena ÇİFTLİK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SÜLFONİL GRUBU İÇEREN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Fatih SEMERCİ**

Kırklareli Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Yunus ZORLU**

Gebze Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Hakan ERER**

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Haziran 2019**

Savunma Tarihi : **8 Temmuz 2019**

ÖNSÖZ

Sanayileşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkan su kirliliği enerji maliyeti yüksek olan ciddi bir çevre sorunudur. Koordinasyon polimerleri, ligantların metal iyonlarını veya kümelerini köprülenmesiyle oluşturulur ve organik kirleticilerin fotokatalitik olarak parçalanması konusunda yeni bir kapı aralamıştır. Ancak şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalar başlangıç aşamasında olup fotoparçalama süreçlerini daha iyi anlamak için geliştirilmesi gerekmektedir.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı aşamasında yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye teşekkür ederim. Destekleriyle her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Yunus GÜÇLÜ, Akın SARIOĞLU ve Kevser GÜNDOĞAR'a teşekkür ederim. Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının belirlenmesine ve yapı çözümüne katkıda bulunan Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, komplekslerin IR spektrumlarını kaydeden Tuğçe GÜNAY SEMERCİ'ye ve katı hal UV spektrumlarını kaydeden Dr. Öğr. Üyesi. Mürsel ARICI'ya teşekkür ediyorum. Benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Asena ÇİFTLİK

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1 Materyal	27
3.2 Yöntem	27
3.3 Sentez	28
3.3.1 Ligantların sentezi.....	28
3.3.2 Komplekslerin sentezi.....	29
4. ANALİZLER ve TARTIŞMA.....	31
4.1 Elementel Analiz	31
4.2 FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	32
4.3 X-ışını Tek Kristal Çalışmaları	34
4.4 X-ışını Toz Kırınım Çalışmaları	40
4.5 Katı hal UV Spektroskopisi Çalışmaları	41
4.6 Termal Analiz Çalışmaları	41
4.7 Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışmaları	43
5. FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİN ARAŞTIRILMASI.....	45
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.	53
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

AOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
CV	: Kristal Viyole
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Oranj
MOF	: Metal Organik Kafes
Pbetix	: 1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen
Pbisobix	: 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen
RhB	: Rodamin B
SBU	: İkincil Yapı Birimi
SdbaH₂	: 4,4'-Sülfonildibenzoik asit

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Sentezde kullanılan köprü ligantlar.....	.27
Çizelge 4.1: Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları.....	.31
Çizelge 4.2: FT-IR spektroskopisi değerleri.....	.32

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1:** V-biçimindeki ligantlara örnekler. 7
- Şekil 2.2:** $\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})](\text{THF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ komplekslerinin asimetrik birimleri ve polimerik yapılarının gösterimi (Bisht ve diğ, 2014). 11
- Şekil 2.3:** (a) Co(II)-kompleksinin boya gideriminin UV/Vis spektroskopisinden takip edilmesi ve (b) tüm komplekslerin fotokatalitik boya giderim performansları (Bisht ve diğ, 2014). 12
- Şekil 2.4:** 4,7-bis((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzo[2,1,3]tiyodiazol ligantının yapısı (b) $[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bptda})]_n$ kompleksinin asimetrik birimi (c) kompleksin 1D ve 2D yapısı ($[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bptda})]_n$, ve (d) topolojik gösterimi (Song ve diğ, 2018). 13
- Şekil 2.5:** (a) $\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bptda})_n$ 'nin fotokatalitik olarak RhB giderimi (b) sentezlenen diğer komplekslerin fotokatalitik boya giderimi performanslarının karşılaştırılması (Song ve diğ, 2018). 15
- Şekil 2.6:** (a) Cd(II) iyonunun koordinasyon çevresi (b) 2D tabakanın görünümü (c) iç içe geçen 2D tabakalar (d) halkaların katenasyonunun görünümü (Mu ve diğ, 2015). 16
- Şekil 2.7:** (a) L14 ligantının formülü (b) ve (c) $\{[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{L4})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 1D yapısı (d) Kompleksin supramolekül yapısı (Lo ve diğ, 2016). 17
- Şekil 2.8:** (a) $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbmb})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 1D sarmal zincirleri (b) zincirlerin birbirine bağlanmasıyla 2D yapının oluşması (c) kubelka-Munk denklemiyle kompleksin bant aralığının hesaplanması (d) kompleksin UV/Vis spektroskopisi ile MB'nin fotokatalitik bozunmasının takip edilmesi (Ming Li ve diğ, 2014). 19
- Şekil 2.9:** (a) $[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{TPPA})]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) 2D iç içe geçmiş yapısı (c) ve (d) fotokatalitik bozunma eğrileri (Xiao ve diğ, 2019). 20
- Şekil 2.10:** (a) Sülfonil grubu içeren bips ligantı (b) $\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bips})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ve (c) $[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{bips})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin topolojik görünümleri (H. Guo ve diğ, 2015). 21
- Şekil 2.11:** (a) $[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{bita})]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) üç katlı olarak 2D→2D iç içe geçmiş yapısı (X. Guo ve diğ, 2016). 22
- Şekil 2.12:** $\{[\text{Mn}(\text{sdba})(\text{L15})_{0.5}]\cdot 0,5(\text{L15})\}_n$ ve $[\text{Mn}(\text{sdba})(\text{L16})]_n$ komplekslerinin yapıları. 22
- Şekil 2.13:** (a) $\{[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{TIB})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(1,4\text{-dioxane})_2\}_n$ ve $\{[\text{Cd}_3(\text{sdba})_3(\text{TIB})](\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-dioxane})(\text{G})_x\}_n$ kompleksindeki (a), (c) sdba ligantının koordinasyon biçimleri ve (b), (d) trimetalik kümeler (Rachuri ve diğ, 2018). 24

ŞEKİL LİSTESİ (devam ediyor)

Sayfa

Şekil 2.14: [Cd(sdba)(bib)] _n kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) kompleksin üç boyutlu yapısı (B. Yang ve diğ, 2015).....	24
Şekil 3.1: Bis(imidazol) türevi ligantların sentezi.	29
Şekil 4.1: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'un FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.2: [Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2) FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.3: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'in tek kristal X-ışını yapısı.	34
Şekil 4.4: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'un iki boyutlu yapısı.....	35
Şekil 4.5: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'un topolojik gösterimi.	36
Şekil 4.6: [Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2)'nin tek kristal X-ışını yapısı.	37
Şekil 4.7: [Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2)'de (a) SBU ve (b) metalohalkanın oluşumu.	37
Şekil 4.8: [Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2)'nin (a) ve (b) iki boyutlu yapısı.....	38
Şekil 4.9: [Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n 'un (a) iki katlı iç içe geçmiş yapısı (b) yandan görünüşü (c) topolojik gösterim.....	39
Şekil 4.10: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'un deneysel ve teorik XRD desenleri.	40
Şekil 4.11: {[Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2)'un deneysel ve teorik XRD desenleri.....	40
Şekil 4.12: Komplekslerin bant aralıkları.	41
Şekil 4.13: [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'un termal analiz eğrileri.	42
Şekil 4.14: {[Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n (2)'un termal analiz eğrileri.....	43
Şekil 4.15: (a) SdbaH ₂ ligantının ve (b) komplekslerin fotoluminesans spektrumları.	44
Şekil 5.1: (a ve d) [Cd(sdba)(pbetix)] _n (1)'in (b ve d) {[Cd ₂ (sdba) ₂ (pbisobix)]·2H ₂ O _n 'in (2), sırasıyla, MO ve MB bozunma tepkimesini UV-Vis Spektroskopisi ile incelenmesi.....	46
Şekil 5.2: Metil oranjin fotokatalitik bozunma eğrileri.	47
Şekil 5.3: Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma eğrileri.	47
Şekil 5.4: Önerilen fotogiderimi mekanizması (Mahmoodi ve diğ, 2018).....	48

SÜLFONİL GRUBU İÇEREN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Sanayi tesislerinde üretilen organik kirleticiler çevreye zarar verdiği için ve enerji maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle atık sulardan uzaklaştırmak çok önemlidir. Adsorpsiyon ve çöktürme gibi geleneksel yöntemler yüksek işletme maliyetlerine sahip olup bu süreçlerde ikincil kirleticileri oluşabilmektedir. Alternatif olarak, fotokatalitik parçalama yöntemi hem enerji maliyetlerini azaltmakta hem de daha etkili bir giderim sağlamaktadır.

Fonksiyonel materyallerin yeni bir sınıfı olan koordinasyon polimerleri, organik kirleticilerin fotokatalitik yöntemle parçalanması alanında yeni bir kapı aralamıştır. Ancak şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalar başlangıç aşamasında olup geliştirilmesi gerekmektedir.

4,4'-Sülfonildibenzoat ($sdba^{2-}$) yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen atomu ve sülfonil grubundaki iki oksijen atomu ile farklı bağlanma biçimleri sergileyerek koordinasyon polimerleri verebilen bir ligandır. Tez çalışması kapsamında, anyonik ligant olarak 4,4'-Sülfonildibenzoat ligantı ve yardımcı ligant olarak etil ve isopropil grubu içeren bis(imidazol) türevleri (1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbetix) ve 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen) (pbisobix) ile karışık ligantlı iki yeni Cd(II)-koordinasyon polimerleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, tek kristal ve toz kristal X-ışını kırınımı yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Komplekslerin kapalı formülleri $\{Cd(sdba)(pbetix)_n\}$ (**1**) ve $\{[Cd_2(sdba)_2(pbisobix)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin termal özellikleri (TG, DTA), fotoluminesans özellikleri ve bant aralıkları belirlenmiştir.

Karakterizasyonları tamamlanan koordinasyon polimerlerinin tekstil sanayisinde kullanılan metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) boyar maddelerinin sulu çözeltilerinde fotokatalitik parçalanmasındaki katalitik etkinliği incelenmiştir. **1** kompleksi 180 dakikada 100 ppm MO çözeltisini %74,15, **2** ise %69,22 fotokatalitik olarak bozduğu belirlenmiştir. 100 ppm MB çözeltisi ise 180 dakikada **1** kompleksi varlığında %52,57, **2** kompleksi varlığında ise %57,29'unun bozduğu belirlenmiştir.

COORDINATION POLYMERS CONTAINING SULFONYL GROUP AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

SUMMARY

The removal of organic pollutants from waste waters produced by industrial plants become important due to their damage to environment and energy costs. Traditional methods, such as adsorption and precipitation, have high operating costs, and other secondary pollutants may occur in these processes. Alternatively, the photocatalytic degradation method reduces both energy costs and provides more efficient removal.

A new class of functional materials, coordination polymers, or metal-organic frameworks (MOF), has opened a new gate in the field of photocatalytic degradation of organic pollutants. However, the studies carried out so far are at the beginning and need to be developed.

4,4'-Sulfonyldibenzoate (sdba^{2-}) is a ligand has two oxygen atoms in the two carboxylic acid groups and two oxygen atoms in the sulfonyl group and it can be donate its oxygen atoms to give coordination polymers. Within the scope of the project, the mixed ligand coordination polymers will be synthesized by the hydrothermal method by the reaction of two new Cd(II) metal ions with the bis(imidazole) derivatives (1,4-bis((2-ethyl-1H-imidazole-1-yl)methyl)benzene (pbetix) and 1,4-bis((2-isopropyl-1H-imidazole-1-yl)methyl)benzene) (pbisopix) containing the ethyl and isopropyl group as co-ligand and the 4,4'-sulfonyldibenzoate ligand as the anionic ligand. The compounds will be characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-rays single crystal studies. The closed formula of complexes are determined as $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n\}$ (**1**) ve $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**). Thermal properties of complexes (TG, DTA) and photoluminescence properties will be determined.

It is aimed to examine the catalytic activity of synthesized coordination polymers for photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue dyestuff compounds in the textile industry. Complex 1 and complex 2 decomposes 74.15% and 69.22% of methyl orange for 180 min., respectively. For methylene blue solution, degradation is 52.57% and 57.29% for 180 min., respectively.

1. GİRİŞ

Sanayi tesisleri, önemli çevresel sorunlara neden olan yüksek miktarda atık su üretirler (Adeyemo ve diğ, 2012; Wang ve diğ, 2014). Endüstriyel proseslerde üretilen zehirli atık suları biyolojik arıtma için uygun olmayan organik bileşikler içermektedirler. Sanayi tesislerinde proses sonrası üretilen, örneğin, organik boyalar, fenoller, bifeniller, pestisitler, gübreler, hidrokarbonlar, plastikleştiriciler, deterjanlar, yağlar, gresler, farmasötikler, proteinler, karbonhidratlar gibi pek çok farklı organik kirletici madde bulunmaktadır (Ali ve diğ, 2012). Bu organik kirleticiler arasında yılda 700.000 tonun üzerinde üretilen ve ticari olarak satılan 100.000 çeşit organik boyalar önemli bir sınıf oluşturmaktadır. Bu organik boyalar kimyasal olarak kararludur ve suda biyolojik olarak parçalanamazlar (Tsai ve diğ, 2007). Ayrıca sudaki organik boyalar, güneş ışığını absorplayarak veya yansıtarak, ışığın suda yaşayan bakterilere ulaşmasını engeller (Lin ve diğ, 2014). Zehirli ve bozulmaları zor olan endüstriyel atık sulardaki organik kirleticiler önemli bir çevre sorunudur (Lefebvre ve Moletta, 2006). Sudaki ekosisteme salınan organik kirletici bileşikler, atık su arıtma tesislerinde arızalara sebep olmak, sudaki biyoçeşitliliği olumsuz yönde etkilemek ve biyokimyasal oksijeni artırmak gibi çeşitli çevresel sorunlara neden olabilir (Lu ve diğ, 2009). Bu nedenle, tesisler atık sularını serbest bırakmadan önce organik kirleticilerin konsantrasyonunu azaltmak için etkili ve ekonomik yöntemler geliştirilmelidir (Lefebvre ve Moletta, 2006). Organik kirleticileri içeren atık sular endüstriyel olarak adsorpsiyon ve çöktürme gibi yöntemlerle giderilmektedir (Chong ve diğ, 2010). Ancak günümüzde uygulanan geleneksel arıtma teknikleriyle organik kirleticiler sudan bir miktar ayrıştırılabilmesine rağmen tamamen ortadan kaldırılamaz. Kimyasal ve membran teknolojileri gibi diğer su arıtma yöntemleri ise hem yüksek işletme maliyetlerine sahiptir hem de arıtma sırasında zehirli ikincil kirleticileri üretirler (Patterson, 1985).

Fenton reaksiyonu, fotokataliz, sonoliz, ozonlama atık sulardaki organik kirlilikleri gidermek için üzerinde yoğun araştırmalar yapılan yöntemlerdir (Gaya ve Abdullah, 2008). Tüm bu yöntemler ileri oksidasyon işlemleri (AOP) olarak

isimlendirilmektedir (Andreozzi ve diğ, 1999; Oller ve diğ, 2011; Parsons, 2004). AOP yöntemleriyle, organik kirleticilerin yok edilmesi yüksek verimlilik, basitlik, iyi tekrarlanabilirlik ve kolay kullanımları sayesinde giderek daha fazla kabul görmektedir (Bremner ve diğ, 2009). Genel olarak, AOP yöntemlerinin çalışma mekanizmasını iki basamaktan oluşmaktadır (Oturun ve Aaron, 2014; Wang ve Xu, 2012). İlk basamakta kalıcı ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri parçalamak için oldukça reaktif ve seçici olmayan kimyasal oksidantlar (H_2O_2 gibi) üretilir (Poyatos ve diğ, 2009; J. L. Wang ve Xu, 2012). İkinci basamakta ise üretilen bu oksidantlar organik kirletici bileşiklerini daha az zararlı bileşiklere parçalar.

İleri oksidasyon yöntemlerinde, yarı iletkenler (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP ve ZnS gibi) heterojen fotokatalizör olarak kullanılabilir (Bahemann, 2004; Li ve Li, 2001; Padmanabhan ve diğ, 2006). Söz konusu fotokatalizörler ışık yardımıyla uyarılabilir ve uyarılan fotokatalizör suyu parçalayarak kısa ömürlü ancak oldukça reaktif oksidant bileşikleri meydana getirmektedir. Kendiliğinden oluşan (*in-situ*) oksidant ise organik bileşikleri ya kısmen parçalayarak daha az zehirli bileşiklere veya tamamen parçalayarak CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürebilmektedir.

Heterojen fotokataliz yöntemi, (i) oda koşullarında etkili olması, (ii) ikincil kirlilik bırakmadan organik bileşikleri parçalaması ve (iii) düşük işletme maliyetleri sebebiyle atık su arıtımı konusunda birçok avantaja sahiptir (Li ve Li, 2001). Fotokataliz yönteminin tipik bir dezavantajı ise yarı iletken fotokatalizörlerin yeteri kadar fotokararlı olmamasıdır (Chong ve diğ, 2010; Mills ve Porter, 1982). Genellikle, bu fotokatalizörlerin sulu ortamlarda ışık ile aydınlatılması, fotokatalizör yapısında yer alan metal iyonlarının çözünmesine ve böylece suya geçmesine yol açabilmektedir. Fotokatalizörün sulu çözelti içerisinde aydınlatma esnasında bozunmaya uğramasına fotokorozyon adı verilmektedir. Örneğin, yarı iletken özellik sergileyen geçiş metali sülfürleri (CdS gibi) oldukça kararsız ve dar bir bant aralığına sahiptir ve ışık altında çoğu zaman çözünerek suya karışmaktadır. Ayrıca çeşitli stokiometrilik demir oksitler, gümüş oksit ve bakır oksitler gibi diğer metal oksitler de kolayca fotokorozyona uğramaktadır.

Araştırılan yarı iletken fotokatalizörler arasında, TiO_2 , dayanıklılığı, düşük maliyeti, düşük toksisitesi, süperhidrofilikliği ve dikkat çekici kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı nedeniyle en bilinen olanıdır (Lee ve Park, 2013; Ryu ve Choi, 2008). Bununla birlikte, oksidasyon yöntemiyle atık su arıtımında TiO_2 katalizörünün

kullanılmasında bir dizi teknik zorlukla karşılaşılmaktadır. İlk olarak, TiO₂ katalizörünün arıtım işleminin sonunda ortamdan ayrılması oldukça zordur. İkincisi, büyük yüzey alanı-hacim oranı ve yüksek yüzey enerjisi ile birlikte TiO₂'nin oldukça küçük parçacıklardan oluşması, katalizörün aglomerasyonuna yol açabilmektedir (Wang ve diğ, 1997). Son olarak, elektronun rekombinasyonundan kaynaklanan düşük kuantum verimi ve dar bant aralığından kaynaklanan dar bir spektrumdaki güneş ışığını kullanabilmesi dezavantaj olarak görünmektedir (Fujishima ve diğ, 2007). Söz konusu dezavantajlarından dolayı, araştırmacılar daha yüksek performansa sahip fotokatalizörler sentezlemek için yoğun bir çaba sergilemektedir.

İnorganik-organik hibrit malzemelerin bir sınıfı olarak ortaya çıkan koordinasyon polimerleri, diğer ismiyle metal-organik kafesler (MOF), kataliz, gaz depolama, sensör gibi çeşitli uygulama alanlarıyla kimya sanayisinin dikkatini çekmiş durumdadır (Kuppler ve diğ, 2009; Lee ve diğ, 2009; Millward ve Yaghi, 2005; Rowsell ve Yaghi, 2005; Sun ve diğ, 2009). Koordinasyon polimerleri, metal iyonlarının organik ligantlar ile birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. IUPAC'a göre köprü ligantlar ve koordine kovalent bağlar sayesinde sürekli olarak büyüyen koordinasyon bileşiklerine koordinasyon polimerleri adı verilmiştir (Batten ve diğ, 2013). Koordinasyon polimerleri, metal iyonu ve köprü ligantların özelliklerine bağlı olarak uzayda bir boyutta büyüyerek zincir yapılarını, iki boyutta büyüyerek tabakalı yapıları veya üç boyutta büyüyerek kafes yapılarını meydana getirebilmektedir (Janiak, 2003).

Bu tez çalışmasında sülfonil grubu içeren halkalı dikarboksilik asitlerin bir üyesi olan 4,4'-sülfonildibenzoat (sdba²⁻) anyonik ligant olarak seçilmiştir. 4,4'-sülfonildibenzoik asit sulu çözeltilerde protonlarını kolaylıkla vererek sdba²⁻ ligantına dönüşebilmektedir. Altı adet oksijen verici atomu taşıyan 4,4'-sülfonildibenzoat ligantı daha güçlü verici olması nedeniyle daha çok karboksilat oksijen atomları üzerinde metal iyonlarına koordine olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında 4,4'-sülfonildibenzoat ligantının seçilmesinin diğer nedenleri aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Yapısal olarak rijit ve kimyasal olarak kararlıdır. Yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında gerçekleştirilen hidrotermal sentezde parçalanmaz.

2. Ligantların simetrik olması düzenli yapıya sahip koordinasyon polimerlerinin sentezinde avantaj sağlamaktadır. Sdba²⁻ ligantı, fonksiyonel gruplarının konumları açısından oldukça simetrik bir liganttır.
3. Sülfonil ve karboksilat grupları sırasıyla kükürt ve karbon atomları etrafında metal iyonlarının konumuna bağlı olarak dönebilmekte ve bu sayede koordinasyon imkanını arttırmaktadır.
4. Sülfonil grubu ve karboksilat grubunun koordinasyon yeteneği farklıdır. Bu sayede sülfonil grupları koordinasyon polimerlerinin oluşumunda geçiş metal iyonlarına koordine olmak yerine yapı-yönlendirici rol oynayabilir (Gandolfo ve LaDuca, 2011).
5. Karboksilat veya sülfonil grupları komşu birimde bulunan çözücü molekülleriyle güçlü hidrojen bağları yapabilmektedir. Aromatik halkası sayesinde komşu birimdeki halkalarla C-H $\cdots\pi$ ve/veya $\pi \cdots\pi$ etkileşimleri kurabilmektedir (Kulynych ve Shimizu, 2002).

Yalnızca metal iyonu ve dikarboksilat türevi ligantlardan oluşan kompleksler bir veya iki boyutlu olabilmektedir. Koordinasyon polimerlerini üçüncü boyuta taşımak için nötral ligantlardan faydalanılmaktadır. Literatürde bulunan koordinasyon polimerlerinin büyük çoğunluğu azot verici atoma sahip köprü ligant özelliği gösteren nötral ligantlar ile elde edilmiştir (Li ve diğ, 2008). Nötral ligantların metal iyonlarına bağlandığı grup olarak kuvvetli koordinasyon davranışı sergileyen ve azot atomundan koordine olan piridin veya imidazol grupları taşıyan köprü ligantlar tercih edilmiştir. Bu tip köprü ligantları iki piridin veya iki imidazol grubu içerdiğinden bispiridin veya bisimidazol türevi ligantlar olarak adlandırılmaktadır (Kitaura ve diğ, 2002; Liu ve diğ, 2007; Maji ve diğ, 2007; Qi, Luo, ve diğ, 2008). Nötral ligant olarak bis(piridin) türevi ligantların yaygın biçimde kullanılmasına rağmen bis(imidazol) türevi ligantlar ile sentezlenen koordinasyon polimeri sayısı azdır. İmidazol uçlarının, piridin göre daha kuvvetli elektron vericisi olduğu ve sterik açıdan daha güçlü biçimde metal iyonlarına koordine olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca anyonik ligant olarak 4,4'-sülfonildibenzoat yanında bis(imidazol) türevi nötral ligantının seçilmesinin diğer nedenleri aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Hem sp³ hibritleşmesi yapan karbon atomları hem de bükülmez aromatik halka taşıyan bis(imidazol) türevleri yarı-bükülmez olarak ifade edilmektedir.

Böylece kompleks oluşumuyla imidazol gruplarının konumuna bağlı olarak çeşitli konformasyonlar görülmektedir (Yang ve diğ, 2009).

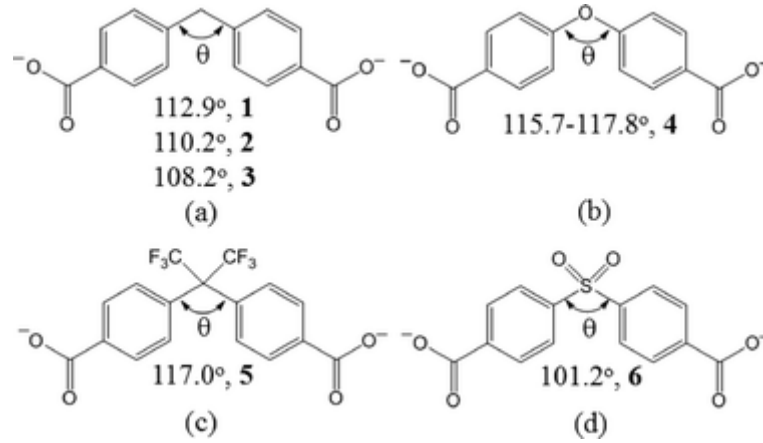
2. Bis(imidazol) türevi ligantların esnek oluşlarından kaynaklanan meydana gelen kristal boşlukla yine bis(imidazol) türevi ligantla doldurulabilmekte ve gözenekli koordinasyon polimeri elde etme şansı azalmaktadır. Ancak yapılan literatür çalışmalarında bis(imidazol) kullanarak elde edilen gözenekli koordinasyon polimerleri bulunmaktadır ayrıca iç içe geçmiş gözenekli koordinasyon polimerleri de sentezlenebilmiştir (Dong ve diğ, 2007; Gao ve diğ, 2004; Liu ve diğ, 2007; Ma ve diğ, 2004; Che ve diğ, 2008).

Literatür incelendiğinde bis(imidazol)'ün imidazol biriminde yalnızca imidazol veya metilimidazol ile sentezlenen çok sayıda koordinasyon polimeri bulunmaktayken, imidazol türevi olarak etilimidazol'ün veya isopropilimidazol'ün bulunduğu çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Erer ve diğ, 2015).

Yarı bükülebilir nitelikte olanlar bis(imidazol) türevleri ise 1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbetix) ve 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen) (pbisopix) ligantları bir çift imidazol uçlarının metil benzen iskeleti aracılığıyla bağlanması sonucu meydana gelmiştir. Bu ligantların ortalarında aromatik benzen birimi bulunması esneme hareketini kısıtlamaktadır. Yine de benzen halkası ile imidazol uçları arasında metil birimi bulunduğu bu tür ligantlar yarı esnek olarak sınıflandırılmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

4,4'-Sülfonildibenzoik asit (sdbaH_2), bir sülfonil grubunun iki benzoik asit grubunu 4-konumlarından birleştirmesinden oluşmaktadır. Merkez atom kükürt olarak düşünüldüğünde bozulmuş tetrahedral geometrisinden kaynaklanan bükülmüş iki benzoik asit grubuna sahiptir. İki boyutlu uzaydaki yönelimi V harfi biçiminde olduğundan dolayı V-biçimindeki ligantlardan biri olarak sınıflandırılmaktadır (Wu ve diğ., 2015). Şekil 2.1'de gösterildiği gibi V-biçimindeki multikarboksilik asit ligantlarına 4,4'-metilendibenzoik asit, 4,4'-okzodibenzoik asit, 4,4'-heksafloroizopropilendibenzoik asit, 4,4'-sülfonildibenzoik asit örnek olarak gösterilebilir (Hu ve diğ., 2015).



Şekil 2.1: V-biçimindeki ligantlara örnekler(Hu ve diğ., 2015).

SdbaH_2 sulu çözeltilerinde protonlarını kolaylıkla vererek dianyonik formda davranmayı tercih etmektedir. Metal iyonlarına sunabilecekleri altı oksijen verici atoma sahip olmasına rağmen sülfonil grubu oksijenlerin yalnızca alkali metal iyonlarıyla etkileştiği görülmüştür (Raja ve diğ., 2013). d- ve f-bloğu metal iyonlarına yalnızca karboksilat grubu oksijen atomlarından koordine olduğu tespit edilmiştir. Sülfonil grubu üzerindeki oksijen atomları, komşu birimdeki hidrojen atomlarıyla hidrojen bağı yaparak meydana getirdiği supramolekül yapısının kararlılığını arttırmaktadır. 4,4'-Sülfonildibenzoat ligantları metal iyonlarının özellikleri ve konumlarına bağlı olarak onlara birçok farklı biçimde koordinasyon kurabilmektedir. Ayrıca daha kararlı, karmaşık ve çok boyutlu yapılar elde etmek amacıyla metal

komplekslerinin sentezinde 4,4'-sülfonildibenzoat ligantı ile birlikte, iki metal iyonunu bağlayabilecek nötral ligantlar da kullanılabilir. Söz konusu ligantlar, iki ucu imidazol (Bisht ve diğ, 2014) veya triazol (Wang ve diğ, 2015) grupları gibi azot verici atoma sahip 5-üyelik halkaya veya iki ucu piridin grubu (Qin ve diğ, 2013) içeren nötral ligantlar da olabilmektedir.

Geçmiş yıllarda çok sayıda 4,4'-sülfonildibenzoat kompleksi sentezlenmiş, yapıları ve özellikleri çeşitli yöntemlerle araştırılmıştır. Sentezlenen komplekslerden periyodik cetvelin 1. grubu metallerinden Li(I) (Banerjee ve diğ, 2009) hidrotermal sentez yöntemiyle, Na(I), K(I), Rb(I) ve Cs(I) ile H₂O/DMF/EtOH çözücü karışımı içerisinde solvotermal sentez yöntemiyle üç boyutlu kafes yapısına sahip gözenekli metal organik kafesler sentezlenmiş gaz sorpsiyonu ve fotoluminesans özellikleri araştırılmıştır (Raja ve diğ, 2013). 2. grup metallerinden solvotermal ortamda Ca(II) (Banerjee ve diğ, 2012) ve Ba(II) (Halake ve Ok, 2015) kompleksleri, mikrodalga sentez yöntemiyle Sr(II) (Yeh ve diğ, 2012) kompleksleri sentezlenmiş ve üç boyutlu yapıda olduğu gözlenen kafes yapılarının gaz sorpsiyon özellikleri incelenmiştir. 4,4'-sülfonildibenzoat ligantı ile f-bloğu nadir toprak metalleri grubundaki metal iyonlarıyla hidrotermal sentez yöntemiyle, La(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III) (Łyszczyk ve diğ, 2015) sentezlenmiş fotoluminesans özellikleri araştırılmıştır. p-bloğu metal iyonları arasında Pb(II) ile solvotermal sentez yöntemiyle üç boyutlu kafes yapıları sentezlenmiş 4-nitrofenol bileşiğinin indirgenmesi tepkimesi üzerinde katalitik etkinliği araştırılmıştır (Singh ve Bhim, 2016). Bununla birlikte, sentezlenen komplekslerin tümü göz önüne alındığında, daha büyük bir çoğunluğunun d-bloğu metal iyonlarıyla gerçekleştirildiği görülmüştür. Mn(II) iyonu ile solvotermal yöntemler uygulanarak üç boyutlu metal organik kafes yapıları sentezlenmiş ve manyetik özellikleri (Bhattacharya ve diğ, 2015; Bhattacharya ve diğ, 2012; Tian ve diğ, 2015; D. Xiao ve diğ, 2008; Zhang ve diğ, 2013) düşük sıcaklıklarda incelenmiştir. Co(II) ile çözücü olarak yalnızca su kullanarak veya organik çözücü karışımları içerisinde solvotermal olarak iki boyutlu veya üç boyutlu çeşitli metal organik koordinasyon yapıları sentezlenmiş ve florimetrik dedeksiyon, manyetizma veya kalıcı gözeneklilik özellikleri sergileyenlerin gaz sorpsiyon özellikleri araştırılmıştır (Bisht ve diğ, 2014; Guo ve diğ, 2015; Hu ve diğ, 2015; Huang ve diğ, 2014; Qin ve diğ, 2012; Qin ve diğ, 2014; Rachuri ve diğ, 2018; Wu ve diğ, 2014). d-bloğunun son metalleri olan d¹⁰ elektron

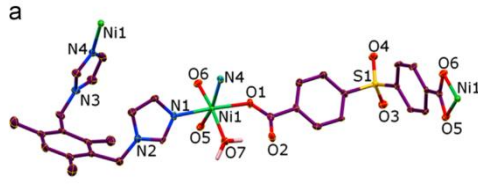
konfigürasyonuna sahip Zn(II) ve Cd(II) metal iyonları ile hidrotermal veya solvotermal yöntemle çok sayıda yeni koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve onların fotolüminesans özellikleri incelenmiştir (Abdolalian ve diğ, 2018; Bisht ve diğ, 2014; S. Chen ve diğ, 2017; Chen ve diğ, 2008; Das ve diğ, 2019; Gou ve Chen, 2010; H. Guo ve diğ, 2014; X. Guo ve diğ, 2016; Jiao, 2010; Ming Li ve diğ, 2014; Liu ve diğ, 2013; Liu ve diğ, 2019; Mu ve diğ, 2015; Pal, Chand, Elahi, ve diğ, 2017; Parshamoni ve diğ, 2015; Plonka ve diğ, 2013; Qin ve diğ, 2013; Song ve diğ, 2018; Sun ve diğ, 2018; Wu ve diğ, 2014; Xiao ve diğ, 2007; Sun, ve diğ, 2011; Xiao ve diğ, 2018; Yang ve diğ, 2015; Yang ve diğ, 2014).

4,4'-sülfonildibenzoat komplekslerinin sentez yöntemleri incelendiğinde çoğunlukla sulu çözeltilerin veya organik çözücüler (DMF, DMA, EtOH, THF gibi) içeren yüksek basınca dayanıklı çelik reaktörlerde çözücülerin kaynama noktalarının üzerinde hidrotermal (An ve diğ, 2015; Bhattacharya ve diğ, 2012; Jiao, 2010; Li ve diğ, 2010; Li ve diğ, 2015; Liao ve diğ, 2013; Liu, 2015; Liu ve diğ, 2011; Wang ve diğ, 2015; Sun, ve diğ, 2011; Zhang ve diğ, 2011; Xiao ve diğ, 2008; Xu, 2015; Yang, 2016) veya solvotermal (Banerjee ve diğ, 2012; da Silva Viana ve diğ, 2017; P.-Y. Du ve diğ, 2018; Jiang ve diğ, 2018; X.-Q. Li ve diğ, 2012; Y.-H. Li ve diğ, 2018; Pal, Chand, veDas, 2017; Pal, Chand, Elahi, ve diğ, 2017; Plonka ve diğ, 2013; Qin ve diğ, 2013; Shi ve diğ, 2013; Singh ve Bhim, 2016; Z.-Z. Xiao ve diğ, 2018; Zhou ve diğ, 2017) sentez yöntemleriyle tek kristal formda sentezlendiği tespit edilmiştir. Daha az sayıdaki kompleks ise mikrodalga (C.-Y. Wu ve diğ, 2014; Yeh ve diğ, 2012) ve çözelti difüzyonu (Parshamoni ve diğ, 2015) yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen komplekslerden d^{10} grubu (Zn(II) veya Cd(II)) komplekslerinin fotolüminesans özellikleri (Chen ve diğ, 2008; Guo ve diğ, 2014; Guo ve diğ, 2016; L. Liu ve diğ, 2019; Siyu Liu ve diğ, 2018; Siyu Liu ve diğ, 2016; Pal ve diğ, 2019; Sie ve diğ, 2012; S. Sun ve diğ, 2018; Yang ve diğ, 2014), paramanyetik metal iyonu içeren (Mn(II), Ni(II), Co(II) gibi) koordinasyon bileşiklerin ise manyetik özelliklerinin (Bhattacharya ve diğ, 2015; Bhattacharya ve diğ, 2012; Hu ve diğ, 2015; D.-S. Li ve diğ, 2010; Liao ve diğ, 2013; Qin ve diğ, 2012; Qin ve diğ, 2014; Tian ve diğ, 2015; D. Xiao ve diğ, 2008; C.-L. Zhang ve diğ, 2013; X. N. Zhang ve Han, 2015) düşük sıcaklıklarda araştırıldığı görülmüştür. Hazırlanan koordinasyon polimerleri arasında potansiyel gözenek içerdiği tespit edilen malzemelerin gaz sorpsiyon özellikleri araştırılmıştır (Bhattacharya ve diğ,

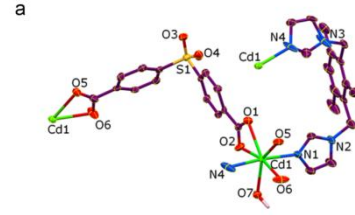
2016; Halake ve Ok, 2015; Jiang ve diğ, 2018; S. Lee ve diğ, 2018; Y.-H. Li ve diğ, 2018; Pal, Chand, veDas, 2017; Pal, Chand, Elahi, ve diğ, 2017; Pal ve diğ, 2019; Parshamoni ve diğ, 2015; Plonka ve diğ, 2013; Reimer ve diğ, 2015; Senthil Raja ve diğ, 2013; Tang ve diğ, 2018; C.-Y. Wu ve diğ, 2014; Yeh ve diğ, 2012). Son yıllarda ise sentezlenen 4,4'-sülfonildibenzoat komplekslerinin florimetrik yöntem ile patlayıcıların dedeksiyonu (S. Chen ve diğ, 2017; Parshamoni ve diğ, 2015; Rachuri ve diğ, 2018; Jie Yang ve diğ, 2016), fotokatalitik olarak boyar bileşiklerin parçalanması (Ming Li ve diğ, 2014; Lo ve diğ, 2016; G.-B. Xiao ve diğ, 2019) ve kapasitans özellikler (G.-B. Xiao ve diğ, 2019) gibi potansiyel uygulama alanlarının araştırıldığı görülmüştür.

Tez çalışmasında anyonik ligant olarak 4,4'-sülfonildibenzoat ligantı ve yardımcı ligant olarak bis(imidazol) türevi ligantlar kullanılarak Cd(II) koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ve yeni bileşiklerin fotokatalitik olarak boyar maddelerin parçalanmasının araştırılmıştır. Bu sebeple 4,4'-sülfonildibenzoat ligantının tüm literatürü komplekslerin kapalı formülleri, sentezde kullanılan ligantlar, sentez bilgileri, kristal özellikleri ve araştırılan uygulama alanları Ek-A'da özetlenmiştir. Literatür özeti bölümünün bundan sonraki kısmında ise araştırma hedeflerine yönelik olarak d-bloğu metal iyonları ile 4,4'-sülfonildibenzoat koordinasyon bileşikleri, kristal yapıları ve onların fotokatalitik ve fotoluminesans uygulamaları literatürü daha detaylı olarak incelenmiştir.

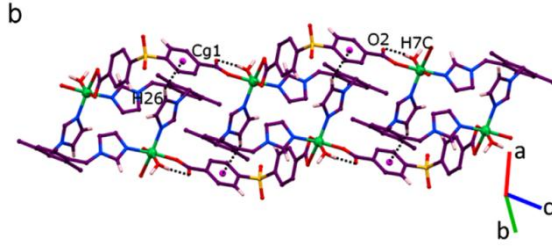
Bisht ve arkadaşları anyonik ligant olarak 4,4'-sülfonildibenzoat ve nötral ligant olarak bis(imidazol) türevi bir ligant olarak 1,3-bis(imidazol-1-ilmetil)-2,4,6-trimetil benzen (BITMB) kullanarak solvotermal sentez yöntemiyle, $\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{THF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, $\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{BITMB})] \cdot (\text{THF})_2\}_n$ ve $\{[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{BITMB})] \cdot (\text{Dioxane})_3\}_n$ kapalı formülüne sahip dört yeni koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Bisht ve diğ, 2014). Bu kompleksler arasında Ni(II)-kompleksi bir boyutlu ribbon tipi metal-organik motife sahiptir ve bu motif hidrojen bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile daha kararlı hale gelmiştir (Şekil 2.2). Cd(II), Zn(II) ve Co(II) kompleksleri ise zayıf supramoleküler etkileşimlerle desteklenmiş iki boyutlu iç içe geçmemiş sql topolojisine sahip olduğu tespit edilmiştir.



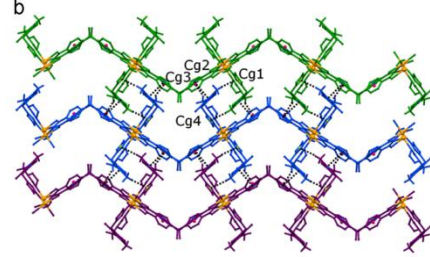
Ni(II)-kompleksinin ortep diyagramı



Cd(II)-kompleksinin ortep diyagramı



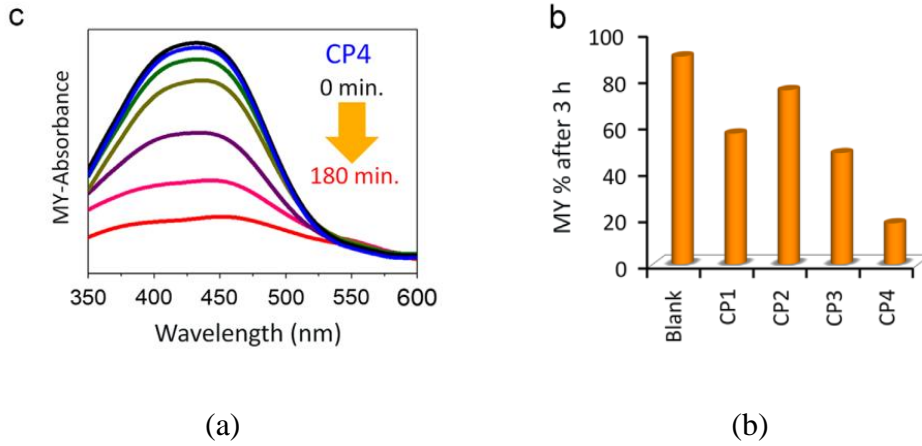
Ni(II)-kompleksinin 1D yapısı



Cd(II)-kompleksinin 2D yapısı

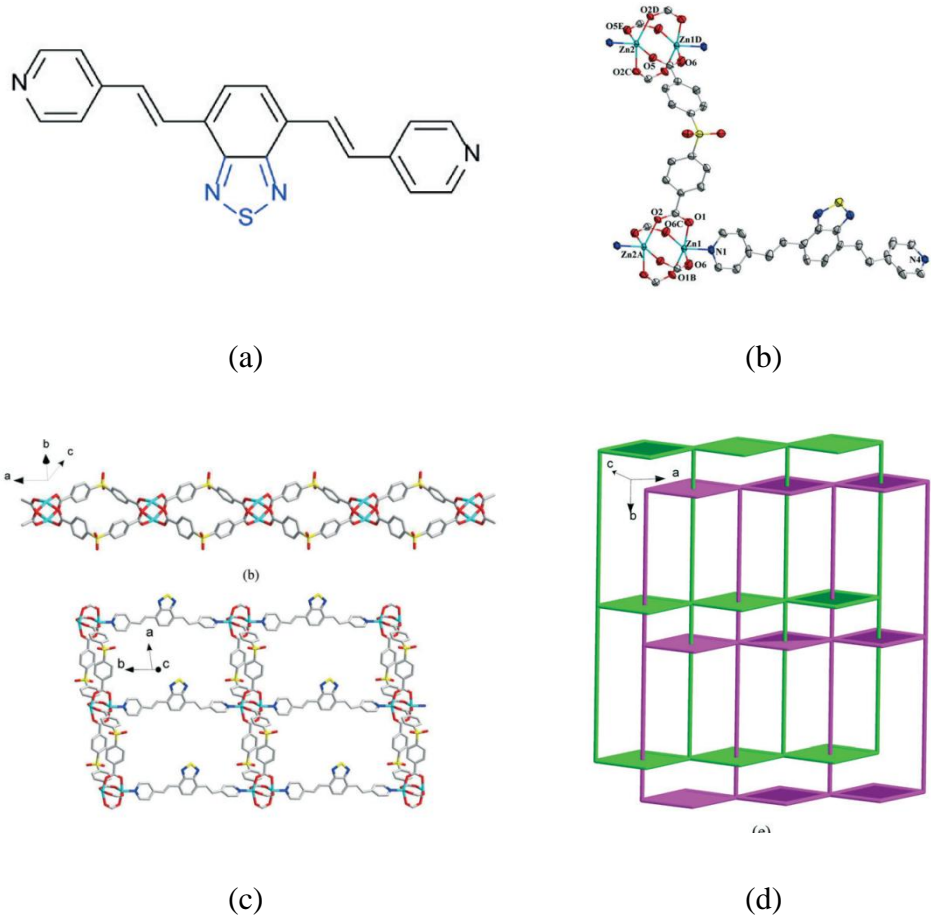
Şekil 2.2 : $[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})](\text{THF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ komplekslerinin asimetric birimleri ve polimerik yapılarının gösterimi (Bisht ve diğ, 2014).

SdbaH₂ ligantı 295 nm'de uyarıldığı zaman 329 nm'de emisyon sergilediği tespit edilmiştir. Kompleksler 220-280 nm aralığında uyarıldığında maksimumu 334-417 nm aralığında emisyon spektrumu sergilediği ölçülmüştür. Sentezlenen komplekslerin yarıiletkenlik özelliği katı halde UV spektroskopisi ile belirlenmiştir. Komplekslerin band aralıkları 2,12, 3,89, 4,08 ve 2,11 eV olarak ölçülmüştür. Sentezlenen komplekslerin fotokatalitik aktivitesi görünür ışık varlığında seyreltik hidrojen peroksit ile metanil yellow boyası giderimi için araştırılmıştır (Şekil 2.3). Kompleksler varlığında sulu boya çözeltisinde 180 dakika içerisinde boyaların %25-83 aralığında giderildiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.3: (a) Co(II)-kompleksinin boya gideriminin UV/Vis spektroskopisinden takip edilmesi ve (b) tüm komplekslerin fotokatalitik boya giderim performansları (Bisht ve diğ, 2014).

Yang ve grubunun 2017 yılında yayınladıkları çalışmada V-biçiminde olan merkez atomlarında ise sırasıyla azot, oksijen ve sülfonil grubu bulunan 4,4'-amindibenzoik asit 4,4'-oksodibenzoik asit ve 4,4'-sülfonildibenzoik asit anyonik ligantlarını kullanarak dört yeni Zn(II)-koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir (Song ve diğ, 2018). Sentezlenen koordinasyon polimerlerinde yardımcı ligant olarak ise merkezinde tiyodiazol grubu taşıyan bir bis(piridin) türevi olan 4,7-bis((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzo[2,1,3]tiyodiazol (bptda) ligantı kullanılmıştır. Hazırlanan koordinasyon polimerleri arasında $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ koordinasyon polimeri araştırma hedefimiz olan 4,4'-sülfonildibenzoat ligantını içermektedir. $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ başlangıç maddelerinin içeren karışımı DMF/MeOH/H₂O (3 : 1 : 1, v/v) çözücü sistemi içerisinde 120 °C, 3 gün bekletilerek sentezlenmiştir. $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksinin tek kristal çözümü gerçekleştirildiğinde hem polirotaksen hem de polikatene özelliklerine sahip 2D + 2D → 2D iki-katlı iç içe geçmiş bir ağ yapısı'ne sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: 4,7-bis((E)-2-(piridin-4-il)vinil)benzo[2,1,3]tiyodiazol ligantının yapısı (b) $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksinin asimetric birimi (c) kompleksin 1D ve 2D yapısı ($[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$, ve (d) topolojik gösterimi (Song ve diğ, 2018).

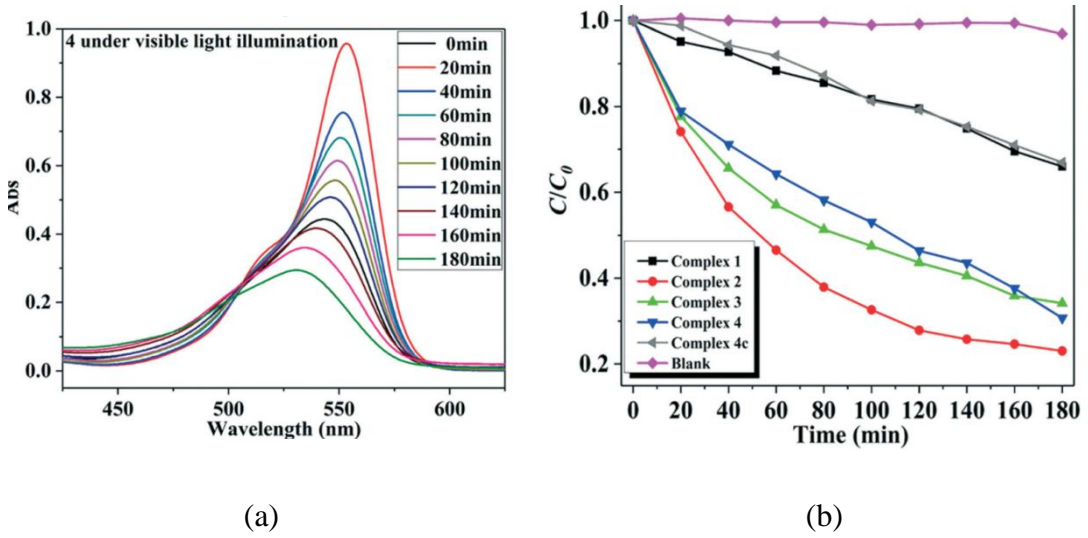
Karakterize edilen komplekslerin bant aralıkları katı hal UV/Vis spektroskopisi yöntemiyle belirlendikten sonra görünür ışık altında rhodamin B (RhB), metilen mavisi (MB) ve kristal viyole (CV) boyar maddelerinin fotokatalitik bozunması hızlandırma yetenekleri araştırılmıştır (Şekil 2.5). $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksinin bant aralığı 2,50 eV olarak ölçülmüştür.

Katalizörsüz olarak yalnızca RhB çözeltisi (40 mL, 20 ppm), 30W LED lamba ile aydınlatıldığında 180 dakikada RhB'nin sadece %3,05'inin parçalandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte fotokatalizörlerin varlığında RhB'nin parçalanma hızının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bozunmanın verimliliği RhB'nin derişimindeki değişiklik (C/C_0) ile takip edilmiştir. Burada C_0 , RhB'nin başlangıç derişimini, C , ise ölçüm anındaki derişimini ifade etmektedir. Söz konusu derişimler hesaplanırken boyanın ışık absorpsiyonun en yüksek olduğu pik dikkate alınmaktadır. RhB

çözeltisinin maksimum absorbandsındaki kademeli azalma ve maviye kayma, fotokatalitik reaksiyonlar sırasında RhB molekülünün N-etil grubunun aşamalı olarak boya molekülünden ayrılmasına ilişkili olduğu düşünülmektedir (Shengwei Liu ve diğ., 2012). RhB, $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksi için 180 dakikada %69,3 oranında bozunmuştur. 553 nm dalga boyundaki (RhB'nin karakteristik maksimum absorbanı), maksimum noktanın zamana bağlı azalmasından faydalanarak; deetilasyon işleminin hızının, birinci dereceden kinetiğe sahip olduğu, hız sabitinin ise $0,0073 \text{ dakika}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksinin üstün fotokatalitik aktivitesinin temellerini daha iyi anlayabilmek için bptda ligantı yerine benzotiyodiazol grubu içermeyen kompleksi içerisinde aynı bağlanma biçimine sahip 1,4-bis(2-(4'-piridil)etenil]benzen (bpeb) ligantını içeren aynı kafes yapısına sahip $[Zn_2(sdba)_2(bpeb)]_n$ kompleksinin fotokatalitik etkinliği ile karşılaştırılmıştır. $[Zn_2(sdba)_2(bpeb)]_n$ kompleksi aynı ışın kaynağıyla aynı RhB çözeltisini 180 dakikada %33,1'ini parçaladığı tespit edilmiştir. $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ 'in diğer komplekse göre %52 daha yüksek fotokatalitik etkinlik sergilemiştir. Ligantın değiştirilmesiyle kazanılan dikkate değer miktarda fotokatalik performans artışı benzotiyodiazol grubunun ligantın aromatik sisteminin konjugasyonunu arttırmasından kaynaklandığı hipotez edilmiştir, ayrıca gerçekleştirilen DFT hesaplamaları bu hipotezi destekler niteliktedir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin fotokatalitik aktiviteleri MB ve CV boyaalarının bozunma hızına etkisi de incelenmiştir. $[Zn_2(sdba)_2(bptda)]_n$ kompleksi görünür bölgede ve 180 dakikada MB'yi %47,7 CV'yi ise %33,3 oranında parçaladığı tespit edilmiştir. Her iki boya içinde birinci dereceden bir kinetik sergilediği ve hız sabitlerinin MB için $0,0036 \text{ dakika}^{-1}$, CV için ise $0,0026 \text{ dakika}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Genel olarak, hidroksil radikallerinin ($\cdot OH$) organik kirleticilerin fotokatalitik bozunması sırasında oluşan ana reaktif türlerden biri olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, fotokatalitik işlemde üretilen $\cdot OH$ 'nin saptanabilmesi için prob molekülü olarak tereftalik asit kullanılmıştır. Fotokatalizör ve ışık varlığında meydana gelen değişiklikler tereftalik asit çözeltisinin fotoluminesans spektrumu ile takip edilmiştir. Çözeltinin fotoluminesans spektrumunda 430 nm'deki zamana bağlı olarak şiddeti artan emisyon bandının fotokatalitik reaksiyonlar sırasında tereftalik asit ile $\cdot OH$ arasındaki reaksiyonlar yoluyla üretilen 2-hidroksitereftalik asit bileşiğinin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Min Li ve diğ., 2013). Elde edilen

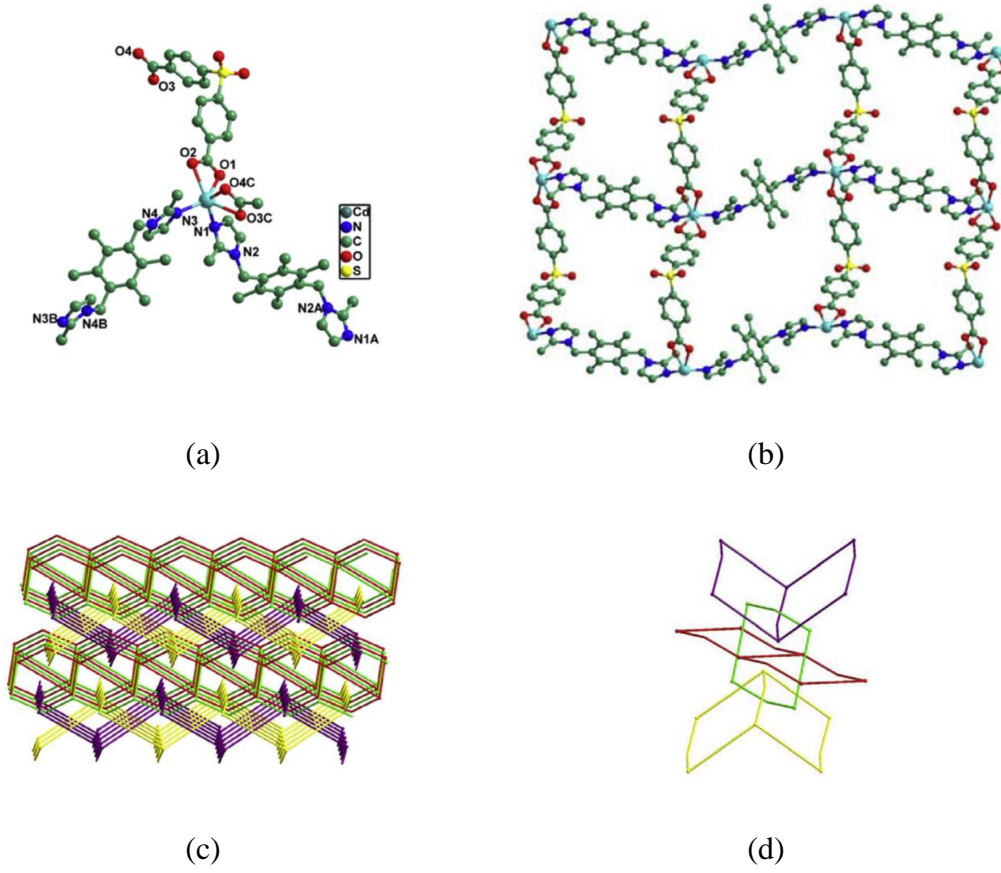
kompleksler üzerindeki fotokatalitik reaksiyonların mekanizması, komplekslerin görülmür ışık ile uyarıldığı ve bu sayede elektron-hole çiftlerinin oluşmasıyla açıklanabilir. Çözücü olarak kullanılan su molekülleri, hidroksil radikallerini oluşturmak için hole tarafından yükseltgenebilir. Ayrıca, fotokatalizörün iletim bandı elektronları, oksijenle reaksiyona girerek süperoksit radikallerini meydana getirebilir. Oluşan süperoksit radikalleride su ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturabilir. Boya bileşiklerinin de hidroksil radikalleri tarafından parçalayabileceği öngörülmektedir.



Şekil 2.5: (a) $Zn_2(sdba)_2(bptda)_n$ 'nın fotokatalitik olarak RhB giderimi (b) sentezlenen diğer komplekslerin fotokatalitik boya giderimi performanslarının karşılaştırılması (Song ve diğ., 2018).

$[Cd(sdba)(bmimx)]_n$ ($bmimx = 1,4$ -bis(2-metilimidazol-1-ilmetil)-2,3,5,6-tetrametilbenzen) koordinasyon polimeri hidrotermal olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Mu ve diğ., 2015). Kompleksin kristal yapısı incelendiğinde bir boyutlu zincirlerin $sdba^{2-}$ ligantlarının $Cd(II)$ iyonlarını köprülemesiyle oluşturduğu belirlenmiştir. Bir boyutlu zincirler birbirine trans konformasyonundaki $bmimx$ ligantlarıyla bağlanarak iki boyutlu 4,4-sql tabakalarını oluşturdukları tespit edilmiştir. Böylece iki boyutlu tabakaların iç içe geçerek $2D + 2D \rightarrow 3D$ biçiminde ifade edilen üç boyutlu bir supramolekül yapısı oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.6). $Bmimx$ ve $sdba$ ligantlarının aromatik halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerin oluşan yapıya kararlılık sağladığı bildirilmiştir. Kompleksin termal analizi gerçekleştirilmiş ve $338 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğu görülmüştür. Karakterize edilen bileşiklerin fotoluminesans spektrumları kaydedilmiştir. $sdbaH_2$

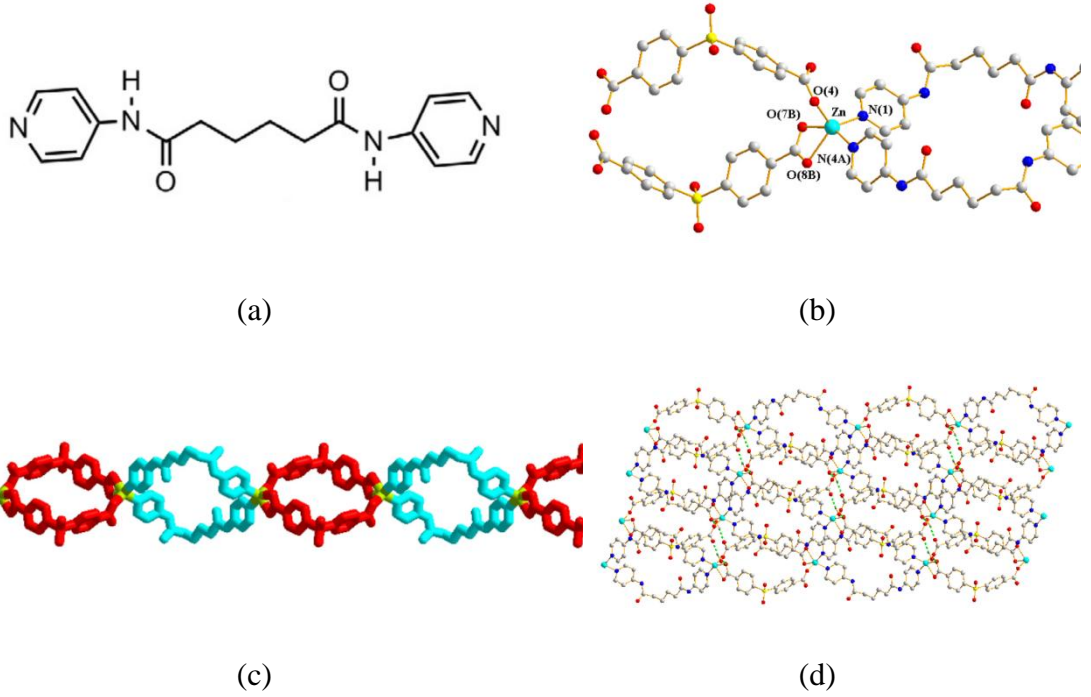
ligantı 333 nm de uyarıldığında 386 nm’de 277 nm’de uyarıldığında ise 330 nm’de bir emisyon spektrumu sergilemektedir. $[Cd(sdba)(bmimx)]_n$ kompleksi 371 nm’de uyarıldığında maksimumu 445 nm’de olan bir emisyon spektrumu vermekte olduğu rapor edilmiştir. Ligantın emisyon spektrumuyla karşılaştırıldığında kompleksin emisyon spektrumunun kırmızı kaydığı ifade edilmiştir. Kırmızıya kaymanın gerekçisi ligant’tan metal’e olan yük transfer geçişlerinden (LMCT) kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 2.6: (a) Cd(II) iyonunun koordinasyon çevresi (b) 2D tabakanın görünümü (c) iç içe geçen 2D tabakalar (d) halkaların katenasyonunun görünümü (Mu ve diğ, 2015).

Yang-Chih Lo ve arkadaşları nötral ligant olarak N,N'-di(4-piridil)adipoamit (L4) kullanarak ve $\{[Zn(sdba)(L4)] \cdot 2H_2O\}_n$ kapalı formülüne sahip bir koordinasyon polimeri sentezlediklerini bildirdiler (Lo ve diğ, 2016). Zn(II) iyonları L4 ve $sdba^{2-}$ ligantlarıyla sırasıyla 34-üyel ve 28-üyel metalohalkalar oluşturacak biçimde bağlanarak kompleksin bir boyutlu yapısını oluşturduğu X-ışını tek kristal analizi ile belirlenmiştir (Şekil 2.7) . Kompleksin supramolekül yapısı bir boyutlu zincirlerin birbirine hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir.

$\{[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{L4})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi 386 nm’de uyarıldığında maksimumu 455 nm olan bir emisyon spektrumu sergilediği ölçülmüştür.



Şekil 2.7: (a) L14 ligantının formülü (b) ve (c) $\{[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{L4})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 1D yapısı (d) Kompleksin supramolekül yapısı (Lo ve diğ, 2016).

$\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbmb})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (pbmb = 1,1'-(1,3-propan)bis-(2-metilbenzimidazol) kompleksi $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{pbmb}/\text{sdbaH}_2/\text{NaOH}$ (1:1:1:4) karışımının sulu süspansiyonunun su içerisinde 130 °C’de 3 gün süren hidrotermal senteziyle elde edildiği bildirilmiştir (Ming Li ve diğ, 2014). X-ışını tek kristal analizinden edinilen bilgilere göre komşu Cd (II) iyonları, sdba^{2-} iyonları tarafından sol ve sağ eli sarmal zincirler oluşturacak biçimde birbirine bağlanmıştır. İki adet pbmb ligantları sarmallardaki Cd(II) iyonlarını birbirine bağlayarak kompleksin iki boyutlu yapısını oluşturduğu tespit edilmiştir.

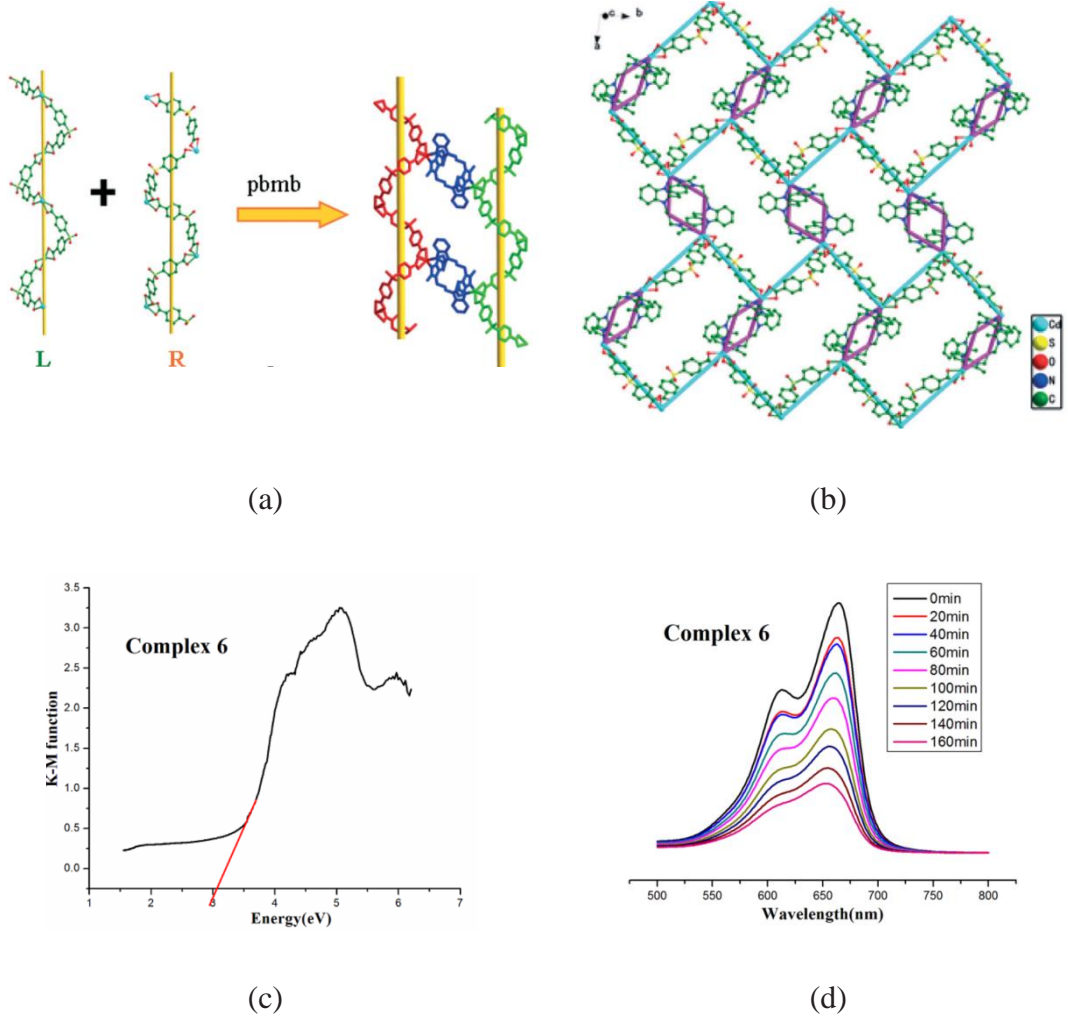
Koordinasyon polimerinin boya bileşiklerinin bozunmalarını fotokatalitik olarak hızlandırmaları ile onların optik bant aralıkları (Eg) arasında önemli bir ilişki olduğu bildirilmiştir (P. Du ve diğ, 2013; Gong ve diğ, 2013; J. Guo ve diğ, 2012). Komplekslerin bant boşluğunu hesaplamak için onların reflaktans spektrumlarını Kubelka-Munk denklemi kullanılabilir. Bant boşluğu bir malzemenin yarı iletkenliğinin bir ölçüsüdür. $\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbmb})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin bant aralığı

Kubelka-Munk denklemi ile 3,08 eV olarak hesaplanmıştır. Komplekslerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için metilen mavisi (MB) model boya olarak seçilmiştir. Boya parçalanması deneyinde 80 mL, 16 ppm derişiminde boya ve 5 µL %30 H₂O₂ çözeltisi kullanılmıştır. UV ışık kaynağı olarak 500 W yüksek basınçlı civa buhar lambasından faydalanılmıştır. Ayrıca MB'nin herhangi bir katalizör olmadan parçalanma hızı da kontrol deneyi olarak çalışılmıştır. Boyar maddenin katalizör olmadan parçalanma hızı %20 olarak ölçülmüştür. {[Cd(sdba)(pbmb)]·2H₂O}_n kompleksi varlığında ise 160 dakikada metilen mavisi %75 bozunma sergilemiştir (Şekil 2.8).

[Co₂(sdba)₂(TPPA)]_n (TPPA = tris(4-(piridin-4-il)fenil)amin) hidrotermal yöntemle Guo-Bin Xiao ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (G.-B. Xiao ve diğ, 2019). X-ışını kırınımı analizinden elde edilen sonuca göre sentezlenen kompleks iki katlı iç içe geçmiş CdSO₄-tipi bir tabaka yapısına sahip olduğu bildirilmiştir. [Co₂(sdba)₂(TPPA)]_n kompleksi süperkapasitif özellikleri araştırılmış 0,5 A/g akım yoğunluğunda 75,7 F/g kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleksin bant aralığı 2,55 eV olarak belirlenmiş ve yarı iletken özelliğini araştırmak için fotokatalitik özellikleri de incelenmiştir. Ayrıca kompleksin fotokatalitik aktivitesi RhB boyasının UV ışması altındaki parçalanmasında katalizör özelliği araştırılmıştır. Fotokatalitik deneylerde 32 ppm boya çözeltisine %30'luk H₂O₂ çözeltisi ve 80 mg katalizör ilave edilerek çalışılmıştır. Işık kaynağı olarak ise 500 Watt ksenon lambası kullanılmıştır. 60 dakika süren deneyin sonunda H₂O₂ varlığında RhB'nin %94'ünü parçaladığı tespit edilmiştir. H₂O₂ olmadığı durumda kayda değer bir aktivite olmadığı görülmüştür (Şekil 2.9).

Kapalı formülleri {[Zn₃(sdba)₂(OH)₂]·EtOH}_n, [M₃(OH)₂(sdba)₂(EtOH)(H₂O)₃]·3,5H₂O (M = Mg, Ni, ve Co), {[Mn(sdba)(EtOH)]_n ve {[Mn(sdba)(H₂O)]_n olan koordinasyon polimerleri mikrodalga yardımcı hidrotermal sentez yardımıyla çok kısa bir süre içerisinde sentezlenmiştir (C.-Y. Wu ve diğ, 2014). Tek kristal analizleri tüm komplekslerin iki boyutlu gözenekli bir doğaya sahip olduğunu göstermiştir. Gözenekli oldukları belirlenen komplekslerin gaz sorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. 9,7-71,5 m²/g aralığında BET yüzey alanına sahip olan kompleksler 1 atm ve 273 K 1,31-1,86 mmol/g aralığında CO₂ adsorpsiyonu 1 atm ve 77 K'de 0,44-1,96 mmol/g aralığında H₂ adsorpsiyonu sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca {[Zn₃(sdba)₂(OH)₂]·EtOH}_n kompleksinin L-

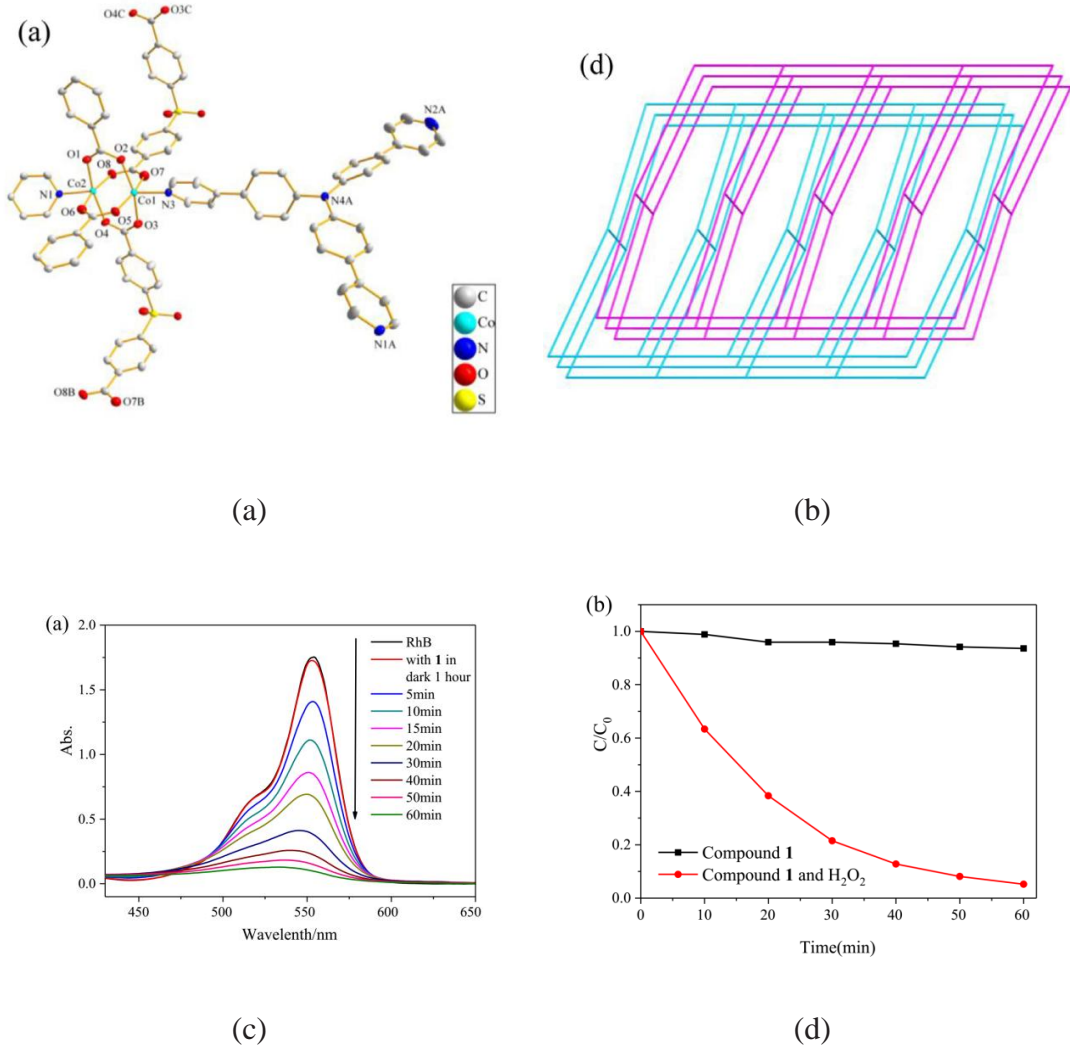
laktit'in halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunu katalizör etkinliği araştırılmıştır.



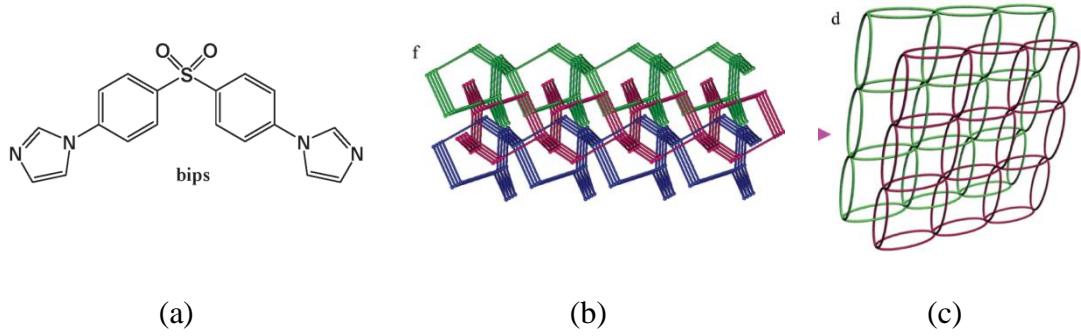
Şekil 2.8: (a) $\{[Cd(sdba)(pbmb)] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 1D sarmal zincirleri (b) zincirlerin birbirine bağlanmasıyla 2D yapının oluşması (c) kubelka-Munk denklemiyle kompleksin bant aralığının hesaplanması (d) kompleksin UV/Vis spektroskopisi ile MB'nin fotokatalitik bozunmasının takip edilmesi (Ming Li ve diğ., 2014).

$[Co_2(sdba)_2(bips)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (bips = bis(4-imidazol-ilfenil)sülfon) kapalı formüllerine sahip nötral ligant olarak sülfonil grubu içeren koordinasyon polimerlerini bildirmişlerdir (H. Guo ve diğ., 2015). Kompleksler başlangıç maddelerinin sulu süspansiyonlarının 160 °C'de 4 gün bekletilmesiyle sentezlenmiştir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi $\{[Zn_2(sdba)_2(bips)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ kompleksi 2D → 3D olarak 3-katlı olarak iç içe geçmiş ve $\{4^2 \cdot 6^3 \cdot 8\}_2$ sembolüyle gösterilen bir topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. $[Co_2(sdba)_2(bips)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ kompleksi ise 2-üyelikler içeren sql tabakaların birbiriyle dolaşmasıyla sonuçlanan yaygın

görülmeden 2D → 2D iç içe geçmiş bir topolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. $\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bips})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksi 337 nm’de uyarıldığında maksimumu 446 nm’de gözlenen emisyon spektrumu sergilediği bildirilmiştir.



Şekil 2.9: (a) $[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{TPPA})]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) 2D iç içe geçmiş yapısı (c) ve (d) fotokatalitik bozunma eğrileri (Xiao ve diğ., 2019).



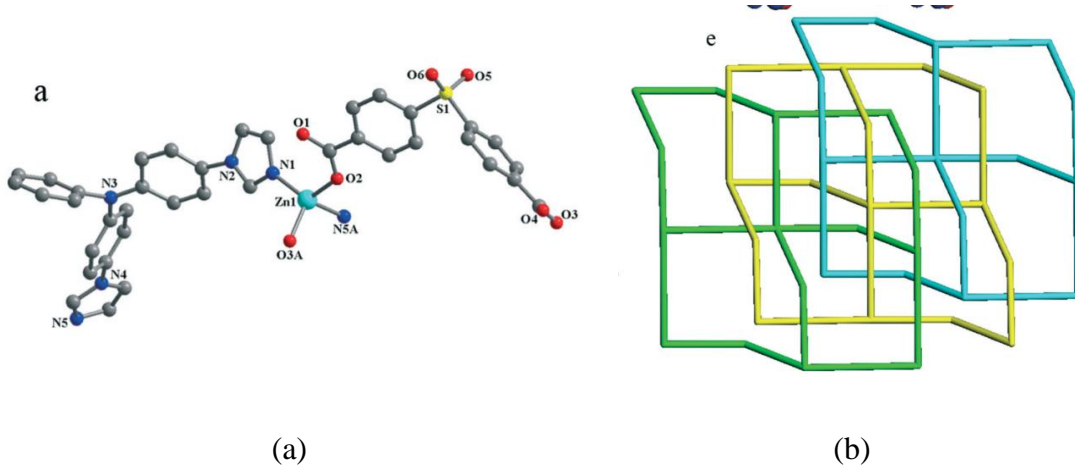
Şekil 2.10: (a) Sülfonil grubu içeren bips ligantı (b) $\{[Zn_2(sdba)_2(bips)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ ve (c) $[Co_2(sdba)_2(bips)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ komplekslerinin topolojik görünüşleri (Guo ve diğ., 2015).

$[Zn(sdba)(bita)]_n$ ($bita = 4,4'$ -bisimidazoliltrifenilamin) kompleksi $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O / -H_2sdba/bita$ (1:1:1) sulu süspansiyonları içerisinde $160\text{ }^\circ\text{C}$ ve 4 günde hidrotermal olarak sentezlenmiştir (X. Guo ve diğ., 2016). Şekil 2.11'de görüldüğü gibi kompleksin kristal yapısı incelendiğinde iki boyutlu sql tabakaların üç katlı olarak iç içe girmesi sonucu kompleksin iç içe geçmiş iki boyutlu yapısı olduğu görülmüştür. Kompleksin fotoluminesans spektrumu incelenmiştir. İlgili kompleks 367 nm 'de uyarıldığında 470 nm 'de emisyon sergilediği bildirilmiştir.

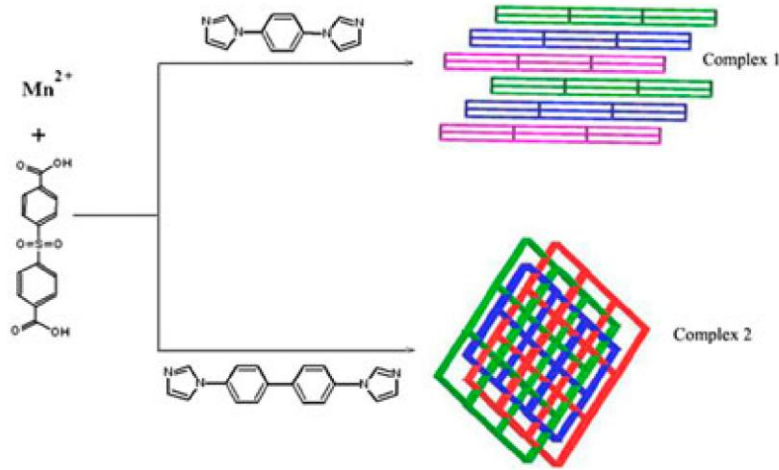
$\{[Mn(sdba)(L15)_{0.5}] \cdot 0,5(L15)\}_n$ ve $[Mn(sdba)(L16)]_n$ ($L15 = 1,4$ -bis(1-imidazolil)benzen; $L16 = 4,4'$ -bis(1-imidazolyl)bibenzen) kompleksleri hidrotermal olarak sentezlenmiştir. $\{[Mn(sdba)(L15)_{0.5}] \cdot 0,5(L15)\}_n$ kompleksi 2D sql topolojisinde tabakalı bir yapıya sahipken $[Mn(sdba)(L16)]_n$ kompleksi CdS topolojisinde 3D yapıya sahiptir. Kompleksler 350 nm 'de uyarıldığında maksimumları 460 nm ve 365 nm 'de emisyon sergiledikleri bildirilmiştir. Söz konusu emisyonun ligantların yapısından kaynaklanan π^* -n geçişlerinden kaynaklandığı öngörülmüştür.

Yadagiri Rachuri ve ekibinin 2018'de yayınladıkları çalışmaya göre $\{[Co_2(sdba)_2(TIB)(H_2O)](H_2O)(1,4\text{-dioxane})_2\}_n$ ve $\{[Cd_3(sdba)_3(TIB)](H_2O)_2(1,4\text{-dioxane})(G)_x\}_n$ ($TIB = 1,3,5$ -tris(imidazol-1-ilmetil) benzen, and $G =$ konuk çözücü) kompleksleri hidrotermal koşullarda sentezlenmiştir. Sentezlenen koordinasyon polimerleri tek kristal X-ışını analizi de dahil olmak üzere çeşitli fizikokimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Komplekslerin kristal yapıları incelendiğinde, $4,4'$ -sülfodibenzoat ligantları her bir komplekste ikişer farklı biçimde metal iyonlarına koordine olduğu görülmüştür (Şekil 2.12). Komplekslerin yapılarında yer alan

trimerik metal kümelerinin sdba ve TIB ligantlarıyla köprülenmesi neticesinde komplekslerinin üç boyutlu kafes yapılarının oluştuğu görülmüştür.



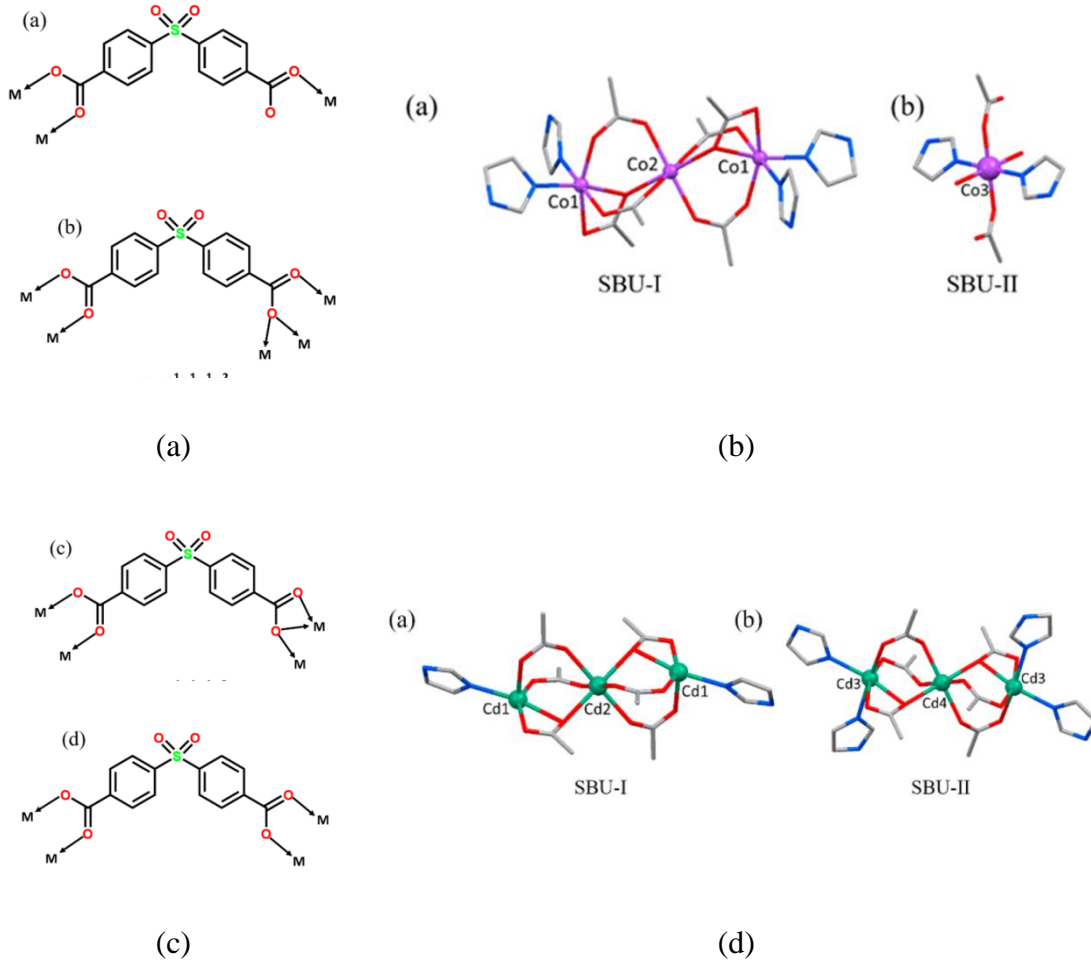
Şekil 2.11: (a) $[Zn(sdba)(bita)]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) üç katlı olarak 2D→2D iç içe geçmiş yapısı (Guo ve diğ, 2016).



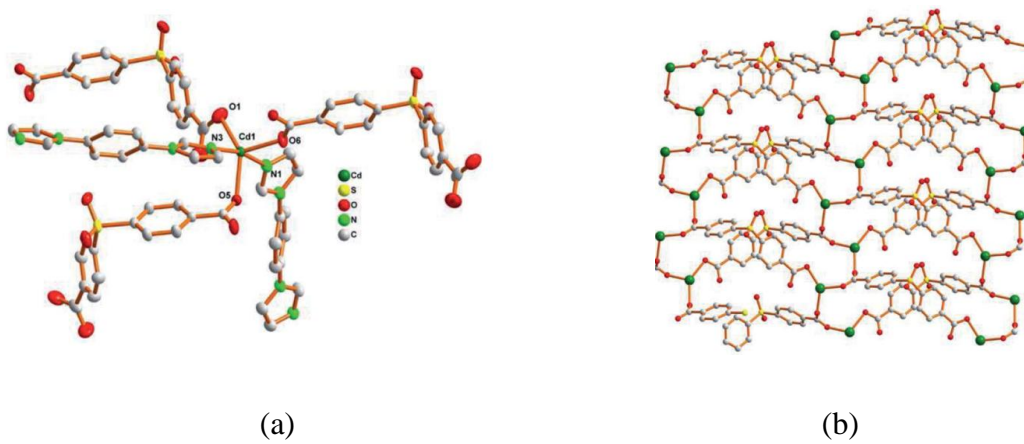
Şekil 2.12: $\{[Mn(sdba)(L15)_{0.5}] \cdot 0,5(L15)\}_n$ ve $[Mn(sdba)(L16)]_n$ komplekslerinin yapıları (Liu, 2015) .

$\{[Cd_3(sdba)_3(TIB)](H_2O)_2(1,4-dioxane)(G)_x\}_n$ kompleksinde bulunan d^{10} geçiş metalinin fotoluminesans avantajından yararlanılarak, çeşitli nitroaromatik bileşiklerinin tanınmasındaki performansı araştırılmıştır (Rachuri ve diğ, 2018). Kompleksin 35 ppb hassasiyete kadar florimetrik dedeksiyon gerçekleştirebildiği belirlenmiştir. Oldukça hassas ölçüm yeteneğine sahip kompleksin kromatografik dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi öne sürülmüştür. Floresan söndürme ve kompleksin, TNP'nin sudan adsorpsiyonu için bir sütun kromatografik dolgu maddesi olarak kabul edilebileceği de açıklanmıştır (Şekil 2.13).

$[Cd(sdba)(bib)]_n$ (bib = 1,4-bis(1-imidazol-il)benzene) kompleksi hidrotermal olarak sentezlenmiştir (B. Yang ve diğ, 2015). Kompleksin iki boyutlu yapısı beşgen çiftpiramit geometriye sahip Cd(II) iyonlarının $sdba^{2-}$ ligantlarıyla bağlanmasıyla oluştuğu bildirilmiştir (Şekil 2.14). Kompleksin üç boyutlu yapısı ise iki boyutlu tabakaların birbirine bib ligantıyla bağlanmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Kompleksin üç boyutlu yapısını daha iyi anlamak için topolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Eğer Cd(II) ve $sdba^{2-}$ sırasıyla beş bağlı ve üç bağlı düğümler olarak sadeleştirilir, bib ligantları da bu düğümleri bağlayıcı olarak düşünülürse bu yapı (3,5)-bağlı bir net olarak düşünülebilmektedir. Söz konusu yapının nokta sembolü $(6^3).(6^5.8^3.10^2)$ olarak ifade edilmiştir. 357 nm'de uyarıldığında maksimumu 468 nm'de gösteren geniş bir emisyon bandı sergilemiştir. Emisyonun temelinin ligant içi geçişlerden kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 2.13: (a) $\{[Co_2(sdba)_2(TIB)(H_2O)](H_2O)(1,4-dioxane)_2\}_n$ ve $\{[Cd_3(sdba)_3(TIB)](H_2O)_2(1,4-dioxane)(G)x\}_n$ kompleksindeki (a), (c) sdba ligantının koordinasyon biçimleri ve (b), (d) trimetalik kümeler (Rachuri ve diğ, 2018).



Şekil 2.14: $[Cd(sdba)(bib)]_n$ kompleksinin koordinasyon çevresi ve (b) kompleksin üç boyutlu yapısı (B. Yang ve diğ, 2015).

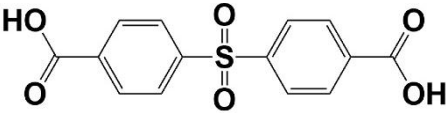
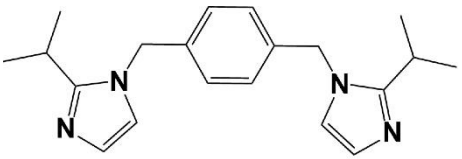
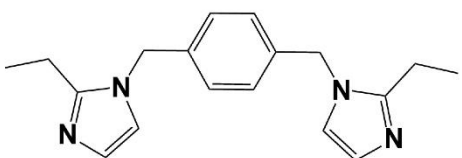
Literatür özeti bölümünde detayları olarak tartışılmayan komplekslerin kapalı formülleri, sentez yöntemleri, kristal yapıları ve araştırılan uygulama alanları Ek-A'da bulunan çizelgede detaylı olarak verilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Ligantların ve komplekslerin sentezinde kullanılan organik bileşikler, metal tuzları ve çözücüler ticari olarak reaksiyonda kullanılabilir saflıkta (en az %95) satın alınmış olup ayrıca saflaştırma yapılmamıştır. Komplekslerin sentezinde kullanılan organik ligantlar ve özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1: Sentezde kullanılan köprü ligantlar.

Adı ve Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)
4,4'-sulfonildibenzoik asit (sdbaH ₂)		306,29
1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbisobix)		322,45
1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbetix)		294,36

3.2 Yöntem

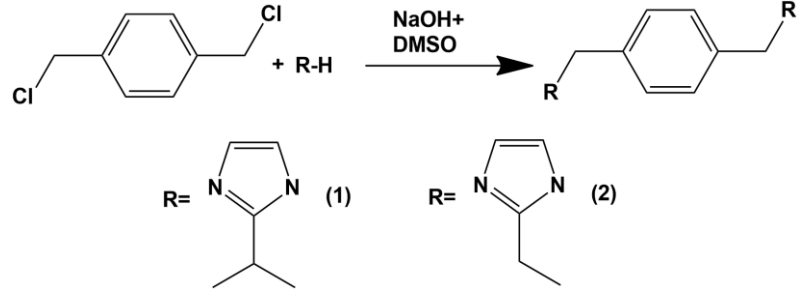
Komplekslerin sentezinde Parr marka teflon kaplı paslanmaz çelik asit sindirim bombaları kullanılmıştır. Komplekslerin elementel analizleri (C, H, N ve S) LECO, CHNS-932 marka cihazla yapılmıştır. IR spektroskopisi çalışmalarında Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin spektrumları

KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları PTI marka spektrofotometrede su içerisinde dispers edilerek oda sıcaklığında araştırılmıştır. Termal analiz çalışmalarında, SETERAM EVO Termal Analiz Cihazı kullanılmıştır. Termal analiz eğrileri (TG ve DTA) eşzamanlı olarak 30-800 °C aralığında referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak kuru hava akışı altında kaydedilmiştir. Katı hal UV spektrumları Shimadzu marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemi ile Bruker APEX II Quazar difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Mo- K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçilmiş ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür ve F^2 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtılmıştır (Sheldrick ve Schneider, 1997). Moleküler grafikler ise Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizilmiştir (Macrae ve diğ, 2008). İki ve üç boyutlu komplekslerin topolojik yapıları TOPOS 4.0 ile incelenmiştir (Blatov ve diğ, 1993).

3.3 Sentez

3.3.1 Ligantların sentezi

Bis(imidazol) türevi ligantları literatüre göre sentezlenmiş olup Şekil 3.1'de özetlenmiştir (Erer ve diğ, 2015). Ligantların sentezini kısaca ifade etmek gerekirse, 2-etilimidazol veya 2-isopropilimidazol'un (60 mmol) DMSO'daki (20 ml) çözeltisine NaOH (60 mmol) ilave edilir ve çözünene kadar 60 °C'de karıştırılır. Daha sonra üzerine α,α' -dikloro-o-ksilen (28 mmol) ilave edilir ve geri soğutucu altında 60 °C'de 24 saat karıştırılır. 24 saat sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulur ve ham ürünü tuzlardan ayırmak için etil asetat ile karıştırılarak elde edilen ligantın etil asetata geçmesi sağlanır ve böylece reaksiyon sırasında oluşan NaCl gibi tuzlardan bertaraf edilir. Ligantın etil asetattaki çözeltisinde etil asetat buharlaştırılır. Elde edilen ham ürün kloroform-su karışımında ekstraksiyon yapılır ve ligantın kloroforma geçmesi sağlanır. Daha sonra kloroform uçurularak ligantlar elde edilir.



Şekil 3.1: Bis(imidazol) türevi ligantların sentezi (Erer ve diğ, 2015).

3.3.2 Komplekslerin sentezi

0,1 g (0,33 mmol) sdbaH₂, 0,08 g Cd(CH₃COO)₂·2H₂O (0,33 mmol) ve [Cd(sdba)(pbetix)]_n (1) için 0,09 g (0,33 mmol) 1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbetix**), [Cd₂(sdba)₂(pbisobix)]·2H₂O)_n (2) için ise 0,10 g (0,33 mmol) 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (**pbisobix**) 30 mL su içerisinde oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen heterojen karışım asit sindirim bombasının teflon kabına aktarıldı. Kapağı sıkıca kapatılan reaktör 3 gün 180 °C’de etüv içerisinde bekletildi. Etüv 24 saatte yavaşça oda sıcaklığına soğutuldu ve açılarak oluşan kristaller süzgeç kağıdıyla süzüldü, su ile yıkandı.

4. ANALİZLER ve TARTIŞMA

4.1 Elementel Analiz

Elementel analizden görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1). Bu durum önerdiğimiz kapalı formülleri desteklemektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) ve $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)’da Cd:sdba oranı 1:1 iken Cd:bis(imidazol) oranı sırasıyla 1:1 ve 1:0,5 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca **2**’nin yapısında iki adet kristal suyu molekülü bulunduğu X-ışını tek kristal ve termal analiz çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

Çizelge 4.1: Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları.*

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	% S
$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{CdN}_4\text{O}_6\text{S}$ (1)	711,08	54,10 (54,05)	3,82 (4,25)	6,22 (7,88)	5,15 (4,50)
$[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$ (2)	1191,84	49,35 (48,37)	3,69 (3,89)	4,54 (4,70)	5,23 (5,38)

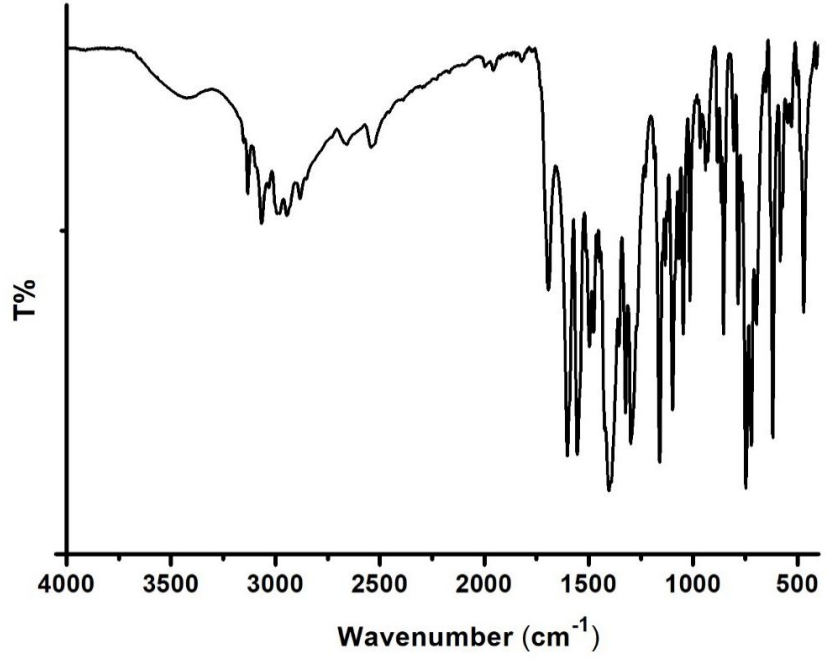
*Hesaplanan değerler parantez içerisinde verilmiştir.

4.2 FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları

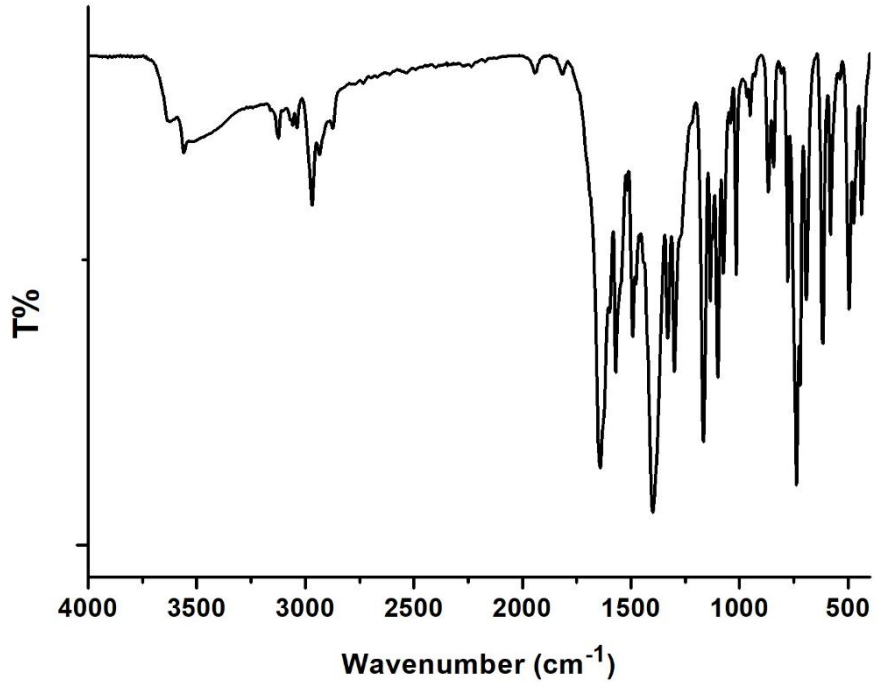
[Cd₂(sdba)₂(pbisobix)]·2H₂O} **(2)** kompleksinin FT-IR spektrumunda maksimumu 3551 cm⁻¹'de gözlenen yayvan bant komplekslerin yapısında bulunan kristal suyu moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Komplekslerin yapısındaki bis(imidazol) türü nötral ligantın yapısında bulunan aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimleri 3120-2878 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Komplekste bulunan sdba²⁻ ligantında bulunan karboksilat gruplarına ait asimetric gerilme titreşimleri [Cd(sdba)(pbetix)]_n **(1)** kompleksinde 1694, 1607 ve 1552 cm⁻¹'de simetric gerilme titreşimi 1325 ve 1299 cm⁻¹'de **2** kompleksinde ise asimetric gerilme titreşimleri 1647 ve 1572 cm⁻¹'de simetric gerilme titreşimleri ise 1335 ve 1297 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Komplekslerin yapısında bulunan sülfonil grubu gerilme titreşimleri ise 1404, 1160 ve 1402, 1167 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Çizelge 4.2: FT-IR spektroskopisi değerleri.

Kompleks	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\nu(\text{S=O})$
1	-	3072-2882(o)	1694, 1607, 1552(ş)	1325, 1299(ş)	1404, 1160
2	3551 (y)	3120-2878(o)	1647, 1572(ş)	1335, 1297(ş)	1402, 1167



Şekil 4.1: $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (1)'un FT-IR spektrumu.



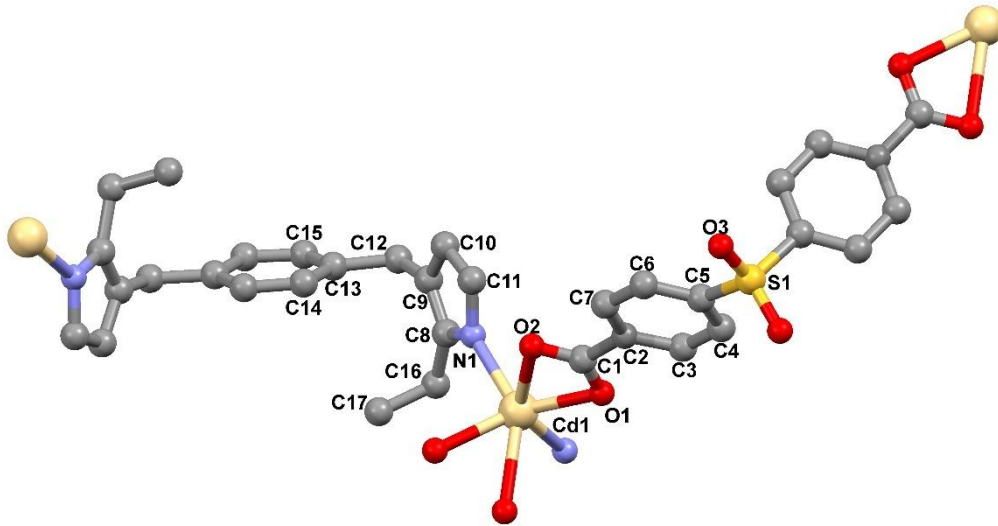
Şekil 4.2: $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) FT-IR spektrumu.

4.3 X-ışını Tek Kristal Çalışmaları

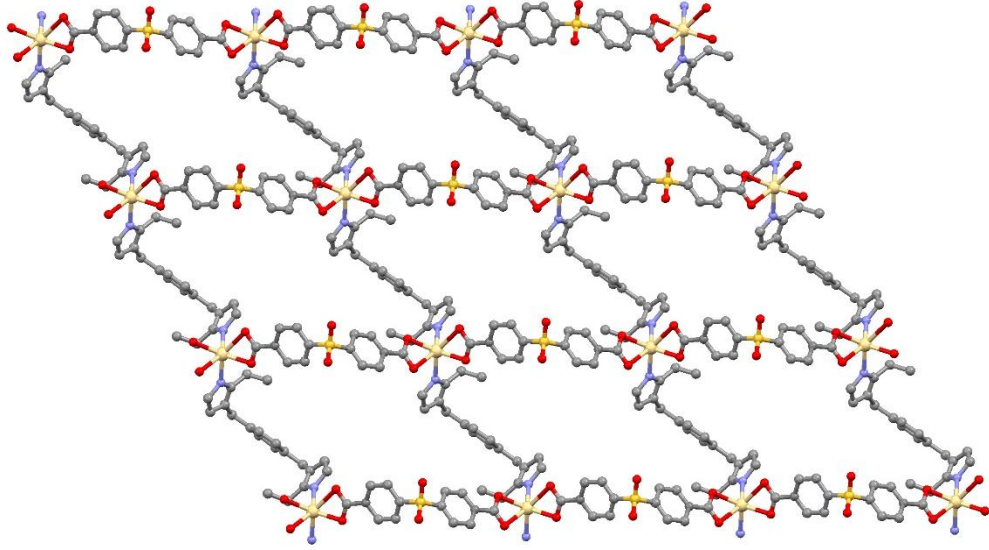
Tez kapsamında bildirilen her iki komplekste hidrotermal sentez yöntemiyle tek kristal formda elde edilmiş ve yapıları X-ışını tek kristal difraksiyonu yöntemiyle karakterize edilmiştir. Komplekslere ait kristal analizi bilgileri EK-B’de yer almaktadır.

[Cd(sdba)(pbetix)]_n (1)’nin kristal yapısı

[Cd(sdba)(pbetix)]_n (1) kristali, monoklinik C2/c olup birim hücre uzunlukları 12,2443 (2) Å, 19,6738(2) ve 13,6475 (3) Å birim hücre açıları ise 90, 112,607 (2), 90° olarak belirlenmiştir. Kristalin asimetric biriminde bir Cd(II) iyonu, bir sdba²⁻ ligandı ve bir pbetix bulunduğu görülmüştür (Şekil 4.3). Cd(II) iyonlarının bozulmuş sekiz yüzlü geometrisi iki farklı karboksilat grubundan gelen dört oksijen atomu ve iki farklı pbetix ligantından gelen iki azot atomu ile oluşturulmuştur. Sdba²⁻ ligandı iki Cd(II) iyonunu şelat bis(bidentat) olarak birbirine bağlayarak Cd(sdba)(pbetix)]_n (1)’in bir boyutlu yapısını oluşturduğu tespit edilmiştir. 1D’lu yapılar birbirlerine pbetix ligantlarıyla bağlanarak kompleksin 2D tabaka yapısı oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.4). 1 kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ geometrilerine ilişkin bilgiler EK-C’de sunulmuştur.

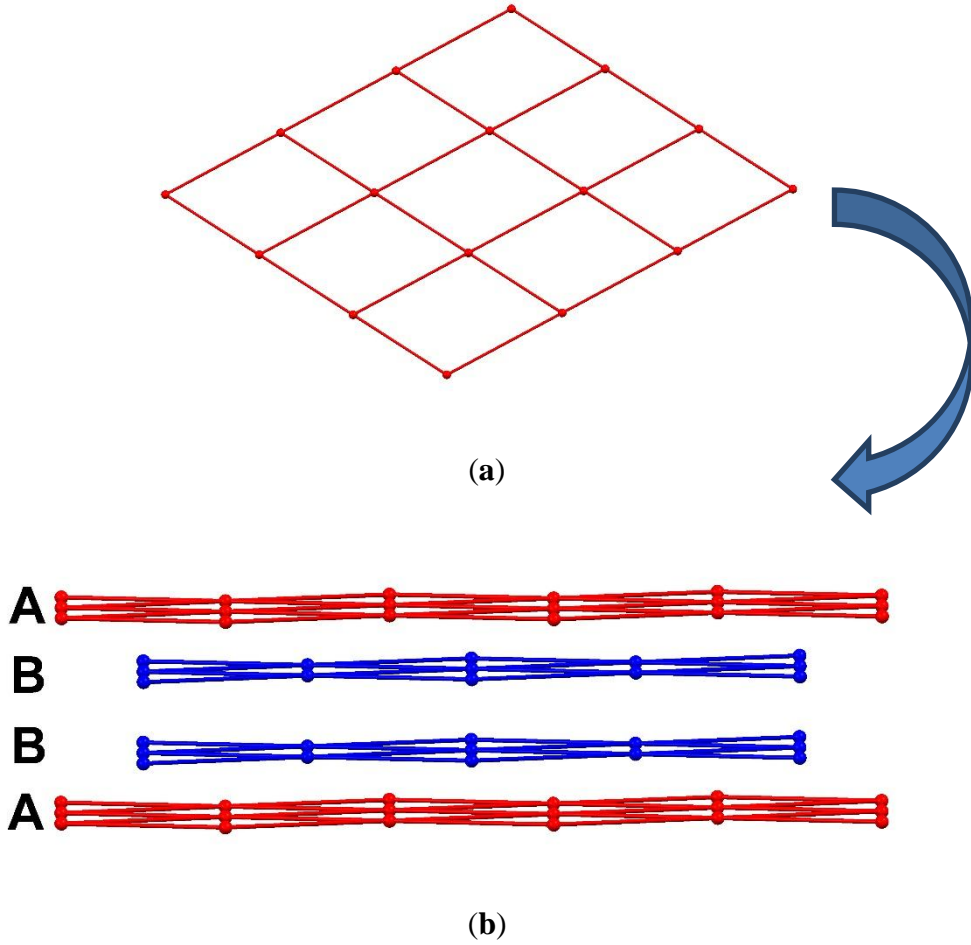


Şekil 4.3: [Cd(sdba)(pbetix)]_n (1)’in tek kristal X-ışını yapısı.



Şekil 4.4: $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbtix})]_n$ (**1**)'un iki boyutlu yapısı.

$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbtix})]_n$ (**1**)'un topolojik analizleri TOPOS 4.0 yazılımı ile çalışılmıştır. Cd(II) iyonları düğüm olarak seçilerek yapı sadeleştirildiğinde Cd(II) iyonlarının 4-bağlı $\{4^4 \cdot 6^2\}$ nokta grubuna sahip olduğu ve 2D'lu tabaka yapısının sql/Shubnikov tetragonal tabaka yapısı olarak sınıflandırılabilirliği hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Aynı topolojinin Wen ve arkadaşları tarafından yayınlanan $\{[\text{Co}(\text{HO-BDC})(\text{bbp})]\}_n$ (HO-HBDC = 5-hidroksiisofthalat, bbp = 1,3-bis(benzimidazol-1-il)propan) kompleksinde bulunduğu tespit edilmiştir (Wen ve diğ., 2015).

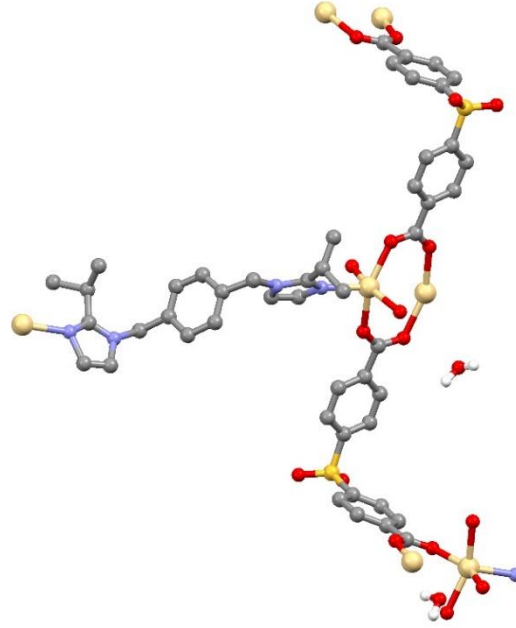


Şekil 4.5: $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (1)'un topolojik gösterimi.

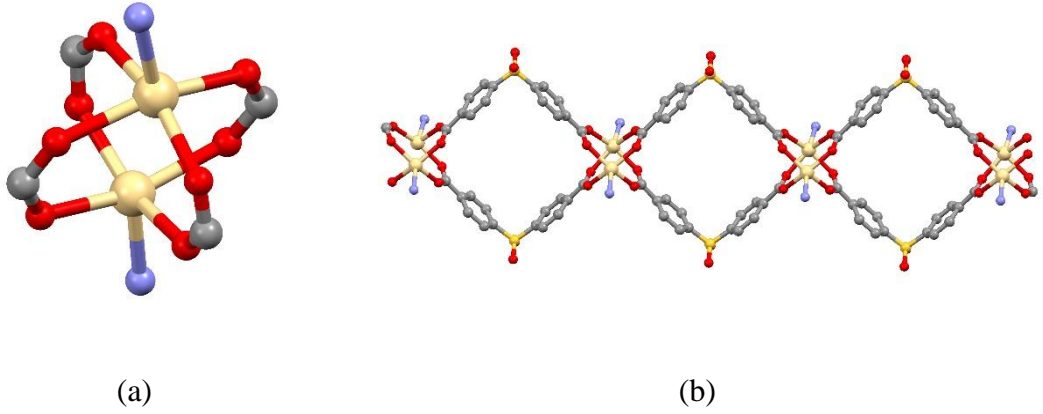
$[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)'in kristal yapısı

$[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) monoklinik $P2_1$ olup birim hücre uzunlukları 12,5477 (4) Å, 22,0360(2) ve 18,3368 (3) Å birim hücre açıları ise 90, 91,147 (2), 90° olarak belirlenmiştir. Kristalin asimetrik biriminde iki adet Cd(II), iki adet sdba²⁻, bir adet pbisobix ve iki adet kristal suyu molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.6). Cd(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde iki farklı sdba²⁻ ligantının dört oksijen atomu ve aksiyal konumda bir pbisobix ligantının azot atomu ile koordine olmuştur. Beş koordinasyonlu kompleksin geometrisi karepiramit olarak hesaplanmıştır ($157,6 - 152,6/60 = 0,083$)(Addison ve diğ., 1984). Komplekste sdba²⁻ ligantı karboksilat grubu oksijenlerinden dört farklı Cd(II) iyonuna koordine olup dört dişli köprü ligantı olarak davranmıştır (Şekil 4.7). İki Cd(II) iyonunun dört farklı sdba²⁻ karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla ağ yapısının eklem yerlerini oluşturan $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ tipinde kanatlı çark SBU'lar oluşmuştur. İki SBU biriminin sdba²⁻ ligantlarıyla bağlanması ile kompleksin 1D metallohalka zinciri meydana geldiği

tespit edilmiştir. **2** kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ geometrilerine ilişkin bilgiler EK-D’de sunulmuştur.

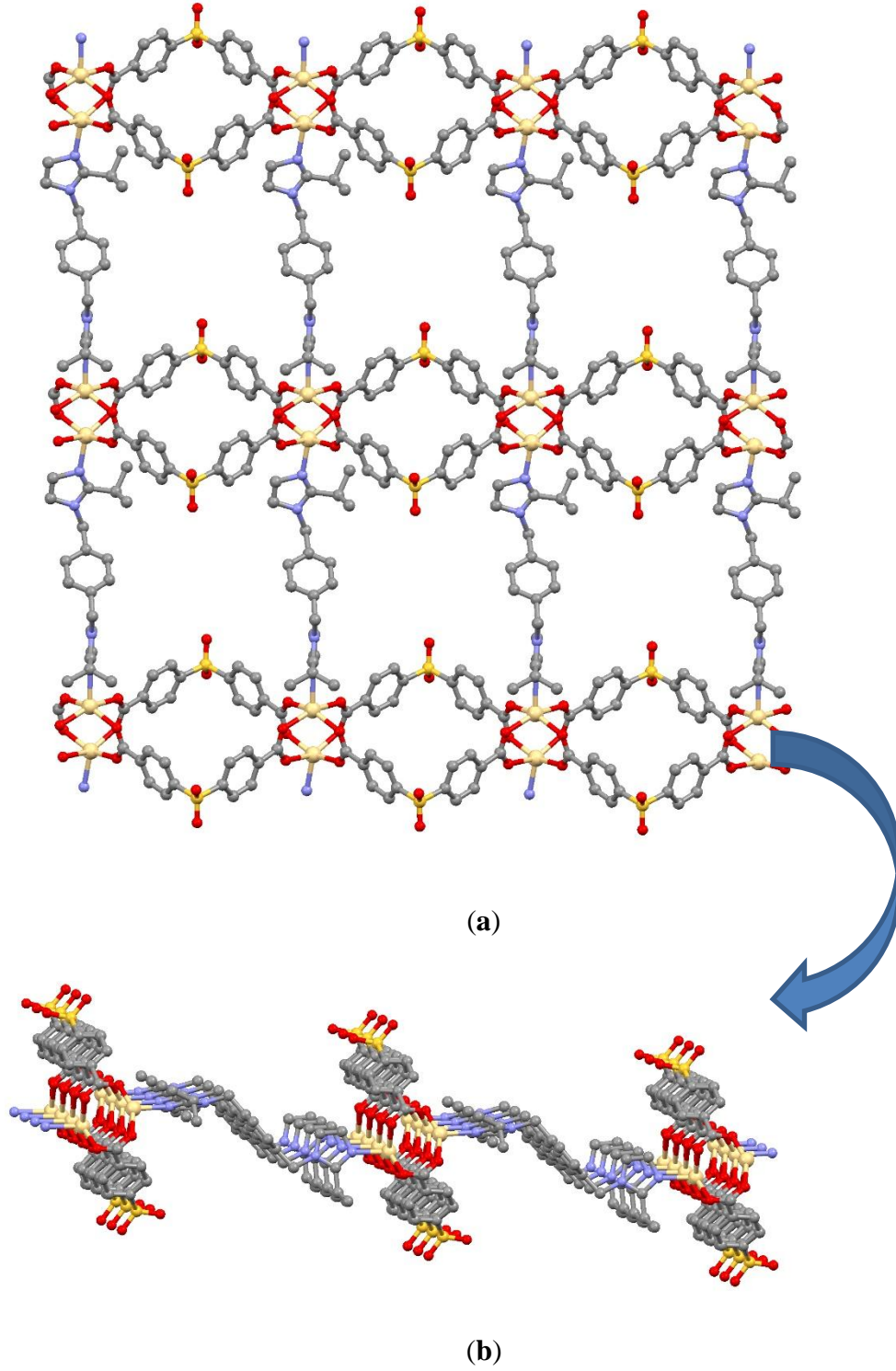


Şekil 4.6: $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)’nin tek kristal X-ışını yapısı.



Şekil 4.7: $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)’de (a) SBU ve (b) metallohalkanın oluşumu.

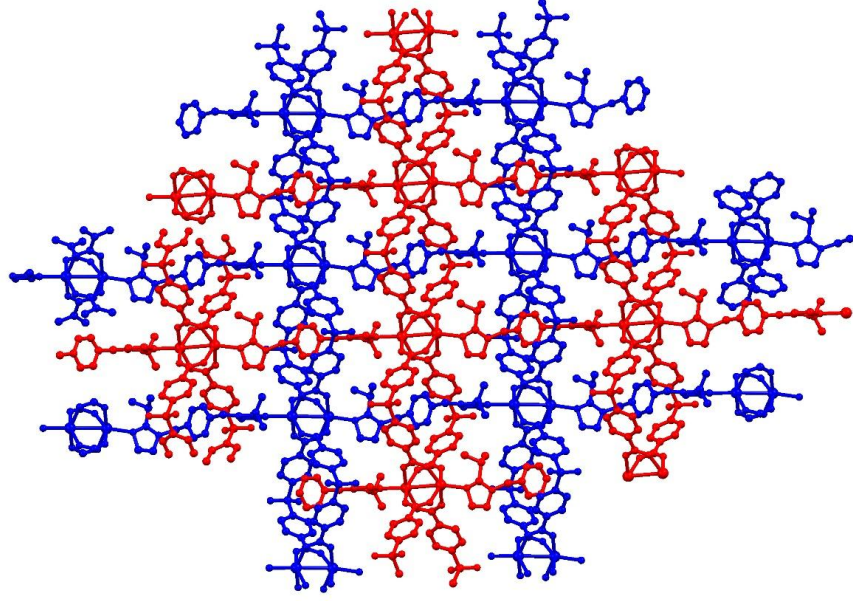
Bir boyutlu metallohalkalarının SBU birimlerinden pbisobix ligantının azot atomları ile birbirlerine bağlanmasıyla kompleksin 2D’lu tabaka yapısının meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



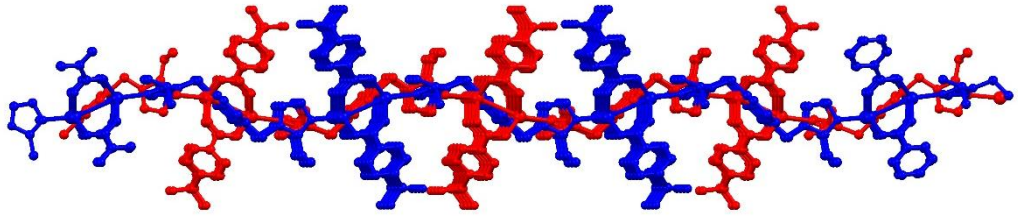
Şekil 4.8: $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)'nin (a) ve (b) iki boyutlu yapısı.

$[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın topolojik analizi yapıldığında metallohalka içerisindeki geniş boşluktan komşu 2D birimin isobix ligantının geçtiği görülmüştür (Şekil 4.9). İki boyutlu birimler örgü gibi birbirine dolanarak kompleksin

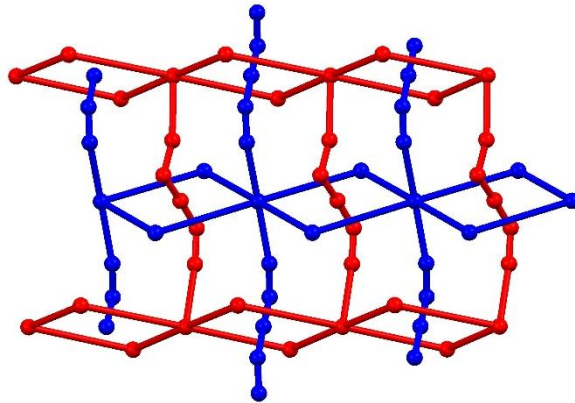
2D+2D→2D yapısı meydana gelmiştir. Benzer iç içe geçme topolojisi literatürde bulunduğu tespit edilmiştir (Lan ve diğ, 2008).



(a)



(b)

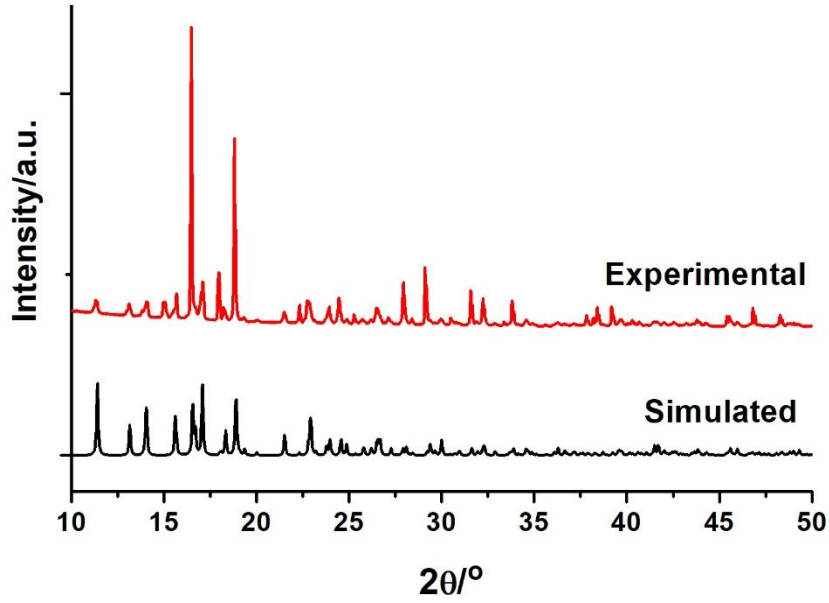


(c)

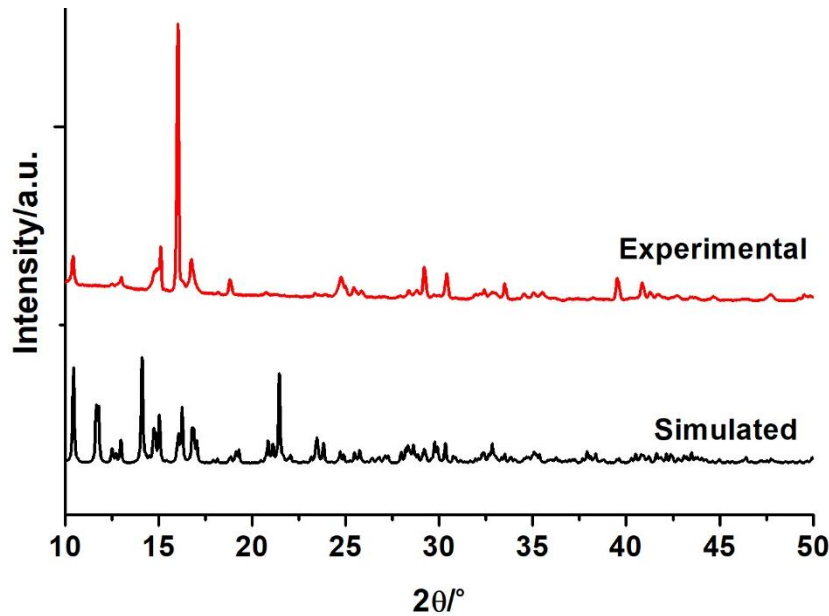
Şekil 4.9: $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'un (a) iki katlı iç içe geçmiş yapısı (b) yandan görünüşü (c) topolojik gösterim.

4.4 X-ışını Toz Kırınım Çalışmaları

$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (1) ve $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) komplekslerinin faz saflıkları deneysel olarak belirlenen toz X-ışını kırınımı deseni ve tek kristal datasından simüle edilerek hazırlanan toz XRD deseni karşılaştırılarak incelenmiştir. Her iki kompleksinde faz olarak saf olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



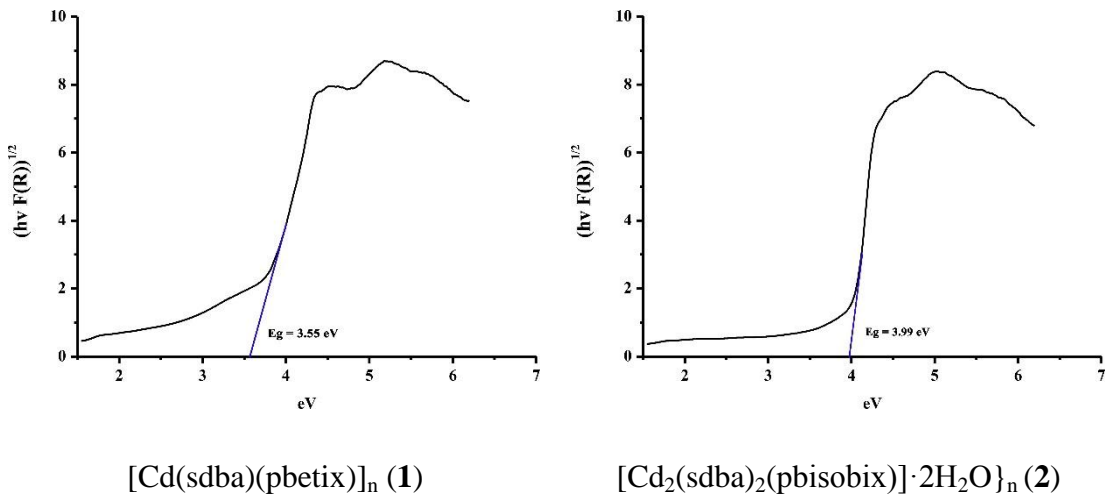
Şekil 4.10: $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (1)'un deneysel ve teorik XRD desenleri.



Şekil 4.11: $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)'un deneysel ve teorik XRD desenleri.

4.5 Katı hal UV Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin yarıiletkenliğinin bir ölçüsü olarak band aralıkları katı hal UV spektroskopisi ile oda sıcaklığında ölçülmüş ve Kubelka-Munk eşitliğine göre eV cinsinden hesaplanmıştır. $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) kompleksinin band aralığının 3,55 eV ve $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) band aralığı ise 3,99 eV olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12). Band aralığı değerleri 4,0 eV'nin altında olan malzemelerin yarıiletken olarak değerlendirilmekte ve UV bölgedeki ışık ile uyarılabilmektedir.

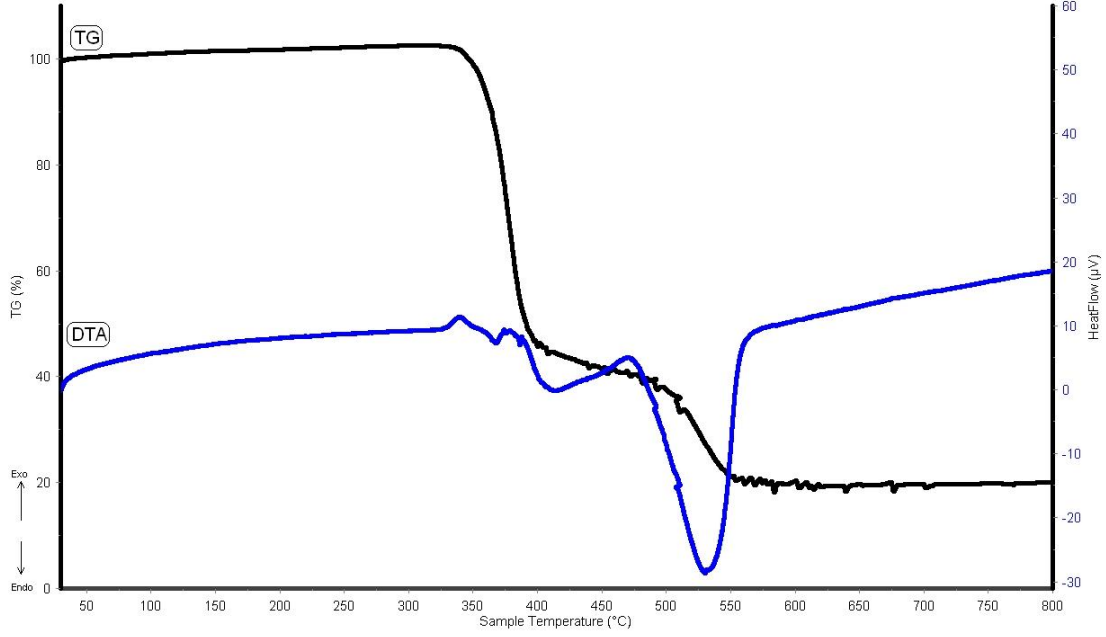


Şekil 4.12: Komplekslerin band aralıkları.

4.6. Termal Analiz Çalışmaları

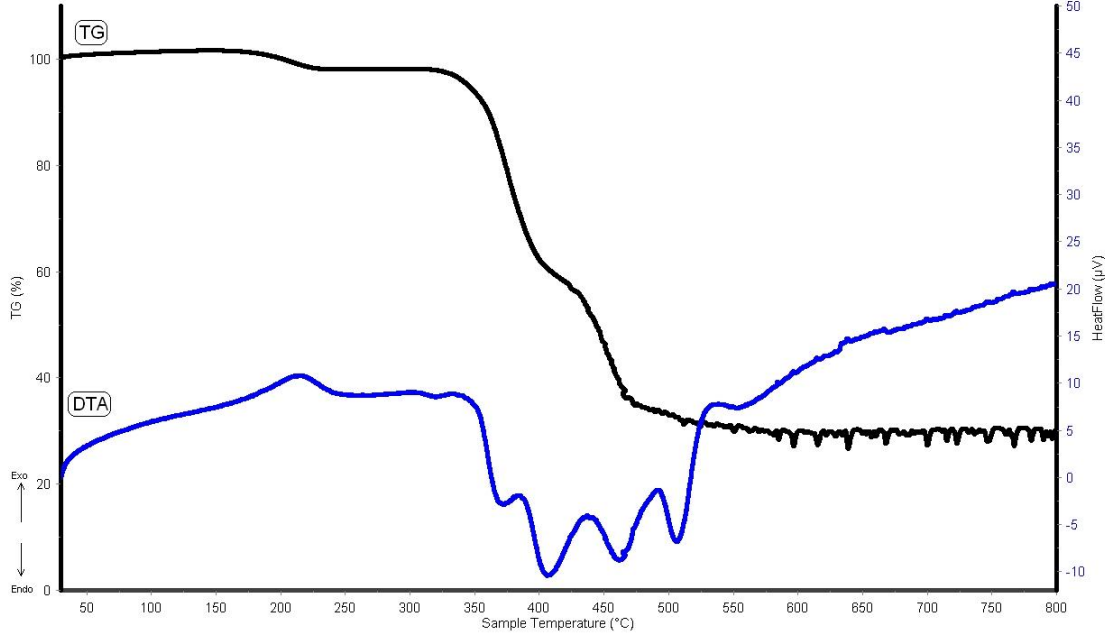
$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) ve $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) komplekslerinin termal kararlılıklarını tespit edebilmek amacıyla 30-800 °C'de kuru hava ortamında termal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).

$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) diğer analizlerle uyumlu olarak yapısında su molekülü bulunmadığı termogravimetrik analiz eğrisinden de tespit edilmiştir. **1** kompleksi, 326 °C'ye kadar termel olarak kararlı olduğu görülmüştür. **1** kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 326-402 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta kompleksin yapısında yer alan bir adet pbetix ligantının yapıdan ayrılmasına ilişkindir. Ancak pbetix ayrılırken bir miktarda sdba^{2-} ligantı da bozunduğu için basamaklar arasında hesaplama yapılamamıştır. İkinci basamakta ise sdba^{2-} ligantı 599 °C'ye kadar yanarak yapıdan uzaklaşmaktadır. 599 °C'deki bozunma ürünü CdO olduğu düşünülmektedir (teorik %18,05, deneysel %17,76).



Şekil 4.13: $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**)'un termal analiz eğrileri.

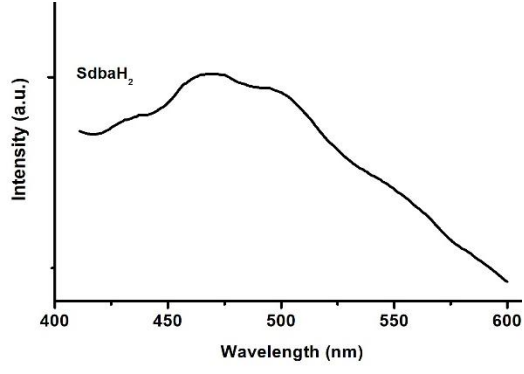
$\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)'in termal bozunması üç basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. 150-221 °C aralığında gerçekleşen ilk basamak kompleksin yapısında yer alan iki adet kristal suyu molekülünün ısı alarak yapıdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir (teorik %3,02, deneysel %3,01). Çözücü molekülleri uzaklaşan **2** 310 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu belirlenmiştir. 310-570 °C aralığında gerçekleşen iki basamakta kompleksin yapısındaki pbisobix ve sdba^{2-} ligantlarının yapıdan uzaklaştığı belirlenmiş ancak bozunma sırasında plato oluşmadığından hesaplama yapılamamıştır. 570 °C'deki bozunma ürünü CdO olduğu düşünülmektedir.



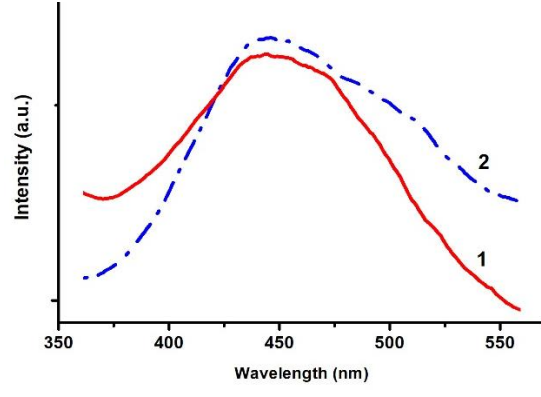
Şekil 4.14: {[Cd₂(sdba)₂(pbisobix)]·2H₂O}_n (2)'un termal analiz eğrileri.

4.7. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışmaları

Komplekslerin fotolüminesans spektrumları kristallerin suda dispers edilerek oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ligantın ve komplekslerin emisyon değerleri arasında karşılaştırma yapabilmek için ölçüm sırasındaki slit ayarları ve uyarılma değerleri sabit tutulmuştur. SdbaH₂ ligantı 300 nm'de uyarıldığında 411-599 nm aralığında maksimumu 469 nm'ye karşılık gelen bir emisyon bandı gözlenmiştir. Kompleks 1 ve 2 300 nm'de uyarıldığında ise, 361-558 nm aralığında maksimumu sırasıyla 443 ve 444 nm'ye karşılık gelen bir emisyon gerçekleştiği ölçülmüştür. Emisyonların ligant içi elektronik geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)

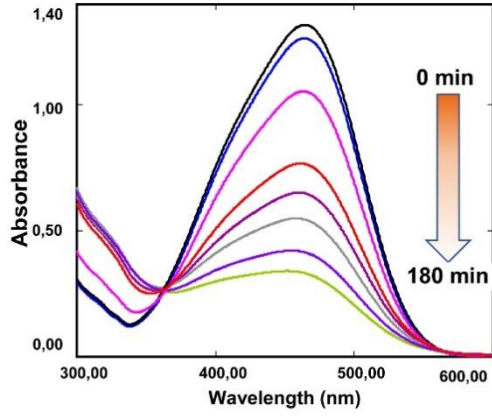


(b)

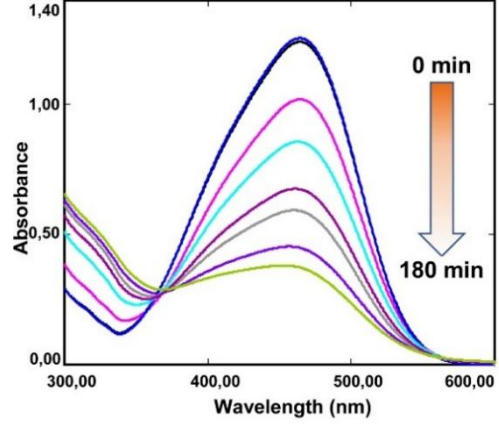
Şekil 4.15: (a) SdbaH₂ ligantının ve (b) komplekslerin fotolüminesans spektrumları.

4. FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

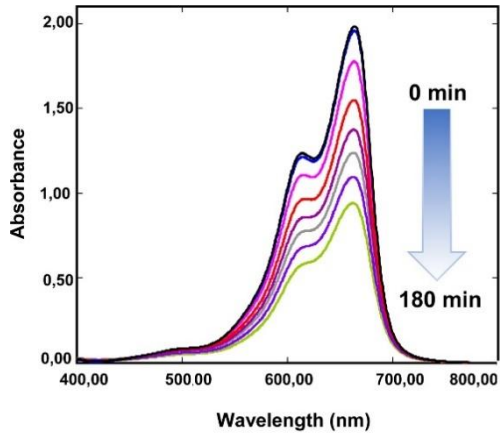
Sentezlenen $[Cd(sdba)(pbetix)]_n$ (**1**) ve $\{[Cd_2(sdba)_2(pbisobix)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) komplekslerinin fotokatalitik etkinlikleri 400 W yüksek basınçlı civa buhar lambası kullanılarak metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) boyar maddelerinin bozunma reaksiyonlarını hızlandırma etkisi incelenmiştir. Boyar maddelerin dekompozisyon süreçleri MO'ın 465 nm'de MB'nun ise 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bandları takip edilerek belirlenmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi boyar maddelerin absorbans değerleri ışınma süresince azaldığı tespit edilmiştir. MO'nun bozunma etkinliği 180 dakika'da $[Cd(sdba)(pbetix)]_n$ (**1**) %74,15, $\{[Cd_2(sdba)_2(pbisobix)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**)'nin ise %69,22 olduğu belirlenmiştir. MB'nun bozunma etkinliği 180 dakika'da **1** kompleksi için %52,57, **2** kompleksi için ise %57,29 olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3). Bununla birlikte, kontrol deneylerinde ortamda kompleksler olmadığında UV ışığı altında boya çözeltilerinin önemsiz miktarda bozunduğu gözlenmiştir. MO 180 dakikanın sonunda %14,99 bozunurken MB ise yalnızca %7,50 bozunmuştur.



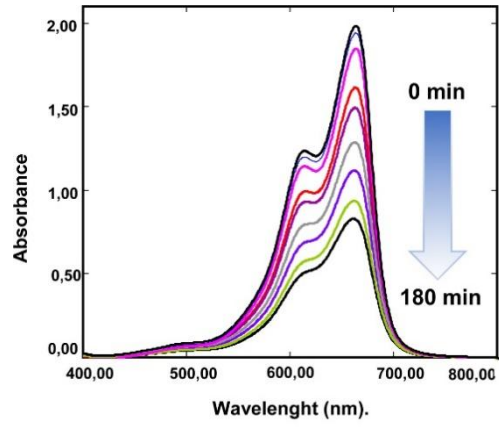
(a)



(b)

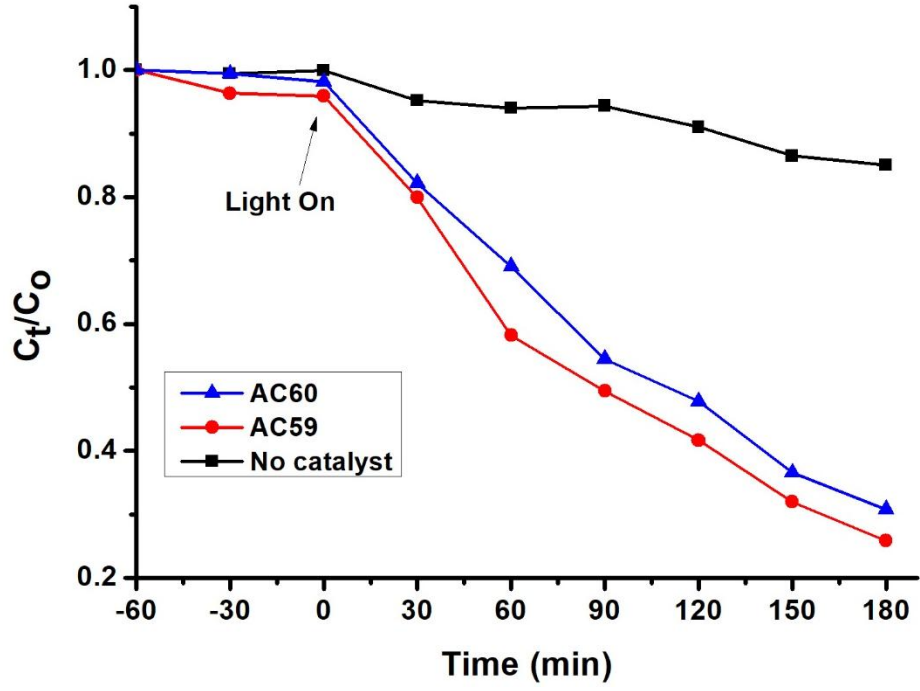


(c)

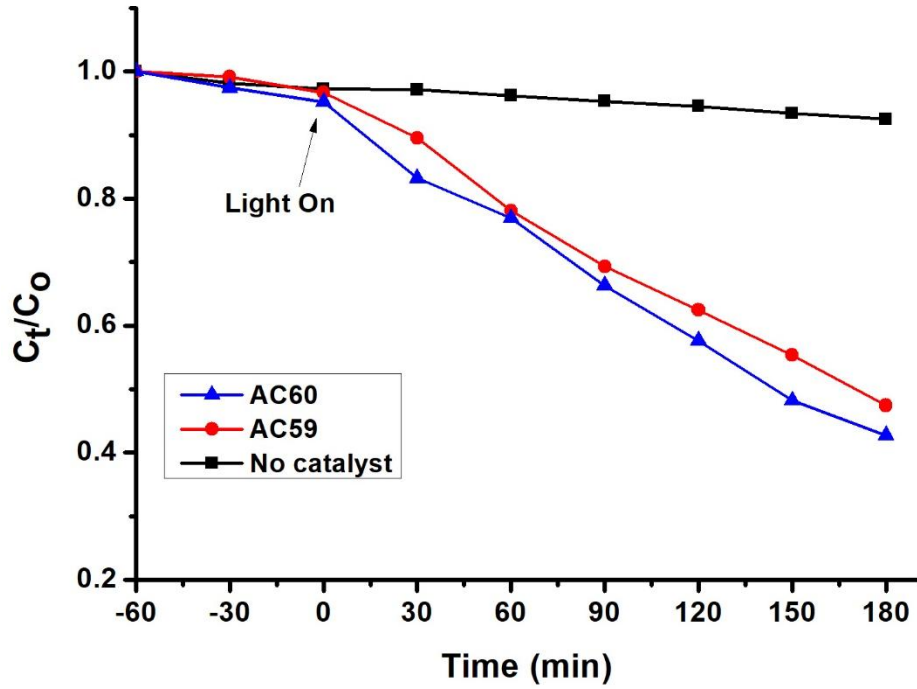


(d)

Şekil 5.1: (a ve d) [Cd(sdba)(pbetix)]_n (1)'in (b ve d) {[Cd₂(sdba)₂(pbisobix)] · 2H₂O}_n'in (2), sırasıyla, MO ve MB bozunma tepkimesini UV-Vis Spektroskopisi ile incelenmesi.



Şekil 5.2: Metil oranjin fotokatalitik bozunma eğrileri.



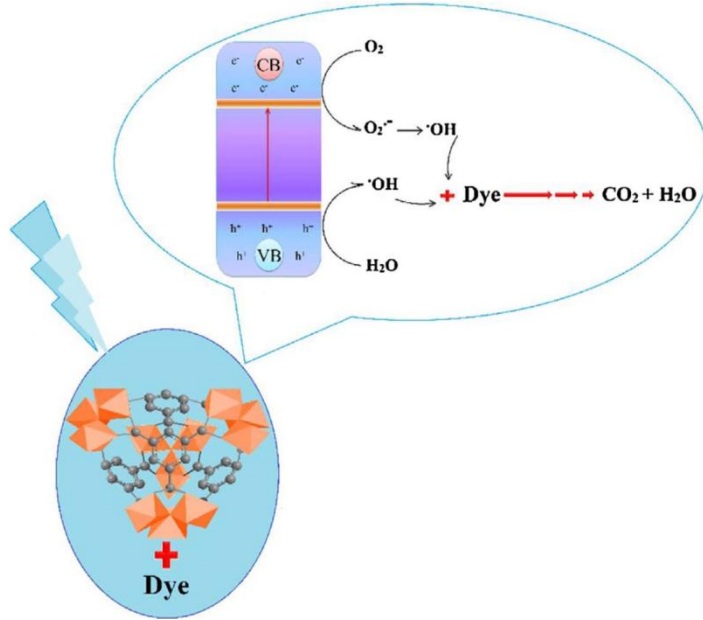
Şekil 5.3: Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma eğrileri.

Sentezlenen yarıiletken özellikteki komplekslerin organik kirleticilerin fotogiderimi mekanizmaları Şekil 4.19’da olduğu gibi önerilmiştir.

UV ışığı yarıiletkenin değerlik bandından iletim bandına uyarıldığında değerlik bandında uyarılan elektron miktarı kadar hole (h⁺) meydana getirir. İletim

bandındaki uyarılmış elektron suda çözülmüş halde bulunan O_2 'i yükseltgeyerek $O_2^{\bullet-}$ meydana getirir. $O_2^{\bullet-}$ ise ortamda bulunan H^+ birleşerek hidroksil radikalini ($\bullet OH$) meydana getirir. Değerlik bandında oluşan hole (h^+) ise H_2O 'yu yükseltgeyerek yine hidroksil radikalini ($\bullet OH$) oluşturabilmektedir. Çok aktif olan hidroksil radikali boyar bileşikleri parçalayarak CO_2 ve H_2O 'ya indirger (Mahmoodi ve diğ, 2018).

Katı hal uv spektroskopisi çalışmalarında görüldüğü gibi komplekslerin band aralıkları deneysel olarak **1** için 3,55 eV ve **2** için 3,99 eV olarak hesaplanmıştır. Bu aralık yarıiletken olarak kabul edilmektedir. Bu sebeple komplekslerin fotoparçalama etkileri radikal oluşum mekanizması üzerinden gerçekleştirildiği düşünülmektedir (Hao ve diğ, 2018).



Şekil 5.4: Önerilen fotogiderimi mekanizması (Mahmoodi ve diğ, 2018).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Proje kapsamında anyonik ligant 4,4'-sulfonildibenzoat (sdba^{2-}) nötral ligant olarak bis(imidazol) türevi 1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbisobix) ve 1,4-bis((2-etil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbetix) ve metal iyonu olarak ise Cd(II) kullanılarak iki yeni sülfonil grubu içeren koordinasyon polimeri hidrotermal sentez ile hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin karakterizasyonları elemental analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek kristal difraksiyonu analizi, toz X-ışını tek kristal analizi, katı hal UV spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca komplekslerin termal davranışları ile fotoluminesans özellikleri araştırılmıştır.
- Komplekslerin sentezinde hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Hidrotermal sentez yönteminde pH, sıcaklık, metal:anyonik ligant:nötral ligant oranı ve çözücü seçimi, tek kristal oluşumu ve nihai yapıları etkilemektedir. Bu amaçla pH sdbaH_2 :NaOH oranı 1:1 ve 1:2, sıcaklık 140, 160 ve 180 °C ve metal:anyonik ligant:nötral ligant oranı 1:1:1, 1:1:2, 1:2:1 ve 1:2:2 biçiminde değiştirilerek çok sayıda deney gerçekleştirilmiştir. Tek kristal oluşumu için NaOH'in kullanılmadığı, 180 °C'de ve 1:1:1 metal:anyonik ligant:nötral ligant oranının daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca çevre dostu kimyanın hedefleri kapsamında komplekslerin sentezinde çözücü olarak yalnızca su kullanılmıştır. Oluşan komplekslerin kendi çözücüsü dışında, su, etil alkol ve DMF gibi yaygın çözücüler içinde kristal formunu koruduğu görülmüştür.
- Komplekslerin kapalı formülleri elemental analiz sonuçlarına göre $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) ve $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) olarak belirlenmiştir. Komplekslerdeki Cd:sdba oranı 1:1 iken Cd:bis(imidazol) oranı sırasıyla 1:1 ve 1:0,5 olduğu hesaplanmıştır.
- Komplekslerin yapılarındaki fonksiyonel gruplara ait gerilme titreşimleri IR spektroskopisi ile belirlenmiş ve **2** kompleksinde 3351 cm^{-1} görülen yayvan bandın kompleksin yapısında bulunan su molekülünden kaynaklandığı tespit

edilmiştir. Komplekslerin yapılarında bulunan bis(imidazol) ligantı üzerinde bulunan alifatik ve hem bis(imidazol) hem de 4,4'-sülfonildibenzoat üzerinde yer alan aromatik C-H gerilme titreşimleri orta şiddette $2878-3120 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, 4,4'-sülfonildibenzoat ligantına ait asimetric karbonil gerilme titreşimleri $1694-1552 \text{ cm}^{-1}$ simetric karbonil gerilme titreşimleri ise $1335-1297 \text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında gözlenmiştir. 4,4'-sülfonildibenzoat ligantı yapısındaki sülfonil grupları ise $1402-1167 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Sonuçları literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Nakamoto, 2006).

- $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) ve $[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksleri hidrotermal sentezle tek kristal formda elde edilmiş ve nihai yapıları X-ışını tek kristal difraksiyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Her iki kristalinde monoklinik birim hücreye sahip olduğu ancak sırasıyla $C2/c$ ve $P2_1$ olan farklı uzay gruplarında kristallendiği belirlenmiştir. Cd(II) iyonları **1** kompleksinde bozulmuş sekiz yüzlü geometriye sahiptir ve bu geometri iki azot ve dört oksijen atomlarıyla olduğu görülmüştür. **2**'de ise Cd(II) iyonlarının beş koordinasyonlu karepiramit geometrisi dört oksijen ve bir azot atomu ile oluşturulmuştur. Ayrıca iki adet Cd(II) iyonu dört adet karboksilat gruplarıyla birleşmesiyle $[\text{Cd}_2(\text{COO})_4]$ tipinde ikincil yapı birimlerini oluşturmuştur. **1** kompleksinin metalle zincir biçimindeki bir boyutlu yapısı iki Cd(II) iyonunun bir adet sdba^{2-} ligantıyla bağlanması neticesinde oluşmuştur. **2** kompleksinin bir boyutlu yapısı ise iki adet Cd(II) içeren ikincil yapı birimlerinin dört sdba^{2-} ligantıyla köprülenmesi ile olduğu belirlenmiştir. Her iki kompleksin de koordine kovalent bağlarla oluşan iki boyutlu yapıları bis(imidazol) türevi ligantların azot atomlarıyla sözkonusu bir boyutlu yapıları köprülemesiyle olduğu tespit edilmiştir. **2**'de metallohalka içerisindeki geniş boşluktan komşu birimdeki 2D tabaka içerisindeki pbisobix ligantının geçtiği görülmüştür. Sözkonusu iki boyutlu tabakalar birbirine dokunarak kompleksin paralel iç içe geçmiş yapısı oluşmuştur. Komplekslerin üç boyutlu supramolekül yapıları iki boyutlu tabakaların van der Waals etkileşimleriyle istiflenmesiyle olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen 2D tabaka yapıların topolojileri hesaplandığında 4-bağlı $\{4^4 \cdot 6^2\}$ nokta grubuna sahip olduğu ve sql/Shubnikov tetragonal tabaka yapısı olarak sınıflandırabileceği görülmüştür.
- Tek kristal formunda elde edilen malzemelerin faz olarak saf olup olmadıkları toz X-ışını çalışmalarıyla belirlenmiştir. $2\theta = 10-50^\circ$ aralığında kaydedilen

deneysel XRD desenleri ile tek kristal verisi kullanılarak simüle edilen toz XRD deseniyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

- Yarıiletkenliğin bir ölçüsü olarak komplekslerin bant aralıkları hesaplanmış ve komplekslerin sırasıyla 3,55 eV ve 3,99 eV bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir.
- $[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{pbetix})]_n$ (**1**) ve $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) komplekslerinin termal analizleri incelenmiş ve yapısında çözücü molekülü içermeyen **1**'in 326 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu görülmüştür. $\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(\text{pbisobix})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)'sin yapısında yer alan iki kristal suyu molekülü 150-221 °C aralığında ısı alarak uzaklaşmaktadır. Çözücü molekülleri uzaklaşan **2** kompleksi 310 °C'ye kadar kararlıdır. 310-599 °C aralığında gerçekleşen iki basamakta yapılarıdaki ligantlar uzaklaşmakta olup ligantlar birlikte uzaklaştığı için basamaklara ait hesaplama yapılamamıştır. Her iki kompleks için de termal bozunma ürününün CdO olduğu hesaplanmıştır.
- Komplekslerin fotoluminesans spektrumları oda sıcaklığında suda dispers edilerek kaydedilmiştir. 300 nm'de uyarılan komplekslerin sırasıyla maksimumları 443 ve 444 nm'de gözlenen emisyonlar sergilediği tespit edilmiştir.
- Bant aralıkları UV bölgede absorpsiyona uygun olduğu tespit edilen komplekslerin fotokatalitik özellikleri tekstil boyar maddesi olan metilen oranj ve metilen mavisi'nin bozunmasını katalizleme tepkimesi ile incelenmiştir. UV ışığı altında kontrol deneyleri gerçekleştirilmiş ve ortamda kompleks olmadığında MO ve MB'nin sırasıyla %14,99 ve %7,50 bozunduğu görülmüştür. Ortama katalizör ilavesi ile boyarların hızla bozunduğu görülmüştür. 180 dakika sonunda **1** kompleksi varlığında MO'nun %74,15, **2** varlığında ise %69,22 bozunmuştur. MB çözeltisi ise 180 dakika'da **1** kompleksi varlığında %52,57, **2** kompleksi varlığında ise %57,29'inin bozunduğu belirlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında ulaşılan sonuçlar neticesinde aşağıdaki çalışmaların yapılabileceği önerilmektedir.

- Tez çalışmasında metal iyonu olarak Cd(II), anyonik ligant olarak 4,4'-sülfonildibenzoat ve nötral ligant olarak bis(imidazol) ligantı ailesinden iki

ligantla çalışılmıştır. Deneysel araştırmalar, Cd(II) ilave olarak Zn(II), Cu(II), Co(II) gibi farklı d bloğu metal iyonlarıyla çalışılabilir ayrıca nötral ligant olarak kullanılan iki liganta ilave olarak 2-etil ve 2-isopropilimidazol uçlar arasında alifatik gruplar içeren ligantlar ile çalışarak farklı boyutlarda ve topolojilerde kristaller elde edilebilir.

- Hazırlanan malzemeleri ayrıca ultrasonik ve/veya mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenerek daha küçük parçacık boyutuna sahip veya daha az enerji gerektiren yöntemlerle sentez denemeleri gerçekleştirilebilir.
- Fotokatalitik olarak aktif olduğunu tespit edilen komplekslerin farklı boyar madde veya farklı organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasındaki etkinlikleri belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdolalian, P., Morsali, A., Makhloufi, G. ve Janiak, C.** (2018). Acid- and base-stable porous mechanically interlocked 2D metal–organic polyrotaxane for in situ organochlorine insecticide encapsulation, sensing and removal, *New Journal of Chemistry*, **42**, 18152-18158.
- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J. ve Verschoor, G. C.** (1984). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1, 7-bis (N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2, 6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1349-1356.
- Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O. ve Bello, O. S.** (2012). Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges, *Toxicological & Environmental Chemistry*, **94**, 1846-1863.
- Ali, I., Asim, M. ve Khan, T. A.** (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, **113**, 170-183.
- An, R., Chen, X.-L., Hu, H.-M., Ren, Y.-L., Wu, Q.-R. ve Xue, G.-L.** (2015). Synthesis and characterization of an unprecedented 3D lanthanide coordination polymer assembled by cubane-like clusters and a flexible V-shaped dicarboxylate ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, **61**, 177-180.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R.** (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53**, 51-59.
- Bahnmann, D.** (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, **77**, 445-459.

- Banerjee, D., Borkowski, L. A., Kim, S. J. ve Parise, J. B.** (2009). Synthesis and Structural Characterization of Lithium-Based Metal–Organic Frameworks, *Crystal Growth & Design*, **9**, 4922-4926.
- Banerjee, D., Zhang, Z., Plonka, A. M., Li, J. ve Parise, J. B.** (2012). A Calcium Coordination Framework Having Permanent Porosity and High CO₂/N₂ Selectivity, *Crystal Growth & Design*, **12**, 2162-2165.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P. ve Reedijk, J.** (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, **85**, 1715-1724.
- Bhattacharya, S., Bhattacharyya, A. J. ve Natarajan, S.** (2015). High Proton Mobility, Solvent Induced Single Crystal to Single Crystal Structural Transformation, and Related Studies on a Family of Compounds Formed from Mn₃ Oxo-Clusters, *Inorganic Chemistry*, **54**, 1254-1271.
- Bhattacharya, S. ve Natarajan, S.** (2014). Stabilization of Co₃ – Oxoclusters in a pcu Net: Synthesis, Structure, Solvent Exchange (Single Crystal to Single Crystal) and Magnetic Studies, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **640**, 2922-2930.
- Bhattacharya, S., Pal, S. ve Natarajan, S.** (2016). Switchable Room-Temperature Ferroelectric Behavior, Selective Sorption and Solvent-Exchange Studies of [H₃O][Co₂(dat)(sdba)₂]·H₂sdba·5 H₂O, *ChemPlusChem*, **81**, 733-742.
- Bhattacharya, S., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., Magdaleno, T. ve Natarajan, S.** (2012). Stabilization of O–Mn–O clusters (Mn₅) in three dimensionally extended MOF structures: synthesis, structure and properties, *CrystEngComm*, **14**, 4323-4334.
- Bisht, K. K., Rachuri, Y., Parmar, B. ve Suresh, E.** (2014). Mixed ligand coordination polymers with flexible bis-imidazole linker and angular sulfonyldibenzoate: Crystal structure, photoluminescence and photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, **213**, 43-51.

- Bisht, K. K. ve Suresh, E.** (2012). Spontaneous Resolution of a Mixed-Ligand Nickel(II) Coordination Polymer with Achiral Precursors, *Inorganic Chemistry*, **51**, 9577-9579.
- Bisht, K. K. ve Suresh, E.** (2013). Co(II)/Zn(II) Coordination Polymers with Angular Dicarboxylate and Flexible N-Donor Struts: Structural and Photoluminescence Studies, *Crystal Growth & Design*, **13**, 664-670.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. ve Serezhkin, V. N.** (1993). Topos - Program Package for Topological Analysis of Crystal-Structures, *Journal of Structural Chemistry*, **34**, 820-822.
- Bremner, D. H., Molina, R., Martínez, F., Melero, J. A. ve Segura, Y.** (2009). Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems (US-Fe₂O₃/SBA-15-H₂O₂), *Applied Catalysis B: Environmental*, **90**, 380-388.
- Bu, Y., Jiang, F., Zhou, K., Gai, Y. ve Hong, M.** (2014). From 3D interpenetrated polythreading to 3D non-interpenetrated polythreading: SBU modulation in a dual-ligand system, *CrystEngComm*, **16**, 1249-1252.
- Chen, S., Shi, Z., Qin, L., Jia, H. ve Zheng, H.** (2017). Two New Luminescent Cd(II)-Metal-Organic Frameworks as Bifunctional Chemosensors for Detection of Cations Fe³⁺, Anions CrO₄²⁻, and Cr₂O₇²⁻ in Aqueous Solution, *Crystal Growth & Design*, **17**, 67-72.
- Chen, X.-L., Gou, L., Hu, H.-M., Fu, F., Han, Z.-X., Shu, H.-M., Yang, M.-L., Xue, G.-L. ve Du, C.-Q.** (2008). New Examples of Metal Coordination Architectures of 4,4'-Sulfonyldibenzoic Acid: Syntheses, Crystal Structure and Luminescence, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 239-250.
- Cheng, Q., Huang, W.-Y., Huang, Q.-H., Xiong, Y.-J., Fang, J.-F., Li, Y., Zhu, F.-F. ve Yue, S.-T.** (2015). Coordination complexes based on V-shaped ligand and rare earth(III) ions: lanthanide contraction effect induced structural changes, *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 1980-1996.

- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C.** (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, **44**, 2997-3027.
- da Silva Viana, R., Chojnacki, J., Falcão, E. H. L. ve Alves Junior, S.** (2017). New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe, *Journal of Luminescence*, **182**, 29-38.
- Das, K., Datta, A., Massera, C. ve Sinha, C.** (2019). Structural diversity, topology and luminescent properties of a two-dimensional Cd(II) coordination polymer incorporating 4,4'-dipyridyl and 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, *Journal of Molecular Structure*, **1179**, 618-622.
- Dong, B., Peng, J., Gómez-García, C. J., Benmansour, S., Jia, H. ve Hu, N.** (2007). High-dimensional assembly depending on polyoxoanion templates, metal ion coordination geometries, and a flexible bis (imidazole) ligand, *Inorganic Chemistry*, **46**, 5933-5941.
- Du, P.-Y., Lustig, W. P., Teat, S. J., Gu, W., Liu, X. ve Li, J.** (2018). A robust two-dimensional zirconium-based luminescent coordination polymer built on a V-shaped dicarboxylate ligand for vapor phase sensing of volatile organic compounds, *Chemical Communications*, **54**, 8088-8091.
- Du, P., Yang, Y., Yang, J., Liu, Y.-Y., Kan, W.-Q. ve Ma, J.-F.** (2013). A series of MOFs based on a tricarboxylic acid and various N-donor ligands: syntheses, structures, and properties, *CrystEngComm*, **15**, 6986-7002.
- Erer, H., Yesilel, O. Z. ve Arıcı, M.** (2015). A Series of Zinc(II) 3D→3D Interpenetrated Coordination Polymers Based On Thiophene-2,5-dicarboxylate and Bis(imidazole) Derivative Linkers, *Crystal Growth & Design*.
- Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D. A.** (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 2664-2672.
- Gandolfo, C. M. ve LaDuca, R. L.** (2011). Two- and Three-Dimensional Copper 5-Sulfoisophthalate Coordination Polymers with Conformationally Flexible

Dipyridyl-Piperazine Type Co-Ligands, *Crystal Growth & Design*, **11**, 1328-1337.

Gao, E. Q., Xu, Y. X. ve Yan, C. H. (2004). Two square grid coordination polymers with manganese (ii) and 1, 4-bis (imidazole-1-ylmethyl) benzene, *CrystEngComm*, **6**, 298-302.

Gaya, U. I. ve Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**, 1-12.

Ghosh, R., Pedicini, A. F., Rao, P. C., Asha, K. S., Reber, A. C. ve Mandal, S. (2015). The effect of cluster size on the optical band gap energy of Zn-based metal–organic frameworks, *Dalton Transactions*, **44**, 13464-13468.

Gong, Y., Jiang, P.-G., Wang, Y.-X., Wu, T. ve Lin, J.-H. (2013). Metal–organic frameworks based on 1,3,5-triazine-2,4,6-triyltrithio-triacetate: structures, topologies, photoluminescence and photocatalytic properties, *Dalton Transactions*, **42**, 7196-7203.

Goswami, A., Bala, S., Pachfule, P. ve Mondal, R. (2013). Comprehensive Study on Mutual Interplay of Multiple V-Shaped Ligands on the Helical Nature of a Series of Coordination Polymers and Their Properties, *Crystal Growth & Design*, **13**, 5487-5498.

Gou, L. ve Chen, X.-L. (2010). Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of a Ternary Complex [Cd(sfdb)(3-pytpy)] \cdot 2H₂O (H₂sfdb = 4,4'-Sulfonyldibenzoic Acid, 3-pytpy = 4'-(3-Pyridyl)-2,2':6',2''-Terpyridine), *Journal of Chemical Crystallography*, **40**, 859-862.

Guo, H., Yan, Y., Guo, X., Zou, H., Qi, Y. ve Liu, C. (2014). Syntheses, characterization and luminescence properties of five entangled coordination polymers based on bis(4-imidazolphenoxy)methane and various dicarboxylic acids, *CrystEngComm*, **16**, 10245-10254.

Guo, H., Yan, Y., Wang, N., Guo, X., Zheng, G. ve Qi, Y. (2015). A series of entangled coordination polymers assembled by a V-shaped bisimidazole

- ligand and various dicarboxylic acids: synthesis, characterization and luminescence properties, *CrystEngComm*, **17**, 6512-6526.
- Guo, J., Ma, J.-F., Li, J.-J., Yang, J. ve Xing, S.-X.** (2012). Unusual 2D → 3D Polycatenane Frameworks Based on 1D → 2D Interdigitated Layers: From Single Crystals to Submicrometer Fibers with Enhanced UV Photocatalytic Degradation Performances, *Crystal Growth & Design*, **12**, 6074-6082.
- Guo, X., Yan, Y., Guo, H., Qi, Y. ve Liu, C.** (2016). Seven entangled coordination polymers assembled from triphenylamine-based bisimidazole and dicarboxylates: interpenetration, self-penetration and mixed entanglement, *CrystEngComm*, **18**, 2546-2558.
- Halake, S. ve Ok, K. M.** (2015). Crystal growth, differential gas adsorption, high thermal stability, and reversible coordination of two new barium-organic frameworks, Ba(SBA)(DMF)₄ and Ba₂(BTEC)(H₂O), *Journal of Solid State Chemistry*, **231**, 132-137.
- Hao, S. Y., Li, Y. H., Zhu, J. ve Cui, G. H.** (2018). Structures, luminescence and photocatalytic properties of two nanostructured cadmium (II) coordination polymers synthesized by sonochemical process, *Ultrasonics sonochemistry*, **40**, 68-77.
- Hazari, D., Jana, S. K., Puschmann, H., Zangrando, E. ve Dalai, S.** (2016). 1D lead(II) coordination chains with carboxylate containing ligands. A rare example of polyrotaxane 1D→1D interpenetrated coordination polymer, *Inorganic Chemistry Communications*, **65**, 1-3.
- He, J.-H., Xiao, D.-R., Yan, S.-W., Sun, D.-Z., Chen, H.-Y., Wang, X., Yang, J., Ye, Z.-L., Yuan, R. ve Wang, E.-B.** (2012). A series of novel 1D coordination polymers constructed from metal–quinolone complex fragments linked by aromatic dicarboxylate ligands, *Solid State Sciences*, **14**, 1203-1210.
- Hu, J.-S., Huang, X.-H., Pan, C.-L. ve Zhang, L.** (2015). Photochemical and Magnetic Properties of Seven New Metal–Organic Frameworks Constructed by Flexible Tetrapyridines and V-Shaped Polycarboxylate Acids, *Crystal Growth & Design*, **15**, 2272-2281.

- Huang, C., Ji, F., Liu, L., Li, N., Li, H., Wu, J., Hou, H. ve Fan, Y.** (2014). Seven dicarboxylate-based coordination polymers with structural varieties and different solvent resistance properties derived from the introduction of small organic linkers, *CrystEngComm*, **16**, 2615-2625.
- Janiak, C.** (2003). Engineering coordination polymers towards applications, *Dalton Transactions*, 2781-2804.
- Jiang, S., Hu, Y., Chen, S., Huang, Y. ve Song, Y.** (2018). Elucidation of the Structural Origins and Contrasting Guest–Host Interactions in CO₂-Loaded CdSDB and PbSDB Metal–Organic Frameworks at High Pressures, *Chemistry – A European Journal*, **24**, 19280-19288.
- Jiao, C.-m.** (2010). catena-Poly[[diaquacadmium(II)]- μ -4,4'-sulfonyldibenzoato- κ 2O1:O1'], *Acta Crystallographica Section E*, **66**, m1405.
- Ju, H., Lee, E., Kim, S., Park, I.-H., Lee, J.-H. ve Lee, S. S.** (2016). Cation-directed assembly of polyrotaxane and polycatenane, *CrystEngComm*, **18**, 2621-2625.
- Kitaura, R., Fujimoto, K., Noro, S., Kondo, M. ve Kitagawa, S.** (2002). A pillared-layer coordination polymer network displaying hysteretic sorption: [Cu-2(pzdc)(2)(dpyg)](n) (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-di(4-pyridyl)glycol), *Angewandte Chemie-International Edition*, **41**, 133-135.
- Kulynych, A. D. ve Shimizu, G. K. H.** (2002). A pseudo-honeycomb coordination net formed with 5-sulfoisophthalic acid, *Crystengcomm*, **4**, 102-105.
- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.-R., Li, J.-R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. ve Zhou, H.-C.** (2009). Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 3042-3066.
- Lan, Y.-Q., Li, S.-L., Qin, J.-S., Du, D.-Y., Wang, X.-L., Su, Z.-M. ve Fu, Q.** (2008). Self-Assembly of 2D→2D Interpenetrating Coordination Polymers Showing Polyrotaxane- and Polycatenane-like Motifs: Influence of Various Ligands on Topological Structural Diversity, *Inorganic Chemistry*, **47**, 10600-10610.

- Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. ve Hupp, J. T.** (2009). Metal–organic framework materials as catalysts, *Chemical Society Reviews*, **38**, 1450-1459.
- Lee, S.-Y. ve Park, S.-J.** (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 1761-1769.
- Lee, S., Lee, J. H., Kim, J. C., Lee, S., Kwak, S. K. ve Choe, W.** (2018). Porous Zr₆L₃ Metalloclage with Synergetic Binding Centers for CO₂, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 8685-8691.
- Lefebvre, O. ve Moletta, R.** (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review, *Water Research*, **40**, 3671-3682.
- Li, D.-S., Fu, F., Zhao, J., Wu, Y.-P., Du, M., Zou, K., Dong, W.-W. ve Wang, Y.-Y.** (2010). Unique 3D self-penetrating CoII and NiII coordination frameworks with a new (44.610.8) network topology, *Dalton Transactions*, **39**, 11522-11525.
- Li, J. R., Tao, Y., Yu, Q., Bu, X. H., Sakamoto, H. ve Kitagawa, S.** (2008). Selective gas adsorption and unique structural topology of a highly stable guest-free zeolite-type MOF material with N-rich chiral open channels, *Chemistry-a European Journal*, **14**, 2771-2776.
- Li, M., Liu, L., Zhang, L., Lv, X., Ding, J., Hou, H. ve Fan, Y.** (2014). Novel coordination polymers of Zn(ii) and Cd(ii) tuned by different aromatic polycarboxylates: synthesis, structures and photocatalytic properties, *CrystEngComm*, **16**, 6408-6416.
- Li, M., Zhao, S., Peng, Y.-F., Li, B.-L. ve Li, H.-Y.** (2013). A polythreading array formed by a (3,5)-connected 3D anionic network and 1D cationic chains: synthesis, structure, and catalytic properties, *Dalton Transactions*, **42**, 9771-9776.
- Li, X.-Q., Zhang, H.-B., Wu, S.-T., Lin, J.-D., Lin, P., Li, Z.-H. ve Du, S.-W.** (2012). Synthesis, structures and luminescent properties of new Pb(ii)/M(i) (M = K, Rb and Cs) frameworks based on dicarboxylic acids: a novel icosahedral Pb₆-M₆ SBU, *CrystEngComm*, **14**, 936-944.

- Li, X., Zhou, P., Dong, Y. ve Liu, H.** (2015). Structural Diversity of a Series of 2D Zn(II) Coordination Polymers Tuned by Different Dicarboxylic Acids Ligands, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **25**, 650-656.
- Li, X. Z. ve Li, F. B.** (2001). Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology*, **35**, 2381-2387.
- Li, Y.-H., Wang, S.-L., Su, Y.-C., Ko, B.-T., Tsai, C.-Y. ve Lin, C.-H.** (2018). Microporous 2D indium metal–organic frameworks for selective CO₂ capture and their application in the catalytic CO₂-cycloaddition of epoxides, *Dalton Transactions*, **47**, 9474-9481.
- Lian, Z., Zhao, N., Liu, P., An, C., Wang, A. ve Yang, F.** (2018). Crystal structures and investigation of the third-order nonlinear optical properties of four coordination polymers by using the Z-scan technique, *CrystEngComm*, **20**, 5833-5843.
- Liao, Y.-H., Hsu, W., Yang, C.-C., Wu, C.-Y., Chen, J.-D. ve Wang, J.-C.** (2013). Structural diversity of Ni(ii) coordination polymers containing dipyriddy amide and angular dicarboxylate ligands: synthesis, structures and magnetism, *CrystEngComm*, **15**, 3974-3983.
- Lin, D., Zhao, Q., Hu, L. ve Xing, B.** (2014). Synthesis and characterization of cubic mesoporous bridged polysilsesquioxane for removing organic pollutants from water, *Chemosphere*, **103**, 188-196. **Liu, D.** (2015). Syntheses, crystal structure, and characterization of two Mn(II) CPs based on 4,4'-sulfonyldicarboxylic acid and length modulated bisimidazole ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 1655-1663.
- Liu, J.-Q., Hu, W.-X. ve Wu, T.** (2011). Synthesis, Structure, and Characterization of a Porous Metal-Organic Framework Based on Bimetallic Unit and Flexible Ligand, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **41**, 479-483.
- Liu, J.-Q., Zhang, Y.-N., Wang, Y.-Y., Jin, J.-C., Lermontova, E. K. ve Shi, Q.-Z.** (2009). Interplay of coordinative and supramolecular interactions in

formation of a series of metal–organic complexes bearing diverse dimensionalities, *Dalton Transactions*, 5365-5378.

Liu, L., Huang, C., Wang, Z., Wu, D., Hou, H. ve Fan, Y. (2013). Entangled Zn(ii)/Cd(ii) coordination complexes based on a flexible bis(methylbenzimidazole) ligand and different dicarboxylates, *CrystEngComm*, **15**, 7095-7105.

Liu, L., Wang, J., Xu, C., Zhang, Y., Li, Y., Li, C., Wang, J. ve Zhang, Y. (2019). Six 1D/2D Zinc(II) coordination complexes constructed based on semirigid Bis(dimethylbenzimidazole) ligand and different carboxylates: Syntheses, structures, and photoluminescence properties, *Journal of Molecular Structure*, **1180**, 7-14.

Liu, S., Guo, M., Sun, Y., Guo, H., Guo, X. ve Alexandrov, E. (2018). Coordination polymers from bent ligands or how to obtain rare topologies with simple linkers and nodes, *Inorganica Chimica Acta*, **474**, 73-80.

Liu, S., Yan, Y., Guo, M., Guo, H., Guo, X. ve Alexandrov, E. V. (2016). A family of entangled coordination polymers constructed from a flexible bisimidazole ligand and versatile polycarboxylic acids: Syntheses, structures and properties, *Inorganica Chimica Acta*, **453**, 704-714.

Liu, S., Yin, K., Ren, W., Cheng, B. ve Yu, J. (2012). Tandem photocatalytic oxidation of Rhodamine B over surface fluorinated bismuth vanadate crystals, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17759-17767.

Liu, Y. Y., Ma, J. F., Yang, J. ve Su, Z. M. (2007). Syntheses and characterization of six coordination polymers of zinc (II) and cobalt (II) with 1, 3, 5-benzenetricarboxylate anion and bis (imidazole) ligands, *Inorganic Chemistry*, **46**, 3027-3037.

Liu, Y. Y., Ma, J. F., Yang, J. ve Su, Z. M. (2007). Syntheses and characterization of six coordination polymers of zinc(II) and cobalt(II) with 1,3,5-benzenetricarboxylate anion and bis(imidazole) ligands, *Inorganic Chemistry*, **46**, 3027-3037.

- Lo, Y.-C., Chang, Y.-J., Chhetri, P. M., Huang, W.-J. ve Chen, J.-D.** (2016). Construction of coordination polymers based on bis-pyridyl-bis-amide and dicarboxylate ligands, *Polyhedron*, **117**, 777-787.
- Lu, J., Zhang, T., Ma, J. ve Chen, Z.** (2009). Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 140-145.
- Łyszczek, R., Ostasz, A., Bartyzel, A. ve Lipke, A.** (2015). Thermal, spectroscopic and luminescence investigations of lanthanide(III) coordination polymers based on V-shaped 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **115**, 370-378.
- Ma, J. F., Yang, J., Zheng, G. L., Li, L., Zhang, Y. M., Li, F. F. ve Liu, J. F.** (2004). Four new coordination polymers of Cu (II) with 1, 1'-(1, 4-butanediyl) bis (imidazole), *Polyhedron*, **23**, 553-559.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. ve Wood, P. A.** (2008). Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, **41**, 466-470.
- Mahmoodi, N. M., Abdi, J., Oveisi, M., Asli, M. A. ve Vossoughi, M.** (2018). Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling, *Materials Research Bulletin*, **100**, 357-366.
- Maji, T. K., Matsuda, R. ve Kitagawa, S.** (2007). A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality, *Nature Materials*, **6**, 142-148.
- Mills, A. ve Porter, G.** (1982). Photosensitised dissociation of water using dispersed suspensions of n-type semiconductors, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **78**, 3659-3669.

- Millward, A. R. ve Yaghi, O. M.** (2005). Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 17998-17999.
- Mu, Y.-J., Xie, J.-X., Ran, Y.-G., Han, B. ve Qin, G.-F.** (2015). A series of entangled Cd(II) coordination polymers assembled from different dicarboxylate acids and a flexible imidazole-based ligand, *Polyhedron*, **89**, 20-28.
- Nakamoto, K.** (2006). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- Oller, I., Malato, S. ve Sánchez-Pérez, J. A.** (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Science of The Total Environment*, **409**, 4141-4166.
- Oturan, M. A. ve Aaron, J.-J.** (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44**, 2577-2641.
- Padmanabhan, P. V. A., Sreekumar, K. P., Thiyagarajan, T. K., Satpute, R. U., Bhanumurthy, K., Sengupta, P., Dey, G. K. ve Warriar, K. G. K.** (2006). Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis, *Vacuum*, **80**, 1252-1255.
- Pal, A., Chand, S. ve Das, M. C.** (2017). A Water-Stable Twofold Interpenetrating Microporous MOF for Selective CO₂ Adsorption and Separation, *Inorganic Chemistry*, **56**, 13991-13997.
- Pal, A., Chand, S., Elahi, S. M. ve Das, M. C.** (2017). A microporous MOF with a polar pore surface exhibiting excellent selective adsorption of CO₂ from CO₂–N₂ and CO₂–CH₄ gas mixtures with high CO₂ loading, *Dalton Transactions*, **46**, 15280-15286.
- Pal, A., Mitra, A., Chand, S., Lin, J.-B. ve Das, M. C.** (2019). Two 2D microporous MOFs based on bent carboxylates and a linear spacer for selective CO₂ adsorption, *CrystEngComm*, **21**, 535-543.

- Parshamoni, S., Telangae, J. ve Konar, S.** (2015). Regulation of the pore size by shifting the coordination sites of ligands in two MOFs: enhancement of CO₂ uptake and selective sensing of nitrobenzene, *Dalton Transactions*, **44**, 20926-20935.
- Parsons, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*: IWA publishing.
- Patterson, J. W.** (1985). Industrial wastewater treatment technology.
- Plonka, A. M., Banerjee, D., Woerner, W. R., Zhang, Z., Li, J. ve Parise, J. B.** (2013). Effect of ligand geometry on selective gas-adsorption: the case of a microporous cadmium metal organic framework with a V-shaped linker, *Chemical Communications*, **49**, 7055-7057.
- Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E. ve Osorio, F.** (2009). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*, **205**, 187.
- Qi, Y., Che, Y. X. ve Zheng, J. M.** (2008). Self-Penetrating and Interpenetrating 3D Metal–Organic Frameworks Constructed from the Rigid 1, 4-Bis (1-imidazolyl)-benzene Ligand and Aromatic Carboxylate, *Crystal Growth and Design*, **8**, 3602-3608.
- Qi, Y., Luo, F., Che, Y. X. ve Zhen, J. M.** (2008). Hydrothermal synthesis of metal-organic frameworks based on aromatic polycarboxylate and flexible bis(imidazole) ligands, *Crystal Growth & Design*, **8**, 606-611.
- Qin, L., Hu, J.-S., Li, Y.-Z. ve Zheng, H.-G.** (2012). Effect of Carboxylate Coligands with Different Rigidity on Supramolecular Architectures Based on One Rigid Didentate Linear Ligand, *Crystal Growth & Design*, **12**, 403-413.
- Qin, L., Hu, J., Zhang, M., Yang, Q., Li, Y. ve Zheng, H.** (2013). Tuning Structural Topologies of a Series of Metal–Organic Frameworks: Different Bent Dicarboxylates, *Crystal Growth & Design*, **13**, 2111-2117.
- Qin, L., Wang, Z.-J., Wang, T., Zheng, H.-G. ve Chen, J.-X.** (2014). Coligand-directed synthesis of five Co(ii)/Ni(ii) coordination polymers with a neutral tetradentate ligand: syntheses, crystal structures, and properties, *Dalton Transactions*, **43**, 12528-12535.

- Rachuri, Y., Parmar, B. ve Suresh, E.** (2018). Three-Dimensional Co(II)/Cd(II) Metal–Organic Frameworks: Luminescent Cd-MOF for Detection and Adsorption of 2,4,6-Trinitrophenol in the Aqueous Phase, *Crystal Growth & Design*, **18**, 3062-3072.
- Reimer, N., Reinsch, H., Inge, A. K. ve Stock, N.** (2015). New Al-MOFs Based on Sulfonyldibenzoate Ions: A Rare Example of Intralayer Porosity, *Inorganic Chemistry*, **54**, 492-501.
- Ren, C., Liu, P., Wang, Y.-Y., Huang, W.-H. ve Shi, Q.-Z.** (2010). Structural Investigation of Coordination Polymers Constructed from a Conformational Bis-triazole Ligand and V-Shaped Bridging Carboxylate Anions: Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Property Studies, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 5545-5555.
- Rowsell, J. L. C. ve Yaghi, O. M.** (2005). Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 4670-4679.
- Ryu, J. ve Choi, W.** (2008). Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application, *Environmental Science & Technology*, **42**, 294-300.
- Senthil Raja, D., Luo, J.-H., Wu, C.-Y., Cheng, Y.-J., Yeh, C.-T., Chen, Y.-T., Lo, S.-H., Lai, Y.-L. ve Lin, C.-H.** (2013). Solvothermal Synthesis, Structural Diversity, and Properties of Alkali Metal–Organic Frameworks Based on V-shaped Ligand, *Crystal Growth & Design*, **13**, 3785-3793.
- Sheldrick, G. M. ve Schneider, T. R.** (1997). SHELXL: High-resolution refinement, *Macromolecular Crystallography, Pt B*, **277**, 319-343.
- Shen, K., Qin, L. ve Zheng, H.-G.** (2016). Diverse structures of metal–organic frameworks via a side chain adjustment: interpenetration and gas adsorption, *Dalton Transactions*, **45**, 16205-16210.
- Shi, Z.-Q., Li, Y.-Z., Guo, Z.-J. ve Zheng, H.-G.** (2013). Six New 2D or 3D Metal–Organic Frameworks Based on Bithiophene-Containing Ligand and Dicarboxylates: Syntheses, Structures, and Properties, *Crystal Growth & Design*, **13**, 3078-3086.

- Sie, M.-J., Chang, Y.-J., Cheng, P.-W., Kuo, P.-T., Yeh, C.-W., Cheng, C.-F., Chen, J.-D. ve Wang, J.-C.** (2012). Interpenetrated and polycatenated nets of Cd(II) coordination networks from mixed N,N'-dipyridyladipoamide and dicarboxylate ligands, *CrystEngComm*, **14**, 5505-5516.
- Singh, S. ve Bhim, A.** (2016). Water linked 3D coordination polymers: Syntheses, structures and applications, *Journal of Solid State Chemistry*, **244**, 151-159.
- Song, W.-C., Liang, L., Cui, X.-Z., Wang, X.-G., Yang, E.-C. ve Zhao, X.-J.** (2018). Assembly of Zn(II)-coordination polymers constructed from benzothiadiazole functionalized bipyridines and V-shaped dicarboxylic acids: topology variety, photochemical and visible-light-driven photocatalytic properties, *CrystEngComm*, **20**, 668-678.
- Sun, C.-Y., Liu, S.-X., Liang, D.-D., Shao, K.-Z., Ren, Y.-H. ve Su, Z.-M.** (2009). Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal–Organic Framework and Polyoxometalates, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 1883-1888.
- Sun, S., Sun, Y., Guo, H., Fu, X., Guo, M., Liu, S., Guo, X., Zhang, L. ve Alexandrov, E. V.** (2018). Construction of Cd(II) coordination polymers from a fluorene-based bisimidazole ligand and polycarboxylic acids: syntheses, structures and properties, *Inorganica Chimica Acta*, **483**, 165-172.
- Tang, F.-S., Lin, R.-B., Lin, R.-G., Zhao, J. C.-G. ve Chen, B.** (2018). Separation of C₂ hydrocarbons from methane in a microporous metal-organic framework, *Journal of Solid State Chemistry*, **258**, 346-350.
- Tian, C.-B., Han, Y.-H., He, Z.-Z. ve Du, S.-W.** (2017). Magnetic Tuning of an Anionic Co(II)-MOF through Deionization of the Framework: Spin-Canting, Spin-Flop, and Easy-Plane Magnetic Anisotropy, *Chemistry – A European Journal*, **23**, 767-772.
- Tian, C.-B., He, C., Han, Y.-H., Wei, Q., Li, Q.-P., Lin, P. ve Du, S.-W.** (2015). Four New Mn(II) Inorganic–Organic Hybrid Frameworks with Diverse Inorganic Magnetic Chain's Sequences: Syntheses, Structures, Magnetic, NLO, and Dielectric Properties, *Inorganic Chemistry*, **54**, 2560-2571.

- Tsai, W.-T., Hsu, H.-C., Su, T.-Y., Lin, K.-Y., Lin, C.-M. ve Dai, T.-H.** (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 1056-1062.
- Wang, C.-C., Li, J.-R., Lv, X.-L., Zhang, Y.-Q. ve Guo, G.** (2014). Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks, *Energy & Environmental Science*, **7**, 2831-2867.
- Wang, J. L. ve Xu, L. J.** (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42**, 251-325.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. ve Watanabe, T.** (1997). Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, **388**, 431-432.
- Wang, Y., Shen, S.-Q., Zhou, J.-H., Li, D., Zhou, J., Ye, M., Wang, X.-X., Liu, G.-X. ve Wang, T.** (2015). Two 2-fold interpenetrated polythreading networks assembled by 4,4'-sulfonyldibenzoic acid and N-donor ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 1676-1687.
- Wen, Y.-H., Dou, R.-T., Yao, K. ve Xu, G.-F.** (2015). Syntheses, structures, and fluorescent properties of four Co (II) coordination polymers based on 5-hydroxyisophthalic acid and structurally related bis (benzimidazole) ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 38-54.
- Wu, C.-Y., Raja, D. S., Yang, C.-C., Yeh, C.-T., Chen, Y.-R., Li, C.-Y., Ko, B.-T. ve Lin, C.-H.** (2014). Evaluation of structural transformation in 2D metal–organic frameworks based on a 4,4'-sulfonyldibenzoate linker: microwave-assisted solvothermal synthesis, characterization and applications, *CrystEngComm*, **16**, 9308-9319.
- Wu, T.-T., Hsu, W., Yang, X.-K., He, H.-Y. ve Chen, J.-D.** (2015). Entanglement in Co(ii) coordination networks: polycatenation from single net to 2-fold and 3-fold interpenetrated nets, *CrystEngComm*, **17**, 916-924.
- Xiao, D.-R., Li, Y.-G., Wang, E.-B., Fan, L.-L., An, H.-Y., Su, Z.-M. ve Xu, L.** (2007). Exceptional Self-Penetrating Networks Containing Unprecedented

Quintuple-Stranded Molecular Braid, 9-Fold Meso Helices, and 17-Fold Interwoven Helices, *Inorganic Chemistry*, **46**, 4158-4166.

Xiao, D., Chen, H., Sun, D., Zhang, G., He, J., Yuan, R. ve Wang, E. (2011). A 3D interpenetrated rutile coordination framework formed by dinuclear cadmium clusters and 4,4'-sulfonyldibenzoate, *Solid State Sciences*, **13**, 1573-1578.

Xiao, D., Chen, H., Zhang, G., Sun, D., He, J., Yuan, R. ve Wang, E. (2011). An unprecedented (5,12)-connected 3D self-penetrating metal-organic framework based on dinuclear barium clusters as building blocks, *CrystEngComm*, **13**, 433-436.

Xiao, D., Yuan, R., Chai, Y. ve Wang, E. (2008). Two (3,10)-Connected 2D Networks Based on Pentanuclear Metal Clusters as Building Blocks, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 2610-2615.

Xiao, G.-B., Yao, X.-Q., Xie, H., Ma, H.-C., Yan, P.-J. ve Qin, D.-D. (2019). Dinuclear cobalt-based pillar-layered-like MOF as an electrode material for supercapacitor and photocatalysis activity, *Polyhedron*, **162**, 39-44.

Xiao, Z.-Z., Han, L.-J., Wang, Z.-J. ve Zheng, H.-G. (2018). Three Zn(ii)-based MOFs for luminescence sensing of Fe³⁺ and Cr₂O₇²⁻ ions, *Dalton Transactions*, **47**, 3298-3302.

Xu, X. J. (2015). Crystal structure and magnetic property of a new two-dimensional coordination polymer constructed by 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzene and 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, *Journal of Structural Chemistry*, **56**, 1008-1012.

Yang, B., Chen, N., Tse, K.-M. ve Lee, H.-P. (2015). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Two Cadmium(II) Coordination Polymers Based on Dicarboxylate and Imidazole-Containing Coligands, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **641**, 601-605.

Yang, J., Ma, J. F., Liu, Y. Y. ve Batten, S. R. (2009). Four-, and six-connected entangled frameworks based on flexible bis(imidazole) ligands and long dicarboxylate anions, *Crystengcomm*, **11**, 151-159.

- Yang, J., Yan, X., Xue, T. ve Liu, Y.** (2016). Enhanced CO₂ adsorption on Al-MIL-53 by introducing hydroxyl groups into the framework, *RSC Advances*, **6**, 55266-55271.
- Yang, L.** (2016). A New Ni(II) Coordination Polymer Based on Imidazole-Containing and Dicarboxylate Ligands with Polycatenated 2D + 2D → 3D Framework, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **46**, 1195-1197.
- Yang, X.-L., Shangguan, Y.-Q., Hu, H.-M., Xu, B., Wang, B.-C., Xie, J., Yuan, F., Yang, M.-L., Dong, F.-X. ve Xue, G.-L.** (2014). Synthesis, crystal structures and luminescent properties of zinc(II) metal–organic frameworks constructed from terpyridyl derivative ligand, *Journal of Solid State Chemistry*, **216**, 13-22.
- Yeh, C.-T., Lin, W.-C., Lo, S.-H., Kao, C.-C., Lin, C.-H. ve Yang, C.-C.** (2012). Microwave synthesis and gas sorption of calcium and strontium metal–organic frameworks with high thermal stability, *CrystEngComm*, **14**, 1219-1222.
- Yu, G., Liu, Y., Zou, X., Zhao, N., Rong, H. ve Zhu, G.** (2018). A nanosized metal–organic framework with small pores for kinetic xenon separation, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 11797-11803.
- Zhang, C.-L., Qin, L. ve Zheng, H.-G.** (2013). Synthesis, characterization and crystal structure of one Mn(II) complex with 4,4'-bisimidazolylbiphenyl and 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, *Inorganic Chemistry Communications*, **34**, 34-36.
- Zhang, X. N. ve Han, Z. B.** (2015). Synthesis, structure, and magnetic property of a 3D supramolecular Gd(III) coordination polymer with 4,4'-sulfonyldibenzoic acid ligands, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **41**, 334-338.
- Zhao, Y.-F., Wang, B.-C., Hu, H.-M., Yang, X.-L., Zheng, L.-N. ve Xue, G.** (2018). Three interpenetrating coordination polymers with 3D honeycomb networks derived from versatile ligand: 4'-(4-pyridyl)-4,2':6',4''-terpyridine, *Journal of Molecular Structure*, **1171**, 38-44.

Zhou, Z., Chen, N.-N., Luo, Q., Jia, L.-Y., Wang, J. ve Tao, J.-Q. (2017). Mixed ligand coordination polymer based on 4,4'-sulfonyldibenzoic acid and 1,3-bis(2-methyl-1-imidazolyl)benzene: Synthesis, characterization, luminescent and proton conducting properties, *Journal of Molecular Structure*, **1136**, 107-111.

EKLER

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
1	$\{[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{TIB})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(1,4\text{-dioxane})_2\}_n$	3D kafes (3,4,8-c)	Solvotermal (THF/diokzan/ H_2O , 135 °C, 2 gün)	Florimetrik Dedeksiyon	(Rachuri ve diğ., 2018)
	$\{[\text{Cd}_3(\text{sdba})_3(\text{TIB})](\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-dioxane})(\text{G})_x\}_n$	3D kafes (3,6,8-c)			
2	$\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{bips})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D → 3D	Hidrotermal (H_2O , 160 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(H. Guo ve diğ., 2015)
	$[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{bips})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2D → 2D			
3	$[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{bita})]_n$	2D → 2D	Hidrotermal (H_2O , 160 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(X. Guo ve diğ., 2016)
4	$\{[\text{Co}(\text{bpbz})(\text{sdba})] \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı	Solvotermal (DMF/ H_2O , 95 °C, 3 gün)	Manyetizma	(Qin ve diğ., 2012)
	$\{[\text{Ni}(\text{bpbz})(\text{sdba})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D kafes (cds)			
5	$\{[\text{Zn}_2(344\text{-pytpy})_2(\text{sdba})_2]_n \cdot 1,5_n(\text{H}_2\text{O})\}_n$	2D ağ yapısı (iki katlı interpenetre, sql)	Hidrotermal (H_2O , 180 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(X.-L. Yang ve diğ., 2014)
6	$\{(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Mn}_4(\text{sdba})_4(\text{Hsdba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}$	3D kafes (6-bağlı sxd Net)	Solvotermal (DMF, 160 °C, 2 gün)	Manyetizma, NLO, dielektrik özellikler	(Tian ve diğ., 2015)
7	$\{[\text{Zn}_3(\text{sdba})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{EtOH}\}_n$	2D ağ yapısı	Mikrodalga (H_2O , 150-180°C, 20-40 dk)	Gaz sorpsiyonu (N_2 , CO_2 , H_2)	(C.-Y. Wu ve diğ., 2014)
	$[\text{M}_3(\text{OH})_2(\text{sdba})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Ni, ve Co)				
	$\{[\text{Mn}(\text{sdba})(\text{EtOH})]_n$				
	$\{[\text{Mn}(\text{sdba})(\text{H}_2\text{O})]_n$				

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü (devam ediyor)

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
8	$\{[(\text{Cp}_3\text{Zr}_3\text{O}(\text{OH})_3)_2(\text{sdba})_3] \cdot 2\text{Cl}\}_n$	2D ağ yapısı (hidrojen metallokafe yapısı) bağlı	Solvotermal (DMF/MeOH/H ₂ O, 60 °C, 8 saat)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂)	(S. Lee ve diğ., 2018)
9	$\{[(\text{Cd}(\text{sdba})(\text{bipm})(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{DMF}]\}_n$	2D ağ yapısı (sql, 2-katlı interpenetre)	Solvotermal (DMF/H ₂ O, 80 °C, 2 gün)	Fotolümin esans	(H. Guo ve diğ., 2014)
10	$\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	1D zincir yapısı	Solvotermal (H ₂ O/THF/dio kasan/MeOH 125 °C, 2-4 gün)	Fotolümin esans ve fotokatalitik boya parçalama (metanil yellow)	(Bisht ve diğ., 2014)
	$\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{BITMB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{THF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	2D ağ yapısı (sql)			
	$\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})_2(\text{BITMB})] \cdot (\text{THF})_2\}_n$				
	$\{[\text{Co}_2(\text{sdba})_2(\text{BITMB})] \cdot (\text{Dioxane})_3\}_n$				
11	$\{[\text{Co}_2(\text{TPOM})(\text{sdba})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3\}_n$	2D ağ yapısı	Solvotermal (H ₂ O/DMF, 100°C, 2 gün)	Manyetizma	(Hu ve diğ., 2015)
12	$\{\text{Zn}_2(\text{bptda})(\text{sdba})_2\}_n$	2D ağ yapısı (iki katlı interpenetre)	Solvotermal (H ₂ O/DMF/MeOH 120°C, 3 gün)	Fotokatalitik boya parçalama (MB, RhB, CV)	(Song ve diğ., 2018)
13	$\{[\text{Na}_2(\text{sdba})]\}_n$ $\{[\text{K}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{sdba})_4(\text{DMF})]\}_n$ $\{[\text{Rb}_2(\text{sdba})]\}_n$ $\{[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})(\text{sdbaH})] \cdot \text{DMF}\}_n$	3D Kafes	Solvotermal (H ₂ O/DMF/EtOH 120°C, 2 gün)	Gaz sorpsiyonu, fotolümin esans	(Senthil Raja ve diğ., 2013)
14	$\{[\text{Co}_3(\text{sdba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}\}_n$	3D Kafes (pcu topology)	Solvotermal (MeOH/DMF/CH ₃ CN 120-180°C, 3 gün)	Fotolümin esans	(Huang ve diğ., 2014)
	$\{[\text{Co}_2(\text{sdba})(\mu_3\text{-OH})(\text{trz})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3D Kafes (whc1 topoloji)			
	$\{[\text{Co}_2(\text{sdba})(\mu_3\text{-OH})(\text{atz})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$				
	$\{[\text{Co}(\text{sdba})(\text{ti})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	(1D) heliks zincir			
	$\{[\text{Cu}(\text{sdba})\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D ∞-gibi zincir			
	$\{[\text{Cu}_2(\text{sdba})(\mu_3\text{-OH})(\text{trz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	3D Kafes (whc1)			
$\{[\text{Zn}_2(\text{sdba})(\text{atz})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D Kafes				

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
15	$\{[\text{Cd}(\text{L1})(\text{sdba})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	4-c 2-katlı interpenetra ting ağ yapısı	Solvotermal ($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/\text{CH}_3\text{CN}$ 95 °C, 2 gün)	Florimetrik dedeksiyon	(S. Chen ve diğ, 2017)
16	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{sdba})] \cdot 0.25\text{DMF}$	2D gözenekli ağ yapısı	Hidrotermal (H_2O , 120 °C, 12 saat)	Gaz sorpsiyonu (N_2 , CO_2 , H_2)	(Reimer ve diğ, 2015)
17	$\{[\text{Co}(\text{sdba})(\text{L2})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D → 3D (üç katlı interpenetre , sql)	Hidrotermal (H_2O 120 °C, 2 gün)	-	(T.-T. Wu ve diğ, 2015)
18	$\{[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{ibpi})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\{[\text{Ni}_2(\text{sdba})_2(\text{ibpi})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı (üç katlı interpenetre , sql)	Hidrotermal (H_2O , 100-140 °C, 4 gün)	Fotolumine sans	(Siyu Liu ve diğ, 2016)
		2D → 3D (üç katlı interpenetre , sql)			
19	$\{[\text{Pb}_2(\text{sdba})_2(\text{bpp})] \}_n$	1D + 1D → 1D poliroksante	Solvotermal ($\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ 120 °C, 2d)	Fotolumine sans	(Ju ve diğ, 2016)
	$\{[\text{Zn}_2(\text{sdb})_2(\text{bpp})_2] \cdot 2\text{DMA}\}_n$	3D kafes (interpenetre)	Solvotermal ($\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$ 120 °C, 2d)		
20	$\{[\text{Co}_3(\text{L3})(\text{sdba})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D kafes (iki katlı interpenetre)	Solvotermal ($\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_3\text{CN}$ 95 °C, 3d)	Manyetizm a	(Qin ve diğ, 2014)
	$\{[\text{Ni}_3(\text{L3})(\text{sdba})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D kafes (4,8-bağlı)			
21	$\{[\text{H}_3\text{O}][\text{Co}_2(\text{dat})(\text{sdba})_2] \cdot \text{H}_2\text{sdba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D Kafes (Anyonik, cds)	Hidrotermal (H_2O , 200°C, 1d)	Gaz sorpsiyonu (N_2 , CO_2 , CH_4), manyetizma	(Bhattacharya ve diğ, 2016)
22	$\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(4\text{-bpmh})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D Ağ yapısı (interdigitat ed)	Difüzyon yöntemi	Gaz sorpsiyonu (N_2 , CO_2 , CH_4), Florimetrik dedeksiyon	(Parshamo ni ve diğ, 2015)
	$\{[\text{Cd}_2(\text{sdba})_2(3\text{-bpmh})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\} \cdot (3\text{-pyca})_n$	3D Kafes (2-katlı interpenetre)			

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
23	{Ba(sdba)(DMF) ₄ } _n	3D açık kafes	Solvoterma 1 (DMF, 150 °C, 3 gün)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂ , H ₂),	(Halake ve Ok, 2015)
24	{[Zn(sdba)(bmis)] ₂ ·3H ₂ O} _n	2D Ağ yapısı (İnterpenetre, sql)	Hidroterma 1 (H ₂ O, 150 °C, 2 gün)	Fotoluminesans	(Siyu Liu ve diğ, 2018)
25	{[Mn ₄ (sdba) ₄ (DMA) ₂] ₂ ·3DMA} _n	3D gözenekli kafes	Solvoterma 1 (DMA/MeOH, 110 °C, 3 gün)	Manyetizma	(Bhattacharya ve diğ, 2015)
	[Mn ₃ (sdba) ₃ (DMA) ₂ (MeOH)]·DMA _n	3D Kafes 6-c, pcu)			
26	{[Zn(sdba)(L4)]·2H ₂ O} _n	1D zincir yapısı	Hidroterma 1 (H ₂ O, 120 °C, 2 gün)	Fotoluminesans	(Lo ve diğ, 2016)
27	{[Zn ₂ (sdba) ₂ (L5)]·EtOH·3H ₂ O·2DMF} _n ,	2D ağ yapısı (4-c, sql)	Oda sıcaklığı sentezi	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂ , CH ₄),	(Pal ve diğ, 2019)
28	{[Ni(1,2-BIB)(sdba)]·4H ₂ O} _n	1D merdivenbenzeri yapı	Hidroterma 1 (H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Electronic properties	(Lian ve diğ, 2018)
29	{[Cd(sdc)(bief)]} _n	2D → 3D	Solvoterma 1 (DMF/CH ₃ OH/H ₂ O, 80 °C, 2 gün)	Fotoluminesans	(S. Sun ve diğ, 2018)
30	{[Cd(pbmb)(sdba)]·2H ₂ O} _n	2D ağ yapısı	Hidroterma 1 (H ₂ O, 130 °C, 3 gün)	katalitik boya parçalama (MB)	(Ming Li ve diğ, 2014)
31	{[Co ₄ (sdb) ₄ (bpmp) ₃ (H ₂ O) ₄] ₂ ·2H ₂ O} _n	3D kafes (İki katlı interpenetre)	Hidrotermal (H ₂ O, 120 °C, 3 gün)	Fotoluminesans ve Manyetizma	(Bu ve diğ, 2014)
	{[Cd ₄ (sdba) ₄ (bpmp) ₃] _n	3D Kafes alfa-Po yapısı			
32	{[Co(sdba)(3-BPMP)]·THF·H ₂ O} _n [Co(sdba)(4-BPMP)]·2H ₂ O} _n	2D ağ yapısı	Hidrotermal (H ₂ O, 125 °C, 2 gün)	-	(Bisht ve Suresh, 2013)
33	{[Cd(sdba)(bmimx)]} _n	2D + 2D → 3D polikatane ağ yapısı	Hidrotermal (H ₂ O, 150 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(Mu ve diğ, 2015)
34	{[Li ₂ (sdba)] _n	3D kafes	Hidrotermal (H ₂ O, 180 °C, 5 gün)	-	(Banerjee ve diğ, 2009)

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
35	$\{[Ln_2(sdba)_3 \cdot H_2O]_n\}$, (Ln = La(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III))	-	Hidrotermal (H ₂ O, 140 °C, 5 gün)	Fotoluminesans ve termal özellikler	(Łyszczek ve diğ., 2015)
36	$\{(Me_2NH_2)[Co_3(sdba)_3(Me_2NH)_3(OH)]_n\}$	3D Kafes (İnterpenetre)	Solvotermal (DMF/CH ₃ OH, 160 °C, 4 gün)	Manyetizma	(Tian ve diğ., 2017)
37	$\{[Zn(sdba)(DMF)] \cdot DMF\}_n$	1D zincir yapısı	Solvotermal (DMF/EtOH/H ₂ O 130 °C, 3 gün)	Band aralığı hesaplamaları	(Ghosh ve diğ., 2015)
	$\{[Zn_3(sdba)(DMF)_3] \cdot DMF\}_n$	3D kafes (7,14-c)			
	$\{[Zn_3(sdba)_2(OH)_2] \cdot 2DMF\}_n$	2D ağ yapısı (3,4-c)			
38	$\{[Zn_2(sdba)_2(4-bpdb)] \cdot 2DMF\}_n$	2D Ağ yapısı (interpenetre)	Solvotermal (DMF, 120 °C, 2 gün)	Sensör (insecticide için)	(Abdolali an ve diğ., 2018)
39	$\{[Zn(dbim)(H_2sdba)]_n\}$	2D Ağ yapısı (4-c)	Hidrotermal (H ₂ O, 150 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(L. Liu ve diğ., 2019)
40	$[Ni(sdba)(H_2MDP)]_n$	1D gözenekli koordinasyon polimeri	Solvotermal (MeOH/DMF/H ₂ O 120 °C, 3 gün)	Gas sorption studies	(Goswami ve diğ., 2013)
41	$\{[Cd(sdba)(L6)] \cdot 1.5H_2O\}_n$	2D → 3D	Hidrotermal (H ₂ O, 120 °C, 2 gün)	Fotoluminesans	(Sie ve diğ., 2012)
42	$\{[Cd(sdba)(phen)_2] \cdot 2H_2O\}_n$	1D zigzag zincir	Hidrotermal (H ₂ O, 160-170 °C, 2-3 gün)	Fotoluminesans	(X.-L. Chen ve diğ., 2008)
	$\{[Cd(sdba)(bpy)_2] \cdot H_2O\}$				
	$\{[Cu(sdba)(phen)(H_2O)] \cdot 0,5H_2O\}_n$				
	$\{[Zn(sdba)(bpy)(H_2O)] \cdot 0,5CH_3OH\}_n$	1D zincir yapısı			
	$[Cd(sdba)(quin)]_n$	1D ızgara-zincir yapısı			
	$[Cd_3(sdba)_2(Hsdba)_2(phen)_2]_n$				
$[Cd(sdba)(bpy)]_n$	1D çift zincir				

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
43	$\{[Zn_4(L)_2(sdba)_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$	3D kafes	Solvotermal (DMF/H ₂ O/CH ₃ CN 95 °C, 3 gün)	İkinci harmonik üretim aktivitesi	(Qin ve diğ, 2013)
	$\{[Cd_2(L7)_2(sdba)_2] \cdot 2H_2O\}_n$	1D koordinasyon polimeri			
44	$\{[K_2Pb(sdba)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O\}_n$ $\{[Cs_2Pb_2(sdba)_3(DMF)] \cdot DMF\}_n$	3D Kafes	Solvotermal (DMF, 150 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(X.-Q. Li ve diğ, 2012)
45	$\{[Zn_2(sdba)_2(BPBP)]\}_n$	2D ağ yapısı (sql)	Solvotermal (DMF/H ₂ O 90 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(Shi ve diğ, 2013)
46	$[Ni(sdba)(BIX)]_n$	2D → 3D (interpenetre)	Solvotermal (H ₂ O/THF 125 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(Bisht ve Suresh, 2012)
	$\{[M(sdba)(BIX)]\}_n$, (M = Co(II), Zn(II), ve Cd(II))	2D ağ yapısı (sql)			
47	$\{[Zn(sdba)(L8)_{0,5}] \cdot H_2O\}_n$	2D ağ yapısı (sql)	Solvotermal (DMF/H ₂ O 100 °C, 3 gün)	Sensör (Fe ³⁺ ve Cr ₂ O ₇ ²⁻)	(Z.-Z. Xiao ve diğ, 2018)
48	$\{[M(sdba)(btmb)]\}_n$ [M = Co(II) ve Cd(II)]	2D ağ yapısı (interpenetre)	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(Ren ve diğ, 2010)
49	$\{[Cd(sdba)] \cdot H_2O\}_n$	3-D Kafes	Solvotermal (EtOH 180 °C ,4 gün)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂ , CH ₄),	(Plonka ve diğ, 2013)
50	$\{[Co_2(sdba)_2(L9)] \cdot 4H_2O \cdot (DMF)\}_n$	2D Ağ yapısı (Sql 2,6L1 topoloji)	Solvotermal (DMF, 110 °C, 2gün)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂ , CH ₄),	(Pal, Chand, veDas, 2017)
51	$\{[Zn(sdba)(L10)_{0,5}] \cdot S\}_n$	2D Ağ yapısı (Sql 2,6L1 topoloji)	Solvotermal (DMF, 110 °C, 2gün)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂ , CH ₄)	(Pal, Chand, Elahi, ve diğ, 2017)
52	$[Co(pytpy)(sdba)]_n$ $[Co_2(pytpy)(sdba)_2]_n$ $\{[Ni(pytpy)(sdba)] \cdot H_2O\}_n$	3D Kafes (interpenetre, balpeteği)	Solvotermal (MeOH/H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Diffuse reflektans ölçümü	(Zhao ve diğ, 2018)

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
53	[Pb(sdba)] _n	3D gözenekli kafes	Solvotermal (MeOH/DMF 160 °C, 2 gün)	Gaz sorpsiyonu (CO ₂)	(Jiang ve diğ, 2018)
	[Cd(sdba)] _n				
54	{(Me ₂ NH ₂)[In(sdba) ₂]} _n	2D gözenekli ağ yapısı	Solvotermal (CH ₃ CN/DMF 160 °C, 3 gün)	Gaz sorpsiyonu (CO ₂), kataliz	(Y.-H. Li ve diğ, 2018)
	{(Me ₂ NH ₂)[In(sdba)(BDC)]} _n	2D ağ yapısı (kısmen penetre)			
	{(Me ₂ NH ₂)[In(sdba)(BDC-NH ₂)]} _n				
55	[La(NO ₃)(sdba)(DMF) ₃] _n	1D zincir yapısı	Solvotermal (DMF, 50 °C, 14 days)	Fotofiziksel özellikler	(da Silva Viana ve diğ, 2017)
	[Ce(sdba)] _n				
	{[Sm(NO ₃)(sdba)(DMF) ₂]·2DMF} _n				
	{[Ln(NO ₃)(sdba)(DMF) ₂]·DMF} _n (Ln = Eu (III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Lu(III)).				
	[Er ₂ (sdba) ₃ (DMF)(H ₂ O) ₃]·2DMF _n	2D ağ yapısı			
56	[Zr ₆ (sdba) ₄ (O) ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	2D ağ yapısı (tabakalı)	Solvotermal (DMF, 100 °C, 3 gün)	Sensör (Uçucu organic bileşikler)	(P.-Y. Du ve diğ, 2018)
57	[Pb(sdba)(H ₂ O)].0,25DMF _n	3D Kafes	Solvotermal (DMF/H ₂ O 65 °C, 4 gün)	Kataliz (4-NP indirgeme)	(Singh ve Bhim, 2016)
58	[Cd ₂ (sdba) ₂ (H ₂ O) ₄ (4,4'-bipy)]·10H ₂ O _n	2D Ağ yapısı (3-c, hcb topology)	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(Das ve diğ, 2019)
59	[Cd(sdba)(bib)] _n	3D Kafes (3,5-c topoloji)	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(B. Yang ve diğ, 2015)
60	{[M(sdba)(hmb)] _m] _n [M = Zn(II), m = 2; m = 1, Cd(II)]	2D → 3D paralel interpenetre	Hidrotermal (H ₂ O, 120-160 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(L. Liu ve diğ, 2013)
61	{[Cd ₂ (sdba) ₂ (4,4'-bpy)(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O} _n	2D ağ yapısı (kendi içinde penetre)	Hidrotermal (H ₂ O, 150 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(D.-R. Xiao ve diğ, 2007)
62	{[Ca(sdba)]·H ₂ O} _n	Gözenekli 3D kafes	Solvotermal (EtOH, 180 °C, 5 gün)	Gaz sorpsiyonu (N ₂ , CO ₂)	(Banerjee ve diğ, 2012)

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
63	$\{[\text{Zn}(\text{sdba})(1,3\text{-BMIB})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı	Solvotermal (DMF/H ₂ O, 100 °C, 3 gün)	Fotoluminesans, proton iletkenlik	(Zhou ve diğ., 2017)
64	$\{[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{Hppa})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D → 3D polikatene	Hidrotermal (H ₂ O, 120 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(He ve diğ., 2012)
65	$\{[\text{Mn}_5(\text{sdba})_4(\text{SDBAH})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ $[\text{Mn}_5\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{sdba})_6]_n$ $[\text{Mn}_5\text{Cs}_2(\text{sdba})_6]$ $\{[\text{Mn}_5(\text{NH}_4)_2(\text{sdba})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D kafes	Hidrotermal (H ₂ O, 220 °C, 1 gün, farklı alkali tuzlar ile)	Manyetizma	(Bhattacharya ve diğ., 2012)
66	$\{[\text{Co}(\text{sdba})(\text{L11})_{0,5}] \}_n$	2D + 2D → 3D	Solvotermal (DMF/H ₂ O, 100 °C, 3 gün)	Gaz sorpsiyonu (CO ₂)	(Shen ve diğ., 2016)
	$\{[\text{Co}(\text{sdba})(\text{L12})_{0,5}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$				
	$\{[\text{Co}(\text{sdba})(\text{L13})_{0,5}] \cdot 2\text{DMF}\}_n$	2D + 2D → 2D (interpenetre değil)			
67	$\{[\text{Zn}(\text{sdba})(\text{impy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı (3-c tabakalı)	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 60 saat)	Fotoluminesans	(X. Li ve diğ., 2015)
68	$\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{L14})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D → 2D (iki-katlı interpenetre)	Hidrotermal (H ₂ O, 120 °C, 2 gün)	Manyetizma	(Liao ve diğ., 2013)
69	$[\text{Ln}_2(\text{sdba})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ [Ln = Eu, Gd, Tb, Dy], $\{[\text{Ln}_2(\text{sdba})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [Ln = Ho, Er, Tm, Y]	2D ağ yapısı (dalgalı)	Hidrotermal (H ₂ O, 130 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(Cheng ve diğ., 2015)
	$\{[\text{Lu}_2(\text{sdba})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$	1D zincir yapı			
70	$[\text{Pb}_2(\text{sdba})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$	1D → 1D	Solvotermal (DMF/H ₂ O, 160 °C, 4 gün)	-	(Hazari ve diğ., 2016)
71	$[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{sdba})_2]_n$	2D ağ yapısı	Solvotermal (EtOH/H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Gaz ayrımı (C ₂ hidrokarbon)	(Tang ve diğ., 2018)

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
72	[Ca(sdba)] _n	Toz halinde çalışılmıştır.	Solvotermal (n-butanol, 180 °C, 3 gün)	Ksenon ayırımı	(Yu ve diğ., 2018)
73	{[Co ₃ (sdba) ₃ (DMA) ₂ (MeOH)]·DMA} _n	3D kafes (pcu topolojisi)	Solvotermal (DMA/CH ₃ OH, 110 °C, 3 gün)	SCSC dönüşüm ve Manyetizma	(Bhattacharya ve Natarajan, 2014)
74	{[Zn(sdba)(BIDPT)]·2,25H ₂ O} _n	3D kafes (2-katlı interpenetre, dia)	Solvotermal (DMF/CH ₃ CN/H ₂ O 95 °C, 3 gün)	Florimetrik dedeksiyon	(Jie Yang ve diğ., 2016)
75	{[Mn ₃ (sdba)(BIBP)(NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]·2DMF} _n	3D kafes (α-Po yapısı)	Solvotermal (DMF/H ₂ O 95 °C, 3 gün)	Manyetizma	(C.-L. Zhang ve diğ., 2013)
76	{[Mn(sdba)(L15) _{0.5}]·0,5(L15)} _n	2-D tabaka yapısı (sql)	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 3 gün)	Fotoluminesans	(D. Liu, 2015)
	[Mn(sdba)(L16)] _n	3-D kafes (CdS)			
77	{[Gd(sdba)(NO ₃)(DMF) ₂]·2H ₂ O} _n	1D zincir yapısı	Solvotermal (DMF/EtOH 75°C, 3 gün)	Manyetizma	(X. N. Zhang ve Han, 2015)
78	[Tb ₄ (sdba) ₄ (phen) ₂ (OH) ₄]·1.5H ₂ O _n	3D kafes	Hidrotermal (H ₂ O, 160 °C, 4 gün)	Fotoluminesans	(An ve diğ., 2015)
79	{[Ni(sdba)(pbtX)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n {[Co(sdba)(pbtX)(H ₂ O)]·H ₂ O} _n	2D Ağ yapısı (2-katlı interpenetre)	Hidrotermal (H ₂ O, 140 °C, 3 gün)	-	(Y. Wang ve diğ., 2015)
80	[Co ₂ (sdba) ₂ (TPPA)] _n	3D Kafes (2-katlı interpenetre CdSO ₄)	Solvotermal (CH ₃ CN/DMF/H ₂ O, 95°C, 3 gün)	Süpercapacitor, fotokatalitik aktivite	(G.-B. Xiao ve diğ., 2019)
81	[Cd(sdba)(H ₂ O)] _n	3D Kafes (rutil)	Hidrotermal (H ₂ O, 150 °C, 2 gün)	Fotoluminesans	(D. Xiao, Chen, Sun, ve diğ., 2011)
82	{[Mn ₂ (IP)(SO ₄)(H ₂ O) ₂]·6,5H ₂ O sdba} _n	2D tabakalı yapı	Solvotermal (CH ₃ CN/H ₂ O 150°C, 3 gün)	-	(J.-Q. Liu ve diğ., 2009)

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapalı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
83	$\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{bimb})_{1,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	2D + 2D → 3D	Hidrotermal (H_2O , 160°C , 3 gün)	-	(L. Yang, 2016)
84	$[\text{Ba}(\text{sdba})(\text{btb})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]_n$	3D Kafes (self-penetrated)	Hidrotermal (H_2O , 150°C , 3 gün)	Fotoluminesans	(D. Xiao, Chen, Zhang, ve diğ., 2011)
85	$\{[\text{M}(\text{sdba})(\text{dps})(\text{H}_2\text{O})_{0,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Ni(II), Co(II))	3D Kafes (6-c self-penetrated)	Hidrotermal (H_2O , 160°C , 5 gün)	Manyetizma	(D.-S. Li ve diğ., 2010)
86	$[\text{Ca}(\text{sdba})]_n$ ve $[\text{Sr}(\text{sdba})]_n$	3D Gözenekli Kafes (pcu, a-Po yapısı)	Mikrodalga sentez ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, 150°C , 20 dk.)	Gaz sorpsiyonu (N_2 , CO_2 , H_2),	(Yeh ve diğ., 2012)
87	$[\text{Cd}(\text{sdba})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	1D zikzag zincir	Hidrotermal (H_2O , 180°C , 3 gün)	-	(Jiao, 2010)
88	$\{[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{BTX})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.29\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı	Hidrotermal (H_2O , 160°C , 3 gün)	-	(Xu, 2015)
89	$\{[\text{ZnNa}_2(\text{sdba})_2(\text{DMF})] \cdot 0,5\text{DMF}\}_n$	3D kafes	Hidrotermal (H_2O , 160°C , 2 gün)	Fotoluminesnes	(J.-Q. Liu ve diğ., 2011)
90	$\{[\text{Cd}_5(\text{OH})_2(\text{sdba})_4(2,2\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	2D ağ yapısı	Hidrotermal (H_2O , 160°C , 60 saat)	Fotoluminesnes	(D. Xiao ve diğ., 2008)
	$\{[\text{Mn}_5(\text{OH})_2(\text{sdba})_4(2,2\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$			Manyetizma	

Ek A: 4,4'-Sülfonildibenzoat literatürü(devam ediyor).

No	Kapaklı Formül	Kristal Özelliği	Sentez Yöntemi	Uygulama	Kaynak
91	[Cd(sdba)(3-pytpy)] ₂ ·2H ₂ O	Dimerik yapı	Solvotermal (MeOH/H ₂ O, 160°C, 3 gün)	Fotoluminesnes	(Gou ve Chen, 2010)
<p>TIB = 1,3,5-tris(imidazol-1-ylmethyl)benzene; bips = bis(4-imidazol-ylphenyl)sulfone; Cp = cyclopentadienyl; bita = 4,4'-bisimidazyltriphenylamine; bpbenz = 1,4-bis(4-pyridyl)benzene; 344-pytpy = 4'-(3-pyridyl)-4,2':6',4''-terpyridine; bipm = bis(4-imidazolphenoxy)methane; BITMB = (1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethyl benzene); TPOM = tetrakis(4-pyridyloxymethylene)methane; Bpda = 4,7-bis((E)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzo[2,1,3]thiadiazole; Htrz = 1H-1,2,4-triazole; Hti = 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thiazole; Hatz = 1H-1,2,4-triazol-3-amine; bpp = 1,4-Bis(4-pyridyl)piperazine; dat= 3,5-diamino-1,2,4-triazole; 4-bpmh = N,N-bis-pyridin-4-ylmethylene-hydrazine; 3-bpmh = N,N-bis-pyridin-3-ylmethylene-hydrazine; bmis = bis(4-(2'-methylimidazol)phenyl)sulfone; 1,2-BIB = 1,2-bis(1H-imidazol-1-yl)methylbenzene; bief = 2,7-bisimidazolylfluorene; pbmb = 1,1'-(1,3-propane)bis-(2-methylbenzimidazole); Bpmp = bis(4-pyridylmethyl)piperazine; 4-bpdb = 4-bis(4-pyridyl)-3,4-diaza-1,3-butadiene, dbim = 1-(4-((2,5-dimethyl-3aH-benzo [d]imidazole-1 (7aH)-yl)methyl)benzyl)-3a,7a-dihydro-2,5-dimethyl-1H-benzo [d]imidazole; H2MDP = methylenebis(3,5-dimethylpyrazole); phen = 1,10-phenanthroline, quin = 2,2'-biquinoline, bpy = 2,2'-bipyridine; ibpi = 1-(4-(4-(1H-imidazol-1-yl)benzyloxy)phenyl)-1H-imidazole; 4-BPMP = 1,4-bis(4-pyridylmethyl)piperazine; 3-pyca = 3-pyridinecarboxaldehyde; 3-BPMP = 1,4-bis(3-pyridylmethyl)piperazine; bmimx = 1,4-bis(2-methylimidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene; BPBP = 5,5'-bis(4-pyridyl)-2,2'-bithiophene; btmb = 4,4'-bis[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]biphenyl; pytpy = 4'-(4-pyridyl)-4,2':6',4''-terpyridine; H₂BDC-NH₂ = 2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid; 4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine; bib = 1,4-bis(1-imidazolyl)benzene; hbmb = 1,1'-(1,6-hexane)bis-(2-methylbenzimidazole)); 1,3-BMIB = 1,3-bis(2-methyl-1-imidazolyl)benzene; Hppa = Pipemidic acid; impy = 2,6-bis(1-imidazolyl)pyridine; BIDPT = 4,4'-bis(imidazol-1-yl)diphenyl thioether; BIBP = 4,4'-bisimidazolylbiphenyl; phen = 1,10-phenanthroline; pbtx = 1,4-bis(1,2,4-triazole-1-ylmethyl)benzene); TPPA = tris(4-(pyridin-4-yl)phenyl)amine; IP = 1H-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline; bimb = 1,4-bis(1-imidazolyl)-2,5-dimethyl benzene; btb = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane; dps = 4,4'-dipyridylsulfide; BTX = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene; 3-pytpy = 4'-(3-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine); L1 = 4,4'-(2,5-bis-(methylthio)-1,4-phenylene)dipyridine; L2 = N,N'-di(4-pyridyl)suberoamide; L3 = 1,1'-oxybis[3,5-di-4-pyridine]benzene; L4 = N,N'-di(4-pyridyl)adipoamide; L5 = 3-pyridinecarboxaldehydenicotinoylhydrazone; L6=N,N'-di(4-pyridyl)adipoamide; L7 = 1,1'-oxybis[3,5-dipyridinebenzene; L8 = E,E-2,5-dihexyloxy-1,4-bis-(2-pyridin-vinyl)-benzene; L9 = 4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene; L10 = 2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene; L11 = E,E-2,5-dioctyloxy-1,4-bis-[2-pyridin-vinyl]-benzene; L12 = E,E-2,5-dibutoxy-1,4-bis-[2-pyridin-vinyl]-benzene; L13 = E,E-2,5-dimethoxy-1,4-bis-[2-pyridin-vinyl]-benzene; L14 = N,N'-di(4-pyridyl)-adipoamide; L15 = 1,4-bis(1-imidazolyl)benzen; L16 = 4,4'-bis(1-imidazolyl)bibenzen].</p>					

Ek B: Kristal verileri

Kompleks	1	2
Molekül formülü ve kütlesi	$C_{32}H_{30}CdN_4O_6S$ 711,06	$C_{48}H_{42}Cd_2N_4O_{12}S_2 \cdot 2(H_2O)$ 1191,81
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c	P21/n
a (Å)	12,2443 (10)	12,5477 (9)
b (Å)	19,6738 (16)	22,0360 (18)
c (Å)	13,6475 (10)	18,3368 (15)
α (°)	90	90
β (°)	112,607 (2)	91,147 (3)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3035,0 (4)	5069,1 (7)
Z	4	4
D_c (g cm ⁻³)	1,556	1,562
μ (mm ⁻¹)	0,84	0,99
θ aralığı (°)	3,0–26,4	2,9–26,4
Ölçülen ve Bağımsız yansıma	26247/3089	112668/9398
R_{int}	0,058	0,089
S	1,16	1,21
R1/wR2	0,066/0,153	0,104/ 0,216
$\Delta\rho_{maks}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	0,50/ -1,37	1,41/ -1,21

Ek C: 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cd1—O1	2,511 (6)	Cd1—N1	2,275 (5)
Cd1—O2	2,261 (5)		
Bağ açıları (°)			
O2—Cd1—N1 ⁱⁱ	91,70 (12)	N1 ⁱⁱ —Cd1—N1	102,50 (13)
O2—Cd1—N1	117,40 (12)	N1 ⁱⁱ —Cd1—O1	143,36 (18)
O2—Cd1—O1	53,92 (18)	O2—Cd1—O2 ⁱⁱ	133,80 (13)
N1—Cd1—O1	85,75 (19)	O1 ⁱⁱ —Cd1—O1	108,80 (13)
O2 ⁱⁱ —Cd1—O1	97,60 (20)	N1 ⁱⁱ —Cd1—O1 ⁱⁱ	85,75 (19)
* Simetri kodları: (ii) $-x+1, y, -z+3/2$.			

Ek D: 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)*

Bağ uzunluğu (Å)			
Cd1—N4 ⁱ	2,209 (12)	Cd1—O1	2,223 (9)
Cd1—O5 ⁱⁱ	2,219 (9)	Cd2—O12 ⁱⁱ	2,199 (8)
Cd1—O7 ⁱⁱ	2,224 (9)	Cd2—O8	2,205 (9)
Cd1—O11 ⁱⁱⁱ	2,248 (9)	Cd1—Cd2 ⁱⁱ	3,2072 (11)
Cd2—N1	2,209 (10)	O2—Cd2 ⁱⁱ	2,264 (9)
Cd2—O6	2,259 (9)	N4—Cd1 ^v	2,209 (12)
Bağ açıları (°)			
N4 ⁱ —Cd1—O5 ⁱⁱ	101,1 (5)	O1—Cd1—O7 ⁱⁱ	89,7 (4)
N4 ⁱ —Cd1—O1	118,6 (5)	N4 ⁱ —Cd1—O11 ⁱⁱⁱ	91,3 (5)
O5 ⁱⁱ —Cd1—O1	84,8 (4)	O5 ⁱⁱ —Cd1—O11 ⁱⁱⁱ	87,5 (4)
N4 ⁱ —Cd1—O7 ⁱⁱ	102,4 (5)	O1—Cd1—O11 ⁱⁱⁱ	150,0 (4)
O5 ⁱⁱ —Cd1—O7 ⁱⁱ	155,5 (4)	O12 ⁱⁱ —Cd2—N1	108,9 (4)
O7 ⁱⁱ —Cd1—O11 ⁱⁱⁱ	85,5 (4)	O12 ⁱⁱ —Cd2—O6	87,9 (4)
O12 ⁱⁱ —Cd2—O8	93,4 (4)	N1—Cd2—O6	95,0 (4)
O8—Cd2—N1	110,2 (4)	N1—Cd2—O2 ^{iv}	91,9 (4)
O8—Cd2—O6	152,6 (4)	O6—Cd2—O2 ^{iv}	82,1 (4)
O12 ⁱⁱ —Cd2—O2 ^{iv}	157,6 (4)	O8—Cd2—O2 ^{iv}	86,7 (4)
* Simetri kodları: (i) x+1, y, z+1; (ii) x+1, y, z; (iii) x+2, y, z; (iv) x-1, y, z; (v) x-1, y, z-1; (vi) x-2, y, z.			

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Asena ÇİFTLİK
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırklareli 31.05.1992
E-Posta : asenaciftlik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Aslanlı Uluslararası Teks. ve Tar. Ürn. Dış. Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Müdürü
(20.02.2017-01.10.2018).

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Çiftlik A., Şahin O., Semerci F., Sülfonil Grubu İçeren Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi ve Fotokatalitik Etkinliklerinin Araştırılması. *VII. Anorganik Kimya Kongresi*, Haziran 19-22, 2019 Çorum, Türkiye.