

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİKARBOKSİLİK ASİT VE VİNİLPİRİDİN KARIŞIK LİGANTLI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN
DEPOLAMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

EYLÜL 2012

SAMSUN

Ramazan ŞAHİN

**DİKARBOKSİLİK ASİT VE VINİL PİRİDİN KARIŞIK LİGANTLI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN
DEPOLAMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

2012

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİKARBOKSİLİK ASİT VE VİNİLİRİDİN KARIŞIK LİGANTLI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN
DEPOLAMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan ŞAHİN

09210126

Tezin Savunma Tarihi : 13 Ağustos 2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması TÜBİTAK 110T131'nolu Proje ile Desteklenmiştir

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Ramazan ŞAHİN Tarafından Hazırlanan

**DİKARBOKSİLİK ASİT VE VINİLPİRİDİN KARIŞIK LİGANTLI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN
DEPOLAMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 13/08/2012 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Hümevra BATI

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ömer ANDAÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi (Danışman)

Yard. Doç Dr. Sevim ALIŞIR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

13/09/2012

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

DİKARBOKSİLİK ASİT VE VİNİLPİRİDİN KARIŞIK LİGANTLI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, Zn(II) metal iyonunun malonat, süksinat ve glutarat anyonları ile nötral 4-vinilpiridin ligandı içeren karışık ligantlı Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Sentez edilen komplekslerin yapıları IR Spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışını kırınımı tek kristal yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı olarak TG ve DTA teknikleri ile açıklandı.

X-ışını tek kristal için uygun tek kristali elde edilebilen malonat ve süksinat içeren komplekslerin yapıları X-ışını tek kristal tekniği ile aydınlatıldı. Malonat içeren yapının, $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$, 2D koordinasyon polimeri ve Zn(II) metali etrafındaki geometrinin düzgünsekizyüzlü olduğu belirlendi. Süksinat içeren yapının, $[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$, 1D koordinasyon polimeri olduğu ve Zn(II) metali etrafındaki geometrinin düzgündörtüyüzlü olduğu belirlendi. IR Spektroskopisi ve elementel analiz sonuçlarına göre glutarat içeren koordinasyon bileşiğinin ise $[Zn(\mu\text{-gul})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kapalı formülüne sahip 1D koordinasyon polimeri olduğu belirlendi.

Sentez edilen komplekslerin yüzey alanları BET ve hidrojen depolama performansları volumetrik yöntemler kullanılarak belirlendi. Malonat, süksinat ve glutarat komplekslerinin yüzey alanları sırasıyla 20.26, 2.45 ve 7.31 m²/g ve 80 bar üzerinde depolama kapasiteleri sırasıyla % 4.04, % 2.02 ve % 2.45 g H₂/g olduğu bulundu. Malonat kompleksinin yüzey alanı ve hidrojen depolama kapasitesi en yüksek olduğu; komplekslerin yüzey alanı arttıkça hidrojen depolama kapasitesi arttığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler : MOFs, 4-Vinilpiridin, hidrojen depolama, Koordinasyon bileşikleri

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DICARBOXYLIC ACID -
VINYL PYRIDINE MIXED-LIGAND METAL COMPLEXES AND
DETERMINATION OF HYDROGEN STORAGE PERFORMANCES**

ABSTRACT

In this work, mixed ligand coordination complexes of Zn(II) metal ion with malonate, succinate and glutarate as anionic ligand and 4-vinylpyridine as a neutral ligand have been synthesized. These complexes were characterized by Elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. Thermal behaviors of the complexes were determined by TG, DTG and DTA.

Single crystals of complexes with malonate and succinate suitable for single crystal X-ray diffraction were obtained. The complex containing malonate is 2D coordination complex, the coordination around Zn(II) is octahedral and its formula is $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$. Succinate containing complex is 1D coordination complex, Zn(II) is tetrahedrally coordinated and its formula is $[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$. It was not possible to obtain single crystal of glutarate containing coordination compound. IR data of the glutarate containing coordination compound revealed that it is 1D coordination polymer and has formula of $[Zn(\mu\text{-gul})(4\text{-vpyr})_2]_n$ according to elemental analysis.

The surface areas of the synthesized complexes were measured by BET and their hydrogen storage performances were determined by volumetric method. The surface area of the complexes containing malonate, succinate and glutarate were found to be 20,26, 2,45, and 7,31 m²/g and their hydrogen storage capacity were 4,02%, 2,02% and 2,22% g H₂/g storage material, respectively. It was found that malonate containing complex has high surface area and high hydrogen storage capacity among the synthesized complexes. The hydrogen storage capacities of the complexes increases as their surface area increases.

Key Words : MOFs, 4-vinylpyridine, hydrogen storage, Coordination complexes

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ilgi ve desteklerini esirgemeyen ve değerli fikirleriyle bana yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Ömer ANDAÇ' a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım da bana yol gösteren ve yaşadığım problemleri aşmamda yardımcı olan Prof.Dr. Müberra ANDAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan ve bana her konuda yardımcı olan hocam Doç. Dr. Murat Taş'a teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin HPVA ve BET analizleri sırasında yaptıkları yardımlarından dolayı UNIDO-ICHET'e ve Gülşah Özalp Yeğen'e çok teşekkür ederim.

Numunelerimin ölçümleri sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç. Dr. Murat Yolcu ve Yrd.Doç. Dr. Zuhâl Yolcu'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (Proje No:110T131) teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım da değerli katkıları olan Arş.Gör. Hakan Yılmaz, Arş.Gör. Serkan Demir, Uğur Taşdöven, Murat Çınarlı ve Ahmet Bodur'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan ev arkadaşlarım Arş. Gör. Yusuf Aydın ve Kamil Küçük'e teşekkür ederim.

Herzaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
ÇİZELGELER LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Hidrojen.....	3
2.1.1. Hidrojenin Tarihçesi	3
2.1.2. Hidrojenin Temel Özellikleri.....	3
2.1.3. Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen	5
2.2. Hidrojen Depolama Yöntemleri	5
2.2.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen	6
2.2.2. Hidrokarbonlar	6
2.2.3. Cam Kürelerde Depolama	7
2.2.4. Mağaralarda Depolama	7
2.2.5. Hidrürler Halinde Depolama	8
2.2.6. Yüzey Etkileşimi İle Depolama	10
2.3. Metal Organik Kafes Yapılar	12
2.3.1. MOF Sentezinde Kullanılan Metaller	17
2.3.2. MOF Sentezinde Kullanılan Ligantlar	18
2.3.3. Sentez Yöntemleri.....	19
2.3.3.1. İyonotermal Sentez Yöntemleri.....	19
2.3.3.2. Hidrotermal/Solvotermal Sentez Yöntemleri	20
2.3.3.3. Oda Sıcaklığında Sentez Yöntemleri.....	21
2.3.3.4. Elektrokimyasal Sentez Yöntemi	21
2.3.3.5. Mekanik Kimyasal Sentez	22
2.3.3.6. Sono-Kimyasal Sentez Yöntemi.....	26
2.3.3.7. Mikrodalgada sentez.....	27
2.3.4. Adsorpsiyon Özellikleri	28
2.3.5. Yüzey Alanı	32
2.3.5.1. Langmuir Yüzey Alanı	32
2.3.5.2. BET.....	33
2.3.5.3. Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi İlişkisi	35

2.3.6.	Aktivasyon metodları.....	39
2.3.7.	Hidrojen Depolama ve Ölçüm Yöntemleri.....	40
2.3.7.1.	Gravimetrik ve volumetrik ölçümler.....	40
2.3.7.2.	Nötron Toz Kırınımı.....	41
2.3.7.3.	Elastik Olmayan Nötron Saçılması (ENS).....	42
2.3.7.4.	Değişken Sıcaklık Kızılötesi Spektroskopisi.....	43
2.3.8.	MOF ve Hidrojen Depolama Çalışmaları.....	46
2.4.	Kimyasal Hesaplama.....	49
2.4.1.	Moleküler Mekanik Yöntem.....	49
2.4.2.	Elektronik Yapı Yöntemleri.....	49
2.4.2.1.	Yarı-deneysel Yöntemler (Semi empirical methods).....	50
2.4.2.2.	Ab initio yöntemler.....	51
2.5.	Ligantların Özellikleri.....	53
2.5.1.	Malonik Asit.....	53
2.5.2.	Süksinik Asit.....	54
2.5.3.	Glutarik Asit.....	55
2.5.4.	4-Vinilpiridin.....	56
3.	MATERYAL VE METOT.....	57
3.1.	Materyaller.....	57
3.1.1.	Kullanılan Kimyasallar.....	57
3.1.2.	Kullanılan Cihazlar.....	57
3.2.	Metod.....	60
3.2.1.	Komplekslerin Sentezi.....	60
3.2.1.1.	$[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ (Zn-1) kompleksinin Hazırlanması.....	61
3.2.1.2.	$[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ (Zn-2) kompleksi Hazırlanması.....	61
3.2.1.3.	$[Zn(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ (Zn-3) kompleksinin hazırlanması.....	62
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1.	Elementel Analiz çalışmaları.....	63
4.2.	IR Çalışmaları.....	64
4.3.	Termik Analiz Çalışmaları.....	72
4.4.	X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	76
4.4.1.	$[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ Kompleksinin kristal yapısı.....	76
4.4.2.	$[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ Kompleksin Kristal Yapısı.....	82
4.5.	Teorik Hesaplamalar.....	86

4.5.1.	Malonik Asit	87
4.5.2.	Süksinik Asit.....	88
4.5.3.	Glutarik Asit	89
4.5.4.	4-Vinilpiridin	90
4.6.	Komplekslerin Aktivasyonu, Hidrojen Tutma ve Yüzey Alanı Çalışmaları ...	91
4.6.1.	Komplekslerin Aktivasyonu	91
4.6.2.	Komplekslerin Yüzey Alanı Çalışmaları	92
4.6.3.	Komplekslerin Hidrojen Depolama Çalışmaları.....	95
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
6.	KAYNAKÇA.....	104
7.	ÖZGEÇMİŞ	120

SİMGELER VE KISALTMALAR

%T	Yüzde geçirgenlik
μ	Köprü
1D	Bir Boyutlu
2D	İki Boyutlu
3D	Üç Boyutlu
4-vpyr	4-vinilpiridin
BDC	Benzen di-karboksilik asit
BET	Yüzey Alanı Hesaplama Yöntemi
BPE	1,2-bis(4-piridil)etan
BPnDC	4,4'-benzofenon dikarboksilik asit
Bpy	Bipiridin
bpyda	2,2'-bipiridil-5,5'-dikarboksilat
BTC	Benzen Tri-Karboksilik Asit
BTT	1,3,5-benzentristetraazolat
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
DMF	Dimetilformamit
DOE	Amerika Enerji Bakanlığı
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Türevsel termogravimetri
ENS	Elastik Olmayan Nötron Saçılması
FMA	Fumarat
Glu	Glutarik asit
HKUST	Hong Kong Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Bölümü
HPVA	Yüksek Basınçlı Volumetrik Analiz
ILGA	İyon ve Sıvı Destekli Aşındırma
Ina	İzonikotinat
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
IRMOF	İzo retikuler Metal Organik Kafes Yapı
LGA	Sıvı Destekli Aşındırma
Mal	Malonik asit
MIL	Lavoisier Enstitüsü Malzemesi
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
NOTT	Nottingham Üniversitesi

NTB	4,4',4''- nitriltrisbenzoat
NU-100	Northwestern Üniversitesi
°C	Celcius Sıcaklığı
K	Kelvin Sıcaklığı
PCN-6	Gözenekli Koordinasyon Ağı
QSAR	Kantitatif Yapı-Etki ilişkileri
SCF	Öz Uyumluluk alan Teorisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SNU	Seul Ulusal Üniversitesi
Suc	Süksinik asit
TATB	4,4',4''-s-triazin-2,4,6-triltribenzoat
TCBPA	Tris(4-karboksibifenil)amin
Ted	Trietilendiamin
TG	Termogravimetri
v	Frekans
XRD	X-Ray difraksiyonu
ZIF	Zeolitik İmidazol Kafes Yapı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Hidrojen Döngüsü.....	1
Şekil 2.1 Sıvı hidrojen depolayan tank	6
Şekil 2.2. Yakıt olarak kullanılan bazı hidrokarbonlar	7
Şekil 2.3. Hidrojen depolayan cam küreler.....	7
Şekil 2.4. Hidrojenin mağralarda depolanması.....	8
Şekil 2.5. Metal hidrojen etkileşimi.....	10
Şekil 2.6. Hidrojen depolayan MOF-5.....	11
Şekil 2.7. Hidrojen depolayan karbon nanotüpler	12
Şekil 2.8. MOF'ların boyutları	13
Şekil 2.9. 1D polimerik $[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(4,4'\text{-bpy})]_n \cdot \text{DMF}$	13
Şekil 2.10. 2D polimerik $[\text{Co}(3,3'\text{-bpyda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği	14
Şekil 2.11. 3D polimerik kafes yapılar a) MOF-5; b)HKUST-1(Sarı ve mavi boşluklar.); c) MIL-101, d) MOF-74	14
Şekil 2.12. MOF-5 bileşiği	15
Şekil 2.13. IRMOF-74'ün gözenekleri	15
Şekil 2.14. MOF'ların uygulama alanları	16
Şekil 2.15. Metallerin bağlanma şekilleri	17
Şekil 2.16. MOF Sentezinde kullanılan anyonik ligantlar	18
Şekil 2.17. MOF sentez yöntemleri	19
Şekil 2.18. İyonotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF	20
Şekil 2.19. Elektro-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ kompleksi .	22
Şekil 2.20.Çözücüsüz mekanik sentez gösterimi.....	22
Şekil 2.21. Mekanik-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'lar	24
Şekil 2.22. LAG sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'lar	24
Şekil 2.23. Mekanik Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'ların gözenekleri ve yüzey alanları.....	25
Şekil 2.24. Sono-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen PCN-6 ve PCN-6'	26
Şekil 2.25. MOF-177 Kompleksinin SEM altında görünümü	27
Şekil 2.26. a) Klasik Sentez b) Sono-kimyasal sentez sonucu elde edilen MOF'un SEM görüntüsü	27

Şekil 2.27. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen MOF-5'in SEM görüntüsü	28
Şekil 2.28. IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması.....	31
Şekil 2.29. Katenasyon ve Katenasyon Özelliği Olmayan MOF	36
Şekil 2.30. Katenasyon ve Katenasyon Özelliği Olmayan MOF	37
Şekil 2.31. İççe Geçen ve İççe Geçmeyen Kafes yapılar	37
Şekil 2.32. PCN-6 ve PCN-6' Komplekslerinin Hidrojen Tutma Kapasitesi.....	38
Şekil 2.33. $[\text{Cu}_2(\text{BPnDC})_2(\text{bpy})] \cdot 8\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksi.....	39
Şekil 2.34. Aktivasyon işlemi yapılan MOF'un H_2 tutma özelliği.....	40
Şekil 2.35. MOF-177 Kompleksinin hidrojen tutma kapasitesi	41
Şekil 2.36. Nötron toz kırınımı tekniği kullanılarak MOF-5 ile H_2 arasındaki etkileşim	42
Şekil 2.37. Kafes yapılarda ENS yöntemiyle H_2 molekülünün tespiti	42
Şekil 2.38. PCN-6 ve PCN-6' ENS yöntemiyle Cu metali çevresindeki H_2 molekülü etkileşimi.....	43
Şekil 2.39. MOF-5 ile H_2 etkileşimini değişken sıcaklık IR spektroskopisi ile belirlenmesi.....	44
Şekil 2.40. HKUST- H_2 etkileşimin belirlenmesi.....	44
Şekil 2.41. Kafes yapıya adsorbe olan H_2 molekülünün yüzeye tutunma durumu.....	45
Şekil 2.42. $[\text{Cu}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}]$ kompleksinin IR spekturumunda H_2 sasıncı arttıkça pikin şiddeti.....	45
Şekil 2.43. MOF-5'in farklı basınçlarda H_2 depolama simülasyonları.....	46
Şekil 2.44. Hidrojen depolayan MOF'lar	47
Şekil 2.45. Malonat ligandının bağlanma şekilleri	54
Şekil 2.46. Süksinat ligantının bağlanma şekilleri.....	55
Şekil 2.47. Glutarat ligantının bağlanma şekilleri	56
Şekil 3.1. UNIDO-ICHET Laboratuvarındaki BET analiz cihazı	58
Şekil 3.2. UNIDO-ICHET Laboratuvarındaki HPVA cihazı	60
Şekil 3.3. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim.....	61
Şekil 3.4. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim.....	62
Şekil 3.5. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim.....	63
Şekil 4.1. Malonik asit FT-IR spekturumu	65
Şekil 4.2. Süksinik asit FT-IR spekturumu.....	66
Şekil 4.3. Glutarikasit FT-IR spekturumu	66

Şekil 4.4. 4-Vinilpiridin FT-IR spekturumu	67
Şekil 4.5. Bazik ZnCO ₃ FT-IR spekturumu.....	67
Şekil 4.6. [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinin FT-IR spekturumu.....	68
Şekil 4.7. [Zn(μ-Suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin FT-IR spekturumu	69
Şekil 4.8. [Zn(μ-glu)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin FT-IR spekturumu	70
Şekil 4.9. [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n TG-DTA grafiği	72
Şekil 4.10. [Zn(μ-Suc)(4-vpyr) ₂] _n TG-DTA grafiği	73
Şekil 4.11. [Zn(μ-glu)(4-vpyr) ₂] _n TG-DTA grafiği	74
Şekil 4.12 [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n Kompleksinin molekül şekli	77
Şekil 4.13 [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinde 1D zincir	77
Şekil 4.14 [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinde 1D zincirlerden şelat oluşumuyla 2D polimerin oluşumu.	78
Şekil 4.15 [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n Kompleksinin paketlenme şekli, b ye doğru....	78
Şekil 4.16. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin molekül şekli	82
Şekil 4.17. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin 1D zinciri	83
Şekil 4.18. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksin paketlenmiş şekli	83
Şekil 4.19. Malonik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu	88
Şekil 4.20. Süksinik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu.....	89
Şekil 4.21. Glutarik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu	90
Şekil 4.22. 4-Vinilpiridin ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu	91
Şekil 4.23 [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n Kompleksinin kristal verileri kullanılarak elde edilen 0,7 Å connoly yarıçapında erişilebilir hacim.	92
Şekil 4.24. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n Kompleksinin kristal verileri kullanılarak elde edilen 0,7 Å connoly yarıçapında erişilebilir hacim.	93
Şekil 4.25. [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinin BET yüzey alanı	93
Şekil 4.26. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin BET yüzey alanı.....	94
Şekil 4.27. [Zn(μ-glu)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin BET yüzey alanı	94
Şekil 4.28. [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi.....	95
Şekil 4.29. [Zn(μ-mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi.....	96
Şekil 4.30. [Zn(μ-suc)(4-vpyr) ₂] _n kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi	96

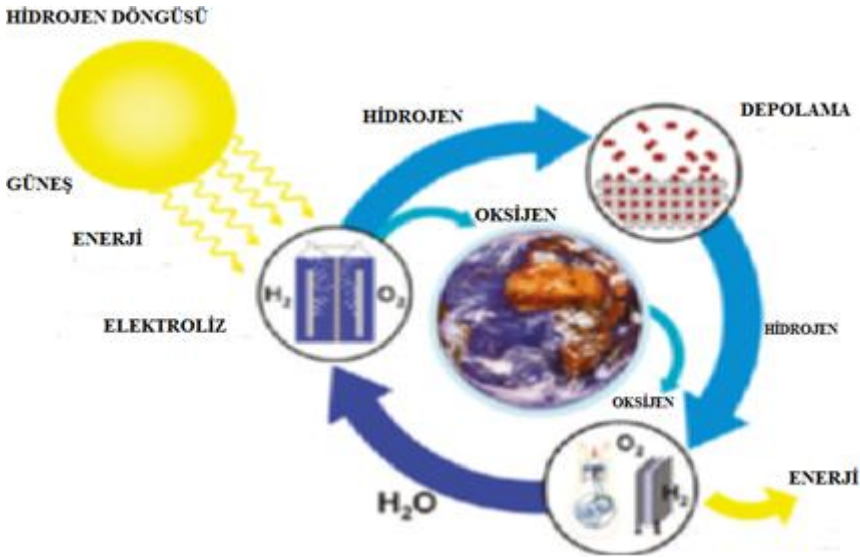
Şekil 4.31. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi.....	97
Şekil 4.32. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi	97
Şekil 4.33. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi	98
Şekil 4.34. Sentezlenen komplekslerin H_2 depolama(ml/g madde)- basınç grafiği	98
Şekil 4.35. Sentezlenen komplekslerin % kütlece-basınç grafiği.....	99
Şekil 4.36. Komplekslerin % kütlece hidrojen depolama kapasitesi- yüzey alanı grafiği	100
Şekil 5.1 Zn-1 yapısına ait c ye doğru paketlenme şekli.	102

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. DOE 2015 Hedefleri	2
Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Mekanik kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'lar.....	23
Çizelge 2.3. Bazı MOF'ların yüzey alanı ve hidrojen depolama özellikleri	48
Çizelge 3.1. Sentezde kullanılan ligantlar ve özellikleri	60
Çizelge 4.1. Komplekslerin elementel analiz, Renk ve %verim sonuçları.....	63
Çizelge 4.2. Ligantların ve komplekslerin IR spektrumu verileri	71
Çizelge 4.3. Komplekslerin termik eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	75
Çizelge 4.4. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksine ait kristal verileri	79
Çizelge 4.5. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksine ait bağ açıları	80
Çizelge 4.6. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksine ait bağ uzunlukları	81
Çizelge 4.7. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksine ait hidrojen bağları	81
Çizelge 4.8. $[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait kristal verileri.....	84
Çizelge 4.9. $[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait seçilmiş açıları	85
Çizelge 4.10. $[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait bağ uzunlukları	86
Çizelge 4.11. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşme enerjileri	87
Çizelge 4.12. Sentezlenen komplekslerin hidrojen depolama özellikleri.....	99

1. GİRİŞ

Günümüzde kullanılan enerji kaynakları fosil yakıtlar olarak adlandırılan kömür, petrol ve doğalgazdır. Bu fosil yakıtlar hızla azalmakta olup neden oldukları kirlilik, doğal dengeyi bozmakta ve dünyada yaşayan canlıların sağlığını tehdit etmektedir. Dünyanın artan enerji ihtiyacına karşı azalan enerji kaynakları nedeniyle, gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayabilecek ve çevre kirliliğini önleyebilecek yeni alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar hidrojenin sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı alternatif bir yakıt olarak fosil yakıtların yerini alacağını ve geleceğin enerjisi olduğunu göstermektedir, Şekil 1.1.



Şekil 1.1. Hidrojen Döngüsü

Hidrojen, evren’de en çok ve yerküremizde okyanus, deniz ve göllerde su halinde bol miktarda bulunan tükenmez bir kaynaktır. Yapısında karbon bulunmadığı için fosil yakıtların çıkardığı zehirli gazları çıkarmaz ve çevreyi kirletmez. Yakılmasıyla doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi gibi yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak da kullanılabilir. Hidrojen enerjisi, otomotiv sektöründen hava taşımacılığına kadar tüm sanayi sektörünün enerji ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Isınmadan elektrik üretimine kadar her alanda kullanılabilir.

Hidrojenin sahip olduğu en önemli özellik depolanabilmesidir. Fakat bilinen en hafif gaz olduğundan depolanması çok büyük bir problemdir. Geleceğin enerjisi olan

hidrojenin günümüzde yaygın olarak kullanımı için etkin ve verimli şekilde depolanması gereklidir.

Hidrojenin güvenli bir şekilde kullanılması için depolanması hakkında birçok çalışma yapılmaktadır. Son yıllarda hidrojen gazını fiziksel adsorpsiyon ile tutabilen gözenekli metal organik kafes yapılı bileşikler dikkat çekmektedir. Bu çalışmalar sonucunda hidrojen gazı 77 K ve 1 atm'de kütlece %4.5 depolanabilmektedir. Bu hedef Çizelge 1.1'de belirtildiği gibi Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığının (DOE) 2015 yılındaki hedefi ile uyumaktadır.

Çizelge 1.1. DOE 2015 Hedefleri

DOE 2015 H₂ Depolama Hedefleri	
Gravimetrik Kapasitesi	5.5 wt % H ₂
Volumetrik Kapasitesi	40 g H ₂ /L
Çalışma Sıcaklığı	-40 ile 60 °C
Maksimum Basınç	100 Bar
Yakıt İhmal Oranı	1.5 kg H ₂ /dak
Fiyatı	H ₂ kg başına \$67

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidrojen

Hidrojen elementinin sembolü H olup, standart sıcaklık ve basınç altında renksiz, kokusuz, metalik olmayan, tatsız, oldukça yanıcı ve H₂ olarak bulunan bir biatomik gazdır. 1.00794 g/mol'lük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif elementtir. Periyodik cetvelde sol üst köşede yer alır.

Hidrojen, evrenin kütlesinin %75'ni oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir. Ana hatta bulunan yıldızların çoğunluğu plazma halinde olan hidrojenden oluşur. Endüstride metan gibi hidrokarbonlardan üretilebildiği gibi, pahalı olsa da suyun elektrolizinden de üretilmektedir. Yeryüzünde esas olarak su bileşiği şeklinde bulunmasının yanında, canlı bitkiler, petrol, kömür gibi organik maddelerde de bulunur (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen>).

2.1.1. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojenin ilk defa 1500'lü yıllarda İsviçreli simyacı Paracelsus tarafından bulunmuştur. Aynı zamanda havayla karışarak patlama şeklinde yandığı 1700 yıllarında Lemory tarafından gösterilmiştir. 1781 de ise Cevendish, hidrojenin havayla birleşerek yandığında atık ürünün su olduğunu deneyle saptamıştır. Hidrojen, 1784 yılında su buharını kızdırılmış metal üzerinden geçirerek hidrojen ve oksijenine ayıran Antoine Laurent de Lavoisier tarafından adlandırılmıştır (Tezcan, 2003). Bu dönemlerde hidrojen metallerin asit ile tepkimesi sonucu elde edilmekteydi. Fakat daha sonra, endüstri devriminin başlangıcı sayılan 19. Yüzyılın ilk yarısında kömür-su-gaz tepkimeleri, 20. yy. da ise elektroliz başlıca hidrojen üretim şekli olmuştur (Aydemir, 1998).

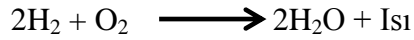
2.1.2. Hidrojenin Temel Özellikleri

Hidrojenin özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri

Atomik Sembolü	H
Atom Numarası	1
Atom Ağırlığı	1.00794 akb
Elektron Konfigürasyonu	1s ¹
Kaynama Noktası(1atm)	-252,8°C
Erime/Donma Noktası	-259,2°C
Kendiliğinden Alevlenme Sıcaklığı	565,5 °C
Gaz Yoğunluğu(21,1°C, 1 atm)	0,083 kg/m ³
Kritik Sıcaklığı	-240 °C
Kritik Basınç	12,8 atm
Sudaki Çözünürlük(vol/vol, 15,6°C)	0,019
Alt Isıl Değer	120,7 MJ/kg
Üst Isıl Değer	140,9 MJ/kg
İyonlaşma Enerjisi	1312.0 kJ/mol

Hidrojen, havadaki oksijenle patlamalı olarak yanması sonucunda atık ürün olarak su ve ısı elde edilir.



Ancak, hidrojen molekülündeki atomlar arası bağ çok kuvvetli olmasından dolayı oda sıcaklığında diğer kimyasallarla genellikle tepkimeye girmez.

Hidrojen, ideal bir yakıtın sahip olması gereken tüm özelliklere sahiptir.

- Doğada bilinen en hafif gazdır.
- Diğer yakıtlara göre daha iyi yanıcıdır ve doğada bol miktarda bulunmaktadır.
- Çevreye ve insan sağlığını etkileyecek zehirli gaz yaymaz. Çünkü içerisinde karbon olmadığı için kirliliğe sebep olmaz.
- Hidrojen diğer yakıtlara göre daha güvenlidir.
- Çok yüksek verimle enerji üretmektedir.
- Ekonomiktir.
- Depolanabilme özelliği vardır.

2.1.3. Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen

Günümüzde kullandığımız birincil enerji kaynakları kömür, petrol ve doğalgaz fosil yakıtlar olarak adlandırılır. Dünya nüfusundaki ve uygarlık düzeyindeki artışlarla birlikte toplam enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Günümüzdeki ihtiyacı karşılayabilen mevcut enerji kaynakları ise, gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayacak düzeyde değildir. Ankara Ticaret Odası'nın Nükleer Enerji Raporu'na göre (<http://www.atonet.org.tr/turkce/bulten/bulten.php3?sira=365>) (24.06.2012) kömürün 216, petrolün 40, doğalgazın ise 62 yıl ömrü kalmıştır. Ayrıca bu yakıtların çıkardıkları zehirli gazlar nedeniyle çevreye olan olumsuz etkileri ve yarattıkları çevre kirliliği sebebiyle alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Bu sebeple çevreye zarar vermeyen rüzgâr, güneş, dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ilişkin araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanamaması ve araçlarda doğrudan kullanılamaması, hidrojenin enerji taşıyıcısı ve depolayıcısı olarak kullanımının önemini arttırmaktadır. Örneğin, hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda' da hidroelektrik santrallerini belirli bir yoğunlukta çalıştırılarak elde edilen enerji hidrojen gazı olarak depolanmaktadır. Euro-Quebec çalışmaları kapsamında Kanada'da bulunan hidroelektrik santrallerinden elde edilen elektrik enerjisinin sıvı hidrojen olarak depolanmasıyla Avrupa'ya ihraç edilmesi planlanmıştır. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması ve depolanan hidrojenin yakıt pilleri vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesini içeren çok sayıda araştırma yapılmaktadır (http://www.hydrogen.co.uk/h2/euro_quebec_h2project.htm(24.06.2012).

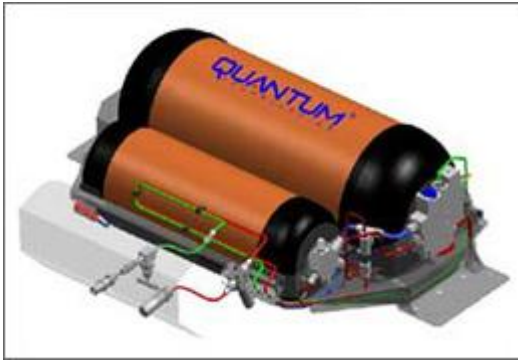
2.2. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojenin küçük hacimde ve yüksek miktarda depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak maddelere tutunarak yüzey etkileşimli veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir (Scalapach ve ark., 2001).

2.2.1. Sıkıştırılmış Gaz ve Sıvı Hidrojen

Hidrojen, petrole ve diğer kaynaklara göre oldukça düşük yoğunluğa sahiptir. Yüksek basınç ve soğutma işlemleriyle hidrojen gazı yaklaşık 20K sıcaklıkta sıvılaştırılabilir. Sıvı depolarında izolasyon çok önem arz etmektedir, Şekil 2.1’de sıvı hidrojen depolayan tank gösterilmektedir. Günümüzde sıvı hidrojen, özellikle uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluğa sahiptir (71 kg/m^3). Ancak sıvı depolamada, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalışıldığı için daha emniyetlidir. Ayrıca depolama tankı ile sıvı hidrojenin ağırlık oranı %26 civarındadır. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir, ancak büyük miktarlar için oldukça pahalıdır. Çünkü hidrojeni sıvılaştırmak için gereken enerji, hidrojenin sağlayacağı yakıt enerjisinin %28’i civarındadır (Emans ve ark.,2007).

Hidrojen depolama yöntemlerinden biri de, gaz olarak basınçlı tanklarda depolanmasıdır. Hidrojenin yoğunluğunun çok düşük olmasından dolayı hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Bunun dışında, yüksek basınca dayanabilecek tanklar ağırlıklarından dolayı depolama sisteminde önemli bir yer tutmaktadır. Depo malzemesi olarak östenitik çelik ve bazı alüminyum türleri kullanıldığında, depolanan hidrojenin, tüm depo ağırlığına oranı %2–3 civarında kalmaktadır (Weinberger ve Lamari, 2009).

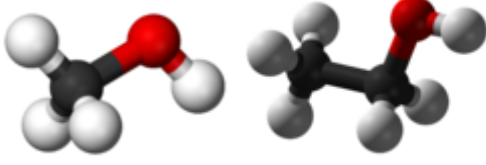


Şekil 2.1 Sıvı hidrojen depolayan tank

2.2.2. Hidrokarbonlar

Metanol veya etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içerirler. Şekil 2.2’de yakıt olarak kullanılan etanol ve metanol’ün molekül yapısı verilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılarak hidrokarbonlardan

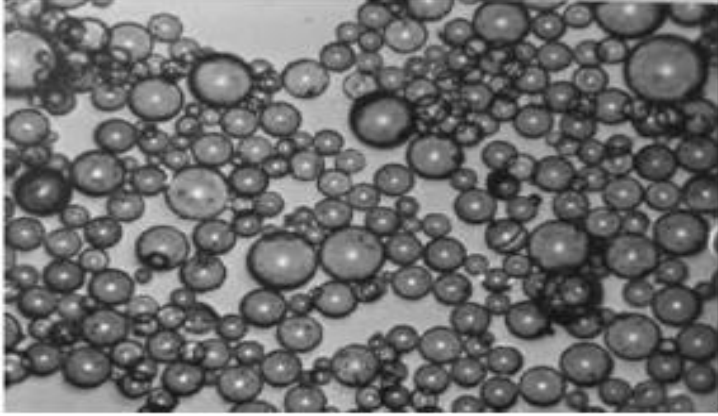
hidrojen ayrıştırılabilir. Böylece, %70-75 oranında hidrojenin yanı sıra, karbondioksit, karbon monoksit ve su oluşur (Nguyen ve ark., 2008; Tomoya ve ark., 2005).



Şekil 2.2. Yakıt olarak kullanılan bazı hidrokarbonlar

2.2.3. Cam Kürelerde Depolama

Çapları 25–500 µm arasında değişen cam küreler, cidar kalınlıkları 1 µm olan bir tarafı açık cam baloncuklardır (Şekil 2.3). Hidrojen, bu kürelere yüksek basınç ve sıcaklık altında depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık sonucunda cam cidarı geçirgen hale geldiğinde, hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğutulunca da içeride hapsolür. Depolanan hidrojen, camların ısıtılması veya kırılması yoluyla tekrar geri alınabilir (Kohli ve ark., 2008).



Şekil 2.3. Hidrojen depolayan cam küreler

2.2.4. Mağaralarda Depolama

Hidrojeni depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde, yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervlerinde depolamaktır, Şekil 2.4. Maliyeti biraz yüksek olan diğer bir depolama şekli ise, hidrojeni maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Ancak mağaralarda saklanan hidrojenin yılda %1-3'ü arası, sızıntı nedeniyle kaybolmaktadır (Lindblom, 1985).

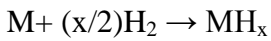


Şekil 2.4. Hidrojenin mağralarda depolanması

2.2.5. Hidrürler Halinde Depolama

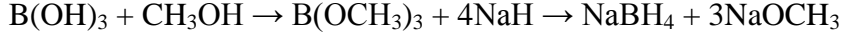
Hidrojen kimyasal olarak hidrürler halinde metallerde, alaşımlarda ve yarı metallerde depolanabilmektedir. Yüksek miktarda hidrojen depolayabilen metal hidrürler, hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun oluşturmaktadır. Titanyum emdirilmiş NaAlH_4 gelecek vaat etmekte ve 250°C 'de %4,5 oranında hidrojen depolamaktadır. Ancak 35 defa tekrarlanan doldurma-boşaltma sonunda hidrojen depolama kapasitesinin %4,5'ten %3,5'e indiği gözlenmiştir (Biniwale ve ark., 2008; Sakıntuna ve ark., 2007).

Metallerde hidrojenin depolanması genel olarak aşağıdaki denkleme göre gerçekleşir. Bu denklemde M, metalleri genel anlamıyla kapsamaktadır.

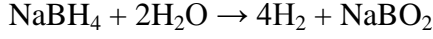


Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bunun nedeni tehlikesiz olmasıdır. Bor esaslı sistemler temel olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içerir.

Sodyum bor hidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir (Schlesinger ve ark., 1953).



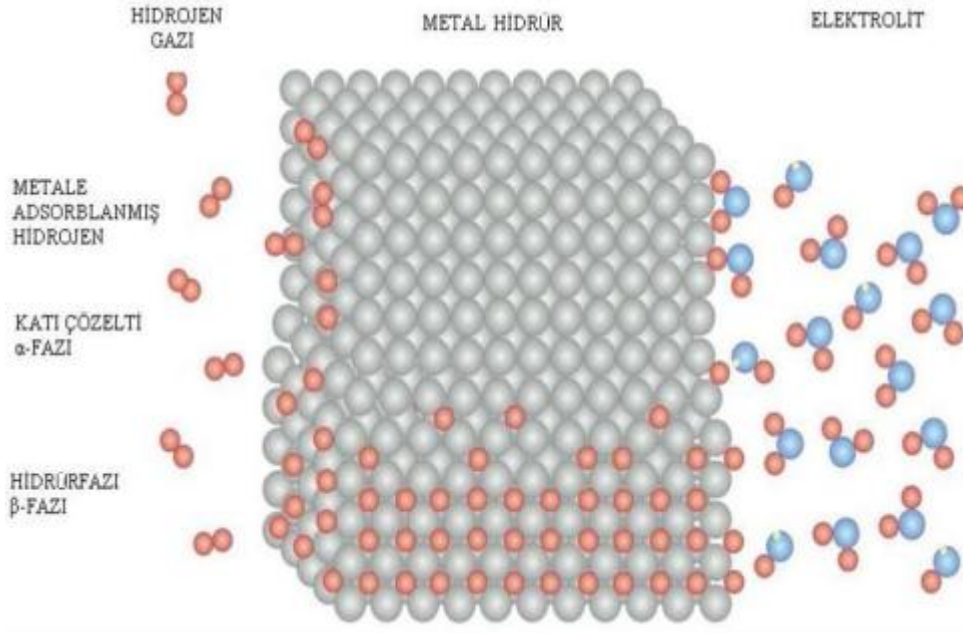
Stokiyometrik olarak ürünün 75% nin sodyummetoksite dönüşmesi veriminin düşüklüğünü ve büyük ölçekli uygulanabilirliğini engellemektedir. Günümüzde bu verimi artırıcı birçok çalışma gerçekleştirilmektedir (Ortega, <http://www.freepatentsonline.com/7214439.html>, 24.06.2012). Sulu çözelti halindeki sodyum bor hidrür, aşağıdaki gibi hidrojen oluşturacak şekilde reaksiyon gerçekleştirir. Bu reaksiyonun en büyük avantajı, ürün hidrojenin yarısının sudan elde edilmesidir.



H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir (Zhang ve ark., 2007).

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü, depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün, hidrojen depolama amaçlı kullanımında en önemli sorun, oluşan metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülmesindeki zorluklardır. Hidrojen depolamada sodyum bor hidrür kullanmanın bir diğer avantajı, hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Sodyum bor hidrür, normal şartlarda tehlikeli olmayan ve uygun şartlarda hidrojen verecek şekilde reaksiyon gerçekleştirebilecek bir maddedir.

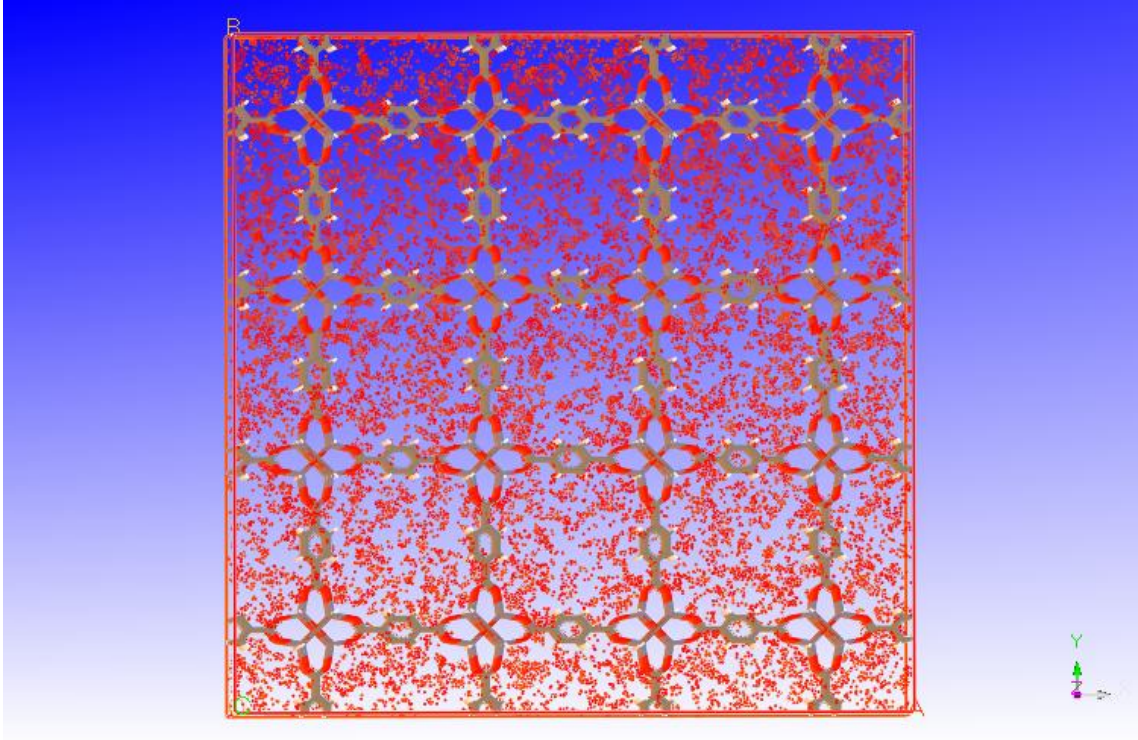
Metal alaşımlarıyla hidrojenin etkileşimi Şekil 2.5'de gösterildiği gibi katı çözelti fazı (α -fazı) ve hidrür fazı (β - fazı) şeklinde olabilmektedir (Scalapbach ve ark., 2001).



Şekil 2.5. Metal hidrojen etkileşimi

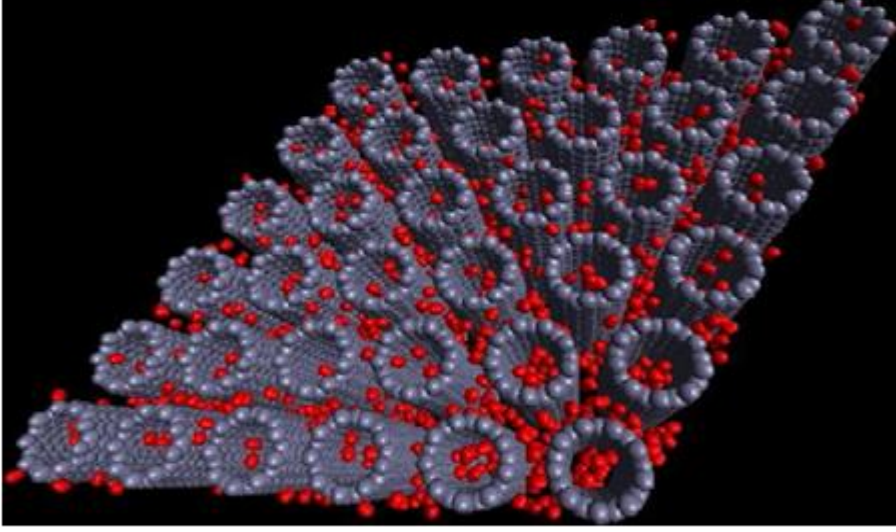
2.2.6. Yüzeysel Etkileşimi İle Depolama

Yüzeysel etkileşimli depolamaya örnek olarak; karbon nanotüplerde depolama, zeolitlerde depolama ve metal-organik kafes yapılarda depolama verilebilir. Geniş yüzey alanına sahip MOF-5'in hidrojen depolama özelliği Şekil 2.6'da verilmektedir. Depolama zayıf van der Waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda mümkündür ve yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Schimmel ve ark., 2004).



Şekil 2.6. Hidrojen depolayan MOF-5

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir, Şekil 2.7. Uçları açık ya da kapalı olabildiği gibi tek veya çok katmanlı olabilir. Tek katmanlı nanotüpler %14, çok katmanlılar %7,7, içlerine alkali metal yerleştirilenler ise %20 ağırlık oranına kadar hidrojen depolayabilmektedir. 20 bar basınç altında yapılan deneylerde, bu oran %70'e kadar çıkarılmıştır. Nanotüplerin en büyük dezavantajı maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Eğer gelecekte ucuz üretim yöntemleri geliştirilirse, yaygın olarak kullanılacak hale gelebilirler (Gayathri ve ark.,2010; Chen ve ark., 2007).



Şekil 2.7. Hidrojen depolayan karbon nanotüpler

2.3. Metal Organik Kafes Yapılar

Metal-ligant koordinasyon polimerleri 1900 lü yıllarda sentezlenmiş ve fonksiyonel malzeme olarak uygulama alanı bulunmuştur (Musgrave ve Mattson, 1968, Peard ve Pflaum, 1958).

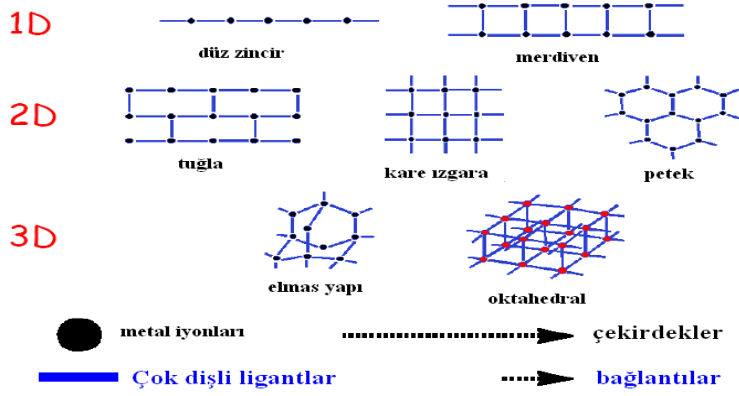
Koordinasyon bileşiklerin geometri ve boyutları hakkında 1970 yılında A. F. Wells çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda koordinasyon bileşiklerinin geometrilerini ve sabit bağ noktalarını ele alarak yapılarını belli topolojilere göre sınıflandırmıştır.

1990'lı yılların başlarında R. Rabson; koordinasyon bileşiklerinin geometrileri ve boyutları hakkında araştırmalar yapmış olan Wells'in çalışmalarını geliştirerek; özellikle bu yapıların metal organik kafes yapılar olduğu sonucuna ulaşmıştır.

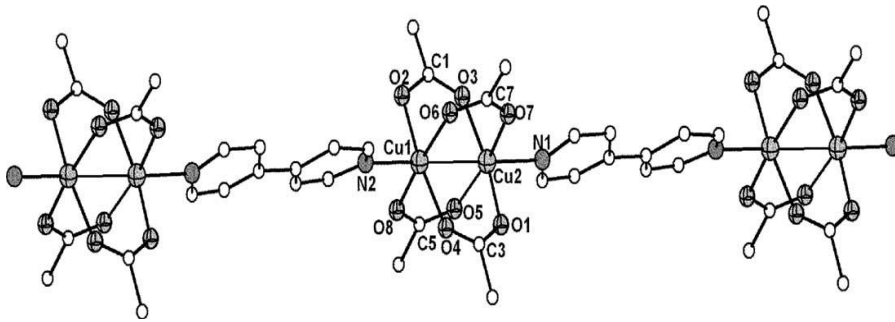
Farklı yapıların özelliklerini ve işlevlerini öğrenmek için bir, iki ve çok merkezli düğümler içeren kompleksler sentezlenmesi önemli bir adımdır. Böylece farklı metal iyonları ile farklı geometriye sahip kompleksler elde edilmektedir. Örneğin; metal ile iki veya üç koordine bağ yapan ligantların çizgisel ve T şeklindeki 1D (bir boyutlu) kompleksler meydana getirdikleri belirlendi. Aynı şekilde dört tane koordine bağ yapanlar karedüzlem ve tetrahedral kompleksler, altı tane koordine bağ yapanlar ise oktahedral koordinasyon polimerlerini meydana getirmektedir. Kafes yapıli bileşiklerin sentezi sonucunda oluşan MOF'ların boyutları Şekil 2.8'de verilmektedir. Şekil 2.9, Şekil 2.10 ve Şekil 2.11'de bazı MOF bileşiklerinin boyutları örnek olarak verilmektedir.

Bu alanda yaptığı çalışmaları dikkat çeken Nobel adayı Yaghi ve Arkadaşları; metal organik kafes yapıları koordinasyon polimerlerinin geometrileri, boyutları ve yönelimleri hakkında bilgiler elde etmişlerdir. Bu araştırmalar sonucunda ağsı kimya adında (reticular chemistry) bir veri bankası oluşturarak, sentez edilen kafes yapılarının topolojileri ve yönelimleri hakkında bilgiler verilmektedir.

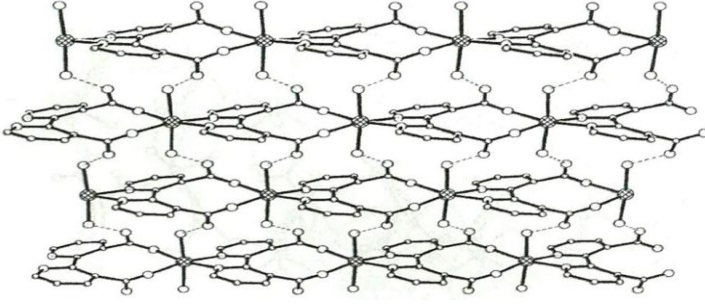
Metal iyonları veya metal kümeler köprü ligantlar boyunca koordinasyon bağları ile bağlanarak çok boyutlu kompleksler oluştururlar. Özellikle koordinasyon polimerleri oluşurken karboksil asitler önemli rol oynamaktadır (Bao-Hui ve ark 2004).



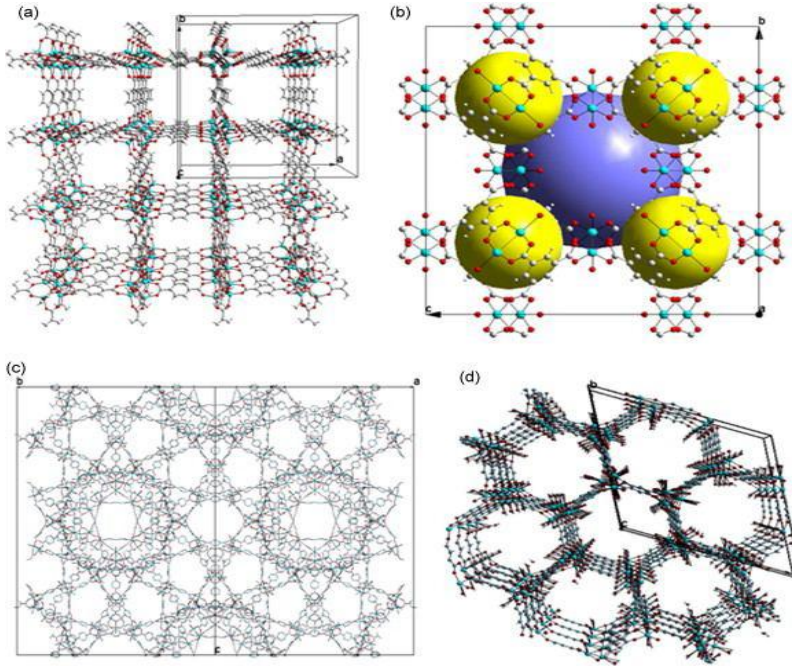
Şekil 2.8. MOF'ların boyutları



Şekil 2.9. 1D polimerik $[Cu_2(OOCCH_3)_4(4,4'-bpy)]_n \cdot DMF$ (Hai-Ying ve Ark 2005)



Şekil 2.10. 2D polimerik $[\text{Co}(3,3'\text{-bpyda})(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği (Bao-Hui ve ark 2004).

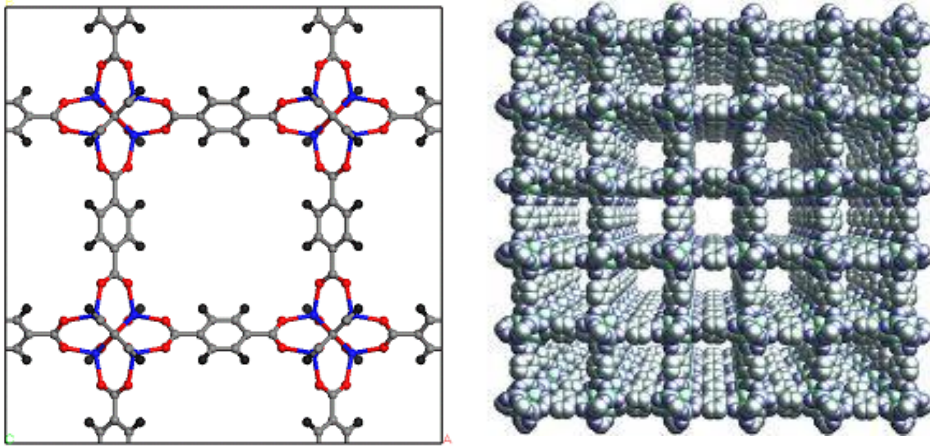


Şekil 2.11. 3D polimerik kafes yapılar a) MOF-5; b)HKUST-1(Sarı ve mavi boşluklar.); c) MIL-101, d) MOF-74 (Bo ve ark., 2009)

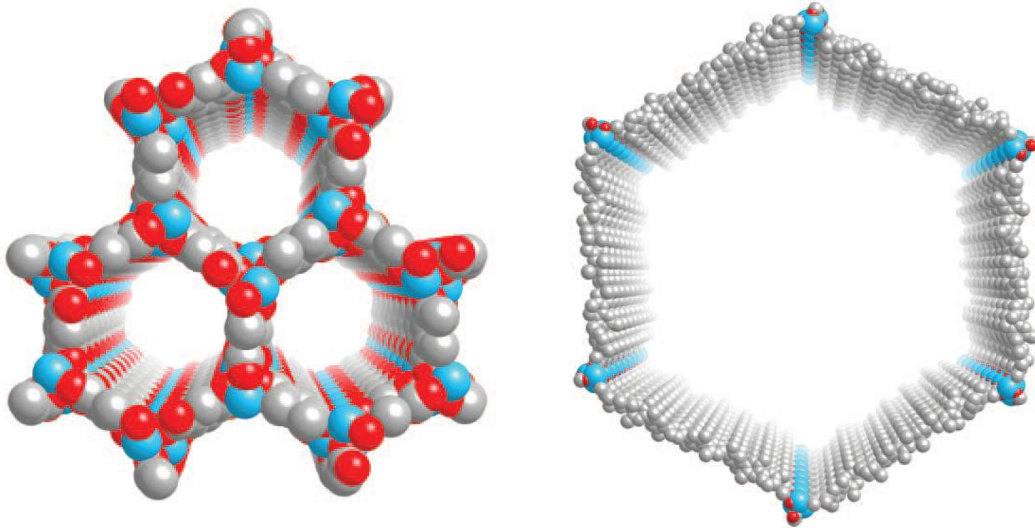
Metal organik kafes yapıları bileşikler, düşük yoğunluğa ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli kristal yapılardır. Şekil 2.12' de görüldüğü gibi MOF'un Kristal yapıda ve gözenekli olması, kararlılığı, tekrarlanabilirliği, kolay sentezi, gözenekleri büyütme için esnekliği ve kimyasal modifikasyonu gibi özelliklerinden dolayı yaygın uygulama alanı bulabilmektedir.

Metal organik kafes yapıları bileşiklerde metal atomları ile organik ligantlar arasında sınırsız sayıda ağ oluşumu sonucunda 3D yüksek gözeneklere sahip polimerik malzemeler elde edilmektedir (Rowsell ve Yaghi 2005). MOF'ların sahip olduğu kafes

yapıları kontrollü bir şekilde elde edilmesi önem arz etmektedir. Gözenekli yapının hangi boyutta olacağını ise kullanılan organik ligant, metal ve çözücü belirler (Moulton ve Zaworotko, 2001, Braga ve ark., 2005; Hill ve ark, 2005). Şekil 2.13' de gösterilen kafes yapılı bileşik bağlayıcıların değiştirilmesi ile elde edilmiş olup ilaç salınım özelliği mevcuttur (Deng ve ark, 2012). Özellikle metalin ligant ile yaptığı koordine bağlar MOF yapısını ve özelliklerini etkilemektedir.



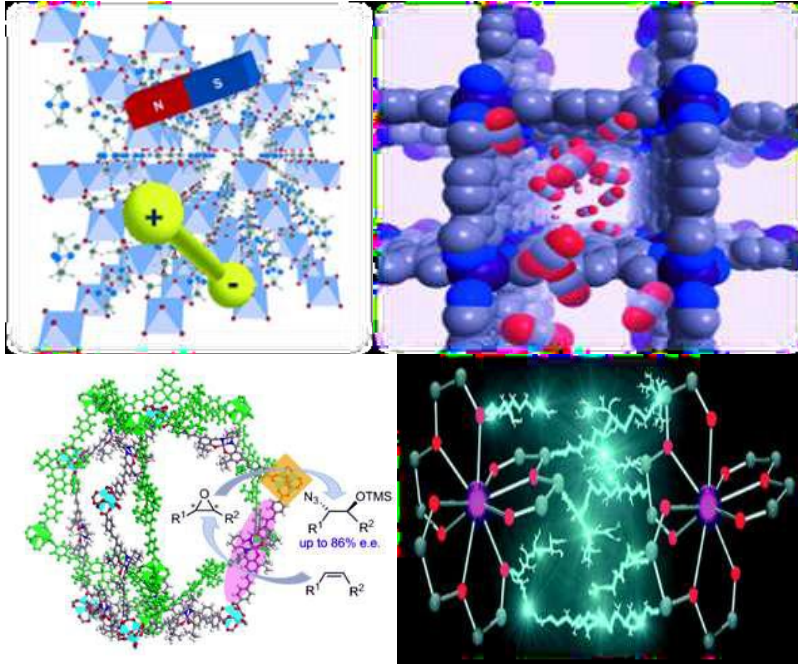
Şekil 2.12. MOF-5 bileşiği



Şekil 2.13. IRMOF-74'ün gözenekleri (Deng ve ark., 2012)

Şekil 2.14'de metal organik kafes yapılı bileşikler; gaz depolama, gaz arıtma, gaz ayırma, kataliz, sensör ve manyetizma gibi birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır

(http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework, 08.08.2012). Özellikle gaz ayırma ve kataliz alanında yaygın olarak kullanılan zeolitler ve aktif karbonların yerini almaktadır(Férey, 2000, Kitaura ve ark., 2003).



Şekil 2.14. MOF'ların uygulama alanları

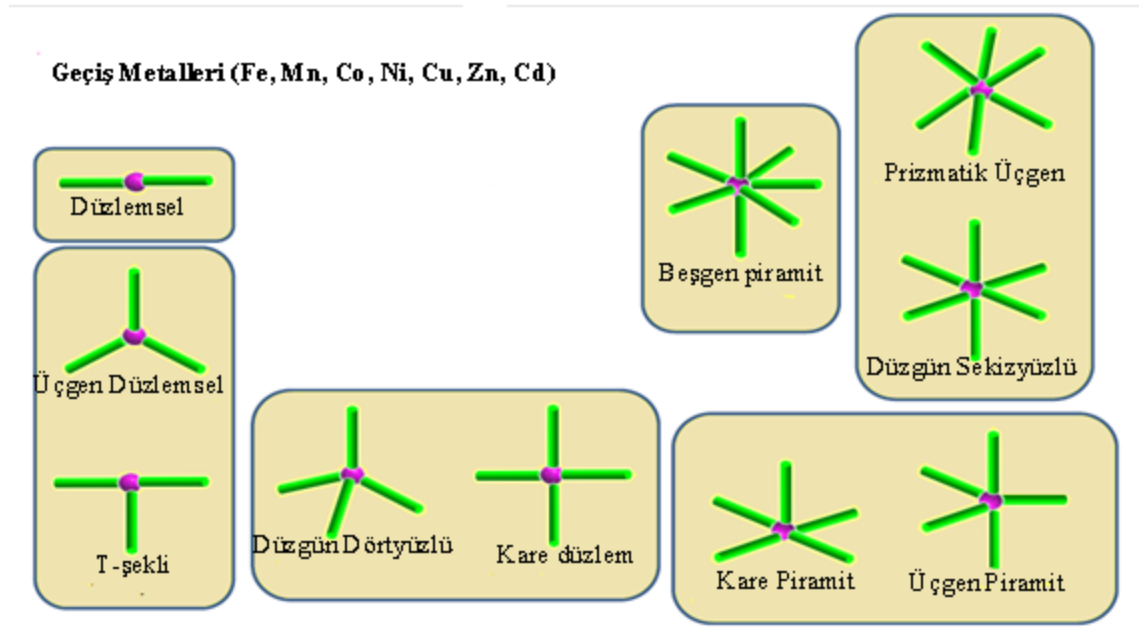
Metal organik kafes yapılı bileşikler sentez edilirken hedeflenen malzemeye göre metal ve ligant seçilmesi gerekmektedir (Yaghi ve ark., 1998; Ockwig ve ark., 2005, Chun ve ark., 2005, Lin ve ark., 2006, Yaghi ve Li, 2009). Metal merkezinin geometrisi ile organik bağlayıcılarının meydana getirdiği farklı kombinasyonlar ile farklı kafes yapılı bileşikler meydana gelir. Metal düğümler ile organik ligant bağlayıcıların sayıları, yönelimleri ve geometrileri kafes yapılarının oluşumunda önemlidir (Eddaoudi ve ark., 2001; Moulton ve Zaworotko, 2001; Evans ve Lin, 2002; Yaghi ve ark., 2003; James, 2003).

Metal organik kafes yapıların hidrojen depolamada en büyük avantajı fiziksel etkileşim olmasıdır. Depolama zayıf vander waals etkileşimi ile düşük sıcaklarda mümkündür ve yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gazlar metal hidrürler gibi kimyasal olarak değil fiziksel olarak depolanırlar. Metal hidrürler ağırdırlar ve ancak %4 ağırlığında hidrojen depolarlar (Cronin, 1985).

2.3.1. MOF Sentezinde Kullanılan Metaller

MOF sentezinde en yaygın kullanılan metal merkezleri d-blokta yer alan geçiş metallere aittir. d- veya f- elementleri uygun organik ligantlar ile 2-12 koordinasyon sayısına sahip kafes yapılı bileşikler oluştururlar. Şekil 2.15'te metallerin bağlanma şekilleri gösterilmektedir. Metalin bağlanma durumu ve ligantların geometrilerine göre doğrusal, T şeklinde, tetrahedral, karedüzlem, karepiramit, üçgen bipiramit, oktahedral, küp, üçgen prizma ve beşgen bipiramit geometrisine sahip bileşikler meydana gelmektedir (Blake ve ark., 1999; Khlobystov ve ark., 2001; Janiak, 2003).

Cr^{3+} ve Mn^{2+} metal iyonları sekizyüzlü yapıda, Co^{2+} metal iyonu ise dörtyüzlü ve sekizyüzlü yapılar oluşturmaktadır. Ni^{2+} metal iyonu genellikle oksijen varlığında oktahedral geometrili koordinasyon küresi oluştururken, bazen azot varlığında kare düzlem yapıda bulunabilmektedir. Zn^{2+} metal iyonu MOF'un sentezinde en çok kullanılan metal kaynağıdır. Co^{2+} iyonuna benzemekte olup çok yönlü bir metaldir. Yalıtılmış Cu^{2+} metal iyonu ise d^9 yapısında bulunduğu için jahn teller bozulmasına uğramaktadır. Cu^{2+} metal iyonu dikarboksil asitler ile pedal şeklinde dimer yapılar oluşturmaktadır (Cheetham ve Ark 2006).

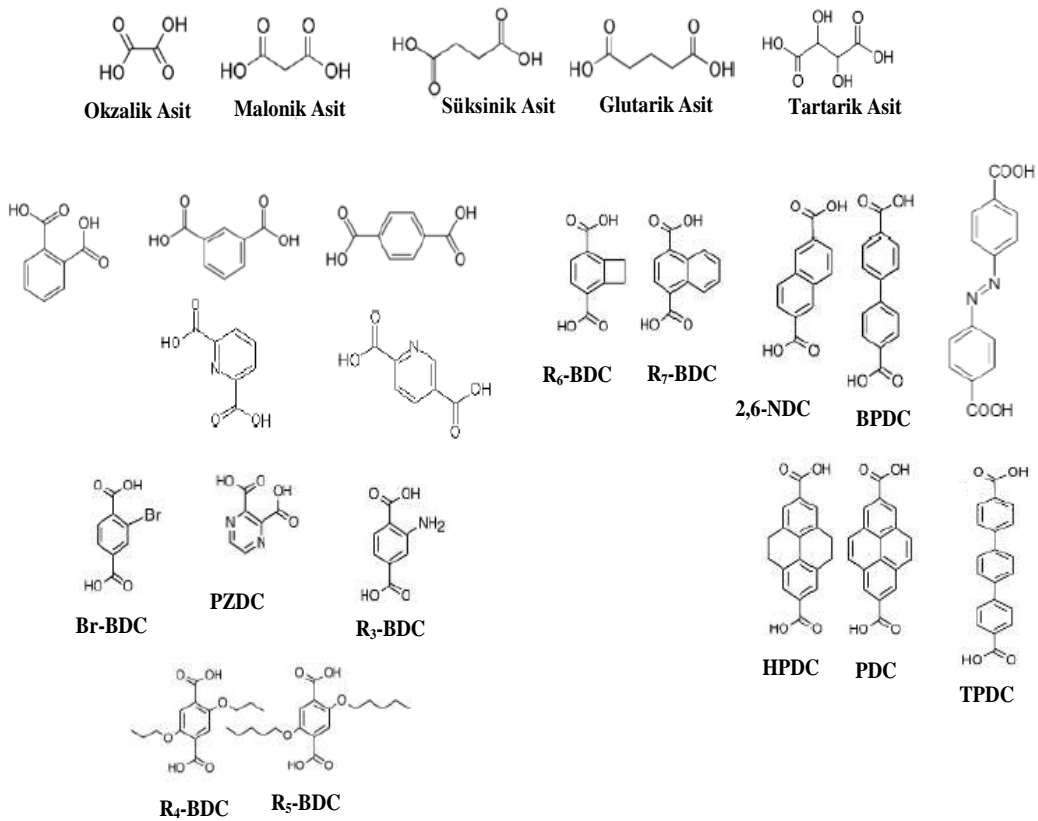


Şekil 2.15. Metallerin bağlanma şekilleri

2.3.2. MOF Sentezinde Kullanılan Ligantlar

MOF bileşiklerinde; kafes yapının esnekliği, geometrisi ve boyutunun belirlenmesinde organik ligantlar önemlidir. Organik ligant kaynağı olarak genellikle Şekil 2.16'da görüldüğü gibi di-karboksilik asitler ve tri-karboksilik asitler kullanılmaktadır. Bu organik ligantların bağlanma yönelimleri önemlidir. Özellikle benzen türevi 1,3- ve 1,4- yöne bağlı ligantlar ile çok sayıda ve mükemmel kafes yapılar elde edilmektedir. Bu durumda kafes yapı çeşitliliği sağlanmaktadır.

Organik ligantlar yapının esnek formda olmasını sağladığı gibi kararlı olmasında katkı yapmaktadır. Kafes yapının esnek formda olması için iki ve daha fazla dişli ligantlar kullanılır. Özellikle iki dişli ligantlar yapının gözenek boyutunu ve esnekliğini arttırmaktadır. Ligant olarak mono-karboksilik asitler tercih edilmezler (Cheetham ve Ark 2006).



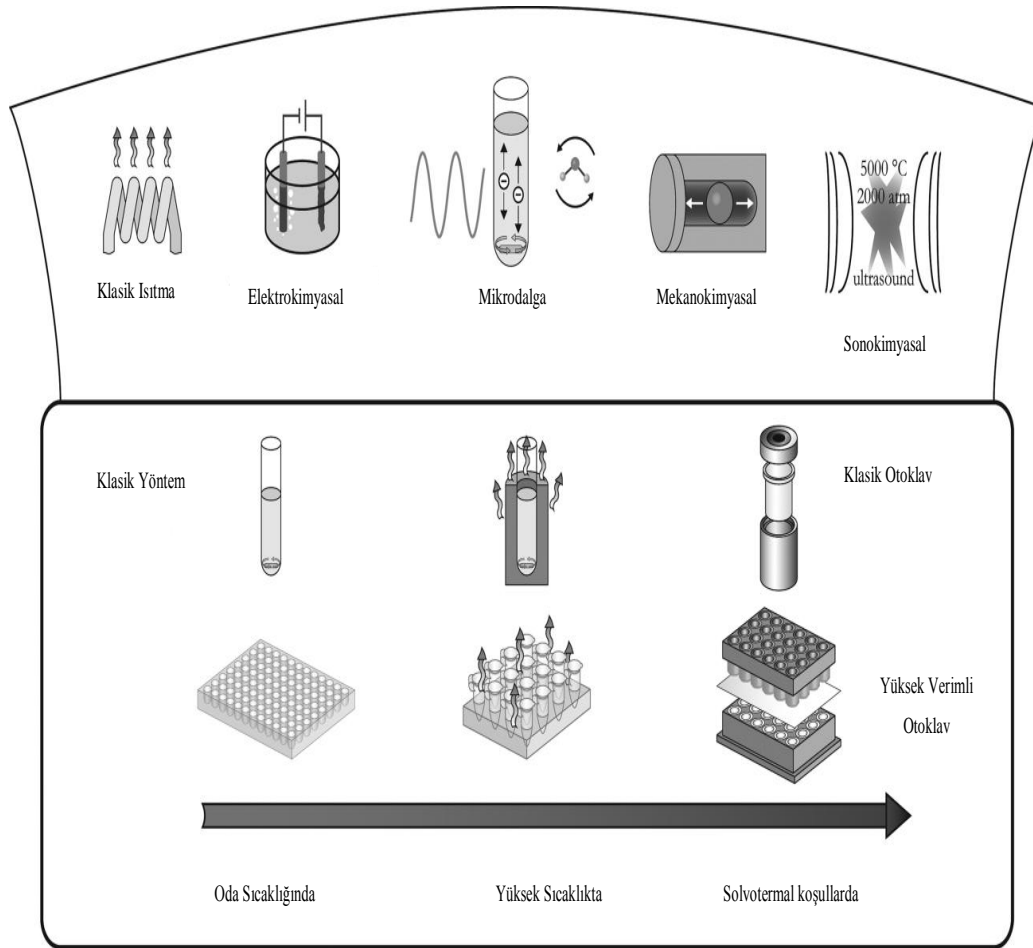
Şekil 2.16. MOF Sentezinde kullanılan anyonik ligantlar

2.3.3. Sentez Yöntemleri

MOF sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları;

- İyonotermal sentez yöntemi
- Hidrotermal/Solvotermal sentez yöntemi
- Oda sıcaklığı sentez yöntem
- Mikrodalga sentez yöntemi
- Sono-kimyasal sentez yöntemi
- Mekanik-kimyasal sentez yöntemi
- Elektrokimyasal sentez yöntemi

Şekil 2.17’de MOF sentez yöntemleri görsel olarak verilmektedir.

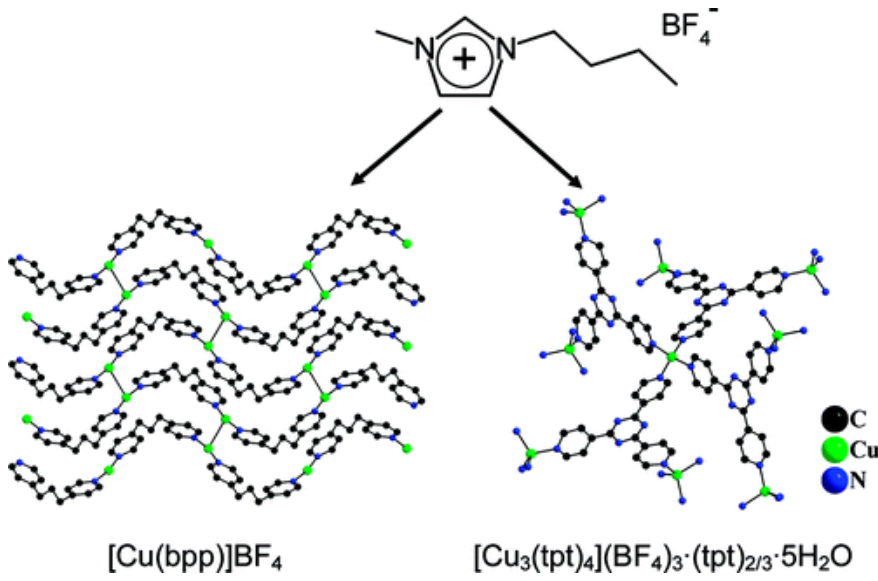


Şekil 2.17. MOF sentez yöntemleri

2.3.3.1. İyonotermal Sentez Yöntemleri

Bu yöntemde, reaksiyonun gerçekleştiği ortamda iyonik sıvılar veya ötektik karışımlar kullanılır. İyonik sıvıların reaksiyonda hem çözücü hemde template etkisi

bulunmaktadır. İnorganik bileşiklerin çözülmesi için uygundur ve nispeten daha polardır. Bu yöntemde organik ligantlar ve metal kompleksleri iyonik veya ötektik çözücü ile birlikte teflon kaplı çelik otoklava koyularak ısıtılır. Otoklav soğuduktan sonra kristaller ayrılıp yıkanır ve kurutulur. Bu sıvıların hidrotermal sentezde olduğu gibi basınç ve mikrodalgada olduğu gibi patlama riski daha azdır. Şekil 2.18'de iyonotermal yöntemi kullanılarak sentezlenen $[\text{Cu}(\text{bbp})]\text{BF}_4$ ve $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{BF}_4)_3 \cdot (\text{tpt})_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kafes yapıları verilmektedir (Jian-Wei ve ark., 2009; E.R. Parnham ve R.E. Morris, 2007).



Şekil 2.18. İyonotermal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF

2.3.3.2. Hidrotermal/Solvotermal Sentez Yöntemleri

Solvotermal yöntemde çözücü ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek 1D, 2D ve 3D kristal morfolojisine sahip maddelerin sentezlenebilmesi sebebiyle, polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Solvotermal sentez yönteminde, yüksek sıcaklık ve basınca çıkılmasını sağlayan içi teflon gibi inert malzeme ile kaplanmış özel kaplar (reaktörler) kullanılmaktadır. Reaktörde, yüksek basınç ve sıcaklıkta metal kaynakları ve organik ligantlar kolaylıkla çözünebilmekte ve reaksiyon hızlandırılabilir (Dalgorna ve ark, 2007; Lalena ve ark, 1993).

Solvotermal reaksiyonda sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiyometri, ligant türü, pH, metal kaynağı, reaksiyon kabının doluluğu, templat türleri gibi parametreler oluşan

ürüne etki eden en önemli etkenlerdir (Dai ve ark.2003; Du ve ark.,2005; Liu ve ark., 2006).

Solvotermal sentez yöntemine benzeyen hidrotermal yöntemde ise organik ligantlar ve metal kompleksleri deiyonize suda çözülerek teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava koyularak fırında programlı olarak ısıtılır. Daha sonra maddeler yıkanıp kurutularak elde edilir (Yaghi ve ark., 1995).

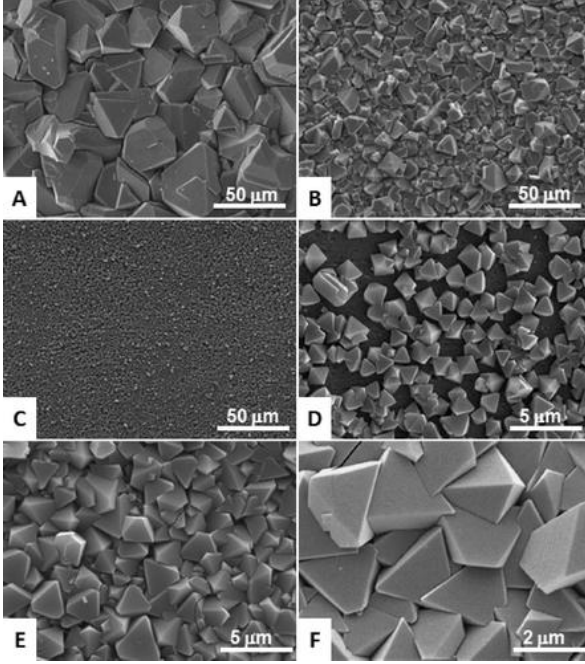
2.3.3.3. Oda Sıcaklığında Sentez Yöntemleri

Sentez edilmesi planlanan metal organik kafes yapıları oda koşullarında sentez edilerek, yavaş buharlaştırma tekniği ile kristaller elde edilmektedir (Wang ve Cohen, 2008).

2.3.3.4. Elektrokimyasal Sentez Yöntemi

BASF firması, 2006 yılında elektro-kimyasal sentez tekniği kullanılarak MOF sentezledi. Bu sentez tekniğinde amaç; nitrat, perklorat ve klorür gibi anyonların sentez sırasında reaksiyona girmesini engellemektir. Elektro-kimyasal sentezde, metal iyonları ile bağlayıcı özelliği olan organik ligantlar reaksiyona girerek kafes yapıları elde edilmektedir. Çözücü olarak protik çözücüler kullanıldığında H₂ gazı açığa çıkmaktadır. H₂ gazı oluşumu azaltılmak amacıyla akrilonitril, akrilat veya maleik esterleri kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemin sürekli aynı süreçte çalışması sebebiyle normal kesikli reaksiyonlara göre katı madde elde etme olasılığı daha yüksek olmakta ve endüstriyel üretimde avantaj sağlamaktadır (Mueller ve ark.,2005).

Bu sentez tekniği kullanılarak Cu²⁺ metal iyonu ve Zn²⁺ metal iyonu içeren kafes yapıları sentez edilmiştir Şekil 2.19’da gösterilen Cu-Zn metali içeren MOF’ların yüksek gözeneklere sahip olduğu belirlendi. Bu yöntemle HKUST-1 sentez edilerek, gaz saflaştırılmasında kullanılmıştır (Müller ve ark., 2006).

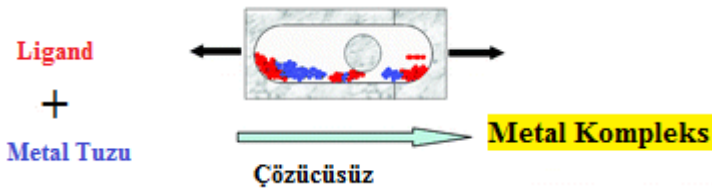


Şekil 2.19. Elektro-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ kompleksi

2.3.3.5. Mekanik Kimyasal Sentez

Mekanik kuvvet birçok fiziksel olaylar gibi kimyasal olayların da gerçekleşmesini sağlamaktadır (Fernandez-Bertran,1999).

Mekanik-kimyasal sentez, kimyasal reaksiyonda mekanik kuvvetin etkisiyle molekül içi bağların kopmasıdır. Mekanik-kimyasal sentez, sentetik kimya alanında uzun bir geçmişi bulunmakta olup, son zamanlarda farmosötik alanında, aktif kristallerde, inorganik katılarda, organik madde sentezinde ve polimer kimyasında üçlü veya daha fazla bileşenlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Boldyrev,ve Tkacova, 2000).



Şekil 2.20.Çözücüsüz mekanik sentez gösterimi

Mekanik-kimyasal sentez yönteminde sadece ligand ve metal tuzundan çıkılarak MOF sentezi Şekil 2.20’de gösterilmiştir.

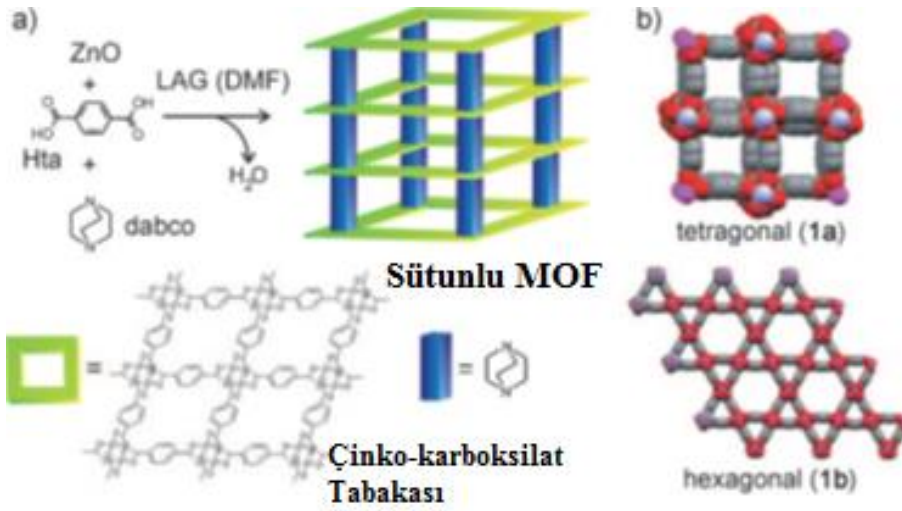
Mekanik-kimyasal sentez tekniği kullanılarak 2006 yılında ilk kafes yapı elde edilmiştir (Pichon ve ark., 2006). Mekanik-kimyasal sentez tekniği ile sentez edilen bazı kafes yapılar Çizelge 2.2’te verilmektedir;

Çizelge 2.2. Mekanik kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF’lar

MOF	SENTEZ TÜRÜ	MOF TÜRÜ
[Cu(Ina) ₂]	Çözücüsüz	Karboksilat Temelli
HKUST-1	Çözücüsüz	Karboksilat Temelli
HKUST-1	LGA	Karboksilat Temelli
[Zn(EIm) ₂]	ILGA	İmidazol Temelli
[Zn ₂ (FMA) ₂ (BPY)]	LGA	Karışık
[Zn ₂ (FMA) ₂ (BPE)]	LGA	Karışık
[Zn ₂ (FMA) ₂ (BPY)]	Çözücüsüz	Karışık
[Zn ₂ (BDC) ₂ (BPY)]	LAG	Karışık
[Zn ₂ (BDC) ₂ (DABCO)]	ILAG	Karışık

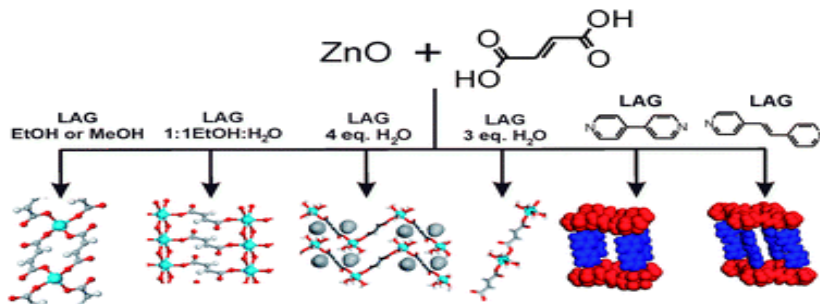
Kafes yapıların sentezinde mekanik-kimyasal sentez tekniğinin kullanılmasının avantajları bulunmaktadır. Bu teknikte çevresel etkinin olmaması, oda koşullarında yapılması ve organik çözeltiler kullanılmaması sentez tekniğinin ekonomik olmasına neden olmaktadır (Lazuen-Garay ve ark., 2007).

Bu sentez tekniğinde; 10 ile 60 dakika aralığında madde sentez edilmektedir. Metal tuzlarının yapısında su bulunduğu için, reaksiyon sonunda su oluşabilmektedir. Bu durumu önlemek için, metal tuzlarının yerine metal oksitler kullanılmaktadır. Örneğin; son zamanlarda MOF ve ZIF sentezinde tabakalı yapı oluşmasında ZnO kullanıldığı görülmektedir. Şekil 2.21’de mekanik-kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF’lar verilmektedir (Friscic ve Fabiant, 2009; Yuan ve ark., 2010; Friscic ve ark., 2010).



Şekil 2.21. Mekanik-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'lar

Mekanik-kimyasal sentez tekniğinde ilk çalışmalarda çözücü içermeyen koşullarda sentezler. Ancak yapılan çalışmalarda düşük erime noktasına sahip anyonik organik ligantlar ile yapısında su içeren metal tuzları ile gerçekleşen reaksiyonların daha iyi sonuç elde edildiği belirlendi. Bu kapsamda özellikle metal asetat ve metal karbonat tuzları kullanıldığında fonksiyonel malzemelerin sentezlendiği belirlendi. Bu metal tuzların kullanılması sonucunda elde edilen kafes yapının gözeneklerinde asetik asit ve karbonik asidin bulunduğu belirlendi. Bu gözenekler arasındaki maddelerin termal ısı yardımıyla rahatlıkla uzaklaştığı belirlendi. Şekil 2.22'de LAG yöntemi kullanılarak sentezlenen MOF'lar verilmektedir.

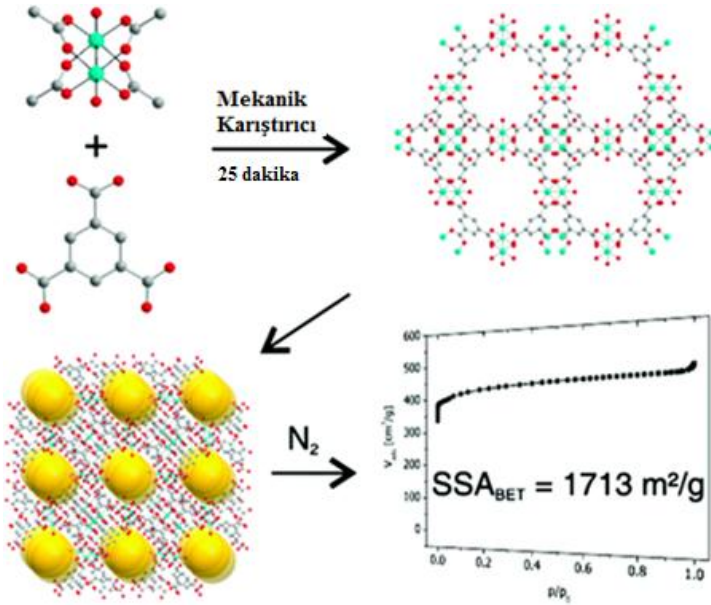


Şekil 2.22. LAG sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'lar

Son zamanlarda iyon ve sıvı destekli aşındırma (ILGA) yöntemi kullanılarak MOF'ların seçiciliği artırılmıştır. Reaksiyondaki iyonlar çözücülerini yönlendirerek

MOF'lar elde edilmektedir (Beldon ve ark., 2010; Friscic ve ark., 2010). Pichon ve James farklı metal tuzlarından ve karboksilik asitten çıkarak çok sayıda MOF' u çok kısa sürede sentezlemiş ve X-ray ile karakterize etmişlerdir. (Pichon ve James, 2008).

LGA yöntemi ile Bakır-asetat'tan çıkılarak kristal ve adsorpsiyon özelliği olan MOF elde edildi. TG-DTA tekniği ile sentezlenen bu maddenin gözenekleri arasında su ve asetik asit olduğu belirlendi. Konuk çözücü ile yerdeğiştirme veya ısıtma ile gözeneklerin arasındaki çözücüler uzaklaştırıldı. Ancak sadece ısı ile yapılan uzaklaştırmanın yüzey alanının küçülmesine neden olduğu gözlemlendi. [739 m² g⁻¹, (Yang ve ark.,2010); 1364 m² g⁻¹,(Yuan ve ark.,2010); 1421 m² g⁻¹,(Schlesinger ve ark.,2010); ve 1713,(Klimakov ve ark.,2010) m² g⁻¹).



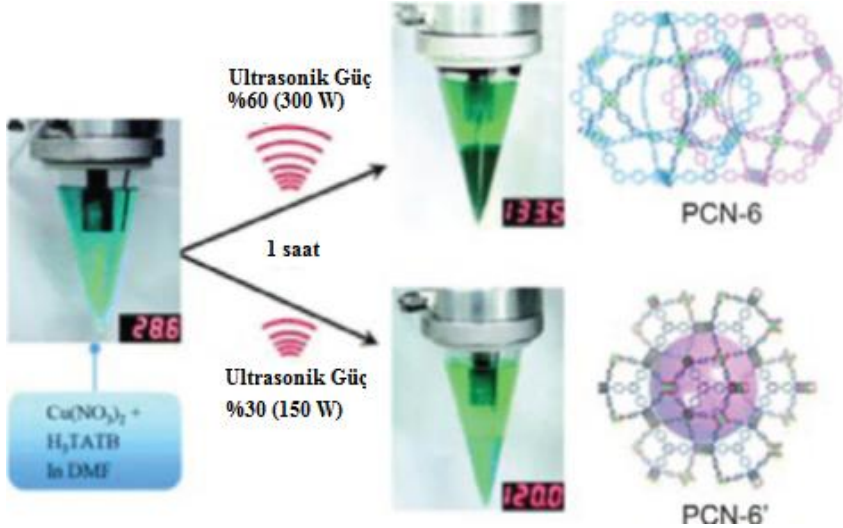
Şekil 2.23. Mekanik Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen MOF'ların gözenekleri ve yüzey alanları

Kısa sürede Şekil 2.23'de elde edilen bu ürünün adsorpsiyon deneylerinde meso-gözenekleri olduğunu kanıtlamıştır.

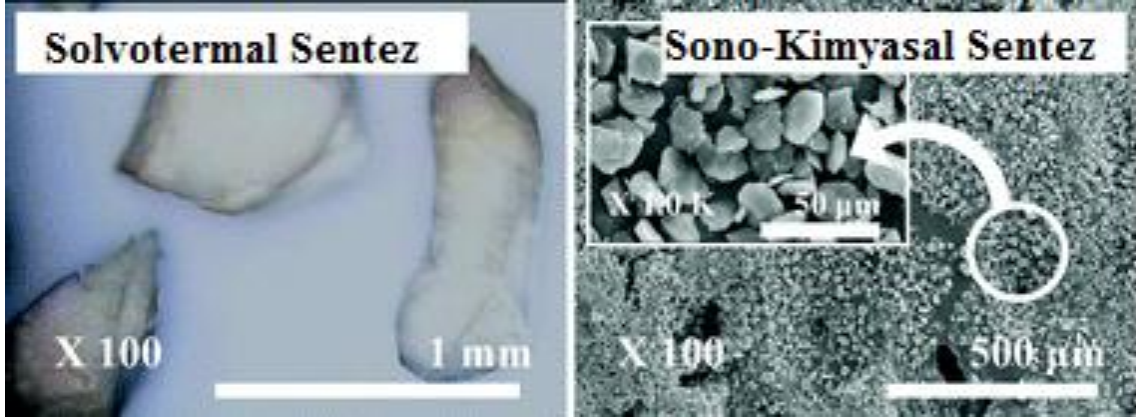
2.3.3.6. Sono-Kimyasal Sentez Yöntemi

Sono-kimyasal sentez; yüksek enerjili ultrason ile reaksiyonun gerçekleşmesidir. Sono-kimyasal sentez yöntemi nano malzemelerin sentezinde kullanılmaktadır (Bang ve Suslick, 2010; Mason ve Peters, 2003).

Ultrason, insanların işitme sınırının üstünde yer alan ve 20 kHz ve 10 MHz frekansları arasında yer alan döngüsel mekanik titreşimdir. Dalgalar molekül boyutundan çok büyük olduğundan direk etkileşmeyerek, kimyasal reaksiyona sebep olmaktadır. Fakat yüksek enerjili ultrason sıvı ile etkileşime geçtiğinde sıkıştırma (yüksek basınç) ve seyreltme (düşük basınç) döngüsel alanların oluşmasına neden olmaktadır. Düşük basınç bölgesinde, basınç altındaki çözücüler veya reaktanlar küçük baloncuklar oluşturarak buhar basıncının düşmesine sebep olmaktadır. Baloncuklar maksimum boyuta ulaştığında kararsız olurlar ve çökerler. Kabarcıkların oluşmasına, büyümesine ve çökmesine kavitasyon denir. Kavitasyon genelde hızlı soğutma ve ısınmadan meydana gelmektedir. Bu nedenle sono-kimyasal sentez yöntemi ile kısa sürede Nano-MOF elde edilmektedir (Suslick ve ark., 1986). Şekil 2.24’de PCN-6 ve PCN-6’ komplekslerinin sono-kimyasal sentez tekniği kullanılarak sentezlendiği verilmiştir.

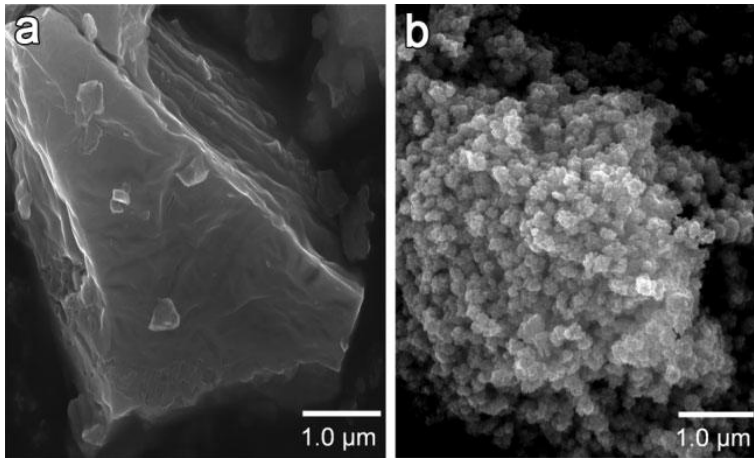


Şekil 2.24. Sono-Kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen PCN-6 ve PCN-6'



Şekil 2.25. MOF-177 Kompleksinin SEM altında görünümü

Sono-kimyasal sentez yöntemi kullanılarak; 30 dakika gibi kısa sürede klasik ve mikrodalga ile sentez edilen MOF-5 kristalleri elde edilmiştir, Şekil 2.25 - Şekil 2.26. (Son ve ark., 2008). MOF-177, Cu-BTC, $[Zn_2(BTC)_3]$ kafes yapıları da sentezlenip, yapıları XRD ile aydınlatılmıştır (Jung ve ark., 2010).



Şekil 2.26. a) Klasik Sentez b) Sono-kimyasal sentez sonucu elde edilen MOF'un SEM görüntüsü

2.3.3.7. Mikrodalgada sentez

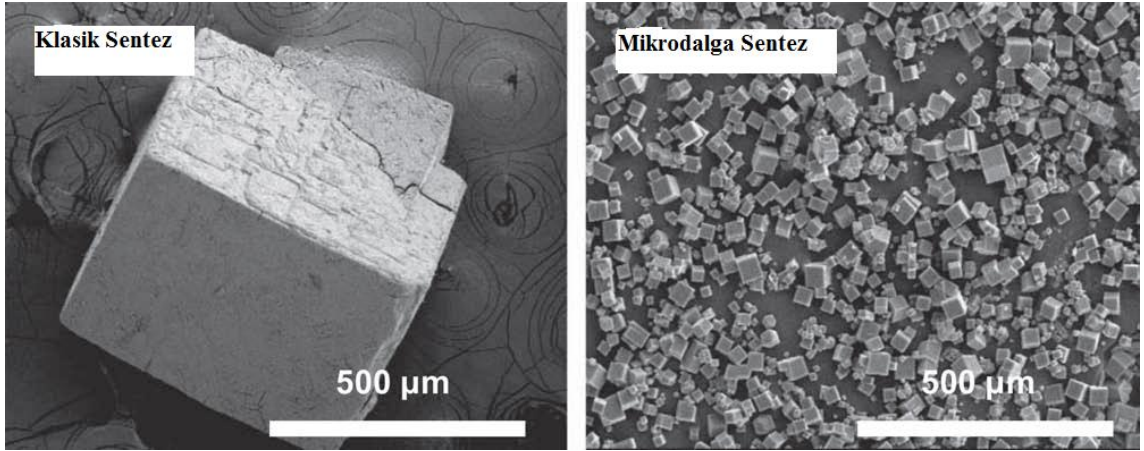
Mikrodalga enerjisinden yararlanılarak yapılan sentez tekniği kimyada iyi bilinen bir yöntem olup genelde organik kimya alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kappe ve ark., 2008; Kappe, 2008). Günümüzde bu teknik, zeolitlerin ve MOF'ların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Klinowski ve ark., 2011).

Mikrodalga destekli sentez, hareketli elektrik yükleri ile elektromanyetik dalgalarının etkileşimine dayanmaktadır. Sentez için kullanılacak mikro-dalga fırınlarının sıcaklık ve basınç kontrollü olması reaksiyonun kontrolünde kolaylık sağlamaktadır. MW destekli sentezde;

- Kısa sürede ürün elde edilmesi
- nano-ölçekli ürünlerin oluşumu
- saflığı yüksek ürün oluşumu
- seçici polimer sentezlenmesi

MOF ürünlerinin elde edilmesinde hedeflenen noktalar dır.

Genellikle mikrodalga destekli sentezler 100 °C’de ve 1 saati geçmeyen sürelerde gerçekleşir. Mikrodalga ışınlarını kullanılarak gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarda; çözücü, ışınlama süresi, reaksiyon sıcaklığı, güç seviyesi ve reaktanların molar derişim parametreleri ürünün oluşumunda etkilidir. Birçok metal-karboksilat temelli kafes yapıllı bileşikler mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilmiştir, Şekil 2.27. (Stock ve Biswas, 2012).



Şekil 2.27. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen MOF-5’in SEM görüntüsü

2.3.4. Adsorpsiyon Özellikleri

Adsorpsiyon; sıvı veya gaz fazında bulunan moleküllerin sabit fazdaki yüzey moleküllerine tutunmasıdır. Sabit basınçta gaz ile adsorbent teması ile gazın hacmi azalmaktadır. Sabit hacimdeki gaz adsorbente tutulduğunda ise gazın basıncı azalmaktadır. Gaz moleküllerinin katı içerisinde tutulması absorpsiyon, yüzeyde tutunması ise adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Ruthven, 1984).

Gözenekli yapıya sahip bazı katıların iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının dış yüzeyinde olduğu gibi iç yüzeylerinde de adsorpsiyon gözlenir, ancak gaz molekülleri içeri girerken katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşerek kılcal yoğunlaşma adı verilen gözeneklerde yoğunlaşma olayı gerçekleşir. Katı bir cisim içerisinde atom veya moleküller kuvvetli iyonik bağdan daha zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi ile bir arada tutulurlar.

Van der Waals kuvvetleri sebebiyle oluşan ve genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenen düşük enerjili adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon adı verilmektedir. Bağlanma enerjisinin düşük olmasından dolayı düşük sıcaklıklarda gözlenen fiziksel adsorpsiyonda katı yüzeyinde tutulan gaz molekülleri arasında hızla bir denge kurulur ve geri döndürülebilir. Sıcaklık artırıldığında fiziksel adsorpsiyon miktarı hızla düşer ve adsorplanan bileşiğin kritik sıcaklığında çok daha düşük olur. Adsorplanan madde miktarına göre moleküller katının yüzeyinde birincil, ikinci ve üçüncü tabakalar oluşmaya başlar. Adsorpsiyon katının sahip olduğu boşlukların boyutları ve dağılımları ile değişebilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorbent arasında kimyasal bağ oluşur ve adsorplanan moleküllerin ara yüzey içerisinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü adsorplanan adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez bir olayken, fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Ruthven, 1984).

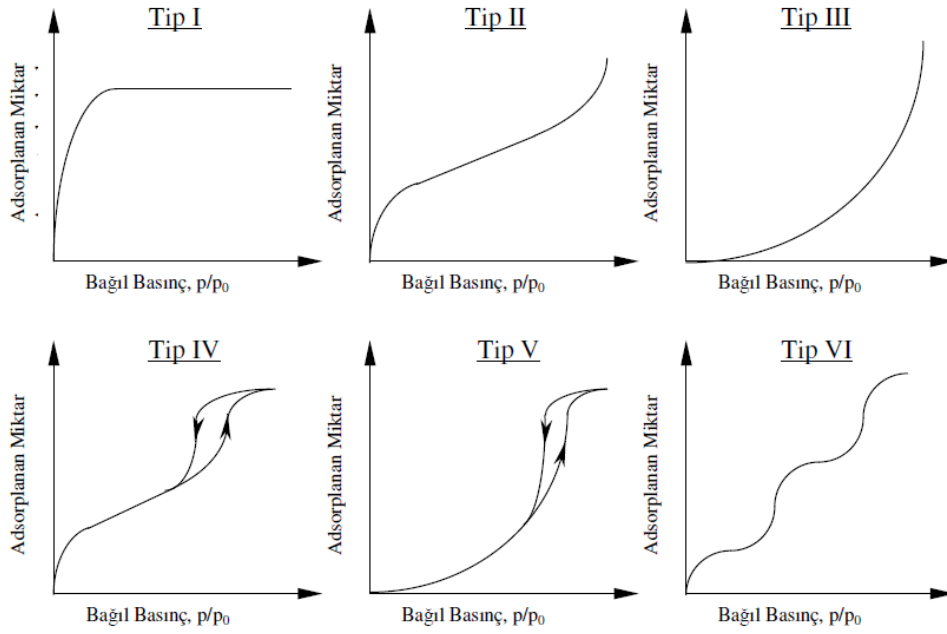
Gözenekli adsorbentler dışındaki adsorbentlerde fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur. Gözenekli adsorbentlerde ise dengenin kurulması bazen saatlerce sürebilir. Adsorpsiyon hızı adsorplanan moleküller ve adsorbent özelliklerine göre değişir. Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyi ile gaz veya buhar molekülleri esnek veya esnek olmayan çarpışma yaparlar. Esnek çarpışmada herhangi bir enerji değişimi olmaksızın molekül geri sıçar. Esnek olmayan çarpışmada ise molekül, katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır (Ruthven, 1984).

Mikroskobik duyarlılıkta, tüm katıların yüzeyleri düzgün olmayan inişli çıkışlı ve düzensiz bir yapıdadır. Bu düzensizlik yüzeyde çeşitli kuvvet alanları oluşturur. Bu bölgelerdeki yüzey atomları çevresini saran gaz veya sıvı halindeki atom veya molekülleri çeker. Adsorbentler granüler tabletler veya küresel yapıda bulunur. Boyutları yüzey alanlarının olabildiğince geniş tutulmasına bağlı olarak değişir (Gregg veSing 1982).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorbentle adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik adsorpsiyonun derecesini etkiler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksit katalizörler, özel seramikler ve karbon nano yapılarıdır. (Ruthven, 1984; Yang, 2003, Saito ve ark., 1998; Harris, 1999). Son yıllarda metal organik kafes yapılarının farklı fiziksel özelliklerinden dolayı adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabileceği ve yüksek yüzey alanı özelliklerinden dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olacağı düşünülmüş ve araştırılmıştır.

Gaz ile katının temas ettiği adsorpsiyon olayı, gaz fazında kalan gaz derişimi ile yüzeyde tutunan gaz derişimi dinamik bir dengeye ulaşınca kadar devam eder. Adsorbent ve gaz arasındaki dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta gaz fazında dengede kalan adsorplananın derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Gazlar için bu derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Adsorpsiyon sürecindeki doğrusal olmayan bu artış en iyi şekilde izotermilerden anlaşılabilir (Gregg and Sing, 1982).

Adsorpsiyon izotermi genel olarak Şekil 2.28'da gösterildiği gibi altı ayrı sınıfta değerlendirilir (IUPAC, 1985, 1994; Ruthven, 1984).



Şekil 2.28. IUPAC'ın gaz adsorpsiyon izoterm sınıflandırması (IUPAC; 1984, 1995)

Tip I izoterm ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıdaki adsorbentlerde görülür. Tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu gösterir, Langmuir izoterm modeli ile açıklanabilir. Çoğunlukla mikro gözenekler bağıl basınç 1'in altında iken dolar. Adsorpsiyon olayı kısmi basınç yaklaşık 0.5 iken tamamlanmış olur. (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Genellikle çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren ve gözenekli olmayan katılarda gözlenen adsorpsiyon ise Tip II'dir. Tek tabaka tamamlanmadan diğer tabakalar kondenzasyon şeklinde oluşmaya başlar. Tek tabaka adsorpsiyon üzerinde diğer tabakaların oluşması daha yüksek bağıl basınçlarda gözlenir. Tip II izotermi çoğunlukla gözeneksiz ve mikro gözenekli adsorbent karakteristiğidir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Tip III'de adsorplanan moleküller arasındaki bağlayıcı kuvvet, adsorplanan moleküller ile adsorbent arasındaki kuvvetten daha büyüktür. Bağıl basınca göre elde edilen eğri dış bükeydir. Genellikle gözeneksiz veya makro gözenekli yapılarda rastlanır. Bu tip izotermiler zayıf adsorbent-adsorplanan etkileşimini gösterir. Adsorbentle adsorplanan arasındaki zayıf etkileşim düşük basınçlarda düşük adsorpsiyona yol açar. Fakat bir molekül adsorbent yüzeyine tutunduğunda, adsorpsiyon prosesinde yürütücü kuvvet rolü üstlenir ve daha yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyonun daha hızlı yürütmesine yol açar (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

Tip IV izotermde giderek artan eğim mezo gözeneklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Kılcal yoğunlaşma ve yüksek bağıl basınçlarda sınırlı adsorpsiyon gözlenmektedir.

Tip V izotermde bağıl basınç ekseninde gözlenen dışbükeylik, zayıf adsorbent-adsorplanan ilişkisini göstermektedir. Bu tür izoterm katıların mikro veya mezo gözenekliliğine işaret eder.

Tip VI izotermde kuramsal bir izoterm olarak literatürde yerini alan bu şekil, ikinci bir adsorpsiyon tabakası oluşmadan önce tam bir mono moleküler tabakanın oluştuğu varsayımına dayanır. Tam homojen gözeneksiz katı yüzeylerinde gözlenir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

2.3.5. Yüzey Alanı

Yüzey alanının belirlenmesi adsorpsiyon ve uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Genel olarak yüzey alanı ile adsorpsiyon arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır.

2.3.5.1. Langmuir Yüzey Alanı

Langmuir yüzey alanı teorisine göre, adsorplanan moleküller madde(adsorbent) yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluştururlar. Adsorbent yüzeyinde sabit ve tek sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi olup, bu bölgelerin enerji düzeyleri aynıdır. Bu teoriye göre, adsorpsiyon dengesi dinamiktir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirlerinden etkilenmezler. Genel olarak Tip I izotermidir (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Langmuir teorisi dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan miktar (q_e), dengede adsorplanmadan kalan derişim (C_e); enerji ile ilgili, adsorplananın adsorbent maddeye ilgisini ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren sabit (b); yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarına (Q^0) bağılı olarak denklem 2.1' de verilen formülle hesaplanır (Noll et al., 1992).

2.3.5.2. BET

BET yüzey alanı teorisine göre ise; çok tabakalı adsorpsiyonu ifade eden izotermi belirtir. Genel olarak, iki adsorpsiyon tabakası bulunduğunu ve bu tabakaların aynı adsorpsiyon enerjileri sahip olduğunu söylemektedir. BET teorisi; yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit (B), çözünenin doygunluk derişimi (C_s), olmak üzere verilmiştir.

$$q_e = \frac{BCQ^0}{(C_s - C_e) + (B + 1)(C_e/C_s)} \quad (2.2)$$

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabakalı adsorpsiyon olarak geliştirmişlerdir. BET izotermi, Tip-II şeklindedir. BET teorisine göre ilk adsorpsiyon bölgesi dışındaki bütün adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanan miktar aynıdır. Ancak birinci adsorpsiyon tabakası tam dolmadan, ikinci tabakada birinci tabakaya göre daha az gaz adsorplanmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Bu tür adsorbentlerde B-noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olmaktadır (Gregg and Sing, 1982; Ruthven, 1984).

BET denkleminin türetilmesine önemli varsayımlar halinde kabul edilmiş olup sonra bazı düzeltmeler yapılmıştır. Bu düzeltmeler aşağıda verilmektedir;

- Adsorbentin yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk adsorpsiyon tabakasındaki gaz molekülleri birbiriyle aynı olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
- İlk tabakada adsorplanmış olan moleküller sabit kabul edilir, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
- Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.
- Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşmede bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir (Noll et al., 1992).

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Gazlar için BET izoterm eşitliği genellikle; doğrusal biçimiyle kullanılır (Quantachrome Instruments, 2002). Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar

basıncı, W_m tek tabaka kapasitesidir; C ise, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarın ölçüsü olan bir sabittir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.30$ aralığında) güvenilir bir kuramdır. BET kuramı katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan metottur.

Çok noktalı BET metodunda azot gazı adsorplanan olarak kullanıldığında BET denklemi P/P_0 0.05 ile 0.5 arasında lineer bir doğru verir: P/P_0 'a karşı adsorplanan miktar çizildiğinde elde edilen doğrusal bölge mikro gözenekli maddelerde daha düşük basınçlara kayar.

Standart çok noktalı BET prosedürü en az üç noktaya ihtiyaç duyar ve adsorbentin üzerinde tek tabaka adsorplanan ağırlığı eğimden (s), ve kesim noktasından (i) bulunabilir.

$$S = \frac{C - 1}{W_m C}, \quad i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.3)$$

Buradan tek tabakanın ağırlığı bulunur (Quantachrome Instruments, 2002).

$$W_m = \frac{1}{S + i} \quad (2.4)$$

ikinci basamakta yüzey alanı hesaplanır. Burada adsorplanan molekülünün kesit alanının (A_{cs}) bilinmesi gerekir. Örneğin toplam yüzey alanı (S_t), Avagadro sayısı (N) ve adsorplanan gazın moleküler ağırlığı (M) olmak üzere denklem(2.5)'den bulunur (Quantachrome Instruments, 2002).

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.5)$$

Tek noktalı BET metodunda, BET grafiğinin adsorpsiyon izoterminin doğrusal bölgesinde tek bir nokta kullanılarak yüzey alanı basit olarak bulunabilir. Burada azot için C değeri yeterince büyük olacak ve kabulde kesim noktası sıfır olacaktır. Buna göre BET denklemi şu şekilde düzenlenir.

$$W_m = W(1 - P/P_0) \quad (2.6)$$

Bağıl bir basınçta (P/P_0 degerinin 0.3'e yakın olması tercih edilir) adsorplanan azot miktarı ölçülerek tek tabaka ağırlığı, (W_m), denklem(2.7) ve ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Quantachrome Instruments, 2002).

$$W_m = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (2.7)$$

ve toplam yüzey alanı (S_t) ise Denklem(2.8) ile hesaplanabilir.

$$S_t = \frac{PVNA_{CS}(1 - P/P_0)}{RT} \quad (2.8)$$

2.3.5.3. Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi İlişkisi

Kafes yapılı bileşiklerinin gözenek hacmi ve yüzey alanını arttırdığında hidrojen tutma kapasiteleri de genel olarak artmaktadır. Gözenek hacminin artırılması köprü ligantlara bağlıdır. Ligantların uzunluğu veya genişliği gözenek hacminin boyutunu belirlemektedir.

• Genişleyen Ligantlar

Geniş organik ligantlar kullanılarak sentezlenen MOF'ların çözücülerini uzaklaştırıldığında kristal yapının çöktüğü belirlenmiştir. Ayrıca, geniş ligantlar kafes yapının içerisine yayılarak yüzey alanını azaltır veya gözeneksiz yapı meydana getirirler. Bununla birlikte bazı araştırmalarda ligantların uzamasıyla yüzey alanı arttırılacağı da belirtilmektedir. $[Zn_4O(NTB)_2]$ (SNU-1) (Lee ve ark., 2005), $[Zn_4O(TCBPA)_2]$ (SNU-77) (Rood ve ark., 2006) iç içe yayılmış pirit kafes yapısında ligantların uzması ile yüzey alanının arttığı belirtilmiştir. Her iki metal organik kafes yapının yüksek gözenekliliği, yüksek termal kararlılığı, tek kristal özelliği ve konuk çözücü özellikleri birbirine benzerdir. Ancak yüzey alanları, SNU-77 $4180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve SNU-1 $1121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, farklıdır. Furukuwa ve arkadaşları MOF-200 ve MOF-177 kafes yapılarını sentezlendiği benzer çalışmada farklı ligantlar kullanılarak yüzey alanı genişletilmeye çalışılmıştır. MOF-200 kafes yapısı yüzey alanları $10 \text{ } 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

(Langmuir) ve $4520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET) olmasına karşın MOF-177'nin ise $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Langmuir) ve $4750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET) olduğu bildirilmiştir (Furukuwa ve ark., 2007).

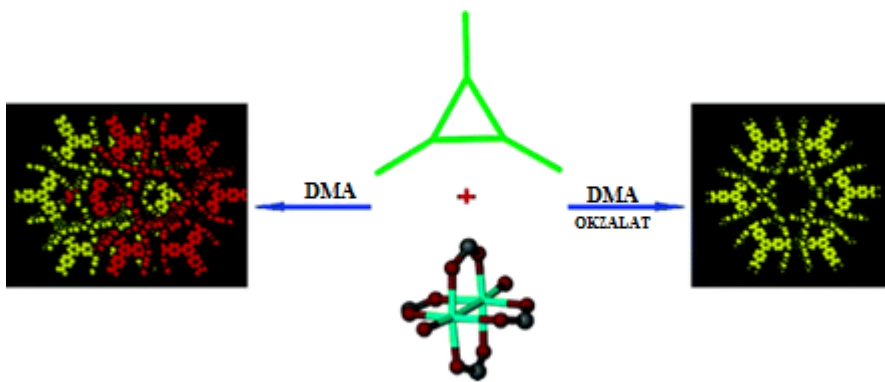
Schröder ve arkadaşları $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ metal kümeli pedal yapılı tetrakarboksilik ligantları kullanarak MOF sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ligant uzaması kullanılarak yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi artmıştır. Bu MOF'larda kullanılan ligantlar NOTT-100 ve NOTT-102'dir (Schlapbach ve Züttel, 2001).

• Katenasyon ve İççe geçme

Katenasyon fiziksel olarak iki veya daha fazla özdeş yapının birbirine dolanmasıdır (MacGillivray, 2010). İççe geçme ise polimerik zincirlerin yerdeğiştirmesi ile meydana gelmektedir (Rosi ve ark., 2002).

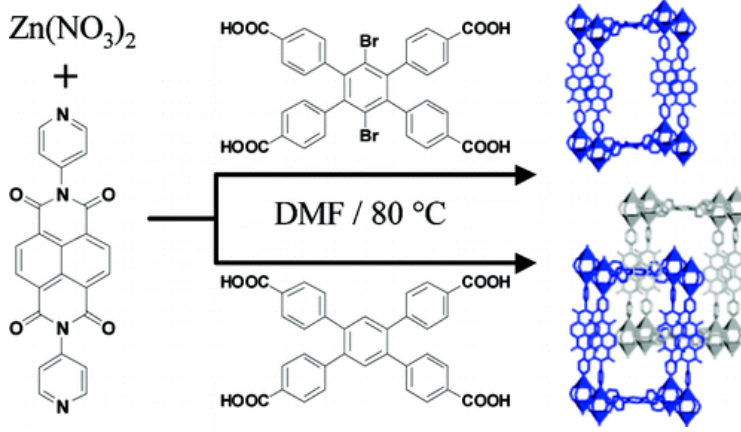
İççe geçme ve katenasyon yüksek gözeneklere sahip olan MOF'larda meydana gelmektedir. Bu kafes yapılar sentez edilirken geniş ligantlar kullanılması sonucunda iççe geçme ve katenasyon etkisi ile yüzey alanı ve gözenekliliği azaltabilir. İççe geçme ve katenasyon'un kontrolünü organik yapı bloklarının düzenli bir şekilde tasarımı ile mümkündür.

Zhou ve arkadaşlarının katenasyon etkisini araştırdığı çalışmada, solvotermal sentezlerde sıcaklık etkisinin kontrollü olması gerektiğini, template molekül olarak kullanılan okzalik asidin katenasyonda etkili olduğunu ortaya koymuşlardır, Şekil 2.29 (Zhou ve ark., 2007).



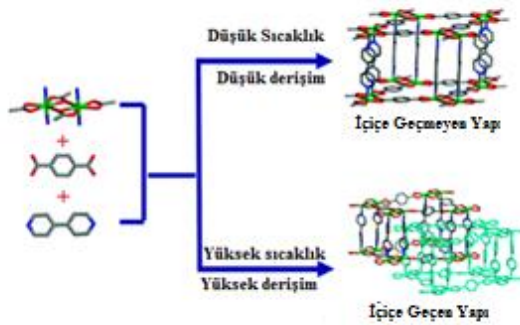
Şekil 2.29. Katenasyon ve Katenasyon Özelliği Olmayan MOF

Farha ve arkadaşlarıda Şekil 2.30'da gösterilen kontrollü katenasyon sentezi yapmışlardır. Organik bağlayıcıya eklenen bromun katenasyonu önlediğini ortaya koymuşlardır (Farha ve ark., 2010).



Şekil 2.30. Katenasyon ve Katenasyon Özelliği Olmayan MOF

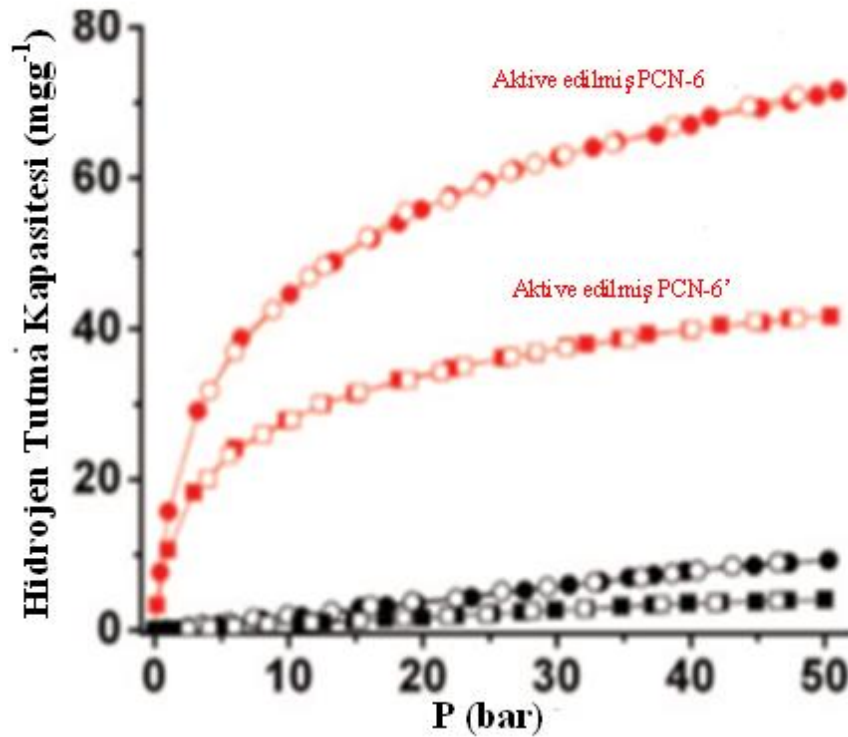
Zaworotko ve arkadaşları derişimi ve sıcaklığı kontrol ederek iç içe geçme özelliği olan kafes yapılar sentezlemişlerdir. Bu reaksiyonda Cd^{+2} metali, 4,4'-bipiridin ligantı ve BDC karboksilik asiti kullanarak düşük derişimde ve sıcaklıkta içiçe geçmeyen fakat yüksek sıcaklık ve derişimde ise içiçe geçen yapı elde edilmiştir, Şekil 2.31.



Şekil 2.31. İçiçe Geçen ve İçiçe Geçmeyen Kafes yapılar

Katenasyon önemli bir etkisinde H_2 gazı adsorpsiyon özelliğidir. Zhou ve arkadaşları aynı kimyasal içerikli katenasyon yapıları PCN-6 ve katenasyon özelliği olmayan PCN-6' yapıları genel formülü $[Cu_3(TATB)_2]$ ve pedal yapıları bakır kompleksi olan yapılarının H_2 adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır 50 °C de aktive edilmiş maddelerin 77 K sıcaklığında ve 1 atm basınç koşullarında H_2 tutma kapasiteleri karşılaştırdıkları çalışmada katenasyon yapıları PCN-6'nın kütlece %1.74, katenasyon özelliği olmayan PCN-6'nın kütlece %1.35 hidrojen gazı adsorpladığını ortaya koymuşlardır (Ma ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2007).

Aktivasyon sıcaklığı 150 °C çıkarıldığında ise katenasyon ve katenasyon özelliği olmayan her iki MOF bileşiğinin H_2 tutma kapasitesinin arttığı, sırasıyla kütlece %1,9 ve kütlece %1.62 olduğu görülmüştür. Katenasyon yapıları MOF'un hidrojen tutma kapasitesi katenasyon özelliği olmayan MOF'tan daha fazladır (Ma ve ark., 2008).



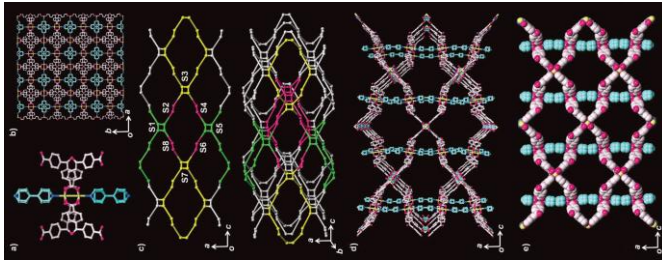
Şekil 2.32. PCN-6 ve PCN-6' Komplekslerinin Hidrojen Tutma Kapasitesi

Katenasyon yapıları MOF bileşikler katenasyon özelliği olmayan bileşiklerden daha fazla hidrojen depolamakta ve yüksek yüzey alanlarına sahiptir.

İçiçe geçen yapılı MOF bileşikleri ise düşük sıcaklık ve basınçta daha iyi hidrojen depolamaktadır. Ancak oda koşullarında hidrojen depolama kapasitesi düşmektedir, Şekil 2.32.

- **Karışık ligant sistemleri**

Metal organik kafes yapılarının hazırlanırken bir başka sentezde iki farklı ligantın aynı yapıda olmasıdır. Bu duruma örnek olarak ise 2D boyutlu ve çift metalli pedal yapılı $[M_2(O_2CR)_4]$ 'nun tetra-karboksilik asitler ile yaptığı MOF bileşiğidir.



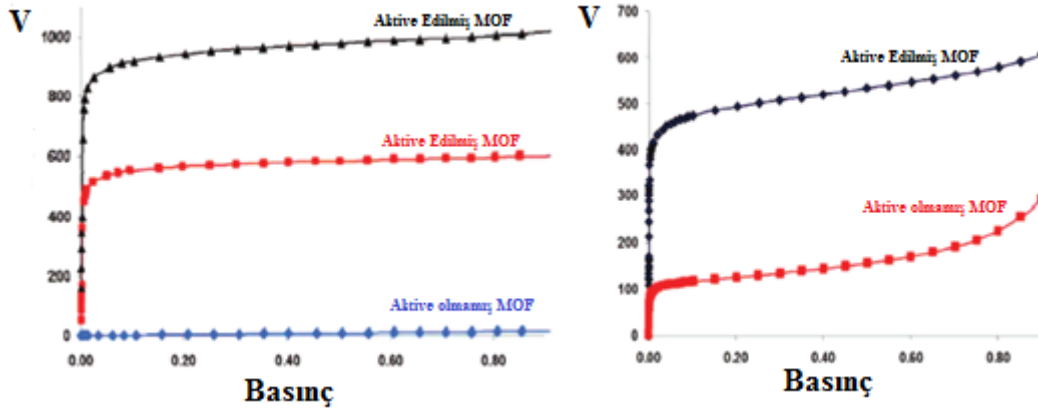
Şekil 2.33. $[Cu_2(BPnDC)_2-(bpy)] \cdot 8DMF \cdot 6H_2O)_n$ kompleksi

Şekil 2.33' de verilen kafes yapı iki farklı ligant kullanılarak elde edilmiştir. Bu ligantlardan BPnDC-2 tetra-karboksilat anyonu olup, bpy ligantı ise nötral bir ligant olup bakır merkezli kafes yapı oluşturmuştur. Elde edilen MOF bileşiğinin yüzey alanı $2590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olup, bileşiğin $18,2 \text{ \AA}$ çapında geniş gözenekleri bulunmaktadır. Ayrıca bu geniş gözeneklerde 77 K sıcaklığında ve 1 atm basınçta kütlece %1.68 hidrojen depolama kapasitesi bulunmaktadır (Park ve Suh, 2008).

2.3.6. Aktivasyon metodları

Sentez sırasında MOF'un gözenekleri içinde çözücüler kalmaktadır. Hidrojen moleküllerinin depolanabilmesi için gözeneklerin açılıp içindeki çözücülerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kafes yapının gözeneklerinin arasındaki çözücülerini uzaklaştırma işlemine aktivasyon denir. MOF'lar genellikle sıcaklık artışı ile buharlaştırma ve düşük kaynama noktasına sahip çözücüler ile yer değiştirmesi ile aktive edilmektedir. MOF'un aktive edilmesi çözücü türü çok önemli olup, çözücünün yapıyı bozmaması gerekmektedir. Özellikle H bağı yapan çözücüler MOF'un yapısını değiştirmektedir. Aktivasyon sonrası yapı değişimi X-ray analizi ile izlenmelidir. MOF

düşük kaynama noktasına sahip konuk çözücü ile yer değiştirerek ısıtma veya süper kritik kurutma ile aktif hale getirilir. Sıcaklık artırılarak çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması sırasında kafes yapının gözenekleri küçülebilir. Özellikle geniş gözenekli MOF'larda eksik aktivasyondan dolayı kısmen veya tamamen gözeneklilik kaybolur. Eddaoude ve arkadaşları kaynama noktası düşük olan çözücü ile MOF'un konuk çözücü değişimi ile gözenekliliğini koruduğunu belirmişlerdir, Şekil 2.34. (Eddaoude ve ark., 2002).



Şekil 2.34. Aktivasyon işlemi yapılan MOF'un H₂ tutma özelliği

2.3.7. Hidrojen Depolama ve Ölçüm Yöntemleri

Metal organik kafes yapılı bileşiklerin gaz (H₂, CO₂ ve CH₄ gibi) depolama özellikleri ilgi çekicidir. Bu nedenle gaz depolama miktarları ve gaz depolama bölgeleri belirlenmektedir.

2.3.7.1. Gravimetrik ve volumetrik ölçümler

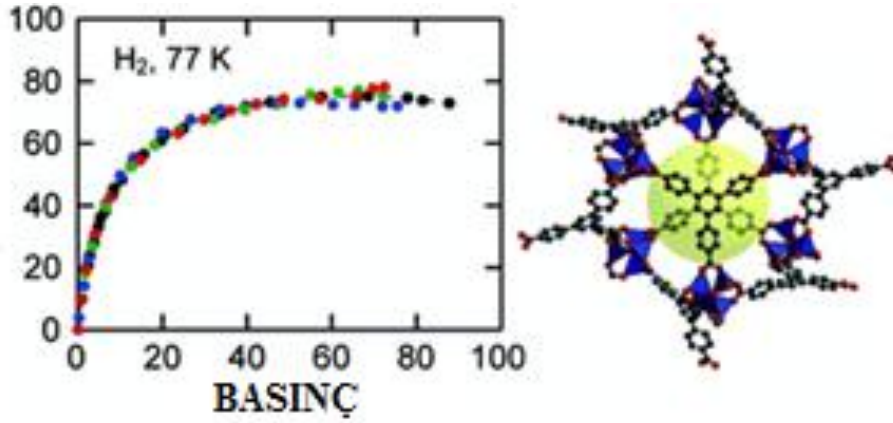
Gravimetrik metotta MOF ile etkileşen gazların artan kütlesi çok hassas mikro terazi ile ölçülerek kaydedilir (Zhou ve ark.,2008, Furukawa ve ark., 2007).

Volumetrik metot ise; H₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sabit ve kapalı bir hacimde farklı basınçlar uygulanarak elde edilir. MOF'a adsorbe olmuş olan H₂; toplam verilen H₂'den boş hacim çıkarılarak hesaplanır.

Gravimetrik ölçümde adsorbentın suyu da adsorbe etmesi en büyük hata kaynağıdır(1mol su= 9 mol hidrojen). Volumetrik ölçümde kapalı ve sabit hacimli kapta H₂ basıncı değiştirilmesiyle adsorpsiyon kapasitesi belirlenği için su adsorbe etme

ihtimali daha düşük olacaktır. Volumetrik yöntemin en büyük dezavantajı ise yüksek basınç sebebiyle gaz kaçağı olabilmesi, adsorpsiyon hücre basıncı ve sıcaklık ölçümlerinde hata olma ihtimalinin yüksekliğidir (Belmabkhout ve ark.,2004). Cihazların kullanım ve işletim kolaylığı nedeniyle volumetrik ölçüm daha çok tercih edilmektedir (Hu ve Zhang, 2010).

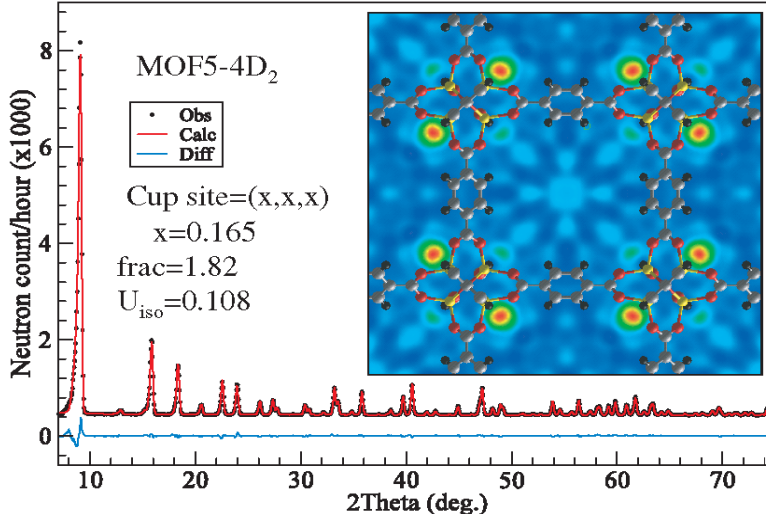
Furukawa ve arkadaşları cihazların kalibrasyonu amacıyla MOF-177'nin hem volumetrik hemde gravimetrik ölçüm sonuçlarını karşılaştırmalı olarak verdiler. Şekil 2.35' de belirtilği gibi, 77 K sıcaklığında volumetrik yöntemde hidrojen depolama kapasitesi 60 bar basınçta 75 mg/g, gravimetrik yöntemde ise 50 bar basınçta 73 mg/g olarak buldular (Furukawa ve ark., 2007). Her iki ölçüm sonunda görülen küçük farkın sebebi MOF-177'nin yüzey alanından kaynaklanabileceği belirtilmektedir.



Şekil 2.35. MOF-177 Kompleksinin hidrojen tutma kapasitesi

2.3.7.2. Nötron Toz Kırınımı

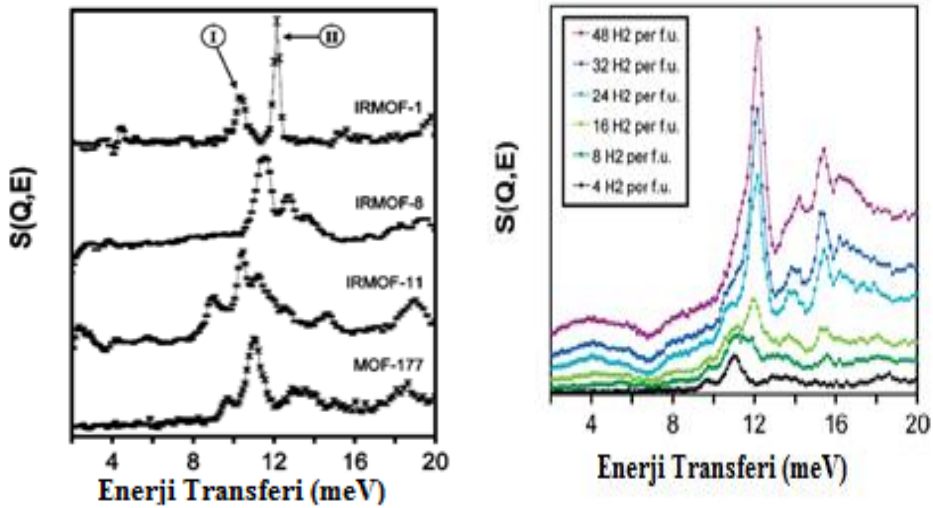
X-Işınları kırınımı tekniğinde, X-ışınları elektronlardan kırınımına uğradığı için hidrojen gibi bir elektronu bulunan atomun konumunun bulunması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle çekirdek ile etkileşimin olduğu Nötron kırınım tekniği kullanılarak adsorplanan hidrojenlerin konumları bulunmaktadır. Şekil 2.36' da MOF-5 kafes yapısının hidrojen molekülü ile olan etkileşimi verilmektedir. H₂ moleküllerinin [Zn₄O]⁺⁶ metal küme etrafında daha fazla adsorplandığı görülmektedir (Yıldırım ve Hartman, 2005).



Şekil 2.36. Nötron toz kırınımı tekniği kullanılarak MOF-5 ile H₂ arasındaki etkileşim

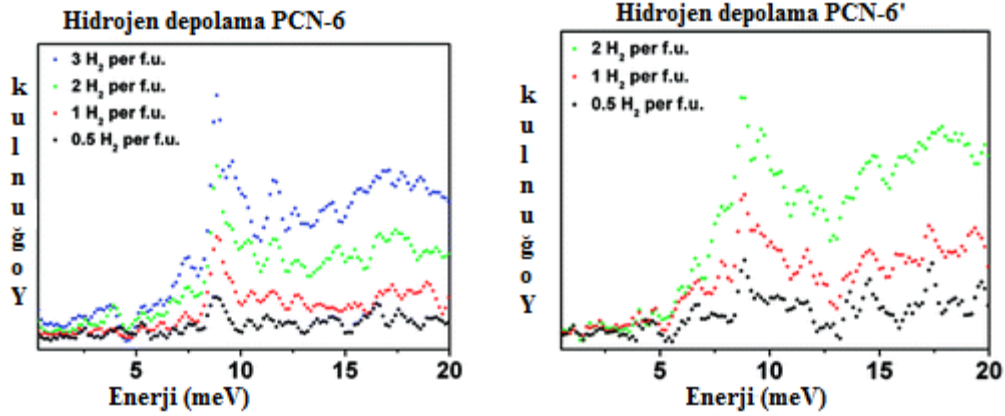
2.3.7.3. Elastik Olmayan Nötron Saçılması (ENS)

ENS spektroskopisi, adsorbe olan H₂ molekülünün kimyasal çevresinin nükleer spin geçişi ile nasıl değiştiğini belirlemektedir, Şekil 2.37. Roswell ve arkadaşları ENS spektrogramunu kullanarak IRMOF-1, MOF-177 ve MOF-11 ile H₂ molekülleri etkileşimini incelediğinde hidrojen moleküllerinin [Zn₄O]⁺⁶ çevresinde daha fazla adsorlandığını bildirmiştir (Roswell ve ark., 2005).



Şekil 2.37. Kafes yapılarda ENS yöntemiyle H₂ molekülünün tespiti (Roswell ve ark., 2005).

ENS çalışmaları sonucunda, düşük basınçlarda hidrojenin metal kümeler tarafından adsorplandığı ve basınç arttıkça hidrojenin organik bağlayıcılar etrafında kümелendiği ortaya konulmuştur. Şekil 2.38' de görüldüğü gibi, organik köprü ligantın H₂ depolamada önemi yüksek basınç depolamalarda ön plana çıkmaktadır (Ma ve ark., 2008).



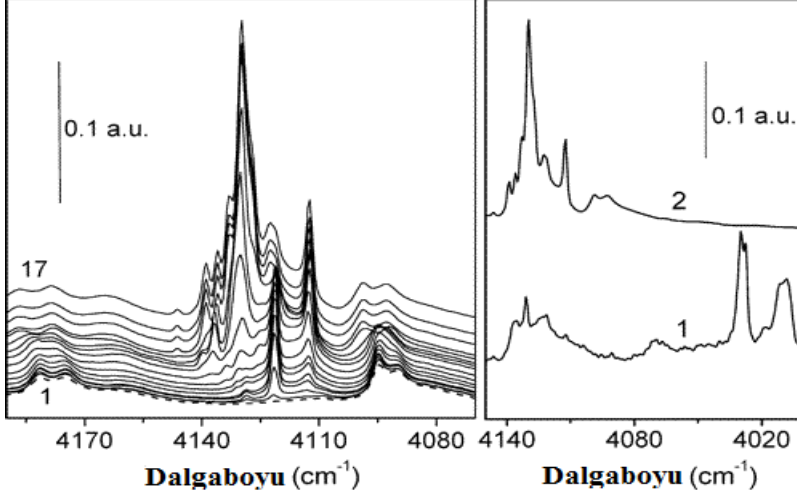
Şekil 2.38. PCN-6 ve PCN-6' ENS yöntemiyle Cu metali çevresindeki H₂ molekülü etkileşimi (Ma ve ark., 2008).

2.3.7.4. Değişken Sıcaklık Kızılötesi Spektroskopisi

MOF'ların aktif bölgelerindeki hidrojen moleküllerinin tespitinde değişken sıcaklık IR Spektroskopisi kullanılmaktadır. H₂ molekülü IR spektroskopisinde inaktif maddedir. Ancak kafes yapının aktif bölgesi ile etkileşimi sonucunda IR aktif olmaktadır. Bu durumda H-H bağı polarize olmakta ve H-H titreşim piki düşük frekansa kaymaktadır.

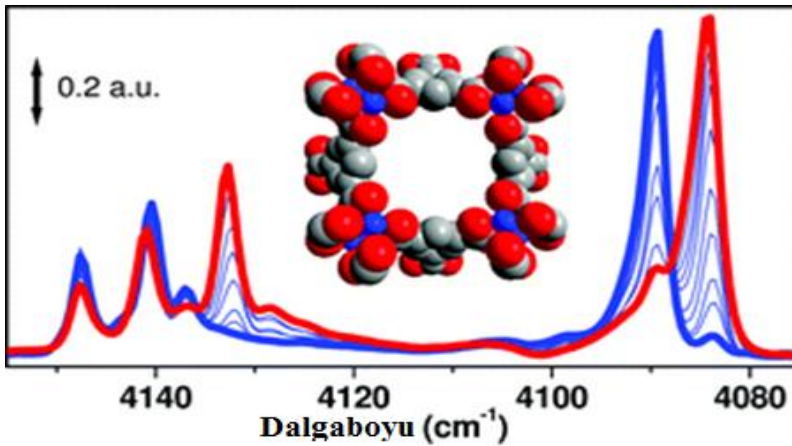
Kafes yapıdaki farklı bölgelerdeki H₂ etkileşimleri benzer enerjiye sahip olsalar bile değişken sıcaklık IR Spektroskopisi ile kolayca belirlenmektedir. Şekil 2.39'de, MOF-5 kompleksinin yüzeyine tutunmuş H₂ moleküllerinin değişken sıcaklık IR Spektroskopisi ile belirlenmesi verilmektedir. 4088-4093 ve 4175-4181 cm⁻¹ de yer alan pikler MOF-5 ile H₂ etkileşimine atfedilmiştir. MOF-5'in H₂ adsorpsiyonu sonucu spekturum pikleri genişlemekte ve maviye kaymaktadır. Düşük basınçta H₂ adsorpsiyonu sonucu spekturumda 4110-4150 cm⁻¹ ve 4112-4121 cm⁻¹ 'de yeni pikler meydana gelmektedir. Ancak H₂ basıncı arttırıldığında spekturumda 4130 cm⁻¹ de yeni

pik meydana gelmektedir. Bu sonuç farklı basınçlarda bağlanma entalpilerinin farklı olduğunu ortaya koymaktadır (Bardiga ve ark., 2005).

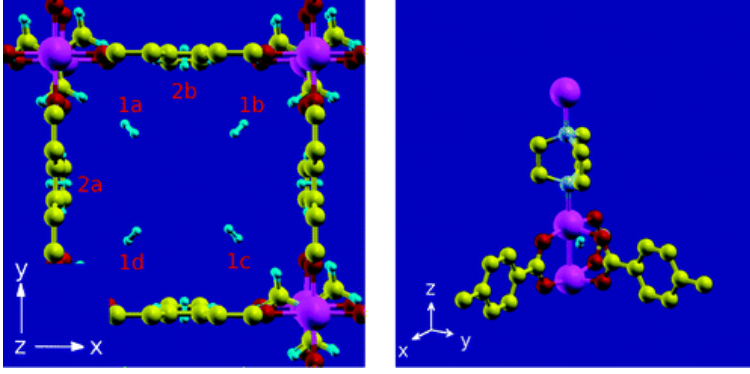


Şekil 2.39. MOF-5 ile H₂ etkileşimini değişken sıcaklık IR spektroskopisi ile belirlenmesi

Şekil 2.40' da HKUST kafes yapının; 15 K sıcaklık ve 50 mbar Hidrojen basıncındaki IR spekturumunda hidrojen adsorpsiyonuna atfedilen 4090 ve 4097 cm⁻¹ frekanslarında yer alan pikler görülmektedir. Şekil 2.41' de görüldüğü gibi, H₂ molekülünün Cu⁺² metal kümenin etrafında orta ve para durumunda adsorbe edildiği belirlenmiştir (Bortiga ve ark.,2007).

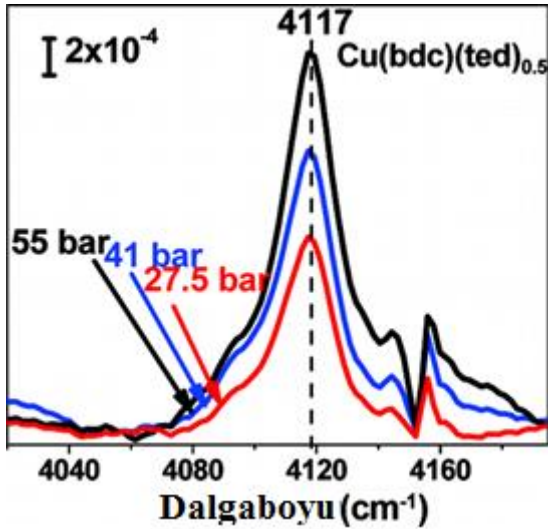


Şekil 2.40. HKUST-H₂ etkileşimin belirlenmesi (Bortiga ve ark.,2007).



Şekil 2.41. Kafes yapıya adsorbe olan H₂ molekülünün yüzeye tutunma durumu

Nijem ve arkadaşları değişken sıcaklık IR spektroskopisini kullanarak 300 K sıcaklığında H₂ molekülünün kafes yapı ile etkileşimlerini incelemiştir. Yapılan çalışmada, hidrojen molekülünün organik bağlayıcı ile iç içe geçtiği H₂ molekülüne ait piklerin kırmızıya kaymasından anlaşılmaktadır, Şekil 2.42.



Şekil 2.42. [Cu(bdc)(ted)_{0.5}] kompleksinin IR spekturumunda H₂ basıncı arttıkça pikin şiddeti (Nijem ve ark., 2010).

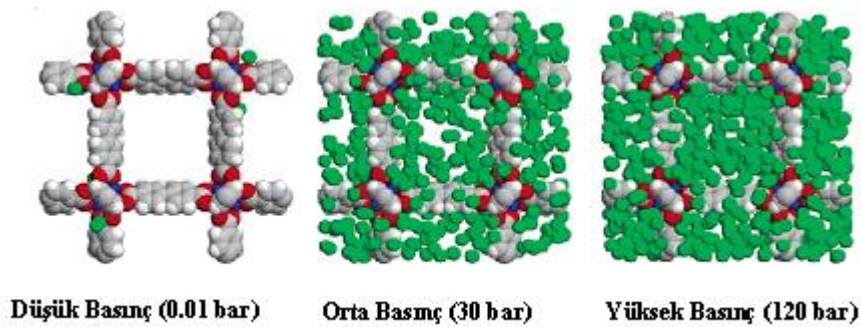
M(bdc)(ted)_{0.5} yapısında hidrojen molekülü ile etkileşim halka yerine metal kümelerin etrafında yoğunlaşmakta olup bu etkileşimde H₂ molekülleri düzensiz olarak bağlanmıştır. Bu düzensiz etkileşimin H₂ basıncının artmasıyla arttığı ve halkanın etrafında da H₂ moleküllerinin bağlandığı görülmektedir (Nijem ve ark., 2010).

2.3.8. MOF ve Hidrojen Depolama Çalışmaları

Oda sıcaklığında MOF-H₂ etkileşimi çok zayıf olduğu için, metal organik kafes yapılı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri düşüktür. Bu nedenle hidrojen depolama ölçümleri 77 K sıcaklığında yapılmaktadır. Dünyadaki birçok üniversite, araştırma merkezleri ve bilim insanları hidrojen tutma kapasitesi yüksek kafes yapılar sentezlemek amacı ile yoğun çalışmalar yapmaktadır. Northwestern üniversitesi tarafından sentez edilen NU-100 kompleksinin hidrojen depolama kapasitesi en yüksektir. Bu kompleks 77 K ve 56 bar basınç altında 95.5 mg/g hidrojen depolayabilmektedir (Farha ve ark., 2010). MOF-210 bileşiği de 77 K ve 80 bar basıncında 176 mg/g hidrojen depolayabilmektedir (Furukawa ve ark., 2010).

Metal organik kafes yapıların içinde üzerinde en fazla çalışma yapılan 2003 yılında sentezlenmiş olan MOF-5 kompleksidir. MOF-5; [Zn₄O]⁺⁶ metal kümesine ve 3D kanallara sahiptir (Rosi ve ark., 2002). Hidrojen depolama kapasitesi ise; 77 K ve 40 bar basıncında kütlece %7.1 olduğu bildirilmiştir (Kaye ve ark.,2007). Aynı metal kümesi yapısına sahip olan MOF-177' de hidrojen tutma kapasitesi yüksek olan kafes yapılarıdır. MOF-177; 77 K ve 70 bar basınç altında kütlece %7.5 hidrojen depolayabilmektedir (Wong-Foy ve Ark., 2006). MIL-101'in hidrojen depolama kapasitesi 77 K ve 80 bar basınç altında kütlece %6.1 'dir (Latroche ve ark., 2006).

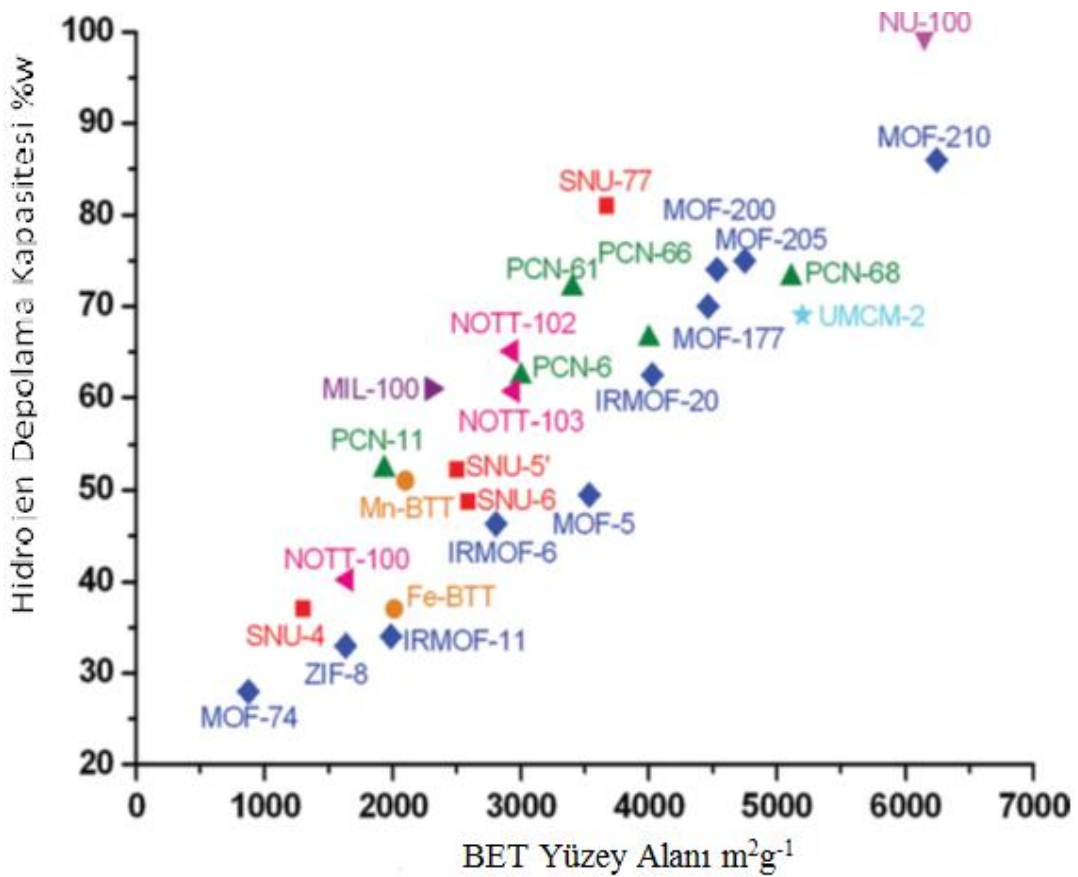
İmidazol esaslı kafes yapılarda da hidrojen tutma kapasiteleri yüksek olan kompleksler elde edilmiştir. Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈-(CH₃OH)₁₀]₂ kompleksi 77 K ve 90 bar basıncında kütlece %6.9 hidrojen depolayabilmektedir (Dincã ve ark., 2006).



Şekil 2.43. MOF-5'in farklı basınçlarda H₂ depolama simülasyonları (Dincã ve ark., 2006).

Şekil 2.43’de kafes yapıya hidrojen gazının basıncı arttırıldığında hidrojen depolama kapasitesinin arttığının simülasyonu verilmektedir. Bu yapılarda hidrojen depolama miktarı yüzey alanı ile orantılı olarak değişmektedir. Sentezlenen önemli kafes yapıların hidrojen depolama ve yüzey alanları Şekil 2.44’de verilmektedir. Bu yapılarda gözlenen geniş yüzey alanları zayıf Van der waals etkileşimi ile hidrojeni tutar.

Sentezlenen bazı önemli kafes yapılarına ait hidrojen depolama kapasitesi, yüzey alanı ve bağlanma enerjileri Çizelge 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2.44. Hidrojen depolayan MOF'lar (Suh veark, 2011).

Çizelge 2.3. Bazı MOF'ların yüzey alanı ve hidrojen depolama özellikleri

MOF	Özel Adı	Yüzey Alanı		H ₂ Depolama Kapasitesi						
		BET	Langmuir	Gözenek Boyutu (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ g ⁻¹)	P (bar)	T (°K)	Gravimetrik (% kütlece)	Volumetrik (gL ⁻¹)	Q _{st} (kJ mol ⁻¹)
[Co(HBTC)(4,4'-bpy)]	-	887	-	5,8		72	77	2,05	-	7
[Sc ₂ (BPTC)(OH) ₂]	NOTT-400	1350	-	7,5	0,56	1	77	2,14		5,96
[Sc(TDA)(OH)]	NOTT-401	1514		6,2	0,66	1	77	2,31		6,65
[Cu ₂ (BPnDC)2(4,4'-bpy)]	SNU-6	2590	2910	14,0	1,05	1	77	1,68	5,31	7,74
[Zn ₄ O(azd) ₃]	PCN-13	925	1130			1	77	1,75	20,9	7,8
[Zn ₄ O(BBC) ₂ (H ₂ O) ₃] 3H ₂ O	MOF-200	4530	10400		3,59	80	77	7,4	36	
[Zn ₄ O(BDC) ₃]	MOF-5	2296	3840			50	77	4,7		3,8
[Zn ₄ O(BTB) ₂]	MOF-177	4526	-	-	-	1	77	1,25	-	-
[Zn ₄ O(BRE) _{4/3} (BPDC)]	MOF-210	6240	10400	-	36	80	77	17,6	44	-
[Cr ₃ OF(BDC) ₃]	MIL-101	-	5500	8,6	1,9	100	77	6,1	1,84	10
[Cu ₃ (TATB) ₂]	PCN-6	-	3800	5	1,456	1	77	1,9	-	-
[Cu ₂ (bptc)]	NOTT-100	1670	-	-	0,68	1	77	2,59	38,9	6,3
[Cu ₂ (tptc)]	NOTT-101	2247	-	7,3	0,89	1	77	2,52	43,6	5,3
[Cu ₂ (qptc)]	NOTT-102	2932	-	8,3	1,14	1	77	2,24	41,1	5,4
[Cu ₃ (ttei)]	NU-100	6143	-	-	2,82	1	77	1,82	-	6,1
[Cu ₃ (ttei)]	NU-100	6143	-	-	2,82	70	77	16,4	-	6,1

2.4. Kimyasal Hesaplama

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri, şimdiye kadar sentezlenememiş ve gerçek koşullarda oluşamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir. Tek bir deneyle moleküler yapı, elektron yükleri, bağ uzunlukları bağ açıları, enerjiler, dipol moment vb. gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bazı teorik çalışmalarda deneysel yöntemlerden daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir. Hesaplama yöntemlerinde elde edilen verilerin güvenilirliği teorik yaklaşıma bağlıdır. Yüksek maliyet gerektiren deneysel çalışmalar, teorik çalışmalar ile veriler hazırlanarak teorik olarak öngörülebilir. Ancak teorik hesaplamalar deneysel çalışmaların yerini alamaz. Araştırmacılar için gerçek ve güvenilir olan sonuç deneysel veriler olacaktır. Genellikle deneysel veriler ile teorik çalışma sonucu elde edilen veriler karşılaştırılıp yorumlanmaktadır. Deneysel çalışma ile açıklanamayan bir sonuç teorik çalışma ile yorumlanıp aydınlatılabilmektedir. Teorik veriler deneysel verileri yönlendirici ve aydınlatıcı olmaktadır.

2.4.1. Moleküler Mekanik Yöntem

Moleküler mekanik yöntemlere kuvvet alanı yöntemi de denir. Moleküllerin yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fizik yasalarını kullanır. Moleküler mekanik hesaplamalarda moleküler sistemlerin çekirdek etkileşimleri esas alınır ve molekül elektronları hesaba katılmaz (Ermeç 2008). Bu tür metotlar; bağ gerilmesi, açılış, bükülmesi, burulma, atomların ve moleküllerin bağ yapmayan (dispersiyon çekim, exchange repulsion ve elektrostatik etkileşim) enerjilerini temsil etmek için basit analitik fonksiyonları kullanır. Bu analitik fonksiyonlar ve bunların birinci ve ikinci türevleri hızlı ve verimli bir şekilde değerlendirilebilir ve böylece bu metot daha büyük moleküllere uygulanabilir (Kollman 1985).

HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, ECEPP, AMBER, CHARMM, MMx, BIO+ ve OPLS gibi birçok moleküler mekanik yöntemi mevcuttur. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini hesaplayabilirler. (Çelik ve ark., 2003).

2.4.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, hesaplamalar için temel olarak klasik fizikten daha fazla kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bir molekülün enerji ve diğer ilgili

özellikleri kuantum mekaniğine Schrödinger eşitliğini çözerek elde edilir. Schrödinger eşitliği:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Herhangi bir en küçük sistem için bile, Schrödinger eşitliğinin tam çözümü, matematiksel işlem olarak pratik değildir. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapı yöntemleri, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir. Elektronik yapı yöntemleri başlıca iki gruba ayrılır (Foresman ve Frisch, 1996).

2.4.2.1. Yarı-deneysel Yöntemler (Semi empirical methods)

MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian gibi programlara uygulanmış AM1, MINDO3 ve PM3 gibi yarı deneysel yöntemler hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Yarı deneysel yöntemler araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denkleminin yaklaşım formunu çözer. Farklı yarı deneysel metotlar ayrı parametre setleri tarafından geniş olarak karakterize edilir (Foresman ve Frisch, 1996). Küçük bir molekül bile birçok elektron içerir ve buna bağlı olarak birçok etkileşim içerir. Yıllar önce bilgisayarların gücü yetersizdi ve ab initio hesaplamalar birkaç atom fazla içeren moleküller için imkansızdı. Günümüzde bilgisayarlar güçlüdür ve daha geniş kapsamlı ab initio metotlar pratik hale gelmiştir. Fakat büyük molekülleri çalışmak için yarı deneysel yöntemler önemini hala korumaktadır. Yarı deneysel hesaplamalar oluşum entalpisini direk olarak verir (genellikle 298 K'de). Fakat ab initio sonuçlar kuantum ve termal düzeltmelere ihtiyaç duyar (Irikura ve Frurip, 1998). Yarı deneysel yöntemler yüksek seviyeli ab initio yöntemlerinden daha az hassas olsa da yarı deneysel optimize edilmiş geometriler daha yüksek seviyeli ab initio optimizasyonlar için iyi bir başlangıç tahmini olabilmektedir (Cundari, 2001).

QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships-Kantitatif Yapı-Etki ilişkileri) kimyada en önemli alanlardan birisidir ve kimyasal bileşiklerin moleküler nitelikleri (fizikokimyasal/yapısal özellikleri) ile biyolojik aktiviteleri arasındaki ilişkileri matematiksel yöntemlerle nicel olarak çözümleme çalışmalarıdır. İlaç dizaynı ve tıbbi kimya için yararlı bilgiler verir. Moleküler tanımlayıcı ve aktivite arasında elde edilen ilişki diğer moleküler özellikleri tahmin etmek ve/veya biyolojik aktifliği

etkileyen parametreleri bulmak için kullanılır. Benzimidazole ve imidazole türevleri ile ilgili QSAR çalışmalarında yarı deneysel AM1 hesaplamaları, fenoksi oksijeni ve imidazol kısımlarının azotu etrafında negatif elektrostatik potansiyellerin antibakteriyel aktivite üzerinde doğrudan etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Nezhad ve ark., 2005).

2.4.2.2. Ab initio yöntemler

Deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum kimyasal hesaplamalara ab initio denir. Ab initio yöntemlerinin hesaplamaları; kuantum mekanik kanunlarına, ışık hızı, Elektronların ve çekirdeğin yükü ve kütlesi, ve Planck sabiti gibi fiziksel sabitlerin değerine dayalıdır:

Ab initio yöntemleri, matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak Schrödinger eşitliğinin çözümünü yapar. Yarı deneysel ve ab initio hesaplama yöntemleri, maliyet ve hassasiyet yönünden birbirinden ayrılır. Yarı deneysel hesaplamalar nispeten işlemci zamanı açısından ucuz ve moleküler sistemlerin uygun kalitatif tanımlamalarını sağlar. Ab initio hesaplamaları sistemlerin geniş bir aralığı için yüksek kalitede hassasiyet sağlar. Zaman içerisinde bilgisayardaki gelişmeler programlardaki kısıtlamaları ortadan kaldırmıştır. Örneğin, Gaussian programında ab initio metotlar kullanılarak metal içeren büyük moleküllerin de hesaplamaları yapılabilmektedir (Foresman ve Frisch, 1996).

Hartree-Fock (HF), Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi (MP), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT) ve Configuration Interaction (CI) farklı seviyelerdeki ab initio hesaplama türleridir.

Hartree-Fock teorisi, ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerinin çoğunun başlangıç noktasıdır. Elektron-elektron itmesi özellikle hesaba katılmamıştır. Sadece onun ortalama etkisi hesaba katılır. Avantajı çok elektronlu Schrödinger denklemini basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur (Arslan, 2005). Bu yöntemle ilgili elektron korelasyon eksikliği ve bunun geçiş metal sistemlerdeki önemi, sayısal sonuçların geçerliliğini sınırlar (Maseras ve Lledós, 2002). SCF (Self Consistent Field) sonuçları elektron korelasyon etkileri ile diğerlerinden biraz kötü olmasına rağmen HF/3-21G ve HF/6-31G* hesaplamaları uygun geometriler sağlar ve pratik anlamda muhtemelen yararlıdır (Cho, ve ark., 1998). HF/SCF hesaplamalar,

hata iptali önemli bir rol oynadığında nispi kaymaların yorumu için oldukça kullanışlı olmuştur (Kaupp ve ark., 2004).

Yoğunluk fonksiyon teorisinin (YFT) temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Özellikle metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. YFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) ve hibrit metodlar olmak üzere üç farklı YFT hesaplaması mevcuttur. Eğer korelasyon enerjisindeki fonksiyoneller yalnızca yoğunluğa bağlıysa Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığı, hem yoğunluk hem de yoğunluğun gradyentine bağlıysa Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşıklığı söz konusudur. Hartree –Fock değiş tokuş enerjisine yoğunluk fonksiyonel teori korelasyon terimleri ile getirilen düzeltmeler sonucunda da Hibrid Yöntemi ortaya çıkar.

LDA, band hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır. Örgü sabiti gibi temel durum özellikleri LDA ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. LDA genellikle mikroskobik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır. YFT temel durum seviyesini baz aldığı için uyarılmış enerji durumları, yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır. Van der-Waals etkileşimleri LDA ile uygun bir şekilde tanımlanamaz.

Elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GGA yaklaşımı denir. GGA açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Perdew ve arkadaşları tarafından, katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım LDA'nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi (Perdew ve Ark., 1996).

Hibrit yöntemde değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi korelasyon terimleri ile Hartree–Fock değiş tokuş enerji terimlerinin karışımıyla oluşurlar. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi korelasyon yaklaşıklıkları arasında en çok kullanılan hibrit yöntemi B3LYP' dir. B3LYP; Becke' nin Lee, Yang ve Parr enerji fonksiyoneli kullanan üç parametrelili hibrit yöntemidir. Bu yöntemde toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi; yerel yoğunluk yaklaşımı değiş-

tokuş enerjisine Becke' nin gradyent düzeltmesini (Becke, 1993), Lee, Yang ve Parr' in korelasyon terimini, Vosko-Wilk- Nusair' in yerel korelasyon fonksiyonellerini ve Hartree-Fock değiş-tokuş enerji terimini içerir (Jensen,1999)

2.5. Ligantların Özellikleri

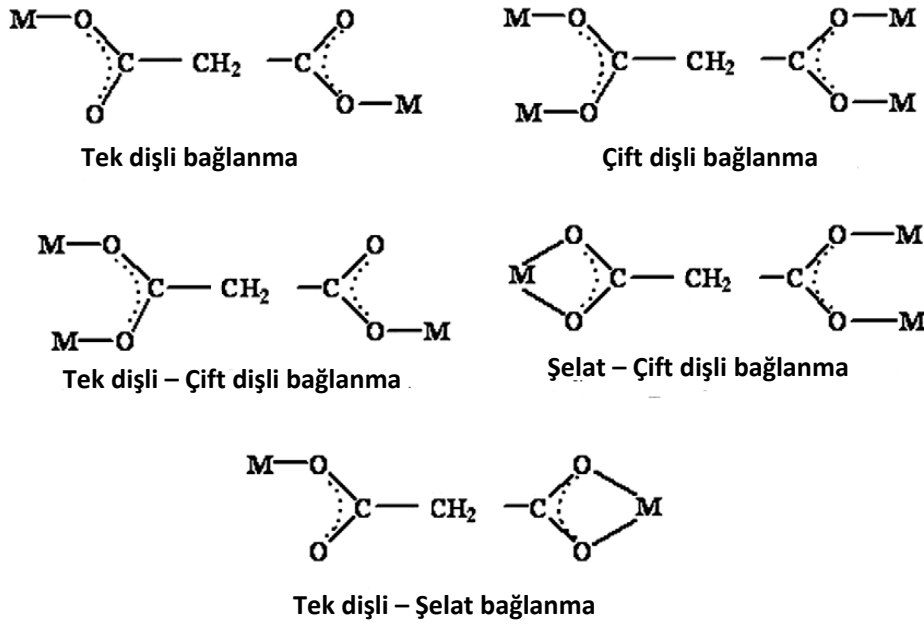
Sentezde kullanılan malonik asit, süksinik asit ve glutarik asit ve 4-vinilpiridin'nin özellikleri aşağıda verilmektedir.

2.5.1. Malonik Asit

Malonik asit ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$), ilk olarak 1858 yılında V. Dessaignes tarafından bulunmuştur. Monoklinik sistemde kristallenir. Su, alkol ve eterde kolayca çözünür. $135\text{ }^\circ\text{C}$ ' de erir, daha yüksek sıcaklıklarda asetik asit ve karbondioksite bozunur. Sulu çözeltisi ise, $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' den yüksek sıcaklıklarda ısıtılırsa, asetik asit ve karbondioksite bozunur. Birçok asit tuzları bilinir ve alkali metallerle oluşturduğu tuzlar dışındakiler suda zor çözünürler. Malonik asit, α -doymamış karboksilik asitlerin sentezi için kullanışlıdır. Sınnamik asitler, malonik asit ve benzaldehit türevlerinin reaksiyonundan oluşurlar (http://en.wikipedia.org/wiki/Malonic_acid, 09.08.2012).

Malonik asit, brom ve suyla $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtıldığında tribromoasetik asit (CBr_3COOH) oluşur. Aynı zamanda, biraz da bromoform (CHBr_3) meydana gelir.

Malonik asitin tam iyonlaşmasıyla oluşan mal, çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metallere koordine olmaktadır (Şekil 2.45).



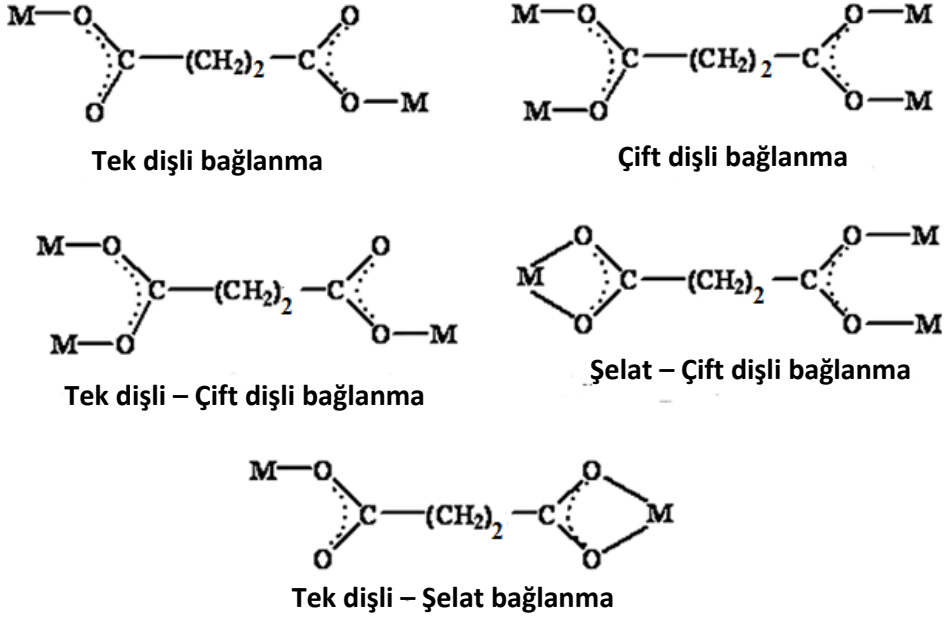
Şekil 2.45. Malonat ligandının bağlanma şekilleri

2.5.2. Süksinik Asit

Süksinik asit katı, renksiz kristaller halinde olup erime noktası 185°C'dir ve 235°C'de kaynar. Çeşitli fosil reçinelerinde, linyitlerde, su yosunları, mantarlar, likenler, ruhubarb, olgunlaşmamış üzüm ve domates gibi bitkilerde ve canlıların vücut sıvılarında bulunur. 100 g suda 6 g süksinik asit çözünmektedir. Alkolde daha iyi çözünür. Yükseltgenmeye karşı dayanıklı olduklarından endüstriyel olarak lak ve boya imalinde kullanılmaktadır. Ayrıca organik setezlerde, ilaç ve parfüm üretiminde de kullanılmaktadır Süksinik asit canlı vücutunda süksinat anyonu, halinde bulunmaktadır. Özellikle sitrik asit döngüsü'nde [Krebs döngüsü, TCA (trikarboksilik asit) döngüsü] yer alır. Sitrik asit döngüsünün temel fonksiyonu karbonhidrat, lipid ve protein gibi yakıt bileşikleri oksidasyonunun en son ortak yolu olmasıdır. TCA devri biyosentezde kullanılan ara bileşikleri sağladığı gibi glukoneogenez, transaminasyon, deaminasyon ve lipogenez'de de önemli rol oynar. Bu olayların bazıları birçok dokuda gerçekleşir; ancak karaciğer, olayların hepsinin önemli derecede geliştiği tek dokudur (http://en.wikipedia.org/wiki/succinic_acid, 09.08.2012).

Süksinat anyonu çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metalleri koordine edebilir.

Bağlanma modu X- ışınları tek kristal verileri elde yoksa IR spektrumlarından tahmin edilmeye çalışılmaktadır.

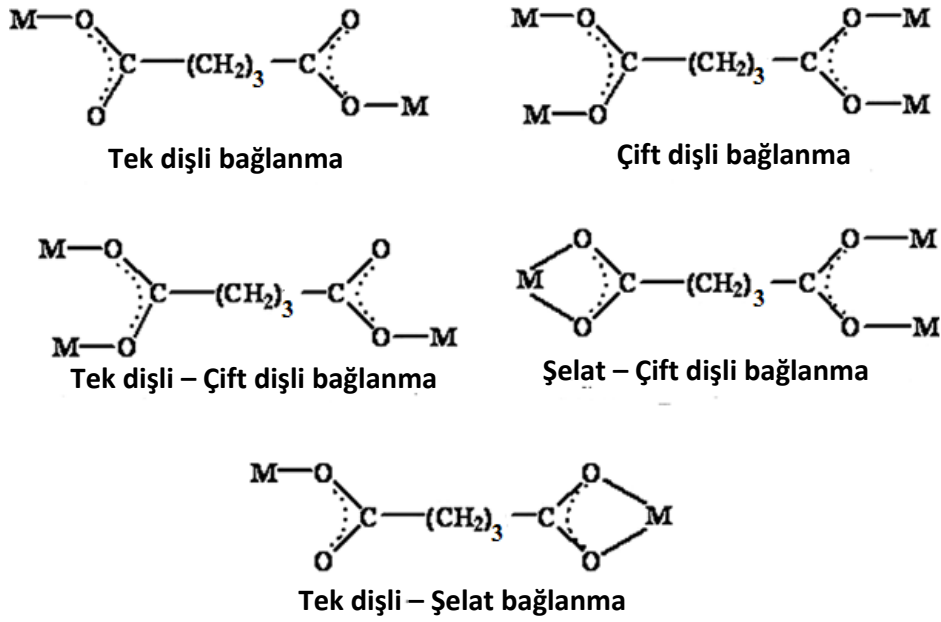


Şekil 2.46. Süksinat liganının bağlanma şekilleri

2.5.3. Glutarik Asit

Glutarik asit katı, renksiz kristaller halinde olup erime noktası $95^{\circ}C$ 'dir. Çeşitli fosil reçinelerinde, linyitlerde, su yosunları, mantarlar, likenler, ruhubarb, olgunlaşmamış üzüm ve domates gibi bitkilerde ve canlıların vücut sıvılarında bulunur. Oda koşullarında suda çok iyi çözünmektedir. Glutarik asit polimer sanayisinde polimer üretiminde kullanılmaktadır (http://en.wikipedia.org/wiki/glutaric_acid, 09.08.2012).

Glutarik asit çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metalleri koordine edebilir.



Şekil 2.47. Glutarat ligantının bağlanma şekilleri

2.5.4. 4-Vinilpiridin

Oda sıcaklığında 100 mL sudaki çözünürlüğü 2,9 g' dır. Ayrıca alkollerde, hidrokarbonlarda, esterlerde, ketonlarda ve asit çözeltilerinde çözünürlüğü çok iyidir. Sulu çözeltisi çok zayıf bazik özelliktedir. Vinil grubu, etilenden elde edilen tek değerlikli kimyasal bir radikaldir. Oldukça reaktiftir ve çok kolay polimerleşebilir. Düşük maliyetli bir monomer olmasından dolayı satın alınan birçok plastik ürünün ana materyali olarak kullanılır. Plastik yapımı için kullanılan polimerleşme özelliğinin yanı sıra tat ve güzel koku imalinde kullanılır. Ayrıca vinil radikali biyokimya çalışmalarında protein dizisi ve enzim inhibitörü gibi kullanışlıdır. Vinilpiridin, stiren-bütadien polimerlerinde, lastik, kuşak, kemer ve çoraplarda kauçuk materyal ile destek lif arasında yapışmayı iletirmek için kullanılan monomerlerdendir. Vinilpiridinler ayrıca eczacılıkta ve biyolojik bileşiklerin imalinde kullanılır (Yolcu, 2011).

4-Vinilpiridin molekülü ile ilgili çalışmalar yaygın olarak polimerlerle yapılmış olup literatürde metal komplekslerine piridin molekülüne göre daha az rastlanmaktadır. 4-Vinilpiridin N atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olabilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka malonik asit, süksinik asit, glutarik asit ve 4-vinilpiridin ligantları, metal olarak Sigma Aldrich marka bazik $ZnCO_3$ ve Merck marka Zn metal tozu, çözücü olarak Kimetsan marka susuz etil alkol kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

1. Komplekslerin elementel analiz ölçümleri İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yer alan CHNS-932 (LECO) marka cihazında alınmıştır.

2. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak; Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresiyle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.

3. Bileşiklerin termal davranışları TG, DTA, DTG analizleri Seiko marka ve SII Exstar 6000 model termik analiz cihazı ile incelenmiştir. TG, DTA ve DTG eğrileri aşağıda belirtilen koşullarda eş zamalı olarak kaydedilmiştir.

4. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları, Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapıldı. Kristal çalışmalarında, grafit monokromatörlü ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) Oxford Diffraction SuperNova difraktometresi kullanıldı. Kristal yapıların çözümünde Shelxs ve arıtımında Shelxl programları kullanıldı (Sheldrick, 2008). Yapılardaki boşlukların hacmi ise platon programı yardımıyla hesaplandı (Spek, 2009).

5. Spesifik yüzey alanları (BET) azot gazı adsorpsiyonu ile standart volumetrik metot ile Şekil 3.1'de görülen Quantachrome Autosorp 1-MP cihazı ile sıvı azot sıcaklığında, $P/P_0 = 1 \times 10^{-6}$ ile 0,99 aralığında adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden yararlanarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. UNIDO-ICHET Laboratuvarındaki BET analiz cihazı

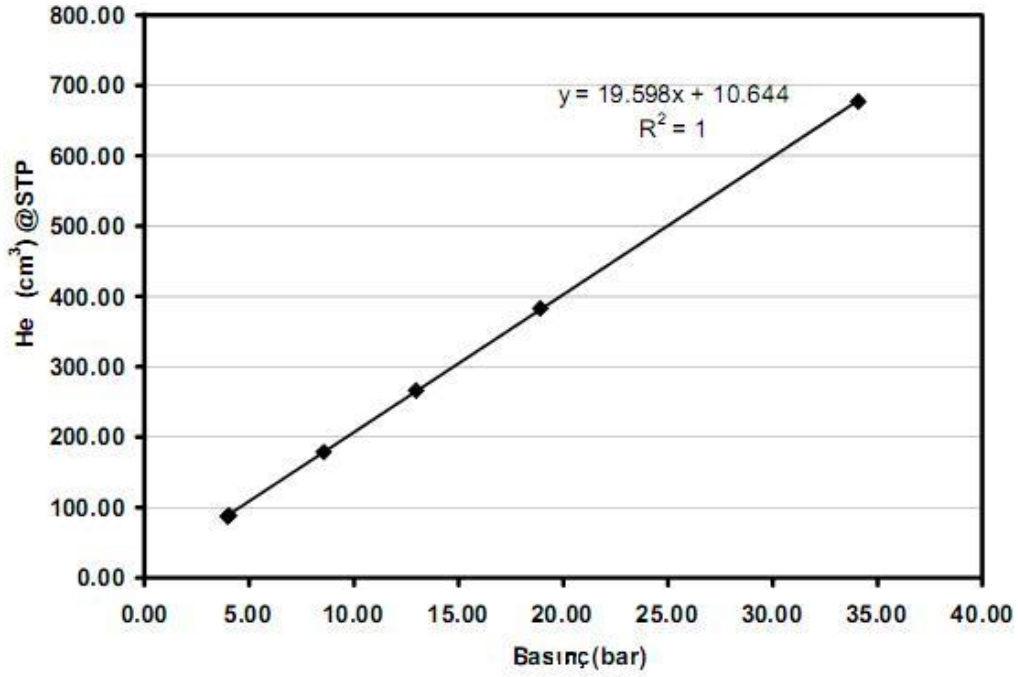
6. Bileşiklerin hidrojen tutma kapasitelerinin ölçülmesinde, Şekil 3.2' de görülen VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiklerinin oluşturulmasında 77 K 'deki sıcaklıklarda ve 10 bar basınçtan tüp basıncına kadar artan basınç değerleri için numunelerin hidrojen adsorplama değerleri, adsorpsiyon izotermi oluşturuldu

Veriler, analiz cihazının yazılımı yardımıyla işlenerek NIST izotermi olarak kayıt edildi. Ölçüm işlemi sırasında boş örnek hücresinin hacmi V_{void} He gazı kullanılarak belirlenir ve işlem sırasında adsorplanabilecek He ihmal edilir. Boş hücrenin hacmi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_{void} = n_{He} (Z_{He}RT/P)_{cell}$$

$$n_{He} = (PV/(Z_{He}RT))_{man}$$

Formüllerdeki n_{He} manifold(man)daki hücreyi dolduran helyumun molsayısını, Z_{He} He gazının sıkıştırma faktörü, R gaz sabiti, T sıcaklığı göstermektedir. Sıkıştırma faktörü $Z_{He} = Z_{He}(P, T)$ basınç ve sıcaklık faktörü olarak sıcaklık faz eşitliğinden (EOS, equation of state) hesaplanabilir. NIST izotermi; bu eşitlikler, NIST RefProp programı ve Şekil 1'deki NIST standart referans veri tabanı kullanılarak oluşturulmaktadır.



Şekil 1. NIST standart referansı

Adsorplanan hidrojen gazı miktarı aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n_{ads} = n_{man} - n_{void}$$

$$n_{man} = ((P_1 V / Z_1 H_2 R T_1) - (P_2 V / Z_2 H_2 R T)) n_{man}$$

$$n_{void} = (P V / Z H_2 R T)_{cell}$$

P_1 , $Z_1 H_2$, T_1 ve P_2 , $Z_2 H_2$, T_2 sırasıyla örnek hücresinde muameleden önce ve sonraki basınç, sıkıştırma faktörü ve sıcaklığı göstermektedir.



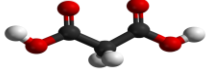
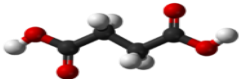
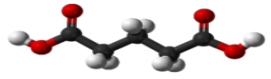
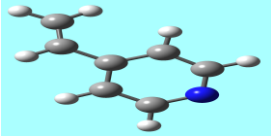
Şekil 3.2. UNİDO-ICHET Laboratuvarındaki HPVA cihazı

3.2. Metod

3.2.1. Komplekslerin Sentezi

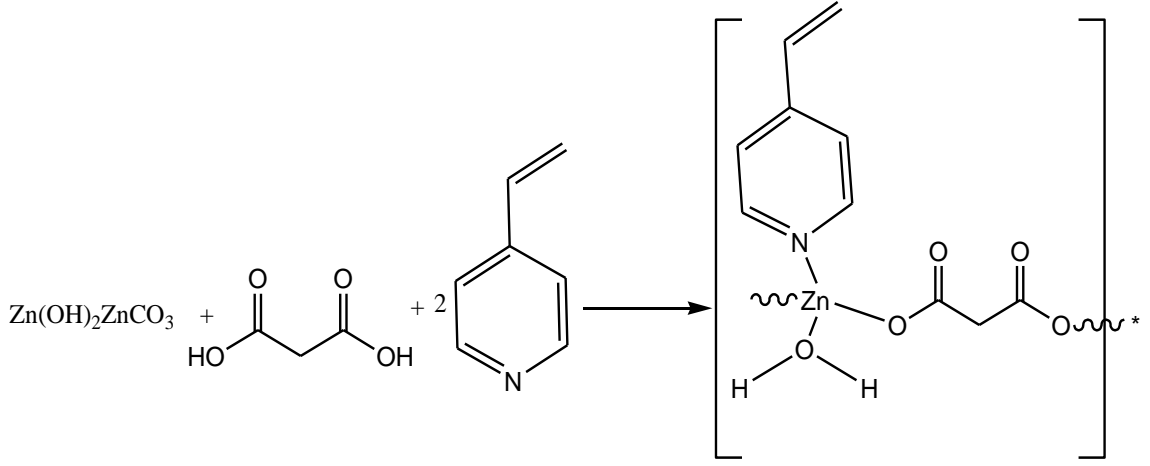
Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantlar ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Komplekslerin oluşumuna ilişkin şematik gösterimle Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Sentezde kullanılan ligantlar ve özellikleri

Ligantlar	M _A (g/mol)	Kapalı Formül	Kimyasal Formül	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)
Malonik asit (mal)	104.06	C ₃ H ₄ O ₄		-	135
Süksinik asit (suc)	118.09	C ₄ H ₆ O ₄		235	184
Glutarik asit (glu)	132.12	C ₅ H ₈ O ₄		200	95
4-vinilpiridin (4-vpyr)	105.14	C ₇ H ₇ N		179	-39

3.2.1.1. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Zn-1) kompleksinin Hazırlanması

Zn-1 kompleksini hazırlamak için, 10 mL su içinde çözülmüş 1 mmol malonik asit çözeltisi üzerine 0,5 mmol Bazik ZnCO_3 ilave edilerek $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen Zn-malonat çözeltisi süzülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra üzerine 10 mL etanol içinde çözülmüş 2 mmol 4-vinilpiridin ilavesi yapılarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli çözelti kristallenmeye bırakıldı. 2 gün sonra açık sarı kristaller elde edildi. Kristaller su/etanol çözücülerini ile yıkanarak oda koşullarında kurutuldu.



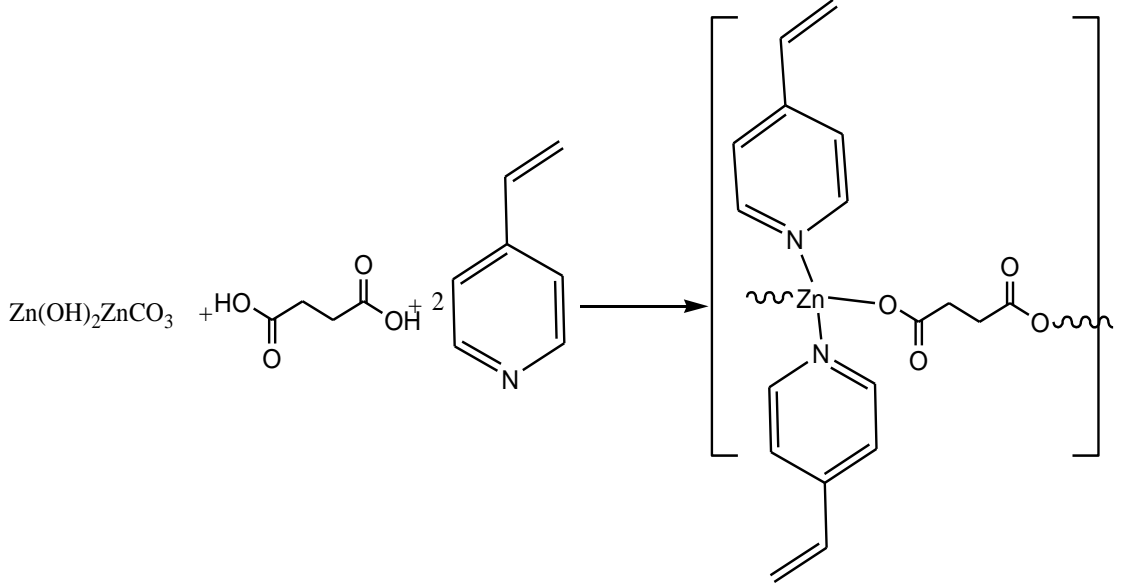
Şekil 3.3. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim

3.2.1.2. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ (Zn-2) kompleksi Hazırlanması

Hem çinko metalinden hem de bazik çinko karbonattan çıkılarak sentez edildi ve her iki sentezde de aynı ürün elde edildi.

Zn-2 kompleksi hazırlamak için, 10 mL su içinde çözülmüş 1 mmol süksinik asit çözeltisi üzerine 1 mmol Zn metal tozu ilave edilmesinde sonra üzerine 3 mL H_2O_2 damla damla ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Bu işlem sonucunda elde edilen Zn-süksinat çözeltisi süzüldü. Daha sonra üzerine 10 mL etanol içinde çözülmüş 2 mmol 4-vinilpiridin ilavesi yapılarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bunun sonucunda renksiz çözelti elde edildi. 1 gün sonra elde edilen çözeltide açık sarı kristaller oluştuğu gözlemlendi. Elde edilen kristaller etanol ile yıkandı.

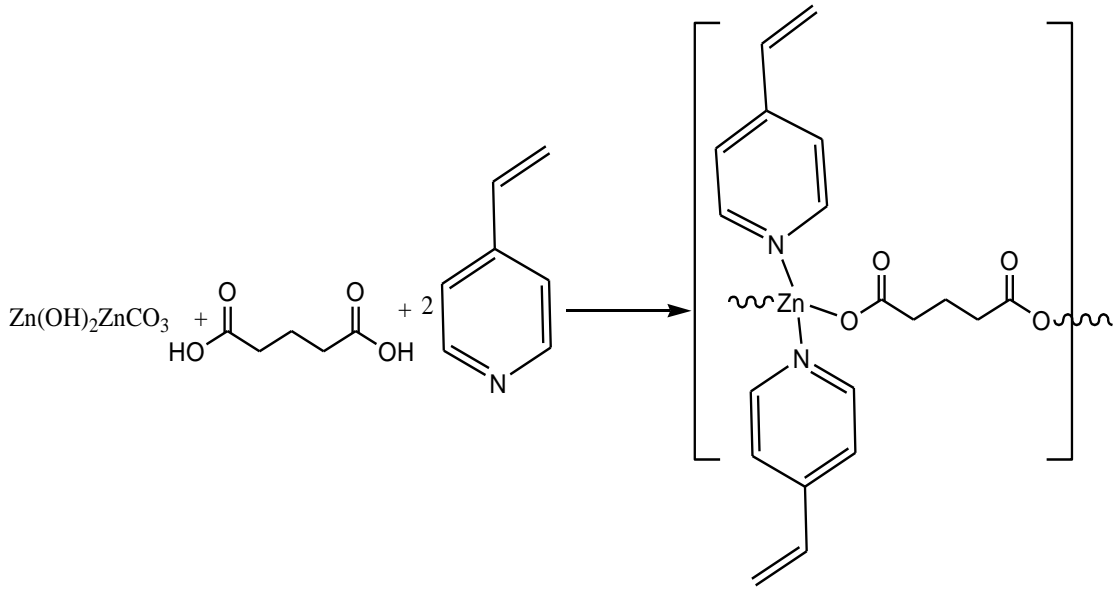
Zn-2 kompleksi hazırlamak için, 10 mL su içinde çözülmüş 1 mmol süksinik asit çözeltisi üzerine 0,5 mmol bazik $ZnCO_3$ ilave edilerek $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen Zn-süksinat çözeltisi süzülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra üzerine 10 mL etanol içinde çözülmüş 2 mmol 4-vinilpiridin ilavesi yapılarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli çözelti kristallenmeye bırakıldı ancak uygun tek kristal elde edilemedi.



Şekil 3.4. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim

3.2.1.3. $[Zn(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ (Zn-3) kompleksinin hazırlanması

Zn-3 kompleksi hazırlamak için, 10 mL su içinde çözülmüş 1 mmol glutarik asit çözeltisi üzerine 0,5 mmol Bazik $ZnCO_3$ ilave edilerek $60\text{ }^\circ\text{C}$ 3 saat karıştırıldı. Elde edilen Zn-glutarat çözeltisi süzülerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra üzerine 10 mL etanol içinde çözülmüş 2 mmol 4-vinilpiridin ilavesi yapılarak 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli çökelek su/etanol çözücülerini ile yıkanarak oda koşullarında kurutuldu. Tek kristal elde edilemedi.



Şekil 3.5. Koordinasyon oluşumuna ilişkin şematik gösterim

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz çalışmaları

4-vinilpiridin içeren dikarboksilat içeren Zn komplekslerin elementel analiz sonuçları, renkleri, ve sentez verimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin elementel analiz, Renk ve %verim sonuçları

Kompleksler	M_A (g/mol)	Deneysel (Hesaplanan)			Renk	Verim
		%C	%N	%H		
$[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$	292	41.05 (41.09)	4.27 (4.45)	4.64 (4.79)	Açık Sarı	%52
$[Zn(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$	391	54.08 (55.24)	4.56 (4.60)	6.96 (7.16)	Açık Sarı	%57
$[Zn(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$	405	55.98 (56.29)	4.87 (4.93)	6.65 (6.91)	Açık Sarı	%48

Elementel analiz sonuçlarına göre; deneysel ve teorik değerler birbiriyle uyumludur. Ancak elde edilen tüm elementel analiz sonuçlarında deneysel hidrojen değerleri teorik değerden büyük bulunmuştur. Elementel analiz hizmet alımıyla

yapıldığı için nedeni araştırılamamıştır. Elde edilen bileşiklerin gözenekli yapıda olması kısmen su adsorpsiyonuna sebep olabilir.

4.2. IR Çalışmaları

Komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bandları belirlenerek komplekslerin yapıları aydınlatıldı. Malonik asit, süksinik asit ve glutarik asitin IR spektrumları aşağıda verilmiştir.

Malonik asit, süksinik asit, glutarik asit, 4-vinilpiridin ve bazik $ZnCO_3$ 'ün IR spektrumu Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' de, komplekslerin IR spektrumları ise Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.

Karboksilik asit monomerleri birbirleriyle hidrojen bağı yaptıklarından, yaklaşık olarak 3520 cm^{-1} de görülmesi gereken serbest hidroksil grubu gerilme titreşimi malonik asit, süksinik asit ve glutarik asitin IR spektrumunda gözlenememiştir (Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Bu pik sadece çok seyreltik çözeltiler ve apolar çözücülerde veya buhar fazında görülmektedir (Şenel, 2005).

Karboksilli asitlerin IR spektrumları incelendiğinde $3300-2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, genellikle merkezi 3000 cm^{-1} olan, çok geniş ve şiddetli O-H gerilme titreşimlerine ait pikler verirler. Daha zayıf C-H gerilme titreşimleri ise geniş O-H bandının altında kalır. Malonik asit, süksinik asit ve glutarik asitin IR spektrumları incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait yayvan pikin 3000 cm^{-1} geldiği görülmüştür.

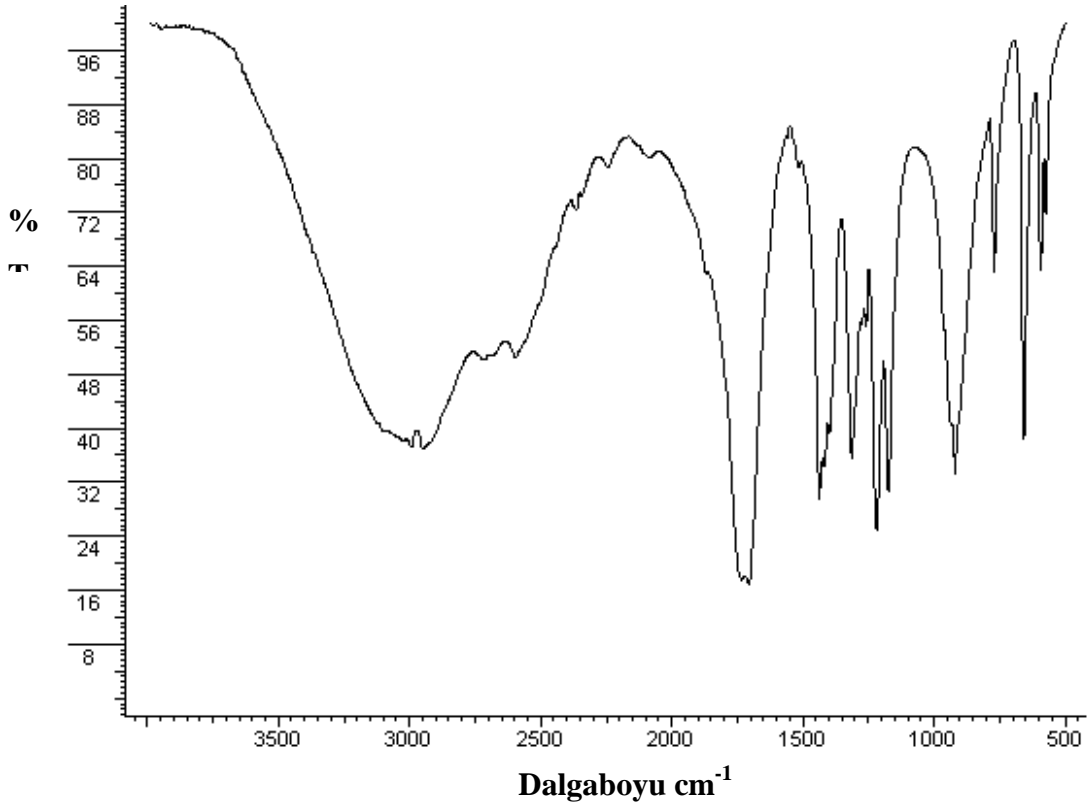
Karboksilik asitlerin IR spektrumlarında en şiddetli pik $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ de gelen C=O asimetric gerilme titreşimine aittir. $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ de daha zayıf C=O simetric gerilme titreşimi gelmektedir. Malonik asit, süksinik asit ve glutarik asitin IR spekturumlarında C=O asimetric gerilme titreşimi 1735 cm^{-1} de simetric gerilme titreşimi ise 1400 cm^{-1} de gelmiştir.

Karboksilli asitlerin $920-950\text{ cm}^{-1}$ IR spektrum aralığında gelen O-H düzlem dışı eğilmesi orta şiddete olup yayvan ve karakteristiktir. Malonik asit, süksinik asit ve glutarik asitin in IR spektrumunda O-H düzlem dışı eğilmesi ise sırasıyla 919 , 920 ve 918 cm^{-1} de görülmüştür.

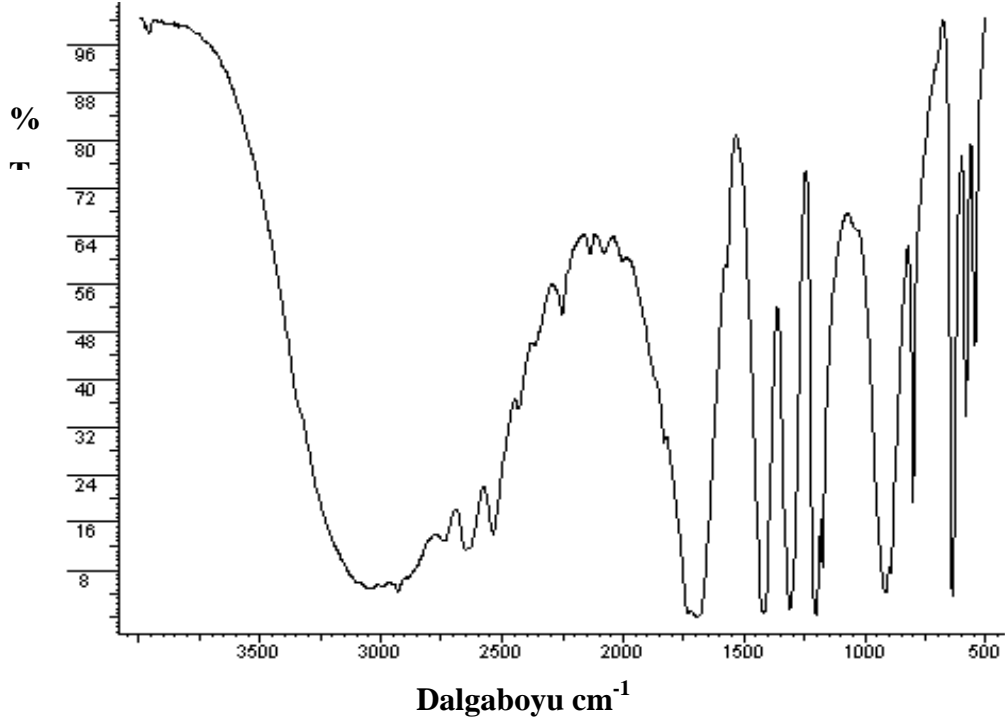
Karboksilat anyonu, kuvveti C=O ile C-O bağlarının arasında olan iki $C\cdots O$ bağına sahiptir. Karboksilat iyonu $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli bir asimetric gerilme ve

1400 cm^{-1} 'de ise daha zayıf simetrik gerilme olmak üzere iki band vermektedir. Karboksilato oksijenlerinin metali nasıl koordine ettiğini belirlemek için, komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenen karboksilato grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$), [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim(COO)}} - \nu_{\text{sim(COO)}}$], kullanılmaktadır. Kompleksler için elde edilen bu $\Delta\nu$ değeri ile, serbest karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılır. Nakamoto` ya göre, negatif yüklü oksijenler üzerinden yapılacak bağlanmalarda (şelat veya köprü oluşumu), iyonik değerlerden büyük $\Delta\nu$ değerleri beklenmelidir. Fakat kesin sonuçlar için X-ışınları tek kristal sonuçları beklenir. Çünkü IR sonuçlarıyla bağlanma modunu tahmin etmek her zaman çok güvenilir değildir (Nakamoto, 1997).

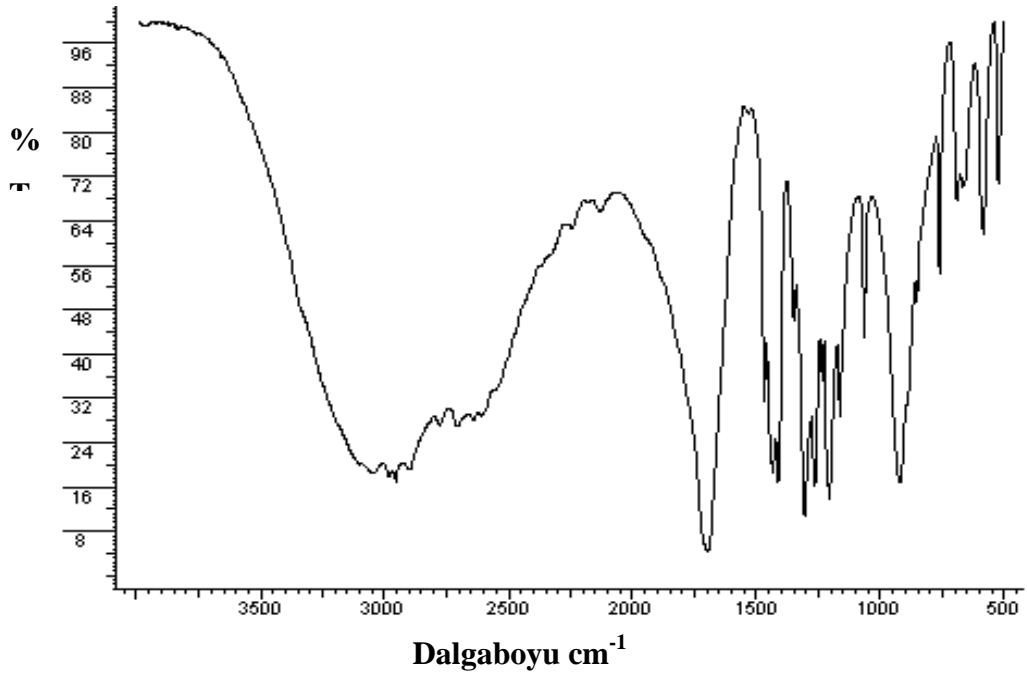
4-vinil piridinin Şekil 4.4`de verilmekte olan IR spektrumunda 3000-3100 cm^{-1} bölgesindeki titreşim pikleri C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Piridin halkasına ait titreşim pikleri 1500 – 1600 cm^{-1} aralığındadır. Vinil grubuna (R-HC=CH_2) ait titreşim pikleride 1676 ve 1722 cm^{-1} aralığındadır (Bayarı ve Yurdakul, 2001).



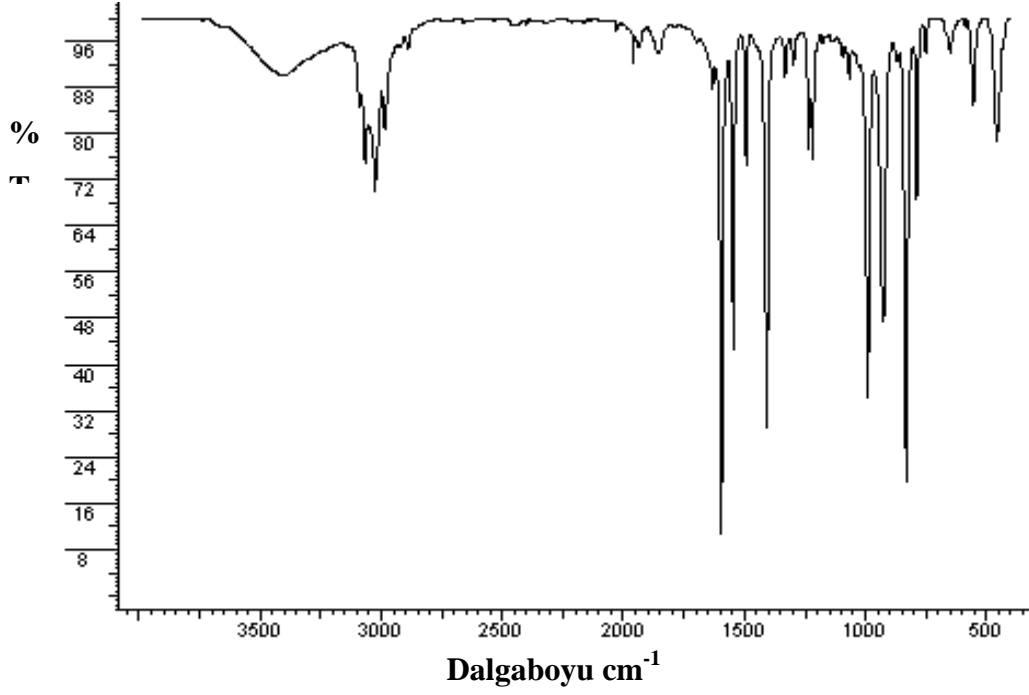
Şekil 4.1. Malonik asit FT-IR spektrumu



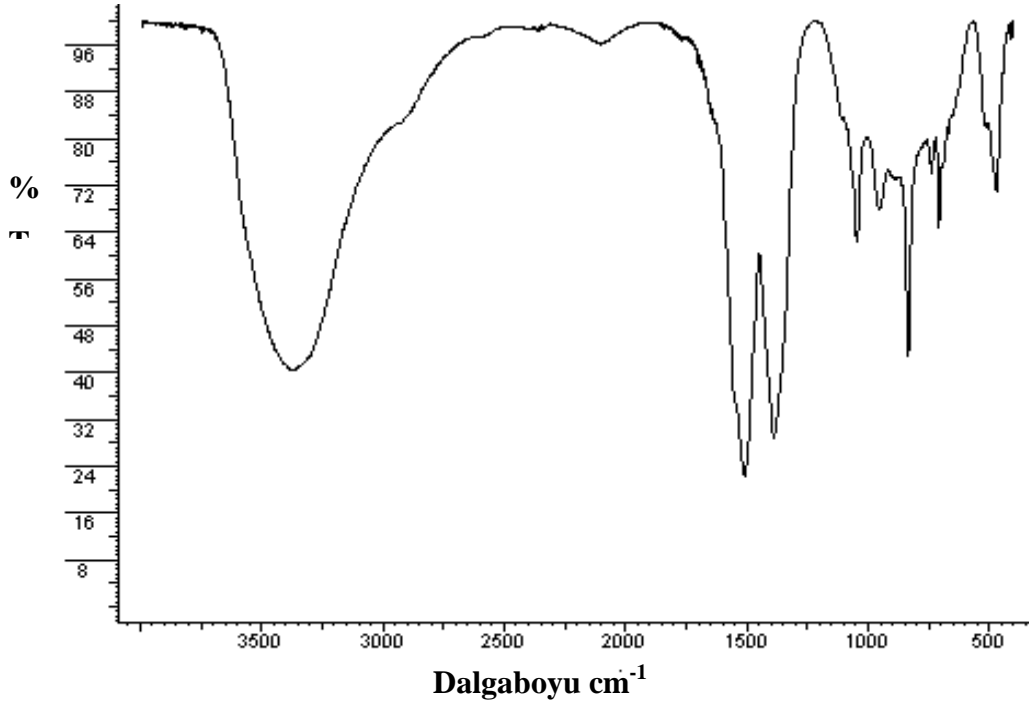
Şekil 4.2. Süksinik asit FT-IR spekturumu



Şekil 4.3. Glutarikasit FT-IR spekturumu



Şekil 4.4. 4-Vinilpiridin FT-IR spekturumu

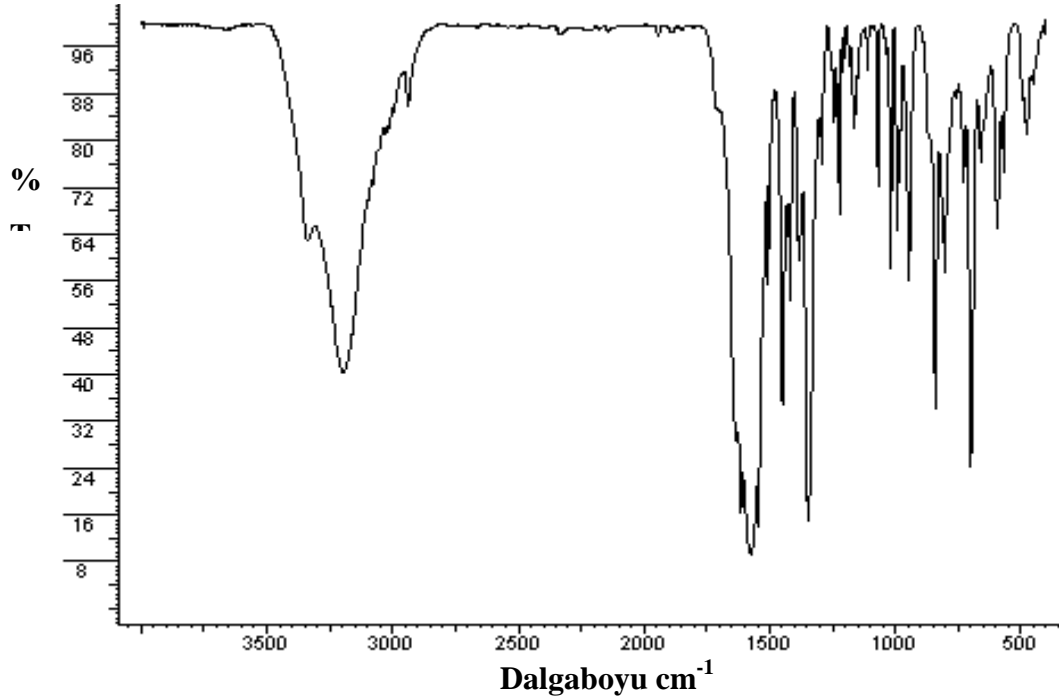


Şekil 4.5. Bazik ZnCO₃ FT-IR spekturumu

Koordine olmamış malonat, süksinat ve glutarat ligandının, IR spektrumunda gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme frekansları $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ve

$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}) = 1400 \text{ cm}^{-1}$ dir. Malonat, süksinat ve glutarat'ın metal atomuna koordinasyonu bu frekanslar daha düşük değerlere kayarlar ve böylece Malonat, süksinat ve glutarat'ın ligant davranışı belirlenebilir. Çizelge 4.2' e bakıldığında, mal, suc ve glu komplekslerindeki karboksilato grubunun asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimlerinin, dikarboksilik asit için verilen değerlerden daha düşük frekanslara kaydığı görülür; bu da mal, suc ve glu ligandının şelat ya da köprü ligant olarak metale koordine olduğunu gösterir (Nakamoto, 1997).

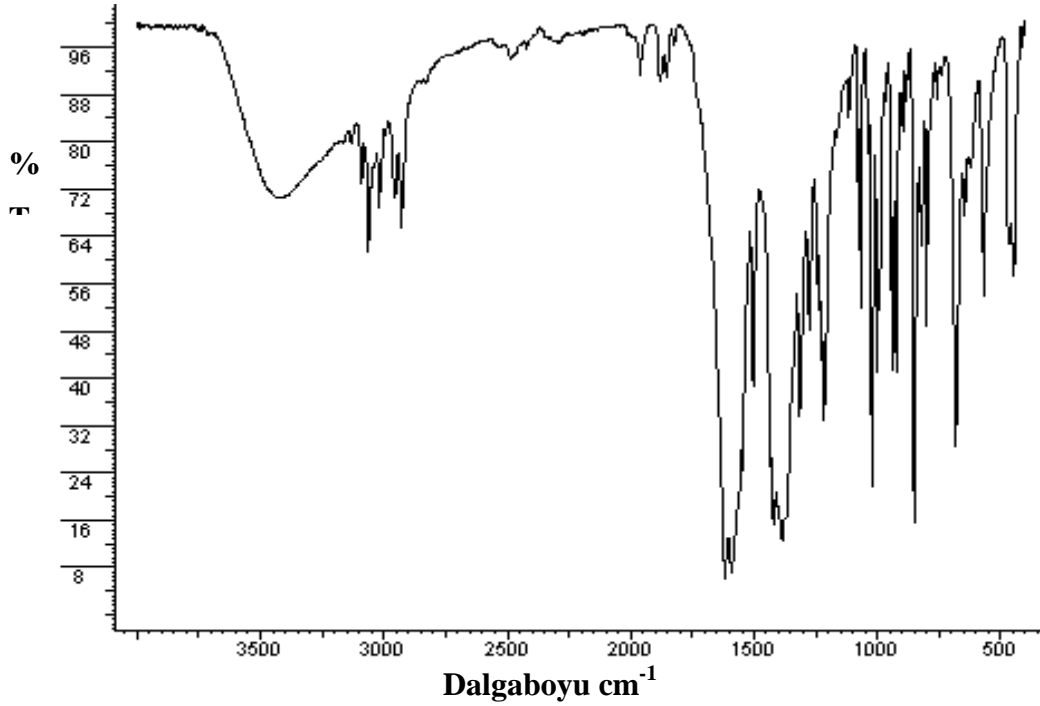
Genelde yüksek frekans bölgesindeki bandlar, metale duyarlı olmayıp ligantlardaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanır. 1. sıra geçiş metal kompleksleri için $\nu(\text{M-N})$ yaklaşık $300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ civarında bulunmuştur (Nakamoto, 1997). Komplekslerdeki $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki daha zayıf pikler, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Bu titreşimler, Nakamoto tarafından verilen titreşimlere göre bir miktar fazla olsa da benzer değerler literatürde mevcuttur.



Şekil 4.6. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin FT-IR spekturumu

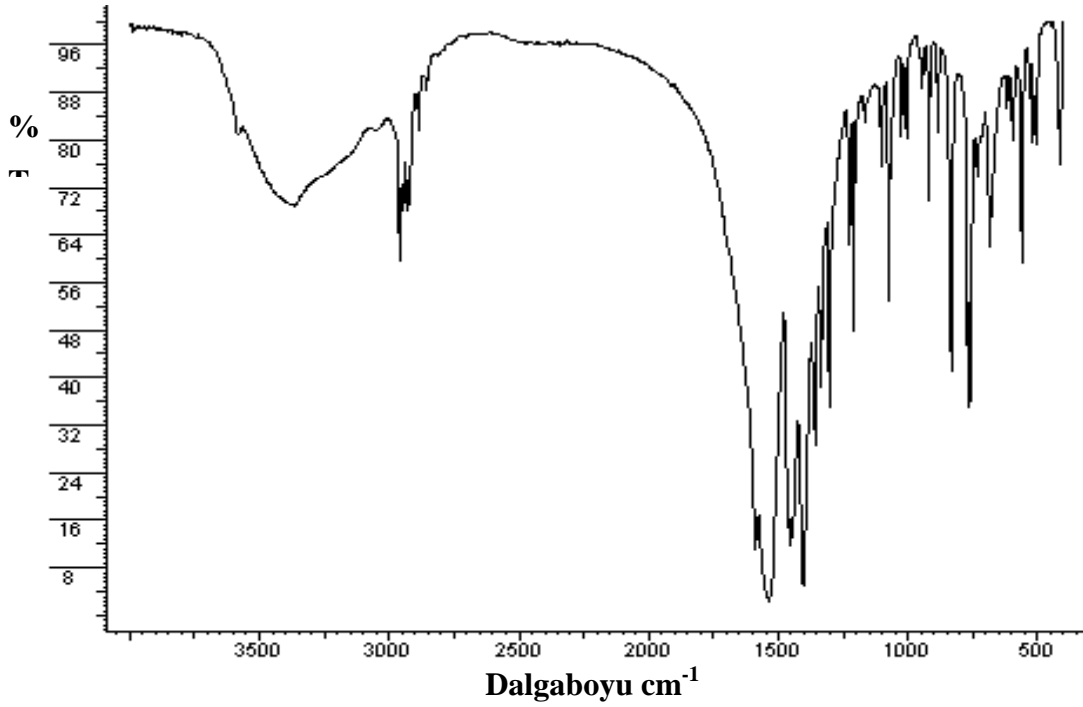
$[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 4.6) $3052\text{-}3196 \text{ cm}^{-1}$ aralığında heteroaromatik ve vinilik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler ise zayıf şiddette $2942\text{-}3025 \text{ cm}^{-1}$

aralığında gözlenmiştir. 1615 cm^{-1} gözlenen zayıf şiddetteki keskin pikler vinil gruplarına ait C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Karboksil grubunun asimetrik (1573 cm^{-1}) ve simetrik (1344 cm^{-1}) gerilme titreşimleri arasındaki fark $\Delta\nu = 229\text{ cm}^{-1}$ olduğundan mal ligantının bütün oksijenlerinden metale hem şelat hemde köprü koordine olabileceğini göstermektedir (Taha, 2002; Nakamota 1997). $595\text{-}477\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf şiddetli pikler Zn-O ve Zn-N gerilme titreşimlerine aittir. 698 cm^{-1} titreşim piki de $\nu(\text{M-H}_2\text{O})$ ait piktir (Delgado ve ark., 2003; Yang ve ark., 2003).



Şekil 4.7. $[\text{Zn}(\mu\text{-Suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Zn}(\mu\text{-Suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 4.7) $3062\text{-}3166\text{ cm}^{-1}$ aralığında heteroaromatik ve vinilik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler ise zayıf şiddette $2928\text{-}3019\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. 1619 cm^{-1} gözlenen zayıf şiddetteki keskin pikler vinil gruplarına ait C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Karboksil grubunun asimetrik (1589 cm^{-1}) ve simetrik (1384 cm^{-1}) gerilme titreşimleri arasındaki fark $\Delta\nu = 205\text{ cm}^{-1}$ olduğundan süksinat ligantının metale köprü olarak koordine olduğunu göstermektedir (Taha, 2002; Nakamota 1997). $570\text{-}448\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf şiddetli pikler Zn-O ve Zn-N gerilme titreşimlerine aittir (Yılmaz ve ark., 2001; Yang ve ark., 2003).



Şekil 4.8. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 4.8) $2946\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında heteroaromatik ve vinilik C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler ise zayıf şiddette $2858\text{-}2929\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. 1585 cm^{-1} gözlenen zayıf şiddetteki keskin pikler vinil gruplarına ait C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Karboksil grubunun asimetric (1536 cm^{-1}) ve simetric (1358 cm^{-1}) gerilme titreşimleri arasındaki fark $\Delta\nu = 178\text{ cm}^{-1}$ olduğundan glu ligantının koordine olduğu göstermektedir (Nakamota, 1997). $561\text{-}423\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf şiddetli pikler Zn-O ve Zn-N gerilme titreşimlerine aittir (Hu ve ark., 2005; Yang ve ark., 2003).

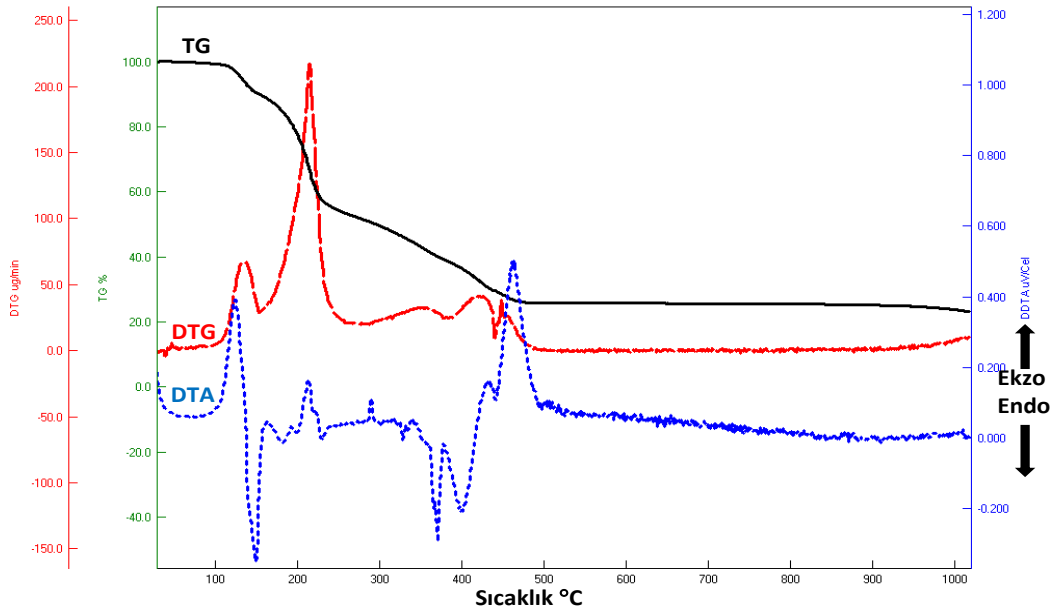
Çizelge 4.2. Ligantların ve komplekslerin IR spekturum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\Delta\nu$
Malonik asit	2991y	-	2948çz	1733k	1436k	-	-	-	297
Süksinik Asit	3095y	-	2931çz	1730k	1419k	-	-	-	309
Glutarik Asit	3097y	-	2906çz	1695k	1434k	-	-	-	261
4-vinilpiridin	-	2985-3089çz	-	-	-	1596çk	-	-	
$[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-vpyr})]_n$	3336oy	3000-3196çz	2942-3000çz	1573çk	1344k	1615k	595z	477z	229
$[\text{Zn}(\mu\text{-Suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$	-	3062-3166çz	2928-3019çz	1589çk	1384k	1619k	570z	448z	205
$\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$	-	2946-3100çz	2858-2929çz	1536çk	1358k	1585k	561z	423z	178

çk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, y: yayvan, o: orta şiddette, z: zayıf, çz: çok zayıf, asim: asimetrik, sim: simetrik

4.3. Termik Analiz Çalışmaları

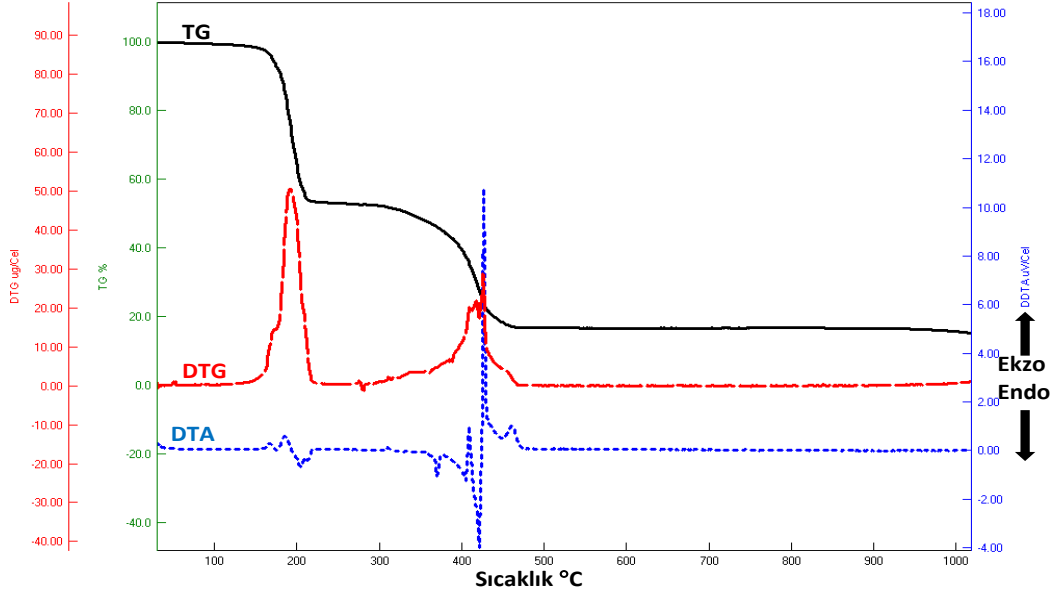
Sentezlenen Zn(II) komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 3.1.2' de verilen şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Çizelge 4.3'de özetlenmektedir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de verilmektedir. Komplekslerin DTA ve TG eğrileri incelendiğinde deneysel ağırlık kaybı değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu gözlemlendi. Bu çalışmada termik analiz çalışmalarının amacının suyun uzaklaşma ve koordinasyon bileşiğinin bozunma başlangıç sıcaklığının belirlenmesi olduğu için ara bozunma basamakları detaylı olarak incelenmemiştir. Termik bozunma sonucunda kalan son ürünün hesaplanan ve teorik değerlerinin yakın olması sebebiyle son ürünün çinko metali ya da çinko oksit olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.9. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ TG-DTA grafiği

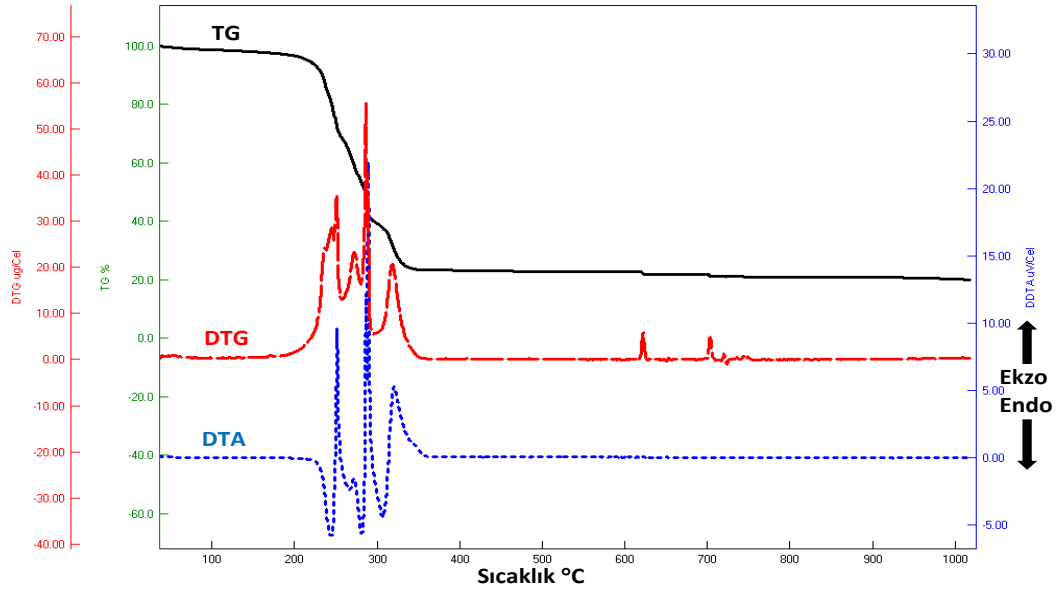
$[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrilerinden TG eğrisine göre (Şekil 4.9) kompleksin üç ana basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı 98-151 °C (DTG_{max}=132°C) sıcaklık aralığında olmaktadır. Bu basamakta aynı anda endotermik ve ekzotermik olay gerçekleşmektedir. İkinci

bozunma basamağı 152-254 °C (DTGmax=214°C) sıcaklık aralığında olmaktadır. Son basamak ise 391-488 °C (DTGmax=132°C) sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Son ürün olarak çinko oksit (ZnO) kalmaktadır (teorik:%27; deneysel:%26).



Şekil 4.10. $[Zn(\mu-Suc)(4-vpyr)_2]_n$ TG-DTA grafiği

$[Zn(\mu-Suc)(4-vpyr)_2]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrilerinden TG eğrisine göre (Şekil 4.10) kompleksin iki ana basamakta bozunduğu görülmektedir. Kompleks 137 °C'ye kadar kararlıdır. İlk basamakta 137-228 °C aralığında ve DTGmax =192 °C gerçekleşir. İkinci basamakta ise 299-472 °C aralığında olmaktadır. Kompleksin bozulmasında endotermik ve ekzotermik olaylar olduğu görülmektedir. Son ürün olarakta çinko metali (Zn) kalmaktadır. (teorik:%15; deneysel:%16).



Şekil 4.11. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ TG-DTA grafiği

$[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait termik analiz eğrilerinden TG eğrisine göre (Şekil 4.11) kompleksin üç ana basamakta bozunduğu görülmektedir. Kompleks 189 °C'ye kadar karalıdır. TG-DTA grafiği incelediğimizde 189-256 °C sıcaklık aralığında ardışık olarak ekzotermik ve endotermik bozunma olmaktadır (DTGmax=251 °C). İkinci bozunma basamağı 256-301 °C sıcaklık aralığında ve son basamak ise 301-354 °C sıcaklık aralığında bozunma gerçekleşmektedir. Son ürün olarak ZnO kalmaktadır (teorik:%20; deneysel:%21).

Çizelge 4.3. Komplekslerin termik eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

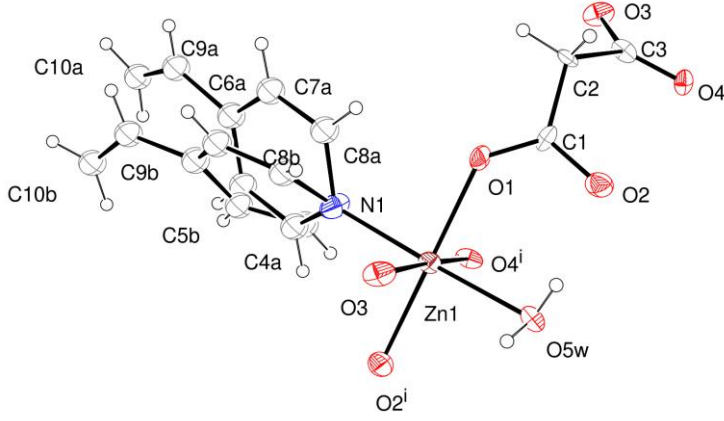
Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı °C	Kalan Kütle Miktarı%		Kalan Ürün
			Teorik	Deneysel	
[Zn(μ -mal)(H ₂ O)(4-vpyr)]	1	98-151			
	2	152-254			ZnO
	3	391-488	27	26	
[Zn(μ -Suc)(4-vpyr) ₂]	1	137-228			
	2	299-472	15	16	Zn
	1	189-256			
[Zn(μ -glu)(4-vpyr) ₂]	2	256-301			ZnO
	3	301-354	20	21	

4.4. X-Işınlari Tek Kristal Çalışmaları

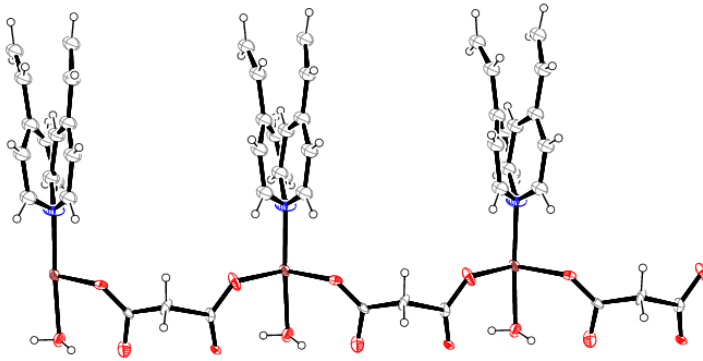
Bütün kristallere ait veriler Oxford Diffraction SuperNova difraktometresi tek kristal kırınımı cihazı ile Mo K_{α} ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) X-ışını kullanılarak toplandı. Yapılar SHELXS97 programı kullanılarak doğrudan yöntemle çözüldü (Sheldrick, 1990) ve SHELXL97 programı kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı (Sheldrick, 1997). Aksi belirtilmedikçe hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı. Karbon atomuna bağlı tüm hidrojenler geometrik olarak yerleştirildi ve su hidrojenleri ise fark haritalarından bulundu. Kristal olarak elde edilen komplekslerin kristal verileri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.6'de verilmektedir. Kristal yapıları ait bağ uzunlukları ve bağ açıları'da Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'de verilmektedir.

4.4.1. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin kristal yapısı

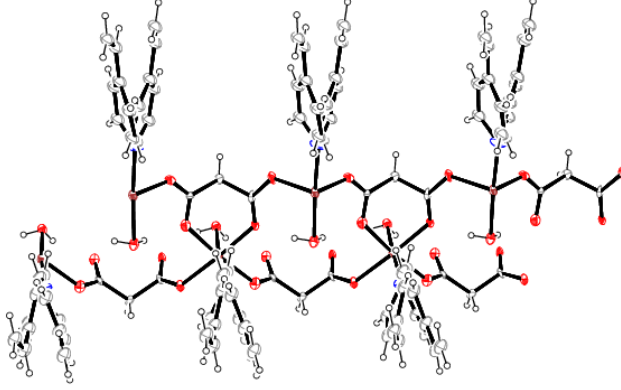
Kompleksin kristal verileri Çizelge 4.4' de, bağ açıları Çizelge 4.5' de, bağ uzunlukları Çizelge 4.6' da ve hidrojen bağları Çizelge 4.72 de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.12' de ve paketlenmemiş görünümü Şekil 4.15' de verilmiştir. Yapıda yer alan 4-vinilpiridin molekülü iki farklı pozisyona doğru konumsal düzensizliğe sahip olması sebebiyle arıtım sırasında konumsal düzensizliğe sahip atomlara restraints uygulandı. Ayrıca akua ligantına ait hidrojen atomlarına da kısıtlamalar uygulandı. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimerik kompleksinde Zn(II) iyonuna malonato ligantından gelen 4 oksijen, sudan gelen 1 oksijen ve 4-vinilpiridin ligantından gelen 1 N atomu koordine olmuştur ve geometri bozunmuş oktahedraldir. Malonat anyonunun herbir korboksil grubuna ait oksijenlerden birisi Zn(II) iyonlarına koordine olarak 1D zinciri Şekil 4.13, geri kalan diğer iki oksijen atomu da komşu 1D zincire ait Zn(II) iyonuna şelat olarak bağlanarak 2D koordinasyon polimerini oluşturmaktadır, Şekil 4.14. Akua ligantına ait hidrojen atomları malonat anyonundaki O2 ve O4 atomları ile molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır. Köprü olarak davranan malonat anyonundaki oksijenler ile çinko arasındaki Zn—O bağ uzunluğu 2.100 ve 2.122 Å, şelat olarak davranan oksijenler ile çinko iyonu arasındaki bağ uzunluğu 2,096 ve 2.141 Å' dur. 4-Vinilpiridin ligantında bulunan N atomunun, Zn1-N atomları arasındaki bağ uzunluğu 2.133 Å'dur.



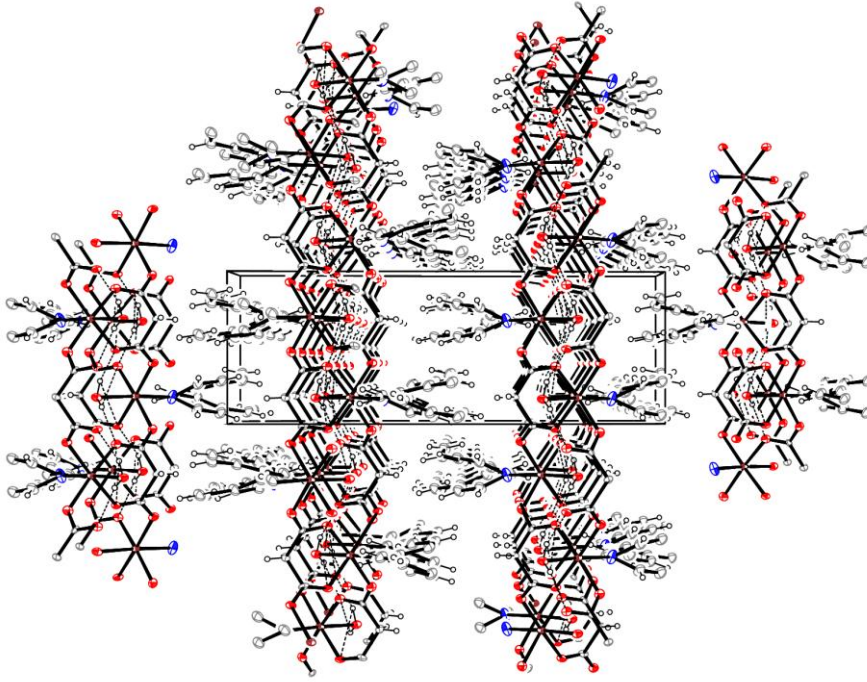
Şekil 4.12 $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin molekül şekli, i: $3/2-x, 1/2+y, 1/2+z$, ii: $x, y, 1+z$



Şekil 4.13 $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde 1D zincir



Şekil 4.14 $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde 1D zincirlerden şelat oluşumuyla 2D polimerin oluşumu.



Şekil 4.15 $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin paketlenme şekli, b ye doğru

Çizelge 4.4. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{Zn}$
Moleküler Ağırlık	290,60
Sıcaklık(K)	293(2)
Dalgaboyu (Mo-K α)	0,7071
Kristal Sistemi	Orthorhombik
Uzay Grubu	$\text{Pna}2_1$
Birim Hücre Boyutları	
a	20,9206(11) Å
b	7,3696(9) Å
c	7,3103(3) Å
α	90,00
β	90,00
γ	90,00
Birim Hücre Hacmi	1127,08(16) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (g cm ⁻³)	1,7124
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	2,188
F(000)	593,0
Kristal Boyutları (mm)	0,15 x 0,25 x 0,30
Veri Toplanan θ aralığı (°)	6,8 - 61°
h, k, l aralıkları	-29 ≤ h ≤ 12 -9 ≤ k ≤ 6 -10 ≤ l ≤ 9
Toplanan Yansıma Sayısı	19998
Bağımsız yansıma sayısı	1704[R(int) = 0,0371]
Gözlenen Yansıma [$I \geq 2\sigma(I)$]	3157
Soğurma Düzeltmesi	Integration
Aritim Yöntemi	Full-matrix least-squares on F ²
Veri/restrains/parametreler	1704/5/147
Uyumluluk F ²	1.099
Nihai R indisi [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0491, wR ₂ =0,1188
R indisi (tüm veriler)	R ₁ = 0,0676, wR ₂ = 0,1367

Çizelge 4.5. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksine ait bağ açıları

Bağ Açıkları (°)			
O3 ⁱⁱ -Zn1-N1	90,6(4)	C2-C1-O2	118,1(11)
O3 ⁱⁱ -Zn1-O1	96,29(18)	C3-C2-C1	112,2(4)
O3 ⁱⁱ -Zn1-O2 ⁱ	90,5(3)	O4-C3-O3	127,3(9)
O4 ⁱ -Zn1-N1	88,5(4)	C2-C3-O3	113,9(11)
O4 ⁱ -Zn1-O1	87,7(3)	C2-C3-O4	118,8(11)
O4 ⁱ -Zn1-O2 ⁱ	85,46(17)	C6A-C5A-C4A	123(3)
O4 ⁱ -Zn1-O3 ⁱⁱ	175,9(4)	C7A-C6A-C5A	116(3)
O5W-Zn1-N1	176,3(4)	C9A-C6A-C5A	134(4)
O5W-Zn1-O1	90,4(4)	C9A-C6A-C7A	109(3)
O5W-Zn1-O2 ⁱ	91,7(4)	C8A-C7A-C6A	125(3)
O5W-Zn1-O3 ⁱⁱ	92,6(4)	C10A-C9A-C6A	120(3)
O5W-Zn1-O4 ⁱ	88,5(4)	C6B-C5B-C4B	114(3)
C8A-N1-C4A	114(2)	C7B-C6B-C5B	117(3)
C8B-N1-C4B	112,0(19)	C9B-C6B-C5B	112(4)
C1-O1-Zn1	130,8(8)	C9B-C6B-C7B	131(3)
C1-O2-Zn1 ⁱⁱⁱ	126,6(7)	C8B-C7B-C6B	121(3)
C3-O3-Zn1 ^{iv}	128,1(8)	C10B-C9B-C6B	134(3)

ⁱ $3/2-x, 1/2+y, 1/2+z$; ⁱⁱ $+x, +y, 1+z$; ⁱⁱⁱ $3/2-x, -1/2+y, -1/2+z$; ^{iv} $+x, +y, -1+z$

Çizelge 4.6. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksine ait bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Zn1-N1	2,132(8)	C1-C2	1,509(14)
Zn1-O1	2,113(10)	C2-C3	1,556(13)
Zn1-O2 ⁱ	2,140(10)	C4A-C5A	1,42(5)
Zn1-O3 ⁱⁱ	2,111(8)	C5A-C6A	1,35(4)
Zn1-O4 ⁱ	2,093(8)	C6A-C7A	1,29(6)
Zn1-O5W	2,148(6)	C6A-C9A	1,482(18)
N1-C4A	1,40(4)	C7A-C8A	1,42(4)
N1-C8A	1,38(3)	C9A-C10A	1,297(18)
N1-C4B	1,26(4)	C4B-C5B	1,31(5)
N1-C8B	1,54(3)	C5B-C6B	1,51(4)
O1-C1	1,235(16)	C6B-C7B	1,42(6)
O2-C1	1,243(16)	C6B-C9B	1,47(4)
O3-C3	1,278(18)	C7B-C8B	1,33(4)
O4-C3	1,246(18)	C9B-C10B	1,27(4)

ⁱ_{3/2-x,1/2+y,1/2+z;} ⁱⁱ_{+x,+y,1+z}

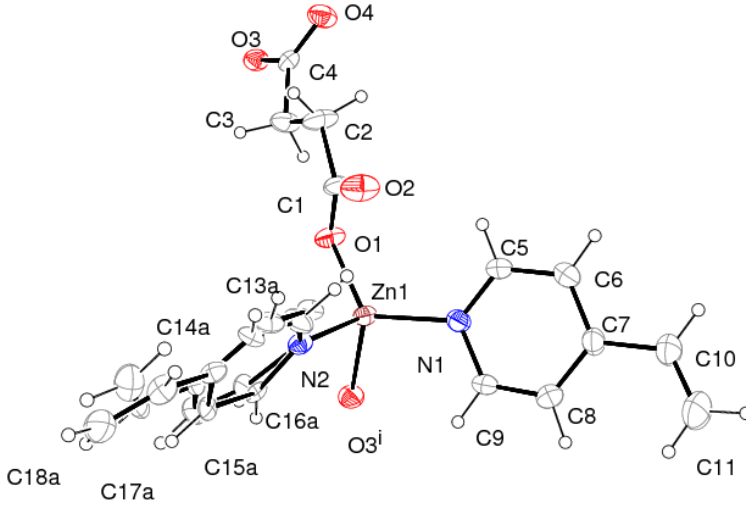
Çizelge 4.7. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksine ait hidrojen bağları

Hidrojen Bağları				
D—H---A	D—H	H---A	D---A	<(DHA)
O5w - H5w1 - O2	0,80(2)	1,95(5)	2,64(2)	143(8)
O5w - H5w2 - O4 ⁱ	0,81(2)	2,01(5)	2,74(19)	151(6)

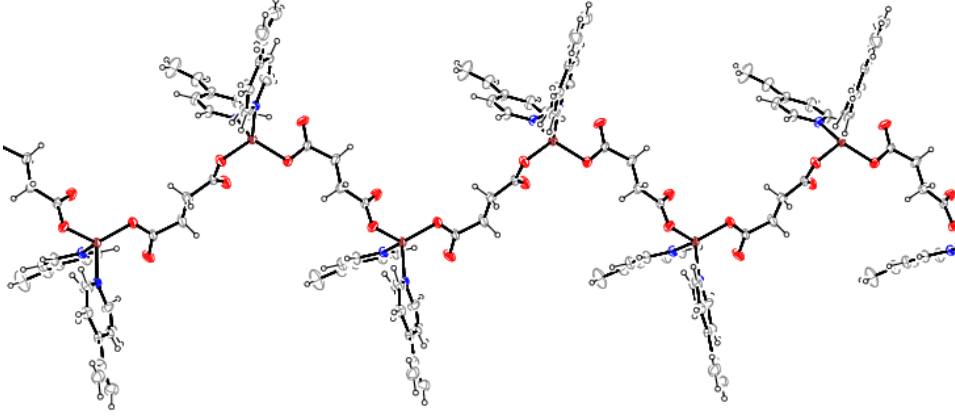
ⁱ_{3/2-x,1/2+y,1/2+z;}

4.4.2. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ Kompleksin Kristal Yapısı

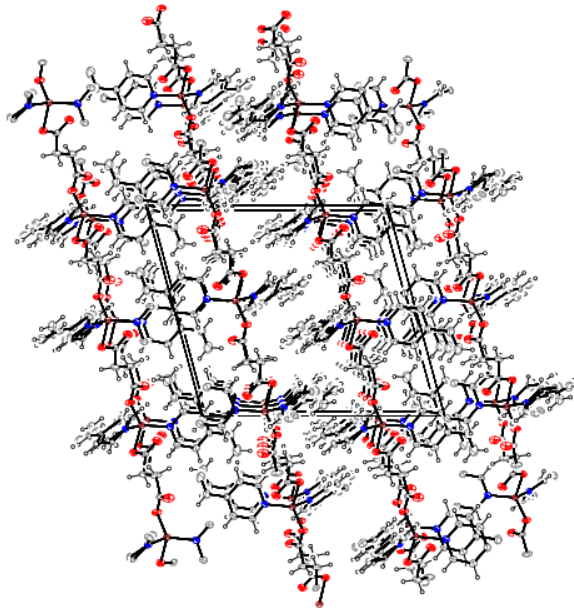
Kompleksin kristal verileri Çizelge 4.8’ de, bağ açıları Çizelge 4.9’ da ve bağ uzunlukları Çizelge 4.10’ da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.16’ de ve paketlenme şekli Şekil 4.18’ de verilmiştir. Yapıda yer alan iki 4-vinilpiridin moleküllerinden bir tanesi iki farklı pozisyona doğru konumsal düzensizliğe sahip olması sebebiyle arıtım sırasında konumsal düzensizliğe sahip atomlara restraints uygulandı. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ polimerik kompleksinde Zn(II) iyonuna süksinato ligantından gelen 2 oksijen ve 2 adet 4-vinilpiridin ligantından gelen 2 N atomu koordine olmuştur ve geometri bozunmuş tetrahedraldir. Süksinat anyonunun korboksil grubuna ait oksijenlerden birisi Zn(II) iyonlarına koordine olarak 1D polimerik kompleksi oluşturmaktadır, Şekil 4.17. Köprü olarak davranan süksinat anyonundaki oksijenler ile çinko arasındaki Zn—O bağ uzunluğu 2.003 ve 1.959 Å’ dur. 4-Vinilpiridin ligantlarında bulunan N atomularının, Zn1-N atomları arasındaki bağ uzunluğu 2.042 ve 2.068 Å’ dur. Şekil 4.20’de sentez edilen bileşiğin polimerik zigzag şeklinde ve 1D olduğu verilmektedir.



Şekil 4.16. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin molekül şekli $i=+x, 3/2-y, -1/2+z$



Şekil 4.17. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin 1D zinciri



Şekil 4.18. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksin paketlenmiş şekli

Çizelge 4.8. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait kristal verileri

Kimyasal formül	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$
Moleküler Ağırlık	391,71
Sıcaklık(K)	293(2)
Dalgaboyu (Mo-K α)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /c
Birim Hücre Boyutları	
a	16,005(5) Å
b	7,906(5) Å
c	14,461(5)Å
α	90
β	105,165(5)°
γ	90
Birim Hücre Hacmi	1766,1(14)Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (g cm ⁻³)	1,473
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	1,415
F(000)	808,0
Kristal Boyutları (mm)	0,5 x 0,4 x 0,2
Veri Toplanan θ aralığı (°)	6,76 - 61,06°
h, k, l aralıkları	-19 ≤ h ≤ 22 -11 ≤ k ≤ 6 -20 ≤ l ≤ 7
Toplanan Yansıma Sayısı	9805
Bağımsız yansıma sayısı	5183[R(int) = 0,1605]
Gözlenen Yansıma [$I \geq 2\sigma(I)$]	4586
Soğurma Düzeltmesi	Integration
Arıtım Yöntemi	Full-matrix least-squares on F ²
Veri/restrains/parametreler	5183/389/290
Uyumluluk F ²	0,956
Nihai R indisi [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0758, wR ₂ = 0,1495
R indisi (tüm veriler)	R ₁ = 0,1892, wR ₂ = 0,1815

Çizelge 4.9. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait seçilmiş açıları

Bağ Açıları (°)			
N1-Zn1-N2	101,33(16)	O4-C4-O3	122,1(5)
O1-Zn1-N1	124,45(16)	O4-C4-C3	121,7(5)
O1-Zn1-N2	109,88(16)	N1-C5-C6	124,0(5)
O1-Zn1-O3 ⁱ	111,53(15)	C5-C6-C7	119,2(5)
O31-Zn1-N1	109,00(16)	C6-C7-C10	119,2(5)
O31-Zn1-N2	96,56(15)	C8-C7-C6	116,9(5)
C5-N1-Zn1	126,8(4)	C8-C7-C10	123,9(5)
C5-N1-C9	115,9(5)	C9-C8-C7	120,4(5)
C9-N1-Zn1	117,3(3)	C8-C9-N1	123,7(5)
C12A-N2-Zn1	115,1(7)	C11-C10-C7	123,8(6)
C12A-N2-C16B	125,6(11)	C13A-C12A-N2	121,5(14)
C16A-N2-Zn1	124,1(7)	C12A-C13A-C14A	120,2(13)
C16A-N2-C12A	120,5(10)	C13A-C14A-C15A	117,5(10)
C16A-N2-C12B	106,7(10)	C13A-C14A-C17A	122,5(12)
C16A-N2-C16B	13,2(19)	C15A-C14A-C17A	120,0(12)
C12B-N2-Zn1	128,9(8)	C16A-C15A-C14A	117,8(12)
C12B-N2-C12A	13,8(12)	N2-C16A-C15A	121,9(13)
C12B-N2-C16B	112,1(11)	C18A-C17A-C14A	127,4(14)
C16B-N2-Zn1	118,7(8)	N2-C12B-C13B	129,8(15)
C1-O1-Zn1	108,5(3)	C12B-C13B-C14B	118,4(13)
C4-O3-Zn1 ⁱⁱ	105,2(3)	C13B-C14B-C15B	117,1(10)
O1-C1-C2	116,9(5)	C13B-C14B-C17B	121,7(12)
O2-C1-O1	122,4(5)	C15B-C14B-C17B	121,1(12)
O2-C1-C2	120,6(5)	C16B-C15B-C14B	120,0(14)
C3-C2-C1	118,1(4)	C15B-C16B-N2	122,3(14)
C2-C3-C4	114,0(4)	C18B-C17B-C14B	127,6(13)
O3-C4-C3	116,2(4)		

ⁱ $+x, 3/2-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $+x, 3/2-y, 1/2+z$

Çizelge 4.10. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksine ait bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)			
Zn1-N1	2,042(4)	C5-C6	1,380(8)
Zn1-N2	2,068(4)	C6-C7	1,388(8)
Zn1-O1	1,959(3)	C7-C8	1,379(7)
Zn1-O3 ⁱ	2,003(3)	C7-C10	1,493(8)
N1-C5	1,324(6)	C8-C9	1,349(8)
N1-C9	1,358(6)	C10-C11	1,306(9)
N2-C12A	1,36(2)	C12A-C13A	1,325(13)
N2-C16A	1,27(2)	C13A-C14A	1,389(13)
N2-C12B	1,33(2)	C14A-C15A	1,406(13)
N2-C16B	1,43(2)	C14A-C17A	1,439(12)
O1-C1	1,283(6)	C15A-C16A	1,399(12)
O2-C1	1,230(6)	C17A-C18A	1,304(12)
O3-Zn1 ⁱⁱ	2,003(3)	C12B-C13B	1,338(13)
O3-C4	1,287(6)	C13B-C14B	1,397(12)
O4-C4	1,206(6)	C14B-C15B	1,400(13)
C1-C2	1,518(7)	C14B-C17B	1,446(13)
C2-C3	1,473(8)	C15B-C16B	1,394(13)
C3-C4	1,512(7)	C17B-C18B	1,316(14)

ⁱ_{+x,3/2-y,-1/2+z}; ⁱⁱ_{+x,3/2-y,1/2+z}

4.5. Teorik Hesaplamalar

Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantların hidrojen molekülü ile etkileşim enerji hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda Hartre Fock(HF) ve yoğunluk fonksiyon teorileri(YFT) kullanıldı.

Malonik asit, süksinik asit, glutarik asit, ve 4-vinilpiridin ligantlarının şekilleri Gaussview programı kullanılarak çizildi ve çok kısa sürede anlamlı geometri ve güvenilir başlangıç tahmini elde etmek için ilk önce HF/3-21g teori seviyesinde geometri optimizasyonları yapıldı. İkinci olarak, ilk geometri optimizasyonundan elde edilen koordinatlar ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımını (GGY) kullanılarak PW91PW91/3-21g teori seviyesinde geometri optimizasyonu yapıldı, optimize geometriye hidrojen molekülü eklendi ve aynı teori seviyesinde counterpoise metodu kullanılarak tekrar geometri optimizasyonları yapıldı. Son olarak, PW91PW91/cc-pvtz seviyesinde simetri kısıtlamasız tam geometri optimizasyonu yapılarak aynı teori seviyesinde titreşim frekansı hesaplandı.

Çizelge 4.2' de ligant A ve hidrojen molekülü B ile temsil edildi. Counterpoise düzeltilmiş etkileşim enerjisi, dimer merkezli baz setinde(DMBS) AB'nin enerjisinden; DMBS'de A ve DMBS' de B' nin enerjilerinin çıkarılmasıyla elde edilmiştir.

Etkileşim enerjisi= $E(AB, DMBS)-E(A,DMBS)-E(B,DMBS)$;

Çizelge 4.11. Ligantların hidrojen molekülü ile etkileşme enerjileri

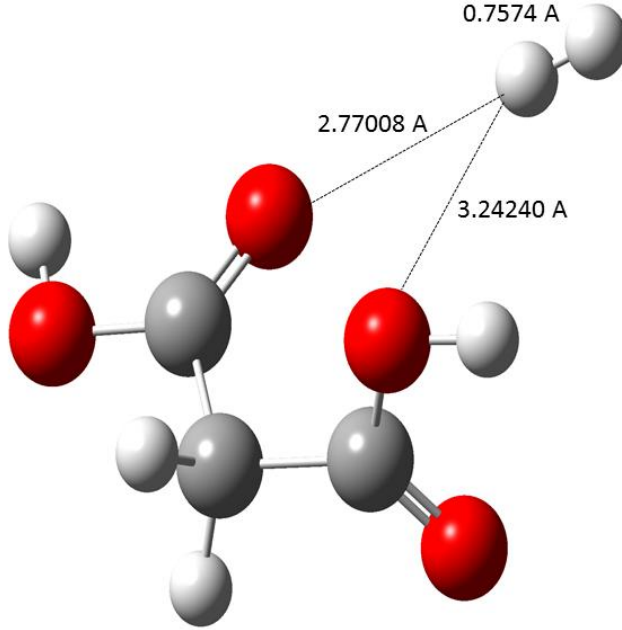
	A, Hartree	B, Hartree	AB, Hartree	BSSE enerji, Hartree	Bağlanma enerjisi kJ/mol
Malonik asit	-417,694386	-1,170084	-418,8652	0,000548	-2,172310
Süksinik Asit	-457,008224	-1,170083	-458,1792	0,000356	-2,509949
Glutarik asit	-496,316398	-1,170087	-497,4871	0,000368	-1,827513
4-Vinilpiridin	-325,662919	-1,170086	-326,8335	0,000085	-1,497099

Komplekslere ait hesaplamalarda yapıların çökmesi sebebiyle hesaplama yapılamadı.

4.5.1. Malonik Asit

Malonik asitin karboksil oksijeni ile hidrojen molekülüne ait en yakın hidrojen atomunun denge uzaklığı 2.77 Å olarak bulunmuştur. IR frekans hesaplaması yapıldı

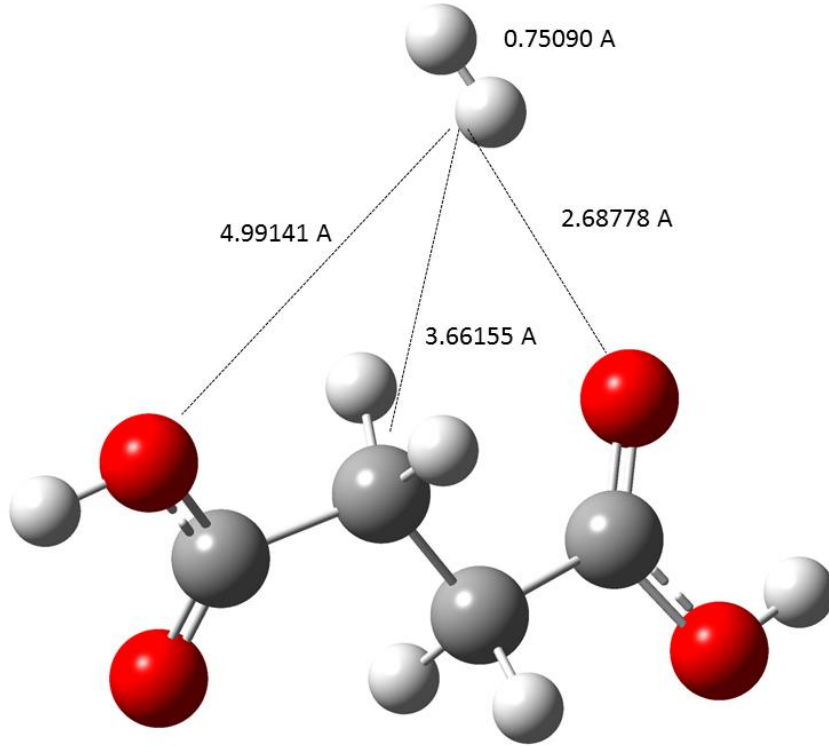
ve sanal frekans bulunmadı. Bu durum potansiyel enerji yüzeyinde bir minimumun bulunduğunu göstermektedir, Şekil 4.19.



Şekil 4.19. Malonik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu

4.5.2. Süksinik Asit

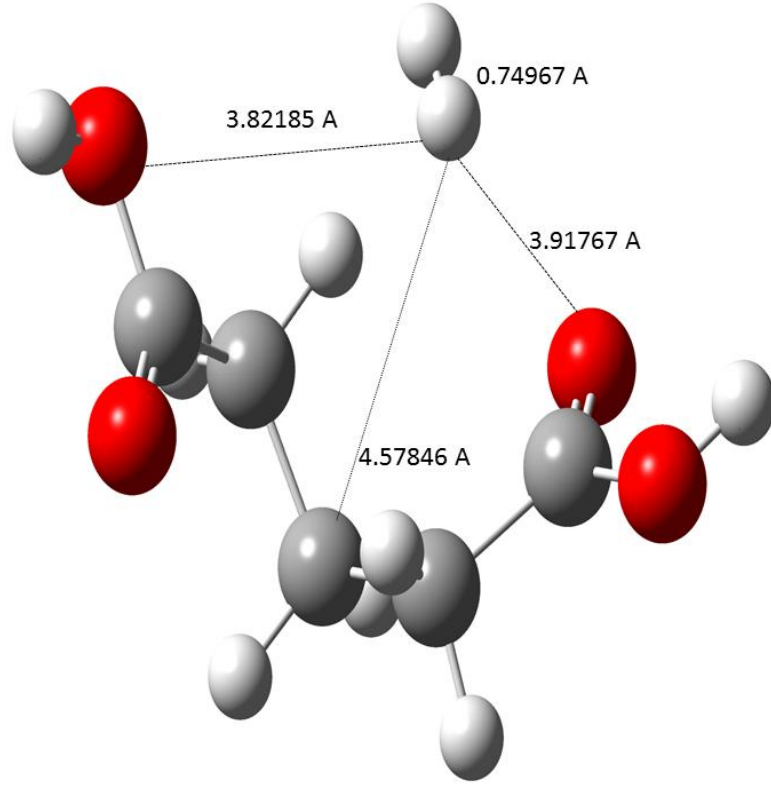
Hidrojen molekülü optimize edilmiş süksinik asit karboksil oksijenlerinden 2 Å uzaklıkta olacak şekilde eklendi. Şekil 4.20' de optimizasyon sonucunda hidrojen molekülünün karboksil gruplarından birisine doğru yaklaştığı görülmektedir. IR hesaplaması sonucunda sanal frekans görülmedi.



Şekil 4.20. Süksinik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu

4.5.3. Glutarik Asit

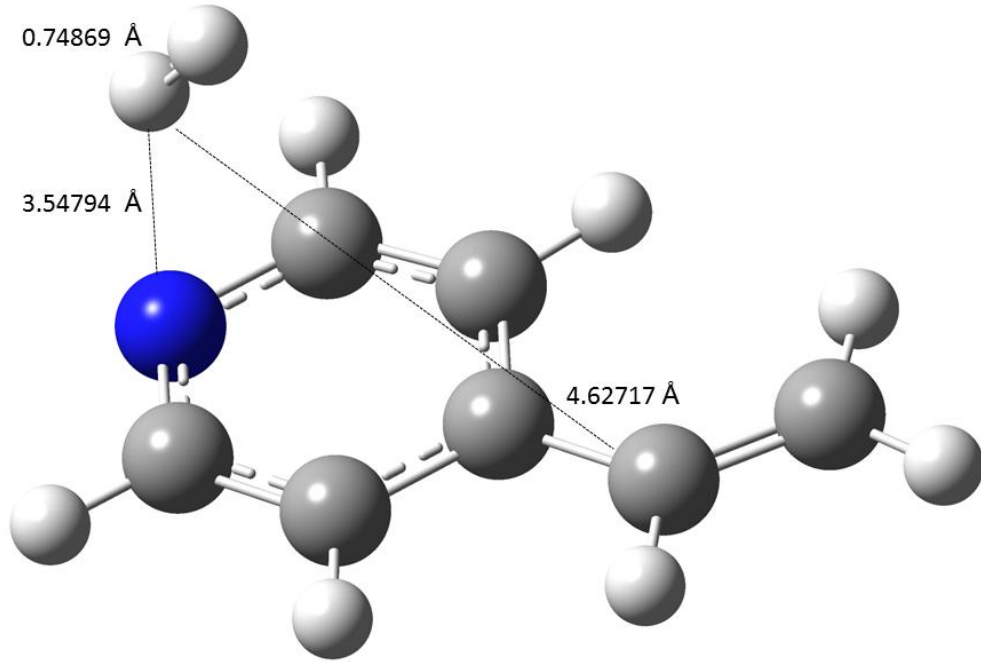
Glutarik Asitin hidrojen molekülünün en yakın karboksil oksijenlerine $3,85\text{Å}$ ortalama uzaklıkta bulunduğu görülmektedir. IR hesaplaması sonucunda sanal frekans görülmedi, Şekil 4.21.



Şekil 4.21. Glutarik asit ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu

4.5.4. 4-Vinilpiridin

Hidrojen molekülü 4-vinilpiridin molekülünün fenil düzleminin merkezinden 3 Å uzaklığa paralel olarak konumlandırılarak optimize edildi. Optimizasyon sonucundan hidrojen molekülünün düzleme paralel kayarak azot atomuna doğru yaklaşık 45 ° lik açı ile yatay olarak konumlandığı görülmektedir. Şekil 4.22’de frekans hesaplamasında sanal frekans görülmektedir.



Şekil 4.22. 4-Vinilpiridin ve hidrojen molekülünün geometri optimizasyonu

4.6. Komplekslerin Aktivasyonu, Hidrojen Tutma ve Yüzey Alanı Çalışmaları

Sentez edilen kompleksler Hidrojen depolama kapasiteleri ve yüzey alanı ölçümlerinden önce aktivasyon işlemiyle aktive edildi. Yüzey alanı ve hidrojen depolama miktarları UNIDO-ICHET Laboratuvarlarında yapıldı.

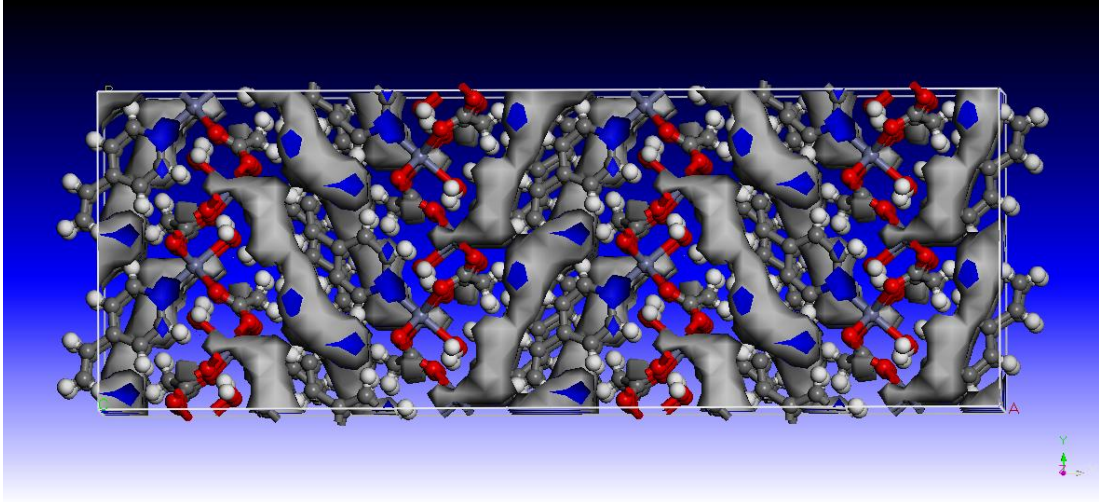
4.6.1. Komplekslerin Aktivasyonu

Hidrojen depolama performansları belirlenecek komplekslerden 0.2-0.5 g olarak örnek hücre içinde tartılarak cihazın degaz portuna yerleştirildi ve malzeme 110 °C sıcaklıkta yaklaşık 6 saat tutularak içindeki su ve diğer safsızlıklarından arıtıldı. Daha sonra degaz portundan çıkartılan numune kabı tekrar tartılarak içindeki örneğin son miktarı ölçüldü ve analiz edilmek üzere cihazın örnek portuna yerleştirilerek adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirildi.

4.6.2. Komplekslerin Yüzey Alanı Çalışmaları

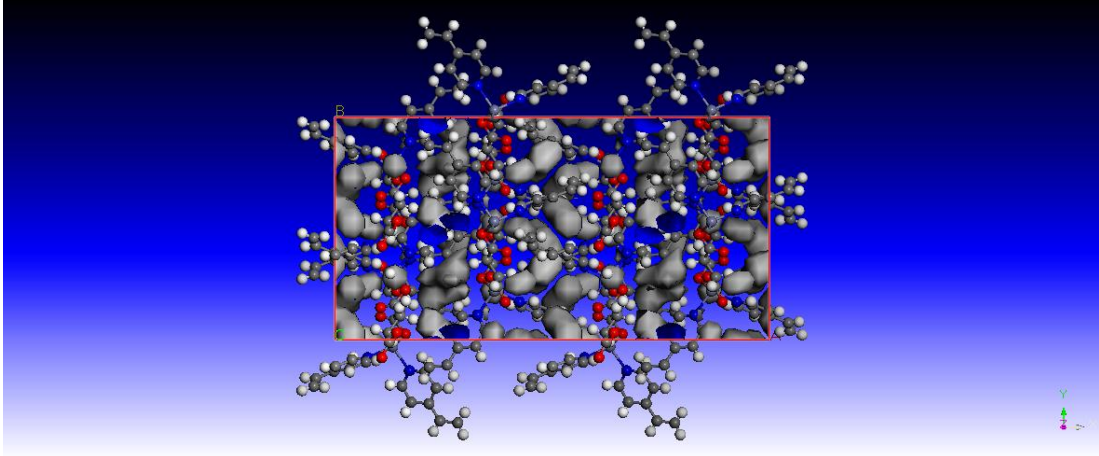
Komplekslerin yüzey alanı ölçümleri Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmektedir. BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda Zn-1, Zn-2 ve Zn-3 komplekslerin yüzey alanları sırasıyla 20.26, 2.45 ve 7.31 m²/g olarak belirlendi. Bu değerler literatürde yer alan MOF’lara göre çok düşüktür. Tek kristal verileri incelendiğinde yapılarda yer alan gözeneklerin çözücü molekülü giremeyecek kadar küçük olduğu görülmektedir. 1D ve 2D polimerlerin oluşturduğu boşluklara 4-vinilpiridin molekülün yerleşmiş olması sentezlenen bileşiklerin yüzey alanının düşük olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle gözenekleri düşük olan bileşiklerin yüzey alanları da düşük bulunmuştur. .

Materials Studio programı ile yapılan erişilebilir yüzey alanı hesaplamalarına göre $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ yapısında Connolly yarıçapı 0.7 Å olduğunda 2x_a,2x_b,2x_c olan süper hücrede erişilebilir hacim 1223 Å³ ve erişilebilir alan da 2874 Å² bulundu (Connolly, 1983). MS programı kullanılarak bulunan erişilebilir hacim Şekil 4.23’ de görülmektedir. Connolly yarıçapı 0.7 Å üzerinde olduğunda erişilebilir alanının bulunamaması düşük yüzey alanını ve düşük hidrojen adsorpsiyon değerlerini doğrulamaktadır.

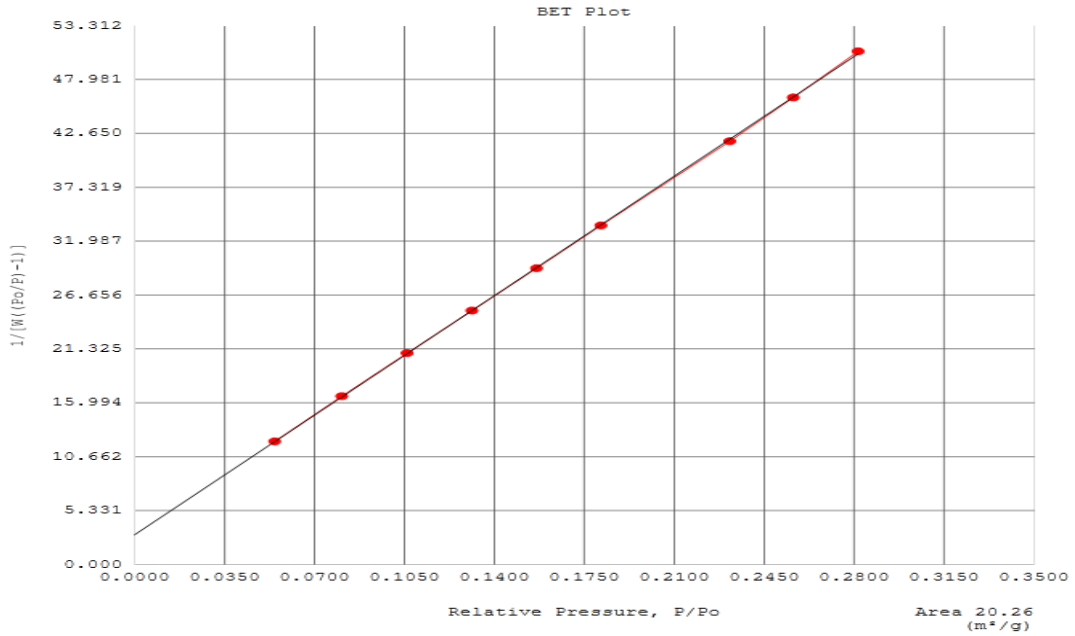


Şekil 4.23 $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ Kompleksinin kristal verileri kullanılarak elde edilen 0,7 Å Connolly yarıçapında erişilebilir hacim.

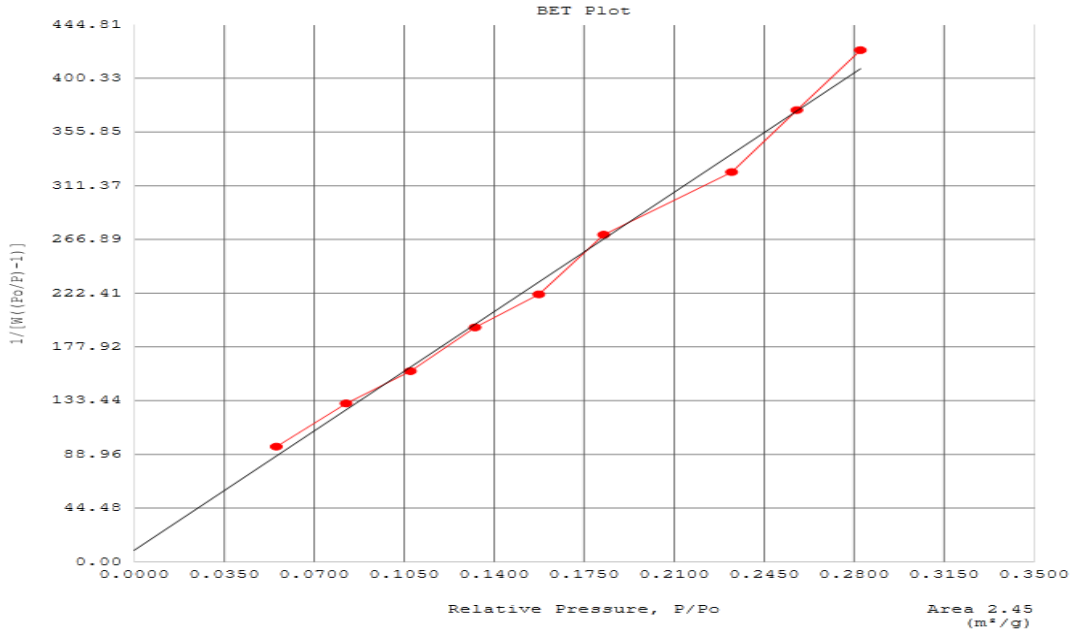
$[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ yapısında erişilebilir yüzey alanı hesaplamasında erişilebilir alan 1 Å connoly yarıçapından küçük olduğunda ortaya çıkmaktadır. $2x_a, 2x_b, 2x_c$ olan süper hücrede erişilebilir hacim 1116 \AA^3 ve erişilebilir alan 2468 \AA^2 olarak hesaplandı. Şekil 4.24’ de erişilebilir alanlar görülmektedir.



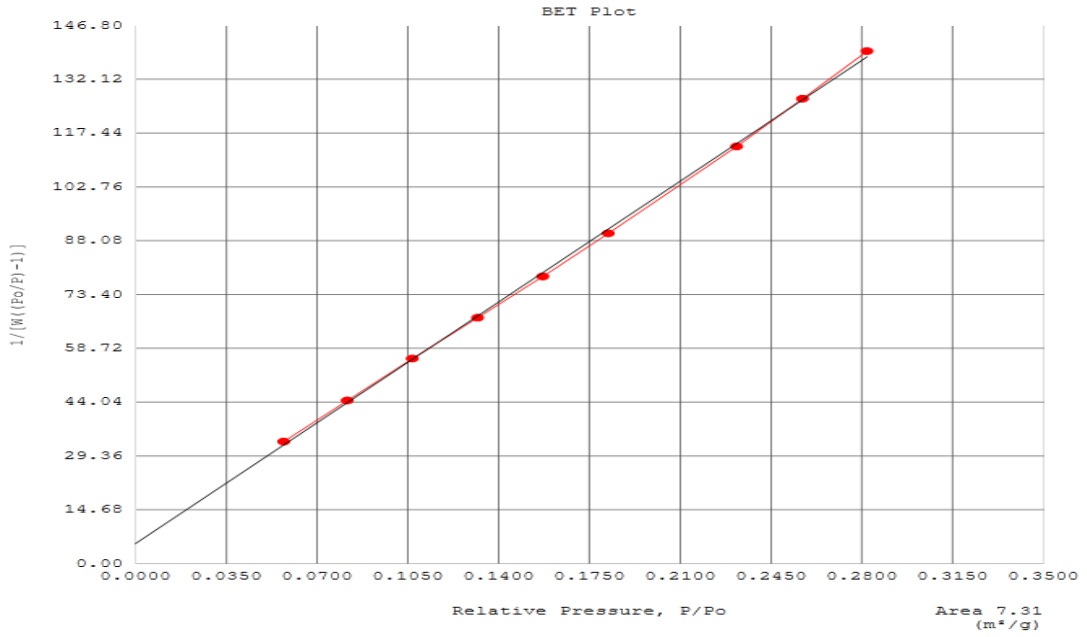
Şekil 4.24. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ Kompleksinin kristal verileri kullanılarak elde edilen 0,7 Å connoly yarıçapında erişilebilir hacim.



Şekil 4.25. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin BET yüzey alanı



Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin BET yüzey alanı

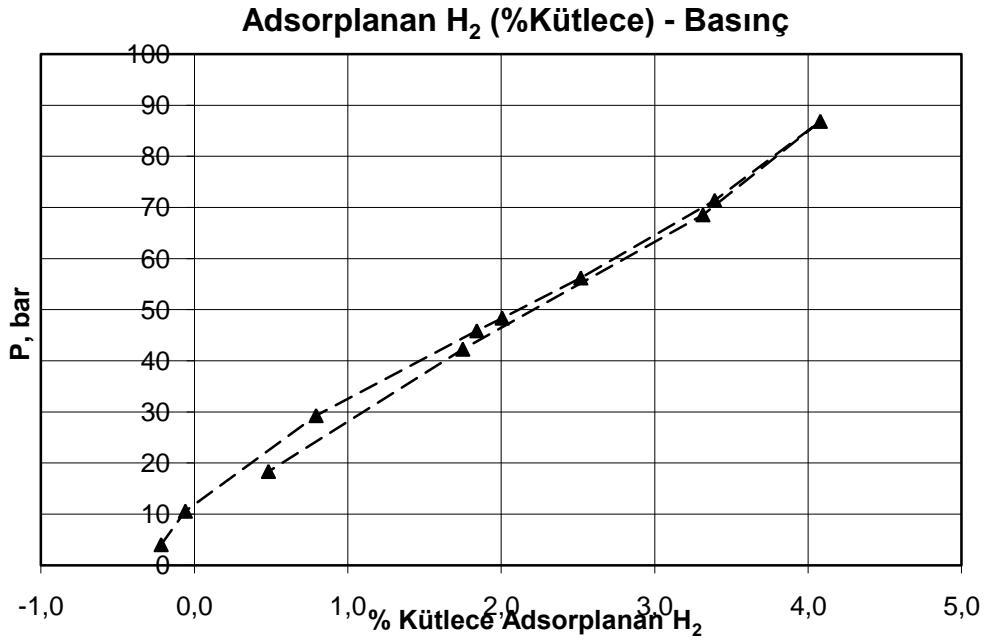


Şekil 4.27. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin BET yüzey alanı

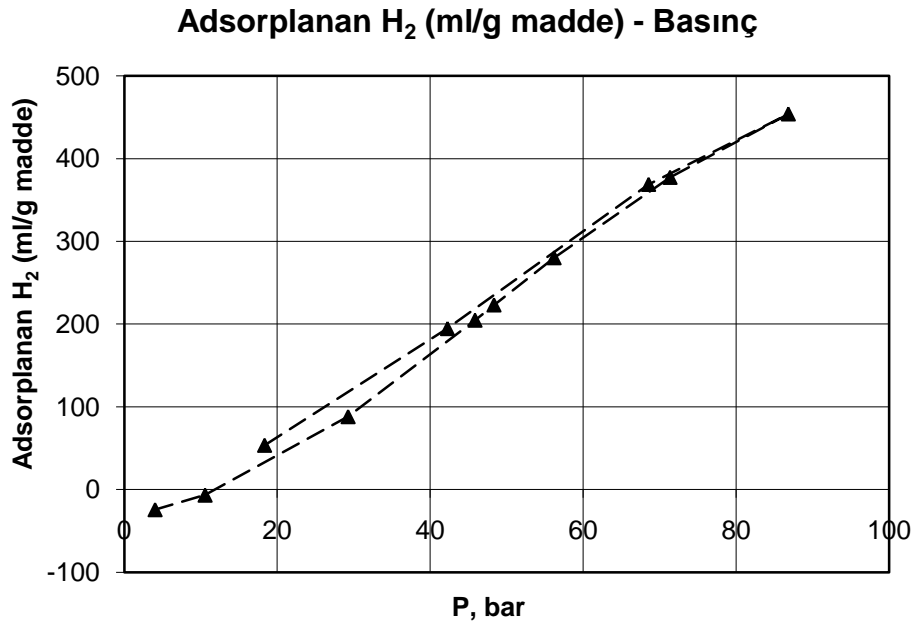
4.6.3. Komplekslerin Hidrojen Depolama Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin hidrojen depolama performansları sıvı azot sıcaklığında (77 K) artan basınçlarda ölçüldü. Zn-1 kompleksine ait kütlece ve hacimce hidrojen tutma performansı sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'de, Zn-2 kompleksinin Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de ve Zn-3 kompleksinin de Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'da verilmektedir.

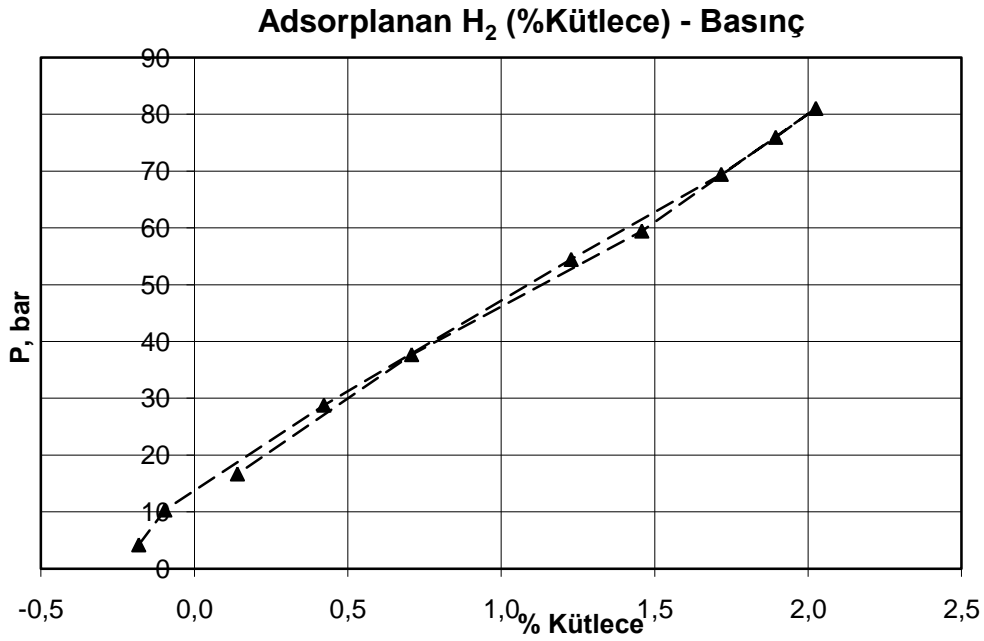
Sentezlenen komplekslerin kütlece yüzde adsorplanan gaz miktarı-basınç grafiği Şekil 4.34'de ve gramda adsorplanan gazın hacmi-basınç grafiği Şekil 4.35'de verilmektedir. Komplekslerin hidrojen depolama kapasiteleri ile yüzey alanı arasındaki ilişki Şekil 4.36'da verilmektedir.



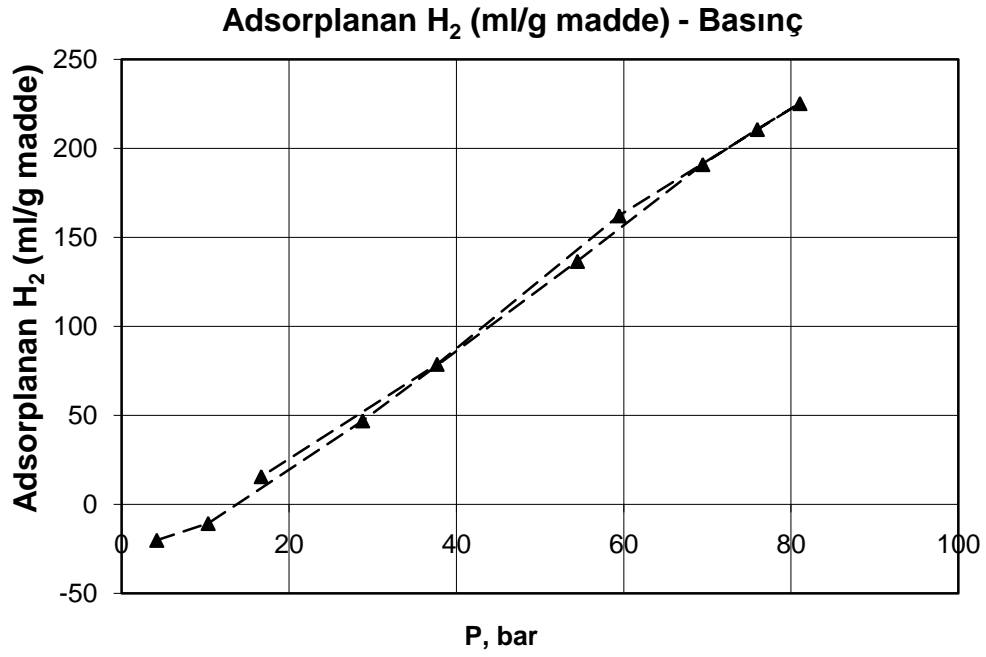
Şekil 4.28. $[Zn(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(H_2O)]_n$ kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



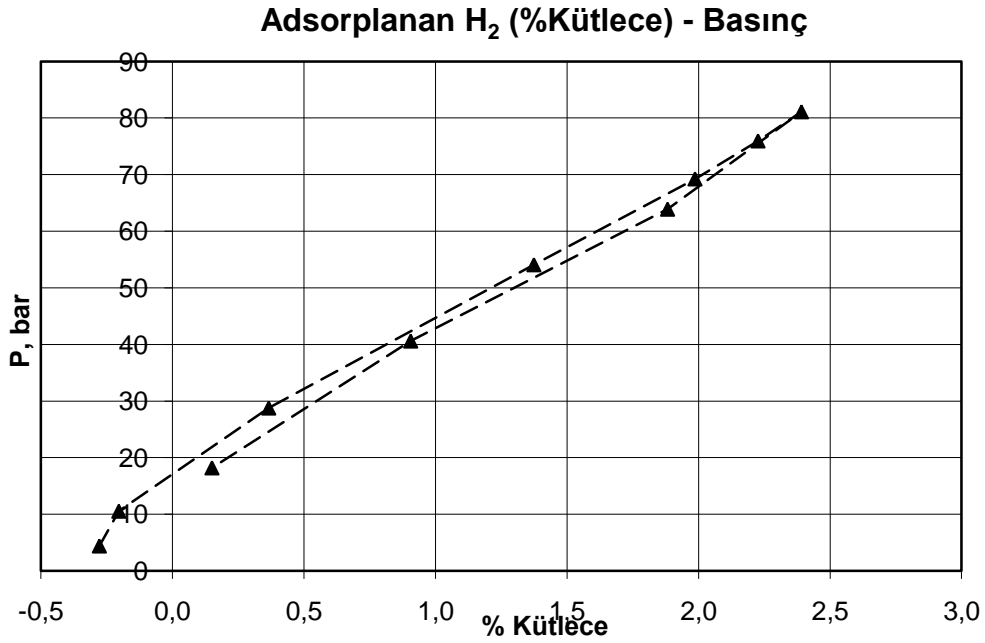
Şekil 4.29. $[\text{Zn}(\mu\text{-mal})(4\text{-vpyr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi



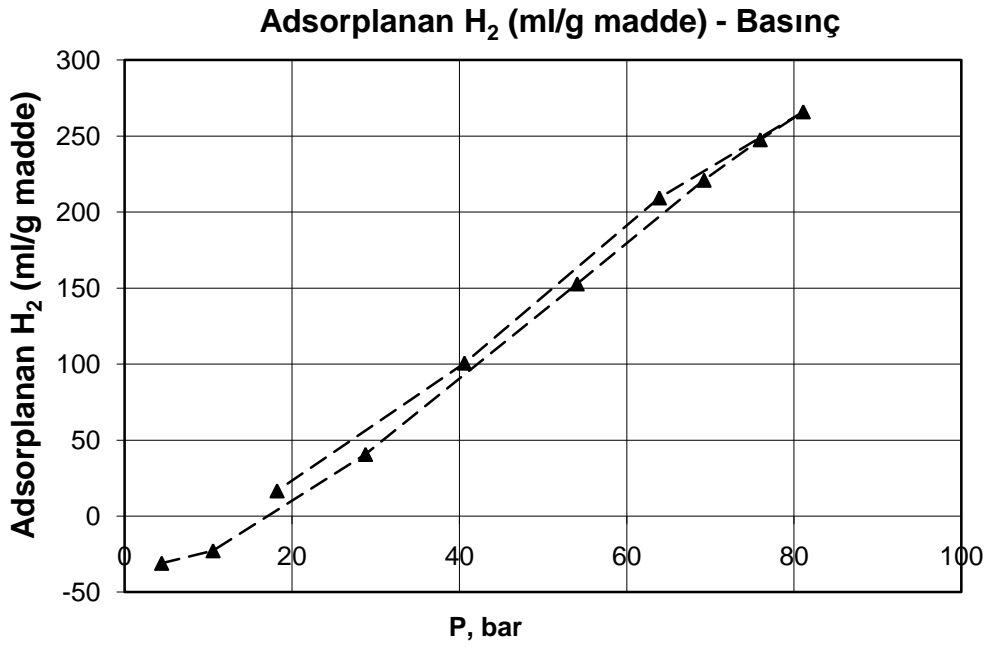
Şekil 4.30. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



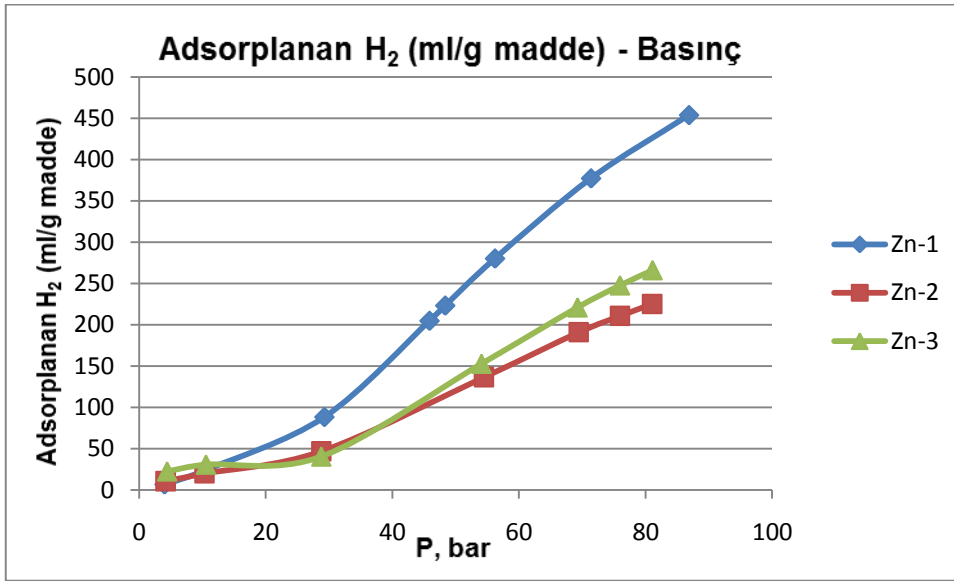
Şekil 4.31. $[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi



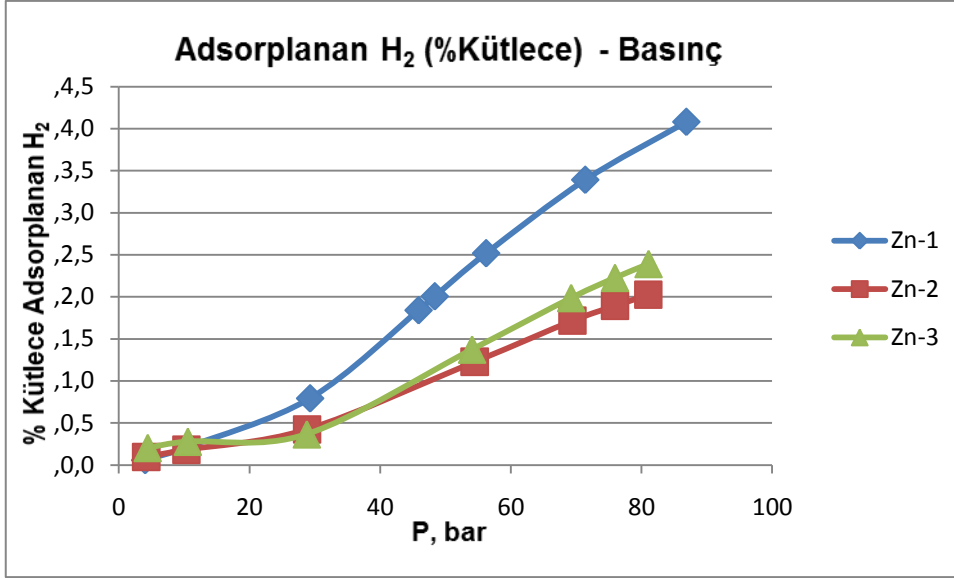
Şekil 4.32. $[\text{Zn}(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin %kütlece hidrojen depolama kapasitesi



Şekil 4.33. $[Zn(\mu\text{-glu})(4\text{-vpyr})_2]_n$ kompleksinin volumetrik hidrojen depolama kapasitesi



Şekil 4.34. Sentezlenen komplekslerin H₂ depolama (ml/g madde)- basınç grafiği



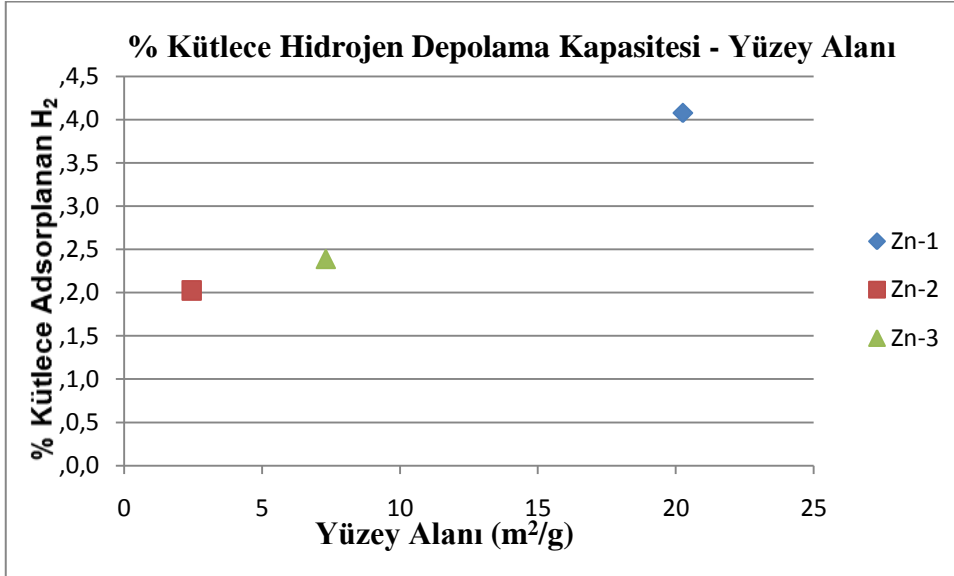
Şekil 4.35. Sentezlenen komplekslerin % kütlece-basınç grafiği

Komplekslerin hidrojen depolama özellikleri literatür de yer alan metal organik kafes yapılara göre (Zn-1 kompleksi hariç) düşük olduğu görülmektedir. Komplekslerin sentezi sonucu elde edilen gözeneklerin H₂ moleküllerininin giremeyeceği kadar küçük olması hidrojen depolama kapasitelerinin de düşük olmasına sebep olmaktadır. Zn-1 kompleksi diğer komplekslerinin 2 katı H₂ gazı depolamaktadır.

Çizelge 4.12. Sentezlenen komplekslerin hidrojen depolama özellikleri

Kompleksler	Sıcaklık (K)	Basınç (bar)	Adsorplanan H ₂ miktarı (mL/g madde)	Adsorplanan H ₂ miktarı (% kütlece)
[Zn(μ -mal)(4-vpyr)(H ₂ O)] _n	77	45	205	1,84
	77	86	453	4,08
[Zn(μ -suc)(4-vpyr) ₂] _n	77	54	136	1,23
	77	81	225	2,02
[Zn(μ -glu)(4-vpyr) ₂] _n	77	54	152	1,37
	77	81	266	2,39

Zn metali içeren komplekslerin içinde kütlece yüzde ve gram hacimce grafiklerin farklı basınçlar için değerler çizelge 4.9'da verilmiştir. Bunlar arasında 2D koordinasyon polimeri olan Zn-1 kompleksi 86 bar basınç ve 77 K'deki kütlece yüzde H₂ gazı depolama değerinin maksimum olduğu görülmektedir.



Şekil 4.36. Komplekslerin % kütlece hidrojen depolama kapasitesi- yüzey alanı grafiği

Sentez edilen komplekslerin yüzey alanı arttıkça hidrojen depolama kapasitesi arttığı şekil 4.29'da görülmektedir. Komplekslerin içinde en fazla yüzey alanı ve hidrojen depolama kapasitesi Zn-1 kompleksinde görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Toplumun refah seviyesini arttıran, ekonomik büyümeyi sağlayan temel girdilerinin başında enerji gelmektedir. Günümüzde yaşam koşullarının yükselmesi ve refah seviyesinin artmasında enerjinin rolü çok büyüktür. Dünya üzerindeki devletlerin enerji ihtiyaçlarını karşılayabilmek için hep uğraş içinde olmuşlardır. Hatta devletlerin enerji konusundaki anlaşmazlıklar sebebiyle dünya savaşları olmuştur.

Yerküremizde enerji ihtiyacı gittikçe artmakta, yakın gelecekte enerji ihtiyacının büyük bölümün sağlandığı petrolün, sonra da gazın biteceği bilinmektedir. Bu nedenle sürekli devam eden ve doğal süreçlerde var olan enerji akışından elde edilen yenilenebilir enerji kaynaklarına büyük önem verilmektedir. Ancak, yenilenebilir enerjilerin kesikli olmaları ve ulaşımda kullanılmamaları, bunlardan elde edilen enerjinin başka bir formda depolanmasını ve taşınmasını gerektirmektedir.

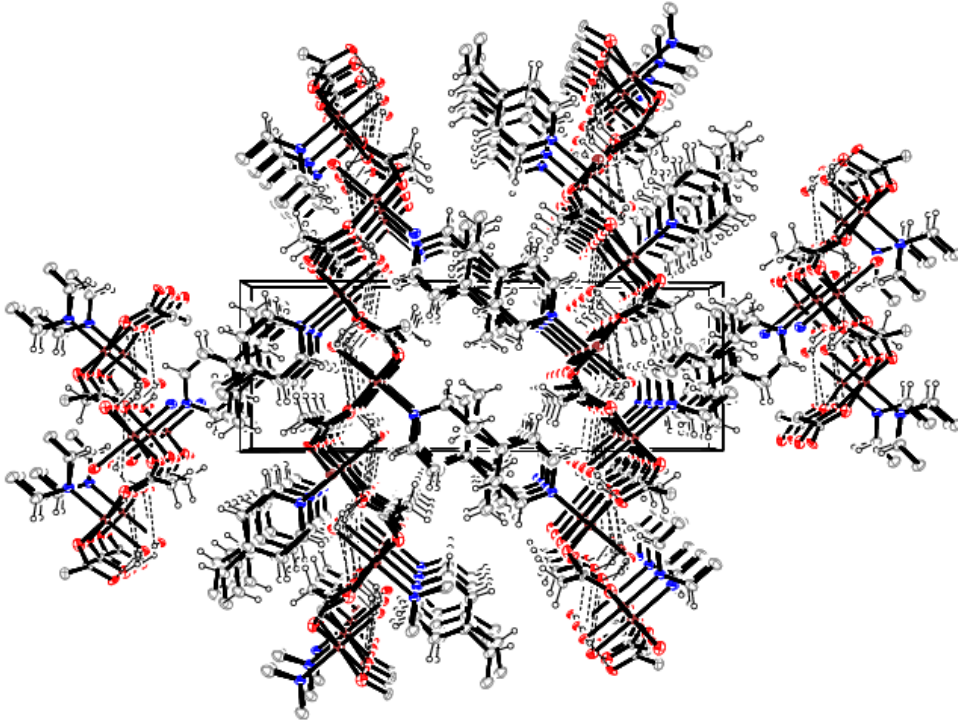
Hidrojen enerjisinin kullanılması için güvenli bir şekilde depolanabilmesi gerekmektedir. Metal organik kafes yapılı bileşikler düşük yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği sayesinde hidrojen gazını güvenli bir şekilde depolayabilmektedir.

Sentez edilen komplekslerin gözeneklere sahip olduğu X-ışınları yardımıyla belirlenmiştir. Literatürde MOF sentezinde kullanılan Zn metali içeren kompleksler sentez edilmiştir. Ayrıca gözenek boyutunu arttırmak için alifatik olan malonik asit, süksinik asit ve glutarik asit kullanılmıştır. Komplekslerin sentezinde farklı uzunluklarda alifatik dikarboksilik asitler kullanılarak gözenek boyutunun artırılması amaçlanmıştır. Ancak sentezlenen bileşiklerde malonat, süksinat ve glutarat a doğru gidildikçe bağlayıcı uzunluğunun artmasından kaynaklanan boşluklara 4-vinilpiridin molekülün girmesi sebebiyle yeterli boşluk elde edilememiştir. Zn-1 kompleksinde her bir Zn(II) iyonuna 1 4-vinilpiridin molekülü bağlanır iken Zn-2 ve Zn-3 komplekslerinde her bir Zn(II) iyonuna 2 molekül 4-vinilpiridin bağlanmaktadır.

Zn-1 ve Zn-2 yapılarına ait kristal yapılarına bakıldığında 4-vinilpiridin moleküllerinin boşluklara doğru konumlandığı görülmektedir. Bu çalışmanın asıl amacı düz zincirli alifatik bağlayıcıların 4-vinilpiridin varlığında sentezlenen

bileşiğin yüzey alanınma ve hidrojen depolama performansına etkisini araştırmaktı. Ancak elde edilen yapılarda yer alan 4-vinilpiridin moleküllerinin sayısının ve geometrilerin farklı olması sebebiyle özdeş yapılar elde edilemedi. Bu nedenle düz zincirli bağlayıcıların etkisini açıklamak bu veriler ile kısmen mümkün olmaktadır. Zn-2 ve Zn-3 komplekslerinin yapıları benzer olup Zn-3 bileşiğinin hidrojen depolama performansının ve yüzey alanının Zn-2 yapısından büyük olmasının sebebi glutarat bağlayıcısının daha uzun olmasına atfedilebilir.

Daha kısa olmasına rağmen malonat bağlayıcısı içeren Zn-1 yapısının yüzey alanının ve hidrojen depolama performansının yüksek olması boşlukları dolduran 1 adet 4-vinilpiridin içermesi ve molekülü b ve c yönünde boydan boya geçen örgü boşlukları olabilir, Şekil 4.15.ve Şekil 5.1.



Şekil 5.1 Zn-1 yapısına ait c ye doğru paketlenme şekli.

Literatüre verilerine göre komplekslerin yüzey alanları $1D < 2D < 3D$ koordinasyon polimeri sırasında artmaktadır. Ayrıca MOF komplekslerinde köprü

olarak davranan liganın uzunluğun artmasıyla genel olarak yüzey alanı arttığı belirlenmiştir (Suh ve ark.,2012).

Sentezlenen Zn komplekslerinin hidrojen depolama performansları literatüre göre düşüktür. Genelde, MOF'ların hidrojen depolama özelliği yüzey alanı ve kompleksin boyutuna bağlıdır. Yüzey alanı ve kompleksin boyutu arttıkça hidrojen depolama özelliği artmaktadır (Suh ve ark., 2012). Sentez edilen komplekslerden en fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip olan Zn-1 kompleksidir. Sentez edilen komplekslerinin yüzey alanı ve X-ışınları sonuçlarına bakıldığında Zn-1 kompleksinin yüksek hidrojen depolama özelliği göstermesi beklenmektedir. Zn-3 kompleksinin hidrojen depolama kapasitesinin Zn-2 kompleksinden yüksek olduğu görülmektedir. Her iki kompleks 1D olmasına rağmen yüzey alanları farklıdır. Bu nedenle yüzey alanı daha yüksek olan Zn-3 kompleksinin hidrojen depolama kapasitesi daha yüksektir. Sentez edilen komplekslerin yüzey alanı-%kütlece hidrojen depolama performansı arasındaki ilişki şekil 4.25'de verilmiştir. Buna göre komplekslerin yüzey alanı arttıkça hidrojen depolama kapasitesi artmaktadır. Bu durum literatür ile uyumludur. Ayrıca hidrojen gazının basıncı arttıkça komplekslerin hidrojen depolama özellikleri artmaktadır.

Komplekslerin sentezinde nötral ligan olan 4-vinilpiridin liganının kullanılmasının amacı vinil gruplarının hidrojen depolamada etkisini ortaya koymaktır. Ancak 4-vinilpiridin moleküllerinin boşlukları işgal etmesi ve hidrojenlerin vinil grubuna ulaşamaması sebebiyle sentezlenen bileşiklerde vinil grubunun hidrojen depolamaya etkisini ortaya koymak mümkün görülmemektedir. Teorik hesaplamalar da 4-vinilpiridin ile hidrojen molekülünün etkileşiminin vinil grubundan uzakta olduğunu göstermektedir.

Ayrıca 4-vinilpiridin liganın da bulunun vinil grupları polimer sanayisinde en çok kullanılan malzemelerdir. Sentez edilen Zn komplekslerinde yer alan bu vinil grupları polimerleştirilerek boyutları ve yüzey alanları arttırılarak hidrojen depolama kapasiteleri arttırılabilir. Bu komplekslerin polimerleştirilmesi sonucu oluşan gözeneklere göre katalizör özellikleri incelenebilir.

Sonuç olarak ise; literatüre göre çok düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen özellikle Zn-1 kompleksinin 86 bar basıncında ve 77 K kütlece %4 hidrojen depolayabilmesi dikkat çekmektedir.

6. KAYNAKÇA

- Arslan, T., 2005. Schiff Bazları ve Schiff Bazlarının Lantanit Kompleksleri Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar, Doktora Tezi, İonnina Üniversitesi, Yunanistan ve Osmangazi Üniversitesi, Eskisehir, Kimya Bölümü, 125 s.
- Aydemir, S., 1998. Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Üretim Yöntemlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s.
- Bang, J. H.; Suslick, K. S. 2010. Applications of Ultrasound to The Synthesis of Nanostructured: Materials, *Advanced Material*, 22, 1039.
- Bao-Hui Y., Ming-Liang T., Xiao-Ming C., 2005. Metal Organic Molecular Architectures With 2,2'-Bipyridyl-Like and Carboxylate Ligands: *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 545-565.
- Bayarı S., Yurdakul S., 2001. Spectroscopic and Structural Studies on Metal Halide Complexes of 4-vinylpyridine: *Journal of Molecular Structure*, 560, 95-103.
- Becke, A.D., 1993. Density-functional Thermochemisrty. III. The Role of Exact Exchange: *J. Chem. Phys.*, vol.98 (7), s.5648-5652.
- Beldon, P. J.; Fabian, L.; Stein, R. S.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A. K.; Friscic, T., 2010. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry: *Angew. Chem Int Ed.* 49, 9640.
- Belmabkhout, Y.; Frere, M.; Weireld, G. D., 2004. High-Pressure Adsorption Measurements. A Comparative Study of The Volumetric and Gravimetric Methods: *Meas. Sci. Technol.* 15, 848.

- Biniwale, R. B., Rayalu, S., Devotta, S., Ichikawa, M., 2008. Chemical Hydrides: A solution To High Capacity Hydrogen Storage and Supply: International Journal of Hydrogen Energy 33, 360 – 365.
- Blake, A. J., Champness, N. R., Hubberstey, P., Li, W-S., Withersby, M. A., Schröder, M., 1999. Inorganic Crystal Engineering Using Self-Assembly of Tailored Building-Blocks: Coord. Chem. Rev., 183, 117–138.
- Bo, X., Qingchun, Y., 2009. Nanoporous Metal Organic Framework Materials for Hydrogen Storage: Particuology, 7, 2, 129-140.
- Boldyrev, V. V.; Tkacova, K., 2000. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects: J. Mater. Synth. Proc., 8, 121.
- Braga, D., Brammer, L., Champness, N. R., 2005. New Trends in Crystal Engineering: Cryst. Eng. Comm., 7, 1–19.
- Cheetham, K. A., Rao, C. N. R., And Feller, K. R., 2006. Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid Inorganic-Organic Framework Materials: Chem. Commun., 4780-4795.
- Chen, C. H., Huang, C. C., 2007. Hydrogen Storage By Koh-Modified multiwalled Carbon Nanotubes: International Journal of Hydrogen Energy 32, 237 – 246.
- Cho, S.G., Cheun Y.G. and Park, B.G., 1998. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole: Journal of Molecular Structure (Theochem), vol.432, pp.41-53.
- Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H., Kim, K., 2005. Synthesis, X-Ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based On Paddle-Wheel Motifs: Implications For Hydrogen Storage in Porous Materials: Chem. Eur. J., 11, 3521–3529.

- Connolly M. L., 1983. Analytical Molecular surface calculation: *J. Appl. Cryst.*, 16, 548-558.
- Cronin, L., 2007. Inorganic-Architecture And Self Assembly Towards Nanotechnology: Lecture 6, Seminar.
- Cundari, T.R., 2001. "Computational Organometallic Chemistry" Marcel Dekker Inc., 428 s., New York.
- Çelik, İ., Akkurt, M., Dede, S., Tutar, A., ve Çakmak, O., 2003. C₇H₈Br₄ Molekülünün Konformasyon Analizi ve Kuantum Mekanik Yöntemle Optimizasyonu, Elde Edilen Elektronik ve Yapısal Parametrelerin X-Işınları Yapı Analiz Sonuçları ile Karşılaştırılması: *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi (G.Ü. Journal of Science)*, vol.16(1), s.27-35.
- Dai, Z., Shi, Z., Li, G., Zhang, D., Fu, W., Jin, H., Xu, W., Feng, S., 2003. Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Inorganic–Organic Hybrid Vanadium Selenites with Zero- to Three-Dimensional Structures: (1,10-Phenanthroline)₂V₂SeO₇, (2,2'-Bipyridine)VSeO₄, (4,4'-Bipyridine)V₂Se₂O₈, and (4,4'-Bipyridine)₂V₄Se₃O₁₅·H₂O: *Inorganic Chemistry*, 42, 7396-7402.
- Dalgarno S. J., Power N. P., Atwood J. L., 2007. Metallo-Supramolecular Capsules: *Coordination Chemistry Reviews*, s. 825-841.
- Delgado F. S., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Julve M., 2003. Design of High-Dimensional Copper(II) Malonate Complexes with Exo-Polydentate N-Donor Ligands: *Inorg. Chem.*, 42(19), s. 5938–5948.
- Deng H., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki O.,

- Stoddart F., Yaghi O. M., 2012. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks: *Science* 336, 1018.
- Dincă, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. 2006. Hydrogen Storage in A Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16876.
- Du, M., Cai, H., Zhao, X., 2005. Two-Dimensional Cu⁺² and First Pb⁺² Coordination Polymers Based on A Flexible 1,4-Cyclohexanedicarboxylate Ligand Displaying Different Conformations and Coordination Modes: *Inorganica Chimica Acta*, 358, 4034- 4038.
- Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O’keeffe, M., Yaghi, O. M., 2001. Modular Chemistry: Secondary Building Units As A Basis For The Design of Highly Porous And Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks: *Acc. Chem. Res.*, 34, 319–330.
- Emans, M., Mori, D., Krinz, G., 2007. Analysis of Back-Gas Behaviour Of An Automotive Liquid Hydrogen Storage System during Refilling at the Filling Station: *International Journal Of Hydrogen Energy* 32, 1961 – 1968.
- Ermeç, M., 2008. 2,4 ve 6-bromonikotinic Asit Moleküllerinin ve Yapılarının Titresim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s., Afyonkarahisar.
- Evans, O. R., and Lin, W., 2002. Crystal Engineering of Nlo Materials Based On Metal–Organic Coordination Networks: *Acc. Chem. Res.* 35, 511–522.
- Farha, O. K.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T. 2010. Control Over Catenation in Metal–Organic Frameworks Via Rational Design of The Organic Building Block: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 950.

- Farha, O. K.; Yazaydin, A. O.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. 2010. De Novo Synthesis of A Metal–Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities: *Nat. Chem.* 2, 944.
- Férey, G., 2000. Building Units Design And Scale Chemistry: *J. Solid State Chem.*, 152, 37–48.
- Fernandez-Bertran, J. F. 1999. Mechanochemistry: An Overview: *Pure Appl. Chem.* 71, 581.
- Foresman, J. B. and Frisch, A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: Gaussian Inc., 2.Edition, 303 s., Pittsburgh, PA.
- Friscic, T.; Fabian, L. 2009. Mechanochemical Conversion Of A Metal Oxide Into Coordinationpolymers and Porous Frameworks Using Liquid-Assisted Grinding (Lag): *Crystengcomm*, 11, 743.
- Friscic, T.; Reid, D. G.; Halasz, I.; Stein, R. S.; Dinnebier, R. E.; Duer, M. J. 2010. Ion- And Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating: *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 712.
- Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Yazaydı A. O., Snurr R. Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O. M., 2010. Ultra-High Porosity in Metal–Organic Frameworks: *Science*, 239, 424 – 428.
- Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M. J. 2007. Independent Verification of The Saturation Hydrogen Uptake in MOF-177 and Establishment of a Benchmark for Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: *Mater. Chem.* 17, 3197.

Gayathri, V., Devi, N. R., Geetha, R., 2010. Hydrogen Storage in Coiled Carbon Nanotubes: *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 1313–1320.

Gregg, S.J. And Sing, K.S.W., 1982. *Adsorption, Surface Area And Porosity*: Academic Press, s 303.

Harris, P., 1999. *Carbon Nanotubes And Related Structures: New Materials For The Twenty-First Century*, Cambridge University Press, Cambridge, s 293.

Hill, R. J., Long, D.-L., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M., 2005. New Approaches to The Analysis of High Connectivity Materials: Design Frameworks Based Upon 44 And 63-Subnet Tectons: *Acc. Chem. Res.*, 38, 335–348.

http://en.wikipedia.org/wiki/glutaric_acid, (09.08.2012).

http://en.wikipedia.org/wiki/Malonic_acid, (09.08.2012).

http://en.wikipedia.org/wiki/succinic_acid, (09.08.2012).

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen> (09.08.2012).

<http://www.atonet.org.tr/yeni/index.php?p=315&l=1>(24.06.2012).

http://www.hydrogen.co.uk/h2/euro_quebec_h2project.htm(24.06.2012).

Hu R., Kang Y., Zhang J., Li Z., Qin Y., Yao Y., 2005. Three Copper(II) Coordination Polymers Constructed By Both Rigid and Flexible Ligands: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 3053-3057.

- Hu, Y. H.; Zhang, L. 2010. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: *Adv. Mater.*, 22, E117.
- Jung, D. W., Yang, D. A. , Kim, J., Ahn, W. S., 2010. Facile Synthesis Of MOF-177 By A Sonochemical Method Using 1-Methyl-2-Pyrrolidinone As A Solvent: *Dalton Trans.*, 39, 2883.
- Irikura, K.K. and Frurip, D.J., 1998. ACS Symposium Series, Computational Thermochemistry, Prediction ND Estimation of Molecular Thermodynamics: American Chemical Society, s 470., USA.
- Iupac Recommendations, *Pure Applied Chemistry*, 1985. Vol,57, s.603-619.
- Iupac Recommendations, *Pure Applied Chemistry*, 1994. Vol.66, s.1739-1758.
- James, S. L., 2003. Metal-Organic Frameworks: *Chem. Soc. Rev.*, 32, 276–288.
- Janiak, C., 2003. Engineering Coordination Polymers Towards Applications: *Dalton Trans.*, 2781–2804.
- Jensen, F., 1999. *Introduction to Computational Chemistry*: John Willey and Sons. Ltd. West Sussex. UK, s. 401.
- Kappe, C. O., 2008. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry: *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1127.
- Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S., 2008. In *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*; Wiley Vch: Weinheim.

- Kaupp, M., Bühl, M., and Malkin, V.G., 2004. Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 603 s., Germany.
- Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. 2007. Impact of Preparation and Handling On The Hydrogen Storage Properties of $Zn_4O(1,4\text{-Benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5): *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14176.
- Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Lemenovskii, D. A., Majouga, A. G., Zyk, N. V., Schröder, M., 2001. Supramolecular Design of One-Dimensional Coordination Polymers Based On Silver(I) Complexes of Aromatic Nitrogen-Donor Ligands: *Coord. Chem. Rev.*, 222, 155–192.
- Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G., Kitagawa, S., 2003. Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 428–431.
- Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Rocha, J., 2011. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks: *Dalton Trans.* 40, 321.
- Kohli, D. K., Khardekar, R. K., Singh, R., Gupta, P. K., 2008. Glassmicro-Container Based Hydrogen Storage Scheme: *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 417 – 422.
- Kollman, P., 1985. Theory of Complex Molecular Interactions: Computer Graphics, Distance Geometry: Molecular Mechanics, and Quantum Mechanics, vol.18, s.105-111.
- Lalena J. N., Cleary D. A., Carpenter E., Dean N., 1993. Inorganic Materials Synthesis And Fabrication, Kindle Book, New Jersey.

- Latroche M., Surble S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Llewellyn P. L., Lee J. H., Chang J. S., Jung S. H., Ferey G., 2006. Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 8227–8231.
- Lazuen-Garay, A.; Pichon, A.; James, S. L. 2007. Solvent-Free Synthesis of Metal Complexes: *Chem. Soc. Rev.* 36, 846.
- Lee, Y. E.; Jang, S. Y.; Suh, M. P. 2005. Multifunctionality and Crystal Dynamics of A Highly Stable, Porous Metal–Organic Framework [Zn₄O(Ntb)₂]: *J. Am. Chem. Soc.* 127, 6374.
- Lin, X., Jia, J., Zhao, X., Thomas, K. M., Blake, A. J., Walker, G. S., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M., 2006. High H₂ Adsorption By Coordination-Framework Materials: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7358–7364.
- Lindblom, U. E., 1985. A Conceptual Design for Compressed Hydrogen Storage in Mined Caverns: *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 10, Issue 10, 667-675.
- Liu, Q., Wang, Y., Xu, L., 2006. Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Three Novel Cadmium(II) Compounds Constructed From 5-Sulfoisophthalic Acid (H₃SIP): *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4843-4851.
- Ma, S.; Eckert, J.; Forster, P. M.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Collier, C. D.; Parise, J. B.; Zhou, H. C. 2008. Further Investigation of The Effect of Framework Catenation On Hydrogen Uptake in Metal–Organic Frameworks: *J. Am. Chem. Soc.* 130, 15896.
- Macgillivray, L. R., 2010. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*; Wiley&Son Inc. Hoboken, Nj.

- Maseras, F. and Lledós, A., 2002. Computational Modeling of Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic Publishers, 365 s., Dordrecht.
- Mason, T. J.; Peters, D., 2003. In Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications; Horwood Publishing: Chichester.
- Moulton, B., Zaworotko, 2001. From Molecules To Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids: *J. Chem. Rev.*, 101, 1629–1658.
- Mueller, U.; Puetter, H.; Hesse, M.; Wessel, H. Wo, 2005. Method for Electrochemical Production of A Crystalline Prous Metal Organic Skeleton Material.
- Musgrave, T. R., Mattson, C. E., 1968. Coordination Chemistry of 4,4'-Bipyridine: *Inorg. Chem.*, 7, 1433–1436.
- Müller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Putter, Schierle-Arndt, H. K.; Pastre, J. 2006. Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications: *J. Mater. Chem.* 16, 626.
- Nakamoto, K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 74-77.
- Nezhad, A.K., Rad, M. N.S., Mohabatkar, H., Asrari, Z. and B. Hemmateenejad, 2005. Design, synthesis, antibacterial and QSAR studies of benzimidazole and imidazole chloroaryloxyalkyl derivatives: *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol.13, s.1931-1938.
- Nguyen, M. C. Lee, H., Ihm, J., 2008. Hydrogen Storage Using Functionalized Saturated Hydrocarbons: *Solid State Communications* 147, 419–422.

- Nijem, N.; Veyan, J.-F.; Kong, L.; Li, K.; Pramanik, S.; Zhao, Y.; Li, J.; Langreth, D.; Chabal, Y. J. 2010. Interaction of Molecular Hydrogen With Microporous Metal Organic Framework Materials At Room Temperature: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 1654.
- Noll, K.E., Gounaris, V. And Hou, W., 1992. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*: Lewis Publishers, Inc., 347 s.
- Ockwig, N. W., Delgado-Friedrichs, O., O'keeffe, M., Yaghi, O. M., 2005. Reticular Chemistry: Occurrence And Taxonomy of Nets and Grammar for The Design of Frameworks: *Acc. Chem., Res.*, 38, 176–182.
- Ortega, (<http://www.freepatentsonline.com/7214439.html>, 24.06.2012)
- Park, H. J.; Suh, M. P. 2008. Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks With Large Pores: Gas Sorption Properties and Single-Crystal-To-Single-Crystal Transformation On Guest Exchange: *Chem.—Eur. J.* 14, 8812.
- Parnham, E.R., and Morris, R.E., 2007. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids: *Acc. Chem. Res.* 40, 1005–1013.
- Peard, W. J., Pflaum, R. T., 1958. Interaction of Metal Ions With Heterocyclic Amines. Silver(I) Complexes: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1593–1596.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple: *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868.
- Pichon, A.; James, S. L. 2008. An Array-Based Study of Reactivity Under Solvent-Free Mechanochemical Conditions—Insights and Trends: *Crystengcomm* 10, 1839.

- Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. 2006. Solvent-Free Synthesis of A Microporous Metal–Organic Framework: *Crystengcomm*, 8, 211.
- Quantachrome Instruments, 2002. Nova Manual.
- Rood, J. A.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. 2006. Synthesis, Structural Characterization, Gas Sorption and Guest-Exchange Studies of The Lightweight, Porous Metal–Organic Framework A-[Mg₃(O₂ch)₆]: *Inorg. Chem.* 45, 5521.
- Rosi, N. L.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. 2002. Infinite Secondary Building Units and Forbidden Catenation in Metal-Organic Frameworks: *Angew. Chem., Int. Ed.* 41, 284.
- Roswell, J. L. C.; Eckert, J.; Yaghi, O. M. 2005. Characterization of H₂ Binding Sites In Prototypical Metal–Organic Frameworks by Inelastic Neutron Scattering: *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14904.
- Rowsell L. C., Yaghi O. M., 2005. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4670 –4679
- Ruthven, D. M., 1984. Principles Of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sons, s. 433.
- Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 1998. Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hircher, M., 2007. Metal Hydridematerials For Solid Hydrogen Storage: A review: *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 1121 – 1140.

- Schimmel H.G., Nijkamp G., Kearley G.J., Riveraa A., De Jong K.P., Mulder F.M., 2004. Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures Compared Materials: Science and Engineering, B108, 124–129.
- Schlapbach, L., Zuttel, A., 2001. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications: Nature 414, 353-358.
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H.R., Hyde, E. K., 1953. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use As a Reducing Agent And in The Generation of Hydrogen: J. Am. Chem. Soc., 75, s. 215–219.
- Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. 2010. Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal–Organic Frameworks Exemplified by The Competitive Formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$: Microporous Mesoporous Mater., 132, 121.
- Sheldrick, G. M., 2008. A Short History of SHELX, Acta Cryst. A64, 112–122.
- Spek, A. L., 2009. Structure Validation in Chemical Crystallography, Acta Cryst. D65, 148–155.
- Son, W. J., J. Kim, W. S. Ahn , 2008. Sonochemical Synthesis of MOF-5: Chem. Commun., 6336 .
- Stock N. Ve Biswas S. 2012. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies And Composites: Chem Rev. 112, 933–969.
- Suslick, K. S., Hammerton, D. A., Cline, R. E., 1986. Sonochemical Hot Spot: J. Am. Chem. Soc. 108, 5641.

- Şenel, E., 2004. Etanolamin İçeren Bakır-okzalato ve Bakır-malonato Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s., Samsun.
- Taha, A., 2003. Spectral, Electrochemical and Molecular Orbital Studies on Solvatochromic Mixed Ligand Copper(II) Complexes of Malonate and Diamine Derivatives: *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 1373-1386.
- Tezcan Ün, Ü., Hidrojen Enerjisi:Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi ve Dünyadaki Durumu, *Mühendis ve Makina*, Cilt: 44, Sayı: 525, Ekim 2003.
- Tomoya, T., Yoshigo, S., Toshihiko, H., Naotsugu, I., 2005. Hydrogen Solubility in A Chemical Hydrogen Storage Medium, Aromatic Hydrocarbon, Cyclic Hydrocarbon, and Their Mixture for Fuel Cell Systems: *Fluid Phase Equilibria* 228–229, 499–503.
- Wang, H., Lu., T., He, T. and Chen, D., 2008. Theoretical Studies on the Structure and Spectrum of Imidazole-Chloranil Charge Transfer Complex: *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol.21, No.6, s.560-568.
- Weinberger, B., Lamari, F. D., 2009. High Pressure Cryo-Storage Of Hydrogen By Adsorption At 77 K And Up to 50 Mpa: *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 3058–3064.
- Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. 2006. Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3494.
- Yaghi O. M., Li H., 1995. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels: *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (41), s. 10401–10402.

- Yaghi O. M., Li Q., 2009. Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy: MRS Bulletin, 34, 682-690.
- Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J., 2003. Reticular Synthesis and the Design of New Materials: Nature 423, 705-714.
- Yaghi, O. M., Li, H., Davis, C., Richardson, D., Groy, T. L., 1998. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in The Chemistry of Modular Porous Solids: Acc. Chem. Res. 31, 474-484.
- Yan, Y.; Yang, S.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Poirier, E.; Barnett, S. A.; Champness, N. R.; Schröder, M. 2011. A Mesoporous Metal-Organic Framework Constructed From a Nanosized C_3 -Symmetric Linker and $[Cu_{24}(\text{Isophthalate})_{24}]$ Cuboctahedra: Chem. Commun. 47, 9995.
- Yang, H.; Orefuwa, S.; Goudy, A. 2010. Study of Mechanochemical Synthesis In The Formation of The Metal-Organic Framework $Cu_3(\text{Btc})_2$ For Hydrogen Storage: Microporous Mesoporous Mater. 143, 37.
- Yang, R., Sunb, Y., Zhao, D. and Guo, L., 2003. Synthesis of Asymmetric Binuclear Copper(II) Complexes Containing 4-Vinylpyridine and Bis(Diphenylphosphino) Methane: J. Coord. Chem., 56 (13): 1169-1177.
- Yang, R.T., 2003. Adsorbents: Fundamentals And Applications, John Wiley & Sons Inc. Usa, 410 s.
- Yılmaz VT., Demir S., Andaç O., Harrison WTA., 2002. Mixed-Ligand Metal Succinate Complexes with 1,10-Phenanthroline and Ethylenediamine: Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Thermal Studies. Crystal Structure of Succinatocobalt(II) Complex with Phenanthroline: J. Coord. Chem., Vol. 55(8), s. 863-872.

- Yildirim, T.; Hartman, M. R. 2005. Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites And Nanocage Formation In Metal-Organic Frameworks: *Phys. Rev. Lett.* 95, 215-504.
- Yolcu, Z., 2011. Vinil grubu içeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s., Samsun.
- Yuan, W.; Friscic, T.; Apperley, D.; James, S. L. 2010. High Reactivity of Metal–Organic Frameworks Under Grinding Conditions: Parallels With Organic Molecular Materials: *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 3916.
- Yuan, W.; Lazuen-Garay, A.; Pichon, A.; Clowes, R.; Wood, C. D.; Cooper, A. I.; James, S. L. 2010. Study of The Mechanochemical Formation And Resulting Properties of An Archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{Btc})_2$ (Btc=1,3,5-Benzenetricarboxylate): *Crystengcomm*, 12, 4063.
- Zhang, Q., Smith, G. M., Wu, Y., 2007. Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride In An Integrated Reactor For Hydrogen Generation: *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 4731-4735.
- Zhou, D.; Yan, D.; Zhou, H.-C. 2008. The Current Status of Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks: *Energy Environ. Sci.* 1, 225.
- Zhou, H.-C.; Ma, S. Q.; Sun, D. F.; Ambrogio, M.; Fillinger, J. A.; Parkin, S. 2007. Framework-Catenation Isomerism in Metal–Organic Frameworks and Its Impact On Hydrogen Uptake: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 1858.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Ramazan ŞAHİN
Doğum Yeri	Manisa
Doğum Tarihi	24.04.1985
Medeni Hali	Bekar
Bildiği Yabancı Diller	İngilizce
<u>Eğitim Durumu</u>	
Lise	Manisa Lisesi (YDAL)
Lisans	Ondokuzmayıs Üniversitesi Ortaöğretim Kimya Öğretmenliği
<u>İletişim Bilgileri</u>	
Adres	Ondokuzmayıs Üniveristesi Kimya Bölümü 55139 Atakum/SAMSUN
E-posta	rmznshn45@gmail.com
Telefon	0544 462 91 42