

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİPİRİDİN LEWİS BAZI İÇEREN ZİRKONYUM METAL-
ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ, KARAKTERİZASYON
VE GAZ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

NURAY BİLGİN

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. SELÇUK DEMİR

TEZ JÜRİLERİ

DOÇ. DR. YILDIRAY TOPCU

DOÇ. DR. H. TÜRKER AKÇAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


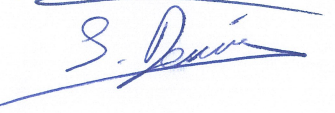
RİZE 2017

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİPİRİDİN LEWİS BAZI İÇEREN ZİRKONYUM METAL-ORGANİK KAFES
YAPILARIN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE GAZ ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Doç. Dr. Selçuk Demir danışmanlığında Nuray BİLGİN tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/05/2017 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı	Adı Soyadı	İmzası
Başkan	:	Doç. Dr. Yıldırım TOPCU	
Üye	:	Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY	
Üye	:	Doç. Dr. Selçuk DEMİR	


Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında Rize' ye atfen MOF-553 olarak adlandırdığımız yeni bir zirkonyum metal-organik kafes yapı hazırlanmış ve sentez sonrası Au/Pt metal iyonları ile metallendirilmiştir. Hazırlanan kafes yapılar karakterize edilerek H₂, CO₂, CH₄ gazlarını tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

Tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yürüten, fikirleriyle çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoşgörüsüyle, ilgisiyle ve sabrıyla bana sunan, manevi desteğini her zaman hissettiren değerli hocam Doç. Dr. Selçuk DEMİR' e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Şafak CAM, Sinem USTA, H. Merve ÇEPNİ ve Kadir SEVİMLİ' ye, ayrıca başta Prof. Dr. Fatih YILMAZ ve Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU olmak üzere bölüm hocalarımıza teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarından Uzman Tuğba BAYAZIT, Uzman Murat ŞİRİN, Uzman Esra DEMİR ve tüm laboratuvar çalışanlarına XRD, SEM-EDS analizlerindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Gaz adsorpsiyon ölçümlerindeki yardımlarından dolayı University of California, Berkeley'den Hiroyasu Furukawa' ya teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini yanımda hissettiğim, hayatımın her anında minnettar kalacağım babam Ahmet BİLGİN, annem Hacer BİLGİN, ablam Tuğba BİLGİN, kardeşim Hasan Can BİLGİN' e ve her zaman yanımda olduğunu bana hissettiren Ercan LEVENT' e sonsuz teşekkür ederim.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 112T956 nolu proje ile desteklenmiştir.

Nuray BİLGİN

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Bipiridin Lewis Bazı İçeren Zirkonyum Metal-Organik Kafes Yapıların Sentez, Karakterizasyon ve Gaz Adsorpsiyon zelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 23/05/2017



NURAY BİLGİN

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

ÖZET

BİPİRİDİN LEWİS BAZI İÇEREN ZİRKONYUM METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE GAZ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

NURAY BİLGİN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Selçuk DEMİR

Pek çok kimyasal gibi son yılların gözde malzemelerinden olan metal-organik kafes yapıların pratik olarak kullanımını sınırlayan en önemli faktör kimyasal ve ısıl kararlılıklarıdır. Farklı amaçlar için kullanışlı Lewis bazik siteler içeren 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asitin zirkonyum ile verdiği UiO-67 (UiO = University of Oslo) tipi kafes yapı su ve etanol gibi protik çözücülerde düşük kararlılığa sahiptir. Bu tez kapsamında Lewis bazik siteler içeren kafes yapıların hidrolitik kararlılığını artırmak ve serbest Lewis bazik sitelerden faydalanmak üzere piridin azotları çevresinde metil grupları içeren bir dikarboksilik asit, 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit, sentezlendi ve zirkonyum ile UiO-67 tipi yeni bir metal-organik kafes yapı (MOF-553) hazırlandı. Hazırlanan kafes yapı daha sonra Lewis bazik özellikli piridin azot atomları üzerinden altın ve platin klorür içeren kafes yapılara dönüştürüldü ve elementel analiz, termik analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları toz kırınımı, taramalı elektron mikroskopu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edildi. Kafes yapıların Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanları, düşük sıcaklık azot gazı adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplandı. Hazırlanan kafes yapıların H₂, CO₂, CH₄ gazlarını adsorplama kapasiteleri incelendi.

2017, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metal-Organik Kafes Yapı, MOF, Gaz Adsorpsiyonu, Altın, Platin.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF GAS ADSORPTION PROPERTIES OF BIPYRIDINE LEWIS BASE CONTAINING ZIRCONIUM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

NURAY BİLGİN

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selçuk DEMİR

The most important factor limiting the practical use of metal-organic frameworks which is the favorite materials of recent years is their chemical and thermal stability like other chemicals. The UiO-67 (UiO = University of Oslo) type metal-organic frameworks prepared with zirconium and Lewis basic sites containing 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid, which is useful for many purposes, has low stability in protic solvents such as water and ethanol. In this thesis, in order to increase the hydrolytic stability of Lewis basic sites containing frameworks and to utilize these free Lewis basic sites, methyl substituted dicarboxylic acid around pyridine nitrogen, 6,6'-dimethyl-[2,2'-bipyridine]-5,5'-dicarboxylic acid, was synthesized and an UiO-67 type new metal-organic framework (MOF-553) with zirconium was prepared. The prepared framework was then transformed into a framework containing gold and platinum chloride using the pyridine nitrogen atoms of the Lewis basic sites and characterized by various methods such as elemental analysis, thermal analysis, IR spectroscopy, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Brunauer-Emmett-Teller surface areas of the frameworks were calculated using low temperature nitrogen adsorption isotherms. Adsorption capacities of H₂, CO₂, CH₄ gases of prepared frameworks were investigated.

2017, 65 pages

Keywords: Metal-Organic Framework, MOF, Gas Adsorption, Gold, Platinum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri	1
1.1.2. Metal-Organik Kafes Yapılar	4
1.2. Literatür özeti	9
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Deneysel Teknikler	22
2.2.1. X- Işını Kırınım Yöntemi (XRD)	22
2.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	22
2.2.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)	22
2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	23
2.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	25
2.2.6. FTIR Spektroskopisi	26
2.2.7. Termik Analiz	26
2.3. Çalışmanın Amacı	26
2.4. Kimyasallar	27
2.5. Deneyler	27
2.5.1. 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit Ligantının Sentezi	27
2.5.2. MOF-553 Kafes Yapının Sentezi	28
2.5.3. MOF-553 Kafes Yapının Altın ve Platin ile Sentez Sonrası Metallendirilmesi	28
3. BULGULAR	30
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	47

5. ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	55
EKLER	59
ÖZGEÇMİŞ	64



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Gözenekli malzeme örnekleri (a) Kemik; (b) Gözenekli Pt; (c) Köpük filtre ...	2
Şekil 2. Aktif karbonun gözenek yapısı	2
Şekil 3. Zeolit yapısı.....	3
Şekil 4. Metal-organik kafes yapı örneği	4
Şekil 5. Metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları.....	5
Şekil 6. Metal-organik kafes yapıların kullanım alanları	6
Şekil 7. Metal-organik kafes yapılarda gaz depolama	8
Şekil 8. Yıllara göre yayın sayısı	9
Şekil 9. a) UiO-66 yapısı b) UiO-67 yapısı	11
Şekil 10. (a) bpyH ₂ ligantı; (b) zirkonyum metal kümesi; (c) UiO-67(bpy) 3 boyutlu görünümü.....	11
Şekil 11. Lityum polisülfürlerin UiO-67 ve UiO-67(bpy) kafes yapılarla olan etkileşimi	13
Şekil 12. CuI depolanmış UiO-67(bp/bpy) kafes yapısı ve hazırlanan Cu ₂ S/CdS güneş pili modeli	13
Şekil 13. İridyum, renyum ve rutenyum kompleksi içeren UiO-67(bpy) kafes yapılar .	14
Şekil 14. Molibden kompleksi içeren kafes yapının cis-siklookten ve limonen epoksidasyonu.....	15
Şekil 15. [Ru(tpy)(dcbpy)OH ₂] ²⁺ molekülü; b) Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (COO) ₁₂ yapısı; c) Ru-UiO-67 kafes yapısı.....	16
Şekil 16. UiO-67 tipi Zr-MOF sentez sonrası metallendirme reaksiyonu	17
Şekil 17. Karışık ligantlı UiO-67 hazırlanma reaksiyonları.....	17
Şekil 18. (a) PdCl ₂ ile hazırlanan kafes yapılar; (b) Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonunda kullanılan kafes yapı	18
Şekil 19. Yüzeyinde ve gözeneklerinde Pt bulunan UiO-66-NH ₂ kafes yapı	19
Şekil 20. Au@UiO-66 kafes yapısının oksidasyonda kullanılması	19
Şekil 21. Au@UiO-66 hazırlanma reaksiyonları.....	20
Şekil 22. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	25
Şekil 23. MOF-553 kafes yapının sentez reaksiyonu	28
Şekil 24. MOF-553 kafes yapının Au ve Pt ile metallenme reaksiyonu	29
Şekil 25. MOF-553 kafes yapılarının FTIR spektrumları; 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit, MOF-553-sentez, MOF-553	31
Şekil 26. MOF-553 kafes yapı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	32
Şekil 27. MOF-553 kafes yapının SEM görüntüleri.....	32

Şekil 28. MOF-553 kafes yapıların FTIR spektrumları; MOF-553, MOF-553-Au-sentez, MOF-553-Au	33
Şekil 29. MOF-553 kafes yapıların XRD desenleri; MOF-553-teorik, MOF-553, MOF-553-Au	34
Şekil 30. MOF-553 ve MOF-553-Au kafes yapıların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	34
Şekil 31. MOF-553-Au kafes yapının SEM görüntüleri	35
Şekil 32. MOF-553-Au kafes yapının element bazında EDS görüntüleri.....	36
Şekil 33. MOF-553 kafes yapıların FTIR spektrumları; MOF-553, MOF-553-Pt-sentez, MOF-553-Pt.....	37
Şekil 34. MOF-553 kafes yapıların XRD desenleri; MOF-553-teorik, MOF-553, MOF-553-Pt	38
Şekil 35. MOF-553 ve MOF-553-Pt kafes yapıların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	38
Şekil 36. MOF-553-Pt kafes yapının SEM görüntüleri	39
Şekil 37. MOF-553-Pt kafes yapının element bazında EDS görüntüleri	40
Şekil 38. MOF-553 kafes yapıların TG verileri; MOF-553, MOF-553-Au, MOF-553-Pt.....	40
Şekil 39. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların XPS grafiği.....	41
Şekil 40. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların 273 K'de CO ₂ depolama miktarları.....	42
Şekil 41. MOF-553, MOF-553 ve MOF-553-Pt kafes yapılarının 273 K'de CH ₄ depolama miktarları	42
Şekil 42. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapılarının 273 K'de H ₂ depolama miktarları	43
Şekil 43. MOF-553 ve MOF-553-Su, MOF-553-NaOH ve MOF-553-Asetik asit kafes yapıların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri	44
Şekil 44. MOF-553 kafes yapıların XRD desenleri; MOF-553, MOF-553-Su	45
Şekil 45. UiO-67(bpy) kafes yapıların XRD desenleri; UiO-67(bpy), UiO-67(bpy)-H ₂ O	45
Şekil 46. MOF-553 kafes yapının su buharı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların elementel analiz sonuçları	30
Tablo 2. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların XPS sonuçları	41
Tablo 3. MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların seçicilik değerleri	43



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bp	4,4'-bifenil dikarboksilat
bpH ₂	4,4'-bifenil dikarboksilik asit
bpy	2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilat
bpyH ₂	2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit
dmbpy	6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilat
dmbpyH ₂	6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit
DMF	Dimetilformamit
bipy	2,2'-bipiridin
tpy	4'-(4-karboksifenil)-terpiridin)
dcbpy	2,2'-bipiridin-4,4'dikarboksilik asit
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
IR	Infrared Spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
Me	Metil
MOF	Metal-organik Kafes Yapılar
PXRD	Toz X-Işını Kırınımı
SEM	Tarama Elektron Mikroskopisi
TGA	Termik Analiz
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
UiO	University of Oslo
FTO	Florlanmış Kalay Oksit
DMAP	4-(dimetilamino)piridin
ECH	Epiklorhidrin
MOF-553	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆
MOF-553-Au	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆ (AuCl ₃) ₅ ·8H ₂ O
MOF-553-Pt	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆ (PtCl ₄) _{4,2} ·30H ₂ O

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Son yılların en önemli ve en çok dikkat çeken çalışma konularından biri olan metal-organik kafes yapıların (metal-organic frameworks, MOFs) her geçen gün yeni bir kullanım alanı rapor edilmektedir. Bunda kafes yapıların özelliklerinin ayarlanabilmesi en önemli etkidir. Kafes yapıların gözenek büyüklükleri, şekilleri ve fonksiyonelliğinin değiştirilebilmesi hedeflenen reaksiyonların gerçekleştirilmesi veya istenilen gazların adsorplanabilmesine imkân sunmuştur. Bu çalışmada 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit (dmbpyH₂) kullanılarak 2164 m²/g gibi yüksek yüzey alanına sahip olan bir zirkonyum metal-organik kafes yapı sentezlenmiştir. Bipiridin Lewis bazı içeren bu zirkonyum metal-organik kafes yapı MOF-553 olarak adlandırılmış, AuCl₃ ve H₂PtCl₆ tuzları ile sentez sonrası metallendirilmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen kafes yapıların H₂, CO₂, CH₄ gazlarını adsorplama kapasiteleri incelenmiştir.

1.1.1. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri

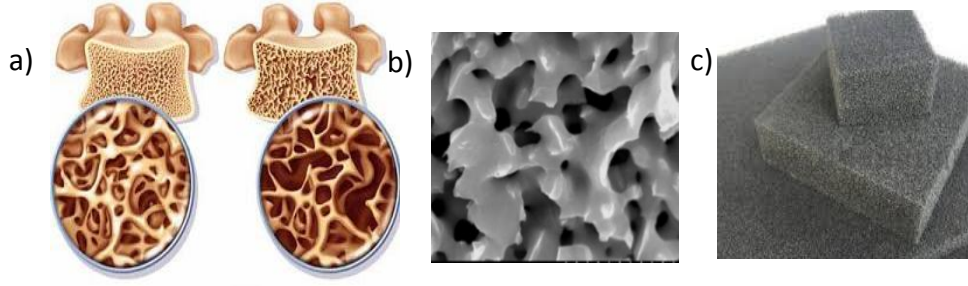
Gözenekli malzemeler, gözenek (kanal, oyuk, açıklık vb) içeren malzemeler olarak tanımlanabilirler ve istenilen gözenek boyutuna göre farklı yöntemlerle üretilmektedir. Kimyasal bileşimlerine göre organik, inorganik ve hibrit olarak sınıflandırılırlar. Gözenekli malzemelerin gözenek boyutuna göre 3 türü vardır. Bunlar;

Mikro gözenekli ($d < 2$ nm)

Mezo gözenekli ($2 < d < 50$ nm)

Makro gözenekli ($d > 50$ nm)

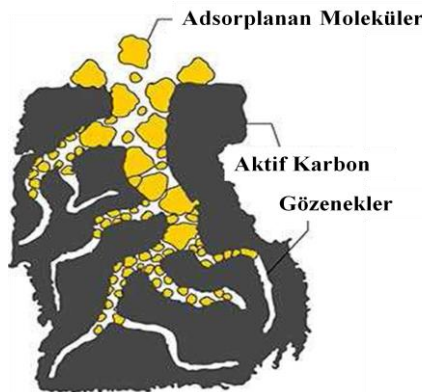
Gözenekli malzemelerin adsorpsiyon, membran, sensör, katalizör, ilaç, izolasyon, tekstil, biyoteknoloji gibi kullanım alanları vardır. Farklı gözenek boyutlarına göre düzenli veya düzensiz gözenekliliğe sahiptirler. Şekil 1'de gözenekli malzeme örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 1. Gözenekli malzeme örnekleri (a) Kemik; (b) Gözenekli Pt; (c) Köpük filtre

Aktif karbon endüstride kullanılan adsorbentlerden en önemlisidir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve gözenek boyut dağılımı gibi özellikleri onu diğer adsorbentlerden farklı kılar. Aktif karbon üretiminde kullanılacak çok sayıda organik madde grubu mevcut olup bunlar arasında bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, meyve çekirdekleri vb), mineral kökenli (kömür, linyit, turba) veya polimerik maddeler bulunmaktadır. Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir (Gürten, 2008).

Aktif karbonun toplam yüzey alanı genellikle Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre belirlenir ve m^2/g olarak ifade edilir. Genel olarak aktif karbonların iç yüzey alanı 300–1500 m^2/g aralığındadır. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak 77 K’de ölçülür. Genel olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar fazladır. Şekil 2’de aktif karbonun yapısı şematik olarak görülmektedir (Karaman, 2010).

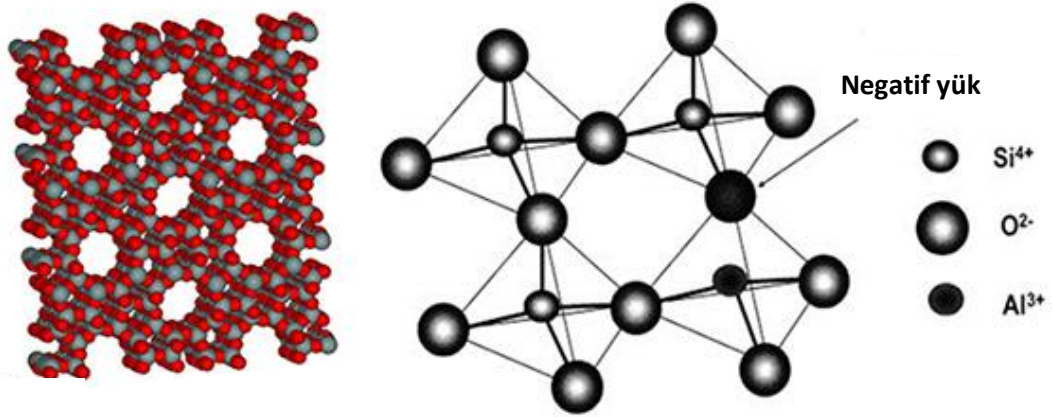


Şekil 2. Aktif karbonun gözenek yapısı

Gözenekli inorganik malzemelerden olan zeolitler düzenli bir gözenek yapısına sahiptirler. Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise

kasyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır.

"Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında gözeneklerindeki suyu kaynama görüntüsü ile uzaklaştırdıklarından bu isim verilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri kasyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; $(M^+, M^{+2})O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ formülü ile gösterilebilirler. Burada M^+ bir alkali kasyon (genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+) M^{+2} ise bir toprak alkali kasyon (genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2}) dur (Gülen vd., 2012) (Yurtsever vd., 2016). Şekil 3'te zeolit yapısı görülmektedir.

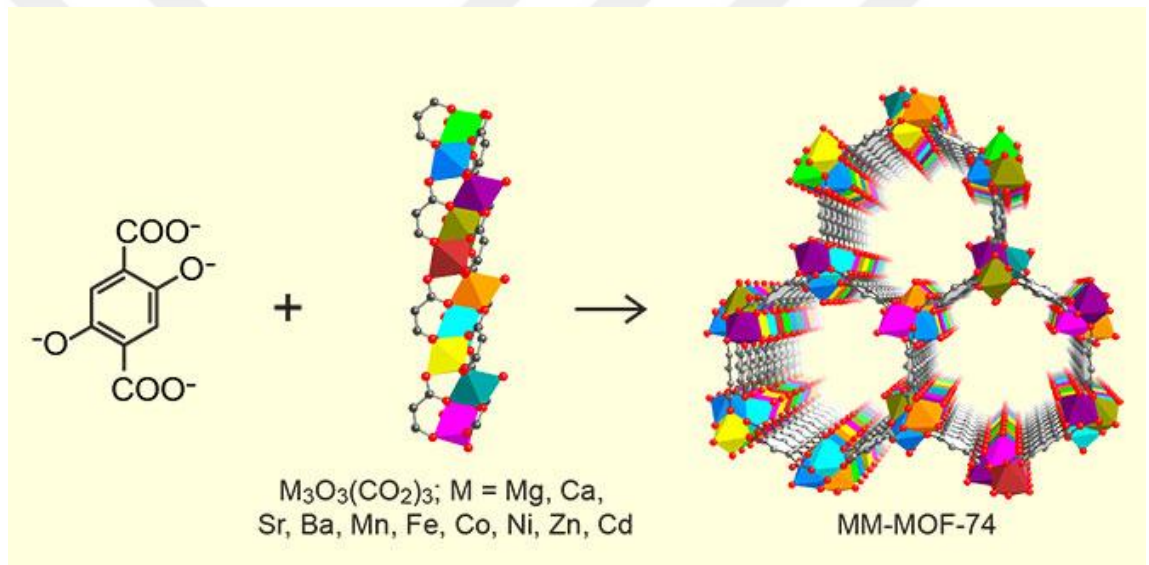


Şekil 3. Zeolit yapısı

Organik malzeme olan aktif karbon yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, gözenek yapısı değişkendir. İnorganik malzeme olan zeolit ise düzenli bir gözenek yapısına sahiptir. Sentezleri sırasında kullanılan kalıp molekülleri ile oluşan güçlü etkileşimden dolayı bu kalıp moleküllerin uzaklaştırılması sırasında yapıda çökmeler meydana gelebilir. Sentezlerinin Al, Si elementlerinin veya kalkojenlerin kullanımı ile gerçekleştirilmesi ise kimyasal farklılık oluşturulamamasına neden olmaktadır. Organik ve inorganik gözenekli malzemelerin potansiyel avantajları her iki farklı grubu da içeren hibrit malzemelerin sentezi ile başarabilmiştir. Hidrojen, karbondioksit, metan ve diğer gazları depolama, ayırma, saflaştırma ve kataliz uygulamalarında sıkça kullanılmaya başlanan bu madde türüne metal-organik kafes yapı adı verilmiştir (Jiang vd., 2013).

1.1.2. Metal-Organik Kafes Yapılar

Metal-organik kafes yapılar, metal oksitlerin, uzun, sert organik gruplarla birbirine bağlandığı üç boyutlu mikro gözenekli malzemelerdir. Mühendisliğe uygun ve ayarlanabilir özelliğe sahiptirler. Bilim dünyasına 1990` lı yıllarda Prof. Yaghi tarafından tanıtılan Metal-Organik Kafes yapılar son yılların en önemli çalışma konularından biri olup her geçen gün yeni bir kullanım alanı rapor edilmektedir. Şekil 4`te 2,5-dihidroksi-1,4-benzen dikarboksilik asit ve Mg iyonları kullanılarak hazırlanan MOF-74 kafes yapısının Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd iyonları ile metallendirilmesi ile oluşan kafes yapı örneği görülmektedir.



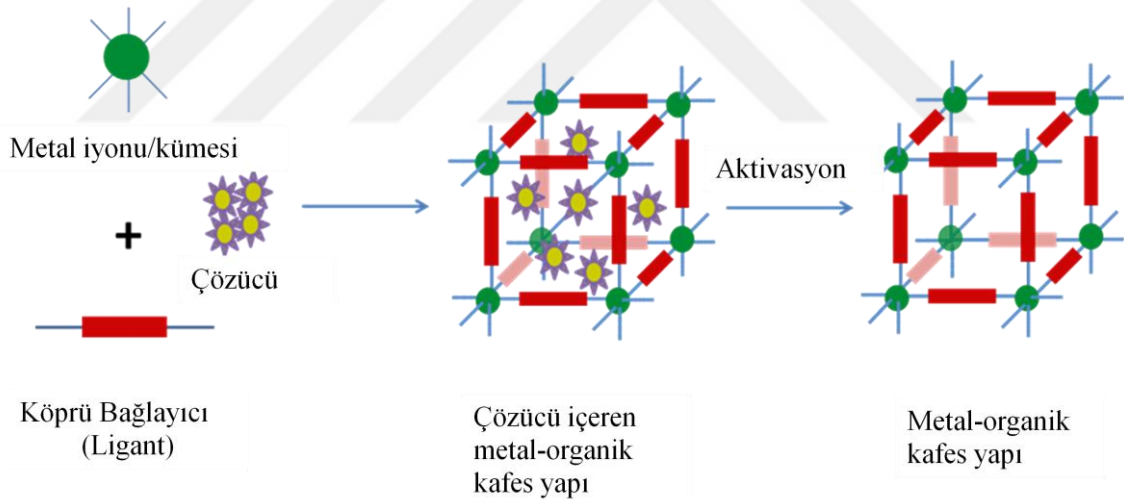
Şekil 4. Metal-organik kafes yapı örneği

Metal-organik kafes yapılar, oldukça düşük yoğunlukları, yüksek yüzey alanları ve yüksek boşluk oranlarıyla dikkat çekmektedir. Hazırlanan kafes yapıların özelliklerini; kullanılan metal iyonları ve köprü ligant yanında sentez koşulları (metal/ligant oranı, sıcaklık, çözücü) gibi birçok faktör belirlemektedir (Yıldız ve Andaç, 2013). Metal-organik kafes yapıların pek çoğunun 1 gramının yüzey alanı bir futbol sahasının alanından daha büyüktür (Furukawa vd., 2013).

1.1.2.1. Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu

Metal-organik kafes yapılar yaygın olarak hidrotermal ve solvotermal yöntemlerle sentezlenirken son zamanlarda ses dalgalarıyla, ısıtarak, mikrodalga kullanılarak, elektrokimyasal yöntemlerle ve mekanik olarak da sentezlenebilmektedir. Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konulmakta ve belirlenen sıcaklık ve sürede ısıtılmaktadır. Çözücü su olursa hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılmaktadır.

Metal-organik kafes yapıların sentez şartlarına göre, boyutları, yüzey şekilleri değiştirilebilir. İnce film, membran veya çeşitli kompozitleri hazırlanabilir. Metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları Şekil 5’de verilmiştir. Uygun şartlar altında bileşenler reaksiyona sokularak metal-organik kafes yapı sentezlenir ve gözeneklerde bulunan çözücü aktivasyon işlemi ile yapıdan uzaklaştırılarak farklı uygulamalar için hazır hale getirilir.



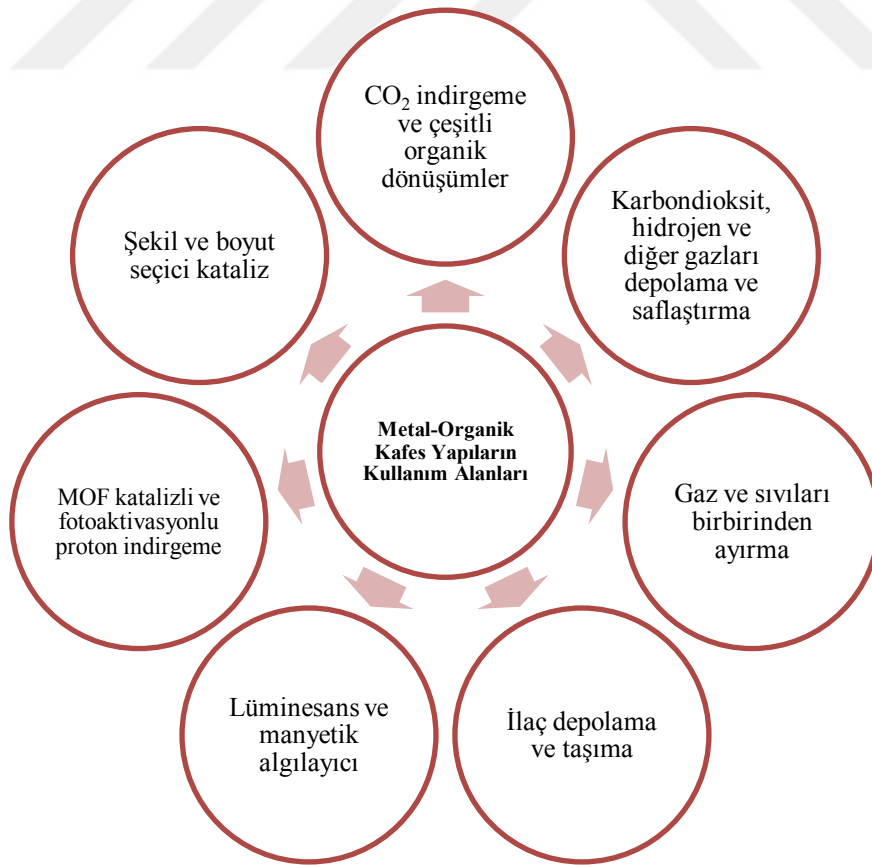
Şekil 5. Metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları

Metal-organik kafes yapıların karakterizasyonu için XRD (X-Işını Kırınımı), adsorpsiyon, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi), elementel analiz, FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) gibi yöntemler kullanılmaktadır. XRD, tek kristal ve toz kristal (PXRD) olmak üzere iki farklı yöntem olarak uygulanabilmektedir. XRD ile elde edilen kırınım desenleri yardımıyla karşılaştırma yapılabilmekte ve fazların saflığına karar verilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermeleri

sentezlenen metal-organik kafes yapıların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve boyutları ile gaz adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermeleri genellikle N₂ ve özel durumlarda argon gazı kullanılarak, düşük sıcaklıklarda belirlenmektedir. SEM ve EDS analizleri sentezlenen kafes yapının yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Elementel analiz cihazı sayesinde bileşiklerin sahip oldukları element yüzdeleri belirlenerek yapıları aydınlatılmaktadır. FTIR spektrofotometresi yardımıyla organik grupların temel titreşim frekansları belirlenerek metal atomuna bağlanıp bağlanmadığı ve bağlanma şekli belirlenmektedir. Termik analiz teknikleri ise kafes yapının termik davranışları ve kararlılıklarının tespitinde kullanılmaktadır.

1.1.2.2. Metal-Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları

Her geçen gün metal-organik kafes yapılar için yeni bir kullanım alanı rapor edilmektedir. Metal-organik kafes yapıların kullanım alanları Şekil 6'da özetlenmiştir.



Şekil 6. Metal-organik kafes yapıların kullanım alanları

1.1.2.2.1. Gaz ve Sıvıları Birbirinden Ayırma

Membranlar, doğal veya sentetik tabakalar olup çözültideki türleri seçimli olarak geçiren malzemelerdir. Geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve güvenilirlik gibi birçok avantajı vardır. Membranlarda ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel yapısına bağlı olup basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı parametrelerinden biri veya bunların birleşimleriyle oluşturulan itici kuvvet ile gerçekleşmektedir. Membranlarda faz ayırımında ise difüzyon ve sorpsiyon mekanizmaları etkindir (Yurtsever vd., 2016).

Metal-organik kafes yapılar kullanılarak üstün moleküler elek özelliğine sahip membranların hazırlanması üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Metal-organik kafes yapıli membranların sentezinde gözenek boyutu, kararlılık ve adsorpsiyon afinitesi en önemli parametrelerdir (Huang vd., 2014). Bu membranlar ile seçici-geçirgen gaz ayırımı yüksek verimle yapılabilmektedir. Bunun yanında membran seçiciliklerine bağlı olarak H₂, N₂, O₂, CH₄ ve CO₂ gibi gazlar ile H₂/CH₄, CO₂/CH₄ ve H₂/CO₂ gibi gaz karışımlarının ayırımı gerçekleştirilebilmektedir. Kafes yapılar polimerlerle karıştırılarak hibrit membranların hazırlanması da mümkündür.

1.1.2.2.2. Metal-Organik Kafes Yapılarda İlaç Depolama ve Taşıma

Metal-organik kafes yapıların uygulama alanı sadece enerji ve çevre sektörüyle sınırlı değildir. Tıpta da kendine uygulama alanları bulmuştur. İlacın taşıma yöntemlerinin gelişimi polimer tabanlı sistemleri, mikro gözenekli zeolitleri, mezo gözenekli silikonları ve diğer mezo gözenekli materyalleri içerir. Temel olarak bu farklı taşıma yolları organik ve inorganik sistemler olarak sınıflandırılmıştır. İnorganik taşıma materyalleri, gözenekli ağlarla düzenlendiğinden, adsorbe edilmiş ilaçları kontrollü bir oranda taşıma yeteneğine sahiptir. Bu sebeple ilaç depolama ve taşımada akla gelen materyallerden en önemlisi metal-organik kafes yapılar olmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalardan biri Madrid'deki Complutense Üniversitesinde, ağrı kesici ve iltihap giderici olan Ibuprofen adlı ilacın metal-organik kafes yapıya adsorbe edilerek, daha

sonra vücutta birkaç gün içinde yavaş yavaş salınması üzerine yapılan çalışmadır (Ayvaz, 2009).

1.1.2.2.3. Metal Organik Kafes Yapılarda Gaz Depolama

Metal-organik kafes yapılar mühendisliğe uygun olduklarından, yani gözenek büyüklükleri ve fonksiyonellikleri ayarlanabildiğinden, ayrıca yüksek yüzey alanları ve düşük yoğunlukları nedeniyle H_2 , CO_2 ve CH_4 gibi gazları depolayabilen malzemeler olarak çalışılmaktadırlar (Rowcell vd., 2014). Şekil 7’de metal-organik kafes yapıların gaz depolamasıyla ilgili bir görsel verilmiştir.



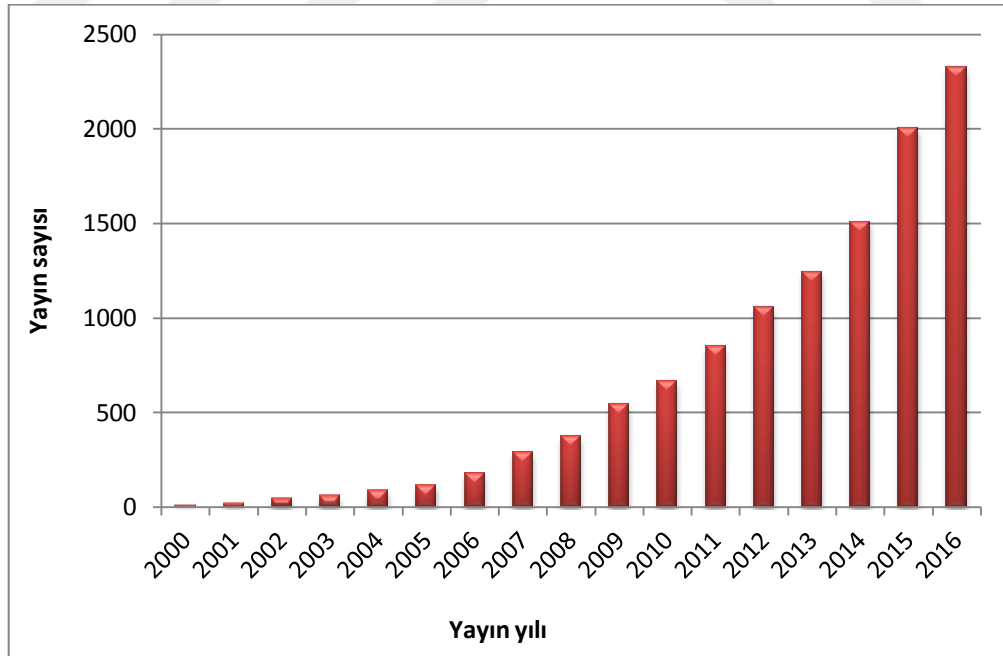
Şekil 7. Metal-organik kafes yapılarda gaz depolama (Ma ve Zhou, 2010)

Hidrojen ekonomisi, ihtiyacımız olan enerjinin hidrojen olarak üretildiği, depolandığı ve taşındığı sistemin adıdır. Hidrojen mobil uygulamalar için petrole bağımlılığı azaltabilecek, alternatif enerji olması özelliğiyle enerji çeşitliliğini arttırabilecektir. Biyokütle ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretilmesi ile depolanamaz durumdaki enerji kaynakları daha verimli ve sürekli kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Hidrojen ekonomisinin yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel depolamanın ekonomik ve daha verimli yapılamaması ve tehlikeli olmasıdır. Günümüz teknolojisi ile araçların gövdesinde yaklaşık 500 km sürüş mesafesi için yeterli miktarda hidrojen, tipik bir otomobilin bagaj kısmından daha büyük bir tankta depolanabileceğinden tankın getireceği ağırlık yakıt ekonomisinde önemli düşüşe neden olmaktadır (Sekizkardeş vd., 2011). Hidrojen depolama için karbon nanotüpler, zeolitler, metal hidrürler ve metal-organik kafes yapılar kullanılmaktadır. Kullanılan malzemelerden hepsinin ayrı avantaj ve dezavantajı

mevcuttur. Metal-hidrürler yüksek sıcaklıklarda depolama gerçekleştirdiğinden, karbon nanotüpler ise maliyetleri yüksek olduğundan büyük ölçekli kullanımlar için uygun değildir. Bu noktada metal-organik kafes yapılar etkin hidrojen depolama malzemeleri olarak öne çıkmaktadır (Xiao ve Yuan., 2009).

1.2. Literatür özeti

“Metal-organic framework” anahtar kelimesiyle “Web of Science” veri tabanında 01.02.2017 tarihinde yapılan tarama sonucu elde edilen yıllara göre yayın sayısını gösteren grafik Şekil 8’de verilmiştir. Bu grafiğe göre yayımlanan makale sayısı hızla artarak 2016 yılında 2300’lere ulaşmıştır. Yayımlanan makale sayısının her geçen gün artmasından da anlaşılacağı üzere metal-organik kafes yapılar bilim dünyasının ilgisini çekmeye devam etmektedir. Konunun önemine dair diğer bir gösterge ise bu malzemeleri bilim dünyasına tanıtan Prof. Dr. Omar YAGHİ’ye diğer bilim çevreleri ve Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA) tarafından verilen ödüller örnek olarak gösterilebilir.



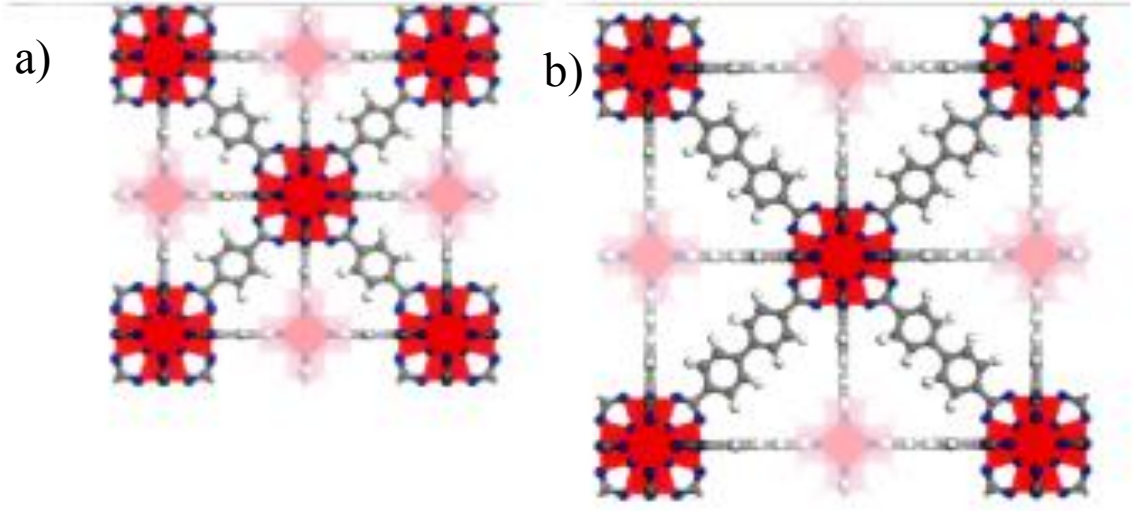
Şekil 8. Yıllara göre yayın sayısı

Metal-organik kafes yapıların yüzey alanları oldukça büyüktür ve çalışmalar sürdükçe sentezlenen kafes yapılarda daha büyük yüzey alanı değerlerine

ulaşmaktadır. 2005 yılında 3800 m²/g olarak rapor edilen en yüksek BET yüzey alanı, 2012 yılında 7140 m²/g'a ulaşmıştır (Farha vd., 2012).

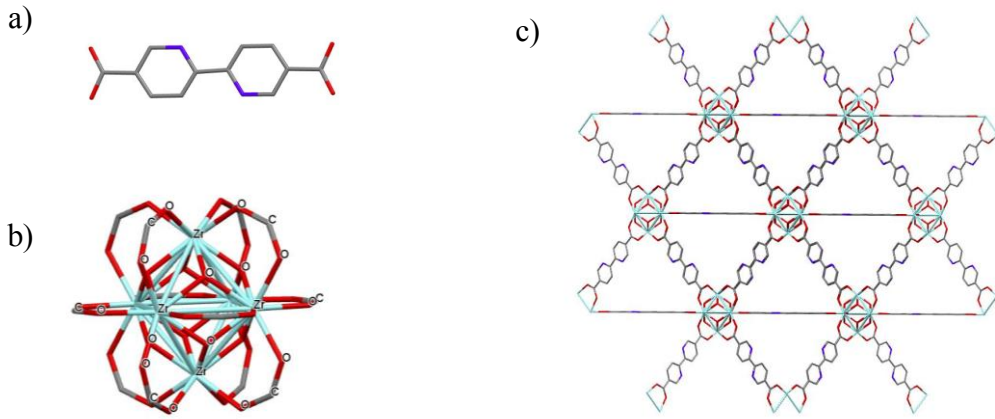
Omar M. Yaghi tarafından 1995 yılında sentezlenen ilk metal-organik kafes yapı Cu(4,4'-bipiridin)_{1,5}·NO₃(H₂O)_{1,25} formülüne sahiptir (Yaghi ve Li, 1995). MOF-5 olarak adlandırılan kafes yapı ise çinko metali ve benzen dikarboksilat ligantı içerir ve üzerinde en çok çalışılan kafes yapılardan biridir (Eddaoudi vd., 2000). MOF-5 kafes yapının BET yüzey alanı sentez şartlarına göre 2300-3500 m²/g arasında olabilmektedir. 2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilat (bpy²⁻) köprüleri içeren ilk kafes yapı AlCl₃·6H₂O ve 2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit (bpyH₂) molekülü kullanılarak hazırlanmıştır. MOF-253 olarak adlandırılan bu kafes yapı Al(OH)(bpydc) basit formülüne sahiptir ve serbest 2,2- bipiridin koordinasyon noktaları içermektedir (Bloch vd., 2010). 2160 m²/g BET yüzey alanına sahip olan bu malzeme serbest bipiridin koordinasyon noktaları üzerinden PdCl₂ ve Cu(BF₄)₂ kullanılarak başarıyla metallendirilmiştir.

Yüksek kimyasal ve termik kararlılığa sahip metal-organik kafes yapıların hazırlanması pratik kullanım açısından çok önemli olduğu için son yıllarda zirkonyum kafes yapılar üzerine olan çalışmalar büyük ilgi çekmektedir. Bunun sebebi zirkonyumun oksofilik özelliği nedeniyle karboksilik asitlerle kararlı kafes yapılar oluşturabilmesidir. İlk zirkonyum metal-organik kafes yapılar UiO-66 (University of Oslo) ve UiO-67 olarak literatüre geçen kafes yapılardır. Cavka ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında rapor edilmişlerdir. Zr₆O₄(OH)₄ metal kümeleri ve bunları birbirine bağlayan dikarboksilat iyonlarından oluşan UiO kafesler, 1,4-benzen dikarboksilik asit ve 4,4-bifenildikarboksilik asit kullanılarak hazırlanmıştır (Cavka vd., 2008) (Şekil 9).



Şekil 9. a) UiO-66 yapısı b) UiO-67 yapısı

ZrCl₄ ve bpyH₂ molekülünün 120 °C’de reaksiyonu sonucu UiO-67 tipi yeni kafes yapı, UiO-67(bpy), [Zr₆(O)₄(OH)₄(bpy)₆], Li ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanmıştır (Li vd., 2014). UiO-67(bpy) kafes yapısını oluşturan yapı birimleri (bpy ve Zr₆ metal kümesi) Şekil 10’da görülmektedir.

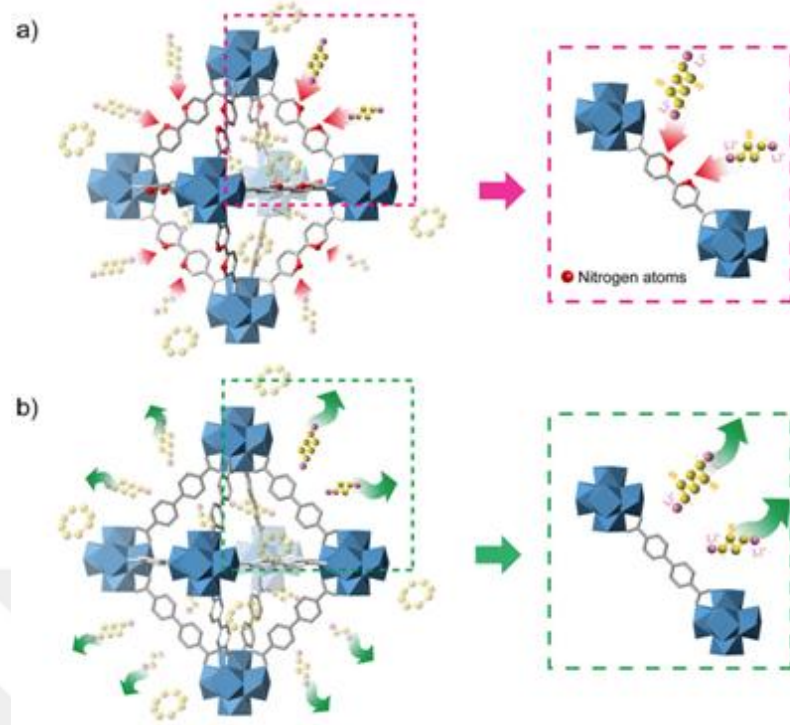


Şekil 10. (a) bpyH₂ ligantı; (b) zirkonyum metal kümesi; (c) UiO-67(bpy) 3 boyutlu görünümü

Nickerl ve arkadaşları ise UiO-67(bpy) kafes yapısını hazırladıktan sonra piridin azotları üzerinden Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ iyonları ile metallendirmişlerdir. Metallendirilen kafes yapıların H₂S gazını tutma kapasiteleri incelenmiştir (Nickerl vd., 2014). Tüm kafes yapıların zararlı H₂S gazını başarılı bir şekilde tutmasına rağmen en iyi sonuç bakır ile metallendirilmiş kafes yapıdan elde edilmiştir.

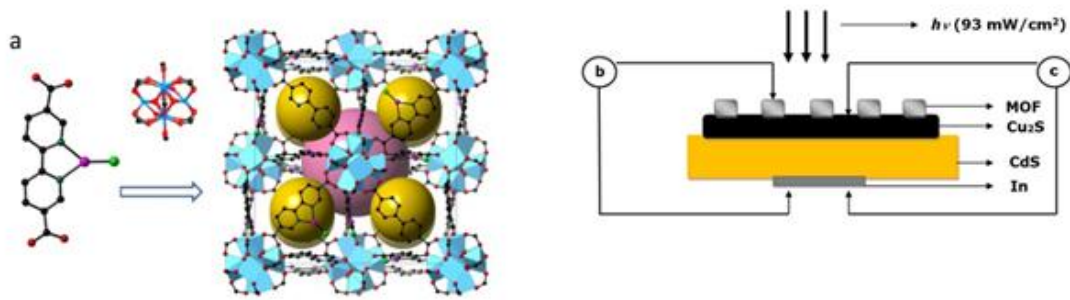
Serbest 2,2'-bipiridin koordinasyon noktalarının (serbest Lewis bazik uçlar) önemi daha sonra gerçekleştirilen çalışmalarla daha iyi anlaşılmıştır. Serbest 2,2'-bipiridin koordinasyon noktaları içeren UiO-67(bpy) veya 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (bpH₂) ve bpyH₂ karışımı kullanılarak (UiO-67(bp/bpy) hazırlanan karışık ligantlı UiO-67 kafes yapılar çok farklı amaçlarla kullanılabilmiştir. Katalitik organik dönüşümler, nanopartiküllerin hazırlanması, biyolojik öneme sahip türlerin depolanması bu çalışmalara örnektir (Wang., 2011; Usta, 2016; Demir vd., 2017; Li vd., 2016).

Lityum sülfür (LiS) pilleri en yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum pil çeşididir. Bu tip pillerin temel sorunu çevrim ömürlerinin diğer lityum pil tiplerine göre çok düşük olmasıdır. Park ve arkadaşları UiO-67(bpy) kafes yapıyı kullanarak LiS pillerinin katodunda deşarj sırasında oluşan ve lityum pillerin ömrünü kısaltan çözünür lityum polisülfürlerin oluşumunu engellemeyi başarmışlardır. Çözünmeyi engelleyen en önemli etken bpy köprü ligantında bulunan azot atomlarıyla lityum polisülfürlerin kimyasal etkileşimidir. UiO-67(bpy) kullanılarak hazırlanan katot 500 şarj-deşarj döngüsünde pil kapasitesini büyük oranda korumuştur. Her döngüdeki kapasite kaybı yaklaşık %0,027'dir (Park vd., 2016). Lityum polisülfürlerin kafes yapılarla olan etkileşimi Şekil 11'de görülmektedir.



Şekil 11. Lityum polisülfürlerin UiO-67 ve UiO-67(bpy) kafes yapılarla olan etkileşimi

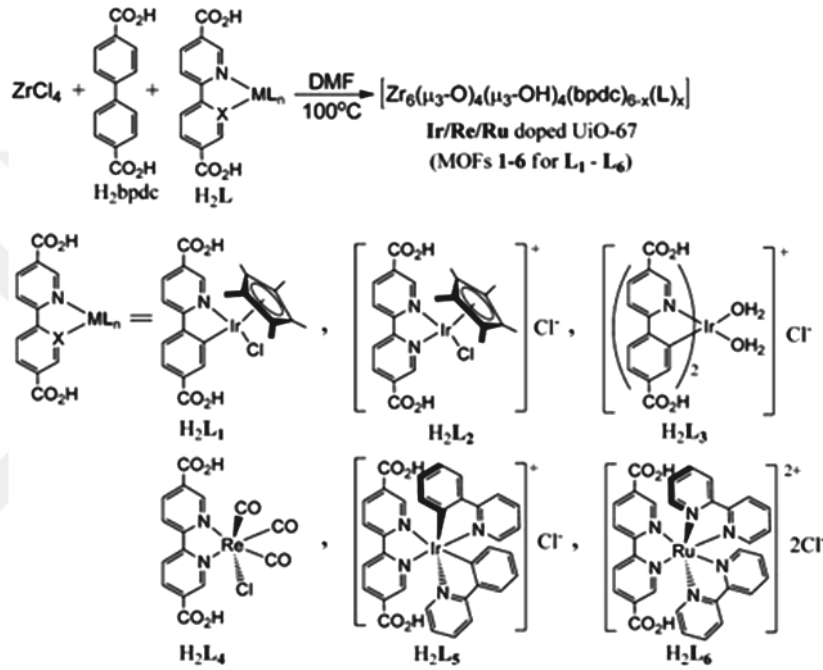
Cu_2S içeren kalkojenit güneş hücreleri ucuz ve çevreye duyarlı olmasına rağmen $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ hücresindeki Cu^+ iyonlarının CdS tabakasındaki hızlı difüzyonu nedeniyle bu güneş hücrelerinin ömürleri çok kısadır. Nevruzoğlu ve arkadaşları CuI depolanmış UiO-67(bp/bpy) kullanarak $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ güneş pillerinin kısa kullanım sürelerini uzatmışlardır. Hazırlanan kafes yapı ve model Şekil 12’de görülmektedir (Nevruzoğlu vd., 2016).



Şekil 12. CuI depolanmış UiO-67(bp/bpy) kafes yapısı ve hazırlanan $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ güneş pili modeli

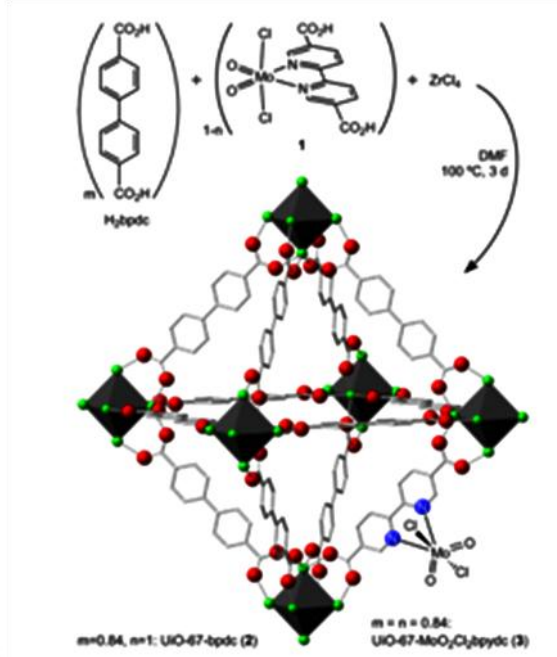
Wang ve arkadaşları UiO-67(bpy) kafes yapıda iridyum, renyum ve rutenyum içeren katalitik özellikli kafes yapılar hazırlayarak bunları çeşitli fotokatalitik reaksiyonlarda başarıyla kullanmışlardır. Hazırlanan kafes yapılar Şekil 13’de

görülmektedir. Kafes yapıların kapalı formülü $(Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(bpdc)_{6-x}(L)_x)$ şeklindedir. $[Re^I(CO)_3(bipy)Cl]$ kompleksi eklenmiş UiO-67 fotokatalitik CO_2 indirgenme reaksiyonlarında kullanılmıştır. Fosforesans özellikli $[Ir^{III}(ppy)_2(bipy)]Cl$ ve $[Ru^{II}(bpy)_2(bipy)]Cl_2$ ($ppy= 2$ -fenilpiridin, $bipy= 2,2'$ -bipiridin) kompleksleri eklenmiş UiO-67 kafes yapılar aza-Henry reaksiyonu, aerobik amin kenetleme reaksiyonu ve tioanesolün aerobik oksidasyonunun fotokatalitik dönüşüm reaksiyonlarında yüksek verimle kullanılmıştır (Wang., 2011).



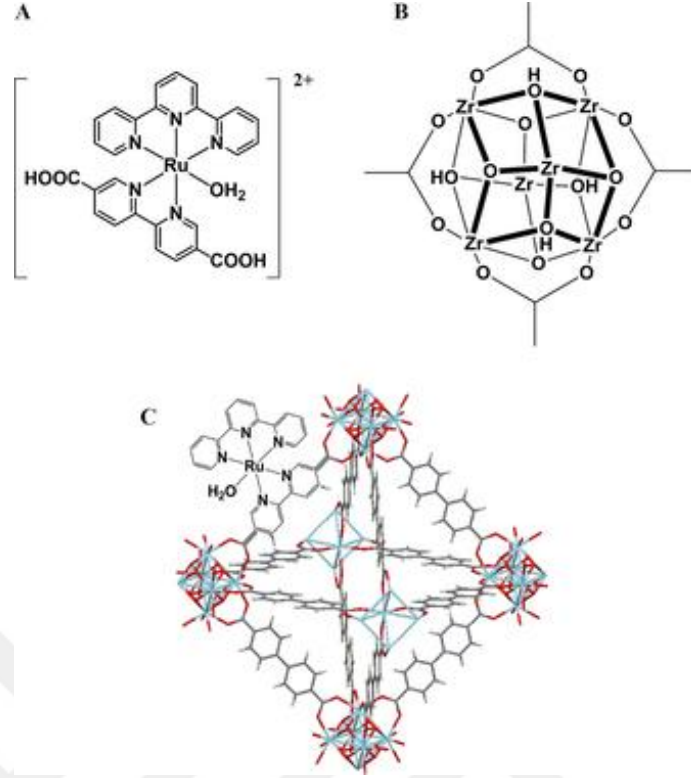
Şekil 13. İridyum, renyum ve rutenyum kompleksi içeren UiO-67(bpy) kafes yapılar

Neves ve arkadaşları $[MoO_2Cl_2(bipy)]$ kompleksi içeren UiO-67(bpy) kafes yapıyı hazırlayarak tert-bütillhidroperoksit oksitleyicisi beraberliğinde *cis*-siklookten ve limonen epoksidasyonunda kullanmışlardır. α, α, α -triflorotoluen yardımcı solvent olarak kullanıldığında $75^\circ C$, epoksit seçiciliği *cis*-siklookten için 100% (dönüşüm oranı 97%), limonen için seçicilik 90% (dönüşüm oranı 67)'dir (Neves vd., 2015) (Şekil 14).



Şekil 14. Molibden kompleksi içeren kafes yapının cis-siklookten ve limonen epoksidasyonu

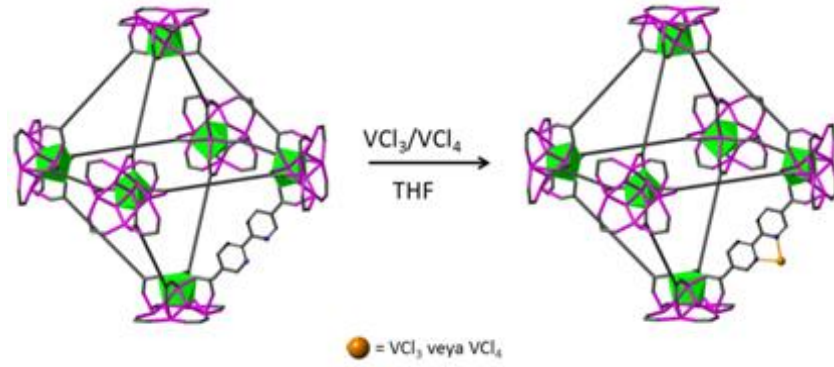
Son zamanlarda Lin ve arkadaşları UiO-67 kafes yapısını bir su yükseltgeme katalizörü olan $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})\text{OH}_2]^{2+}$ kompleksiyle katkılayarak florlanmış kalay oksit (FTO) üzerinde bir film olarak hazırlamışlar ve suyun elektrokimyasal oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Lin vd., 2017). Çalışmada rapor edilen $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})\text{OH}_2]^{2+}$, $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}$ ve Ru-UiO-67 kafes yapısı Şekil 15'te gösterilmiştir.



Şekil 15. (a)[Ru(tpy)(dcbpy)OH₂]²⁺ molekülü; (b) Zr₆O₄(OH)₄(COO)₁₂ yapısı; (c) Ru-UiO-67 kafes yapısı

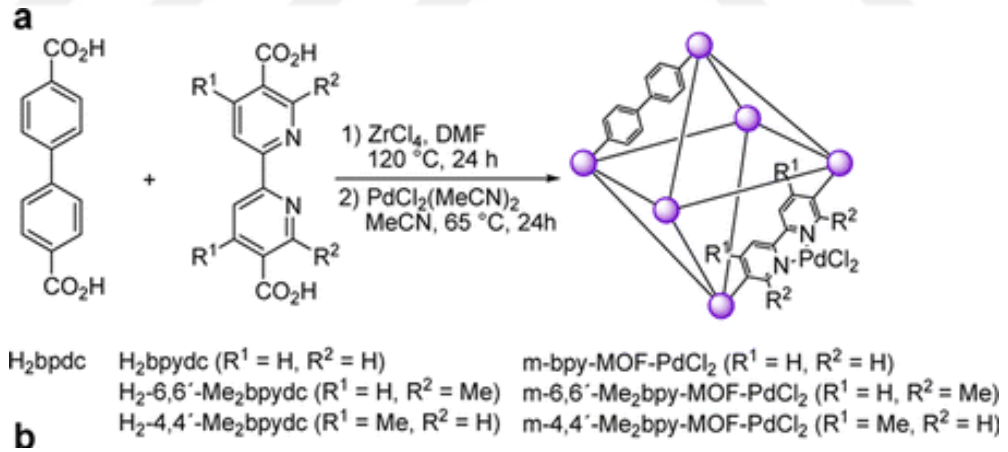
Tez çalışmamızda kullandığımız dmbpyH₂ molekülü 2009 yılında Constable ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır (Constable vd, 2009). Bu ligantla yapılan çalışmalar yeni yeni başlamaktadır. Constable çalışmasında dmbpyH₂ ve Cu(I) iyonlarının reaksiyonu sonucu hazırlanan kompleksi boya temelli güneş pillerinin hazırlanmasında kullanmıştır.

bpH₂ ile bpyH₂ veya dmbpyH₂ kullanılarak karışık ligantlı UiO-67 tipi iki yeni zirkonyum metal-organik kafes yapı grubumuz tarafından hazırlanmış ve Lewis bazik özellikli piridin azot atomları üzerinden vanadyum(III) klorür veya vanadyum(IV) klorür içeren kafes yapılara dönüştürülmüştür. Hazırlanan metal-organik kafes yapılar karbondioksit ile epiklorhidrin (ECH) arasındaki katılma reaksiyonunu 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) yardımcı katalizörlüğünde herhangi bir çözücüye ihtiyaç olmadan katalizleyebilmektedir. Kat.:DMAP:ECH oranları 1:20:1000 olduğu durumda reaksiyon verimi %97,5 ve seçicilik %98 olarak bulunmuştur. Hazırlanan Zr-MOF kafes yapının metallendirme reaksiyonu Şekil 16'da gösterilmiştir (Usta, 2016; Demir vd., 2017).

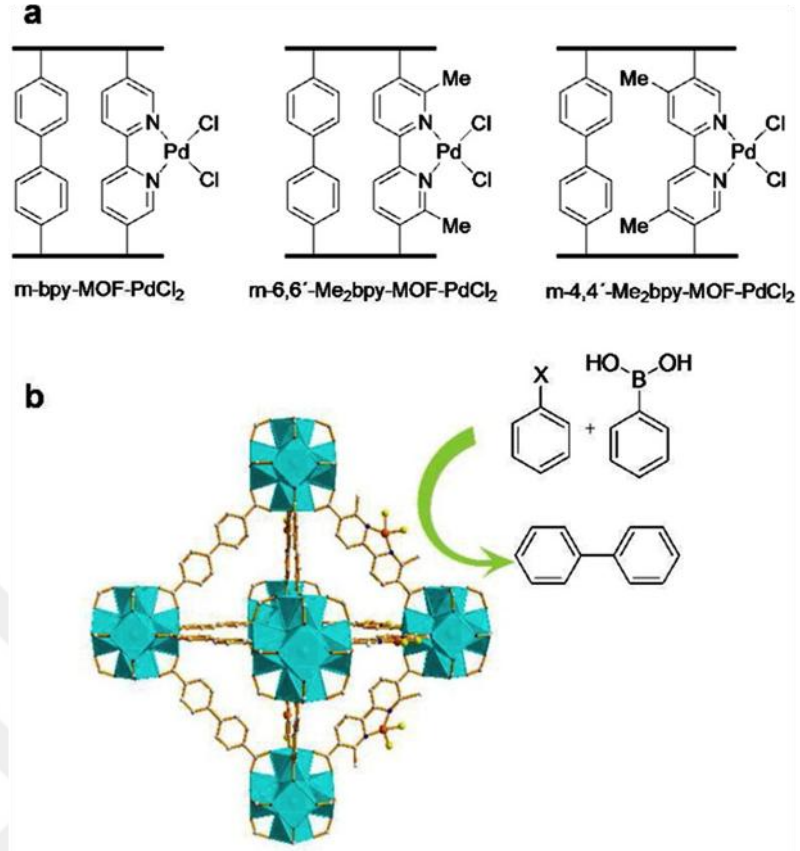


Şekil 16. UiO-67 tipi Zr-MOF sentez sonrası metallendirme reaksiyonu

dmbpyH₂ ligandı kullanılarak rapor edilen son çalışma ise Li ve arkadaşlarına aittir (Li vd., 2016). Tez çalışmamızla aynı döneme denk gelen bu yayında Li ve arkadaşları dmbpyH₂, bpyH₂ ve 4,4'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5-dikarboksilik asit ile hazırladıkları karışık ligantlı UiO-67 kafes yapıları bipiridin azotları üzerinden PdCl₂ ile sentez sonrası metallendirmişlerdir. Bu çalışmada üç farklı metal-organik kafes yapı hazırlanmış ve Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır. Hazırlanan kafes yapılar şekil 17 ve 18'de verilmiştir.



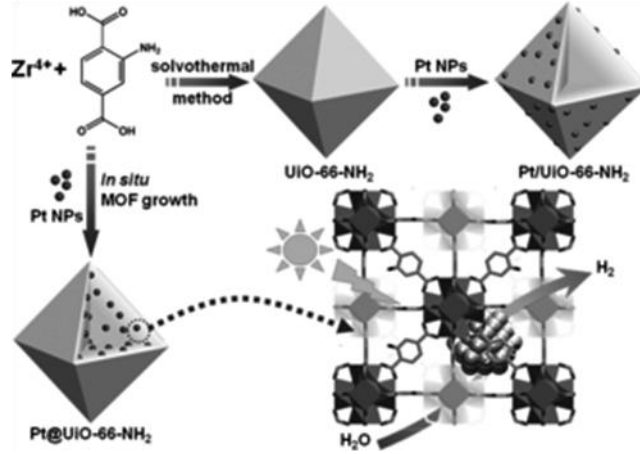
Şekil 17. Karışık ligantlı UiO-67 hazırlanma reaksiyonları



Şekil 18. (a) PdCl₂ ile hazırlanan kafes yapılar; (b) Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonunda kullanılan kafes yapı

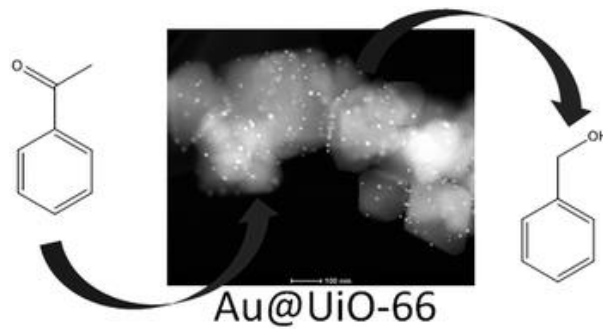
Tez çalışmamızda kafes yapıya eklediğimiz altın ve platin metali pek çok farklı reaksiyonu katalizleyebilmektedir. Örneğin UiO-66 kafes yapı, gözeneklerine Pt nanopatiküllerin depolanmasıyla hazırlanan Pt@UiO-66 kafes yapı, Rodamin B boyasıyla duyarlılaştırılmış olsun veya olmasın görünür ışık altında trietanolamin elektron vericisi varlığında hidrojen üretebilmektedir (He vd., 2014).

Bir diğer çalışmada da iki ayrı UiO-66-NH₂ metal-organik kafes yapı sentezlenmiştir. Pt nanopatikülleri kafes yapılardan birinin gözeneklerinde diğerinin ise yüzeyinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Gözeneklerinde platin bulunan kafes yapının fotokatalitik etkinliğinin daha fazla olduğu saptanmıştır (Xiao vd., 2016) (Şekil 19).



Şekil 19. Yüzeyinde ve gözeneklerinde Pt bulunan UiO-66-NH₂ kafes yapı

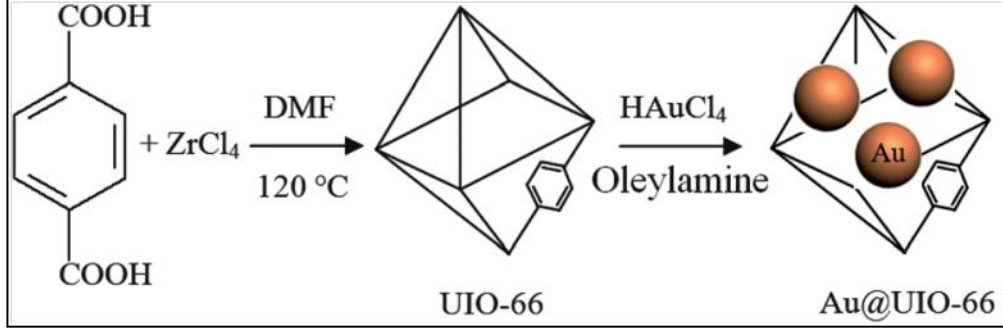
Leus ve arkadaşları UiO-66 içerisinde altın nanopartiküller depolayarak hazırladıkları katalizörü, yükseltgeyici olarak oksijenin kullanıldığı bir reaksiyonla, benzil alkol ve benzil aminin oksidasyonunda kullanmışlardır. Altın nanopartikül öncülü olarak H₂AuCl₄ kullanılmış ve değişik indirgeyici reaktiflerle (NaBH₄, trietilamin ve hidrojen) nanopartiküller hazırlanmıştır. Hazırlanan altın nanopartiküllerin kafes yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve boyutlarının birbirine yakın olduğu elektron mikroskobu görüntüleri ile doğrulanmıştır. Au@UiO-66 kafes yapı bu reaksiyonları yüksek verim ve seçicilikle katalizleyebilmektedir. Reaksiyon sonucunda çözeltiye geçen altın miktarı çok çok azdır ve kafes yapı özelliğini korumaktadır (Leus vd., 2015) (Şekil 20).



Şekil 20. Au@UiO-66 kafes yapısının oksidasyonda kullanılması

Benzer şekilde Wu ve arkadaşları da altın nanopartikül içeren Au@UiO-66 kafes yapıyı hazırlayarak karbonmonoksitin gaz faz oksidasyonu için kullanmışlardır. H₂AuCl₄ oleilamin yardımıyla indirgenmiştir. Gözlenen yüksek aktivite altın nanopartiküllerin

çapının küçük olmasına (1-3 nm) ve kafes yapı gözeneklerinde homojen olarak dağılmasına bağlanmıştır (Wu vd.,2013) (Şekil21).



Şekil 21. Au@UiO-66 hazırlanma reaksiyonları

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Metal organik kafes yapıların XRD analizleri Rigaku marka SmartLab model cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarında yaptırıldı.
- Metal-organik kafes yapıların elementel (C, H ve N) analiz ölçümleri Leco Truspec marka cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarında, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) (Zr, Au ve Pt) analizleri Perkin Elmer marka DRC II model cihazla ve XPS analizleri PHI 5000 VersaProbe marka cihazla ODTÜ merkez laboratuvarında yaptırıldı.
- Ligant ve bileşiklerin FTIR spektrumları ATR ile Perkin Elmer Spectrum 100 markalı cihazla elde edildi.
- Metal-organik kafes yapıların SEM analizleri JEOL marka JSM-6610 model cihazla ve EDS analizleri OXFORD INSTRUMENTS INCA X-ACT marka 51-ADD0013 model cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarına yaptırıldı.
- Metal-organik kafeslerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Quantachrome marka Autosorp 1 ve Nova 4200e model otomatik yüzey analizörü kullanılarak alındı.
- SII marka TG/DTA termik analizörlü A6 6300 model termik analiz cihazı kullanılarak termik analiz verileri elde edildi. Termik analiz eğrilerinin kaydedilme şartları aşağıda verilmiştir.

Isıtma hızı	: 10 °C/dak.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Dinamik hava atmosferi
Gaz akış hızı	: 80 mL/dak
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık aralığı	: 20-1000 °C

2.2. Deneysel Teknikler

2.2.1. X- Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal faz için bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım yöntemi, numuneyi tahrip etmeden ve çok az miktardaki numune ile analiz yapılmasını sağlamaktadır. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir. XRD cihazları toz, katı ve ince film şeklindeki örneklerde fazlar, fazların miktarı, kristal boyutu, kafes parametreleri, yapıdaki değişimler, kristal yönlenmesi ve atom pozisyonları hakkında bilgi verir.

2.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM ile seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristallografik yapıları hakkında bilgi elde edilmektedir. Cihazda bulunan ikincil elektron görüntü (SEI) ve geri yansıyan elektron görüntü (BSE) dedektörleri ile yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmektedir. SEM cihazına bağlı EDS sistemi ile belirlenmiş bir nokta, çizgi ve alan taraması ve seçilmiş alan X-ışını haritalanması yapılmakta ve bu bölgelerde kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilmektedir. Yalıtkan numunelerin analizi için numune yüksek vakum altında altın veya karbon ile kaplanır. Ayrıca biyolojik örneklerde fizyolojik veya patolojik olarak, ya da deneysel yöntemlerle ortaya çıkan morfolojik değişiklikler takip edilebilir.

2.2.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numunelerin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Genelde SEM veya TEM gibi görüntüleme cihazlarıyla beraber kullanılmaktadır. Bu yöntemle berilyumdan ağır elementler tayin edilebilir. Numuneye genellikle 5-20 keV enerji değerinde bir elektron

demeti gönderilir. Elektron demeti numuneye çarptığında numunedeki elementlere bağlı olarak karakteristik X-ışınları spektrumları elde edilmektedir.

2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

BET cihazı özellikle mikro ve mezo boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde (katalizörler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit ilaç hammaddeleri, metalurjik tozlar, aşındırıcılar ve polimerler) fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yöntem, numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanmaktadır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir izoterminin çok tabaka adsorpsiyonu için uyarlanmış halidir. BET izotermi, adsorbent yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve Tip-II biçimindedir.

BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır ve burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda bir diz (B noktası), tek tabaka kapasitesine eşit olur (Gregg ve Sing, 1982; Ruthven, 1984). BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,30$ aralığında) güvenilirdir ve katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en çok kullanılan metottur (Brunauer vd., 1938).

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla şöyle verilmiştir:

- I. Adsorbent yüzeyi homojen olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar ve yüzeyde serbestçe hareket edemezler.

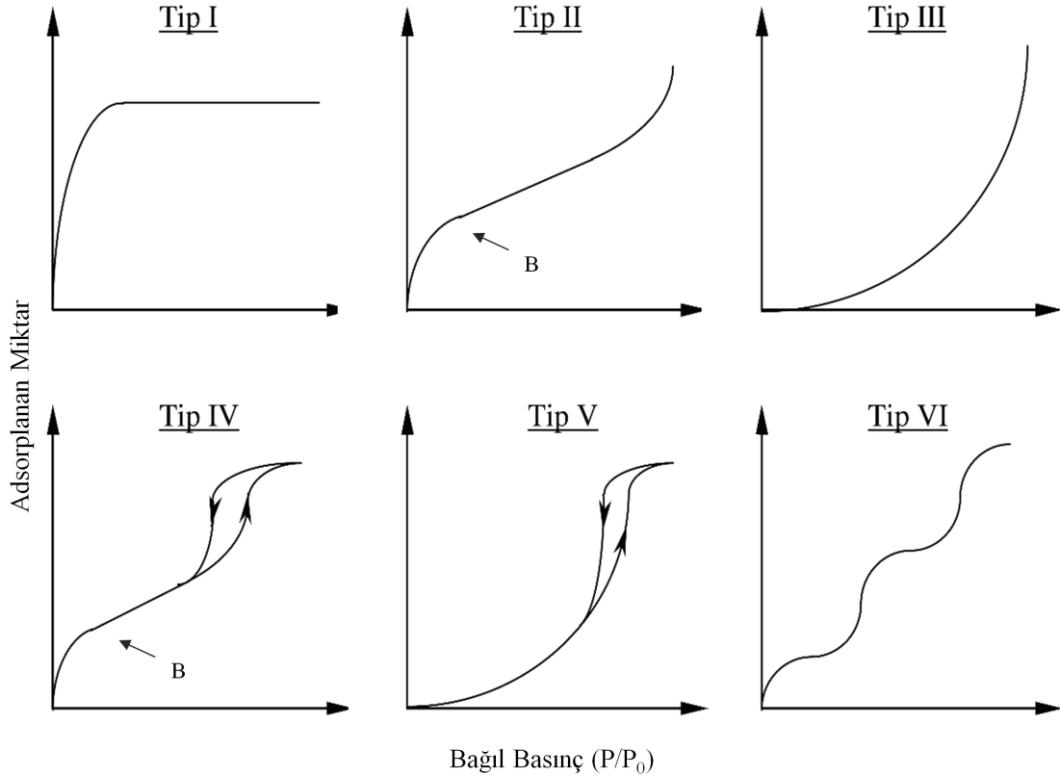
- II. Tabakalarda adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
 - III. Tabakalardaki moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
 - IV. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin enerjileri birbiriyle aynı olup birinci tabakadan farklıdır (Noll vd., 1992).
- Gazlar için BET izoterm eşitliği;

$$1/W [(P_0/P) - 1] = [1/W_m C] + [(C - 1)/(W_m C)] (P/P_0) \quad (1)$$

şeklinde. Burada P_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı; W_m , tek tabaka kapasitesi; C , adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir (Brunauer vd., 1938).

IUPAC adsorpsiyon izotermelerini 6 sınıfa ayırmıştır (Şekil 22). Tip-I izotermi genellikle mikro gözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür ve bu izoterm Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Bu izotermle kimyasal sorpsiyonun olduğu durumlarda karşılaşılır. Düşük basınçta dar gözenek genişliği ile yüksek adsorpsiyon potansiyeli olduğu için daha çok gaz adsorplanır. Daha sonra adsorplama yavaşlar. Basınç arttıkça bütün yüzeyler gaz tarafından doldurulur. Mikro gözenekli malzemelerde çoğunlukla bu tip izoterm elde edilir. Tip-II adsorpsiyonu genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon çeşididir. Tek tabaka ve çok tabaka oluşumu bu izoterm tipinde gözlemlenmektedir. Tek tabaka tamamlanmadan, diğer tabakalar yoğunlaşma şeklinde oluşmaya başlar (Gregg ve Sing 1982, Ruthven 1984). Bu tip katılarda B noktası, tek tabaka kapasitesine karşılık gelir. Tip-III' de adsorbat-adsorbent etkileşiminin çok zayıf olduğu için herhangi bir B noktası gözlenmez. Bu tip izotermle çok sık karşılaşılmaz. Polietilende azot adsorpsiyonu bu şekilde eğri verir. Tip-IV izotermine mezo gözenekli malzemelerde rastlanmaktadır ve giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon-desorpsiyon da karakteristik olarak farklılıklar vardır. Bu farkın sebebi kapilerik kondenzasyondur. Tip-V izotermle mezo gözenek yoğunlaşması ve histerizlenme görülür. 3 ve 4. Tip izotermle bileşkesi gibidir. İlk önce adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşim azdır. Basınç arttıkça gaz sıvılaşmaya

başlar ve mikro gözenekler dolmaya başlamaktadır. Tip-VI izotermi ise gözeneksiz düzgün yüzey içeren adsorbanlarda görülmektedir.



Şekil 22. Adsorpsiyon izotermi sınıflandırılması

2.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi veya kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metod, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlamaktadır.

Sonuçta elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi edinilir. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır.

2.2.6. FTIR Spektroskopisi

FTIR spektroskopi cihazı tüm fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin FTIR spektrumu birbirinden farklıdır. FTIR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer almaktadır. Bu bölge $450-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır. FTIR spektrumu maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlamaktadır.

2.2.7. Termik Analiz

Termik analiz, kontrollü sıcaklık programı uygulanarak maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup yöntemin adıdır. Bu sıcaklık programı ısıtma, soğutma, sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikte kullanılması şeklinde yapılabilir. Termik analiz ölçümleri azot, hava, oksijen gibi farklı atmosferler altında gerçekleştirilebilir.

Yaygın olarak kullanılan teknikler;

- ✓ TG (Termogravimetri),
- ✓ DTA (Diferansiyel Termal Analiz)
- ✓ DTG (Diferansiyel Termogravimetri)'dir.

Termogravimetrik analizde örnek sıcaklığı $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak kaydedilir. Kütle nin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

2.3. Çalışmanın Amacı

Tüm malzemelerde olduğu gibi son yılların gözde malzemelerinden olan metal-organik kafes yapıların pratik olarak kullanımını sınırlayan en önemli faktör de kimyasal ve ısıl kararlılıklarıdır. Pek çok amaç için kullanışlı olan serbest Lewis bazik siteler içeren bpyH_2 'nin zirkonyum ile verdiği UiO-67(bpy) kafes yapı protik ortamlarda zamanla gözenekliliğini kaybetmektedir (Decoste vd., 2013). Tez

çalışmamızda Lewis bazik siteler içeren kafes yapıların hidrolitik kararlılığını artırmak ve serbest Lewis bazik sitelerin kullanılabilirliğinden faydalanmak üzere piridin azotları çevresinde metil grupları içeren bir dikarboksilik asit, dmpyH₂, sentezlenmek ve zirkonyum ile UiO-67 tipi kafes yapılar hazırlanmak amaçlanmıştır.

2.4. Kimyasallar

- ❖ Etil-2-metilnikotinat
- ❖ Pd/C
- ❖ 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit
- ❖ AuCl₃·H₂O
- ❖ H₂PtCl₆·6H₂O
- ❖ Zirkonyum(IV) klorür
- ❖ Dimetilformamit (DMF)
- ❖ Asetonitril
- ❖ Aseton

2.5. Deneyleler

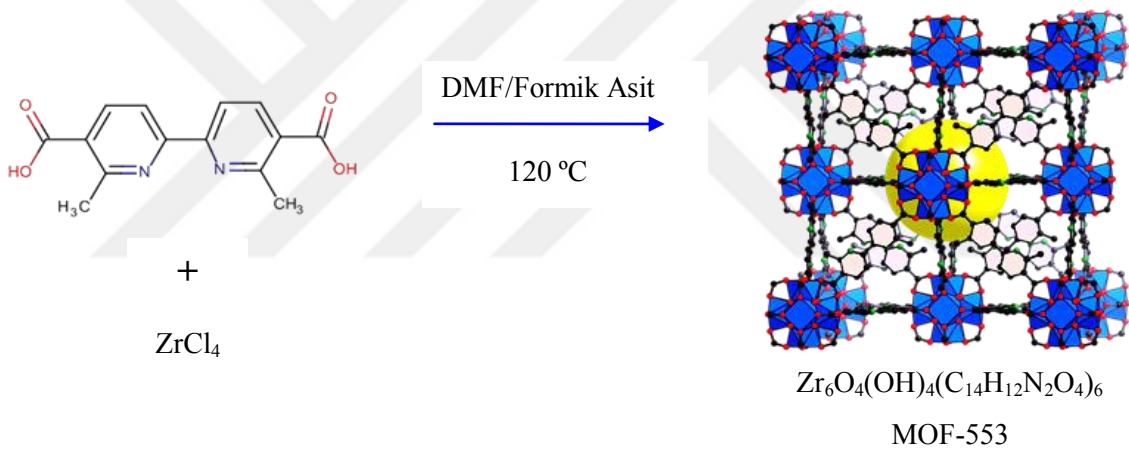
2.5.1. 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit Ligantının Sentezi

(4,00 g, 23,00 mmol) Etil-2-metilnikotinat üzerine (0,1 g) %5'lik Pd/C eklenerek 180 °C' de, geri soğutucu altında, azot atmosferinde 6 gün boyunca karıştırıldı. Oluşan renksiz kristaller asetonda çözülerek Pd/C'dan ayrıldı. Süzütünün çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve dietil 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilat elde edildi. Sentezlenen esterden (0,09 g, 0,27 mmol) alınarak hidrolizi için aseton-etanol-su (1,5:1:1 v/v, 35 mL) çözücü içerisinde NaOH (0,05 g) ile 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Etanol ve aseton ortamdan uzaklaştırılarak HCl çözeltisi ile ortamın pH değeri 3'e getirildi ve karboksilik asit çöktürüldü. Çöken karboksilik asit ince tabakada yürütülerek saflaştırıldı (%25 verim).

dmpyH₂ molekülünün sentez reaksiyonu, IR Spektrumu ve NMR Spektrumu Ek' de verilmiştir.

2.5.2. MOF-553 Kafes Yapının Sentezi

ZrCl₄ (37,5 mg, 0,160 mmol) ve dmbpyH₂ (43,5 mg, 0,159 mmol) 5'er mL DMF (N,N-dimetilformamid) içinde ultrasonik banyoda karıştırılarak çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra ligant çözeltisi metal çözeltisinin üzerine eklendi ve ultrasonik banyoda karıştırıldı. Karışımın üzerine 2 mL formik asit ilave edildi ve 20 mL'lik cam şişeye alınarak 120 °C etüvde 24 saat bekletildi. Oluşan ürün vakum altında teflon filtre kullanılarak süzüldü. 10 mL DMF çözeltisiyle birer gün arayla toplamda 3 gün yıkama işlemi ardından aynı periyotlarda 10 mL asetonitril içinde çözücü değiştirme işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan kafes yapı 120 °C' de 24 saat vakum altında tutularak gözenekleri boşaltıldı ve gaz adsorpsiyon izotermi alındı (Şekil 23).



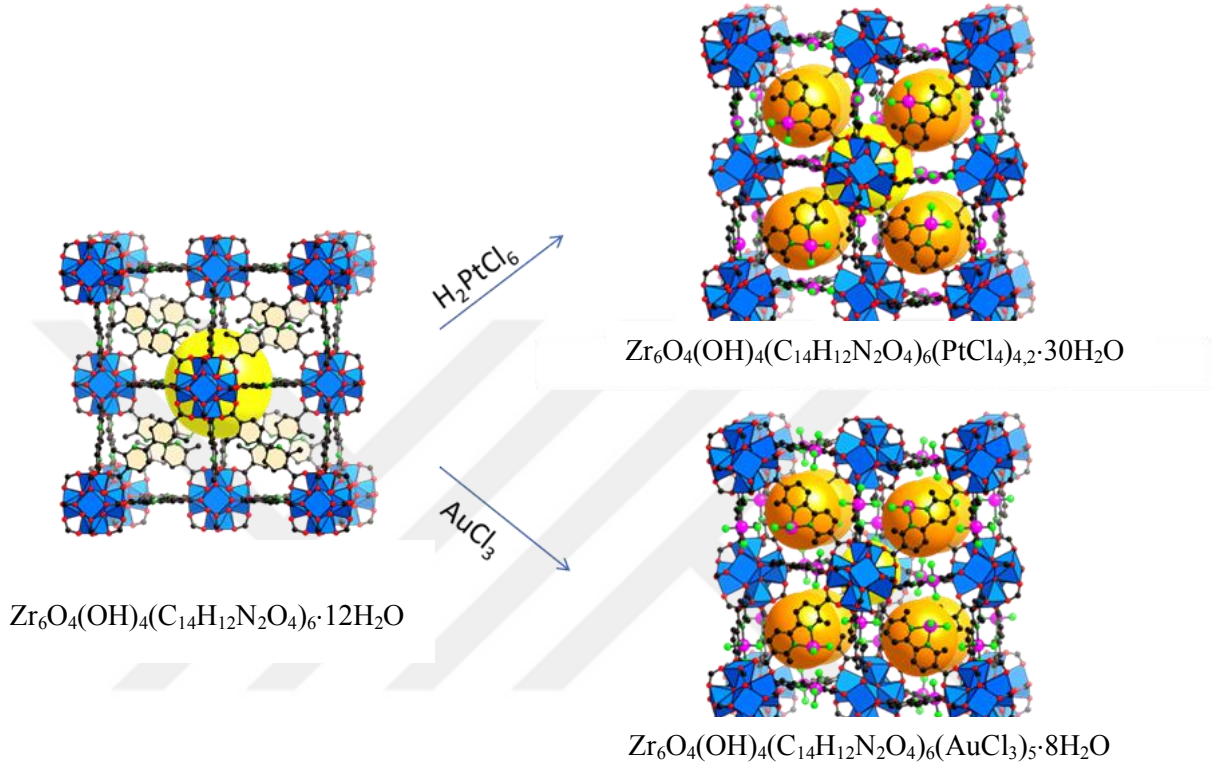
Şekil 23. MOF-553 kafes yapının sentez reaksiyonu

2.5.3. MOF-553 Kafes Yapının Altın ve Platin ile Sentez Sonrası Metallendirilmesi

5 mL aseton içindeki AuCl₃·H₂O (231 mg, 0,679 mmol) çözeltisi Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆ (130 mg, 0,056 mmol) üzerine eklendi. 45 °C' de etüvde 24 saat bekletildi ve 10 mL aseton ile birer gün arayla toplamda 3 gün çözücü değiştirme işlemi yapıldı. Hazırlanan Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆(AuCl₃)₅·8H₂O (MOF-553-Au) kafes yapı 120 °C' de 24 saat degaz işlemi uygulandı ve gaz adsorpsiyon ölçümleri yapıldı.

10 mL aseton içindeki H₂PtCl₆·6H₂O (119 mg, 0,229 mmol) çözeltisi Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆ (88 mg, 0,038 mmol) üzerine eklendi. 45 °C' de etüvde 24

saat bekletildi ve 10 ml aseton ile birer gün arayla toplamda 3 gün çözücü değiştirme işlemleri yapıldı. Hazırlanan $Zr_6O_4(OH)_4(C_{14}H_{12}N_2O_4)_6(PtCl_4)_{4,2} \cdot 30H_2O$ (MOF-553-Pt) kafes yapısı $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat 24 saat degaz işlemi uygulandı ve gaz adsorpsiyon ölçümleri yapıldı (Şekil 24).



Şekil 24. MOF-553 kafes yapının Au ve Pt ile metalenme reaksiyonu

3. BULGULAR

Tez çalışmamız kapsamında 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit molekülü sentezlenerek zirkonyum metali ile MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt olarak adlandırdığımız üç yeni zirkonyum metal-organik kafes yapı hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşikler elementel analiz, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), termik analiz, FTIR spektroskopisi, X-ışınları toz kırınımı (PXRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alınmış ve karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Kafes yapıların BET yüzey alanları, düşük sıcaklık azot gazı adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanmış ve hazırlanan kafes yapıların H₂, CO₂, CH₄ gazlarını adsorplama kapasiteleri incelenmiştir.

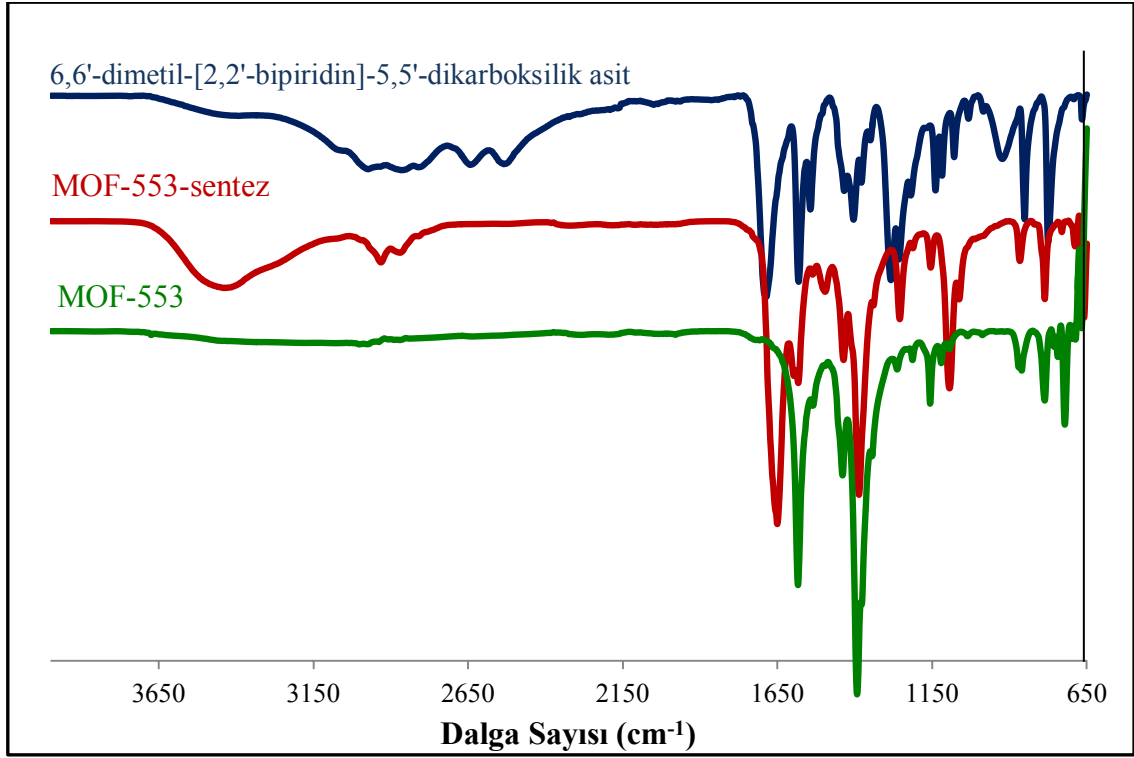
Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz (C, H, N) ve ICP-MS (Zr, Au, Pt) sonuçları Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların elementel analiz sonuçları

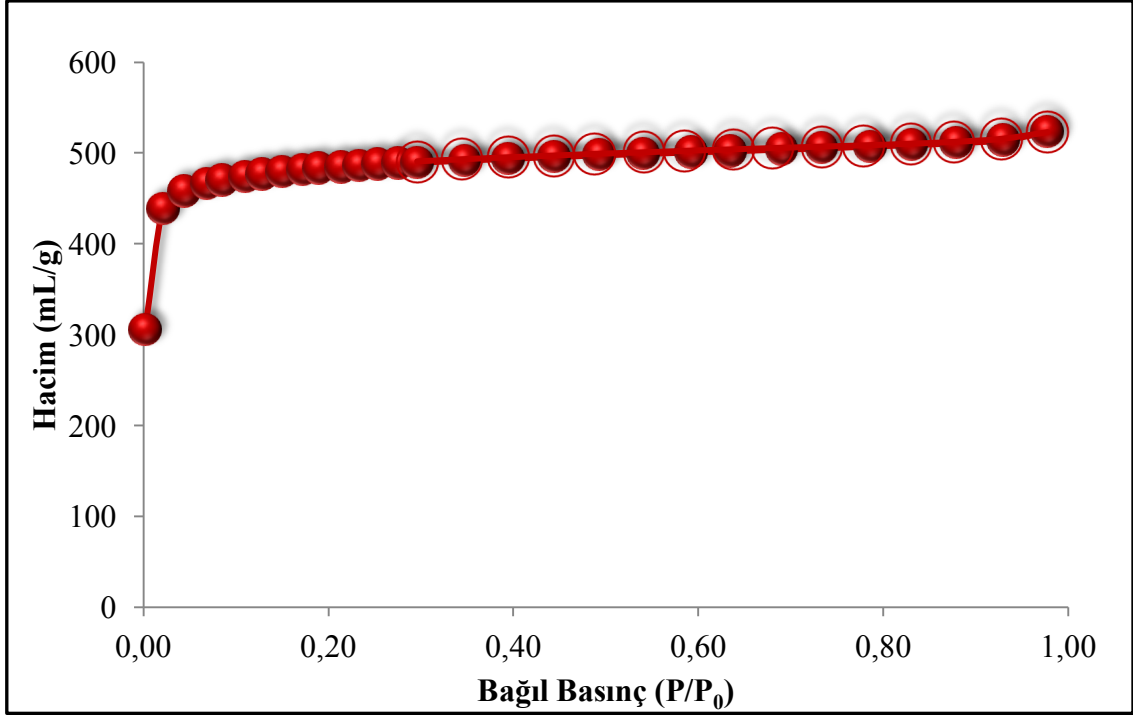
Numune adı Kapalı formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	İçerik (%)					
		C	H	N	Zr	Au	Pt
Zr-MOF-553							
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆ · 12H ₂ O	2529,1	38,33 (39,89)	3,34 (3,99)	6,40 (6,65)	24,4 (21,64)	-	-
Zr-MOF-553-Au							
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆ (AuCl ₃) ₅ ·8H ₂ O	3973,65	25,49 (25,39)	2,22 (2,33)	4,26 (4,23)	14,3 (13,77)	26,0 (24,78)	-
Zr-MOF-553-Pt							
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₆ (PtCl ₄) _{4,2} ·30H ₂ O	4268,30	22,34 (23,64)	3,04 (3,21)	3,74 (3,94)	13,2 (12,82)	-	19,0 (19,2)

*Parantez içindeki veriler teorik değerlerdir.

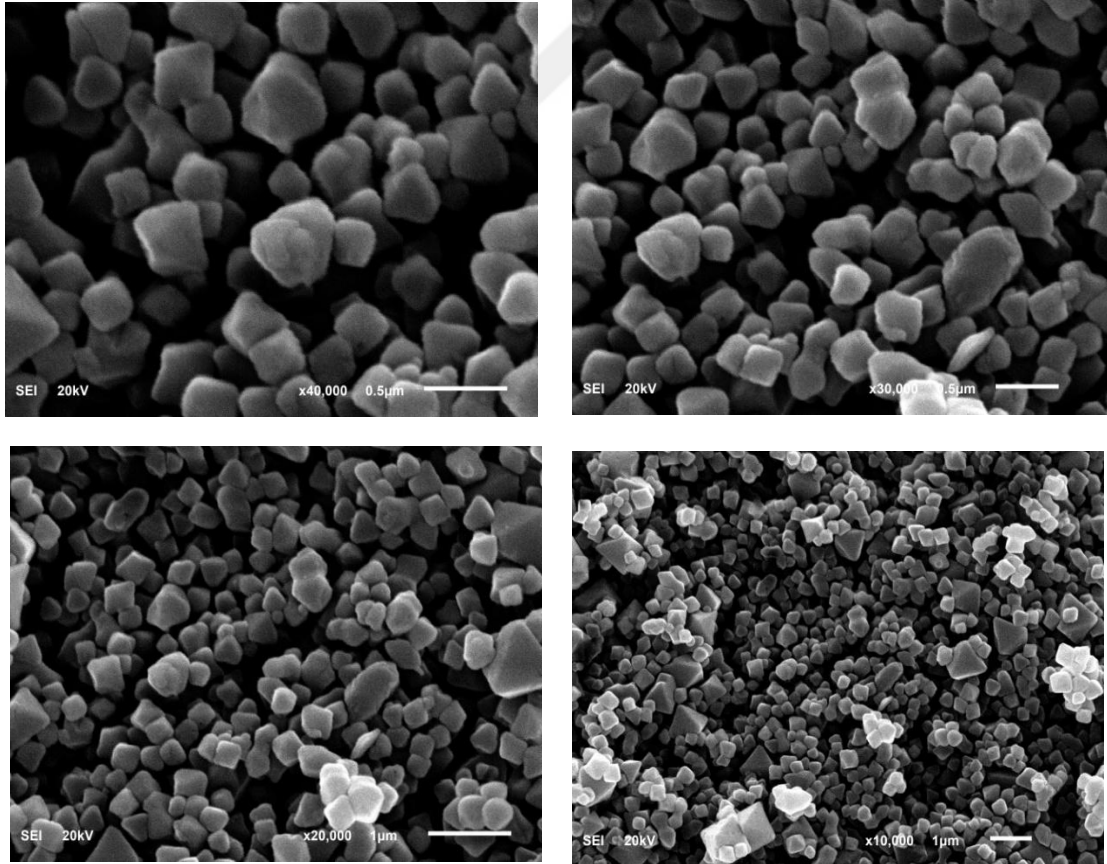
MOF-553 kafes yapının karakterizasyonu için elde edilen bulgulardan bir kısmı Şekil 25-27' de görülmektedir. Şekil 25' de 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit, MOF-553-sentez ve MOF-553' ün FTIR spektrumları, Şekil 26' da MOF-553'ün 77 K'de kaydedilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ve Şekil 27' de ise MOF-553' ün SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 25. MOF-553 kafes yapının FTIR spektrumları; 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit (lacivert), MOF-553-sentez (kırmızı), MOF-553 (yeşil)

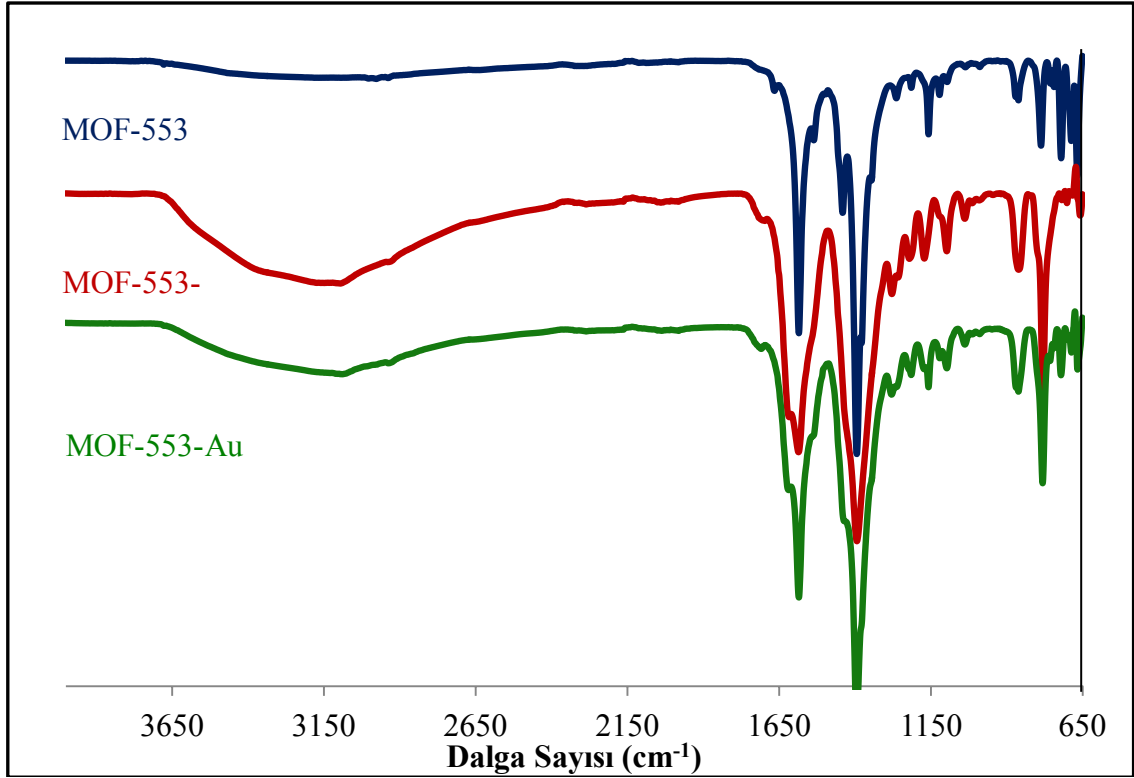


Şekil 26. MOF-553 kafes yapının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

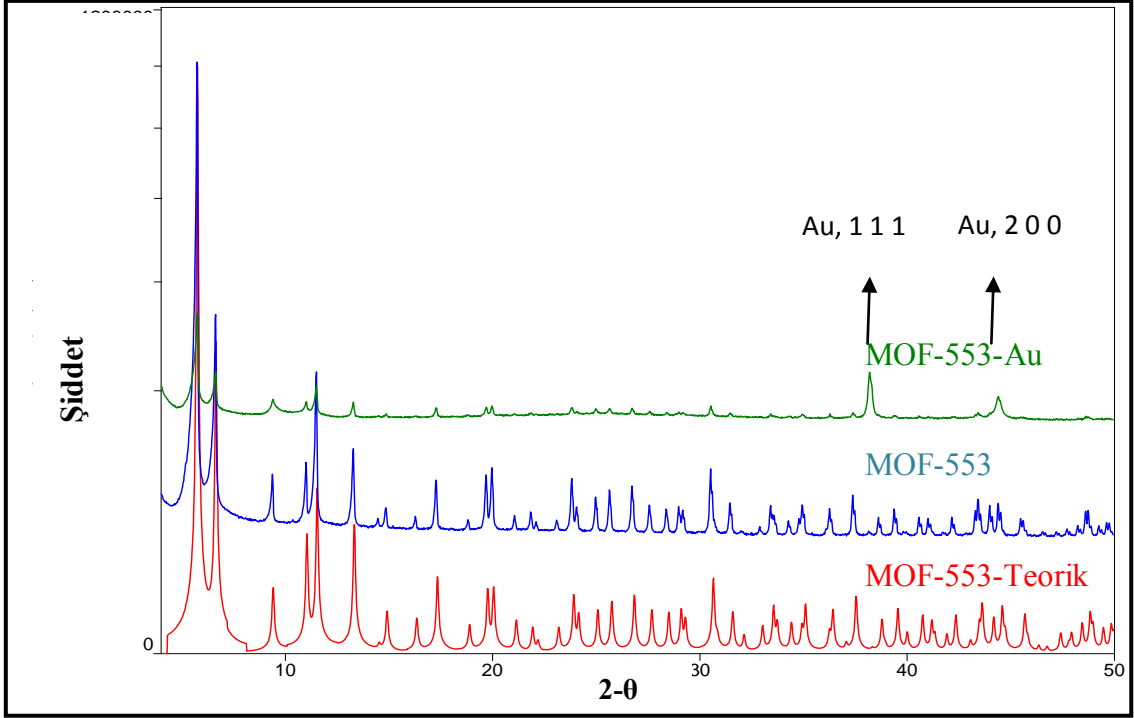


Şekil 27. MOF-553 kafes yapının SEM görüntüleri

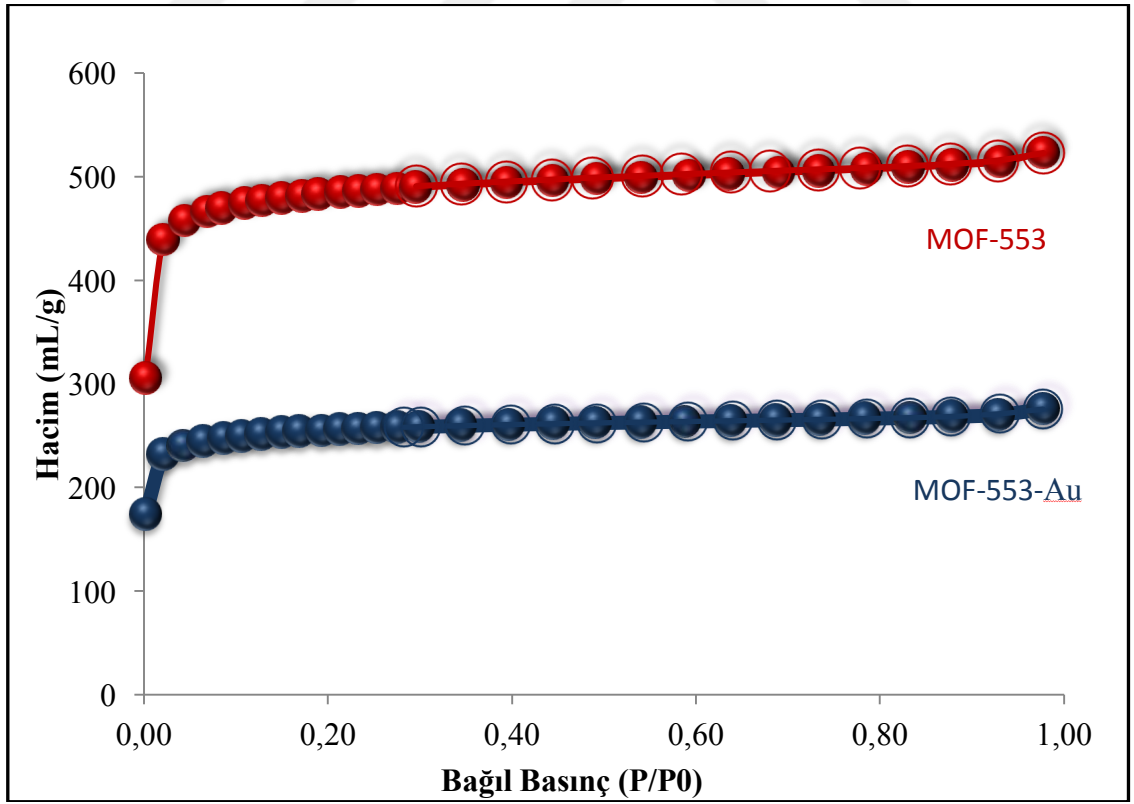
MOF-553-Au kafes yapı ile ilgili elde edilen bulgular Şekil 28-32' de görülmektedir. Şekil 28' de MOF-553, MOF-553-Au-sentez ve MOF-553-Au bileşiklerinin FTIR spektrumları, Şekil 29'da MOF-553-teorik, MOF-553 ve MOF-553-Au PXRD desenleri, Şekil 30' da MOF-553-Au' ın 77 K' de kaydedilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, Şekil 31' de MOF-553-Au SEM görüntüleri ve Şekil 32' de ise MOF-553' ün EDS görüntüleri verilmiştir.



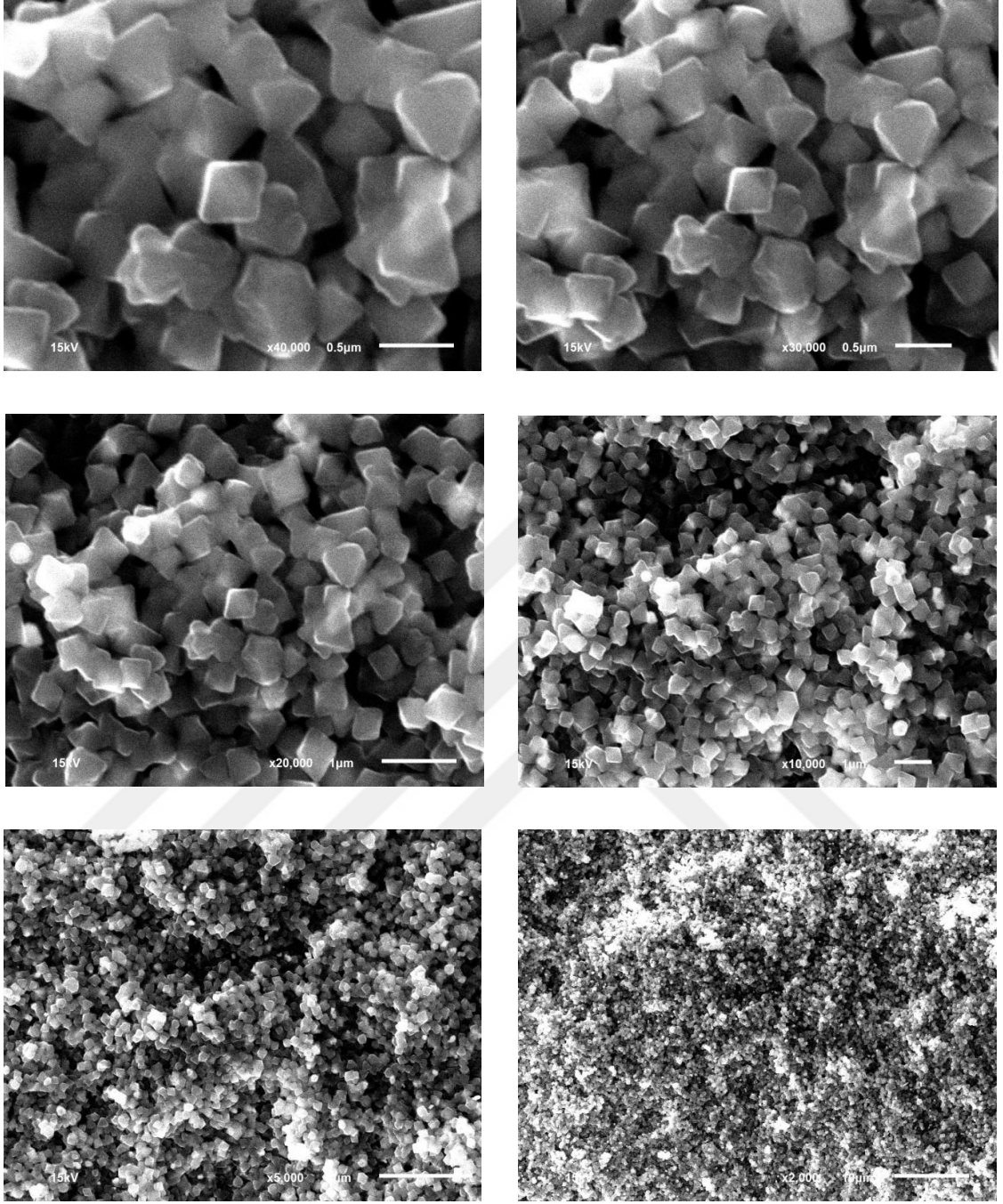
Şekil 28. MOF-553 kafes yapının FTIR spektrumları; MOF-553 (lacivert), MOF-553-Au-sentez (kırmızı), MOF-553-Au (yeşil)



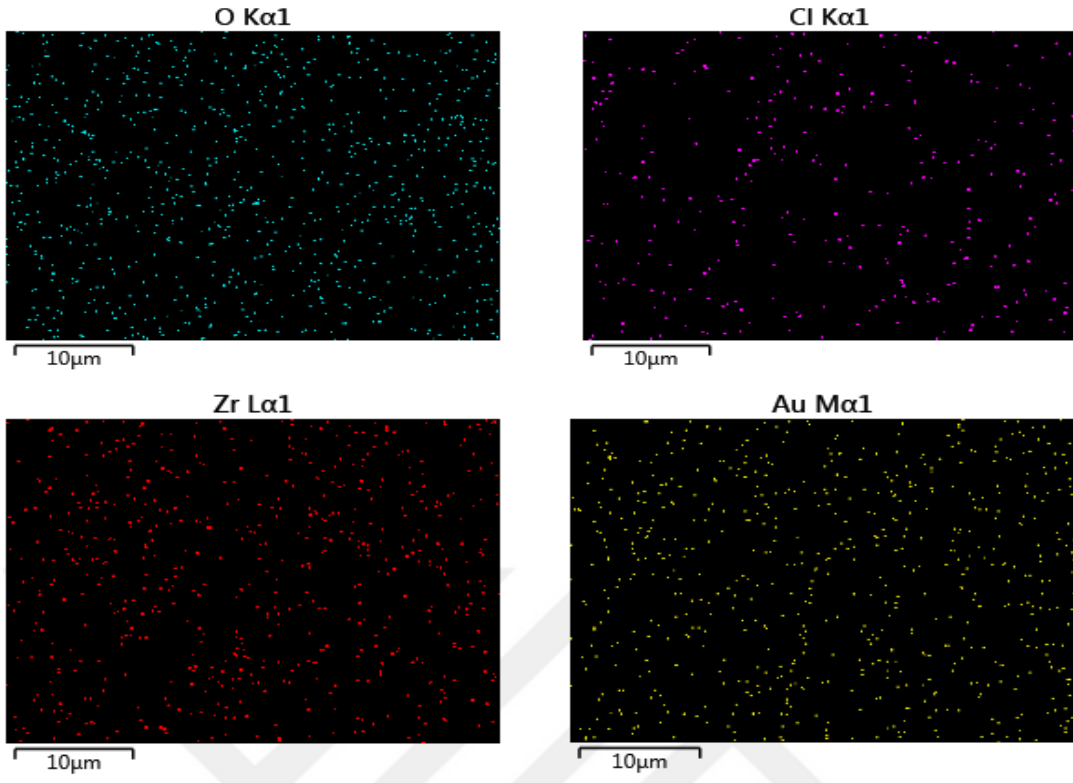
Şekil 29. MOF-553 kafes yapının XRD desenleri; MOF-55-teorik (kırmızı), MOF-553 (Mavi), MOF-553-Au (Yeşil)



Şekil 30. MOF-553 ve MOF-553-Au kafes yapılarının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

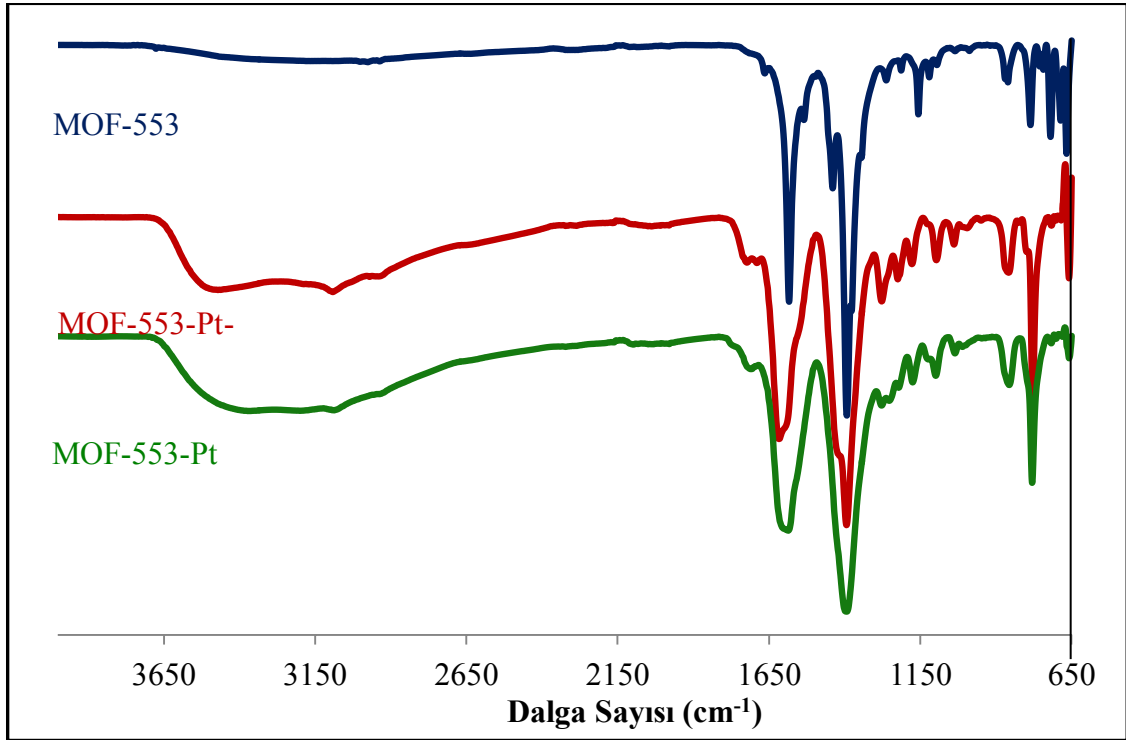


Şekil 31. MOF-553-Au kafes yapının SEM görüntüleri

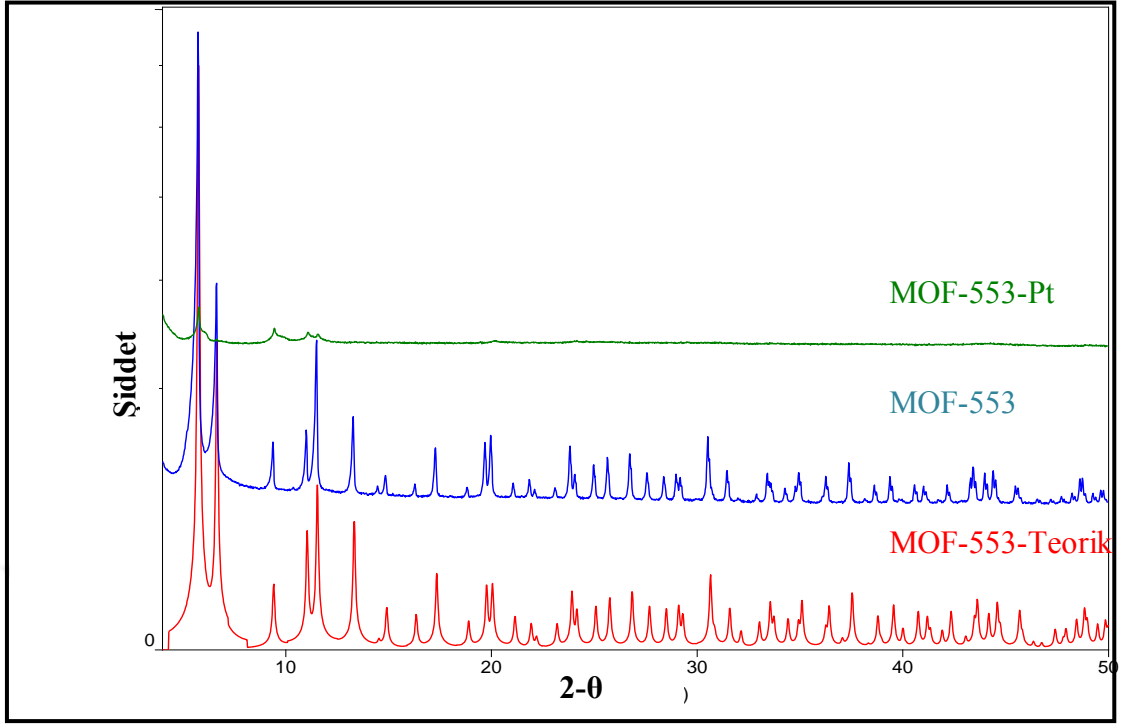


Şekil 32. MOF-553-Au kafes yapının element bazında EDS görüntüleri

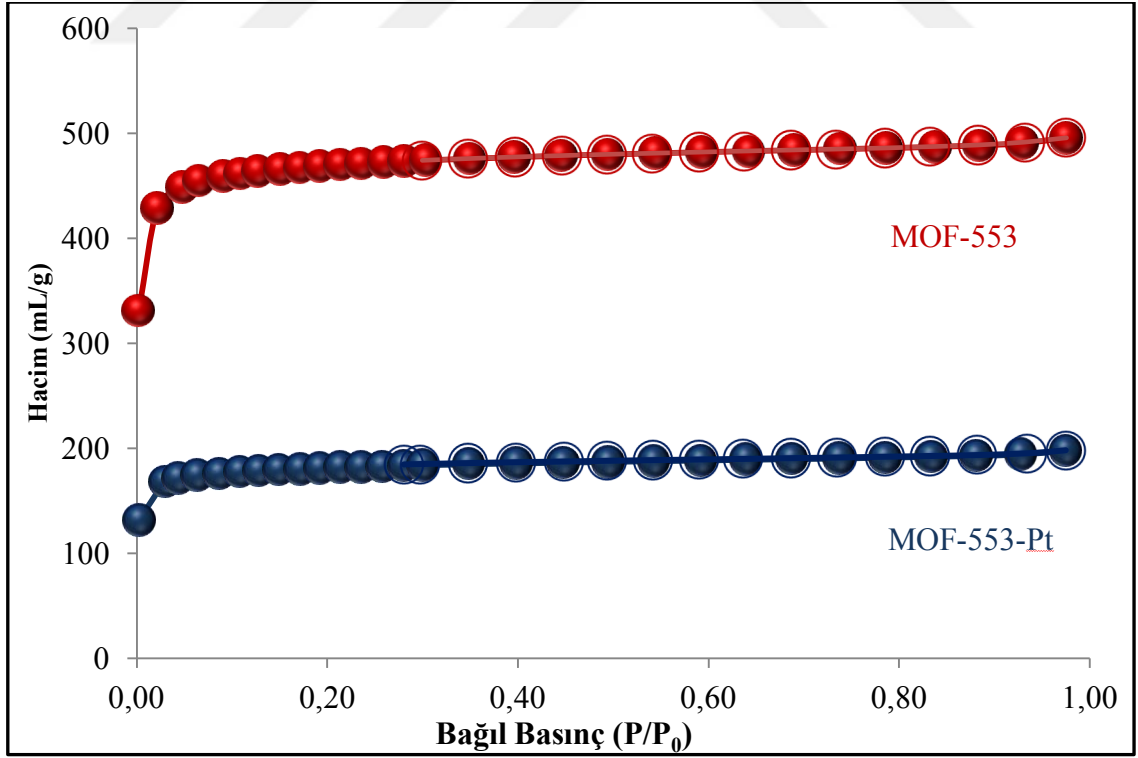
MOF-553-Pt kafes yapının karakterizasyonu sonucu elde edilen bulgular Şekil 33-37' de görülmektedir. Şekil 33' de MOF-553, MOF-553-Pt-sentez ve MOF-553-Pt bileşiklerinin FTIR spektrumları, Şekil 34' de MOF-553-teorik, MOF-553 ve MOF-553-Pt PXRD desenleri, Şekil 35' de MOF-553-Pt' nin 77 K'de kaydedilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri, Şekil 36' da MOF-553-Pt SEM görüntüleri ve Şekil 37' de ise MOF-553' ün EDS görüntüleri verilmiştir.



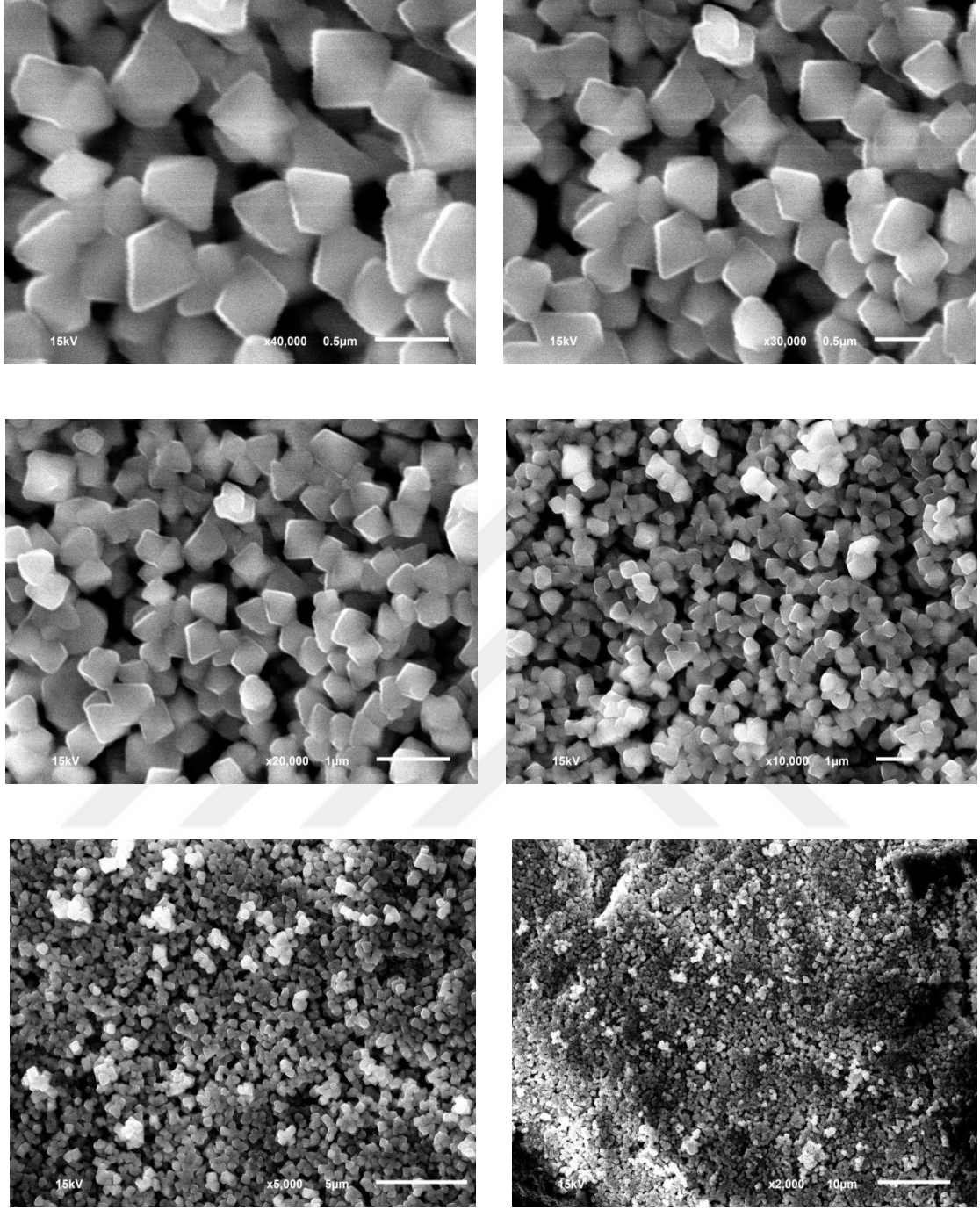
Şekil 33. MOF-553 kafes yapının FTIR spektrumları; MOF-553 (lacivert), MOF-553-Pt-sentez (kırmızı), MOF-553-Pt (yeşil)



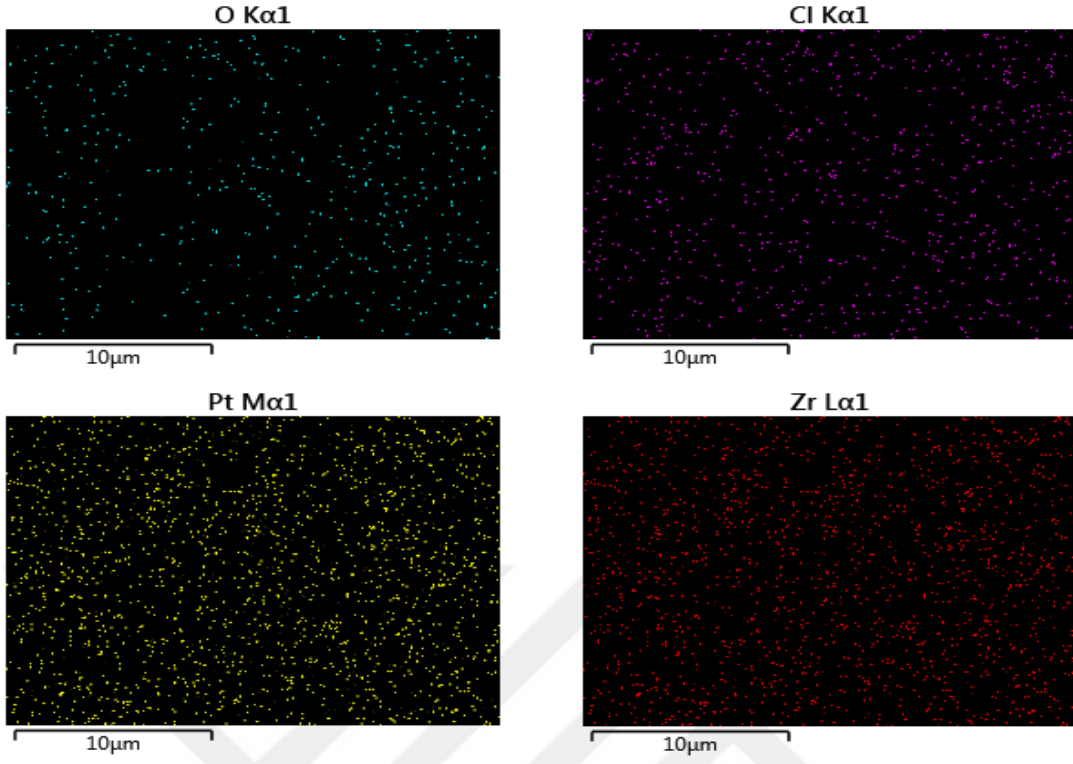
Şekil 34. MOF-553 kafes yapının XRD desenleri; MOF-553 teorik (kırmızı), MOF-553 (Mavi), MOF-553-Pt (Yeşil)



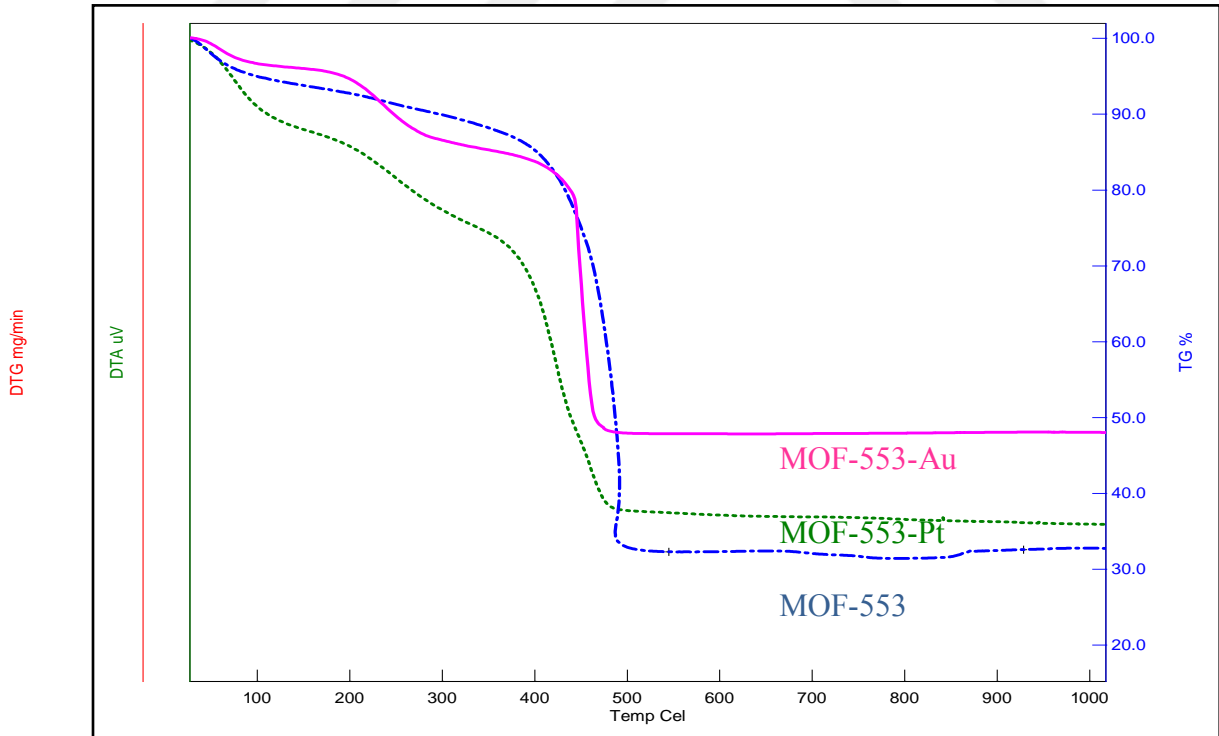
Şekil 35. MOF-553 ve MOF-553-Pt kafes yapı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



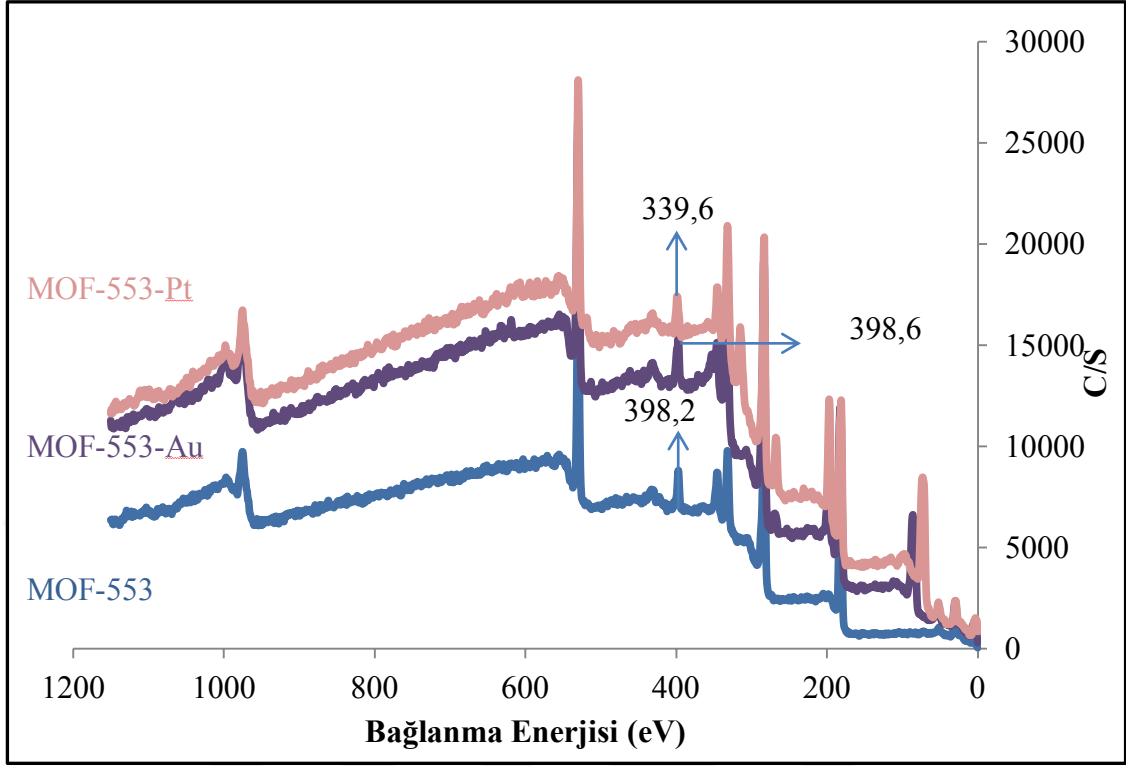
Şekil 36. MOF-553-Pt kafes yapının SEM görüntüleri



Şekil 37. MOF-553-Pt kafes yapının element bazında EDS görüntüleri



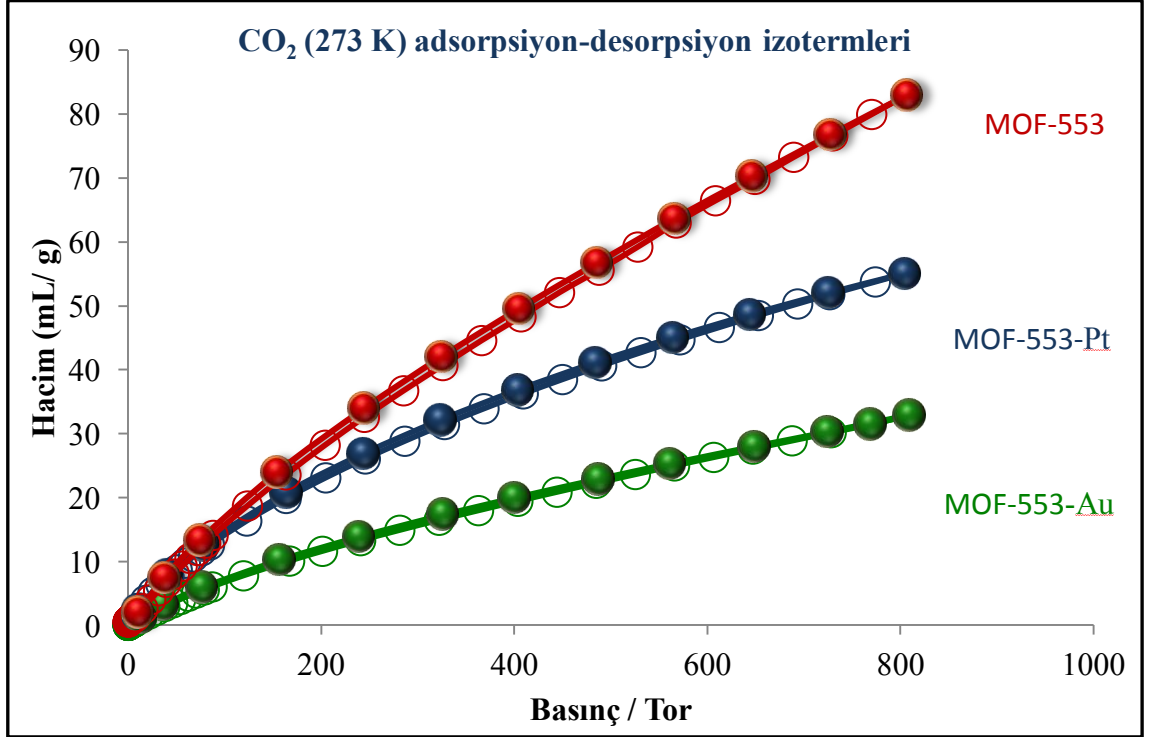
Şekil 38. MOF-553 kafes yapıların TG verileri; MOF-553 (mavi), MOF-553-Au (pembe), MOF-553-Pt (yeşil)



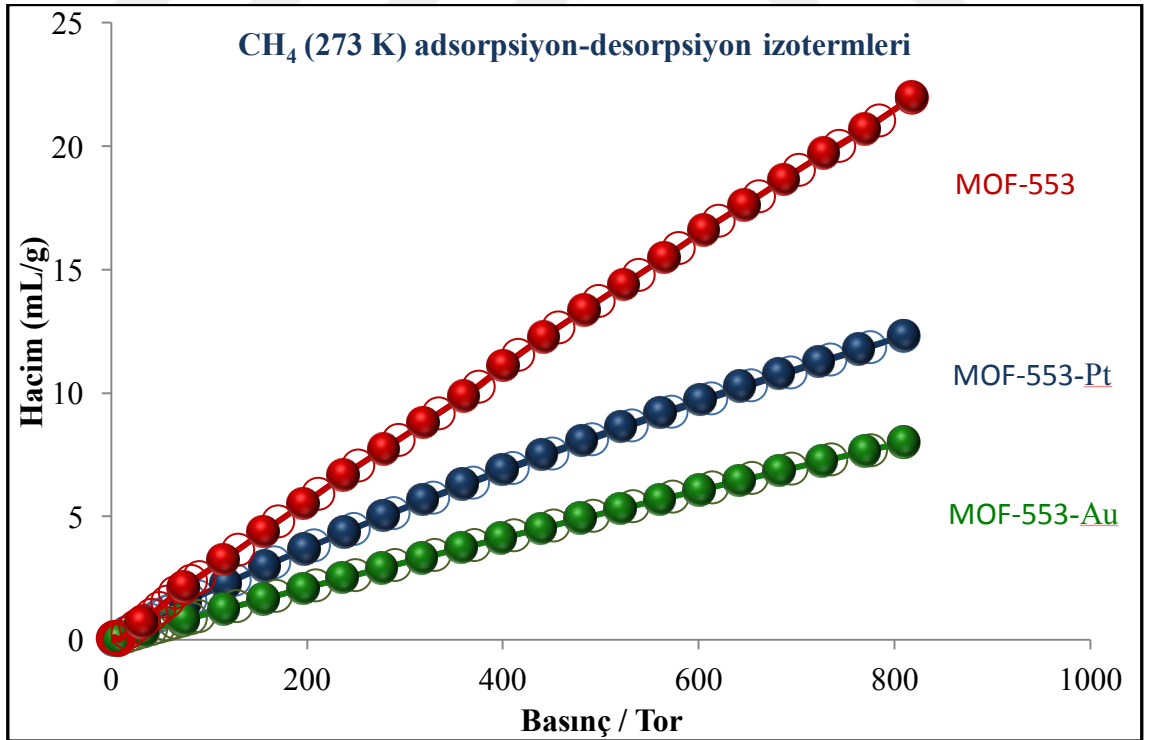
Şekil 39. MOF-553 (mavi), MOF-553-Au (mor) ve MOF-553-Pt (pembe) kafes yapılarının XPS grafiği

Tablo 2. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapılarının XPS sonuçları (eV)

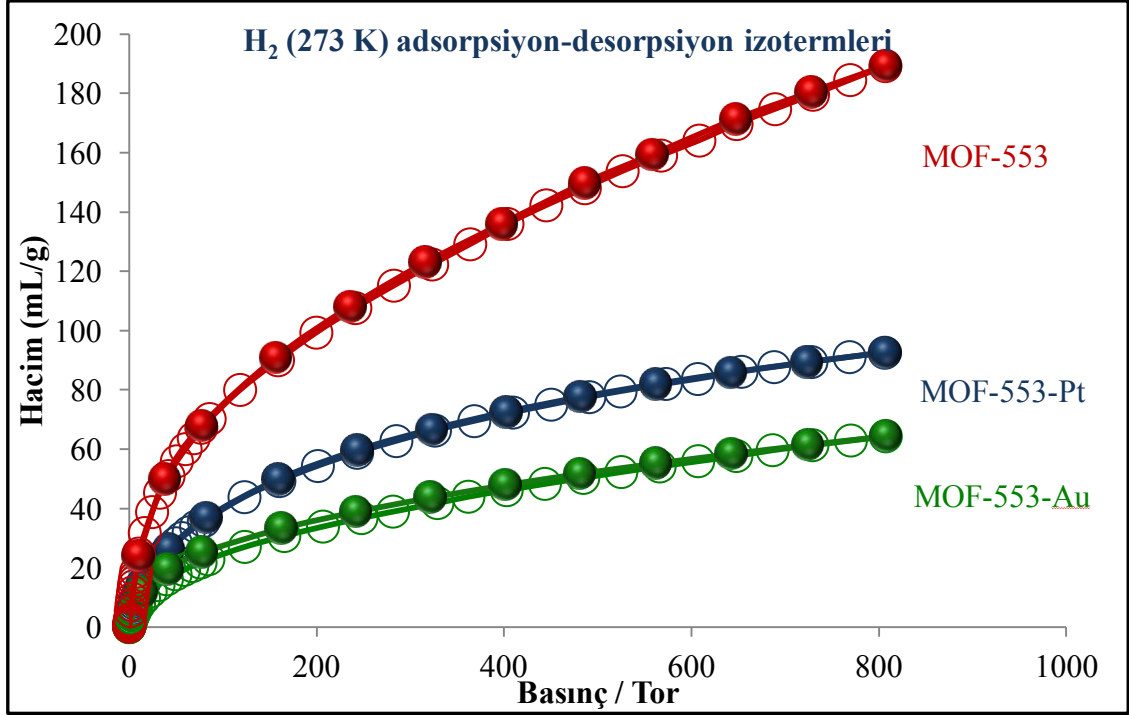
Adı	N 1s	Zr _{3d}	Au 4f	Pt 4f	Yüzey metal türü
MOF-553	398,2	183,5	-	-	-
MOF-553-Au	398,6	183,1	82,3	-	Au ⁰ (%53,0)
			86,7	-	Au ³⁺ (%47,0)
MOF-553-Pt	399,6	182,8	-	72,0	Pt ²⁺ (%41,5)
			-	75,2	Pt ⁴⁺ (%58,5)



Şekil 40. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların 273 K' de CO₂ depolama miktarları



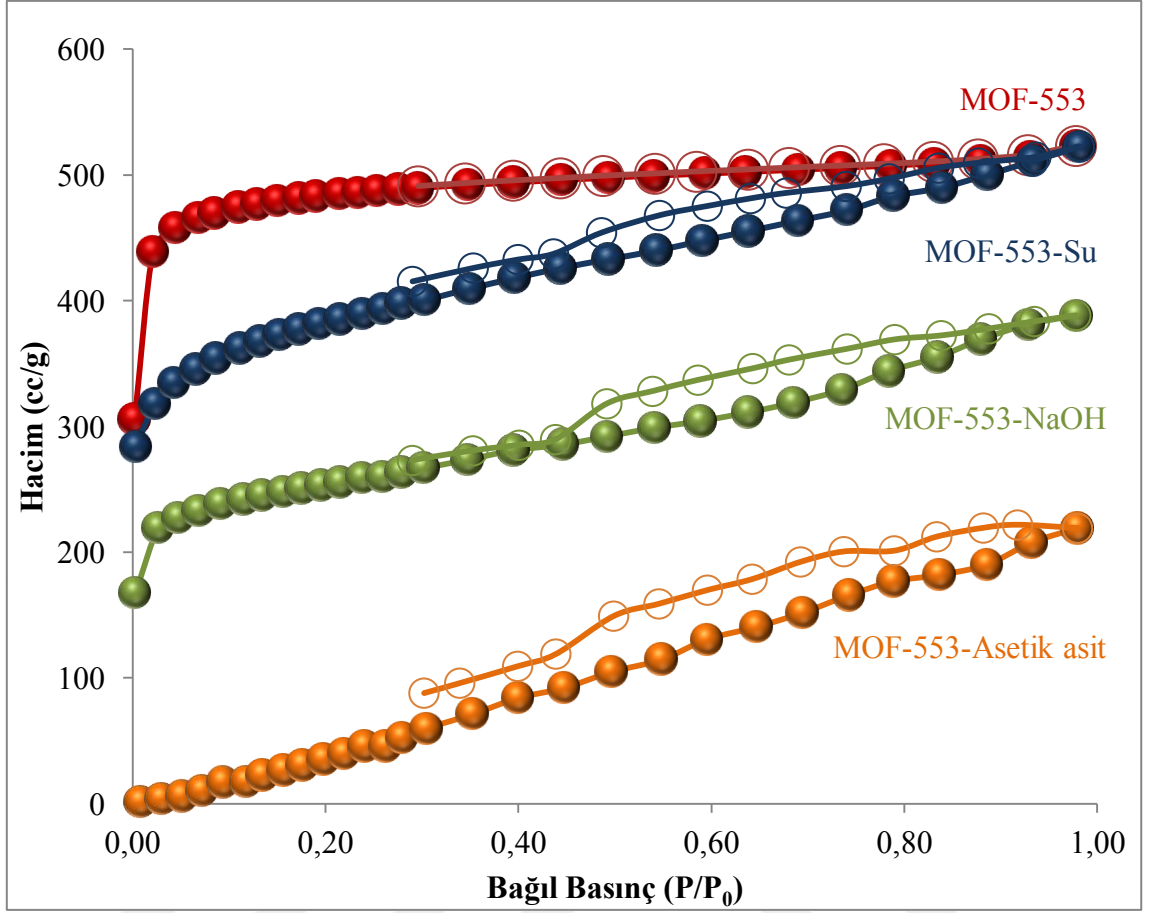
Şekil 41. MOF-553, MOF-553 ve MOF-553-Pt kafes yapıların 273 K' de CH₄ depolama miktarları



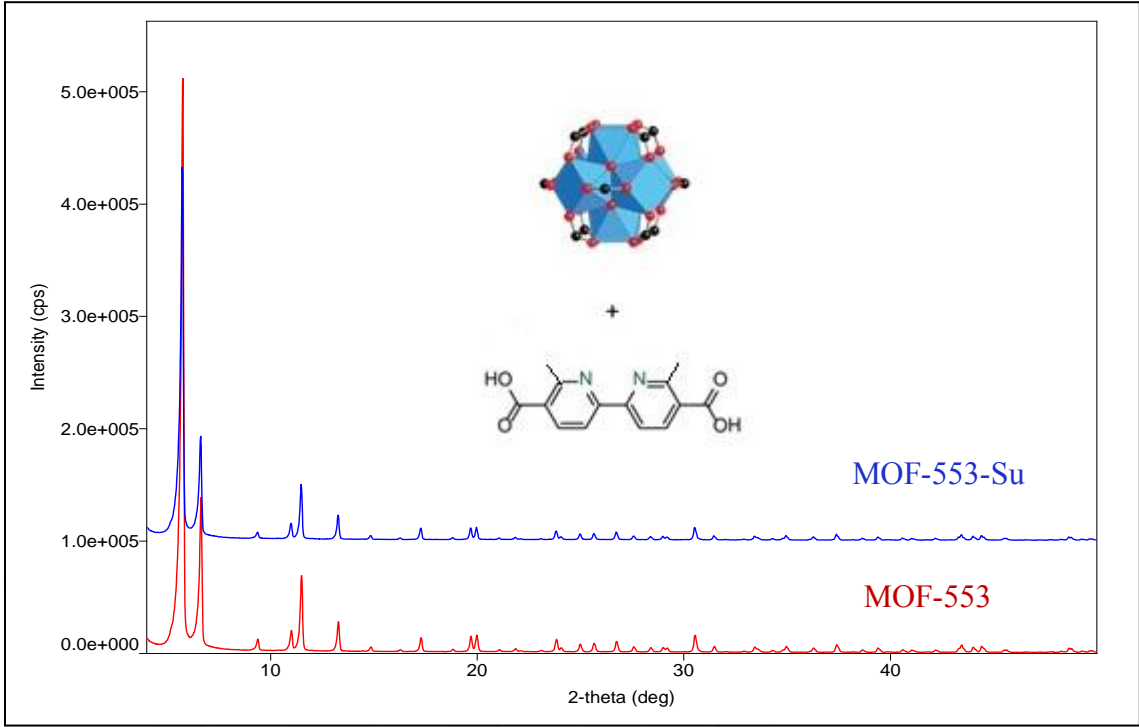
Şekil 42. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların 273 K' de H₂ depolama miktarları

Tablo 3. MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapıların seçicilik değerleri

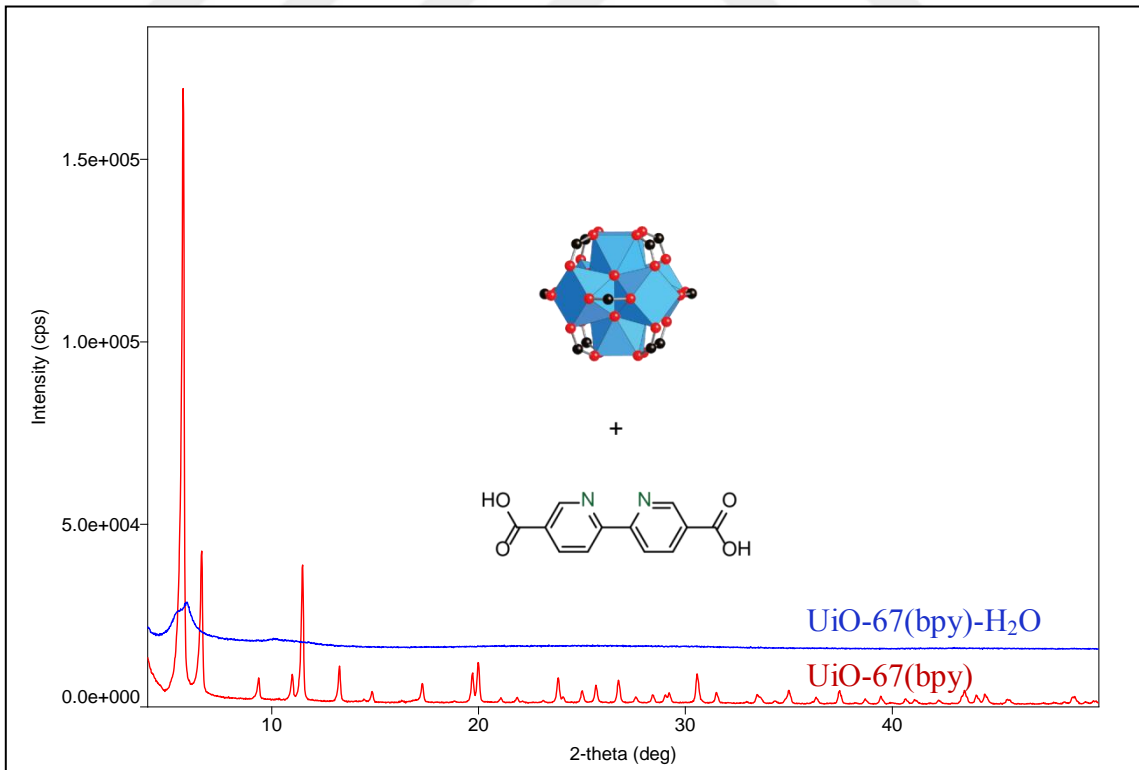
Numune Adı	Seçicilik		
	CH ₄ /CO ₂	N ₂ /CO ₂	N ₂ /CH ₄
MOF-553-Au	5,44	16,48	3,03
MOF-553-Pt	7,32	31,88	4,35



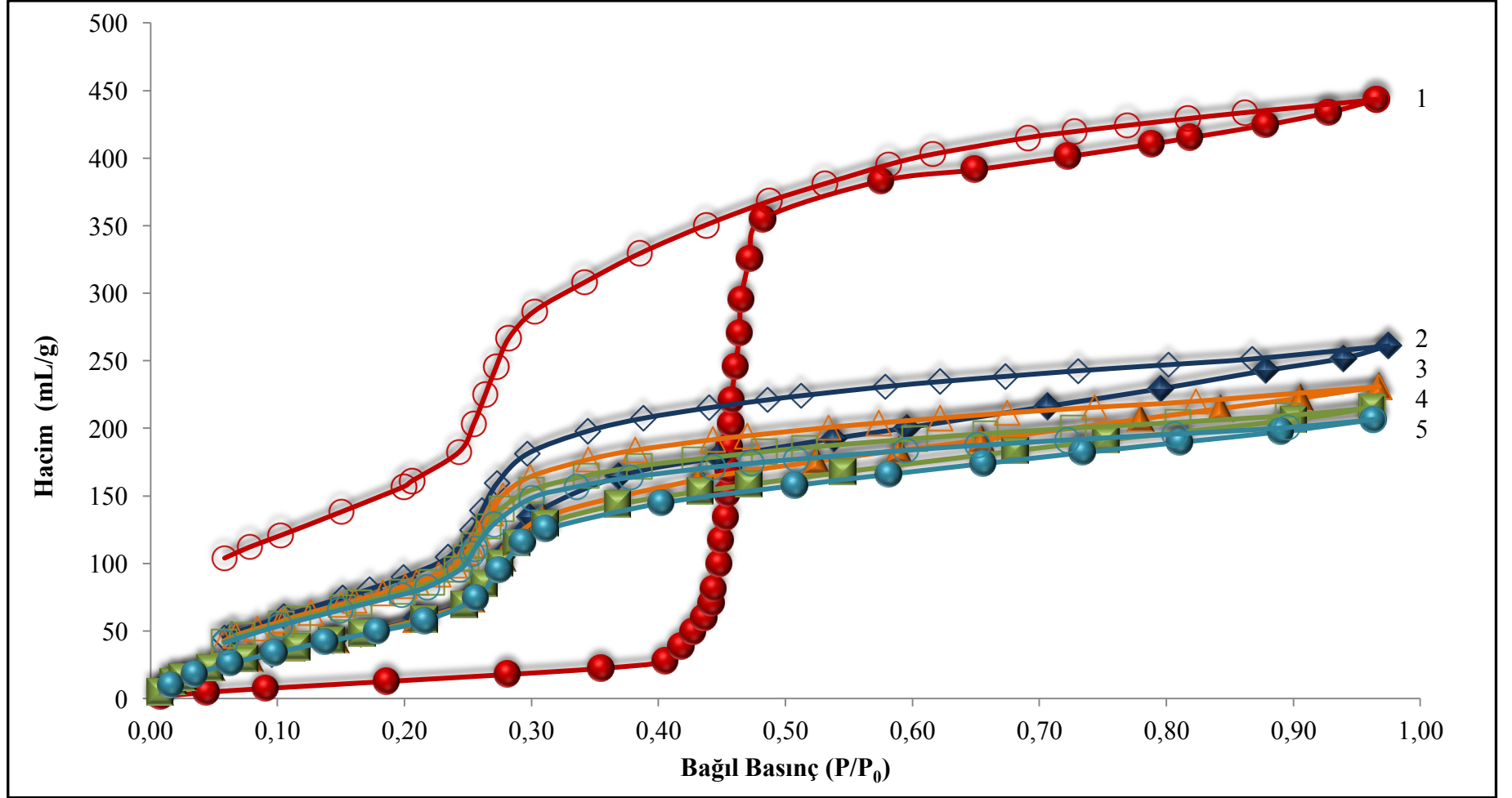
Şekil 43. MOF-553 ve MOF-553-Su, MOF-553-NaOH ve MOF-553-Asetik asit kafes yapılarının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 44. MOF-553 kafes yapının XRD desenleri; MOF-553 (kırmızı), MOF-553-Su (Mavi)



Şekil 45. UiO-67(bpy) kafes yapının XRD desenleri; UiO-67(bpy) (kırmızı), UiO-67(bpy)-H₂O (mavi)



Şekil 46. MOF-553 kafes yapının su buharı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

ZrCl₄ ve dmbpyH₂ DMF içindeki çözeltilerinin 120 °C de reaksiyonu sonucu Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆ formülü ile gösterilen ve MOF-553 (Rize ilinin plaka koduna ithafen) olarak adlandırılan kafes yapı sentezlenmiştir.

MOF-553 kafes yapı için Materials Studio programı ile bulunan kristal parametreleri: uzay grubu = *Fm-3*; a = b = c = 26,546 Å; α = β = γ = 90°; hacim = 18706,7 Å³; hesaplanan yoğunluk = 0,816 g/cm³ tür. Atomik koordinatlar Ekler kısmında bulunan Ek Tablo 1' de, MOF-553 kafes yapının kristal yapısından bir bölüm ve üç boyutlu kristal yapısı Ek Şekil 4' de ve gözenekleri gösteren üç boyutlu uzay-dolgu modeli görüntüsü Ek Şekil 5' de verilmiştir.

Hazırlanan MOF-553 kafes yapı AuCl₃·H₂O ve H₂PtCl₆·6H₂O tuzları ile aseton içinde metallendirilmiştir. Metallendirme sonunda Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆ (AuCl₃)₅·8H₂O ve Zr₆O₄(OH)₄(C₁₄H₁₂N₂O₄)₆(PtCl₄)_{4,2}·30H₂O kapalı formülleri ile gösterilen, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt olarak adlandırılan kafes yapılar elde edilmiştir.

Sentezlenen MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapılarının N₂, CO₂, H₂ ve CH₄ depolama kapasiteleri ölçülmüştür.

Tablo 1'deki elementel analiz ve ICP sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile uyum göstermekte ve sonuçların TGA verileri ile de örtüştüğü gözlenmektedir.

ICP ve elementel analiz sonuçlarına göre MOF-553 kafes yapının altın ile metallendirme oranı %83 iken platin ile %70 olarak hesaplanmıştır.

dmbpyH₂, MOF-553-sentez ve MOF-553 bileşiklerine ait ATR yöntemiyle alınan FTIR spektrumları Şekil 25'te verilmiştir. dmbpyH₂ molekülüne ait metil gruplarının C-H gerilme titreşimleri 2900 cm⁻¹ bölgesinde, aromatik C-H gerilme titreşimleri ise 3075 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmektedir. Karboksilik asit molekülünün FTIR spektrumunda 3200-2400 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen yayvanlık karboksilik asidin moleküller arası

hidrojen bağları yapmasından kaynaklanmaktadır. MOF-553 kafes yapı oluşumuyla birlikte moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan yayvan pik kaybolmakta ve 3000-3600 cm^{-1} bölgesinde -OH gerilme piki gözlenmektedir.

Karboksilik asidin karbonil grubuna ait gerilme titreşim piki 1693 cm^{-1} , de gelirken bu pik MOF-553 kafes yapısında zirkonyum iyonlarına koordinasyondan dolayı düşük dalga sayısına kaymaktadır. Karboksilat anyonundan kaynaklanan ν_{as} (asimetrik) gerilme titreşimi MOF-553-sentez için 1597 cm^{-1} , MOF-553 için 1584 cm^{-1} , de gözlenirken, ν_{s} (simetrik) gerilme titreşimleri 1390 cm^{-1} , de gelmektedir.

MOF-553-sentez bileşiğine ait FTIR spektrumunda 1651 cm^{-1} , de gözlenen pik çözücü olarak kullanılan DMF molekülünün karbonil (C=O) gerilme titreşimine aittir. Bu pik kafes yapıya uygulanan aktivasyon işleminden sonra gözlenmediğinden DMF'nin yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır.

MOF-553, MOF-553-Au-sentez, MOF-553-Au kafes yapılarının FTIR spektrumları şekil 28'de verilmiştir. Liganttan kaynaklanan aromatik C-H gerilme titreşimleri 3094 cm^{-1} , de gözlenirken alifatik C-H gerilme titreşimleri ise 2921 cm^{-1} , de gözlenmektedir.

Karboksilat anyonundan kaynaklanan ν_{as} gerilme titreşimi MOF-553-Au-sentez için 1585 cm^{-1} , MOF-553-Au için 1584 cm^{-1} gözlenirken, ν_{s} gerilme titreşimleri sırasıyla 1392 ve 1396 cm^{-1} , de gelmektedir.

MOF-553, MOF-553-Pt-sentez, MOF-553-Pt kafes yapılarının ATR yöntemiyle alınan FTIR spektrumları şekil 33' de verilmiştir.

Liganttan kaynaklanan alifatik C-H gerilme titreşimleri 2926 cm^{-1} , de gözlenirken aromatik C-H gerilme titreşimleri ise 3092 cm^{-1} , de gözlenmektedir.

Karboksilat anyonundan kaynaklanan ν_{as} gerilme titreşimi MOF-553-Pt-sentez için 1592 cm^{-1} , MOF-553-Pt için 1586 cm^{-1} gözlenirken, ν_{s} gerilme titreşimleri sırasıyla 1394 ve 1390 cm^{-1} , de gelmektedir.

FTIR spektrumları bileşiklerin kristal yapılarında bir değişiklik olmadığını ve yapılarının aynı kaldığını teyit etmektedir.

MOF-553-teorik, MOF-553, MOF-553-Au kafes yapılarına ait PXRD desenleri Şekil 29'da verilmiştir. PXRD desenlerinden gözleendiği üzere MOF-553 ve MOF-553-Au kafes yapılarının desenleri ile teorik deseni birbirleriyle benzerdir. Teorik MOF-553 kafes yapının XRD desenlerine ait pikler 5,80, 6,71, 9,44, 11,05, 11,55, 13,37, 14,82, 17,41, 18,92, 19,94 2θ değerlerinde gelmektedir. MOF-553 ana pikleri 5,74, 6,63, 9,37, 11,03, 11,49, 11,54, 13,28, 14,45, 14,84, 16,27 2θ değerlerinde gelmektedir. Kırınım desenlerinin birbiriyle uyumlu olması kristal yapının uygun şekilde simüle edildiğini göstermektedir. Kafes yapı altın ile metallendirildiğinde ana pikler 5,74, 6,63, 9,37, 11,01, 11,50, 13,29, 14,85, 17,25, 2θ değerlerinde gözlenmektedir. Teorik PXRD desenleri altın ile etkileştirme sonunda da ana piklerin korunduğunu ve kristal yapının değişikliğe uğramadığını göstermektedir. MOF-553-Au kafes yapısının PXRD deseninde gözlenen 38,19 ve 44,39'daki pikler Au metalinin 1 1 1 ve 2 0 0 piklerine aittir. Bu piklerin gözlenmesi kafes yapı yüzeyinde bulunan Au⁺³ iyonlarının Au⁰ a indirgendiğine işaret etmektedir.

MOF-553-teorik, MOF-553, MOF-553-Pt kafes yapılarına ait PXRD desenleri Şekil 34'te verilmiştir. PXRD desenlerinden gözleendiği üzere MOF-553, MOF-553-Pt kafes yapılarının teorik ile benzer olduğu anlaşılmaktadır. Kafes yapı platin ile metallendirildiğinde pik şiddetlerinde bir miktar zayıflama göze çarpmaktadır. En şiddetli pikler 5,75, 6,06, 9,42, 11,09, 11,54 2θ değerlerinde gözlenmiştir. Platin ile etkileştirme sonunda da ana piklerin korunduğunu ve kristal yapının değişikliğe uğramadığı söylenebilir.

MOF-553, MOF-553-Au, MOF-553-Pt kafes yapılarının TG eğrileri Şekil 38' de verilmiştir. Kafes yapıların TG eğrilerinde gözlenen 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı kafes yapılarda bulunan hidrat suların uzaklaşmasına aittir. Deneysel kütle kayıpları MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt için sırasıyla 7,5; 3,8; 12,6 olup hesaplanan değerler ile (8,5; 3,6; 12,7) uyum içindedir. MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapılarının termal bozunmaları metal oksit oluşumuyla tamamlanmaktadır. ZrO₂,

(ZrO₂+ Au₂O₃) ve (ZrO₂+PtO₂) oluşumu için hesaplanan değerler sırasıyla % 29,2; 46,4 ve 39,7 olup deneysel değerler (% 31,7; 47,8; 37,4) ile uyumludur.

Sentezlenen kafes yapıların gözenekliliği hakkında yorum yapabilmek için düşük sıcaklık gaz sorpsiyon izotermi alınmıştır. MOF-553 kafes yapının 77 K' de alınan azot sorpsiyon ölçümleri mikro gözenekli malzemeler için karakteristik olan Tip-I formundadır. 0,81 bağıl basınçta toplam gözenek hacmi 0,39 cm³ g⁻¹ dur. Şekil 26' da MOF-553 kafes yapının N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. MOF-553 için BET yüzey alanı 2164 m²/g olarak hesaplanmıştır. MOF-553 kafes yapının mikro gözenek hacmi DFT yöntemine göre 0,78 cm³/g olarak hesaplanmıştır. BJH yöntemine göre ise 0,05 cm³/g' dır.

MOF-553 ve MOF-553-Au kafes yapılarının 77 K' de kaydedilen N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 30' da görülmektedir. MOF-553 kafes yapısının 2164 m²/g olan BET yüzey alanı, kafes yapı AuCl₃·H₂O tuzu ile reaksiyona sokulduğunda 1101 m²/g' a düşmektedir. BET yüzey alanının azalması Au metalinin kafes yapıya dahil olduğunun bir göstergesidir. MOF-553-Au kafes yapının mikro gözenek hacmi 0,40 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmindeki bu azalma metallenme reaksiyonunun kafes yapının gözeneklerinde olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca BJH yöntemine göre gözenek hacmi 0,035 cm³/g' dır.

MOF-553 ve MOF-553-Pt kafes yapılarının 77 K' de kaydedilen N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 35' de görülmektedir. MOF-553 kafes yapının 2164 m²/g olan BET yüzey alanı, kafes yapı H₂PtCl₆·6H₂O tuzu ile reaksiyona sokulduğunda 806 m²/g' a düşmektedir. BET yüzey alanının azalması platin metalinin kafes yapıya dahil olduğunun bir göstergesidir. MOF-553-Pt kafes yapının mikro gözenek hacmi 0,31 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Yine aynı şekilde gözenek hacmindeki bu azalma metallenme reaksiyonunun kafes yapının gözeneklerinde olduğunun bir göstergesidir. BJH yöntemine göre ise gözenek hacmi 0,032 cm³/g' dır.

Hazırlanan kafes yapıların saflığı, yüzey morfolojisi, şekil ve boyutları ile ilgili bilgi edinmek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. MOF-553 kafes yapısının 40000, 30000, 20000, 10000, 5000 ve 2000 büyütme oranına ait SEM görüntüleri Şekil 27' de,

MOF-553-Au kafes yapının SEM görüntüleri Şekil 31’ de, MOF-553-Pt kafes yapısının SEM görüntüleri ise Şekil 36’ da verilmiştir. SEM görüntüleri kafes yapıların tek bir faz olarak hazırlandığını göstermektedir.

Hazırlanan kafes yapıdaki elementlerin varlığı ve altın ya da platin ile metallendirilmesi sonucunda metal iyonlarının kafes yapıda homojen olarak dağılıp dağılmadığını belirlemek için EDS görüntüleri alınmıştır. MOF-553-Au kafes yapısının EDS görüntüleri Şekil 32’ de, MOF-553-Pt kafes yapısının EDS görüntüleri Şekil 37’ de verilmiştir. Elde edilen görüntülere göre kafes yapıda olan elementlerin varlığı ve elementlerin kafes yapıda homojen şekilde dağıldığı, herhangi bir fiziksel karışımın olmadığı anlaşılmaktadır.

MOF-553, MOF-553-Au ve MOF-553-Pt kafes yapılarının XPS grafikleri Şekil 39’da verilmiş, bazı sonuçları ise Tablo 2’ de özetlenmiştir. MOF-553 kafes yapının N (azot) 1s orbitallerinin enerjisi 398,2 eV olarak bulunmuştur. Bu N 1s orbitalinin enerjisi altın ile etkileşiminden sonra 398,6 eV’ a, platin ile etkileşimden sonra 399,6 eV’ a çıkmıştır. Bu sonuç altın ve platinin serbest piridin azotları üzerinden kafes yapılara koordine olduğunu göstermektedir (Usta, 2016; Wang, 2012).

MOF-553-Au XPS spektrumunda gözlenen 82,3 ve 86,7 eV’ luk bağlanma enerjili pikler sırasıyla Au⁰ ve Au³⁺ türlerinin varlığını göstermektedir (Casaletto vd., 2006). Pik alanları bu türlerin birbirine oranını % 53,0 ve % 47,0 olarak vermektedir.

MOF-553-Pt XPS spektrumunda gözlenen 72,0 ve 75,2 eV’ luk bağlanma enerjili pikler sırasıyla Pt²⁺ ve Pt⁴⁺ türlerinin varlığını göstermektedir (Matolin vd., 2010). Pik alanları bu türlerin birbirine oranını % 41,5 ve % 58,5 olarak vermektedir.

MOF-553 geniş gözenek hacmi içerdiğinden 273 ve 298 K’ de düşük basınç (1bar’a kadar) CO₂, CH₄ ve H₂ gaz sorpsiyon izotermi alındı ve izosterik adsorpsiyon (Qst) ısısı ve CH₄/CO₂, N₂/CO₂ ve N₂/CH₄ seçicilikleri hesaplandı.

1 bar basınçta MOF-553’ ün CO₂ tutma kapasitesi 273 ve 298 K’ de sırasıyla 1,5 mmol g⁻¹ (6,5 %) ve 0,9 mmol g⁻¹ (3,8 %)’ dir. Bu değerler yüksek yüzey alanlı kafes

yapılar olan MOF-5 ve ZIF-8' den yüksektir. MOF-177 ve MOF-253 ile benzer fakat MOF-74 ve HKUST-1den düşüktür (Sumida vd., 2012). $27,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanan Q_{st} değeri yüksek olmasına karşın sıradan adsorpsiyon kapasitesi metil gruplarının sterik engellemesine bağlanmıştır (Şekil 40).

1 bar basınçta MOF-553' ün CH_4 tutma kapasitesi 273 ve 298 K' de sırasıyla 0,36 (% 0,58) ve $0,21 \text{ mmol g}^{-1}$ (% 0,33) dir. $16,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanan Q_{st} değeri iyi bilinen bazı metal-organik kafes yapılardan MOF-5 ($12,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), MOF-177 ($9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) MOF-905 ($11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) daha yüksek, HKUST-1 (17 kJ mol^{-1} ile benzer ve M-MOF-74 (M = Ni, Co, Mg; $20,5-18-5 \text{ kJ mol}^{-1}$) 'den düşüktür (Mason vd., 2014). 273 K' deki CH_4/CO_2 seçiciliği 5,4 olup ZIF-8, MOF-5, MOF-177 ve MIL-100 den daha iyi fakat HKUST-1 ve CPO-27 den düşüktür (Farrusseng, 2011) (Şekil 41).

273 K ve 1 bar basınçta MOF-553' ün hidrojen tutma kapasitesi %0,6 olup hesaplanan Q_{st} değeri $8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ dır (Şekil 42).

MOF-553 kafes yapının kararlılığı hakkında bilgi edinmek için 15' er mg numune H_2O , NaOH çözeltisi (pH=10), asetik asit çözeltisi (pH=5) içerisinde 24 saat bekletildi. Asetonitril ile çözücü değişimi yapılarak N_2 adsorpsiyon izotermi ve PXRD değerleri tekrar ölçüldü. MOF-553 ve MOF-553- H_2O , MOF-553-NaOH ve MOF-553-Asetik asit kafes yapılarının 77 K' de kaydedilen N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 43' de görülmektedir. MOF-553 kafes yapısının yüzey alanı $2164 \text{ m}^2/\text{g}$ iken kafes yapı H_2O ile etkileştirildiğinde yüzey alanı $1963 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu durum suyun kafes yapıya zarar vermediğinin bir göstergesidir.

MOF-553 su içerisinde yapısal özelliklerini ve gözenekliliğini koruyabildiğinden su buharı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmış ve kararlılığı konusunda detaylı bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Bu izotermi göre ard arda alınan beş ölçümün sonuçları Şekil 46' da verilmiştir. Şekil 46' ya göre su tutma kapasitesi takip eden her döngüde azalmaktadır. Kararlılık testlerinde yapılan uygulama ile bu izotermi alınmasındaki en büyük fark aktivasyon için düşük kaynama noktalı bir çözücü ile çözücü değişimi yapılmamasıdır. Doğrudan gözeneklerdeki su uzaklaştırılmak

istendiğinde suyun yüksek kaynama noktası ve kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı yapının deforme olmasına ve çökmesine yol açmaktadır.

Kafes yapı asetik asit ile reaksiyona sokulduğunda yüzey alanı 281 m²/g' a düşmektedir. Yüzey alanındaki ciddi düşüş asidin kafes yapıya zarar verdiğini göstermektedir. MOF-553 kafes yapı NaOH ile muamele edildiğinde yüzey alanı 950 m²/g' a düşmektedir. Yüzey alanında meydana gelen azalma asetik asitte olduğu kadar yüksek olmasa da NaOH çözeltisinin de kafes yapıya bir miktar zarar verdiğini göstermektedir.

MOF-553' ün UiO-67(bipy) kafes yapıya göre yüksek kimyasal kararlılığı metil gruplarının sterik etkisine bağlanmıştır. Zirkonyum metal kümeye doğru yönlene metil grupları zirkonyum yapı birimlerinin hidrolizini zorlaştırmaktadır. Bu durum son zamanlarda rapor edilen çalışma ile de uyum içindedir (Odegard vd., 2016).

5. ÖNERİLER

Hazırlanan dmbpyH₂ molekülü kullanılarak düğüm noktalarında farklı metal iyonları içeren yeni kafes yapılar sentezlenip özellikleri incelenebilir.

MOF-553 kafes yapı sentez sonrası farklı metal tuzları ile etkileştirilerek hazırlanan yeni kafes yapıların özellikleri araştırılabilir. Değişik reaksiyonları (CO₂ kenetleme reaksiyonu vb) katalizleme özellikleri incelenebilir.

MOF-553 kafes yapının içerdiği dmbpyH₂ farklı oranlarda bpH₂ ile değiştirilerek karışık ligantlı yeni zirkonyum kafes yapılar hazırlanabilir. Bu şekilde hazırlanacak kafes yapılarda kataliz için kullanılacak ikincil metallerin oranı kontrol edilebilir. Hazırlanan kafes yapıların değişik reaksiyonları katalizleme özellikleri araştırılabilir.

Metallendirilmiş kafes yapılar uygun bir indirgeyici yardımıyla nanopartikül içeren kafes yapılara dönüştürülüp katalitik özelliklerine bakılabilir.

MOF-553'ün yüksek termik ve kimyasal kararlılığa sahip olduğundan çeşitli saflaştırma ve ayırma işlemleri için etkinlikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

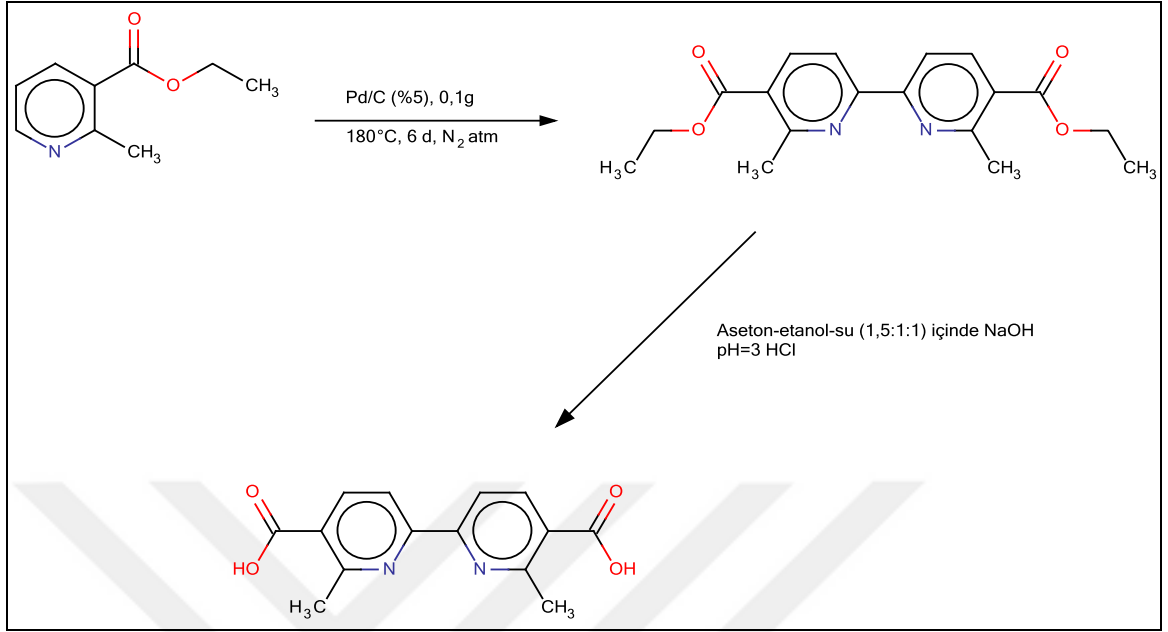
- Bloch, E.D., Britt, D., Lee, C., Doonan, C.J., Romo, F.J.U., Furukawa, H., Long, F.R., Yaghi, O.M., 2010.** Metal insertion in a microporous metal–organic framework lined with 2,2'-Bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (41), 14382-14384.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319.
- Casaletto, M.P., Longo, A., Martorona, A., Prestianni, A., Venezia, A.M., 2006.** XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites. *Surface and Interface Analysis*, 38, 215-218.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. J., 2008.** A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
- Constable, E.C., Redondo, A. H., Housecroft, C.E., Neuburger, M., Schaffner, S., 2009.** Copper(I) complexes of 6,6'-disubstituted 2,2'-bipyridine dicarboxylic acids: New complexes for incorporation into copper-based dye sensitized solar cells (DSCs). *Royal Society of Chemistry*, 33, 6634-6644. DOI:10.1039/b901346f.
- Demir, S., Usta, S., Tamar, H., Ulusoy, M., 2017.** Solvent free utilization and selective coupling of epichlorohydrin with carbon dioxide over zirconium metal-organic framework, *Microporous and mesoporous Materials*, 244, 251-257.
- Decoste, J.B., Peterson, G.W., Jasuja, H., Glover, T.G., Huang, Y.G., Walton, K.S., 2013.** Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the Zr₆O₄(OH)₄ secondary building unit. *Journal of Materials Chemistry A*, 1,5642-5650.
- Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O.M., 2000.** Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (7), 1391-1397.
- Esen, B., 2011.** Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 73 s., 13.
- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.O., Hupp, J.T., 2012.** Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 15016-15021.
- Farrusseng, D., 2011.** *Metal-Organic Frameworks*. Wiley-VCH: Weinheim.

- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2013.** The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 342, 1230444.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982.** Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London, New York.
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012.** Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2, 63-68.
- Gürten, İ.I., 2008.** Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 150 s., 24.
- He, J., Wang, J., Chen, Y., Zhang, J., Duan, D., Wang, Y., Yan, Z., 2014.** A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chemical Communications*, 50, 7063-7066. DOI: 10.1039/C4CC01086H.
- Huang, A., Chen, Y., Liu, Q., Wang, N., Jiang, J., Caro, J., 2014.** Synthesis of highly hydrophobic and permselective metal-organic framework Zn(BDC)(TED)_{0.5} membranes for H₂/CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 454, 126-132.
- Jiang, D., Burrows, A.D., Xiong, Y., Edler, K. J., 2013.** Facile synthesis of crack-free metal-organic framework films on alumina by a dip-coating route in the presence of polyethylenimine, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 5497.
- Karaman, İ., 2010.** Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 134 s., 17.
- Leus, K., Concepcion, P., Vandichel, M., Meledina, M., Gorrane, A., Esquivel, D., Turner, S., Poelman, S., Waroquier, M., Speybroeck, V.V., Tendeloo, G.V., Garcia, H., Van Der Voort, P., 2015.** Au@UiO-66: a base free oxidation catalyst. *RSC Advances*, 5, 22334-22342. DOI: 10.1039/C4RA16800C.
- Li, L., Tang, S., Wang, C., Lv, X., Jiang, M., Wu, H., Zhao, X., 2014.** High gas storage capacities and stepwise adsorption in a UIO type metal-organic framework incorporating Lewis basic bipyridyl sites. *Chemical Communications*, 50, 2304-2307. DOI: 10.1039/c3cc48275h.
- Li, X., Van Zeeland, R., Maligal-Ganesh, R.V., Pei, Y., Power, G., Stanley, L., Huang, W., 2016.** Impact of linker engineering on the catalytic activity of metal-organic frameworks containing Pd(II)-bipyridine complexes. *ACS Catalysis*, 6 (9), 6324-6328. DOI:10.1021/acscatal.6b01753.
- Lin, S., Galvan, Y.P., Maza, W.A., Epley, C.C., Zhu, J., Kessinger, M.C., Pushkar, Y., Morris, J.A., 2017.** Electrochemical water oxidation by a catalyst-modified metal-organic framework thin film. *ChemSusChem*, 10, 514-522. DOI: 10.1002/cssc.201601181.

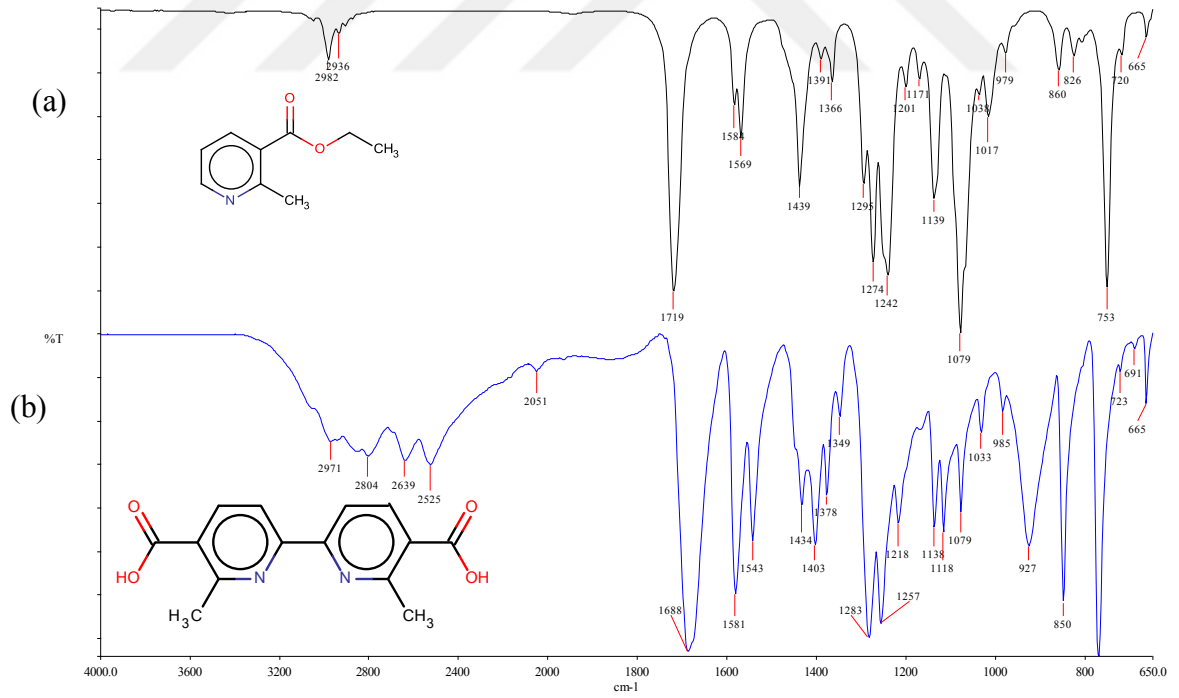
- Ma, S., Zhou, H.C., 2010.** Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chemical Communications*, 46,44-53. DOI: 10.1039/B916295J.
- Mason, A. J., Veenstra, M., Long, J.R., 2014.** Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chemical Science*, 5, 32.
- Matolin, V., Khalakhan, I., Matolinova, I., Vaclavu, M., Veltruska, K., Vorokhta, M., 2010.** Pt^{2+,4+} ions in CeO₂ Rf-Sputtered thin films. *Surface and Interface Analysis*, 42, 882-885.
- Neves, P., Gomes, A.C., Amarante, T.R., Paz, F.A.A., Pillinger, M., Gonçalves, I.S., Valente, A.A., 2015.** Incorporation of a dioxomolybdenum (VI) complex in a Zr^{IV}-based metal-organic framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 106-114.
- Nevruzoglu, V., Demir, S., Karaca, G., Tomakin, M., Bilgin, N., Yilmaz, F., 2016.** Improving the stability of solar cells using metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 7930-7935.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992.** Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis publishers, 347.
- Odegard, S.O., Bouchevreau, B., Hylland, K., Wu, L., Blom, R., Grande, C., Olsbye, U., Tilset, M., Lillerud, K.P., 2016.** UiO-67-type metal-organic frameworks with enhanced water stability and methane adsorption capacity. *Inorganic Chemistry*, 55, 1986-1991.
- Park, J.H., Choi, K.M., Lee, D.K., Moon, B.C., Shin, S.R., Song, M.K., Kang, J.K., 2016.** Encapsulation of redox polysulphides via chemical interaction with nitrogen atoms in the organic linkers of metal-organic framework nanocrystals. *Scientific Reports*, 6,25555.
- Rowsell, J. L.C., Millward, A.R., Park, K.S., Yaghi, O.M., 2014.** Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5666-5667.
- Ruthven, D.M., 1984.** Principles of adsorption & adsorption processes. John Wiley & Sons, 433 s.
- Sekizkardeş, A.K., Öztürk, Z., Köse, D.A., 2011.** Metal-organik kafes yapılı adsorbanların hidrojen depolama uygulamaları. Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Çorum, Türkiye.
- Sumida, K., Rogow, D.L., Mason, J.A., McDonald, T. M., Bloch, E.D., Herm, Z.R., Bae, T.H., Long, J.R., 2012.** Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112, 724-781.
- URL-1, 2017.** <http://www.aimenerji.com/arge-projeleri.aspx>

- Usta, S., 2016.** Bazı yeni metal-organik kafes yapıların sentez, karakterizasyon ve kataliz uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 81 s., 1.
- Wang, C., Xie, Z., DeKrafft, K.E., Lin, W., 2011.** Doping metal–organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 13445-13454.
- Wu, R., Qian, X., Zhou, K., Liu, H., Yadian, B., Wei, J., Zhu, H., Huang Y., 2013.** Highly dispersed Au nanoparticles immobilized on Zr-based metal–organic frameworks as heterostructured catalyst for CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14294-14299. DOI: 10.1039/c3ta13114a.
- Xiao, B., Yuan, Q., 2009.** Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Particuology*, 7, 129-140.
- Xiao, J.D., Shang, Q., Xiong, Y., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S.H., Jiang, H.L., 2016.** Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: the platinum location matters. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 55 (32), 9389-9393. DOI: 10.1002/anie.201603990.
- Yaghi, O.M., Li, H., 1995.** Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (41), 10401-10402.
- Yıldız, Z. ve Andaç, Ö., 2012.** Ftalik asit ve vinilimidazol liganlı Cd (II) metal-organik kafes yapılarının sentezi ve karakterizasyonu. 26. Uluslararası Kimya Kongresi, Muğla, 1-6 Ekim, 100-101.
- Yurtsever, H. A., Satık, E., Topuz, B., 2016.** Sentez koşullarının ve çinko öncülünün zıf-L membranlarının gaz geçirgenlik özelliklerine etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 18, 333-349. DOI: 10.21205/deufmd.2016185405.

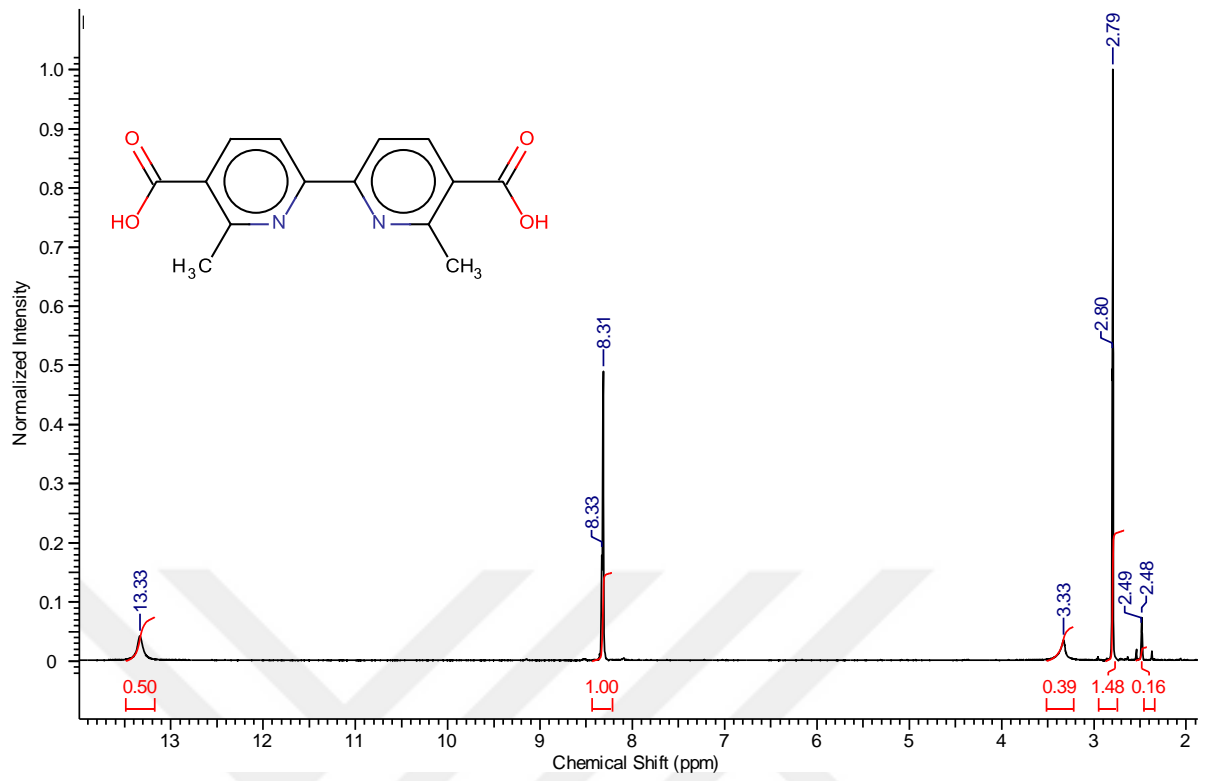
EKLER



Ek Şekil 1. 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asit sentez reaksiyonu



Ek Şekil 2. Etil-2-metilnikotinat (a), 6,6',-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'- dikarboksilik asidin (b) FTIR Spektrumu



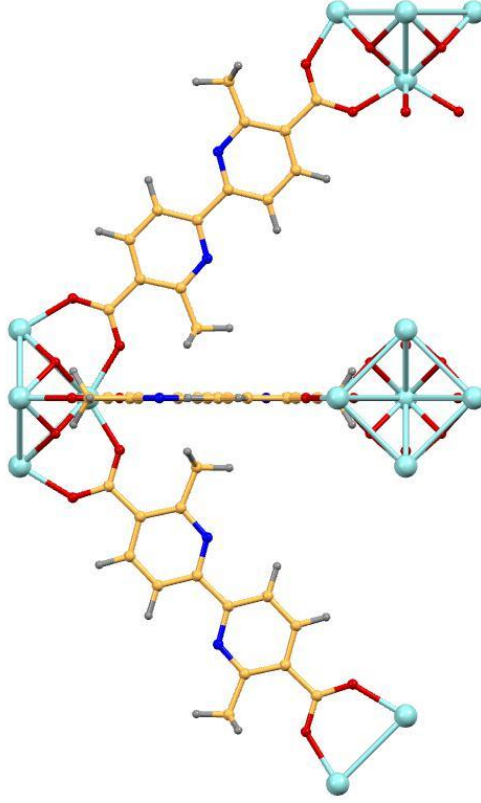
Ek Şekil 3. 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit ¹H NMR spektrumu

Ek Tablo 1. MOF-553 kafes yapı için Materials Studio programı ile hesaplanan atomik koordinatlar

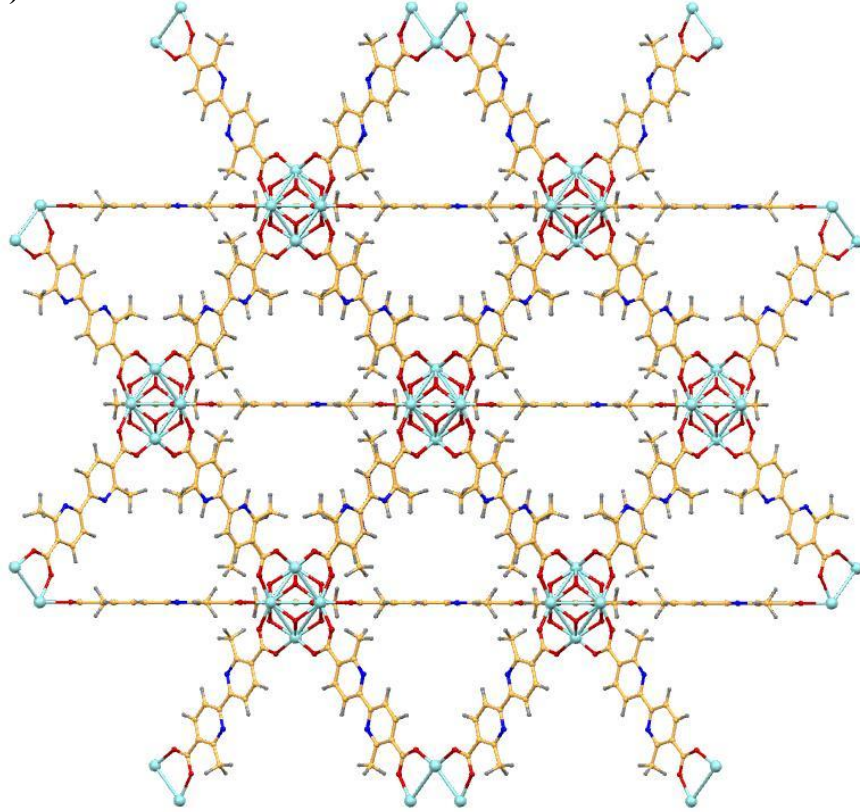
Atom	Yertutum	Koordinatlar			Çokluk
		x	y	z	
C1	1	0,11538	0,88573	0,50000	48
C2	1	0,15600	0,84621	0,50000	48
C3	1	0,14225	0,79494	0,50000	48
C4	1	0,17872	0,75695	0,50000	48
C5	1	0,22997	0,76969	0,50000	48
C6	1	0,20862	0,85747	0,50000	48
H6	1	0,22935	0,91015	0,50000	48
H	1	0,56950	0,53439	0,71707	96
H3	1	0,10301	0,78389	0,50000	48
H4	1	0,16676	0,71796	0,50000	48
H901	1	0,40945	0,50000	0,77119	48
N1	1	0,24287	0,81923	0,50000	48
O1	1	0,04594	0,04594	0,45406	32
O2	1	0,12927	0,93242	0,50000	48
O3	1	0,12912	0,00000	0,43136	48
Zr1	1	0,08811	0,00000	0,50000	24

(Birim hücre toplam 776 atom içermektedir)

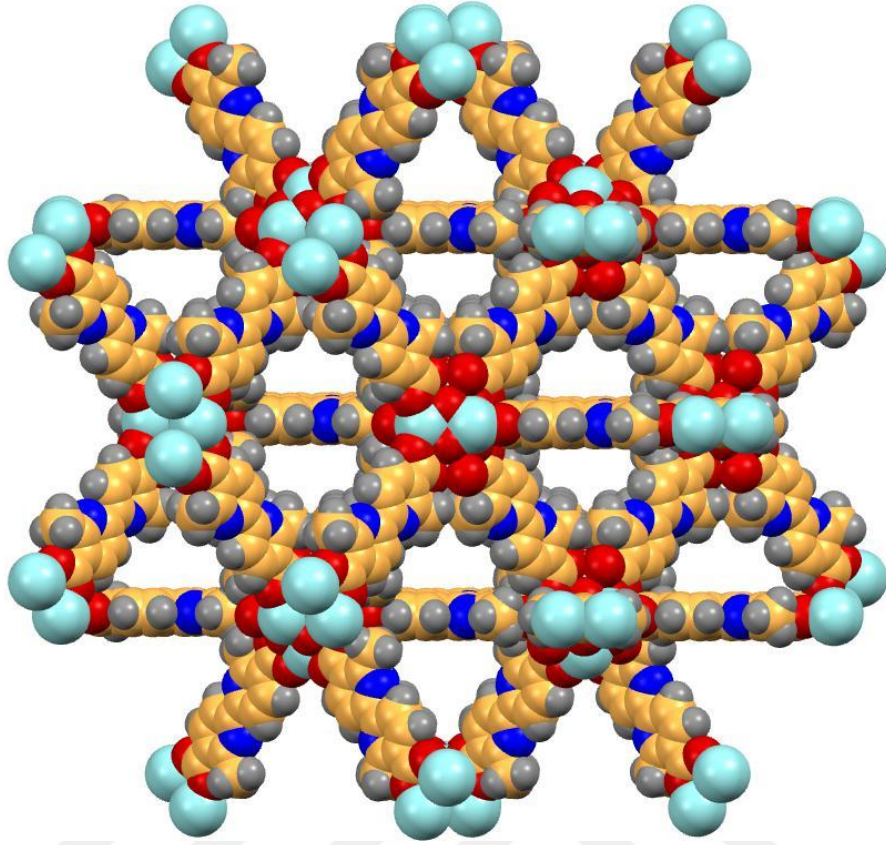
a)



b)



Ek Şekil 4. MOF-553 kafes yapının (a) kristal yapısından bir bölüm; (b) üç boyutlu kristal yapısı



Ek Şekil 5. MOF-553 kafes yapının üç boyutlu uzay-dolgu modeli görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Nuray BİLGİN 06.04.1990'da Şişli'de doğdu. İlköğretimi Balahatun İlköğretim okulunda tamamladı. Sarıyer Vehbi Koç Vakfı Lisesi'nden 2006 yılında mezun oldu. 2009 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi'nde lisans eğitimine başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında başladığı Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.

Bilimsel Çalışmaları ve Yayınları

Makaleler:

- 1) **Demir, S., Çepni, H. M., Bilgin, N., Holyńska, M., Yılmaz, F., 2016.** Metal-organic frameworks based on copper(1) iodide and pyridine-3,5-dicarboxylic acid: synthesis, crystal structures and luminescent properties. *Polyhedron*, 115, 236-241.
- 2) **Nevruzoglu V., Demir S. , Karaca G., Tomakin M., Bilgin N., Yılmaz F., 2016.** Improving the stability of solar cells using metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 7930-7935.

Kongre Bildirileri:

- a) **Demir, S., Çepni, H. M., Bilgin, N., Holyńska, M., Yılmaz, F., 2015.** Metal-organic frameworks based on copper(I) iodide. *International Porous And Powder Materials Symposium and Exhibition*, İzmir, 15-18 Eylül.
- b) **Demir, S., Çepni, H. M., Bilgin, N., Holyńska, M., Yılmaz, F., 2015.** Bakır(I) İyodür esaslı metal-organik kafes yapılar. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 23-28 Ağustos, Poster sunumu.
- c) **Demir S., Bilgin N., Cepni H.M., Yılmaz F., Furukawa H., 2015.** Bazı yeni zirkonyum metal-organik kafes yapıların sentezi, karakterizasyonu ve sentez sonrası metallendirilmeleri. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 23-28 Ağustos, 745.
- d) **Demir S., Bilgin N., Cepni H.M., Yılmaz F., Furukawa H., 2015.** Synthesis, characterization and post-metalation of new zirconium metal-organic frameworks with lewis basic sites. *International Porous and Powder Materials Symposium And Exhibition*, İzmir, 15-18 Eylül, 171-171.

- e) **Nevruzoğlu V., Demir S., Karaca G., Tomakin M., Bilgin N., Yilmaz F., 2015.**
Metal-organic frameworks improve the stability of solar cells. physical-chemical problems of renewable energy, 11 International Conference, St Petersburg, Rusya, 16-18 Kasım 2015, 199-200.

