

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKZALAMİT GRUBU İLE KARBONDİOKSİTE DUYARLI
YENİ METAL ORGANİK KAFESLERİN SENTEZİ VE GAZ
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yunus GÜÇLÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

Temmuz 2019

T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKZALAMİT GRUBU İLE KARBONDİOKSİTE DUYARLI
YENİ METAL ORGANİK KAFESLERİN SENTEZİ VE GAZ
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus GÜÇLÜ

1168204106

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

Temmuz 2019

Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 1168204106 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yunus GÜÇLÜ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **'OKZALAMİT GRUBU İLE KARBONDİOKSİTE DUYARLI YENİ METAL ORGANİK KAFESLERİN SENTEZİ VE GAZ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI'** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Yunus ZORLU**
Gebze Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hakan ERER
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **20 Haziran 2019**
Savunma Tarihi : **8 Temmuz 2019**

ÖNSÖZ

Küresel ısınmanın etkileri her geçen gün hissedilir hale gelmektedir. Atmosferdeki artan CO₂ miktarı küresel ısınmanın en önemli sebebi olarak görülmektedir. CO₂ miktarını azaltmanın en etkili çözümü olarak katı adsorbanlar kullanarak CO₂'i yanma sonrasında yakalayıp ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Yüksek lisans tezinde CO₂ yakalama teknolojilerine alternatif bir çözüm önermek amacıyla gözenekli MOF (metal organik kafes) malzemeleri tasarlanmıştır. Söz konusu MOF'ların gözenek yüzeylerine CO₂ ile etkileşerek baca gazından seçip tutabilecek okzalamit grupları ile dekore edilmiştir. Ligantlar ve MOF yapıları sentezlenip karakterize edilmiş ve ardından teorik ve deneysel yöntemlerle CO₂ yakalama performansları test edilmiştir.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı aşamasında yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye teşekkür ederim. Destekleriyle her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Asena ÇİFTLİK, Akın SARIOĞLU ve Kevser GÜNDOĞAR'a teşekkür ederim. Çalışmada ICP analizleri ile katkı sağlayan Barış Can KÖRÜKÇÜ'ye teşekkür ederim. Ligantların NMR ölçümlerinde katkı sağlayan Tuğçe GÜNAY SEMERCİ'ye tek kristal analizlerinde katkı sağlayan Doç. Dr. Hakan ERER, Doç. Dr. Yunus Zorlu ve Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, gaz adsorpsiyon simülasyonlarını gerçekleştirip yorumlayan Prof. Dr. Seda KESKİN'e, deneysel CO₂ ölçümlerini gerçekleştiren Prof. Dr. Hakan DEMİRAL ve FE-SEM ölçümlerini gerçekleştiren Halil EŞGİN'e teşekkür ederim

Tezin gerçekleştirilmesinde önemli yere sahip 215Z252 numaralı kariyer geliştirme projesine (3501) sağladığı maddi katkıdan ötürü TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Yunus GÜÇLÜ
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	17
3. GEREÇ VE YÖNTEM	27
3.1. Sentezde Kullanılan Gereçler.....	27
3.2. Yöntem	27
3.3. Sentez.....	28
3.3.1. Ligantların Sentezi	28
3.3.2. MOF'ların Sentezi.....	29
4. BULGULAR.....	33
4.1. Sentez.....	33
4.2. Ligantların Karakterizasyonu.....	36
4.2.1. Ligantların Elementel Analizi.....	36
4.2.2. Ligantların FT-IR Spektrumları Analizi.....	36
4.2.3. Ligantların NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	39
4.2.4. Ligantların Termal Analizi	46
4.3. MOF'ların Karakterizasyonu	48
4.3.1. MOF'ların Elementel Analizi	49
4.3.2. MOF'ların FT-IR Spektrumlarının Analizi	50
4.3.3. MOF'ların Termogravimetrik Analizleri.....	56
4.3.4. MOF'ların Tek Kristal Difraksiyonu Analizleri	62
4.3.5. Fotoluminesans Çalışmaları.....	74
4.3.6. Toz XRD ve Aktivasyon Çalışmaları.....	77
4.3.7. Mikrodalga Sentezi ve Metal İyonu Değişimi İle Hazırlanan Malzemelerin Karakterizasyonu	85
4.3.8. MOF'ların Gaz Adsorpsiyon Performanslarının Araştırılması.....	96
5. TARTIŞMA/SONUÇ	125
KAYNAKLAR.....	133
ÖZGEÇMİŞ	147

KISALTMALAR

MOF	: Metal organik kafes
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
PXRD	: Toz X-ışını difraksiyonu
3-OADAH₂	: 3-Okzalamitdikarboksilik asit
3-OADAH₂-OH	: 3-Hidroksiokzalamitdikarboksilik asit
4-OADAH₂	: 4-Okzalamitdikarboksilik asit
OATAH₄	: Okzalamittetrakarboksilik asit
TG	: Termogravimetrik Analiz
MW	: Mikrodalga
Å	: Angstrom
DMF	: N,N-Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMA	: N,N-Dimetilasetamit
ppm	: Milyonda bir
SBU	: İkincil yapı birimi

ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Literatürde okzalamit türevi ligantlar ile sentezlenen MOF'lar ve bazı özellikleri.....	22
Çizelge 4.1: Ligantların Elementel Analizi sonuçları	36
Çizelge 4.2: Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları	49
Çizelge 4.3: Komplekslerin hesaplanan kapalı formülleri	50
Çizelge 4.4: MOF'ların kristal verileri	64
Çizelge 4.5: Ligant ve MOF'ların uyarılma ve emisyon maksimum değerleri	77
Çizelge 4.6: Mikrodalga sentezi ve metal değişimi ile elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	87
Çizelge 4.7: MOF'ların 298 K'de hesaplanan gaz adsorpsiyon kapasiteleri.....	97
Çizelge 4.8: Literatürde yer alan CO ₂ 'e duyarlı fonksiyonel gruplar ile dekore edilen MOF'ların 1 bar 298 K CO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	103
Çizelge 4.9: Literatürde yer alan bazı MOF'ların 1 bar 77 K'deki H ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	105
Çizelge 4.10: MOF'ların 298 K'de hesaplanan seçicilik değerleri.....	111
Çizelge 4.11: MOF'ların deneysel CO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri.....	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Atmosferdeki CO ₂ konsantrasyonunun değişimi.....	1
Şekil 1.2: Metal organik kafeslerin oluşumu.	5
Şekil 1.3: Metal iyonları ve organik ligantlar ile gözenekli metal organik kafeslerin oluşumu	6
Şekil 1.4: MOF'ların CO ₂ adsorpsiyonu ve ayırma süreçleri hakkındaki yayınların yıllara bağlı değişimi.	7
Şekil 1.5: (a) İççe geçmiş MOF'un adsorpsiyon sırasındaki geometri değişimi ve (b) onun düşük basınçlı CO ₂ adsorpsiyon izotermi.	9
Şekil 1.6: Mg ₂ (dobpdc) kafes yapısının alkil aminler ile fonksiyonelleştirilmesi.	11
Şekil 1.7: (a) [Zn ₂ (Atz)(ox)] _n 'un yapısı, (b) gaz adsorpsiyon özellikleri ve (c) [Zn ₂ (Atz)(ox)] _n gözeneklerine CO ₂ 'in etkileşimi.	12
Şekil 1.8: Koordinasyonunu tamamlamamış metal iyonlarının (açık metal merkezleri, OMS) oluşumu.	13
Şekil 1.9: Prototip olarak MOF-5 baz alınarak ligantların değiştirilmesiyle farklı fonksiyoneli MOF'ların hazırlanması (a) kullanılan ligantlar ve (b) MOF yapısı.	15
Şekil 2.1: 3-pikolinamin ile fonksiyonelleştirilmiş HKUST-1 yapısı ve CO ₂ adsorpsiyon mekanizması.....	18
Şekil 2.2: HNUST-3'in (a) iki farklı gözenek yapısının gösterimi (b) yüksek basınçta CO ₂ , N ₂ (c) ve H ₂ adsorpsiyon izotermi.	20
Şekil 2.3: Kafes içerisindeki okzalmit grubu ile adsorplanan CO ₂ ve CH ₄ arasında meydana gelen etkileşimlerin geometrisi ve bağlanma enerjileri21	21
Şekil 2.4: (a) ZnX yapısının oluşumu ve (b) 1 bar'a kadar 273 ve 298 K'deki CO ₂ , CH ₄ adsorpsiyon izotermi.	23
Şekil 2.5: Sr-MOF kafes yapısının gösterimi.	24
Şekil 2.6: Okzalmit ile dekore edilmiş (a) Ba-MOF'nun kristal yapısı ve (b) ilgili makalenin grafiksel özeti.	25
Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen ligantlar.	28
Şekil 3.2: Sentezlenen ligantların açık formülleri.	29
Şekil 4.1: 3-OADAH ₂ ligantının FT-IR spektrumu.	37
Şekil 4.2: 3-OADAH ₂ -OH ligantının FT-IR spektrumu.	38
Şekil 4.3: 4-OADAH ₂ ligantının FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.4: OATAH ₄ ligantının FT-IR spektrumu.	39
Şekil 4.5: 3-OADAH ₂ 'in ¹ H NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.6: 3-OADAH ₂ 'in ¹³ C NMR spektrumu.	40
Şekil 4.7: 3-OADAH ₂ -OH'in ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.8: 3-OADAH ₂ -OH'in ¹³ C NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.9: 4-OADAH ₂ 'in ¹ H NMR spektrumu43	43
Şekil 4.10: 4-OADAH ₂ 'in ¹³ C NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.11: OATAH ₄ 'nın ¹ H NMR spektrumu45	45
Şekil 4.12: OATAH ₄ 'nın ¹³ C NMR spektrumu.	46

Şekil 4.13: 3-OADAH ₂ 'nin termal analiz eğrileri.	47
Şekil 4.14: 3-OADAH ₂ -OH'nin termal analiz eğrileri.	47
Şekil 4.15: 4-OADAH ₂ 'nin termal analiz eğrileri.	48
Şekil 4.16: OATAH ₄ 'nin termal analiz eğrileri.	48
Şekil 4.17: Zn-3-OADA (1)'nin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.18: Cd-3-OADA (2)'nin FT-IR spektrumu.	52
Şekil 4.19: Co-3-OADA (3)'in FT-IR spektrumu.	52
Şekil 4.20: Zn-OATA (4)'nin FT-IR spektrumu.	53
Şekil 4.21: Cd-OATA (5)'nin FT-IR spektrumu.	54
Şekil 4.22: Co-OATA (mor) (6)'un FT-IR spektrumu.	55
Şekil 4.23: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin FT-IR spektrumu.	55
Şekil 4.24: Cd-3-OADA-OH (8)'in FT-IR spektrumu.	56
Şekil 4.25: Zn-3-OADA (1)'nin termal analiz eğrileri.	57
Şekil 4.26: Cd-3-OADA (2)'nin termal analiz eğrileri.	58
Şekil 4.27: Co-3-OADA (3)'nin termal analiz eğrileri.	59
Şekil 4.28: Zn-OATA (4)'nin termal analiz eğrileri.	59
Şekil 4.29: Cd-OATA (5)'nin termal analiz eğrileri.	60
Şekil 4.30: Co-OATA (mor) (6)'nin termal analiz eğrileri.	61
Şekil 4.31: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin termal analiz eğrileri.	61
Şekil 4.32: Cd-3OADA-OH (8)'nin termal analiz eğrileri.....	62
Şekil 4.33: (a) Cd-3-OADA (2)'nin molekül yapısı (b) 2D tabaka yapısı.	63
Şekil 4.34: Cd-3-OADA (2)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.	63
Şekil 4.35: (a) Kompleks Co-3-OADA (3)'in molekül yapısı (b) 2D tabaka yapısı.	65
Şekil 4.36: (a) Kompleks Co-3-OADA (3)'nin topolojik gösterimi.	66
Şekil 4.37: Co-3-OADA (3)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.	66
Şekil 4.38: (a) Zn-OATA (4)'in molekül yapısı, (b) 3D yapısı.	67
Şekil 4.39: Zn-OATA (4)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.	68
Şekil 4.40: Zn-OATA (4)'in topolojik gösterimi.	68
Şekil 4.41: (a) Cd-OATA (5)'in molekül yapısı (b) 3D yapısı.	69
Şekil 4.42: Cd-OATA (5)'in topolojik gösterimi.	69
Şekil 4.43: Co-OATA (mor) (6)'un molekül yapısı.	70
Şekil 4.44: Co-OATA (mor) (6)'un 3D yapısı.	71
Şekil 4.45: Co-OATA (mor) (6)'un gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.	71
Şekil 4.46: Co-OATA (kırmızı) (7)'in modellenmesi.	72
Şekil 4.47: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in molekül yapısı.	73
Şekil 4.48: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in modellenen 3D gözenekli yapısı.	73
Şekil 4.49: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in topolojik yapısı.	74
Şekil 4.50: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in gözeneklerinin uzay-dolgu modeliyle gösterimi.	74
Şekil 4.51: Sentezlenen ligantların katı hal emisyon eğrileri.	75
Şekil 4.52: OATAH ₄ , ZnOATA ve CdOATA 'nın katı hal emisyon eğrileri.	76
Şekil 4.53: 3-OADAH ₂ , Zn-3-OADA ve Cd-3-OADA 'nın katı hal emisyon eğrileri.....	76
Şekil 4.54: 3-OADAH ₂ -OH ve Cd-3-OADA-OH 'nin katı hal emisyon eğrileri.....	76

Şekil 4.55: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Zn-3-OADA (1)'nin toz XRD desenleri.	79
Şekil 4.56: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Zn-OADA (1)'in TG eğrileri	79
Şekil 4.57: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Cd-3-OADA (2)'nin toz XRD desenleri.	80
Şekil 4.58: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-3-OADA (2)'in TG eğrileri	80
Şekil 4.59: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Co-3-OADA (3)'nin toz XRD desenleri.	81
Şekil 4.60: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Co-3-OADA (3)'in TG eğrileri	81
Şekil 4.61: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Zn-OATA (4)'nin toz XRD desenleri.	82
Şekil 4.62: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Zn-OATA (4)'in TG eğrileri	82
Şekil 4.63: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Cd-OATA (5)'nin toz XRD desenleri.	83
Şekil 4.64: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-OATA (5)'in TG eğrileri.....	83
Şekil 4.65: Simüle edilen ve deneysel elde edilen (a) Co-OATA-mor (6) ve (b) Co-OATA-kırmızı (7)'nin toz XRD desenleri.	84
Şekil 4.66: Sentezlenen ve aktive edilen Cd-3-OADA-OH'ın (8)'nin toz XRD desenleri.	85
Şekil 4.67: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-3-OADA-OH (8)'in TG eğrileri	85
Şekil 4.68: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Cd-3-OADA-MW (9) 'nin toz XRD desenleri.	88
Şekil 4.69: Cd-3-OADA-MW (9)'in TG eğrileri.	88
Şekil 4.70: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Zn-OATA-MW (10a ve 10b) 'nin toz XRD desenleri.	89
Şekil 4.71: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'nin SEM görüntüleri.	90
Şekil 4.72: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'in TG eğrileri.....	90
Şekil 4.73: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'nin emisyon spektrumları.....	91
Şekil 4.74: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Cd-OATA-MW (11) 'nin toz XRD desenleri.	92
Şekil 4.75: Cd-OATA-MW (11)'in SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.76: Cd-OATA-MW (11)'in termal analiz eğrileri.	93
Şekil 4.77: Zn-OATA (4)'ün Cu-OATA-Zn (12)'e dönüşüm sürecinin ICP ile takip edilmesi.	94
Şekil 4.78: Cu-OATA-Zn (12)'in TG eğrileri.	95
Şekil 4.79: Çözücü yardımıyla metal değişimi yöntemiyle sentezlenen Cu-OATA-Zn (12)'nin toz XRD desenleri.	95
Şekil 4.80: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , N ₂ ve H ₂ adsorpsiyon teorik izotermleri.	99
Şekil 4.81: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermleri.	99
Şekil 4.82: Co-3-OADA (3)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermleri.	100
Şekil 4.83: Zn-OATA (4)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermleri.	100
Şekil 4.84: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermleri.	101

Şekil 4.85: Co-OATA (mor) (6)'un 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermi.	101
Şekil 4.86: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermi.	102
Şekil 4.87: Cu-OATA-Zn (12)'nin 298 K'de CH ₄ , CO ₂ , ve N ₂ adsorpsiyon teorik izotermi.	102
Şekil 4.88: Zn-3-OADA (1)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	106
Şekil 4.89: Cd-3-OADA (2)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	106
Şekil 4.90: Co-3-OADA (3)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	107
Şekil 4.91: Zn-OATA (4)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	107
Şekil 4.92: Cd-OATA (5)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	108
Şekil 4.93: Co-OATA-(mor) (6)'nin 77 K'de	108
Şekil 4.94: Co-OATA-(kırmızı)'nin (7) 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi. .	109
Şekil 4.95: Cu-OATA-Zn (12)'nin 77 K'de teorik H ₂ adsorpsiyon izotermi.	109
Şekil 4.96: Sentezlenen MOF'ların hesaplanan hidrojen gazı adsorpsiyonu kapasiteleri.	110
Şekil 4.97: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ , CO ₂ /N ₂ ve CO ₂ /H ₂ seçicilik performansları.	111
Şekil 4.98: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	112
Şekil 4.99: Co-3OADA (3)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	112
Şekil 4.100: Zn-OATA (4)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	113
Şekil 4.101: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	113
Şekil 4.102: Co-OATA (mor) (6) 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	114
Şekil 4.103: Co-OATA (kırmızı) (7) 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	114
Şekil 4.104: Cu-ZnOATA (12)'nin 298 K'de CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /N ₂ seçicilik performansları.	115
Şekil 4.105: Zn-3-OADA (1)'nin 273 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	118
Şekil 4.106: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'deki deneysel CO ₂ izotermi.	118
Şekil 4.107: Cd-3-OADA (2)'nin 273 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	119
Şekil 4.108: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	119
Şekil 4.109: Co-3-OADA (3)'ün 273 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	120
Şekil 4.110: Co-3-OADA (3)'ün 298 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	120
Şekil 4.111: Cd-OATA (5)'nin 273 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	122
Şekil 4.112: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	122
Şekil 4.113: Cu-OATA-Zn (12)'nin 273 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	124
Şekil 4.114: Cu-OATA-Zn (12)'nin 298 K'de deneysel CO ₂ izotermi.	124

**OKZALAMİT GRUBU İLE KARBONDİOKSİTE DUYARLI YENİ METAL
ORGANİK KAFESLERİN SENTEZİ VE GAZ ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

ÖZET

Fosil yakıtların yanmasıyla meydana gelen atmosferdeki CO₂ miktarının artması önemli çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Sorunun çözümü yenilenebilir enerji gibi görülse de önümüzdeki yıllarda enerji talebinin karşılanmasında fosil yakıtlar kullanılmaya devam edilmesi planlanmaktadır. Bu yüzden araştırmalar fosil yakıtla çalışan ve sifıra yakın CO₂ salınımı üreten sistemler üzerine yoğunlaştırılmıştır. Metal organik kafes adı verilen gözenekli katı adsorbanlar baca gazı karışımından CO₂'i ayırabilmekte böylece atmosfere CO₂ salınımı azaltabilecek katı adsorbanlar arasında görülmektedir.

Yüksek lisans tezinde baca gazı karışımından CO₂'i seçerek ayırabilecek okzalamit grubu ile fonksiyonelleştirilmiş gözenekli metal organik kafeslerin hazırlanması, karakterizasyonu ve gaz sorpsiyon performanslarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında merkezinde okzalamit grubu taşıyan dört ligantın sentezi ve karakterizasyonundan sonra bu ligantlar kullanılarak solvotermal, mikrodalgı ve çözücü yardımcı metal iyonu değişimi yöntemleriyle 12 yeni malzeme hazırlanmış ve yapıları karakterize edilmiştir ve fotoluminesans özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan MOF'ların tek kristal bilgilerinden yararlanarak 0,1-50 bar aralığında 298 K'de CH₄, N₂, CO₂ ve 77 K'de H₂ gazları için gaz sorpsiyon kapasiteleri simülasyonlar ile belirlenmiştir. Cu-OATA- Zn (12)'nın 298 K 35 bar'da 229,96 cm³/g CH₄, 77K 10 bar'da kütlece %5,33 H₂ gaz depolama performansına sahip olduğu 298 K 1 bar'da Zn-3-OADA (1) kütlece %23,75 CO₂ gazı adsorbe edebildiği hesaplanmıştır. Seçicilik performans hesaplamalarında ise Cd-OATA (5)'in CO₂/CH₄ seçicilik katsayısının 6,11, CO₂/N₂ için ise 22,75 olduğu hesaplanmıştır. Aktivasyon işlemleri ardından MOF'ların 1 bar basınca kadar 273 K ve 298 K'de CO₂ adsorpsiyon performansları deneysel olarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinin %7,93-25,35 aralığında gerçekleştiği deneysel olarak gözlenmiştir. Deneysel adsorpsiyon değerlerinin simülasyon ile belirlenen kapasiteden bir miktar düşük olması aktivasyon sırasında gerçekleşen gözenek büzülmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. En yüksek CO₂ adsorpsiyonuna sahip Cu-OATA-Zn (12)'ın (273 K'de 129,04 cm³/g; %25,35 ve 298 K'de 50,08 cm³/g; %9,83) MOF literatüründe önemli bir yere sahip olabileceği öngörülmektedir.

SYNTHESES OF NEW METAL ORGANIC FRAMEWORKS CONTAINING CO₂-PHILIC OXALAMIDE GROUP AND INVESTIGATIONS OF THEIR GAS ADSORPTION PROPERTIES

SUMMARY

Increasing amount of CO₂ in the atmosphere resulting from the combustion of fossil fuels leads to significant environmental problems. Although the solution of the issue seems to be solved by using renewable energy, it is planned to continue to use fossil fuels in the coming years to meet the energy demand. Therefore, researches have been concentrated on the processes that operate with fossil fuels but produce near zero CO₂ emissions. As a new class of porous solid adsorbents, metal organic frameworks, are able to separate CO₂ from the flue gas mixture and therefore they can reduce CO₂ emissions in the atmosphere.

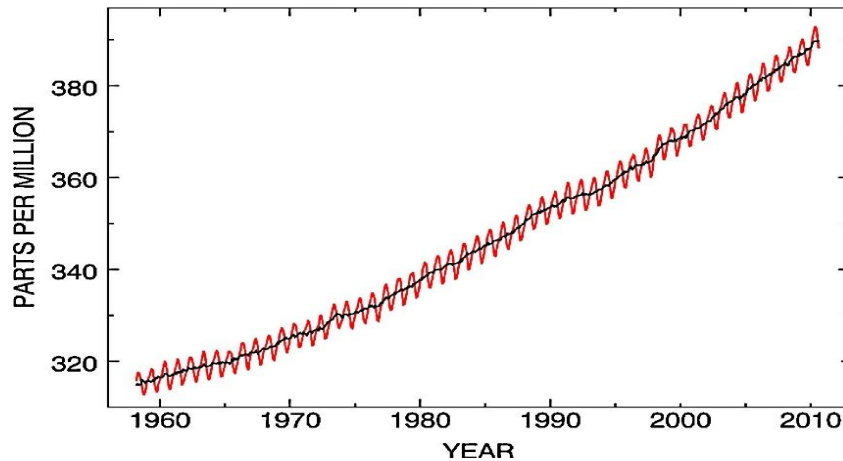
The aim of the thesis is to synthesis, characterize and determine gas sorption performances of porous metal organic frameworks functionalized with oxalamide groups that can select CO₂ from flue gas mixture.

Within the scope of the thesis, after synthesis and characterization of the four organic ligands with oxalamide group at the center, the new MOFs were prepared by solvothermal, microwave and solvent-assisted metal ion exchange methods using these ligands and characterized. Gas sorption capacities for CH₄, N₂, CO₂ and 77 K H₂ gases were determined by simulations in 298 K in the range of 0.1-50 bar using the single crystal data of the prepared MOFs. At 298 K and 35 bar the CH₄ uptake capacity of Cu-OATA-Zn (12) reaches 229.96 cm³/g, while at 77 K and 10 bar the H₂ uptake capacity reaches 5,33 wt.%. At 298 K 1 bar the adsorption CO₂ capacity of Zn-3 OADA (1) was calculated to 23.75 wt.%. The selectivity coefficient of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ for Cd-OATA (5) were calculated as 6.11 and 22.75, respectively. After activation, CO₂ adsorption performances of the MOFs were investigated experimentally at 273 K and 298 K at 1 bar. It has been observed that uptake capacities of synthesized MOFs are in the range of 7.93-25.35 wt.%. It is thought that the experimental adsorption capacities are slightly lower than the calculated capacity and may be caused by pore shrinkage during activation. It is that Cu-OATA-Zn (12) has the highest CO₂ adsorption capacity of synthesized MOF can have a key role in the literature (At 273 K, 1 bar 129.04 cm³/g; %25.35 at 298 K, 1 bar 50.08 cm³/g; %wt. 9.83)

1. GİRİŞ

Küresel nüfusun hızla artması ve daha fazla ülkenin sanayileşmesi ile birlikte, enerji tüketimi hızla artmıştır. Küresel enerji talebinin %85'inden fazlası fosil yakıtların yakılmasıyla sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar, öngörülebilir gelecekte, özellikle enerji üretimi önemli bir rol oynamaya devam edecek gibi görünmektedir.

Bu fosil yakıtların yanması atmosfere büyük miktarda CO₂ salmaktadır (Li ve diğ, 2011). Fosil kaynak temelli CO₂ salınımının artması gezegenimizin karbon dengesini bozmaktadır (Petit ve diğ, 1999). Antropojenik CO₂ emisyonları, fotosentez gibi doğal süreçlerle yeterince tüketilemediğinden çok kısa bir süre içinde küresel iklim üzerinde belirgin etkiler yaratmıştır. Sanayi devriminin 1750'lerde başlamasından bu yana, atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu 280'den 390 ppm'e yükselmiştir (Şekil 1.1). Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun artması, atmosfer sistemine giren ve çıkan enerji dengesini etkileyerek, dünyadaki ortalama yüzey sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, CO₂ iklim değişikliğinin en önemli sorumlusu olmasıyla birlikte birincil antropojenik sera gazı olarak da belirlenmiştir. CO₂ kaynaklı iklim değişikliğinin etkilerini en aza indirmek için acilen yeni yöntemler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 1.1: Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun değişimi (Li ve diğ, 2011).

Yeşil bir toplumun nihai hedefi, enerji üretiminde fosil yakıtları terk edip hidrojen yakıtı, güneş ve rüzgâr enerjisi gibi temiz enerji kaynaklarını kullanmaktır. Bununla birlikte, tamamen temiz enerji kaynaklarına geçinceye kadar düşük karbonlu teknolojilere yönelmek ve atmosferdeki antropojenik CO₂ emisyonunu azaltmak zorunludur (Roosa ve Jhaveri, 2009). Uluslararası İklim Değişikliği Panelinde, yeni karbondioksit yakalama ve depolama teknolojilerine sahip modern bir elektrik santralinde CO₂ emisyonlarının %80-90 oranında azaltılabileceğini önerilmiştir (IPCC, 2005). Karbondioksit yakalama ve depolama teknolojilerinin kullanımı ayrıca daha az karbonlu yakıtı geçmek, enerji verimliliğini artırmak ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını yaygınlaştırmak gibi diğer önemli stratejiler ile desteklenmelidir.

Karbondioksit yakalama ve depolama teknolojileri üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar, CO₂'in atmosfere salınmadan önce çıkış kaynağında yakalanması, depolanacağı alana taşınması ve depolanmasıdır (Wilson ve Gerard, 2007). CO₂'nin nakliyesi ve depolanması nispeten gelişmiş teknolojilerdir. Bu konuda birçok pilot tesis bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu teknolojinin maliyetinin yaklaşık üçte ikisi CO₂'in yakalama süreci (CO₂'i diğer gazlardan ayırımı) maliyetidir.

Bu sebeple, yakalama ve depolama teknolojilerinde maliyeti belirleyen en önemli unsurun, yüksek CO₂ yakalama kabiliyetine sahip yeni malzemeler ile aşılabileceği ifade edilmiştir (Wilson ve Gerard, 2007).

Karbondioksit yakalama yöntemleri hızlı büyüyen bir araştırma alanıdır. Söz konusu yakalama yöntemlerinden en yaygın olarak çalışılanları absorpsiyon, kriyojenik destilasyon, membran ile ayırma, mikrobiyal giderim ve adsorpsiyon yöntemleridir.

Bu yöntemler arasında bazıları günümüzde baca gazlarından CO₂ ayırımı için kullanılmaktadır. Ancak uygulamada olan yöntemlerin, teknik yönlerinde iyileştirmelere ve maliyetlerinde azaltılmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılmakta olan yöntemlere örnek olarak amin çözeltileri yardımıyla CO₂ absorpsiyonudur (Luis, 2016). CO₂ yakalama teknolojilerinin ticarileşmesinde, sürecin geliştirilmesinden ziyade yakalama malzemelerinin yeteneklerinin geliştirilmesinde zorluklarla karşı karşıya kalınmaktadır.

Gözenekli adsorbanlar kullanarak membranların hazırlanması ve CO₂'nin bu sorbentlere adsorpsiyonu, son on yılda yoğun araştırma konusu olmuştur. Zeolit gibi inorganik adsorbanların özelliklerini daha yüksek CO₂ adsorpsiyonu için geliştirmek oldukça zordur. Bu yüzden yeni nesil sentetik sorbentler üzerinde daha çok araştırma yapılmaktadır.

CO₂ ayırma süreçleri, hem kinetik (difüzyon seçiciliği) özelliğın hem de termodinamik (adsorpsiyon) özelliklerin bir birleşimi olduğundan, bu süreçlerde gaz moleküllerinin hem büyüklüğünü hem de elektronik özelliklerini hesaba katmak gereklidir. Baca gazlarının kinetik çapları birbirine oldukça yakındır (CO₂ için 3,30 Å, CH₄ için 3,76 Å ve N₂ için 3,64 Å) bu sebeple gazları birbirinden hacim farkına göre ayırmak oldukça zordur. Fakat bu gazların kuadropolar moment ve polarizasyon gibi elektronik özelliklerdeki farklılıklar onları ticari olarak ve ayırmak için kullanılabilir.

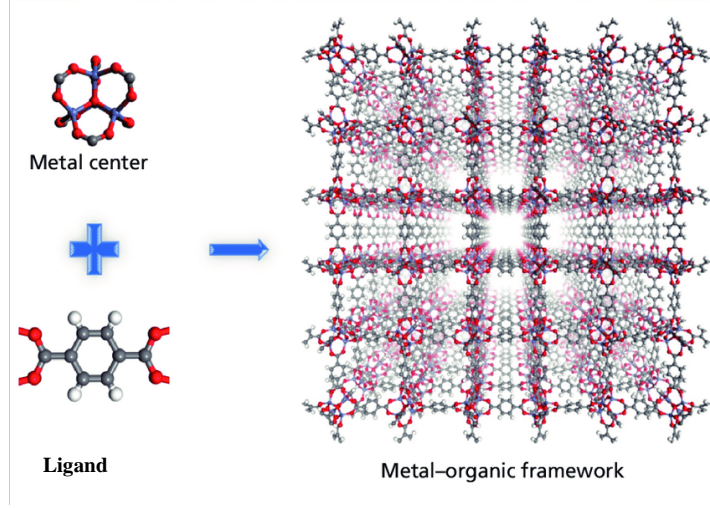
CO₂ ayırımı için üç temel teknoloji: absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran prosesleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır bunlar arasında amin bazlı absorpsiyon işlemi baca gazı CO₂ ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Leung ve diğ., 2014). ABD Enerji Bakanlığı ve ABD Ulusal Enerji Teknolojileri Laboratuvarı (DOE/NETL) 2020 yılına kadar tüketilen elektriğının maliyetini %35'den daha fazla arttırmadan %90 oranında CO₂ yakalanmasını hedeflemektedir (Ciferno ve diğ., 2009). Ancak yoğun araştırmalara rağmen, henüz DOE/NETL'in gereksinimleri karşılayabilecek bir teknolojiye ulaşamamıştır (Ebner ve Ritter, 2009). Hemen hemen bütün absorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon işlemlerinde, yakalama ve ayırma aşamaları, kimyasal etkileşimler yoluyla CO₂ içeren moleküler komplekslerin oluşumunu ve ardından bu CO₂-komplekslerini yüksek sıcaklıkta ısıtarak CO₂ rejenerasyonunu içermektedir.

Bu rejenerasyon, ayırma sürecindeki güç gereksiniminin çoğunluğunu oluşturmaktadır (Kolstad ve Young, 2010). Bu nedenle, rejenerasyon maliyetlerini azaltabilecek ve bu sayede işletme maliyetini önemli ölçüde giderebilecek CO₂ yakalama malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, fiziksel sorbentler ve membranlar tarafından CO₂ yakalanması yöntemleriyle mevcut amine dayalı absorpsiyon sistemlerine göre daha verimli sistemlerin tasarlanabileceği planlanmaktadır (Choi ve diğ., 2009).

Aktif karbon ve zeolit gibi gözenekli malzemeler ile CO₂ yakalanması, kimyasal absorbanlara kıyasla daha verimlidir. Çünkü CO₂ ile gözenekli katı arasında yeni kimyasal bağ oluşumu bulunmaz, dolayısıyla rejenerasyon için daha az enerji gerekir (Choi ve diğ, 2009). Bununla birlikte, aktif karbon gibi geleneksel karbon materyaller, düşük CO₂/N₂ seçiciliğine sahiptir zeolitler ise daha yüksek seçicilik gösterse de düşük CO₂ adsorpsiyonu performansı sergiler ayrıca su varlığında adsorpsiyon performansları düşmektedir (Choi ve diğ, 2009).

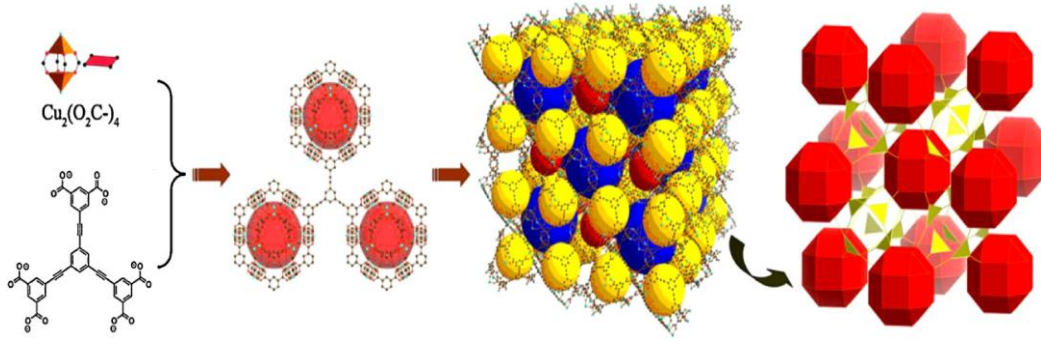
Bu nedenle, yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek CO₂/N₂ seçiciliğine sahip fiziksel adsorbent malzemelerin geliştirilmesi gereklidir. Membran temelli CO₂ ayrımı, CO₂ yakalamanın en verimli yollarından biridir (Brunetti ve diğ, 2010). Bununla birlikte, geleneksel polimer membranlar düşük CO₂/N₂ seçiciliği göstermektedir (Merkel ve diğ, 2010). Geleneksel moleküler elek membranlar ise CO₂ (3,30 Å) ve N₂ (3,64 Å) kinetik çaplarının benzerliği nedeniyle, CO₂/N₂ ayrımı için kullanımları ile sınırlıdır. Bu nedenle, yüksek CO₂/N₂ seçiciliği olan ileri moleküler elek membranlarının geliştirilmesi arzu edilmektedir. Kısacası, uygulamada kararlılık, ölçeklenebilirlik, CO₂ afinitesi ve düşük rejenerasyon giderleri, CO₂ yakalama malzemeleri araştırmalarındaki önemli parametrelerdir. Yüksek miktarda CO₂ yakalanabilmesi için gözenekli malzemelerde moleküler seviyedeki CO₂-gözenekli katı etkileşimlerinin mühendisliği, gelecekteki başarının temel taşlarından biri olabileceği düşünülmektedir (Ho ve diğ, 2006).

Son yirmi yılda, yeni bir kristal gözenekli malzeme sınıfı, metal-organik kafesler (MOF) ortaya çıkmış ve bu alanda gerçekleştirilen araştırmalar kimya ve malzeme bilimindeki en üretken alanlardan biri olarak geliştirilmiştir (Li ve diğ, 1999). MOF'lar, metal iyonları veya gruplarının organik ligantlar ile birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır ve gaz depolama, ayırma, kataliz, luminesans, ilaç salınımı gibi birçok potansiyel uygulama alanı üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Kuppler ve diğ, 2009) (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Metal organik kafeslerin oluşumu.

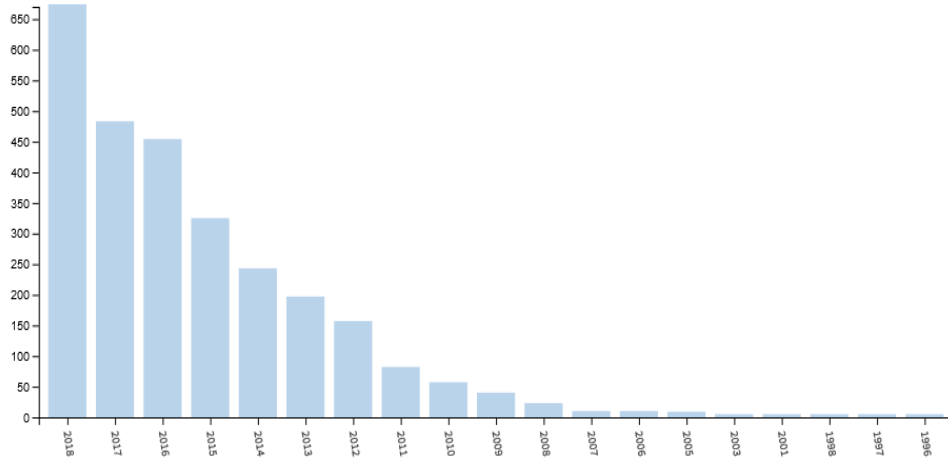
MOF'lar geometrik ve kristalografik olarak iyi tanımlanmış gözenekli kafes yapılarına sahiptir ve birçok MOF'un gözenekleri içerisindeki konuk molekülleri uzaklaştırıldıktan sonra dahi gözenek özelliklerini koruduğu tespit edilmiştir. MOF'ların kristallikleri, X-ışını kırınımı yöntemleri ile hassas yapısal karakterizasyona izin verir, böylece onların rasyonel tasarımlarını ve yapı-fonksiyon ilişkilerinin formülasyonu kolaylaşmaktadır. MOF'lar, yapı taşları olan ligant ve metal iyonlarının bir kafesi oluşturmak için nasıl bir araya geldiklerine bağlı olarak tasarlanabilir ve sentezlenebilir (Zhao ve diğ, 2009) (Şekil 1.3). MOF'ların yapıları ve özellikleri, uygun yapı taşları seçimiyle tasarlanabilmekte ve sistematik olarak ayarlanabilmektedir. Sentezdeki ön tasarımın yanı sıra, sentez sonrası modifikasyonlar ile MOF'ların gözenek özelliklerini ayarlama başarıyla kullanılmıştır (Zhenqiang Wang ve Cohen, 2009b). Bu olağanüstü ve kolay ayarlanabilirlik, zeolitler ve aktif karbon gibi geleneksel gözenekli malzemelerinkinden oldukça farklıdır. MOF'ların özel uygulamalar için gözenek yapısının, yüzey fonksiyonlarının ve diğer özelliklerin kolay optimizasyonu mümkün olmaktadır.



Şekil 1.3: Metal iyonları ve organik ligantlar ile gözenekli metal organik kafeslerin oluşumu (Zhao ve diğ, 2009).

MOF'lar rijit ve esnek/dinamik sınıflara ayrılabilirlerdir. Rijit MOF'lar zeolitlere benzer şekilde nispeten rijit bir kalıcı gözenekli kafese sahipken, esnek MOF'ler basınç, sıcaklık ve konuk molekülleri gibi dış uyaranlara cevap veren dinamik, "yumuşak" kafeslere sahip oldukları belirlenmiştir. Dış uyaranlara karşı bu olağanüstü hassasiyet, MOF'lara zeolitler ve aktif karbon gibi geleneksel adsorbanların ulaşamayacağı nitelikler kazandırmaktadır. MOF'lar, metal iyonları ve organik ligantlar arasındaki kendiliğinden birleştirme (*self-assembly*) süreciyle meydana gelmektedirler. Yüksek kristallikteki MOF'lar hidrotermal sentez ve solvotermal sentez yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Ancak ultrasonik sentez, katı hal sentezi ve mikrodalga sentezi gibi farklı yöntemlerle de gözenekli MOF'ların sentezi araştırılmaktadır (Stock ve Biswas, 2011; Andirova ve diğ, 2016).

MOF'ların, yüksek yüzey alanlarından istifade ederek fiziksel adsorpsiyon temelli uygulamalarından CH_4 , CO_2 (Llewellyn ve diğ, 2008) ve H_2 (Wang ve diğ, 2008) gaz adsorpsiyonu özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. MOF konusunda CO_2 adsorpsiyonu ve ayırımı konusunda yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Şekil 1.4). Gözenekli malzemelerin bir sınıfı olarak 1990'lı yıllarda ortaya çıkan MOF'lar, geniş yüzey alanlarından, ayarlanabilir gözenek boyutlarından ve kontrol edilebilir gözenek yüzey özelliklerinden ötürü başlıca CO_2 yakalama olmak üzere gaz depolama ve ayırma için ideal adsorbanlar veya membran malzemeleri olarak düşünülmektedir (Chen ve diğ, 2010; Férey, 2008; Li ve Yang, 2007; Rowsell ve diğ, 2005).



Şekil 1.4: MOF'ların CO₂ adsorpsiyonu ve ayırma süreçleri hakkındaki yayınların yıllara bağlı değişimi (Veri kaynağı: ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters).

MOF'ların deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermeleri ile hem adsorpsiyon kapasitesi hem de gaz molekülüne karşı seçicilik özellikleri tespit edilebilmektedir. Bu araştırmalar ile hem ayırma yetenekleri yüksek adsorbanlar belirlenebilir hem de adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına da katkıda bulunabilirler. CO₂ adsorpsiyonu ve gaz ayırma süreçleri için birçok MOF deneysel olarak incelenmiştir. Bu alandaki ilk çalışmalar yalnızca adsorpsiyon izotermelerini belirlemeye yönelik iken, daha yakın tarihli çalışmalar ile MOF'ların yüksek basınçtaki depolama kapasitelerini ve seçici adsorpsiyon özellikleri de araştırılmaktadır.

Çoğu gözenekli malzemede olduğu gibi, MOF'larda CO₂ adsorpsiyonu, gözenek boyu, hacmi ve yüzey alanına bağlıdır. Zeolitler ve aktif karbon gibi diğer gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında, çoğu MOF daha yüksek bir gözenek hacmine ve yüzey alanına sahiptir.

Genellikle, geleneksel zeolitler ve çoğu MOF gibi sert gözenekli malzemelerin CO₂ adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde IUPAC'ın belirlediği Tip-I biçiminde bir adsorpsiyon sergilediği görülmüştür. Ancak MCF-19 gibi çok az sayıdaki MOF'da kademeli izotermelerde gözlemlenmiştir. MCF-19 gibi MOF'ları adsorpsiyon izotermelerinde gözlenen kademeli izotermelerin temel nedeni farklı geometrilere sahip gözenekler içermesi olarak düşünülmektedir (Jiang ve diğ., 2011).

Öte yandan, MOF-5, MOF-177 ve MOF-210 gibi bazı yüksek gözenekli MOF'larda da sigmoidal biçimli kademeli izotermeler gözlemlenmiştir. Snurr ve arkadaşları yaptıkları moleküler simülasyon çalışmalarıyla bu durum için, CO₂ moleküllerinin birbirine çok yaklaşmasından dolayı aralarında meydana gelen elektrostatik etkileşimler sebebiyle kılcal yoğunlaşmadan ileri geldiği önerisini getirmişlerdir (Walton ve diğ., 2008). Diğer bir örnek ise histeri sergileyen CO₂ izotermeleridir. [Zn(2,7-ndc)]_n (2,7-ndc = 2,7-naftalendikarboksilat) kapalı formülüyle gösterilen rijit kafes yapısının gözeneklerinin birbirlerine oldukça dar geçitlerle bağlanmış olmasından dolayı CO₂ adsorplandığı yoldan desorplanmadığı için oluştuğu söylenebilmektedir (Seo ve Chun, 2009).

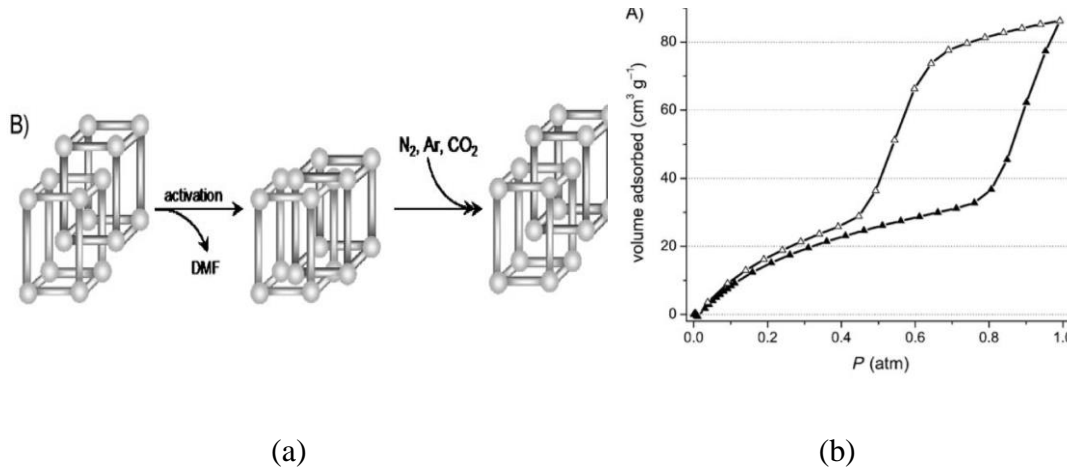
Buna karşılık, bazı esnek MOF'ler kademeli adsorpsiyona neden olabilmekte CO₂ ve diğer gazlar için histeretik desorpsiyon izotermeleri sergileyebilmektedir. Bu esneklik özelliği, küçük gaz moleküllerinin seçici adsorpsiyonu ve gaz ayırma süreçleri için MOF'ları diğer gözenekli katılardan ayıran benzersiz bir özelliktir.

MIL-53 serisi CO₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sırasında onların faz geçişlerinden kaynaklanan MOF'ların nefes alma davranışının tipik örnekleridir (Salles ve diğ., 2008). Söz konusu faz geçişleri CO₂ adsorpsiyonu boyunca X-ışını kırınımı yöntemiyle takip edilmiştir ve geometrik parametrelerin değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyon sırasında kare biçimindeki (8,5 Å × 8,5 Å) daha geniş gözenek odasına sahip bir yapıdan (2,6 Å × 13,6 Å) daha dar gözenek odasına sahip bir forma geçtiği, birim hücre hacminin ise %40 azaldığı tespit edilmiştir. Daha ilginç olan, CO₂ adsorpsiyonu arttıkça kafesin dar gözenek odalarının yeniden genişlediği görülmüştür. MOF'ların nefes alma davranışını modüle etmek amacıyla sentez sonrası bir modifikasyon stratejisi de kullanılmıştır. Cohen ve arkadaşları, DMOF-1-NH₂, [Zn₂(NH₂-bdc)₂ (dabco)] (dabco = 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan) kullanarak yeni bir DMOF-1-AM(n-1) yapısı sentezledikleri bildirilmiştir. Burada “n” doğrusal bir alkil amitin grubunun zincir uzunluğunu belirtmektedir (Wang ve Cohen, 2009a). Post sentetik yöntemle sentezlenen DMOF-1-AM(n-1) ile sistematik olarak gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon ölçümleri, nefes alma davranışının, yeni eklenen grupların alkil zincir uzunluğu ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

Bir diğer örnek ise, Culp ve arkadaşları tarafından rapor edilen [Ni(bpee)Ni(CN)₄] (bpee = trans-1,2-bis(4-piridil)etilen) kafes yapısıdır. Burada iki boyutlu (2D) rijit

[Ni(CN)₄] tabakalar esnek bpee ligantlarıyla köprülenerek 3D'lu kafes yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. Bu MOF'da gözlenen histerik CO₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, 2D tabakalar arasında bir sütun olarak davranan bpee ligantlarının eğim açısındaki bir değişiklikten kaynaklandığı ve bu sayede CO₂ adsorpsiyon/desorpsiyon sırasında kafes yapısında faz geçişleri gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yapısal olarak benzer kafese sahip, ancak esnek olmayan bir organik ligant olarak 4,4'-bipiridin ligantı kullanıldığında, tip I izotermine sahip CO₂ adsorpsiyonu gözlenmiştir (Culp ve diğ, 2008).

İç içe geçmiş MOF'lar komşu kafeslerin birbirine doğru hareket edebilmesinden dolayı esnek karakter gösterebilmektedir. Örneğin, iki katlı iç içe geçmiş [Zn₂(bttb)(dpni)]_n (bttb = 4,4',4'',4'''-benzen-1,2,4,5-tetrailetetrazol, dpni = N,N'-di-(4-piridil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksidimit) kapalı formülü ile gösterilen MOF yapısında CO₂ adsorpsiyonu ve histeri ile gerçekleşen desorpsiyon eğrilerinde kademeler gözlenmiştir (Mulfort ve diğ, 2010) (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5: (a) İç içe geçmiş MOF'un adsorpsiyon sırasındaki geometri değişimi ve (b) onun düşük basınçlı CO₂ adsorpsiyon izotermi (Mulfort ve diğ, 2010).

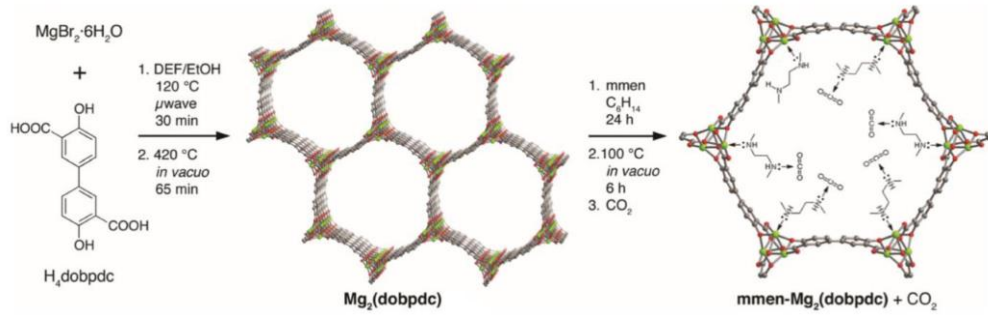
Birçok esnek MOF'da “kapı açılma” olayı gözlenmiştir (Coudert ve diğ, 2009; Kim ve diğ, 2008). Söz konusu “kapı açılma” etkisini açıkça gösteren ilk örneklerden birisi de, Kitagawa ve arkadaşları tarafından sentezlenen [Cu(pydc)(bpp)]_n (pydc = piridin-2,3-dikarboksilat, bpp = 1,3-bis(4-piridil)propan) kafes yapısıdır (Maji ve diğ, 2005). [Cu(pydc)(bpp)]_n'nin CO₂ adsorpsiyonu izoterminde “kapı açılma” basıncı olarak nitelendirilen düşük basınçlarda ani bir artış gözlenmiştir. Öte yandan, desorpsiyon

izotermi, adsorpsiyon izotermiyle aynı yolu izlemez, adsorpsiyondan daha düşük bir basınç değerinde ani bir düşüş göstermiştir. Bu olayın mekanizmasını açıklamak için, gözeneklerine CO₂ dolumu yapıldıktan sonra kristal yapısını incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyi ile uyumlu olarak, MOF'un kristal yapısında her bir Cu(II) atomu için iki farklı kanalda iki adet CO₂ molekülü bulunduğu belirlenmiştir. Kanal içerisindeki CO₂ molekülleri, kanal duvarlarıyla etkileşerek adsorbe olduğu düşünülmektedir.

MOF'ların CO₂ adsorpsiyonuna etki eden faktörler araştırılmıştır. Kajiro ve arkadaşları (Kondo ve diğ., 2009) farklı metal iyonları ile aynı kafes yapısına sahip iki boyutlu ve esnek bir kafes yapısına sahip [M(4,4'-bipy)₂(OTf)₂] (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridin, OTf = triflorometansulfonat, M = Cu(II) ve Co(II)) sentezlemişlerdir. Söz konusu metal iyonlarının farklı olmasının kafesin esnekliğine ve CO₂ adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her ne kadar bu MOF'lardaki farklı metal iyonlarının varlığı biraz daha farklı birim hücre parametreleri ile sonuçlansa da MOF'ların CO₂ adsorpsiyonu sırasındaki kafes yapılarındaki genleşme/büzüşme gibi değişikliklerin büyük ölçüde metal iyonlarının türüne bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Alternatif bir yöntem olarak, sentez sırasında farklı iki metal iyonunun aynı anda kullanarak hem Co(II) hem de Zn(II) içeren MOF-5 türevi kafes yapıları sentezlenmiş ve ikincil metal iyonunun (Co(II)) CO₂ adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırılmıştır (Botas ve diğ., 2010). Adsorpsiyon sonucu, bu MOF-5 temelli malzemelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin, yüksek basınçta Co(II) içeriğinin artmasıyla sistematik olarak arttığı belirlenmiştir. Benzer bakış açısıyla anyonik kafeslerde yer alan amonyum gibi organik katyon bileşiklerini de bir metal iyonu ile yer değiştirip CO₂ adsorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiştir (Maji ve diğ., 2007). Snurr ve arkadaşları HKUST-1 kafesinde gözenekte metal iyonuna koordine akua ligantlarının bulunmasının CO₂ adsorpsiyonu arttırdığını belirlemişlerdir (Yazaydın ve diğ., 2009). Gerçekleştirilen detaylı simülasyonlar ile CO₂ ve H₂O arasında kuvvetli elektrostatik etkileşimlerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Benzer biçimde Arıcı ve arkadaşları sentezledikleri [Zn₂(abtc)(pbix)₂]_n abtc = 3,3',5,5'-azobenzentetrakarboksilat diokso formu, pbix = 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen) kapalı formülüne sahip esnek kafesin gözeneklerinde çözücü olarak yer alan DMF moleküllerini tamamen çıkardıklarında gözeneklerin büzülerek küçüldüğünü, DMF bulunduğu ise gözeneklerin

genişlediğini ve daha yüksek miktarda CO₂ adsorpladığını belirlemişlerdir (Arıcı ve diğ., 2015).

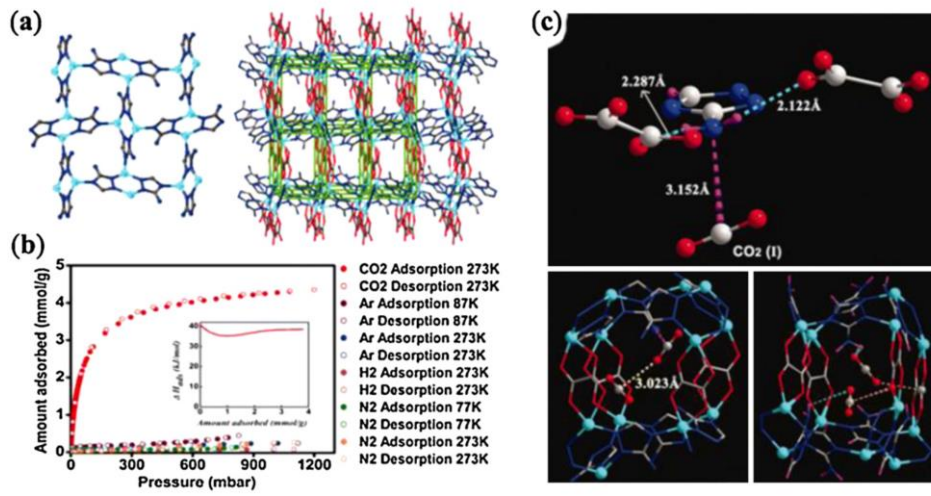
Gaz adsorpsiyon izotermelerinde, adsorpsiyon ısısı farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermeleri ile belirlenmektedir. Adsorpsiyon ısısı, gözenekli katımın ayırma ve depolama yeteneğini ifade eden bir diğer parametredir. Literatürdeki MOF'ların CO₂ adsorpsiyon ısıları teorik veya deneysel yöntemlerle incelendiğinde, 20 – 50 kJ/mol'daki geniş bir aralıkta değiştiği belirlenmiştir (Keskin ve diğ., 2010). Long ve arkadaşları gözenekli MOF duvarlarına alkilamin bileşikleri bağlayarak adsorpsiyon ısını 90 kJ/mol,'e kadar yükseltebilmiştir (Demessence ve diğ., 2009; Kang ve diğ., 2019) (Şekil 1.6). Gözenekli katılarda CO₂ adsorpsiyonu devam ederken adsorpsiyon ısısı azalmaktadır. Çok yüksek bir adsorpsiyon ısısı, malzemelerin rejenerasyonu (yani desorpsiyon) için gerekli olan yüksek enerji gereksinimi nedeniyle CO₂ ayırma uygulamaları açısından arzu edilmez.



Şekil 1.6: Mg₂(dobpdc) kafes yapısının alkil aminler ile fonksiyonelleştirilmesi.

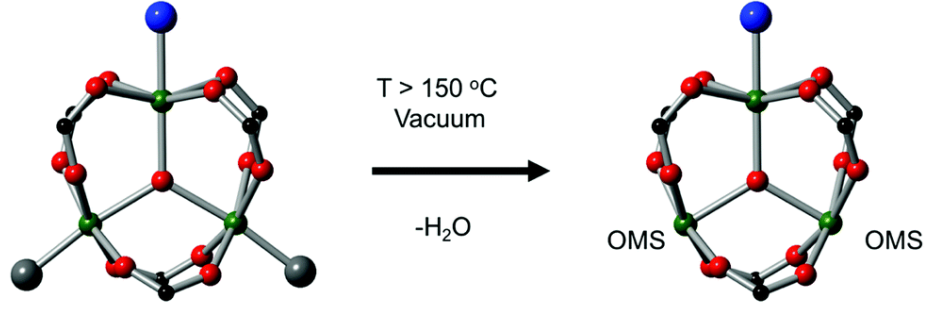
Gözenekli malzemelerde adsorpsiyon bölgelerine nasıl bağlandığını öğrenmek yeni malzemeler tasarımı için kritik öneme sahiptir. MOF'ların CO₂ adsorpsiyon bölgelerinin anlaşılmasına ilişkin araştırmalar yapılmıştır. Shimizu ve grubu gözenek duvarlarına amin grubu takılmış bir MOF olan [Zn₂(Atz)(ox)]_n (Atz = aminotriazol, ox = okzalat)'u düşük basınçta CO₂ adsorpsiyonu sırasında X-ışını tek kristal difraksiyonu ile incelemiştir (Vaidhyanathan ve diğ., 2010) (Şekil 1.7). Söz konusu, MOF'un gözeneklerine kristalografik olarak farklı iki CO₂ bağlama bölgesi olduğu tespit edilmiştir. Bu CO₂'lerden birisi serbest amin grubuna daha yakın iken diğeri ise okzalat grubuna daha yakın bulunmakta olduğu görülmüştür. CO₂'e ait oksijen atomu ile serbest aminin hidrojen atomu arasında (O_{CO2}···H-N_{NH2}) hidrojen bağı etkileşimi gerçekleştiği, CO₂'e ait elektropozitif karbon atomu ile komşu birimdeki serbest

aminin azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftleri ve okzalal ligantının oksijen atomları üzerindeki elektron çiftleri arasında ($C_{CO_2} \cdots N_{NH_2}$ ve $C_{CO_2} \cdots O_{C_{2O_2}}$) zayıf etkileşimleri gerçekleştiği X-ışını difraksiyonu analizi sayesinde ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, karbondioksit molekülleri arasında da ($CO_2 \cdots CO_2$) etkileşimi (C ve O atomları arasında) gözlenmiştir. Moleküler simülasyon çalışmaları ile birlikte, uygun gözenek boyutu, gözenekteki CO_2 ve fonksiyonel gruplar arasındaki güçlü etkileşimin ve CO_2 moleküllerinin kendi arasındaki etkileşimlerinin, $[Zn_2(Atz)(ox)]_n$ 'deki düşük basınçtaki CO_2 adsorpsiyonundan sorumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 1.7: (a) $[Zn_2(Atz)(ox)]_n$ 'un yapısı, (b) gaz adsorpsiyon özellikleri ve (c) $[Zn_2(Atz)(ox)]_n$ gözeneklerine CO_2 'in etkileşimi.

X-ışını tek kristal difraksiyonu yönteminin yanı sıra gözenekte yer alan CO_2 moleküllerinin tespitinde IR spektroskopisi de kullanılmıştır. Bordiga ve arkadaşları IR spektroskopisi ile HKUST-1 gözenekleri içerisindeki CO_2 adsorpsiyonu mekanizmasını araştırmışlardır (Bordiga ve diğ, 2007). Araştırmaların sonuçlarında, HKUST-1'de koordinasyonunu tamamlamamış Cu(II) iyonları ile CO_2 gazı moleküllerinin etkileştiği ve sözkonusu bölgelerin adsorpsiyonda önemli rol oynadığını belirlenmiştir (Şekil 1.8). Benzer şekilde Blom ve arkadaşları, $[Ni_2(dhtp)]_n$ ($H_4dhtp = 2,5$ -dihidroksitereftalik asit)'in sahip olduğu koordinasyonunu tamamlamamış Ni(II) iyonları sayesinde çok düşük basınçlarda yüksek CO_2 adsorpsiyonu sergilediği IR spektroskopisi kullanarak tespit edilmiştir (Dietzel ve diğ, 2008).



Şekil 1.8: Koordinasyonunu tamamlamamış metal iyonlarının (açık metal merkezleri, OMS) oluşumu.

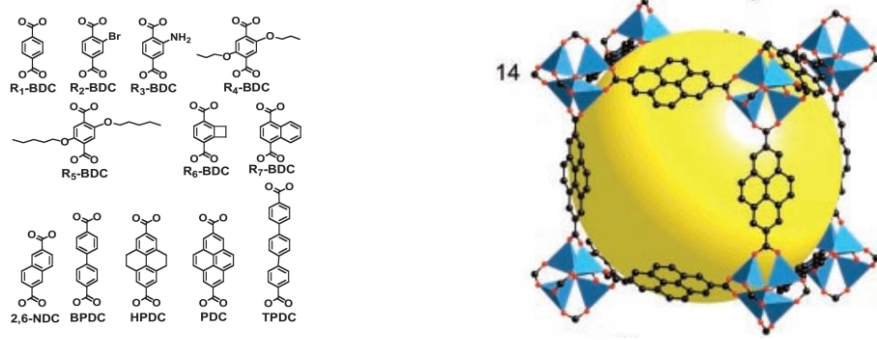
Tek bileşenli adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, bazı MOF'ların diğer gazlara karşı CO_2 gazını seçici olarak adsorpladığı tespit edilmiştir. Genel itibariyle, gözenekli MOF'larda, CO_2 'in N_2 veya CH_4 üzerinden seçici adsorpsiyonu, ya gaz molekülleri arasındaki boyut farkına ya da uygun bir gaz-gözenekli yüzey etkileşimine bağlanabilir. Bu faktörler, belirli bir MOF'daki hem gözenek duvarlarının özelliklerine hem de gözenek pencerelerinin boyutları ile ilişkili olabilmektedir. Gaz molekülleri arasında CO_2 'nin kinetik çapı N_2 ve CH_4 ile karşılaştırıldığında daha küçüktür, kuadropol momenti ise daha yüksektir ve bu durum MOF'un gözenek yüzeyi ile güçlü etkileşimlere neden olduğu bilinmektedir. Literatürde birçok kafes atmosferik basınç ve düşük sıcaklıklarda yalnızca hacme bağlı olarak CO_2/N_2 karışımından CO_2 'i ayırabildiği bildirilmiştir (Pan ve diğ, 2003; Zou ve diğ, 2007; Zhong ve diğ, 2009). Ayrıca hacme bağlı olarak CO_2/CH_4 karışımından CO_2 ayırabilen malzemeler de rapor edilmiştir (Dybtsev ve diğ, 2004). Hacme bağlı ayırma yeteneğinin yanı sıra, bir dizi MOF, CO_2 ile gözenek yüzeyleri arasındaki güçlü etkileşimler ile N_2 , CH_4 ve CO_2 içeren gaz karışımlarından CO_2 'i seçici olarak adsorbe etme kabiliyetine sahip olduğu belirlenmiştir (Yazaydın ve diğ, 2009; Omar K Farha ve diğ, 2010; Ma ve diğ, 2007; Demessence ve diğ, 2009; Agarwal ve diğ, 2019).

Torrisi ve grubu CO_2 ve çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşikler arasında meydana gelen etkileşimleri teorik yöntemle hesaplamışlardır (Torrisi ve diğ, 2010). Söz konusu araştırma neticesinde, CO_2 -aromatik halka etkileşimlerinin kuvvetinin, halka yapısına bazı fonksiyonel gruplar dahil edilerek ayarlanabileceğini göstermiştir. Aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının varlığı indüktif etki sayesinde aromatik halka ile CO_2 arasında meydana gelen ($\pi \cdots$ kuadropol) etkileşimleri arttırdığı böylece CO_2

adsorpsiyonuna olumlu yönde katkı sağladığı belirlenmiştir. Gözenekte yer alan (NH_2 , $\text{-SO}_3\text{H}$ ve -COOH gibi) diğer polar grupların ise CO_2 ile çok kuvvetli etkileştiği ve adsorpsiyon enerjisini $\sim 5\text{--}11$ kJ/mol arttırdığı hesaplanmıştır.

Yukarıda ifade edildiği gibi MOF'ların yapısında yer alan koordinasyonunu tamamlamamış metal iyonlarının (açık metal merkezleri) yanı sıra metal iyonlarını birbirine bağlayan ligantlara bazı fonksiyonel grupların eklenmesi ile kafes- CO_2 etkileşimi artmaktadır. MOF'ların gözenek yüzeylerinin CO_2 ile daha kuvvetli etkileşecek biçimde özelleştirilebilmesi onları diğer gözenekli katılardan ayırmaktadır. Özellikle kafes duvarlarına azot gibi Lewis bazı grupların dahil edilmesiyle kafes- CO_2 etkileşimi önemli oranda arttığı belirlenmiştir. Azot içeren grubun ortaklaşmamış elektron çiftleriyle CO_2 arasındaki elektrostatik etkileşimlerin artması ile MOF'ın CO_2 yakalama ve ayırma yeteneklerini arttırmaktadır. MOF'ların yapılarına sentez öncesi ve sentez sonrası olmak üzere iki farklı biçimde CO_2 etkileşimini arttıran gruplar eklenebilmektedir (Olaşire, 2018).

MOF'ların sentez öncesi tasarımı çalışmaları ilk kez Yaghi ve arkadaşları tarafından MOF-46 isimli yapının tasarımında uygulanmıştır (Eddaoudi ve diğ., 2002). Bu yaklaşım ile fonksiyonelleştirilmiş MOF (MOF-46) elde edebilmek için MOF yapılarındaki SBU (ikincil yapı birimleri) bölümünü sabit tutarken, benzer koordinasyon yeteneğine sahip organik bağlayıcılar ligantları seri birimde değiştirmek suretiyle yeni bir seri MOF sentezlemiştir (Şekil 1.9). Sözkonusu fonksiyonel grupların gözenek boyutlarını nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Sentezledikleri MOF'ların gözenek çapının, prototipik kübik MOF-5 benzeri yapıya benzediğini ayrıca -Br , -NH_2 , $\text{-OC}_3\text{H}_7$ ve $\text{-C}_2\text{H}_4$ gibi fonksiyonel gruplar dahil edildiğinde gözenek boyutlarının 12.8 \AA ila 28.8 \AA arasında değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca fonksiyonel grupların CO_2 adsorpsiyonuna etkisi de tartışılmıştır.



Şekil 1.9: Prototip olarak MOF-5 baz alınarak ligantların değiştirilmesiyle farklı fonksiyonelite MOF'ların hazırlanması (a) kullanılan ligantlar ve (b) MOF yapısı.

Ferey ve çalışma arkadaşları Yaghi'nin yaklaşımına paralel olarak demir iyonu temelli ve farklı organik ligantlar içeren yeni MOF'lar sentezlemişlerdir (Surbélé ve diğ, 2006). Li ve arkadaşları ise Ferey ve Yaghi'den farklı olarak aynı kafeste farklı bir metal iyonu kümesi (Ti-okzo-hidroksü kümesi) kullanarak yeni MOF'lar tasarlamıştır (Fu ve diğ, 2012). Ayrıca UiO-66 (Cavka ve diğ, 2008), PCN-610 (Farha ve diğ, 2010), Zr-MOF (Abid ve diğ, 2013), CAU-21-bpdc (4,4'-biphenyldicarboxylic acid) (Krüger ve diğ, 2017) gibi birçok MOF serisinde benzer yöntem uygulanarak sentez öncesi fonksiyonelleştirme işlemi başarıyla gerçekleştirilmiş ve bu durum CO₂ adsorpsiyonuna katkı sağladığı bildirilmiştir.

Sentetik sonrası modifikasyon olarak da bilinen MOF'ların sentetik sonrası fonksiyonelleştirilmesi, hazırlanan MOF'u farklı kimyasallarla muamele edilerek ilk halinden oldukça farklı ve yeni yeteneklere sahip MOF'ların hazırlanmasında kullanılmıştır. MOF'ların yapılarını sentez sonrasında değiştirmek için amino, alkin, aldehit ve halojen gibi çok sayıda fonksiyonel grup kullanılmıştır (Rogow, ve diğ, 2011). Sentez sonrası modifikasyon işlemi belirli bir uygulama için aktif merkezlerin MOF'lara girmesine izin veren bir stratejidir. MOF yüzeyinde sarkıt şeklinde yerleşen amin (Song ve Cronin, 2008), azidler (Goto ve diğ, 2008) veya aldehit (Burrows ve diğ, 2008) gruplarının diğer bileşikler ile reaksiyonu ile doğrudan hidrotermal veya solvotermal yöntemle elde edilemeyen MOF'ların sentezine olanak tanır.

Metal organik kafesler, sürdürülebilir enerji geleceği için CO₂ yakalama ve depolama teknolojilerine yönelik araştırmalar için umut verici malzemeler olarak ortaya

çıkmiştir. Kafeslerin gözeneklerinin CO₂ yakalamaya yönelik ayarlanabilirliği onları diğer gözenekli katılardan ayırmaktadır. Tezin literatür özeti bölümünde okzalamit ile fonksiyonelleştirilmiş yüksek CO₂ seçiciliği ve yakalama performansına sahip metal organik kafeslerin sentezi, yapısal özellikleri ve uygulama çalışmalarından bahsedilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

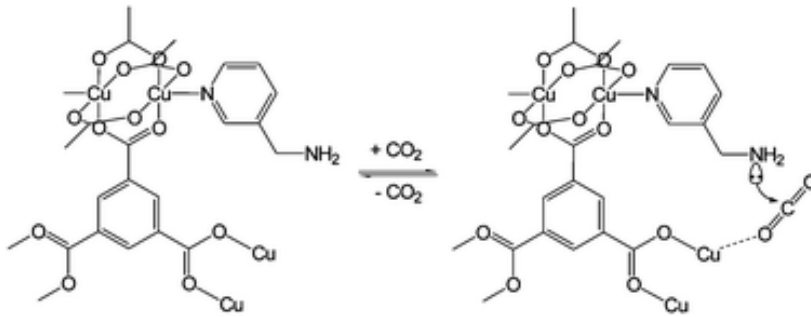
Son yirmi yılda, sera gazı emisyonlarından kaynaklanan küresel ısınma sorunu, CO₂ yakalama için verimli süreçlerin geliştirilmesine olan ilgiyi uyandırmıştır. Yanma sonrası yakalama diğer bir ifadeyle, CO₂'nin atmosfere salınmadan önce baca gazından uzaklaştırılması CO₂ giderimi konusunda en etkili süreçlerden biri olarak görülmektedir. CO₂'i yanma sonrası baca gazlarından yakalamanın en uygun yollarından biri ve geri dönüşümlü olarak çalışabilen ve düşük enerji gerektiren, gözenekli malzemelerin kullanılmasıdır. Bu açıdan bakıldığında, metal-organik kafesler, yüksek gözeneklilik ve gözeneklerin ayarlanabilir doğaları nedeniyle, CO₂ yakalama için uygun malzemelerdir. Zeolit ve karbon temelli diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında gözenekleri daha büyük ve CO₂ yakalamak için özelleştirilebilmektedir, ayrıca yakaladığı CO₂'i hafifçe ısıtılmasıyla veya vakum uygulanarak geri bırakabilmekte bu en ekonomik ayırma süreci olarak bilinen basınç salınımlı adsorpsiyonda (pressure swing adsorption, PSA) kullanılabilmesine olanak tanır.

MOF gözeneklerini daha yüksek CO₂ adsorpsiyonu için fonksiyonelleştirmek için iki yöntem bulunmaktadır (Zhang ve diğ., 2013). Bunlardan ilki MOF içerisinde koordinasyon boşluğuna sahip metal iyonları oluşturmaktadır. Çoğunlukla MOF bünyesindeki metal iyonları koordinasyon sayısını çözücü molekülleri ile tamamlar. Aktifleştirme ile çözücüler giderildiğinde metal iyonunun eksik bir koordinasyonu oluşmaktadır. Söz konusu eksik koordinasyon ile metal iyonları gaz molekülleriyle etkileşerek MOF'un adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Açık metal iyonları tüm gaz molekülleriyle etkileşse de CO₂ gibi kuadrupol momenti yüksek olan gaz molekülleriyle daha fazla etkileşir ve böylece gaz karışımları içerisinde CO₂'in seçiciliği arttırılmıştır olur. Diğer yöntem ise, Lewis bazı özellik gösteren yani ortaklaşmamış elektron çiftine sahip azot içeren organik grupların MOF'a dahil edilmesidir. Lewis bazı bölgelerin CO₂ adsorpsiyonu üzerindeki etkisi deneysel ve hesaplamalı yöntemlerde detaylı olarak araştırılmış ve azot içeren gruplar ile CO₂

arasında meydana gelen etkileşimler ile MOF'un CO₂ yakalama ve ayırma yetenekleri önemli oranda geliştiği tespit edilmiştir.

Lewis bazik aminlerini bir MOF içine dahil etme çalışmaları olarak, 2-aminotereftalik asit (NH₂-H₂BDC), MOF-5 ile aynı kafes yapısında olan IRMOF-3'ün sentezinde kullanılmış ve CO₂ adsorpsiyon yeteneklerini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir (Millward ve Yaghi, 2005). Benzer yaklaşım NH₂-MIL-53, NH₂-UiO-66, ve NH₂-MIL-125 gibi kafes yapısı bilinen yapılara uygulanmış ve gözenek yüzeyinde yer alan amin gruplarının CO₂ adsorpsiyonuna ve seçiciliğine katkı sağladığı rapor edilmiştir (Couck ve diğ, 2009b; Couck ve diğ, 2009a; Kim ve diğ, 2013).

Gözenek yüzeylere azot içeren gruplar eklemek için yapısı bilinen bir kafes olan HKUST-1 yapısındaki Cu(II)'a koordine çözücüler çıkarılarak yerine etilendiamin, 3-ve 4-pikolin amin gibi organik bileşikler bağlanmıştır (Montoro ve diğ, 2012)(Şekil 2.1). HKUST-1'un devasa gözeneklerinde asılı olarak duran bu gruplar hem CO₂ adsorpsiyonunu arttırmış hem de adsorpsiyon ısısını yükseltmiştir.



Şekil 2.1: 3-pikolinamin ile fonksiyonelleştirilmiş HKUST-1 yapısı ve CO₂ adsorpsiyon mekanizması (Montoro ve diğ, 2012).

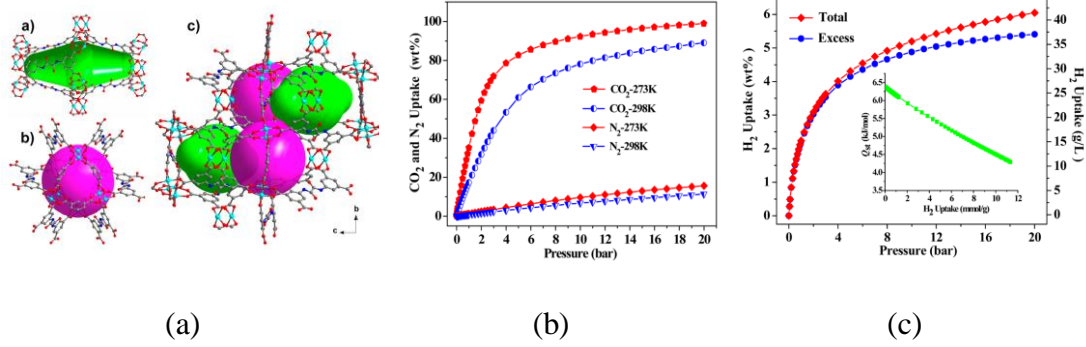
Okzalamit ile fonksiyonel hale getirilmiş MOF literatürü incelendiğinde altı adet MOF yapısının rapor edildiği görülmüştür. Bu MOF'lardan HNUST-3 ve NOTT-125 tez öneri metnini hazırlarken rapor edilmiş ve öneri metninde atıflanmıştır. (Wang ve diğ, 2013; Alsmail ve diğ, 2014). HNUST-3 ve NOTT-125'nin birim hücre parametreleri incelendiğinde aynı kafese sahip olduğu görülmüştür. HNUST-3 ve NOTT-125 aynı kristal yapıya sahip olmasından dolayı çok benzer gaz adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bu sebeple literatür bölümünde yalnızca HNUST-3'ün kristal yapısı ve gaz adsorpsiyon özellikleri ile bilgiler sunuldu. Diğer çalışmadan farklı olan NOTT-125

sunan ilgili makalede kafes yüzeyindeki okzalamit grubu ile CO₂'in etkileşim mekanizmasını içeren bilgisayarlı hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

HNUST-3 olarak ifade edilen kafes yapısı {[Cu₂(OATA)(H₂O)₄]}_n formülüne sahiptir. DMF/etanol/H₂O çözücü karışımı içerisinde çözünmesine yetecek kadar HNO₃ ilave edilmiş ve meydana gelen çözelti 75 °C'de 2 gün bekletilmek suretiyle hazırlanmıştır. HNUST-3 asetonda bekletilerek aktive edilmiştir yavaşça ısıtılarak gözenekteki asetonların uzaklaşması sağlanmıştır. Aktivasyon sırasında meydana gelen renk değişiminin ikincil yapı biriminde yer alan Cu(II) iyonuna koordine olan çözücülerin de uzaklaştığı şeklinde yorumlanmıştır. Cu(II) iyonu koordinasyon eksikliği sağlanarak gaz molekülleriyle etkileşimin artırıldığı bilinmektedir. Ancak birçok MOF'un koordine çözücü molekülleri uzaklaştırıldığında kafes yapısını muhafaza edemediği bilinmektedir.

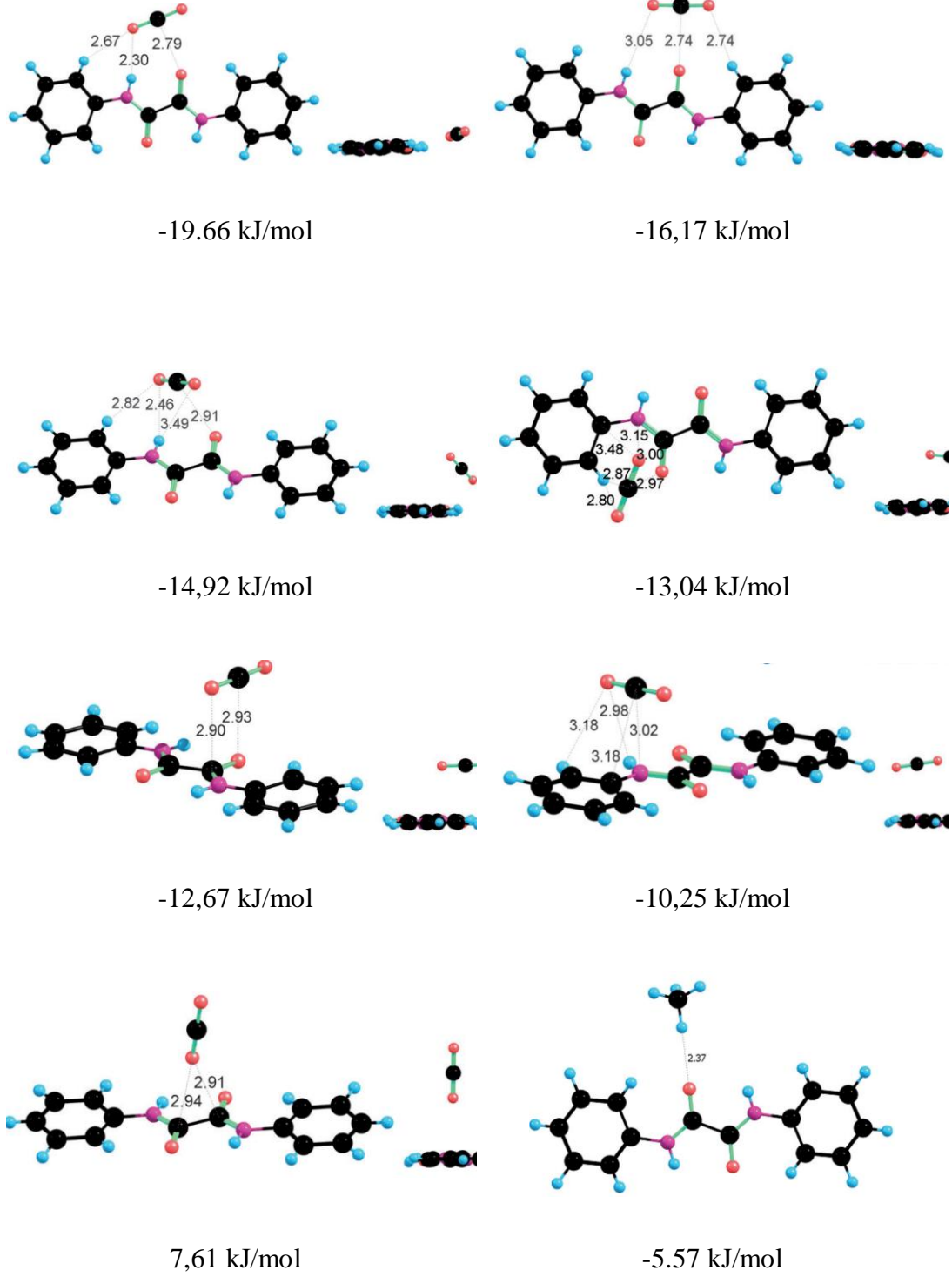
HNUST-3'un 3D kafes yapısı [Cu₂(COO)₄] vapur çarkı ikincil yapı birimlerinin anyonik ligant olan okzalamittetrakarboksilat ligantıyla köprülenmesiyle meydana gelmiştir. Her bir Cu(II) iyonuna koordine bir adet su molekülü bulunmaktadır. Her bir ligant dört farklı [Cu₂(COO)₄]'ye koordine olarak dört bağlı düğümleri meydana getirdiği görülmüştür. MOF yapısındaki okzalamit ligantı metal içermez ve gözenek yüzeyinde yer almıştır. HNUST-3 kafesi iç içe geçmemiş 4,4-bağlı kafes yapısında NbO topolojisinde sınıflandırılmaktadır. HNUST-3 yapısında iki farklı tipte gözenek olduğu görülmüştür. Söz konusu gözeneklerden daha küçük olanı elipsoidal geometriye sahipken daha büyük olanı küresel geometridir. Bu farklı tipteki gözenekler birbirlerine üç ikincil yapı biriminden oluşan pencere aracılığıyla bağlanmaktadır. N₂ adsorpsiyon izotermi alınarak aktifleştirilen HNUST-3'ün yüzey alanı BET yöntemine göre 2412 m²/g olarak belirlenmiştir. HNUST-3'm 77 K ve 1 bar'da gerçekleştirilen H₂ adsorpsiyonu analizi ile kütlece %2,2'ye kadar hidrojeni adsorpladığı ölçülmüştür. HNUST-3'ün yüksek basınçlı gravimetrik H₂ adsorpsiyon kapasitesi 0-20 bar aralığında 77 K'de ölçülmüştür. HNUST-3'ün hidrojen depolama kapasitesi 20 bar'da kütlece %5,4 (37,0 g·L⁻¹) olarak belirlenmiştir. Okzalamit grubu'nun en önemli özelliği CO₂ ile kuvvetli etkileşim kurması sayesinde kafesin adsorpsiyon kapasitesini artırması beklenmektedir. HNUST-3, 1 bar basınç'ta 273 K'de kütlece %33,15, 298 K'de ise %16,6 CO₂ adsorpladığı belirlenmiştir. Ayrıca 1 bar basınçta CO₂ izotermi doyumluğa ulaşmadığı görülmüş ve bu sebeple

malzemenin yüksek basınçlı CO₂ adsorpsiyonları da araştırılmıştır. HNUST-3 273 K ve 298 K'de sırasıyla kütlece %98,9 ve %89,0 CO₂ adsorpladığı ölçülmüştür. 298 K ve 20 bar basınçta HNUST-3 ile dolu bir kap boş olana göre 16 kat daha fazla CO₂ ile doldurulabileceği hesaplanmıştır. HNUST-3'ün CH₄ gaz depolama yeteneği 273 ve 298 K'de 20 bar'a kadar ölçülmüş ve kütlece %18,75 ve %14,14 olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: HNUST-3'in (a) iki farklı gözenek yapısının gösterimi (b) yüksek basınçta CO₂, N₂ (c) ve H₂ adsorpsiyon izotermi.

Martin Schröder ve grubu tarafından sentezlenen okzalamit ile fonksiyonelleştirilmiş NOTT-125 kafesi HNUST-3 ile aynı kafestir bu sebeple benzer gaz adsorpsiyonu davranışları sergilediği görülmüştür. Ancak diğer çalışmadan farklı olarak Schröder'ın çalışmasında CO₂-okzalamit içeren kafes etkileşimleri ve CH₄-kafes etkileşimleri hesaplanmıştır. Söz konusu hesaplamalar ile belirlenen yedi farklı CO₂-okzalamit geometrisi ve üstten görünüşü belirlenmiş ve çizelgede sunulmuştur. Hesaplamanın sonucunda en düşük enerjili halin CO₂ molekülü ile aromatik C-H, okzalamit grubu N-H grubu ile okzalamit grubu O'i arasında meydana gelen geometri olduğu ve bu geometride CO₂ ile okzalamit grubu arasında güçlü hidrojen bağları içerdiği ve söz konusu etkileşimlerin -19,66 kJ/mol'lük bir bağlanma enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir, ayrıca CH₄ ve okzalamit arasındaki geometri de hesaplanarak çizelgede sunulmuştur (Şekil 2.3).



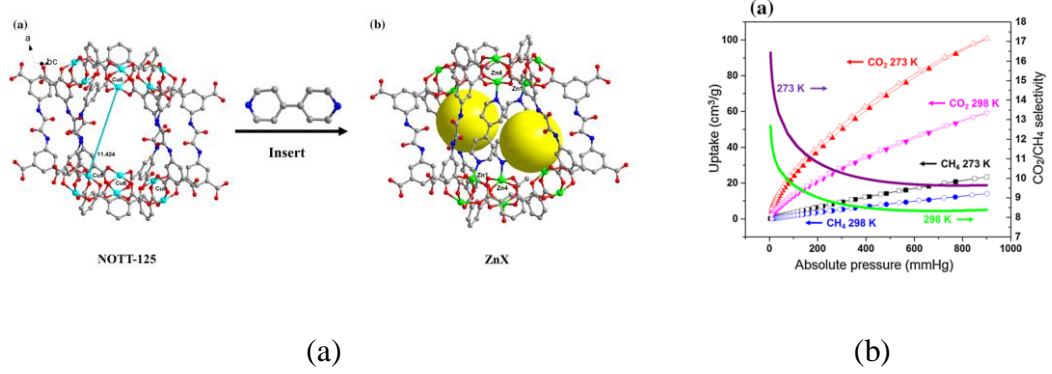
Şekil 2.3: Kafes içerisindeki okzalmit grubu ile adsorplanan CO₂ ve CH₄ arasında meydana gelen etkileşimlerin geometrisi ve bağlanma enerjileri

Çizelge 2.1: Literatürde okzalamit türevi ligantlar ile sentezlenen MOF'lar ve bazı özellikleri

Kapalı Formül ve Birim Hücre Bilgileri	Sentez Yöntemi	Kristal Özellikleri	Uygulama	Kaynak
$\{[\text{Cu}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (HNUST-3) (a = 28,180(2) Å, b = 18,4040(14) Å, c = 32,044(2) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112,1740(10)^\circ$)	DMF/etanol/H ₂ O (2/1,6/1,6) (HNO ₃) 75 °C 2 gün	3D gözenekli kafes	Gaz adsorpsiyonu ve ayırma	Wang ve diğ., 2013
$\{[\text{Cu}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMA}\}_n$ (NOTT-125) (a = 27,9161(6), b = 18,6627(4), c = 32,3643(8) , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 122,655(3)^\circ$)	DMA/H ₂ O (9:2) (HBF ₄) 70 °C 2 gün	3D gözenekli kafes	Gaz adsorpsiyonu ve ayırma	Alsmail ve diğ., 2014
$\{[\text{Zn}_2(\text{OATA})(4,4'\text{-bipy})_2]\}_n$ (Birim hücre bilgisine ulaşamadı)	DMF (HNO ₃) 85 °C 2 gün	3D gözenekli kafes	Gaz adsorpsiyonu ve ayırma	Fu ve diğ., 2016
$\{[\text{Sr}(\text{OATA})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a = 13,4335(15), b = 13,4335(15), c = 23,428(2), $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)	DMA/H ₂ O (3:1), 105 °C 3 gün	3D balpeteği kafes yapısı	Gaz adsorpsiyonu, ayırma ve kataliz (CO ₂ fiksasyonu)	Li ve diğ., 2017
$\{[\text{Ba}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMA}\}_n$ (a = 13,841 (4), b = 13,841 (4), c = 47,743(14), $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$)	DMA/H ₂ O (3:1), 95 °C 3 gün	3D balpeteği kafes yapısı	Gaz adsorpsiyonu, ayırma ve kataliz (CO ₂ fiksasyonu)	Li ve diğ., 2018
$\{[\text{Zn}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (a = 9.75564(3), b = 13.7909(6), c = 16.1646(4) , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103.347(3)^\circ$)	DMF/H ₂ O (1:1) (HCl) 80 °C 3 gün	2D tabaka yapısı	TNT ve Fe(III) sensörü	Dong ve diğ., 2018

Denglin Fu ve grubu tarafından gerçekleştirilen ve 2016 yılında raporlanan araştırma kapsamında NOTT-125 ile benzer kafesi okzalamittetrakarboxilat ve nötral ligant olarak 4,4'-bipy kullanarak sentezleme üzerinde araştırma yürütülmüştür (Fu ve diğ., 2016) (Şekil 2.4). Cu(II) içeren NOTT-125 benzeri kafes yapısı 4,4'-bipy ile sentezlenememiş ancak Zn(II) iyonu ile sentezlenmiştir. ZnX olarak ifade edilen kafes yapısı başlangıç maddelerinin çözeltisinin 85 °C ve 2 gün yumuşak bir solvotermal süreçle hazırlanmıştır. ZnX kafesinde iki tip Zn₂(OOCR)₄ vapur çarkı birimi bulunmaktadır bunların birine su molekülü koordine iken diğer Zn₂(OOCR)₄ birimleri birbirine 4,4'-bipy bağlanarak gözenegi ikiye bölmektedir. ZnX'in gözeneklerinde yer alan çözücü molekülleri giderildikten sonra 77 K ve 1 bar'a kadar N₂ izotermi ölçülmüş ve 755,69 m²/g'lik BET yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. ZnX'in CO₂ adsorplama kapasitesi 1 bar basınçta 273 K'de kütlece %19,77 298 K ise %11,63 olarak belirlenmiştir. Ayrıca ZnX'in CH₄ gaz adsorpsiyon kapasitesi de araştırılmış ve

1 bar basınçta, 273 K’de 23,45 cm³/g ve 298 K’de ise 14,06 cm³/g olarak ölçülmüştür. Gözenek boyutlarının aromatik bileşik kullanılarak küçültülmesi bir başka deyişle odaların içine yeni bölmeler ilave edilmesi NOTT-125 ile karşılaştırıldığında düşük basınçtaki CO₂ adsorpsiyonunu azaltmış ancak CH₄ adsorpsiyon performansını arttırdığı söylenebilir.

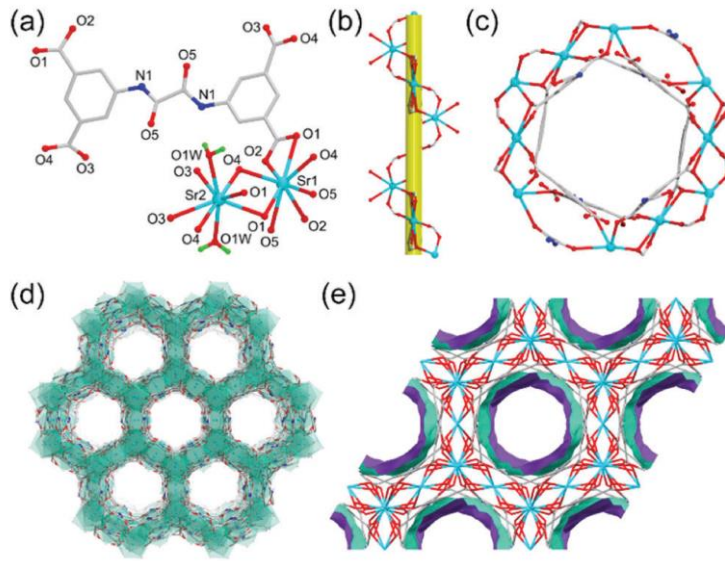


Şekil 2.4: (a) ZnX yapısının oluşumu ve (b) 1 bar’a kadar 273 ve 298 K’deki CO₂, CH₄ adsorpsiyon izotermi.

Xiu-Yuan Li ve grubu tarafından anyonik ligant olarak okzalamit tetrakarboxilat ligantı kullanarak Sr-MOF olarak ifade edilen yeni bir MOF sentezlenmiştir (Li ve diğ., 2017)(Şekil 2.5.). Sr-MOF, {[Sr(BDPO)_{0,5}(H₂O)]·2H₂O}_n formülüne sahip olup polar ve tüp biçiminde uzayan bir boyutlu kanallara sahiptir. Sr-MOF, SrCl₂·6H₂O ve okzalamittetrakarboxilik asit’in DMA/H₂O karışımı içerisinde 105 °C’de solvotermal olarak sentezlenmiştir. Hekzagonal kiral P6222 uzay grubuna sahip olan Sr-MOF yapısının asimetric biriminde iki adet Sr(II), yarım okzalamittetrakarboxilat ligantı ve bir adet akua ligantı bulunduğu görülmüştür. Her iki Sr(II) iyonları da anyonik ligantın ve akua ligantının sekiz adet oksijen atomuna koordine olduğu tespit edilmiştir. Sr-MOF’da anyonik ligantlar on adet Sr(II) iyonunu iki adet okzalamit grubunun oksijeni ve dört karboxilat atomu ile birbirine bağlamış ve sol eksenli dönmeye uygun bir yapı birimi meydana getirmiştir. Söz konusu ikincil yapı birimleri birleşerek balpeteği topolojisinde bir boyutlu kanallar içeren üç boyutlu açık kafes yapısını meydana gelmiştir.

Sentezlenen Sr-MOF kafesi CH₂Cl₂ bekletilerek aktive edilmiştir. N₂ gazı ile 77 K ve 1 bara kadar gerçekleştirilen yüzey alanı ölçümü neticesinde BET yöntemiyle

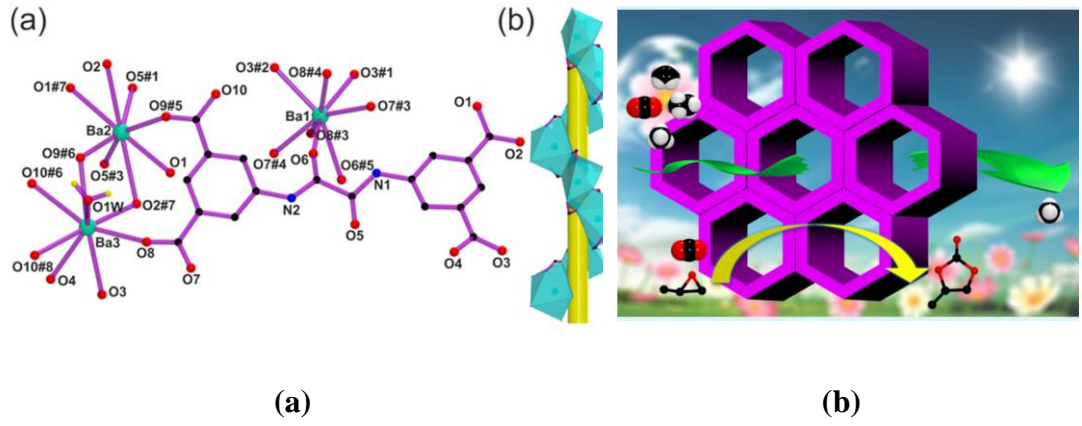
hesaplanan 621 m²/g kadar yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Gözenek pencerelerinin 6.4–8.0 Å aralığında değiştiği ölçülmüştür. Sr-MOF kafesi'nin CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 1 bar basınca kadar 273 ve 298 K'de 98,1 cm³/g (%19,26) ve 68,3 cm³/g (%13,41) olarak belirlenmiştir. Buna karşın Sr-MOF yapısı 298 K and 1 atm'de oldukça düşük CH₄ (14.6 cm³/g) and CO (7.3 cm³/g) adsorpsiyon kapasitesi sergilediği ölçülmüştür. Polar olan gözenek yüzeylerinin apolar CH₄ ve CO gibi sorbentler ile çok zayıf etkileşimlerin meydana geldiği çıkarımı yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen Sr-MOF ile CO₂ gazının oda koşullarında epoksit bileşikleri varlığında halkalı karbonatlara dönüşümü tepkimesini katalizleme performansları araştırılmıştır.



Şekil 2.5: Sr-MOF kafes yapısının gösterimi.

Xiu-Yuan Li ve grubu Sr-MOF'a benzer biçimde Sr²⁺ yerine Ba²⁺ kullanarak benzer özellikte bir gözenekli kafes yapısı sentezlemişlerdir (Şekil 2.6.) (Li ve diğ, 2018). Daha önce rapor edilen Sr-MOF'dan farklı olarak Ba-MOF yapısında okzalamittetrakarboksilat ligantı 11 adet Ba²⁺ iyonunu okzalamit grubu iki oksijeni ve dört karboksilat oksijeni ile köprülemiştir. Gözenekli kafes aktifleştirildikten sonra tüp biçimindeki 1D lu kanallarında Lewis bazik okzalamit grubu, koordinasyon eksikliğine sahip (koordinasyonu tamamlanmamış) Lewis asidik metal iyonları içerdiğinden dolayı doğal gaz karışımından yüksek miktarda C₂H₆, C₂H₄ ve CO₂'i seçerek yakalamaktadır. 273 ve 298 K'de belirlenen CO₂ adsorpsiyonu izotermelerinde 1 bar basınçta sırasıyla kütlece %14,9 ve %10,4 CO₂ adsorpladığı ölçülmüştür. Ba-

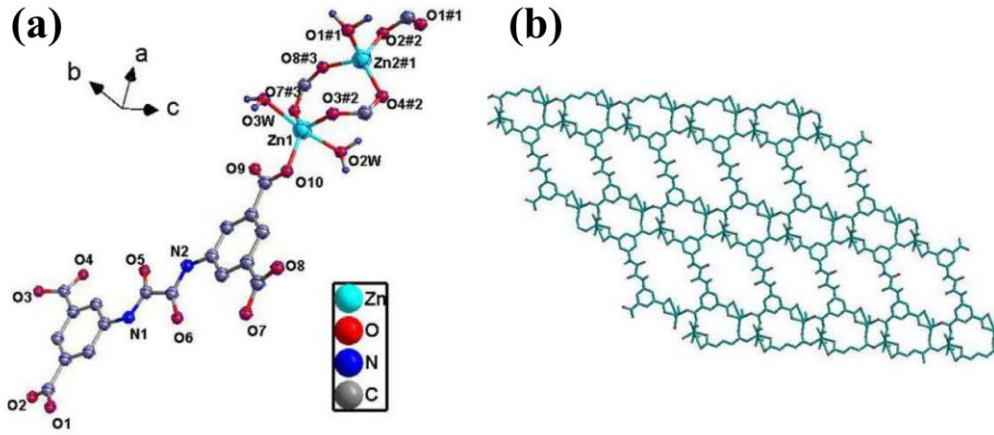
MOF'un diğ er bir özelliğ i ise 1 bar basınçtaki düşük CH₄ adsorpsiyonuna karş ın yüksek C₂H₆ ve C₂H₄ adsorpsiyon yeteneğ idir. Ba-MOF 1 bar'da 273 K'deki C₂H₆ ve C₂H₄ adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 96,60 cm³/cm³ (küt lece %7,30) ve 103,90 cm³/cm³ (küt lece %7,30) olarak ölç ülmü ş tür. 298 K'de ölç ülen C₂H₆ ve C₂H₄ adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 71,50 cm³/cm³ (küt lece %5,40) ve 83,50 cm³/cm³ (küt lece %5,90) olarak ölç ülmü ş tür. Benzer basınç aralığ ındaki düşük CH₄ adsorpsiyonu sonucu Ba-MOF'u hidrokarbon karış ımları için potansiyel membran malzemesi olarak kullanım olanağ ı oluş muşt ur. Ayrıca CO₂'i halkalı karbonatlara dönü ş üm tepkimesini heterojen olarak katalizleme performansı sergilediğ i tespit edilmi ş tir.



Ş ekil 2.6: Okzalamit ile dekore edilmiş (a) Ba-MOF'nun kristal yapısı ve (b) ilgili makalenin grafiksel özeti.

Floresans özellik sergileyen bir kafes yapısı olan $\{[(Zn_2(BDPO) \cdot 3H_2O) \cdot H_2O]_n\}$ (H₄BDPO = Okzalamittetrakarboksilik asit) solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Ş ekil 2.7.) (Dong ve diğ , 2018). X-ış ını tek kristal analizinden edinilen bilgiye göre kompleks P21/n uzay grubunda kristallenmiş ve asimetric birimi bir adet BDPO⁴⁻ ligant ı, iki adet Zn(II), iki akua ligant ı ve bir su molekül ünden oluş maktadır. Kompleksin yapısında iki farklı Zn(II) iyonu bulunmaktadır. Bunlardan birinin bozulmuş üçgen çift piramit geometrisi, üç tanesi anyonik ligant ından iki tanesi de akua ligant ından gelen beş oksijen atomu tarafından oluşturulmuşt ur. Tetrahedral geometrideki diğ er Zn(II) iyonu ise anyonik liganttan gelen üç oksijen atomu ve bir akua ligant ı tarafından oluşturulmuşt ur. Sözkonusu farklı Zn(II)'ları birleşerek ikincil

yapı birimlerini oluşturduğu belirlenmiştir. İkincil yapı birimleri anyonik ligant tarafından birbirine bağlanarak kompleksin 2D tabakalı yapısını oluşturmuştur. Kompleksin supramolekül yapısı ise sözkonusu tabakaların birbirine $\pi \cdots \pi$ ve hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Kompleksin yapısı kristalografik olarak incelendiğinde gözenek içermediği gözlenmiştir. Kompleksin ve ligantın floresans özellikleri katı halde ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ligant 350 nm’de uyarıldığında maksimumu 420 nm’de gerçekleşen emisyon bandı meydana gelmiştir. Kompleks ise 360 nm’de uyarıldığında maksimumu 450 nm’de gerçekleşen şiddetli bir emisyon spektrumu gözlenmiştir. Emisyon maksimumları dikkate alındığında 30 nm civarında bir kırmızıya kayma gerçekleştiği hesaplanmış ve bu kaymanın ligantın Zn(II) varlığında kompleksleşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Kompleksin güçlü emisyon özelliğinden faydalanmak için onun floresans sensörü potansiyeli araştırılmıştır. Kompleksin patlayıcı madde olarak bilinen sulu çözeltisi içerisindeki 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve Fe(III) iyonlarını onun floresans özelliğindeki değişimlere bağlı olarak yüksek hassasiyette belirleyebildiği gözlenmiştir.



Şekil 2.7: $\{[(Zn_2(BDPO) \cdot 3H_2O) \cdot H_2O]_n\}$ kompleksinin (a) asimetric birimi (b) iki boyutlu yapısı.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Sentezde Kullanılan Gereçler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan kimyasallar ve analizlerde kullanılan cihazlar kısaca özetlenmiştir. Ligantların ve metal organik kafeslerin sentezinde kullanılan organik bileşik, metal tuzları ve çözücüler doğrudan satın alınmış olup ayrıca bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Metal organik kafeslerin sentez deneylerinde 60-120 °C aralığındaki denemeler Schott marka 20 mL kapasiteli, teflon kaplama kapaklı ısıya dayanıklı şişelerde gerçekleştirildi. 120-180 °C aralığında yapılan deneyler ise 45 mL'lik teflon kaba sahip paslanmaz çelik reaktörlerde gerçekleştirildi. Mikrodalga sentezi deneyler CEM marka Mars 6 model mikrodalga sentez sisteminde içi teflon olan reaktörlerde gerçekleştirilmiştir.

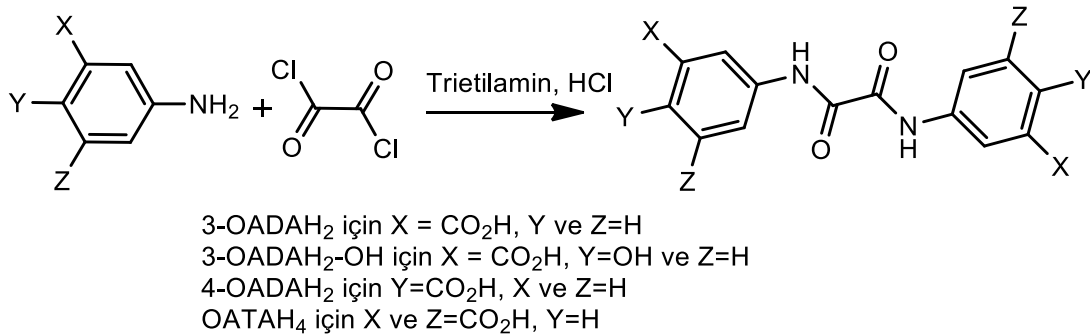
3.2. Yöntem

Sentezlenen ligant ve metal organik kafeslerin elementel analizleri (C, H ve N) Leco Truspec Microelementel marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Ligantlara ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılmasıyla Agilent marka cihaz ile kaydedilmiştir. FT-IR spektroskopisi çalışmaları Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometresinde KBr ile disk hazırlanarak 4000-400 cm⁻¹'de kaydedilmiştir. MOF'ların fotoluminesans spektrumları Perkin-Elmer LS-55 spektrofotometresinde katı halde ve oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Termal Analiz çalışmaları ise Seteram marka termogravimetrik analiz cihazında referans olarak Al₂O₃ ile 10 °C/dakika ısıtma hızında kuru hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. MOF'ların yapıları, X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Analizler Rigaku ve Bruker marka difraktometrelerle gerçekleştirilmiştir.

3.3. Sentez

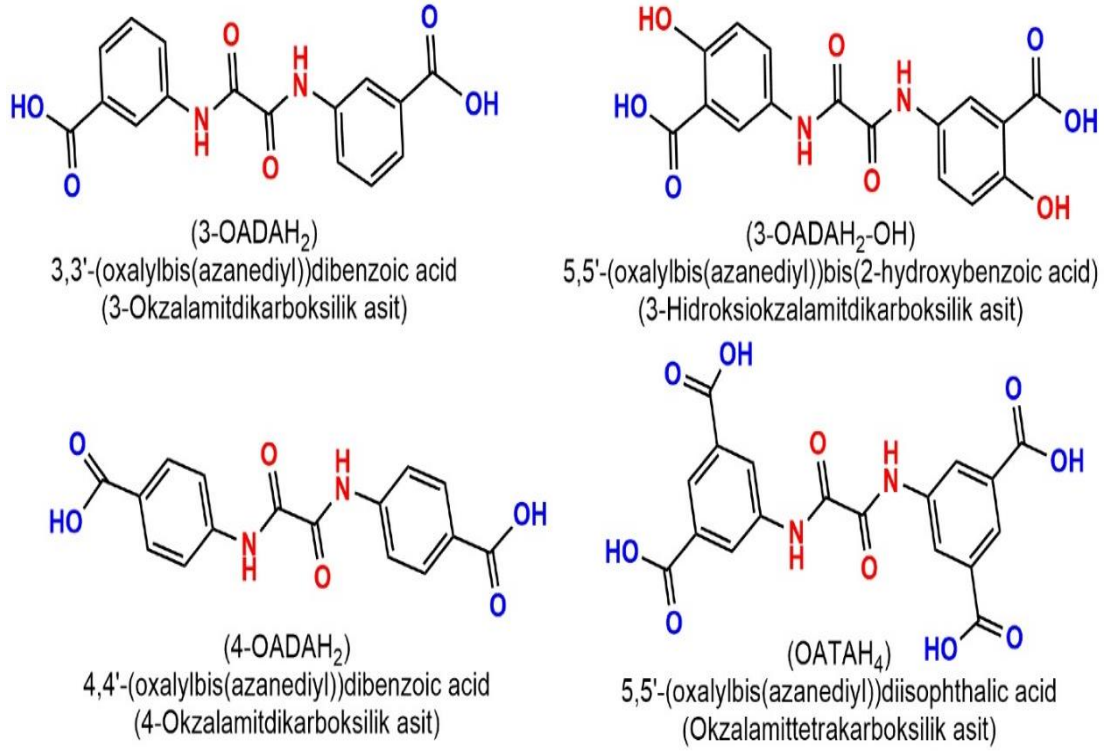
3.3.1. Ligantların Sentezi

Ligantların sentez şeması Şekil 3.1’de verilmiştir. Ligantların sentezi literatürdeki benzer yöntemle göre tek basamakta gerçekleştirilmiştir (Alsmail ve diğ, 2014). 5-aminoizoftalik asit (6,53 g, 34,2 mmol)’in susuz THF (50 mL) çözeltisi hazırlanıp buz banyosu yardımıyla 0°C’ye soğutuldu. Karışan bu çözeltiliye hızlı bir biçimde okzalilklorür (1,0 mL, 11,4 mmol) eklendi. Karışım bu şekilde 0°C’de 1 saat karıştırıldı. Ardından trietilamin (1,0 mL, 7,2 mmol) eklendi. 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında THF uzaklaştırıldı. Çökeleğin üzerine 2M HCl (200 mL) çözeltisi ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Kahverengi çökelek süzüldü ve suyla yıkandı. Ardından reaksiyona girmeyen 5-aminoizoftalik asit’i gidermek için metanolde kaynatıldı ve süzülerek renksiz N,N’-Bis(3,5-dikarboksifenil)okzalamit (OATAH₄) ligantı elde edildi. Başlangıç maddesi olarak sırasıyla 3-aminobenzoik asit, 4-aminosalisilik asit, 4-aminobenzoik asit bileşikleri kullanılarak aynı yöntemle N,N’-Bis(3-karboksifenil)okzalamit (3-OADAH₂), N,N’-Bis(3-karboksi-4-hidroksifenil)okzalamit (3-OADAH₂-OH) ve N,N’-Bis(4-karboksifenil)okzalamit (4-OADAH₂) ligantları sentezlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1: Tez kapsamında sentezlenen ligantlar.

Sentezlenen ligantlar elementel analiz, FT-IR, termal analiz, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleriyle karakterize edildi.



Şekil 3.2: Sentezlenen ligantların açık formülleri.

3.3.2. MOF'ların Sentezi

Solvotermal, mikrodalga ve çözücü yardımıyla metal değişimi yöntemleriyle sentezlenen hazırlanan MOF'ların sentez yöntemine ilişkin detaylar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Zn-3-OADA (1)'in sentezi: 0,03 g (0,09 mmol) 3-OADAH₂ ve 0,055 g (0,18 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde 10 mL DMA'da karıştırılır ardından kapağı kapatılarak 85°C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 7 gün sonra renksiz kristaller süzülerek izole edilir. Kristaller DMA ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Cd-3-OADA (2)'in sentezi: 0,03 g (0,09 mmol) 3-OADAH₂ ve 0,12 g Cd(NO₃)₂·4H₂O 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde 15,50 mL DMA-Su (15:0,5) karışımına eklenildi ve 2 damla der HNO₃ ilave edildi ardından kapağı kapatılarak 100°C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 7 gün sonra renksiz kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMA ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Co-3-OADA (3)'in sentezi: 0,03 g (0,09 mmol) 3-OADAH₂ ve 0,080 g (0,18 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde 10 mL DMA'da karıştırıldı ardından kapağı kapatılarak 75°C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 3 gün sonra yeşil renkli kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMA ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Zn-OATA (4)'in sentezi: 0,03 g (0,07 mmol) OATAH₄, 0,12 g (0,40 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O ve 6 mL DMF 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde karıştırıldı ardından kapağı kapatılarak 85 °C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 1 gün sonra renksiz kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMF ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Cd-OATA (5)'in sentezi: 0,03 g (0,07 mmol) OATAH₄, 0,12 g (0,39 mmol) Cd(NO₃)₂·4H₂O ve 6 mL DMF-Su(5:1) 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde da karıştırıldı ardından kapağı kapatılarak 85 °C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 2 gün sonra renksiz kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMF ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Co-OATA (mor) (6)'in sentezi: 0,03 g (0,07 mmol) OATAH₄, 0,055 g (0,19 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O ve 6 mL DMF-Su(5:1) 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde karıştırıldı ardından 2 damla derişik HCl eklendi ve kapağı kapatılarak 65 °C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 3 gün sonra mor renkli kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMF ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Co-OATA (kırmızı) (7)'in sentezi: 0,03 g (0,07 mmol) OATAH₄, 0,055 g (0,19 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O ve 6 mL DMF-Su(5:1) 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde karıştırıldı ardından 2 damla derişik HNO₃ eklenir ve kapağı kapatılarak 65 °C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 3 gün sonra kırmızı renkli kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMF ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Cd-3OADA-OH (8)'in sentezi: 0,03 g (0,09 mmol) 3-OADAH₂-OH ve 0,065 g (0,18 mmol) CdCl₂·xH₂O 20 mL hacminde Schott marka reaksiyon şişesinde 10 mL DMF'da karıştırıldı ardından kapağı kapatılarak 75°C'ye ısıtılmış etüve yerleştirildi. 3 gün sonra renksiz kristaller süzülerek izole edildi. Kristaller DMF ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Cd-3OADA-MW (9)'in sentezi: 0,006 g (0,075 mmol) 3-OADAH₂ ligantı 25 mL DMA'da 50 mL cam balon içerisinde çözülene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Ligant çözüldükten sonra 0,24 g (0,200 mmol) Cd(NO₃)₂·4H₂O ilave edildi ve 4 damla derişik HNO₃ eklendi. Homojen çözelti oluşuncaya kadar yüksek hızla karıştırıldı. Çözelti mikrodalga sentez sistemi için özel olarak imal edilmiş 75 mL'lik teflon kaplara konuldu. Mikrodalga 15 dakikada 90°C'ye ulaşacak şekilde ayarlandı ve 90°C'de 20 dakika beklendi. Mikrodalga oda sıcaklığına soğutulduktan sonra açıldı ve karışım süzgeç kağıdıyla süzüldü. Meydana gelen çökelek toz X-ışını karakterizasyonu için çözeltisi ise kristallendirmek üzere ayrıldı. Çökelekte yer alan tozların amorf olduğu belirlendi. Çözelti 2 gün oda sıcaklığında beklenir ve tek kristaller alındı.

Zn-OATA-MW (10)'in sentezi: Farklı sürelerde farklı malzemeler oluştuğu gözlemlendi. ***1 dk. sentez (Zn-OATA-MW (10a)):*** 0,06g (0,07 mmol) H₄OATA 12 mL DMF içinde çözülene kadar karıştırıldı. 0,24g (0,40 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O tuzu eklendi ve çözülene kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti teflon kaba aktarıldı. Mikrodalga sentez sistemi 15 dk.' da 90°C'ye ulaşacak şekilde ayarlandı ve 90°C'ye ulaştıktan sonra 1 dk. ışığa sürdürüldü. Mikrodalga sistemi oda sıcaklığına ulaştıktan sonra açıldı. Teflon kaplar açıldı ve süzüldü. Çökelek DMF ile yıkandı ve alındı. ***30 dk. sentez (Zn-OATA-MW (10b)):*** 0,06g (0,07 mmol) H₄OATA 12 mL DMF içinde çözülene kadar karıştırıldı. 0,24g (0,40 mmol) Zn(NO₃)₂·6H₂O eklendi ve çözülene kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti teflon kaba aktarıldı. Mikrodalga sentez sistemi 15 dk.' da 90°C'ye ulaşacak şekilde ayarlandı ve 90°C'ye ulaştıktan sonra 30 dk. ışığa sürdürüldü. Mikrodalga sistemi oda sıcaklığına ulaştıktan sonra açıldı. Teflon kaplar açıldı ve süzüldü. Çökelek DMF ile yıkandı ve alındı. 60 dk oluşan ürünün 30 dk. da oluşan ürün ile aynı olduğu belirlendi.

Cd-OATA-MW (11)'in sentezi: 0,06g (0,07 mmol) H₄OATA 10 mL DMF 2 mL H₂O içinde çözülene kadar karıştırıldı. 0,24 g (0,39 mmol) CdNO₃ eklendi ve çözülene kadar karıştırıldı. Daha sonra 10 damla derHCl eklendi. Teflon kaba konuldu. Mikrodalga 15 dk.' da 160°C'ye gelecek şekilde ayarlandı ve 160°C'de 5 dk. beklendi. Mikrodalga soğuduktan sonra açıldı. Teflon kaplar alındı ve süzüldü. Çökelek DMF ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. 5 dk ile 60 dk aralığındaki ürünlerin aynı olduğu belirlendi.

Cu-OATA-Zn (12)'in sentezi: Solvotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Zn-OATA kristalleri (20 mg) 1 mL 0,1, 0,25 ve 0,5M CuCl₂ (belli miktardaki CuCl₂.2H₂O tuzunun DMF çözeltisinde çözünmesi ile hazırlandı) çözeltisinde 5 gün bekletildi. Bu zaman zarfında renksiz Zn-OATA kristalleri gün geçtikçe yeşil renkli kristallere dönüştüğü görüldü. Oluşan çökelek DMF ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

4. BULGULAR

4.1. Sentez

Tezin hedefleri doğrultusunda okzalamit grubu içeren aromatik gruba bağlı olarak dikarboksilik ve tetrakarboksilik asit grubu içeren ligantlar planlandığı biçimde tek basamakta sentezlenmiştir ve saflaştırılmıştır. Ligantlar elementel analiz ve çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Ligantların sentezinden sonra metal organik kafeslerin solvotermal sentez sürecine geçilmiştir. Bu kapsamda geniş bir sıcaklık aralığında yani, 60, 80, 100, 120 °C’de kırmızı kapaklı schott marka cam şişeler içerisinde, 140, 160 ve 180 °C’de ise teflon kaplı paslanmaz çelik asit sindirim bombaları içerisinde MOF’lar için metal nitrat, klorür, asetat, sülfat ve perklorat tuzları (perklorat tuzları ile güvenlik gerekçesiyle daima çelik reaktörde çalışılmıştır) varlığında, çeşitli çözücüler (Su, DMF, DMA, NMP, asetonitril ve etanol) ve onların çeşitli oranlardaki karışımlarında, çeşitli pH’larda (kristal oluşumu asidik pH’ta gerçekleştiğinden HNO₃, HCl, HBF₄ ile ayarlanmıştır) cam şişelerde 2-10 gün aralığında asit sindirim bombalarında ise 3 günlük süre zarfında çok sayıda sentez denemesi gerçekleştirilmiştir. Cam şişeler etüv içerisine yerleştirilmiş ve gün içinde kontrol edilerek kristal oluşumu takip edilmiştir. İlgili süre zarfında tek kristal oluşumu gözlenemediği durumda ise reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığında ağzı açık beherde bekletilmek suretiyle kristallendirilmeye çalışılmıştır. Deneyler kapsamında yaklaşık 50 adet tek kristal oluşumu gözlenmiş ise de bunların birçoğunun reaksiyon sırasında kullanılan metal tuzları veya DMF’nin bozunması neticesinde oluşan metal formatlar olduğu tek kristal analizleri neticesinde anlaşılabilmiştir (Wang ve diğ. (2006)). Tez kapsamında hedef ligantlar içeren 8 adet tek kristal sentezlenmiştir. Ancak bu tek kristallerin 3 adeti yurtiçinden veya yurtdışından çeşitli uzman ve difraktometre kullanılmasına rağmen uygun yansıma alınamadığı sebebiyle kristal yapıları aydınlatılamamıştır.

Bu yapılar arasındaki Zn-OADA yapısının toz kristal desenleri Co-OADA ve Cd-OADA’ya oldukça benzer olduğu göz önüne alınarak aynı yapıda kristallendiği

çıkarmı yapılmıştır. Benzer yaklaşımlar ile Co-OATA (kırmızı) yapısı literatürde bulunan bir MOF temel alınarak modellenmiştir. Cd-OADA-OH yapısı ise denemelere rağmen modelleme yöntemleriyle uygun bir yapı belirlenememiştir.

Sentezlenen ligantlar arasında 4-okzalamitdikarboksilik asit ligantının solvotermal sentezde kullanılabilmesi için DMSO haricinde yeteri kadar iyi çözünmediği tespit edilmiştir. DMSO çözücüsü kullanıldığında tek kristal elde edilememiştir. Bu sebeple ilgili ligantı 1:2 oranında NaOH ile muamele ederek sodyum tuzu (Sodyum 4-okzalamitdikarboksilat, Na-4-OADA) hazırlanmıştır. Sentezlerin bir bölümü Na-4-OADA kullanılarak gerçekleştirilmiş ancak metal tuzu varlığında çözünmeyen amorf türler oluştuğu tespit edilmiştir. Söz konusu türleri kristallendirmek amacıyla asitlerle muamele edildiğinde ise yeniden asit formu olarak 4-OADAH₂ oluştuğu görülmüştür. Çözünürlüğü düşük ligantlar için kullanılan yüksek sıcaklıkta (180 °C) hidrotermal sentez denemelerinde bazı tek kristaller elde edilmiştir. Bu tek kristallerin zayıf yansımalar neticesinde çözümü kısmen gerçekleştirilebilmiş ve ligantın parçalandığı tespit edilmiştir. Ne yazık ki tüm çabalara rağmen 4-OADAH₂ ile bir kafes yapısı oluşturulamamıştır.

Tezin diğer bir hedefi ise mikrodalga sentez yöntemidir. Bu kapsamda tüm ligant ve metal tuzları kullanılarak çeşitli sıcaklık (80, 100, 120, 140, 160 °C), süre (1, 10, 30, 60, 120 ve 180), çözücü (Su, DMF, DMA, Etanol) gibi parametrelerin değiştirilmesi neticesinde çok sayıda mikrodalga sentezi deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler neticesinde sentez kapları içerisinde oluşan tozlar filtre kağıdından süzerek veya santrifüj yardımıyla reaksiyon çözeltisinden ayrılmış, sentezde kullanılan saf çözücü ile yıkanmış ve analizler için oda koşullarında kurutulmuştur. Ayrıca homojen sentez çözeltisi beher içerisinde çözücüsünün buharlaşması yardımıyla kristallenmesi için saklanmıştır.

Toz olarak santrifüj yardımıyla ayrılan kompleksler ilk olarak FT-IR yöntemiyle analiz edilmiştir. FT-IR spektrumlarında 1400-1600 cm⁻¹ bölgesinde ligantların yapılarında yer alan karboksilat gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine ait pikler araştırılmıştır. Daha sonra yapılarında karboksilik grupları içerdiği düşünülen toz formdaki komplekslerin X-ışını kırınım desenleri belirlenmiştir. X-ışını yöntemiyle kristal olduğu tespit edilen kompleksler Cd-3-OADA-MW (9), Zn-OATA-MW (10a ve 10b) ve Cd-OATA-MW (11)'tir.

Söz konusu komplekslerin solvotermal yöntemle elde edilen tek kristallerinden elde edilen toz kristal desenleriyle karşılaştırıldığında aynı malzemeler olduğu anlaşılmıştır. Ancak günler mertebesi sürelerde elde edilen malzemeler dakikalar mertebesinde çok daha hızlı bir biçimde sentezlenmiştir.

Ayrıca mikrodalga sentez yöntemi neticesinde çözeltisi bir beherde kristallenmesi için beklenen denemelerin birçoğunda tek kristal oluşumu gözlenmiştir. Ne yazık ki elde edilen tek kristallerin, tek kristal difraksiyonu yöntemiyle belirlenen yapılarında çözücü olarak kullanılan DMF'nin yüksek sıcaklıkta parçalanması neticesinde oluşan format iyonunun komplekslerin olduğu (metal-format kompleksleri) ve bu yapıların literatürde bulunduğu belirlenmiştir (Wang ve diğ. (2006)).

Solvotermal veya mikrodalga yöntemlerle elde edilemeyen yapılar için literatürde uygulanmaya başlamış olan diğer bir sentez yöntemi post-sentetik metal iyonu değişimi olarak ifade edilen sentez yöntemidir (Evans ve diğ, 2014). Bu yöntemde önce bir kafes sentezlenir daha sonra aynı kafes yapı farklı bir metal iyonu içeren veya ligant içeren çözeltilerde bekletilerek ilk kafesdeki metalin veya ligantın değiştirilmesi hedeflenmektedir. Tez kapsamında tek kristal formda Cu(II) kompleksi elde edilememiştir. Ancak söz konusu yöntem uygulanarak kristal formda Cu-OATA elde edilmiştir ancak yeterli yansıma vermediği için yapı tek kristal difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılamamıştır. Söz konusu Zn-OATA-Cu (3-Cu) kompleksi ise Zn-OATA kristallerinin farklı derişimlerdeki ve farklı çözücülerde (Su, DMA, DMF) $CuCl_2$ çözeltisinde farklı sürelerde (1-7 gün) bekletilmesi neticesinde hazırlanmıştır. Çözücü olarak su veya DMA kullanıldığında amorf toz elde edilmiştir. Bu da metal iyonu değişim süreçlerinde çözücünün önemini göstermektedir. $CuCl_2$ 'ün DMF çözeltisi içerisinde bekletilen Zn-OATA kafesindeki Zn(II) iyonlarının yavaş biçimde kafesi terkederek yerlerine Cu(II) iyonları ile dolduğu gözlenmiştir. Renksiz olan Zn-OATA kristalleri gün geçtikçe yeşil renkli kristallere dönüştüğü görülmüştür. Sentezlenen yeni kafes yapısı Zn-OATA-Cu (3-Cu) olarak isimlendirilmiştir. Turkuaz renkli Zn-OATA-Cu (3-Cu) kafesinin toz XRD deseni annesi olan Zn-OATA birebir örtüşmektedir. Aktivasyon bölümünde ifade edildiği gibi annesinden çok daha kararlıdır.

4.2. Ligantların Karakterizasyonu

Ligantların karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, termal analiz ve NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş ve detaylı olarak tartışılmıştır.

4.2.1. Ligantların Elementel Analizi

Sentezlenen ligantlar saflaştırıldıktan sonra elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde hesaplanan değerlerin deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 3).

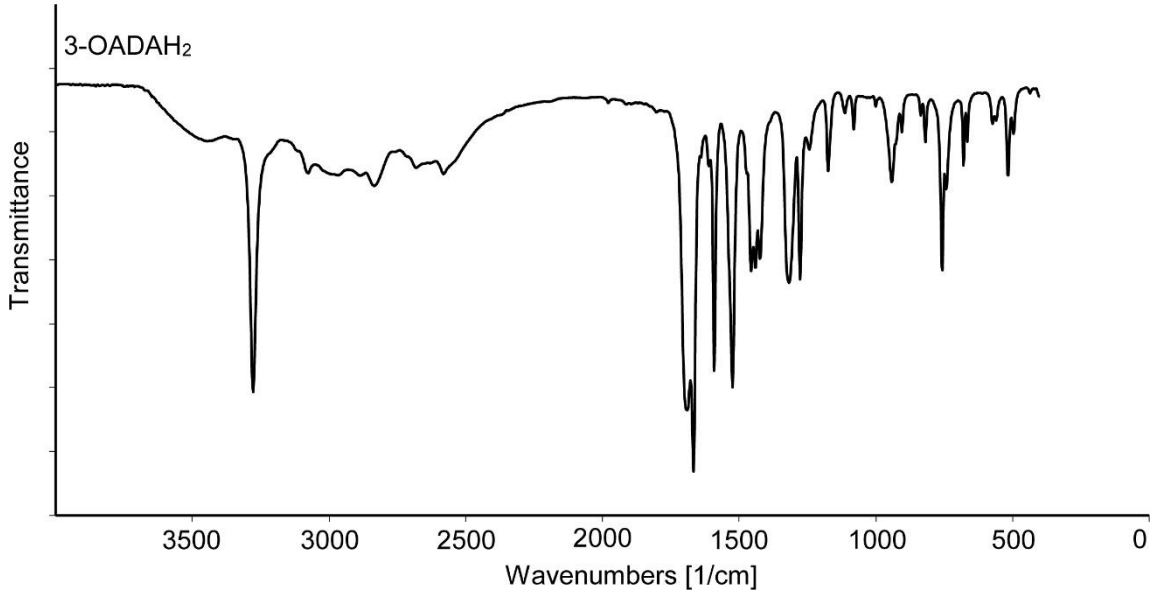
Çizelge 4.1: Ligantların Elementel Analizi sonuçları

		%N	%C	%H
3-OADAH ₂	Teorik	8,53	58,54	3,68
	Deneysel	8,73	58,77	3,94
3-OADAH ₂ -OH	Teorik	7,78	53,34	3,36
	Deneysel	7,77	53,68	3,68
4-OADAH ₂	Teorik	8,53	58,54	3,68
	Deneysel	8,30	56,67	3,89
OATAH ₄ ·H ₂ O	Teorik	6,45	49,78	3,25
	Deneysel	6,42	49,04	3,12

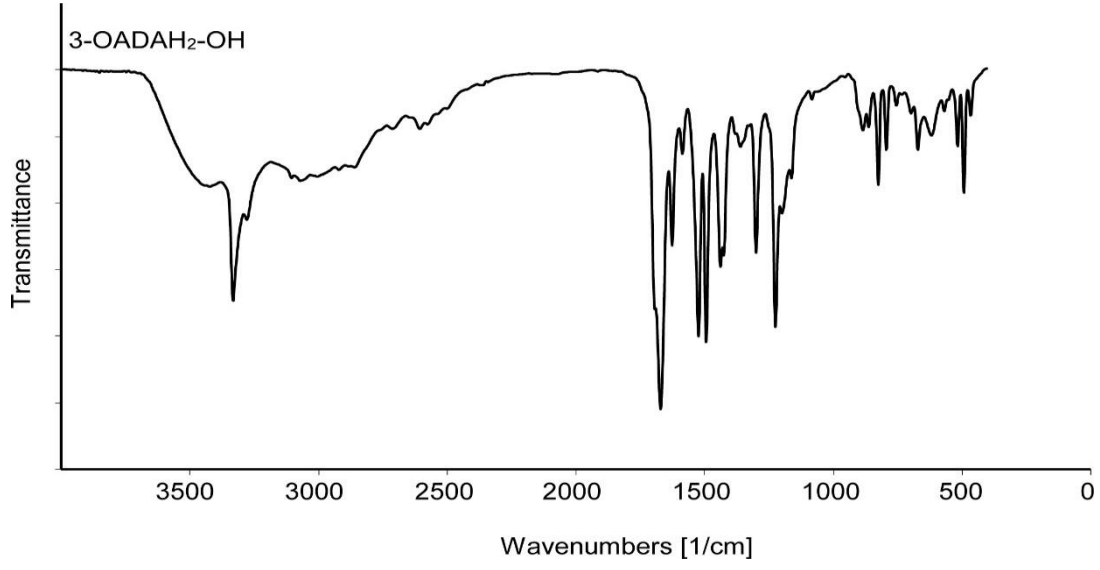
4.2.2. Ligantların FT-IR Spektrumları Analizi

Ligantların yapılarında yer alan fonksiyonel grupların gerilme titreşimleri FT-IR spektrumları analiz edilerek belirlenmiştir (Şekil 4.1-4.4). 3-OADAH₂ ligantı yapısındaki okzalamit grubunda yer alan N-H grubu titreşimleri keskin pik olarak 3278 cm⁻¹'de görülmüştür. 1691, 1668, 1587 ve 1524 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pikler kompleksin yapısında yer alan karbonil grubu titreşimlerinden ileri geldiği

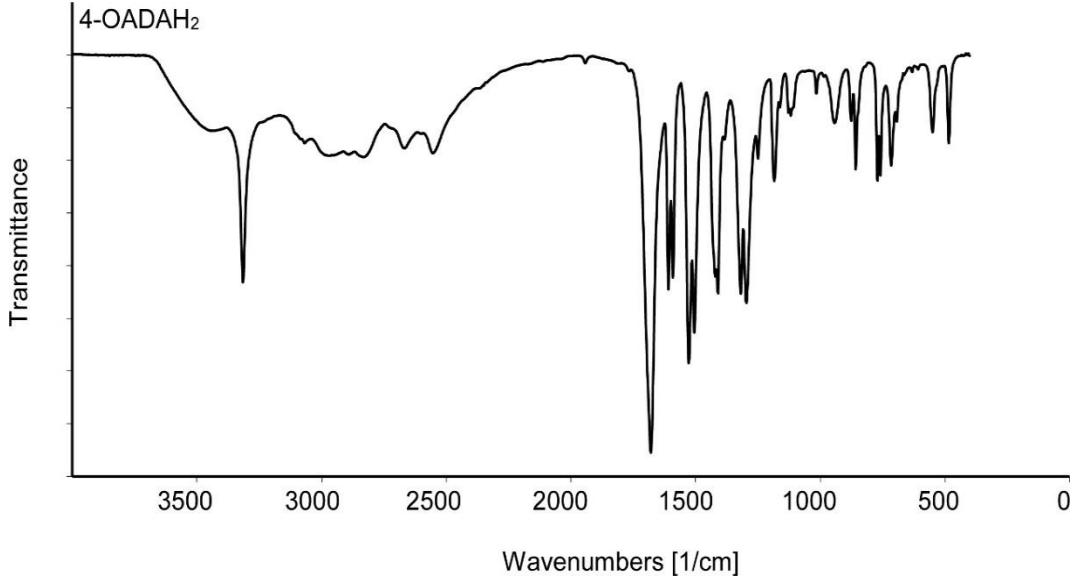
düşünülmektedir. 3-OADAH₂-OH ligantının 3434 cm⁻¹'de gözlenen geniş band ligantın yapısında yer alan O-H gerilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligantın yapısındaki N-H grubu gerilme titreşimi 3336 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1665, 1625, 1527 ve 1489 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pikler ligantların yapısında yer alan karbonil gerilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 4-OADAH₂ ligantının FT-IR spektrumu 3-OADAH₂ ile oldukça benzer olduğu görülmüştür. 4-OADAH₂'nin yapısında yer alan N-H gerilme titreşimleri 3313 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Karbonil gerilme titreşimleri ise 1688, 1607, 1593, 1532 ve 1506 cm⁻¹'de bulunduğu tespit edilmiştir. OATAH₄ ligantının FT-IR spektrumunda 3327 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik N-H gerilme titreşimlerinden, 1714, 1682 ve 1541 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pikler ise karbonil gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



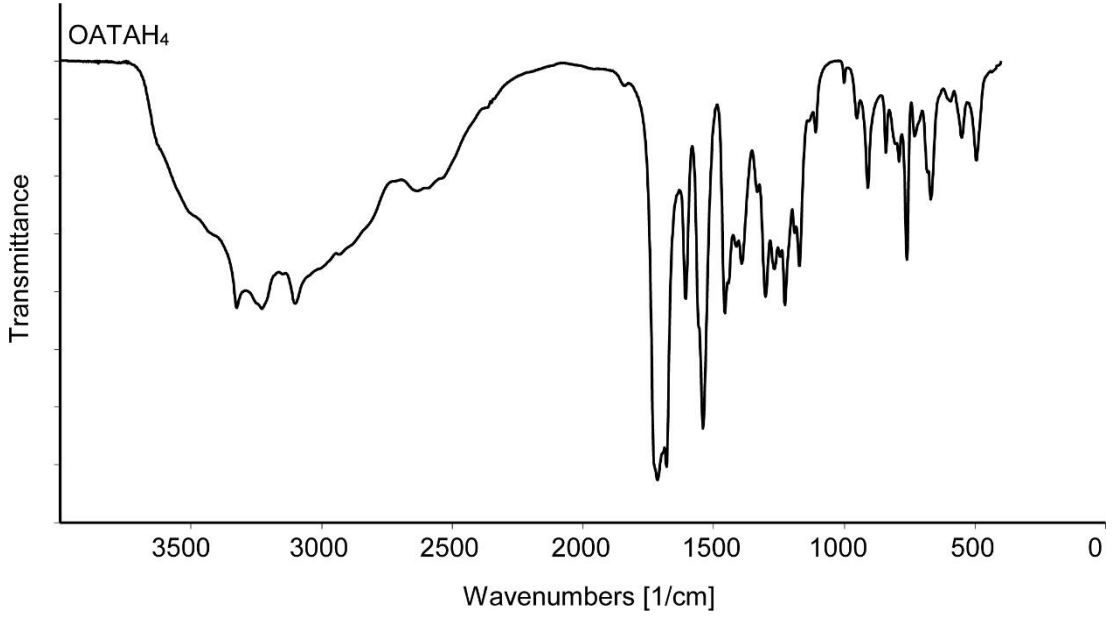
Şekil 4.1: 3-OADAH₂ ligantının FT-IR spektrumu.



Şekil 4.2: 3-OADAH₂-OH ligantının FT-IR spektrumu.



Şekil 4.3: 4-OADAH₂ ligantının FT-IR spektrumu.

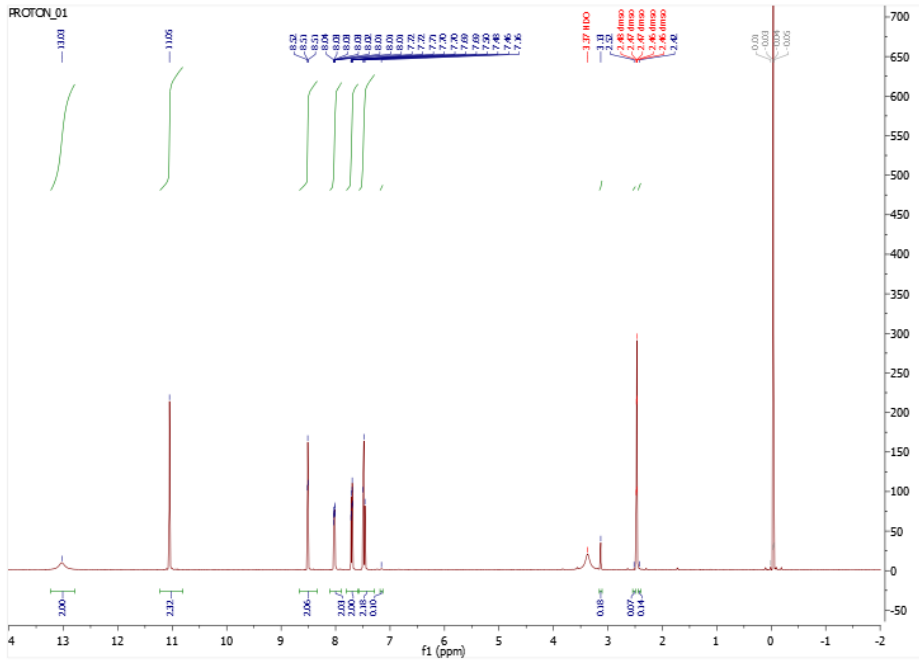


Şekil 4.4: OATAH₄ ligantının FT-IR spektrumu.

4.2.3. Ligantların NMR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

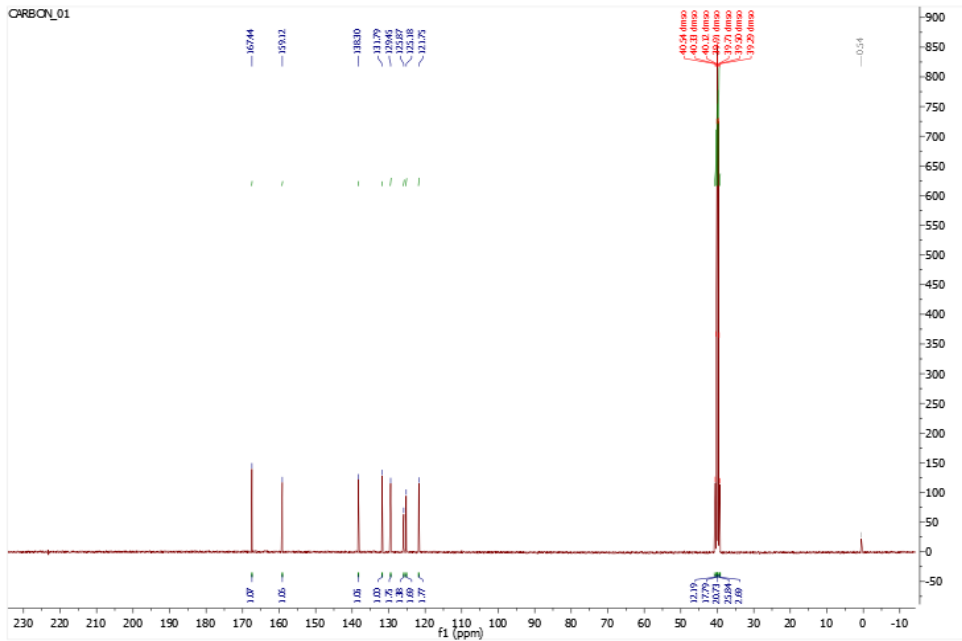
Sentezlenen ve saflaştırılan ligantların yapıları ¹³C ve ¹H NMR spektroskopisi yardımıyla belirlenmiştir ve NMR spektrumları Şekil 4.5-4.12’de verilmiştir.

3-OADAH₂ ligantının ¹H-NMR spektrumunda 13 ppm’de gözlenen 2H’lik singlet pik ligantın yapısında yer alan karboksilik asit protonlarından kaynaklanmaktadır. 11 ppm’de gözlenen 2H’luk pik singlet pik okzalamit grubundaki amit protonundan ileri gelmektedir. 7-9 ppm aralığındaki gözlenen pikler aromatik halka protonlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.5).

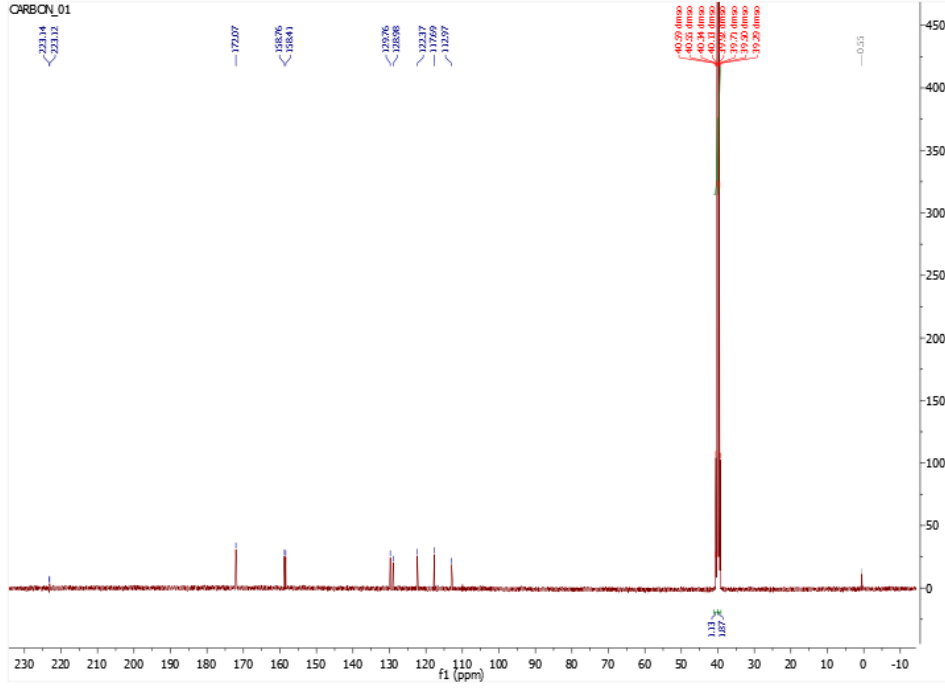


Şekil 4.5: 3-OADAH₂'in ¹H NMR spektrumu.

3-OADAH₂'nin ¹³C spektrumunda 167 ppm'de gözlenen iki karbonluk pik karboksilik asit grubundaki karbon atomundan, 159 ppm'de gözlenen iki karbonluk pik ise okzalamit grubunda yer alan karbonlardan kaynaklanmaktadır. 138-121 ppm aralığında gözlenen altı pik ise ligantın yapısında yer alan aromatik benzen halkasında yer alan karbon atomlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6).

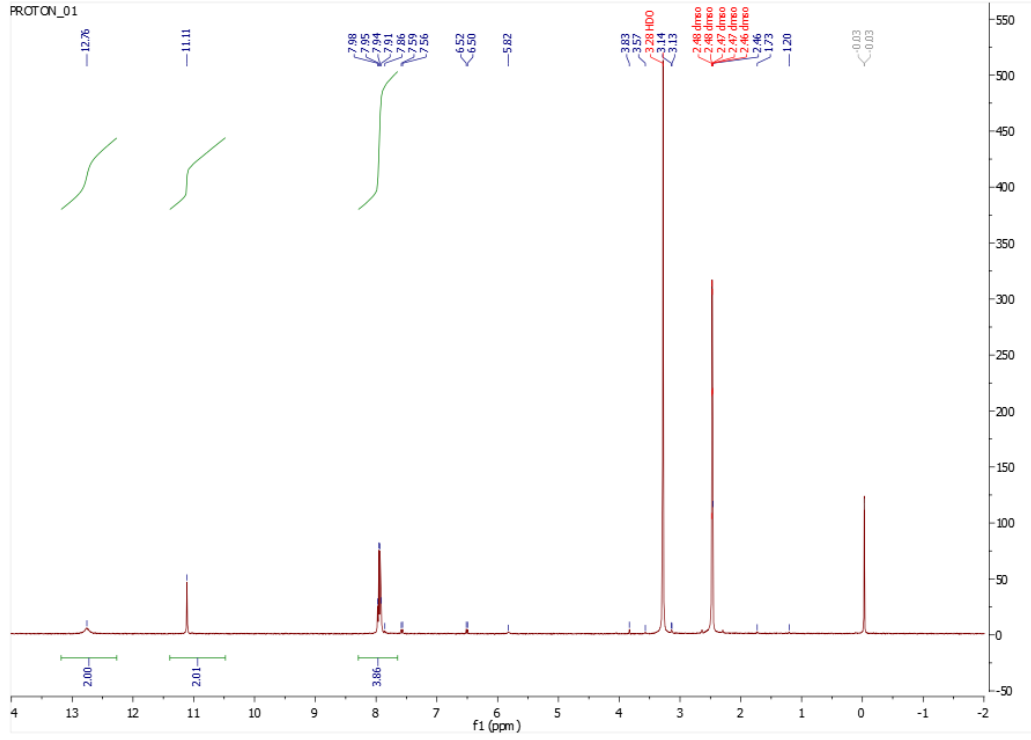


Şekil 4.6: 3-OADAH₂'in ¹³C NMR spektrumu.



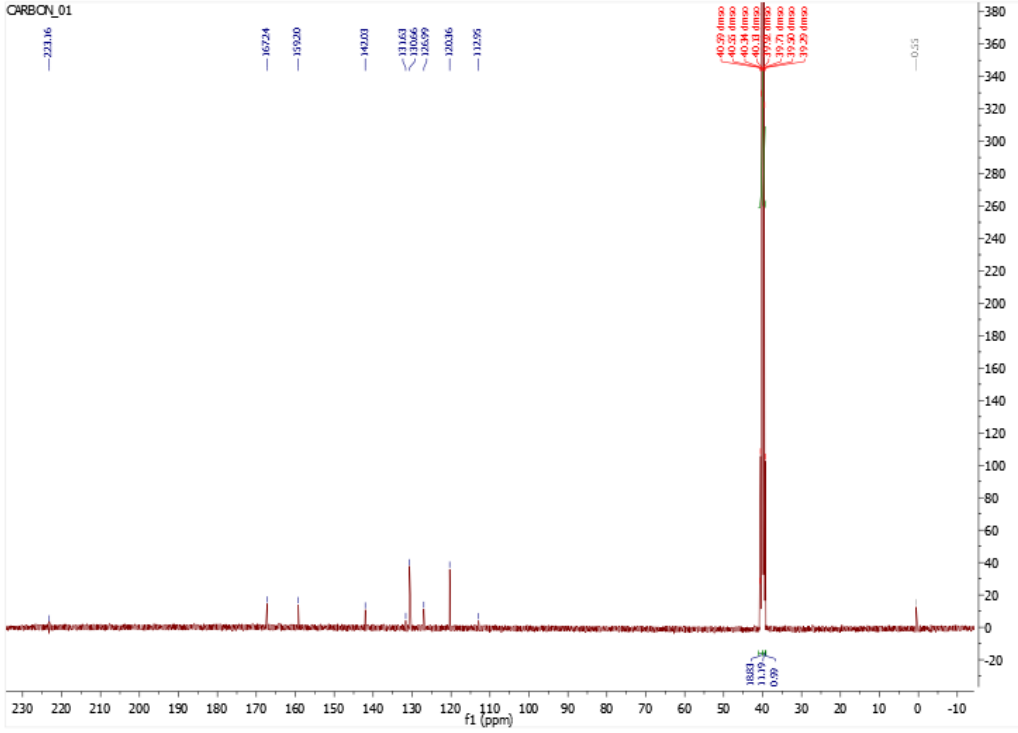
Şekil 4.8: 3-OADAH₂-OH'in ¹³C NMR spektrumu

4-OADAH₂ ligantının ¹H-NMR spektrumunda 12,76 ppm'de gözlenen 2H'luk singlet pik ligantın yapısında yer alan karboksilik asit protonlarından kaynaklanmaktadır. 11,11 ppm'de gözlenen 2H'luk pik singlet pik okzalmit grubundaki amit protonundan ileri gelmektedir. 7-9 ppm aralığındaki gözlenen pikler aromatik halka protonlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.9).



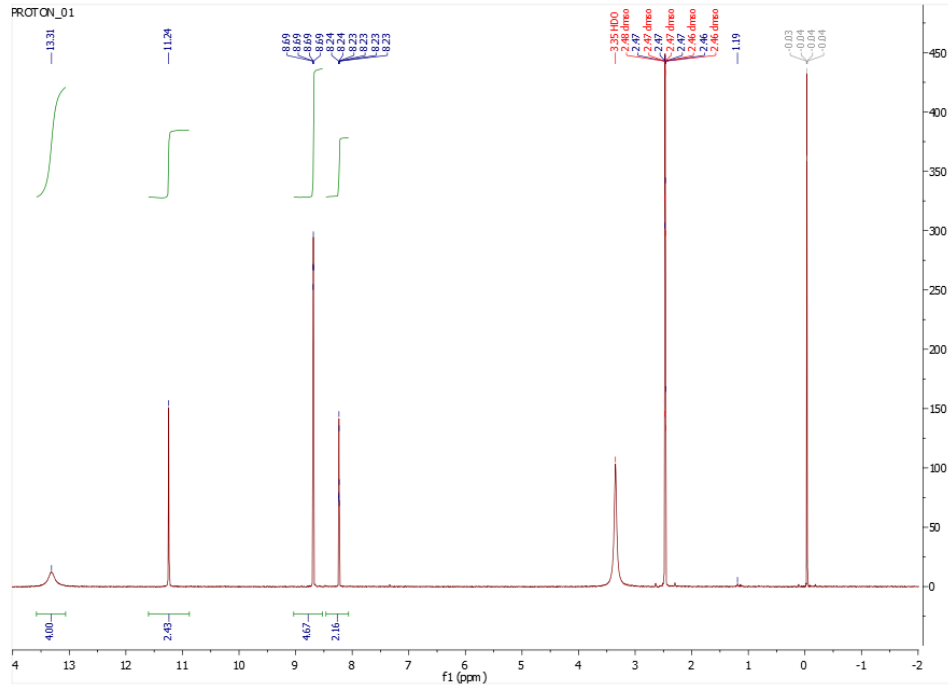
Şekil 4.9: 4-OADAH₂'in ¹H NMR spektrumu .

4-OADAH₂'nin ¹³C spektrumunda 167 ppm'de gözlenen iki karbonluk pik karboksilik asit grubundaki karbon atomundan, 159 ppm'de gözlenen iki karbonluk pik ise okzalamit grubunda yer alan karbonlardan kaynaklanmaktadır. 142-120 ppm aralığında gözlenen altı pik ise ligantın yapısında yer alan aromatik benzen halkasında yer alan karbon atomlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.10).



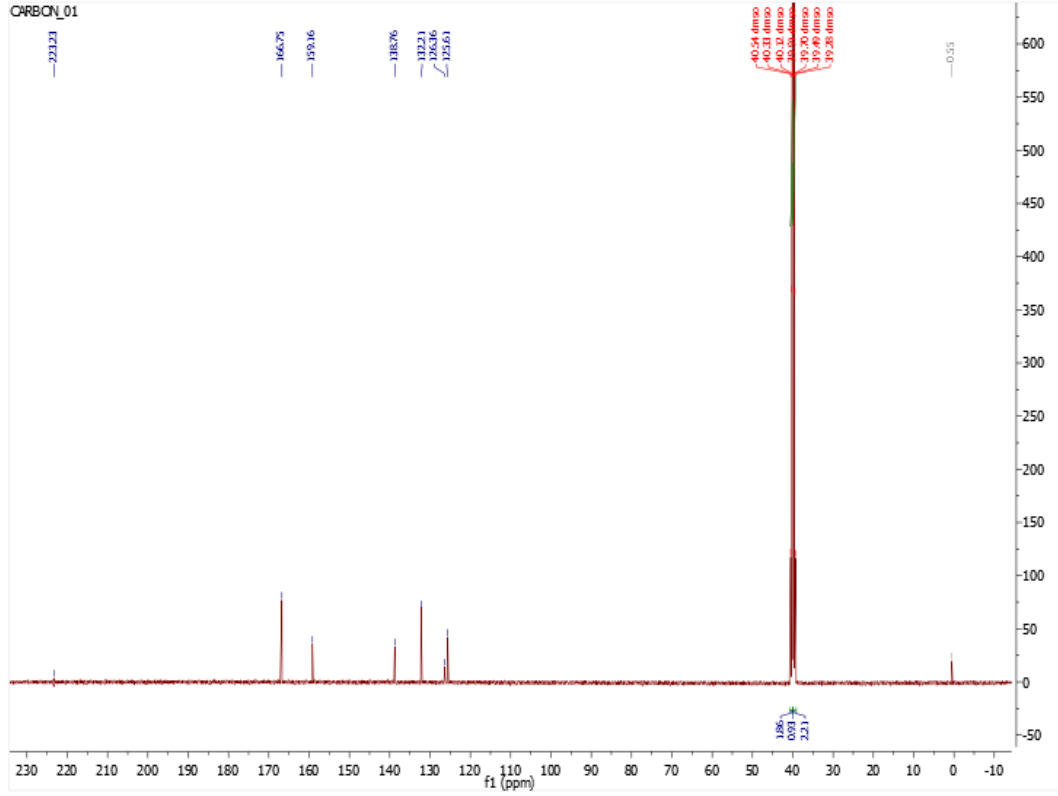
Şekil 4.10: 4-OADAH₂'in ¹³C NMR spektrumu

OATAH₄ ligantının ¹H-NMR spektrumunda 13,31 ppm'de gözlenen 4H'luk singlet pik ligantın yapısında yer alan karboksilik asit protonlarından kaynaklanmaktadır. 11,24 ppm'de gözlenen 2H'luk pik singlet pik okzalamit grubundaki amit protonundan ileri gelmektedir. 8,69 ve 8,23 ppm'de gözlenen pikler aromatik halka protonlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: OATAH₄'nin ¹H NMR spektrumu

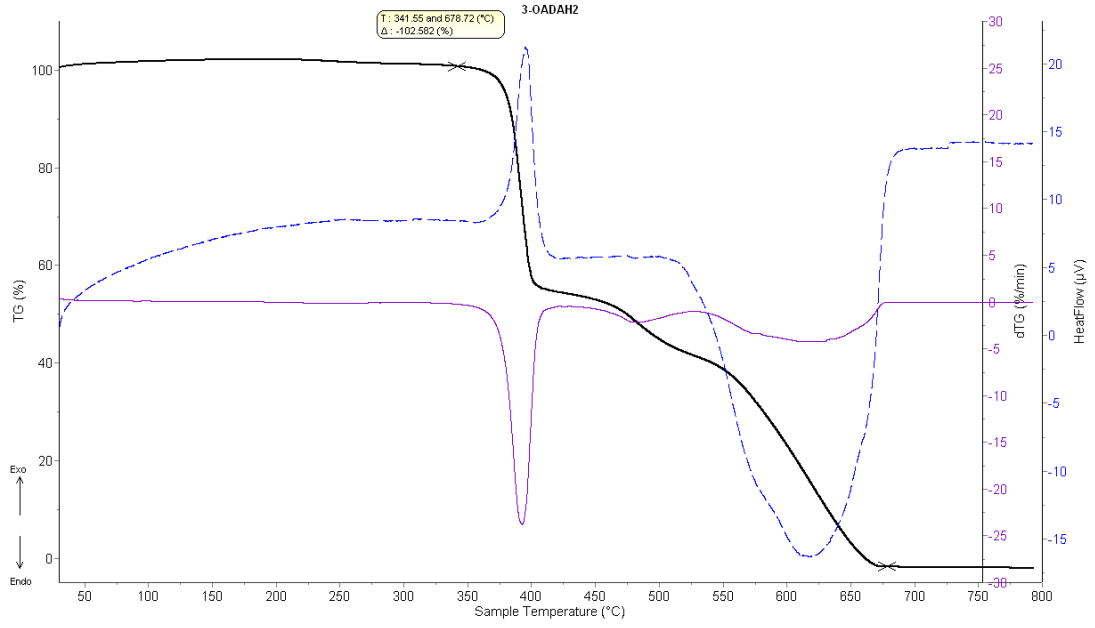
OATAH₄'nin ¹³C spektrumunda 166 ppm'de gözlenen dört karbonluk pik karboksilik asit grubundaki karbon atomundan, 159 ppm'de gözlenen iki karbonluk pik ise okzalamit grubunda yer alan karbonlardan kaynaklanmaktadır. 138-125 ppm aralığında gözlenen pikler ise ligantın yapısında yer alan aromatik benzen halkasında yer alan karbon atomlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.12).



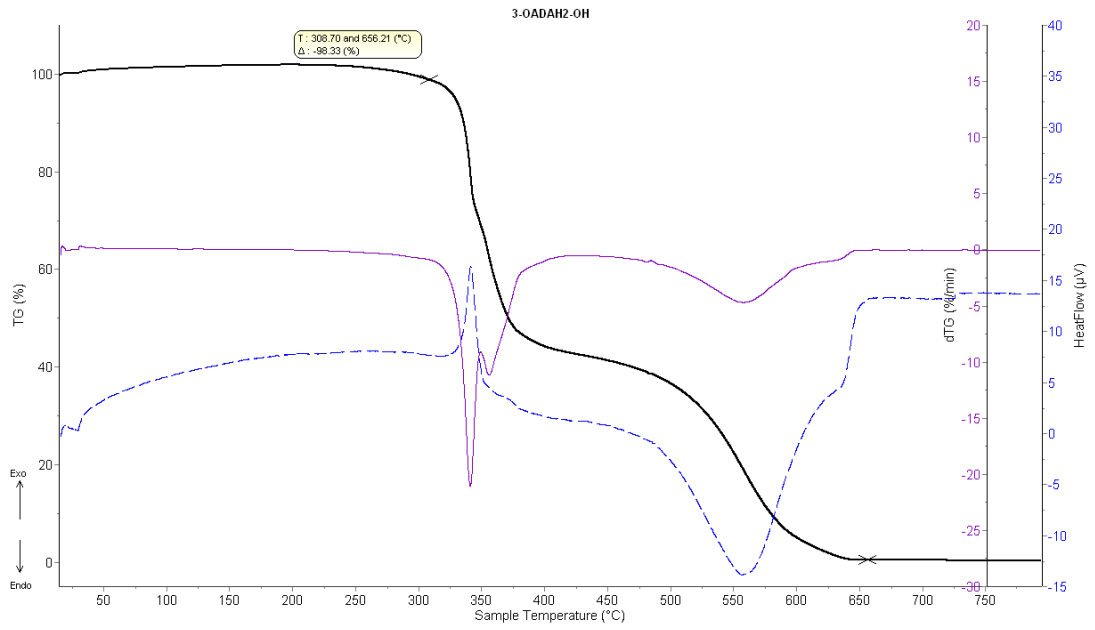
Şekil 4.12: OATAH₄'nın ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.4. Ligantların Termal Analizi

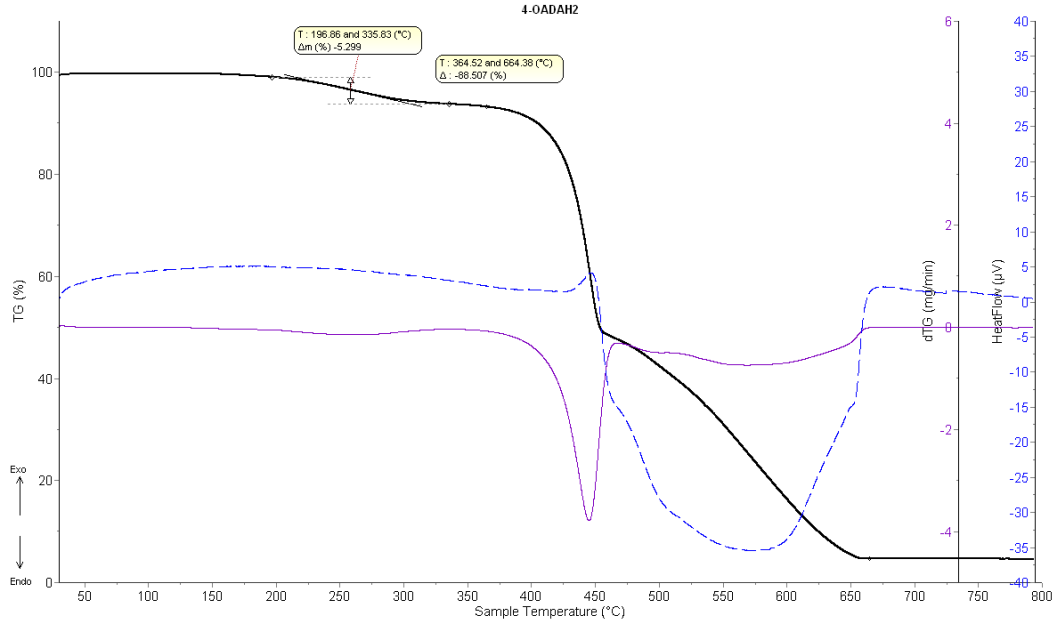
Sentezlenen ligantların termal davranışları termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir (Şekil 4.13-4.16). 3-OADAH₂ ligantı 341,55 °C, 3-OADAH₂-OH ligantı 308,70 °C, 4-OADAH₂ ligantı 196,86 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır. OATAH₄ ligantının termogravimetrik analiz eğrisine göre yapısında bir adet su molekülü bulunmaktadır. Çözücü molekülü uzaklaştıktan sonra OATAH₄ ligantı 338,84 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Termogravimetrik analizden elde edilen bilgiler ligantların NMR, FT-IR ve elementel analiz sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.



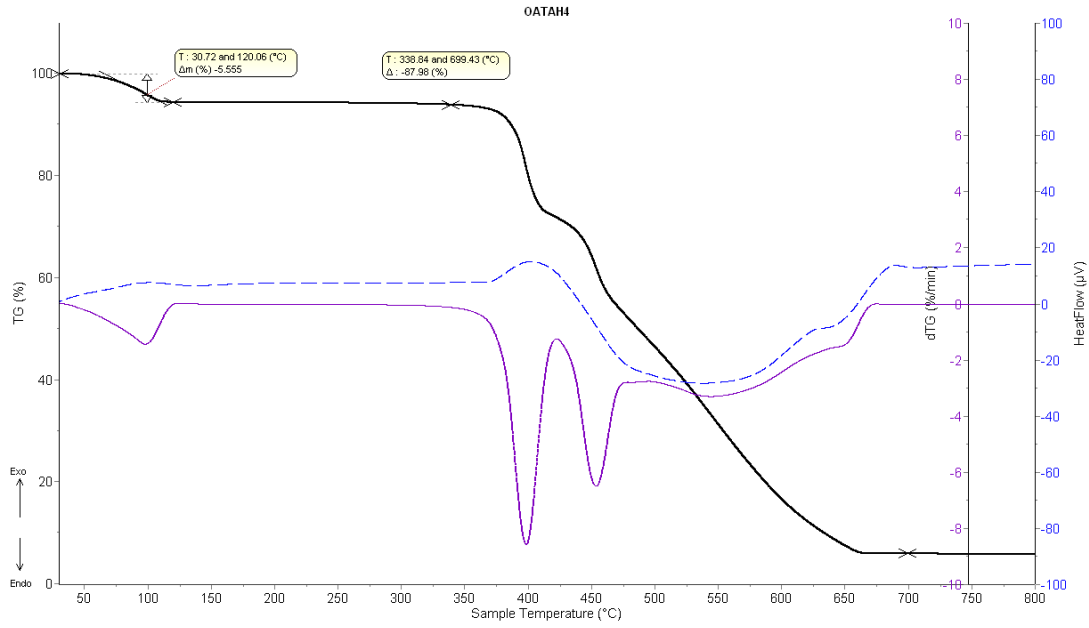
Şekil 4.13: 3-OADAH₂'nin termal analiz eğrileri.



Şekil 4.14: 3-OADAH₂-OH'nin termal analiz eğrileri.



Şekil 4.15: 4-OADAH₂'nin termal analiz eğrileri.



Şekil 4.16: OATAH₄'nin termal analiz eğrileri.

4.3. MOF'ların Karakterizasyonu

Sentezlenen MOF'lar elementel analiz, FT-IR, termal analiz, X-ışını tek kristal ve toz difraksiyonu yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4.3.1. MOF'ların Elementel Analizi

Sentezlenen komplekslerin elementel analizleri Leco Truspec Microelementel marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde hesaplanan değerlerin deneysel değerlere uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2: Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

		%N	%C	%H
Zn-3-OADA (1)	Teorik	8,78	50,17	4,00
	Deneysel	9,63	50,12	4,67
Cd-3-OADA (2)	Teorik	7,99	45,69	3,64
	Deneysel	9,09	47,57	4,58
Co-3-OADA (3)	Teorik	8,27	47,25	4,56
	Deneysel	9,51	46,40	5,08
Zn-OATA (4)	Teorik	9,45	40,51	4,76
	Deneysel	10,63	41,05	5,02
Cd-OATA (5)	Teorik	9,89	42,41	4,70
	Deneysel	8,67	39,11	4,20
Co-OATA Mor (6)	Teorik	10,77	41,55	5,62
	Deneysel	11,53	40,62	5,97
Co-OATA Kırmızı (7)	Teorik	10,13	40,96	5,31
	Deneysel	11,32	39,14	5,87
Cd-3-OADA-OH (8)	Teorik	8,35	39,38	3,30
	Deneysel	8,75	38,52	3,65

Elementel analiz, termogravimetrik analiz, FT-IR spektroskopisi ile yapılan analizler neticesinde sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri Çizelge 4.3’de belirtilmiştir.

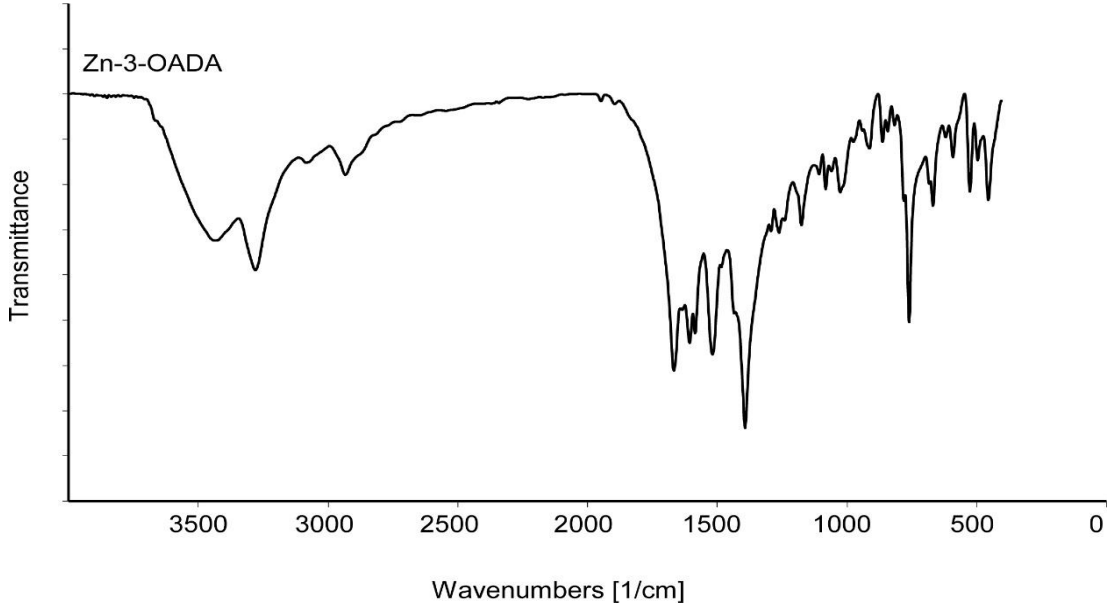
Çizelge 4.3: Komplekslerin hesaplanan kapalı formülleri

MOF	Önerilen Kapalı formül
Zn-3-OADA (1)	$[\text{Zn}(\text{3-OADA})(\text{DMA})]_n$
Cd-3-OADA (2)	$[\text{Cd}(\text{3-OADA})(\text{DMA})]_n$
Co-3-OADA (3)	$\{\text{Co}(\text{3-OADA})(\text{DMA})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
Zn-OATA (4)	$[\text{Zn}_3(\text{OATA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})] \cdot 5/2\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{DMF}\}_n$
Cd-OATA (5)	$\{\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{Cd}(\text{OATA})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}\}_n$
Co-OATA Mor (6)	$\{[\text{Co}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}\}_n$
Co-OATA Kırmızı (7)	$\{[\text{Co}_2(\text{OATA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{DMF}\}_n$
Cd-3-OADA-OH (8)	$\{[\text{Cd}_2(\text{3-OADA-O})] \cdot 3\text{DMF}\}_n$

4.3.2. MOF’ların FT-IR Spektrumlarının Analizi

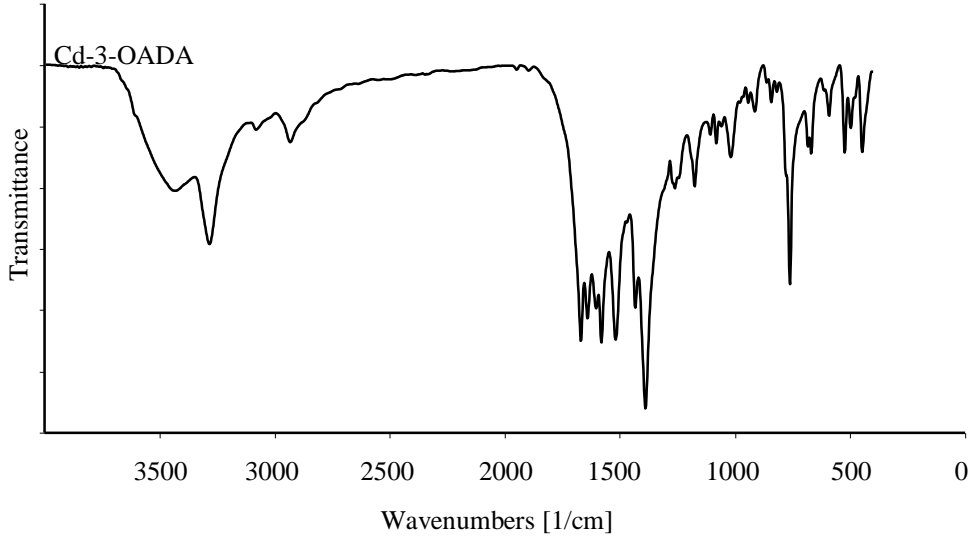
FT-IR spektroskopisi kullanılarak metal organik kafeslerde çözücü moleküllerinin ve karboksilik asit içeren ligantların varlığı belirlenebilmektedir MOF’ların FT-IR spektrumları KBr ile pellet hazırlamak suretiyle Bruker marka Tensor 27 model FT-IR spektroskopi cihazıyla analiz edilmiştir (Şekil 4.17-4.24).

Zn-3-OADA (1) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3281 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pik okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 3082 ve 2932 cm^{-1} ’de gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki 3-OADA ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1668 , 1610 , 1587 ve 1518 , 1397 cm^{-1} ’de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.17).



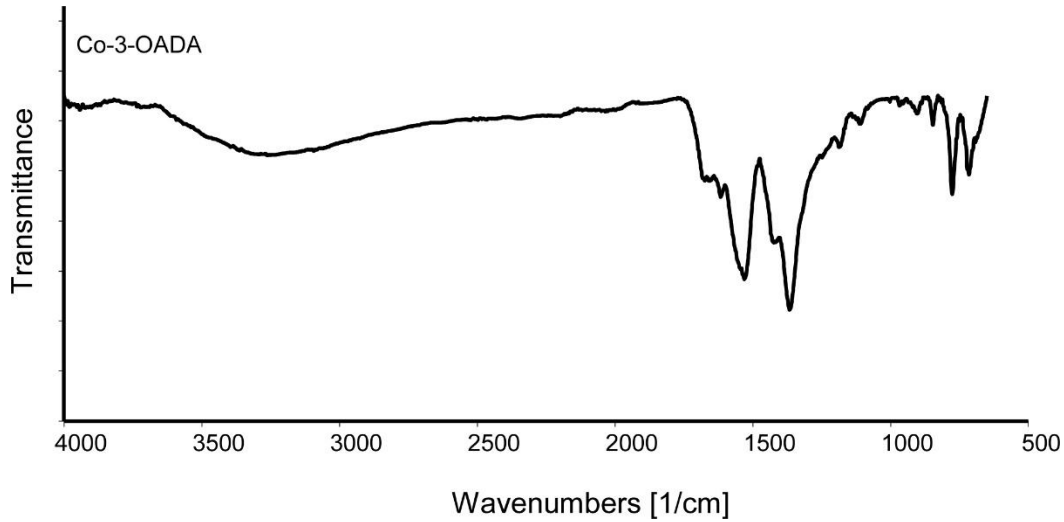
Şekil 4.17: Zn-3-OADA (1)'nin FT-IR spektrumu.

Cd-3-OADA (2) kompleksi ve Zn-3-OADA (1) komplekslerinin FT-IR spektrumları oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu aynı ligantın farklı kompleksleri olduğu için beklenen bir durumdur. Cd-3-OADA (2) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3290 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 3079 ve 2938 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki 3-OADA ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1670 , 1641 , 1604 , 1581 ve 1519 , 1443 , 1389 cm^{-1} 'de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: Cd-3-OADA (2)'nin FT-IR spektrumu.

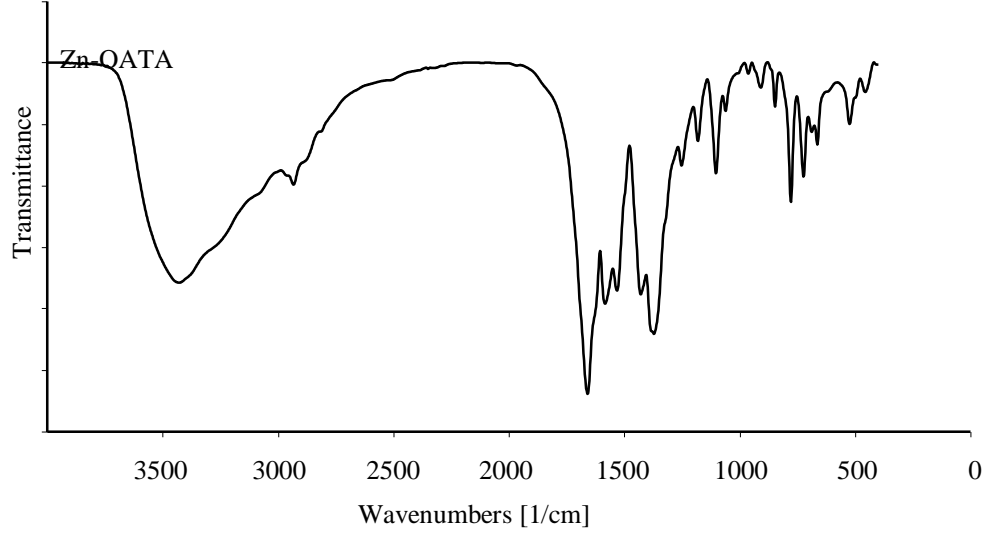
Co-3-OADA (3) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3272 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 2916 ve 2853 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki 3-OADA-OH ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1669 , 1646 ve 1578 cm^{-1} 'de gözlenen asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Co-3-OADA (3)'ün FT-IR spektrumu.

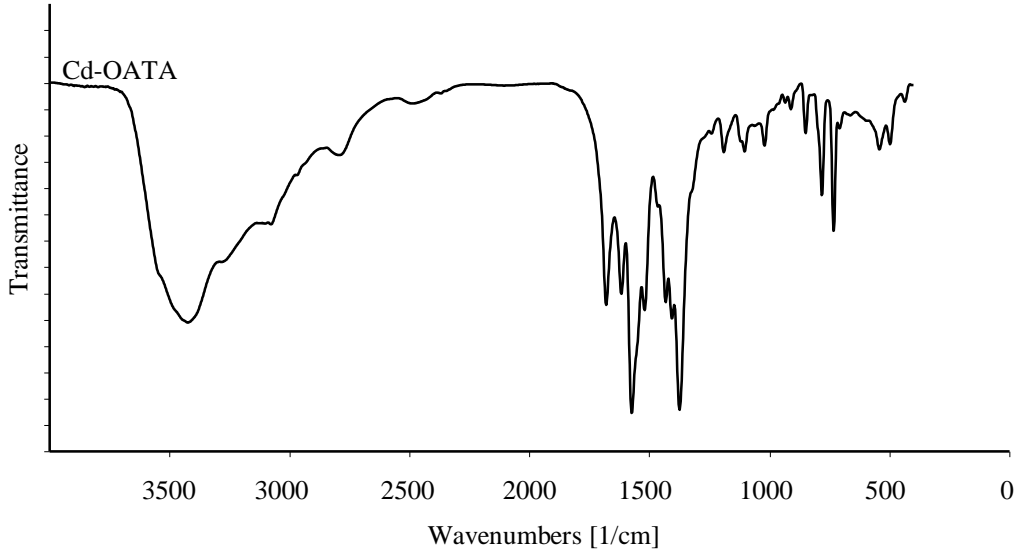
Zn-OATA (4) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3426 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik çözücü ve akua ligantı olarak bulunabilecek su moleküllerinden, 3240 cm^{-1} 'de omuz biçiminde gözlenen okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 3074 ve

2935 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki OATA ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1659, 1583, 1531 ve 1429, 1370 cm^{-1} 'de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.20).



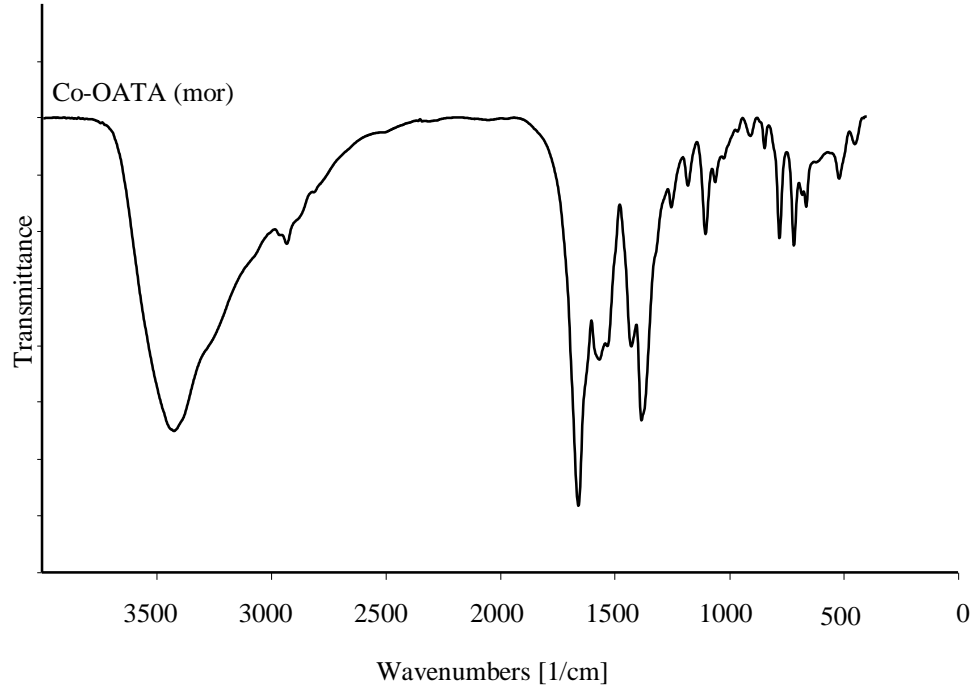
Şekil 4.20: Zn-OATA (4)'nın FT-IR spektrumu.

Cd-OATA (5) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3426 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik çözücü ve akua ligantı olarak bulunabilecek su moleküllerinden, 3273 cm^{-1} 'de omuz biçiminde gözlenen okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 3074 cm^{-1} 'de gözlenen pikler CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki OATA ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1679, 1617, 1574, 1519 ve 1432, 1406, 1374 cm^{-1} 'de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.21).

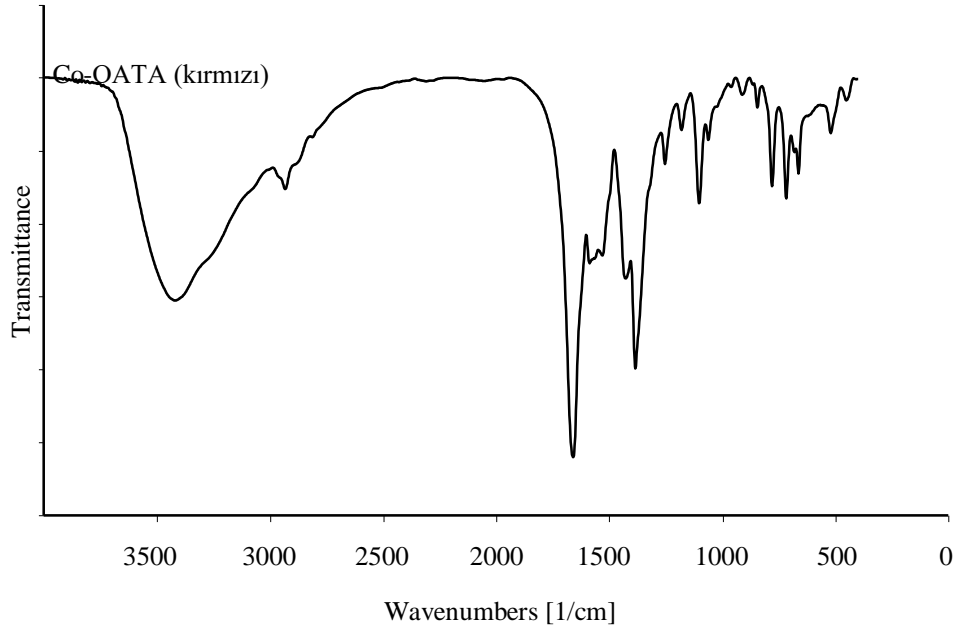


Şekil 4.21: Cd-OATA (5)'nin FT-IR spektrumu.

Co-OATA mor ve kırmızının (6 ve 7) FT-IR spektrumları aynı ligantları içerdiklerinden dolayı benzerdir ve birlikte incelenmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumunda 3427 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik çözücü ve akua ligantı olarak bulunabilecek su moleküllerinden, 3231 cm^{-1} 'de omuz biçiminde gözlenen okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 2933 cm^{-1} 'de gözlenen pikler CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki OATA ligantları karboksilat grubu içeren ligantların karakteristik pikleri olarak 1659 , 1566 , 1531 ve 1429 , 1383 cm^{-1} 'de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23).



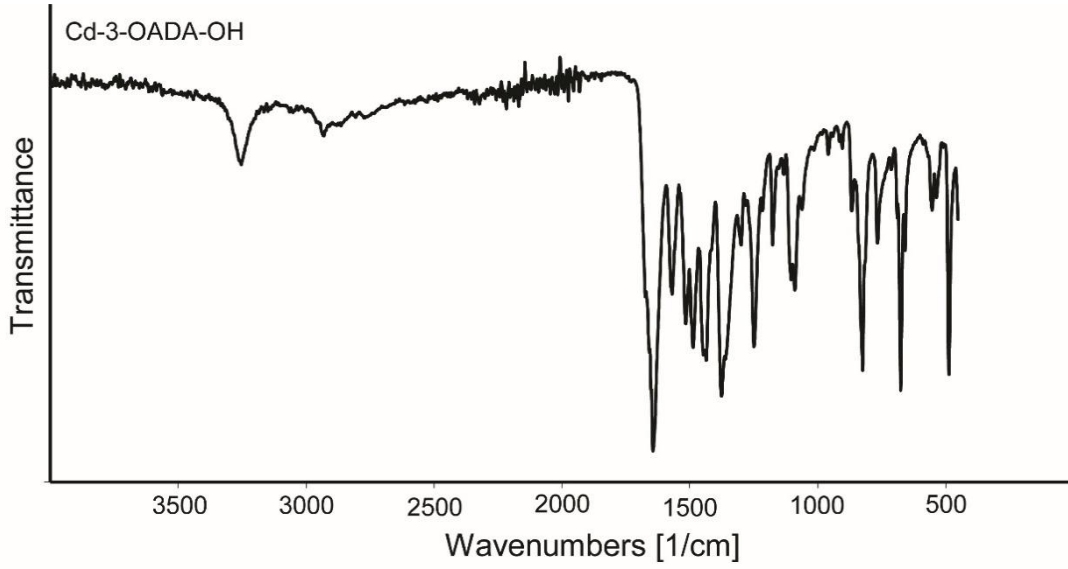
Şekil 4.22: Co-OATA (mor) (6)'un FT-IR spektrumu.



Şekil 4.23: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin FT-IR spektrumu.

Cd-3-OADA-OH (8) kompleksinin FT-IR spektrumunda 3255 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik okzalamit grubundaki NH bağı gerilme titreşiminden, 2935 ve 2863 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. Kompleksin yapısındaki 3-OADA-OH ligantları karboksilat grubu içeren ligantların

karakteristik pikleri olarak 1643, 1516 ve 1487, 1446 cm^{-1} 'de gözlenen asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri ile belirlenebilir (Şekil 4.24).

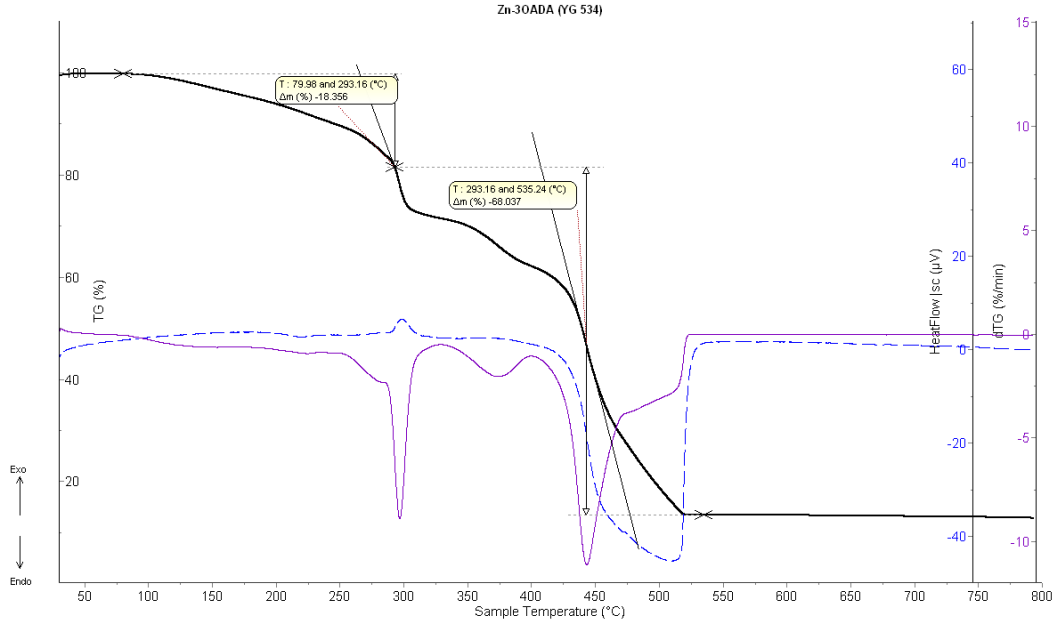


Şekil 4.24: Cd-3-OADA-OH (8)'ın FT-IR spektrumu.

4.3.3. MOF'ların Termogravimetrik Analizleri

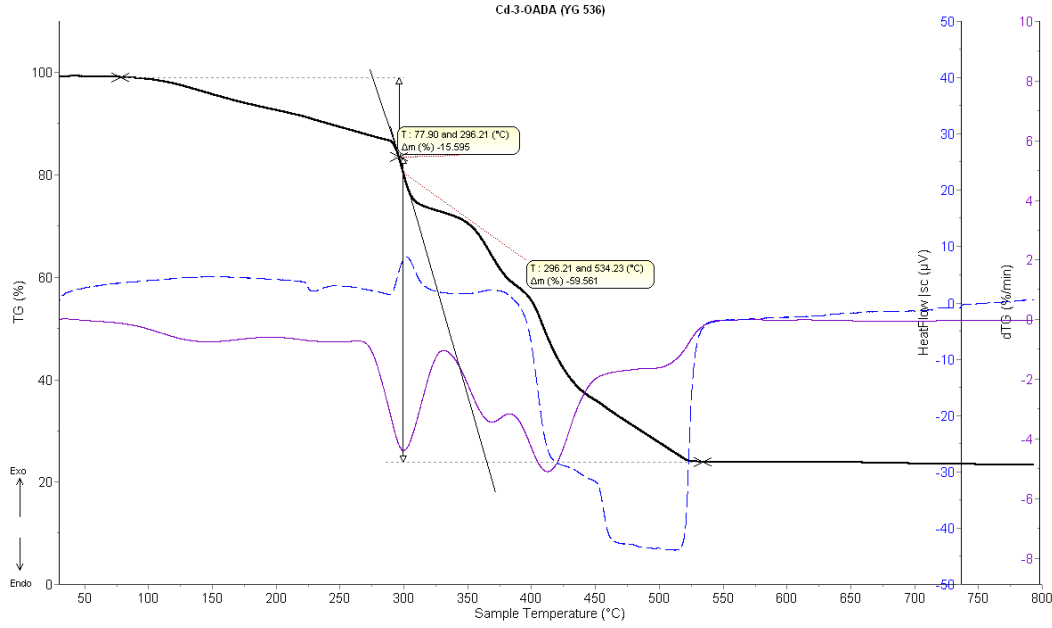
Metal organik kafeslerin termogravimetrik analizi MOF'ların yapılarında yer alan çözücünün cinsi ve miktarı, termal kararlılığı gibi bilgiler edinilebilmektedir (Şekil 4.25-4.32).

Zn-3-OADA (1) kompleksinin yapısında yer alan DMA (dimetilasetamit) molekülleri 79,98-293,16 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %17,96, teorik %18,19). Ardından 293,16-535,24 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kompleksin yapısında yer alan 3-OADA ligantı bozunmaktadır (deneysel %68,04, teorik %68,15). 535,24 $^{\circ}\text{C}$ 'de bozunma basamakları tamamlanmamıştır. Kompleksin bozunma ürününün ZnO olarak tahmin edilmektedir (deneysel %13,43, teorik %16,99). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisindedir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25: Zn-3-OADA (1)'nin termal analiz eğrileri.

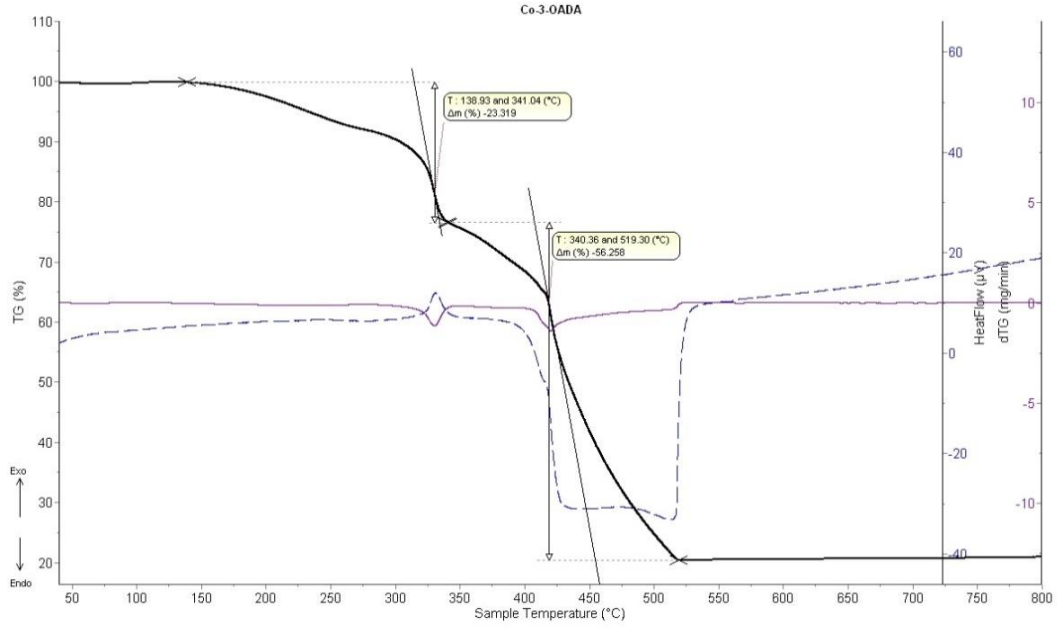
Cd-3-OADA (2) kompleksinin yapısında yer alan DMA molekülleri 77,90-296,21 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %15,59, teorik %16,57). Ardından 296,21-534,23 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan 3-OADA ligantı bozunmaktadır (deneysel %59,56, teorik %62,05). 534,23°C'de bozunma basamakları tamamlanmaktadır. Kompleksin bozunma ürününün CdO olarak hesaplanmaktadır (deneysel %23,92 teorik %24,42). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisindedir (Şekil 4.26).



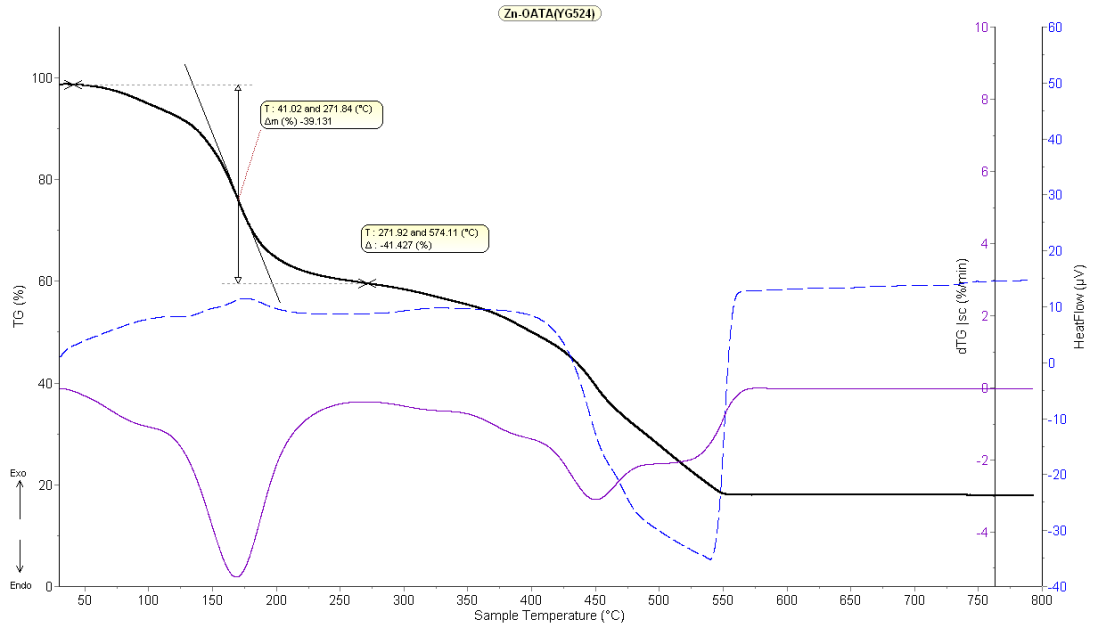
Şekil 4.26: Cd-3-OADA (2)'nin termal analiz eğrileri.

Co-3-OADA (3) kompleksinin yapısında yer alan DMA (dimetilasetamit) ve iki adet H₂O molekülleri 138,93-341,04 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %23,32, teorik %24,22). Ardından 341,04-519,30 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan 3-OADA ligantı bozunmaktadır (deneysel %56,26, teorik %60,64). 519,30°C'de bozunma basamakları tamamlanmaktadır. Kompleksin bozunma ürünü Co₃O₄ olarak tahmin edilmektedir (Şekil 4.27).

Zn-OATA (4) kompleksinin yapısında yer alan molekülleri 41,02-271,84 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %39,13, teorik %38,95). Ardından 271,84-574,11 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan OATA ligantı bozunmaktadır (deneysel %41,43, teorik %46,35). Teorik ve deneysel kayıplar arasındaki fark OATA ligantının 271,84 °C'den önce bozunmaya başlamış olduğundan kaynaklanabilir. Çözücü moleküllerinin uzaklaşmasının tamamlanması ile OATA ligantının bozunmaya başlaması arasında plato olmadığından bozunma basamakları kesin olarak hesaplanamamaktadır. 574,11°C'de bozunma basamakları tamamlanmaktadır. Kompleksin bozunma ürününün ZnO olarak hesaplanmaktadır (deneysel %19,44, teorik %18,29). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisindedir (Şekil 4.28).



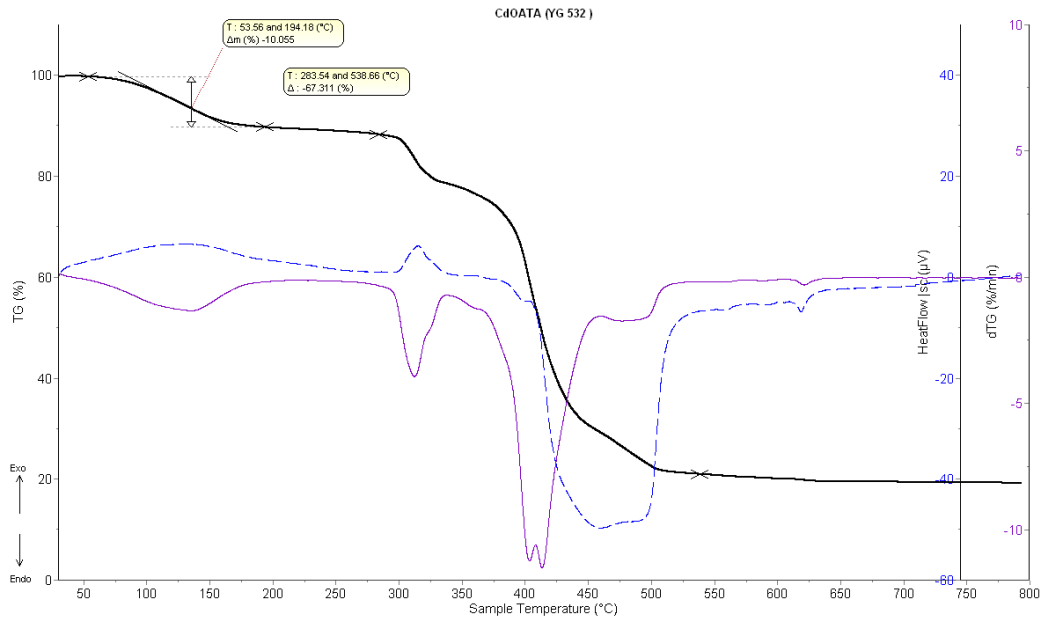
Şekil 4.27: Co-3-OADA (3)'nın termal analiz eğrileri.



Şekil 4.28: Zn-OATA (4)'nın termal analiz eğrileri.

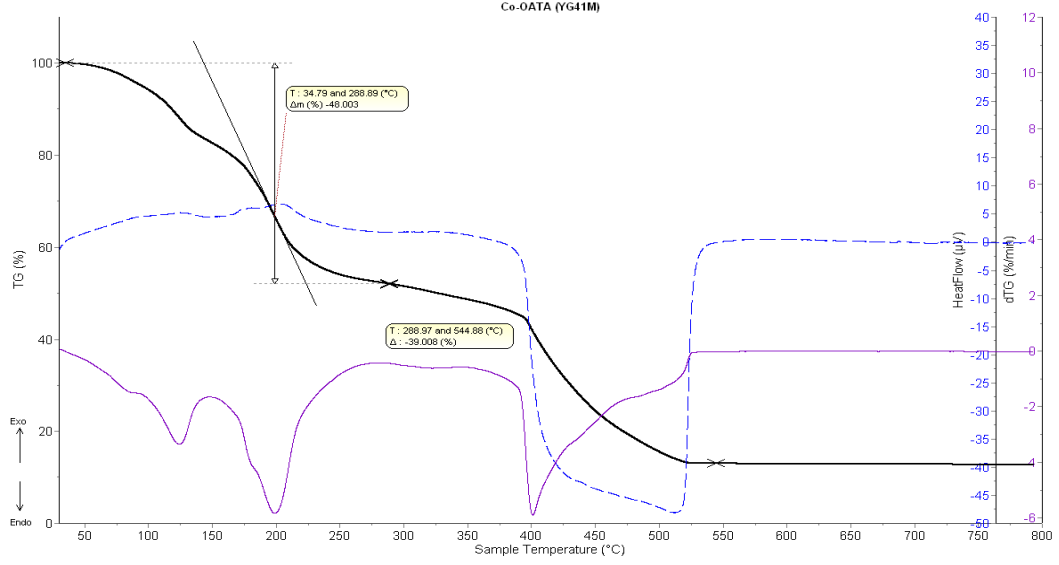
Cd-OATA (5) kompleksinin yapısında yer alan çözücü molekülleri 53,56-194,18 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %10,05, teorik %12,87). Ardından 283,54-538,66 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)^+$ kationu ve OATA^{4-} ligantı bozunmaktadır (deneysel %67,31, teorik %71,25).

Kompleksin bozunma ürününün CdO olarak hesaplanmaktadır (deneysel %22,63, teorik %18,14). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisinde (Şekil 4.29).



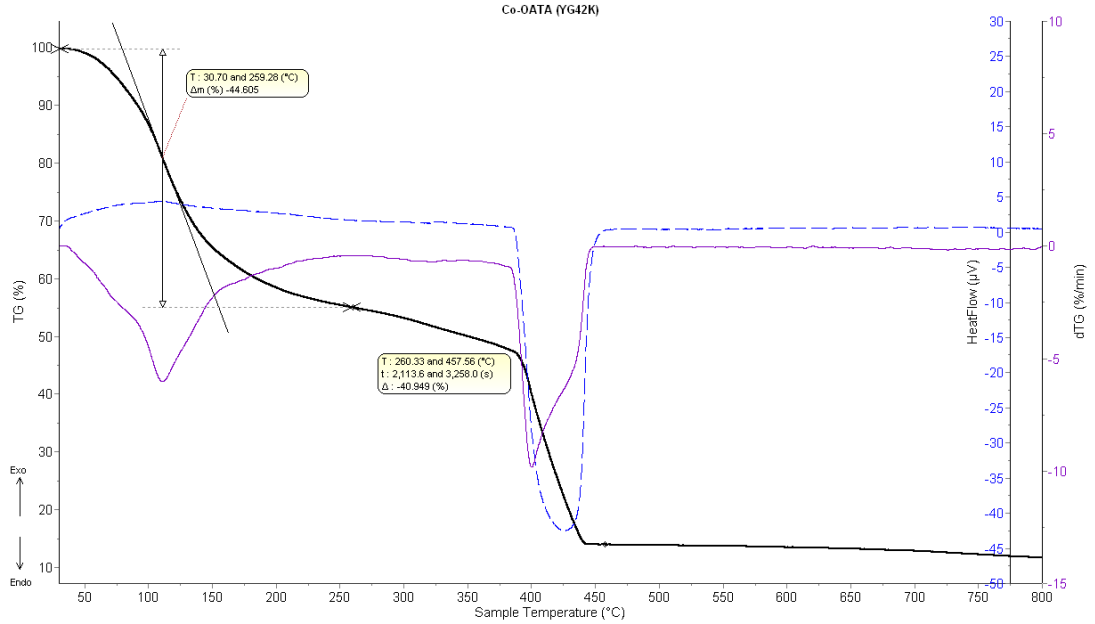
Şekil 4.29: Cd-OATA (5)'nin termal analiz eğrileri.

Co-OATA-mor (6) kompleksinin yapısında yer alan çözücü molekülleri 34,79-288,89 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %48,00, teorik %49,06). Ardından 288,89-544,88 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan OATA⁴⁻ ligantı bozunmaktadır (deneysel %39,01, teorik %39,61). Kompleksin bozunma ürününün Co₃O₄ olduğu öngörülmektedir (Şekil 4.30).



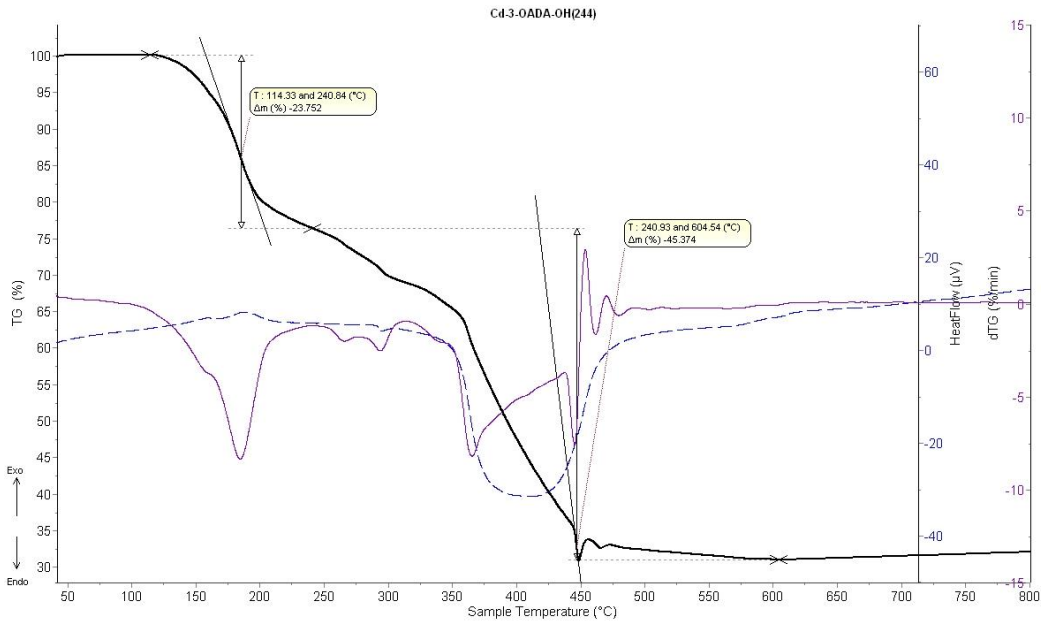
Şekil 4.30: Co-OATA (mor) (6)'nın termal analiz eğrileri.

Co-OATA-kırmızı (7) kompleksinin yapısında yer alan çözücü molekülleri 30,70-259,28 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %40,95, teorik %42,60). Ardından 260,33-457,56 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan OATA ligandı bozunmaktadır (deneysel %40,95, teorik %42,60). Kompleksin bozunma ürününün Co_3O_4 olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin termal analiz eğrileri.

Cd-3-OADA-OH (8) kompleksinin yapısında yer alan üç adet DMF (dimetilformamit) molekülleri 114,33-240,84 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %23,75, teorik %27,40). Ardından 240,84-604,54 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan 3-OADA-OH ligantı bozunmaktadır (deneysel %45,37, teorik %44,51). 604,54°C’de bozunma basamakları tamamlanmaktadır. Kompleksin bozunma ürünü CdO olarak tahmin edilmektedir (deneysel %30,87, teorik %33,42). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisindedir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32: Cd-3OADA-OH (8)'nin termal analiz eğrileri.

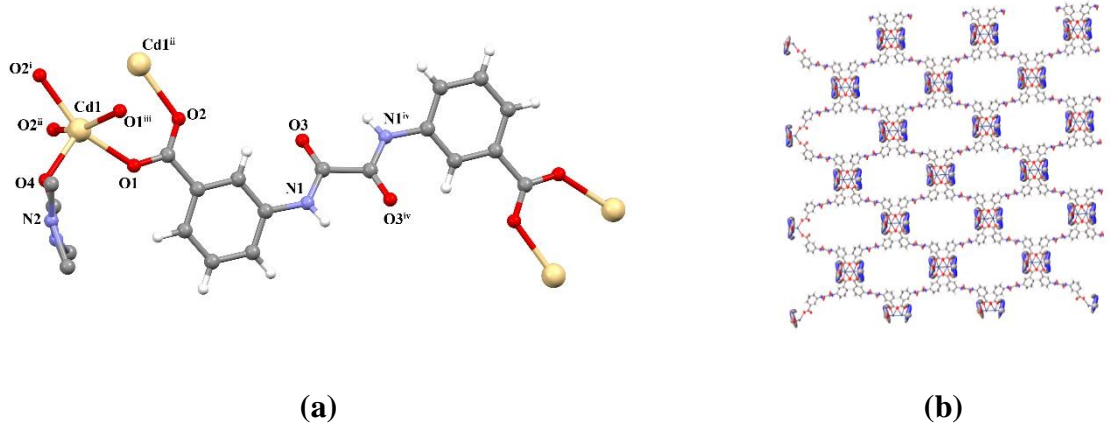
4.3.4. MOF'ların Tek Kristal Difraksiyonu Analizleri

Cd-3-OADA (2), Co-3-OADA (3), Zn-OATA (4), Cd-OATA (5) ve Co-OATA-mor (6) kafeslerinin yapıları tek kristal difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılmıştır. Tek kristal formda sentezlenen komplekslere ait bazı kristal verileri Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Cd-3-OADA (2)'nin kristal yapısı

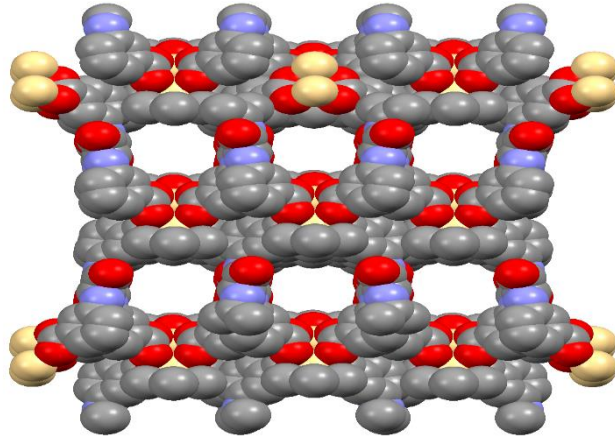
Cd-3-OADA (2)'nin kompleksi monoklinik birim hücrede ve $C2/m$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde yarım Cd(II) iyonu, yarım 3-OADA ve yarım DMA ligantı bulunmaktadır. Cd(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı 3-OADA ligantının dört oksijen atomu ve aksiyal konumda bir DMA ligantının

oksijen atomu ile koordine olmuştur. Komplekste 3-OADA ligandı karboksil grubu oksijenlerinden dört farklı Cd(II) iyonuna koordine olup dört dişli köprü ligandı olarak davranmıştır. İki Cd(II) iyonunun dört farklı 3-OADA karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla ağ yapısının eklem yerlerini oluşturan $[Cd_2(COO)_4]$ tipinde kanatlı çark SBU'lar oluşmuştur. Bu metal kümeleri 3-OADA ligantları ile birbirine bağlanarak iki boyutlu tabaka yapısını oluşturmuştur (Şekil 4.33). Cd-3-OADA (2)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi Şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.33: (a) Cd-3-OADA (2)'nin molekül yapısı (b) 2D tabaka yapısı

((i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+1, z$; (iii) $-x+1, y, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z$).



Şekil 4.34: Cd-3-OADA (2)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi

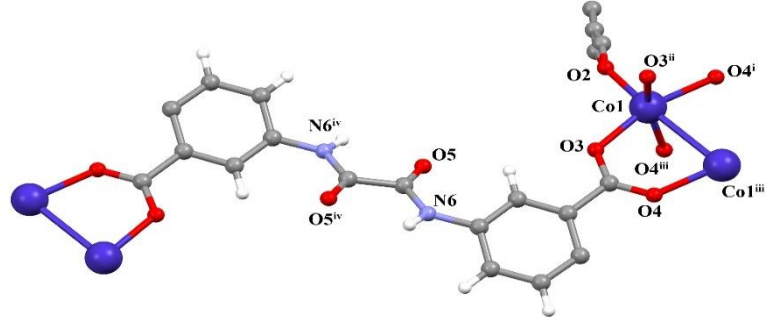
Çizelge 4.4: MOF'ların kristal verileri

Komoleks	Cd-3-OADA (2)	Co-3-OADA (3)	Zn-OATA-(4)	Cd-OATA-(5)	Co-OATA (mor) (6)
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Monoklinik
Uzay grubu	C2/m	C2/m	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	P21/n
<i>a</i> (Å)	10,266(3)	10,135(3)	16,6706(2)	10,2148 (5)	14,018 (2)
<i>b</i> (Å)	18,749(3)	18,449(5)	16,6706(2)	10,2225 (5)	12,959 (3)
<i>c</i> (Å)	13,510(3)	13,339(4)	17,7165(2)	14,6050 (9)	26,463 (5)
α (°)	90	90	65,501 (3)	74,713 (2)	90
β (°)	94,01(3)	95,127 (3)	65,445 (3)	73,547(2)	90,925 (15)
γ (°)	90	90	69,980 (4)	84,322(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	2593,9(3)	2484,2 (2)	3988,2 (5)	1410,38 (2)	4806,83 (2)
<i>Z</i>	10	8	4	2	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,323	1,271	0,775	2,189	1,132
μ (mm ⁻¹)	0,88	0,73	0,93	1,60	5,92
θ aralığı (°)	3,0–28,7	2,3–19,5	3,1–27,2	3,0–28,4	3,5–66,5
Ölçülen yansımaya	57207	13542	170096	31782	29828
Bağımsız yansımaya	3366	2835	19789	6947	8494
<i>R</i> _{int}	3366	0,147	0,263	0,024	0,049
<i>S</i>	1,23	1,11	1,46	1,28	1,06
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,060/0,185	0,121/0,348	0,172/0,493	0,061/0,173	0,076/0,224
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	2,37/–0,90	1,34/–0,77	1,59/–0,96	1,94/–1,28	1,30/–0,70

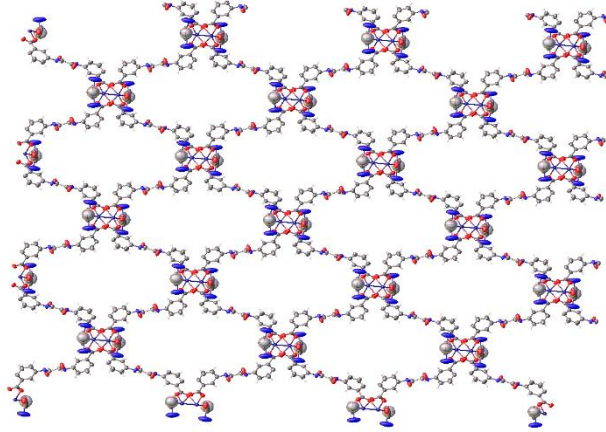
Co-3-OADA (3)'ın kristal yapısı

Co-3-OADA (3), monoklinik birim hücrede ve C2/m uzay grubunda kristallenmiştir. Co-3-OADA (3) yapısı Cd-3-OADA (2) kompleksi ile benzer koordinasyon çevresine sahiptir. Kompleksin asimetrik biriminde yarım Co(II) iyonu, yarım 3-OADA ve yarım DMA ligantı bulunmaktadır. Co(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı 3-OADA ligantının dört oksijen atomu ve aksiyal konumda bir DMA ligantının oksijen atomu ile koordine olmuştur. Kompleksin geometrisinin karepiramit olduğu söylenebilir. Komplekste 3-OADA ligantı karboksil grubu oksijenlerinden dört farklı Co(II) iyonuna koordine olup dört dişli köprü ligantı olarak davranmıştır. İki Co(II) iyonunun dört farklı 3-OADA karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının eklem yerlerini oluşturan [Co₂(COO)₄] tipinde kanatlı çark SBU'lar oluşmuştur. Bu metal kümeleri 3-OADA ligantları ile birbirine bağlanarak iki boyutlu

tabaka yapısını oluşturmuştur (Şekil 4.35). Kompleksin topojik gösterimi ve gözenekliliği uzay dolgu yapısı sırasıyla Şekil 4.36 ve 4.37’de gösterilmiştir.



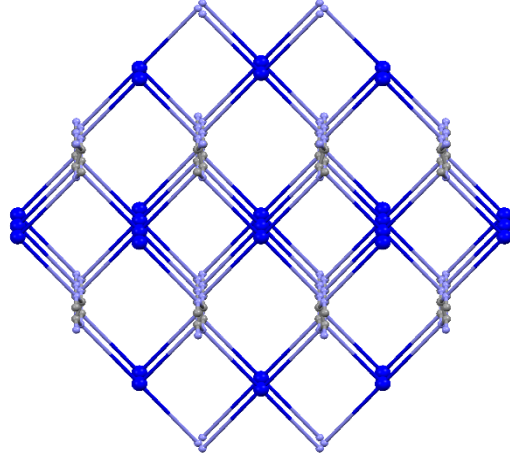
(a)



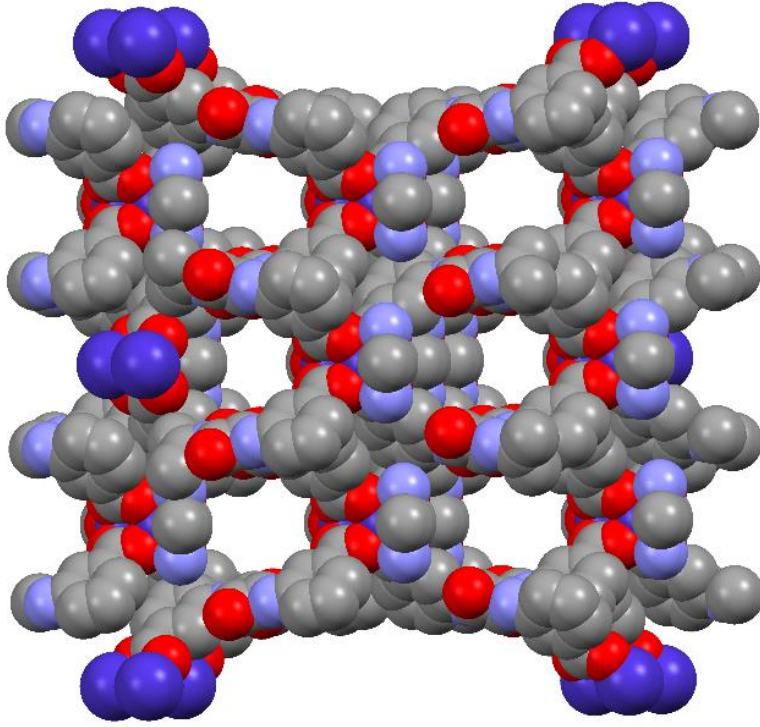
(b)

Şekil 4.35: (a) Kompleks Co-3-OADA (3)’in molekül yapısı (b) 2D tabaka yapısı

((i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+1, z$; (iii) $-x+1, y, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z$).



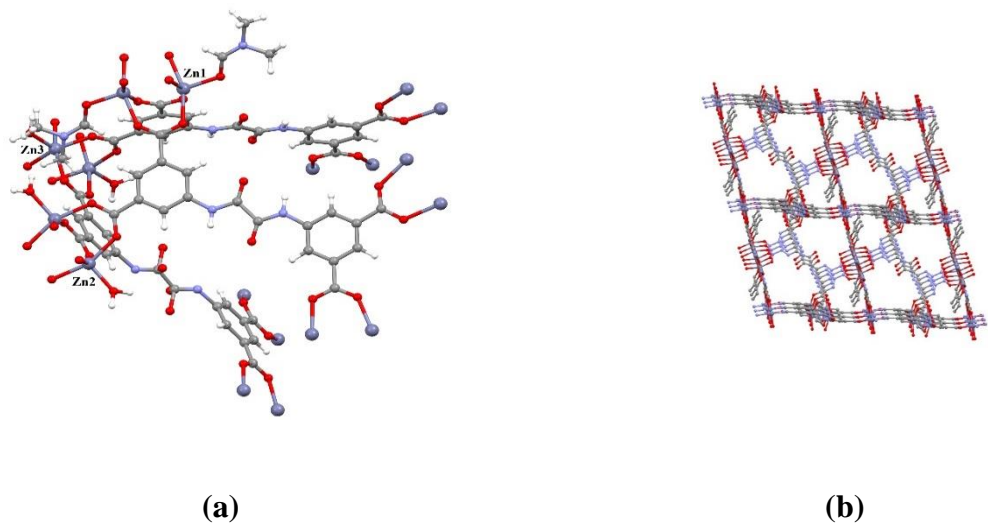
Şekil 4.36: (a) Kompleks Co-3-OADA (3)'nin topolojik gösterimi.



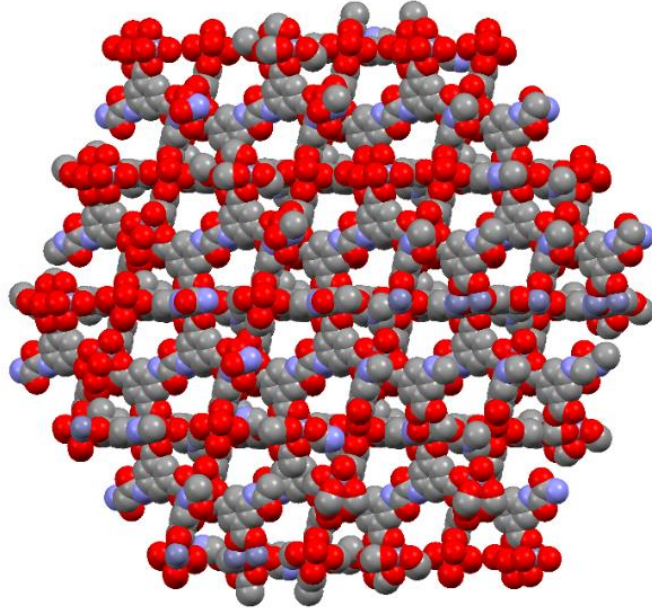
Şekil 4.37: Co-3-OADA (3)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.

Zn-OATA (4)'nin kristal yapısı

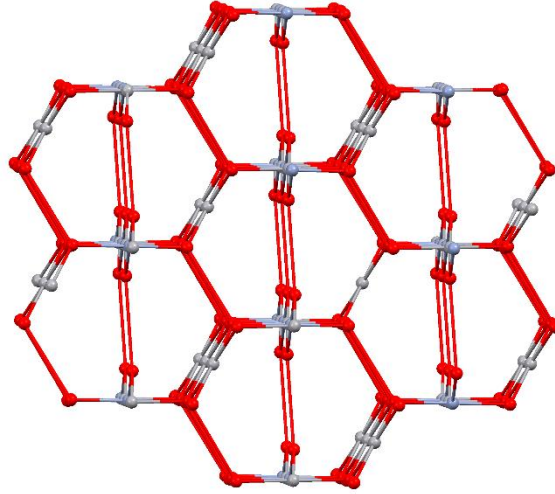
Zn-OATA (4) kompleksi triklinik birim hücrede ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil 4.38). Kompleksin asimetrik biriminde üç Zn(II) iyonu, birbuçuk OATA, bir DMF ve iki akua ligantı bulunmaktadır. ZnOATA'nın gözeneklerinde yer alan çözücü molekülleri meydana gelen disordırlar sebebiyle belirlenememiş ancak elementel analiz ve termogravimetrik analiz yardımı ile belirlenmiştir. Çözücü moleküllerinde iki adet su molekülünün ve bir adet DMF'nin Zn(II)'ye koordine olduğu 5/2 adet su molekülü ile 5 adet DMF'nin koordinasyon küresi dışında bulunduğu hesaplanmıştır. O halde kompleksin formülü $[Zn_3(OATA)_{1,5}(H_2O)_2(DMF)] \cdot 5/2H_2O \cdot 5DMF$ olarak belirlenmiştir. Kafeste Zn(II) iyonları, ekvatoryal düzlemde dört farklı OATA liganntının dört oksijen atomu ve aksiyal konumda DMF veya akua liganntlarının oksijen atomu ile koordine olarak bozulmuş karepiramit geometriyi sergilemiştir ($\tau = 0,0053$). Komplekste OATA liganntı karboksil grubu oksijenlerinden sekiz farklı Zn(II) iyonuna koordine olup sekiz dişli köprü ligannt olarak davranmıştır. İki Zn(II) iyonunun dört farklı OATA karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının eklem yerlerini oluşturan $[Zn_2(COO)_4]$ tipinde kanatlı çark SBU'lar oluşmuştur. Bu metal kümeleri OATA liganntları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu MOF elde edilmiştir (Şekil 4.38). Zn-OATA (4)'in gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Kompleksin topolojik gösterimi Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.38: (a) Zn-OATA (4)'in molekül yapısı, (b) 3D yapısı.



Şekil 4.39: Zn-OATA (4)'nin gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.

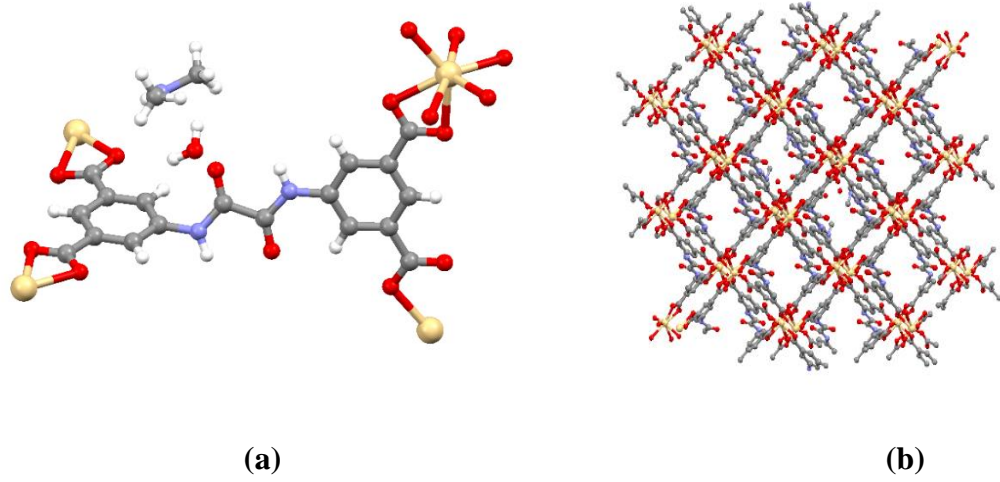


Şekil 4.40: Zn-OATA (4)'in topolojik gösterimi.

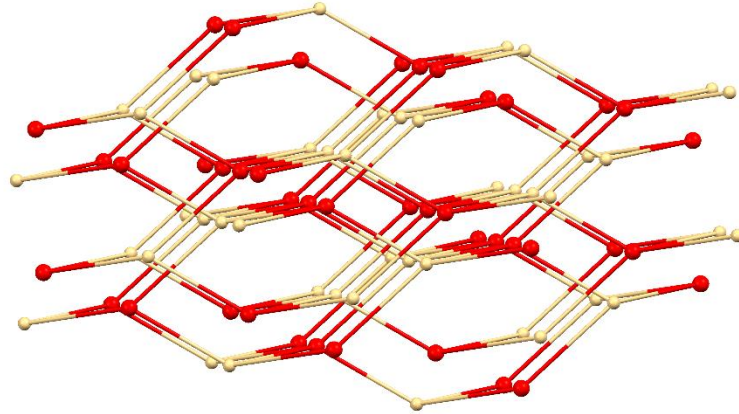
Cd-OATA (5)'nin kristal yapısı

Cd-OATA (5) kompleksi triklinik birim hücrede ve $P-1$ uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil). Kompleksin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir OATA ligandı iki adet dimetilamonyum kationu, bir adet su ve bir adet DMF bulunmaktadır. Cd(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı OATA ligantının yedi oksijen atomu ile koordine

olarak yedi koordinasyonlu beşgen çiftpiramit geometriyi sergilemiştir. Cd(II) iyonuna OATA ligantları karboksilat oksijenlerinden köprü ligantı olarak koordine olmuştur. OATA ligantı dört Cd(II) iyonu arasında köprü ligantı olarak davranmıştır. Bu Cd(II) iyonları OATA ligantları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu MOF elde edilmiştir (Şekil 4.41). Cd-OATA (5)'in topolojik gösterimi Şekil 4.42'de gösterilmiştir.



Şekil 4.41: (a) Cd-OATA (5)'in molekül yapısı (b) 3D yapısı.

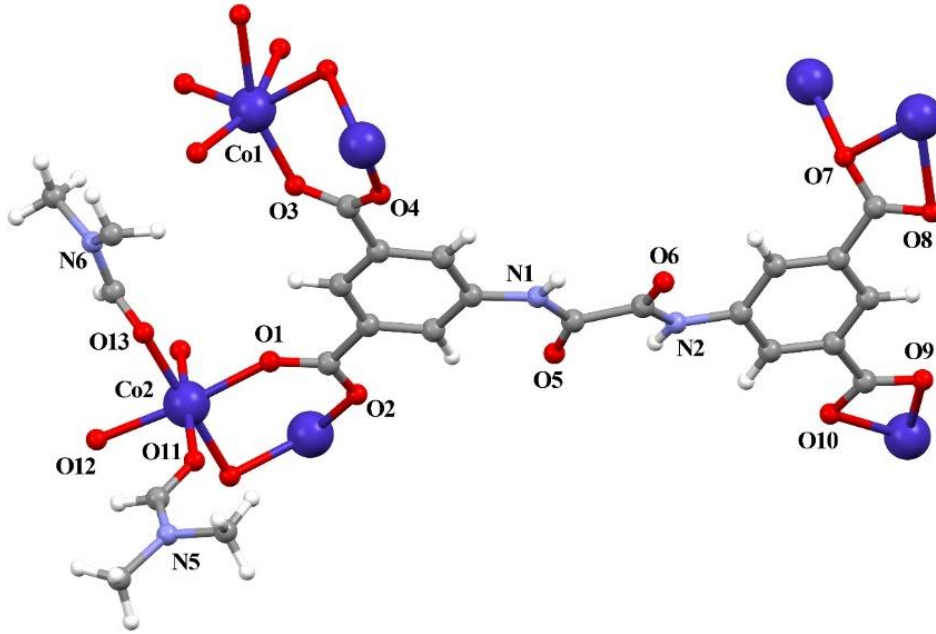


Şekil 4.42: Cd-OATA (5)'in topolojik gösterimi.

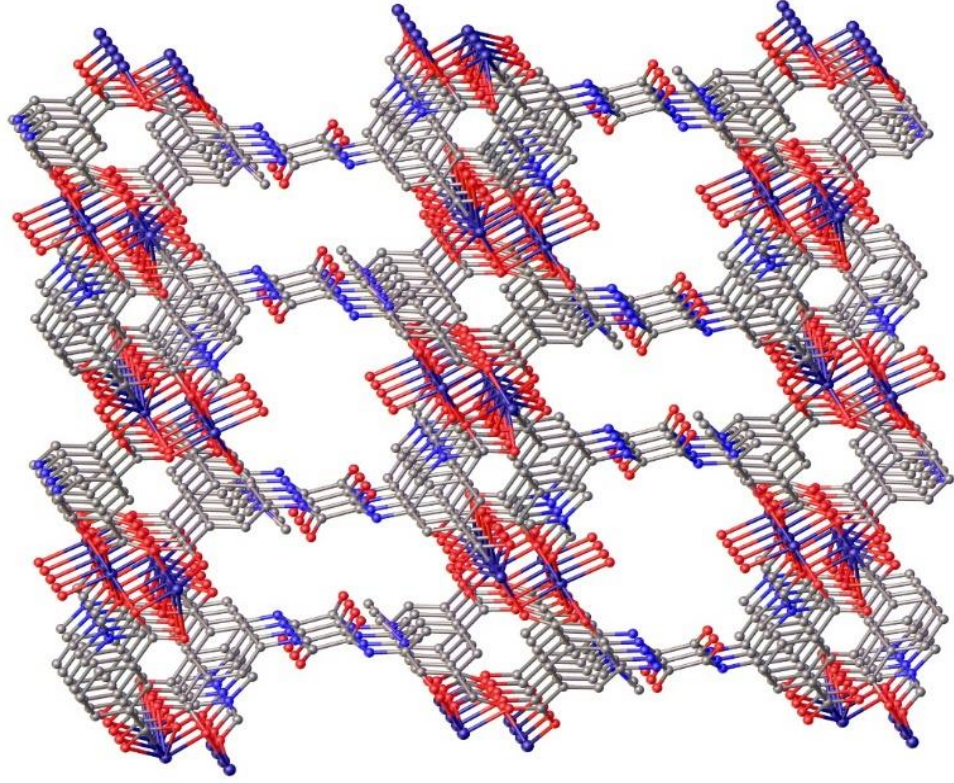
Co-OATA (mor) (6)'in kristal yapısı

Co-OATA (mor) (6) kompleksi monoklinik birim hücrede ve $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil 4.43). Kompleksin asimetrik biriminde iki Co(II) iyonu, bir OATA ligantı, bir akua ligantı, iki DMF ligantı, iki kristal su molekülü ve iki DMF

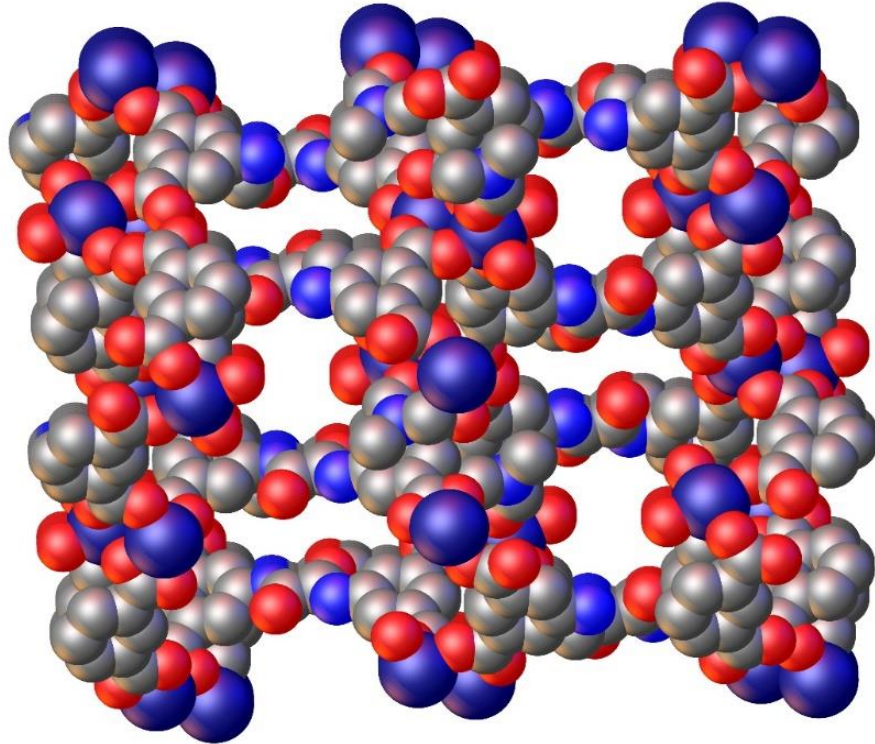
kristal molekülü bulunmaktadır. Co1 iyonları, ikisi şelat olmak üzere dört farklı OATA ligantının altı oksijen atomu koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriyi sergilemiştir. Co2 iyonları ise üç farklı OATA ligantının üç oksijen atomu, iki farklı DMF ligantının iki oksijen atomu ve bir akua ligantı ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriyi sergilemiştir. Komplekste OATA^{4-} ligantı karboksil grubu oksijenlerinden yedi farklı Co(II) iyonuna koordine olup yedi dişli köprü ligant olarak davranmıştır. İki Co(II) iyonunun dört farklı OATA^{4-} karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının eklem yerlerini oluşturan $[\text{Co}_2(\text{COO})_4]$ tipinde kanatlı çark benzeri SBU'lar oluşmuştur. Bu metal kümeleri OATA^{4-} ligantları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu MOF elde edilmiştir (Şekil 4.44). Kompleksin gözenekliliği ve uzay dolgu yapısı Şekil 4.45'de gösterilmiştir.



Şekil 4.43: Co-OATA (mor) (6)'un molekül yapısı.



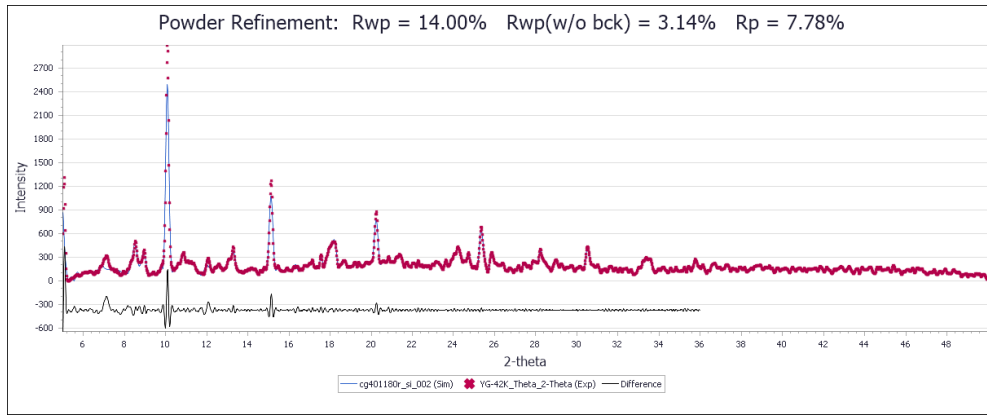
Şekil 4.44: Co-OATA (mor) (6)'un 3D yapısı.



Şekil 4.45: Co-OATA (mor) (6)'un gözenekli yapısının uzay-dolgu modeliyle gösterimi.

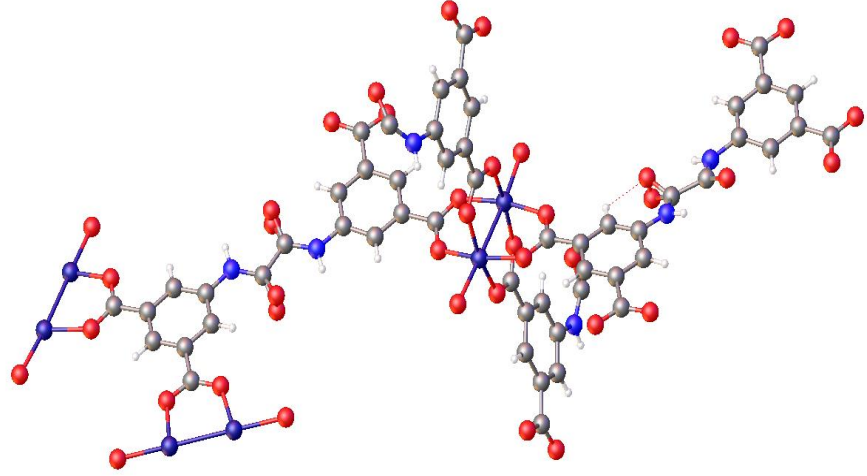
Co-OATA (Kırmızı) (7)'nin modellenmesi

Co-OATA (Kırmızı) (7)'in birim hücresinin özelliğinden dolayı uygun boyutta tek kristaller elde edilmesine ve farklı marka model cihazlarda analiz edilmesine rağmen yapılarını çözebilecek nitelikte data toplanamamıştır. Bu sebeple Gebze Teknik Üniversitesi'nde görev alan Prof. Dr. Yurii Chumakov tarafından literatürde MOF yapılarının çözümünde yaygın bir yöntem olan toz XRD desenlerinden faydalanılarak ilgili komplekslerin üç boyutlu yapıları çeşitli hesaplama yöntemleriyle çözülerek tahmini yapıya ulaşılmıştır (Nguyen ve diğ, 2016). Elde edilen yapı ile toz XRD deseninin karşılaştırılması Şekil 4.46.'de verilmiştir.

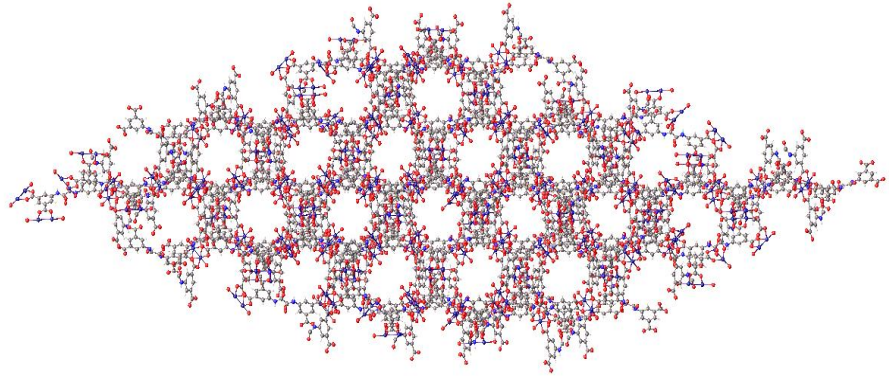


Şekil 4.46: Co-OATA (kırmızı) (7)'in modellenmesi.

Modellemesi gerçekleştirilen Co-OATA (Kırmızı) (7) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.47.'de verilmiştir. Kompleks monoklinik birim hücrede ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde altı Co(II) iyonu, üç OATA ve altı akua ligantı bulunmaktadır. Co(II) iyonları, ekvatoryal düzlemde dört farklı OATA ligantının dört oksijen atomu ve aksiyal konumda akua ligantlarının oksijen atomu ile koordine olarak bozulmuş karepiramit geometriyi sergilemiştir ($\tau = 0,0303$). Komplekste OATA ligantı karboksil grubu oksijenlerinden sekiz farklı Co(II) iyonuna koordine olup sekiz dişli köprü ligant olarak davranmıştır. İki Co(II) iyonunun dört farklı OATA karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının eklem yerlerini oluşturan $[Co_2(COO)_4]$ tipinde kanatlı çark SBU'lar oluşmuştur. Bu metal kümeleri OATA ligantları ile birbirine bağlanarak üç boyutlu MOF elde edilmiştir (Şekil 4.48). Kompleksin topojik gösterimi ve gözenekliliği ile uzay dolgu yapısı sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de gösterilmiştir.

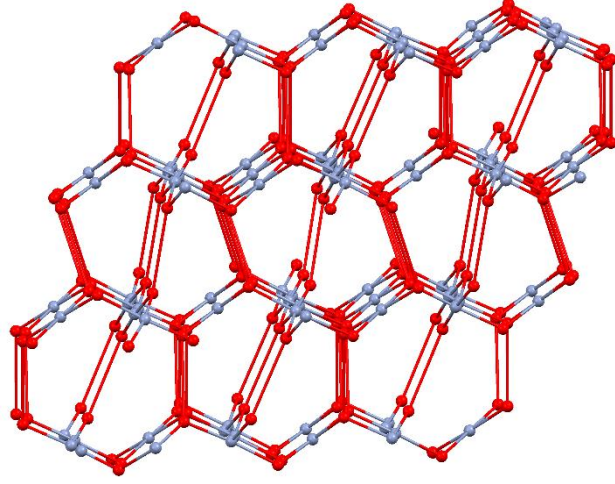


Şekil 4.47: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in molekül yapısı.

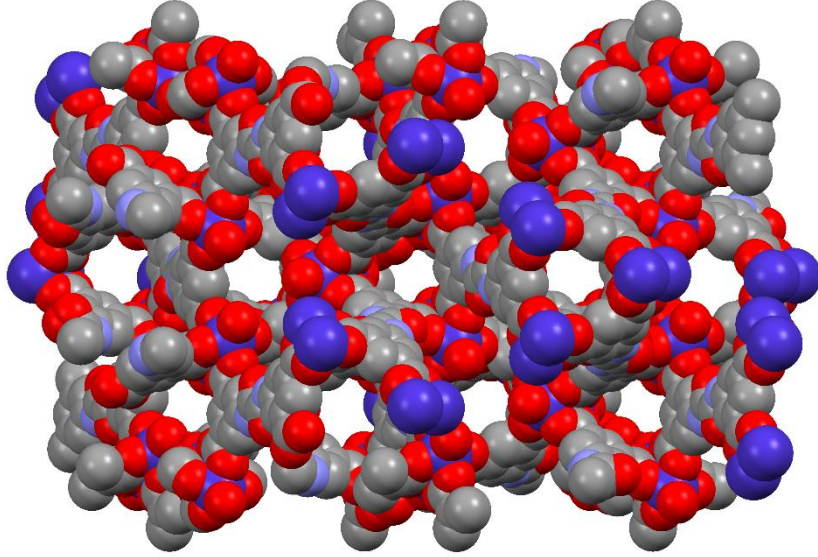


(b)

Şekil 4.48: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in modellenen 3D gözenekli yapısı.



Şekil 4.49: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in topolojik yapısı.



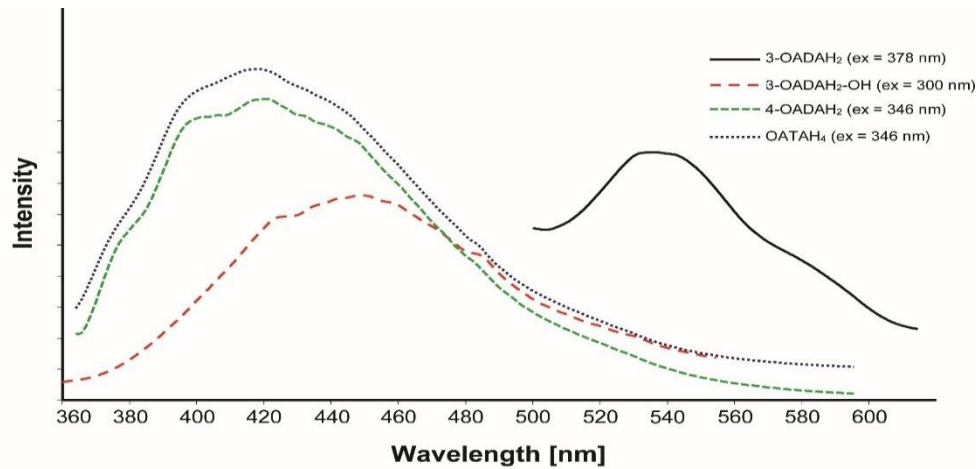
Şekil 4.50: (a) Co-OATA (kırmızı) (7)'in gözeneklerinin uzay-dolgu modeliyle gösterimi.

4.3.5. Fotoluminesans Çalışmaları

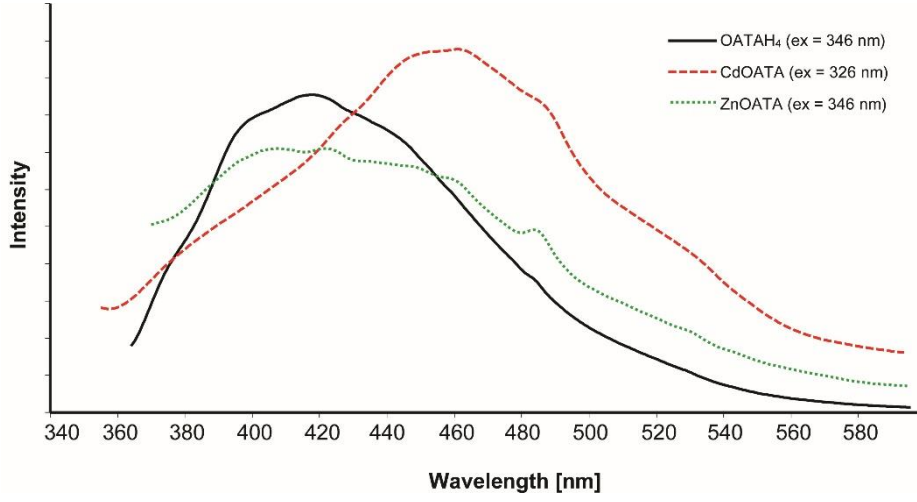
Metal organik kafeslerin moleküler lüminesans özellikleriyle fotoaktif malzeme olarak kullanımı dikkat çekmektedir (Allendorf ve diğ, 2009). Fotoaktif özellik gösteren bu malzemelerde konuk moleküllerinin etkisi ile emisyon bantları değişebilmekte ve sensör özellik gösterebilmektedirler. Koordinasyon polimerlerinin organik ligant ve inorganik metal iyonu içeren melez doğası güçlü fotoluminesans emisyonunu

mümkün kılar. Floresans ve fosforesans metal organik kafeslerde görülen iki ayrı foto-fiziksel özelliktir. d^{10} elektron dağılımına sahip Zn(II) ve Cd(II) iyonlarını içeren koordinasyon polimerlerinde floresans, lantanit grubu içeren polimerlerde ise fosforesans özellikler incelenebilmektedir. Gözlenen fotoaktif özellikler kompleksin içinde yer alan organik liganttan kaynaklanabildiği gibi yalnızca metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir. Ancak kompleksteki organik ligant fotoaktif dahi olsa Cu(II) ve Co(II) gibi paramanyetik metal iyonlarını içeren komplekslerde ışık sönmü nedeniyle çok zayıf bir emisyon sergilerler. Metal organik kafeslerde ışık emisyonları, liganttan ve metalden kaynaklanan floresans, liganttan metale ve metalden liganta yük aktarım geçişleri, anten etkisi ve konuk moleküllerden kaynaklanan emisyonlar gözlenebilmektedir. Tez kapsamında kullanılan ligantların ve d^{10} elektron dağılıma sahip Zn(II) ve Cd(II) iyonları içeren komplekslerin fotolüminesans spektrumları oda sıcaklığında ve katı halde incelenmiştir. Ligantların ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.51-4.55’de, ligantlara ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

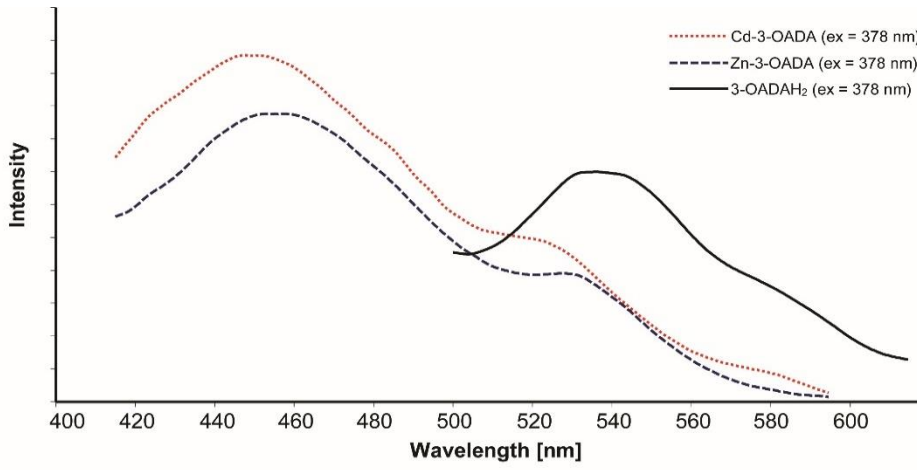
Metal organik kafeslerin sentezinde kullanılan ligantların 300-378 nm aralığında uyarıldığında maksimumu 418-537 nm aralığında gözlenen emisyon verdiği görülmüştür. Bu emisyon bantının heteroaromatik halka içeren organik bileşiklerin floresans emisyon spektrumunda gözlenen ligant içi geçişlerinden ($\pi^* \rightarrow n$ ve $\pi^* \rightarrow \pi$) kaynaklandığı düşünülmektedir. Sırasıyla 378, 378, 346 ve 326 nm’de uyarılan Zn-3-OADA, Cd-3-OADA, ZnOATA ve CdOATA komplekslerinin emisyon spektrumunda 455, 450, 406 ve 462 nm’de maksimumu gözlenen emisyonlar gözlenmiştir.



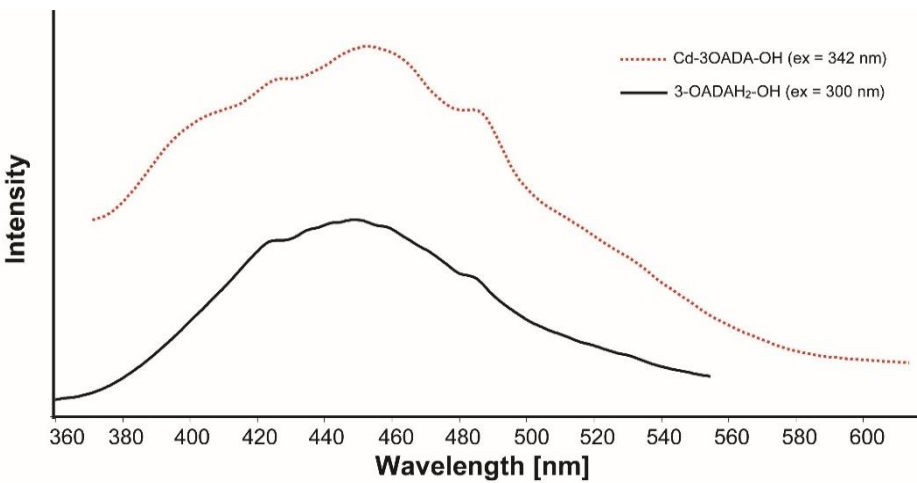
Şekil 4.51: Sentezlenen ligantların katı hal emisyon eğrileri.



Şekil 4.52: OATAH₄, ZnOATA ve CdOATA 'nın katı hal emisyon eğrileri.



Şekil 4.53: 3-OADAH₂, Zn-3-OADA ve Cd-3-OADA 'nın katı hal emisyon eğrileri.



Şekil 4.54: 3-OADAH₂-OH ve Cd-3-OADA-OH 'nın katı hal emisyon eğrileri.

Çizelge 4.5: Ligant ve MOF'ların uyarılma ve emisyon maksimum değerleri

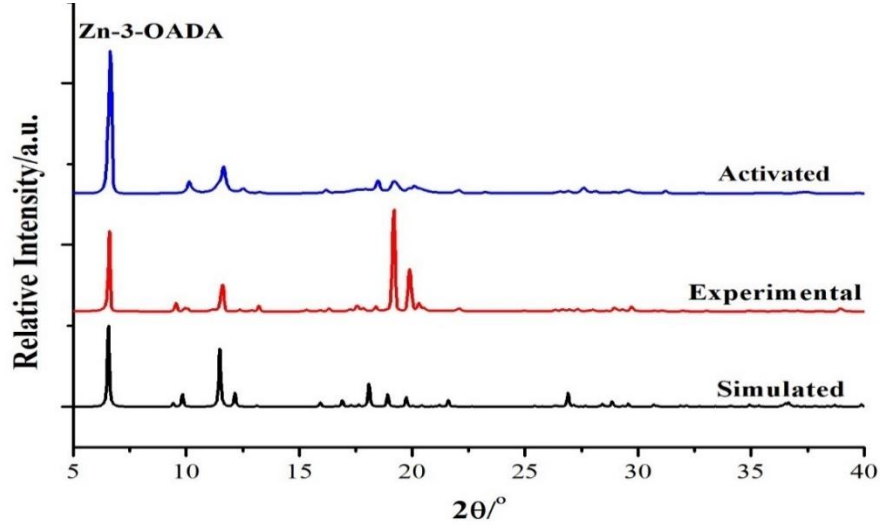
Kompleksler	λ_{eks} (nm)	λ_{em} (nm)
3-OADAH ₂	378	537
3-OADAH ₂ -OH	300	449
4-OADAH ₂	346	420
OATAH ₄	346	418
Zn-3-OADA (1)	378	455
Cd-3-OADA (2)	378	450
Zn-OATA (4)	346	406
Cd-OATA (5)	326	462
Cd-3-OATA-OH (8)	342	453

4.3.6. Toz XRD ve Aktivasyon Çalışmaları

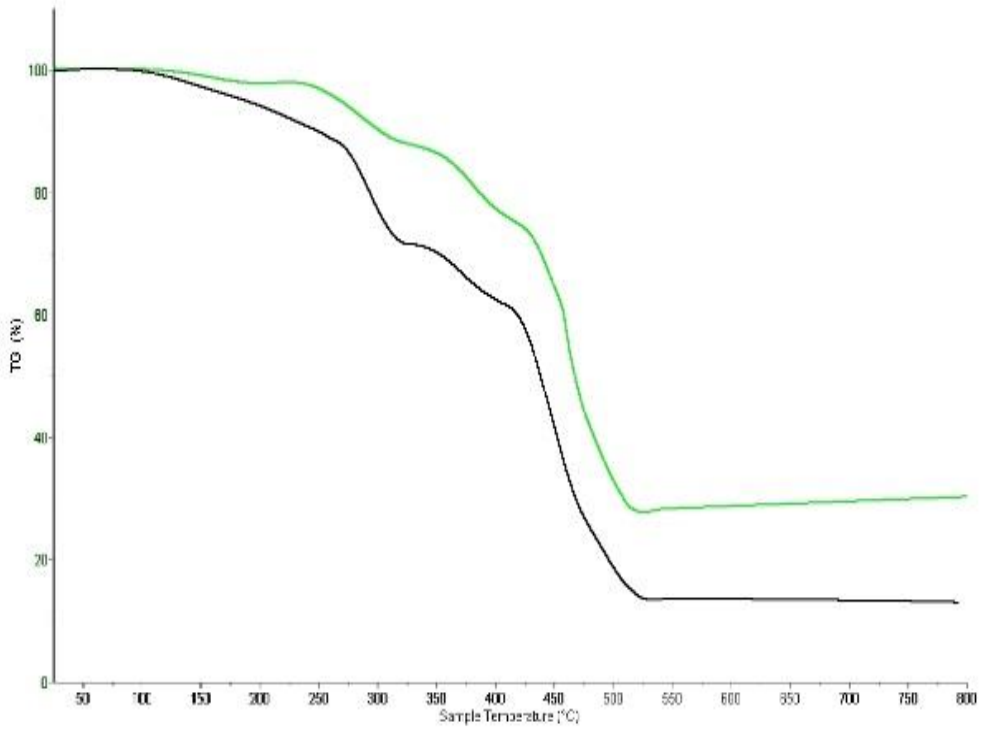
Sentezlenen MOF'ların gözeneklerinde sentez sırasında kullanılan yüksek kaynama noktasına sahip çözücü molekülleri yer almaktadır. Gaz adsorpsiyon testlerinde MOF'ların gözenek özelliklerinin tespit edilirken bu çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması gereklidir. Gözenekte yer alan sentezden kaynaklanan çözücülerin uzaklaştırılma işlemine aktivasyon işlemi adı verilmektedir. Literatür incelendiğinde gözeneğe sıkıca bağlı yüksek kaynama noktalı çözücülerin ısı ve vakum yardımıyla uzaklaştırılmasında MOF'un gözeneklerinin tahrip olduğu ve amorf bir yapı meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu sebeple MOF literatüründe, aktivasyon için çeşitli çözüm yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler çözücü değişimi ve süperkritik noktada CO₂ ile kurutma işlemidir. Çözücü değişimi yönteminde yüksek kaynama noktalı çözücü düşük kaynama noktalı çözücü ile yer değiştirir. Bu sayede gözeneğe sıkıca bağlı çözücü yerine daha zayıf bağlı bir çözücü ile yer değiştirilir. Düşük kaynama noktalı çözücü vakum ve sıcaklık yardımıyla gözenekten uzaklaştırılırken gözenek

yapısı ve kristallik korunur. Diğer bir yöntemde süperkritik noktada CO₂ ile kurutmadır, bu yöntemde de gözenekteki çözücüler yerine CO₂ ile yer değiştirilir ve CO₂ sıvı-gaz fazları arasındaki bir noktadan gözenekten uzaklaştırılır (Mondloch vd. 2013).

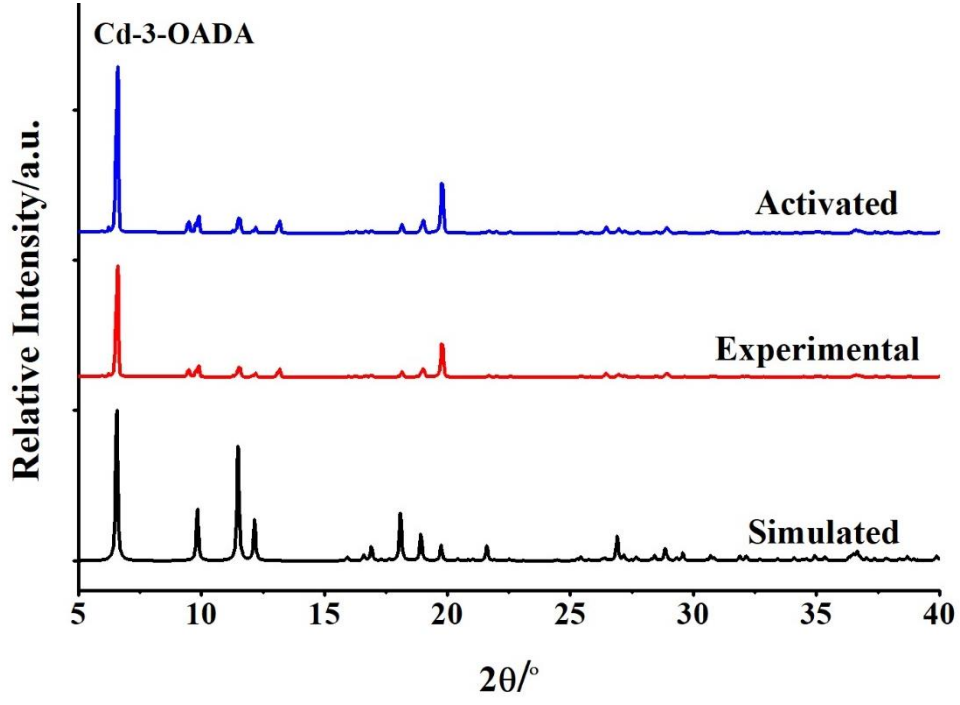
Tez kapsamındaki tüm MOF'lar öncelikle süperkritik nokta kurutucu ile aktifleştirilme işlemine tabi tutulmuştur. Öncelikle MOF'lar etanol içerisinde bir gece bekletilmiştir ve etanoldeki kararlılıkları toz XRD desenleriyle karakterize edilmiştir. Bu bölümde sentezlenen MOF'lar içerisinde yalnız Co-OATA (kırmızı ve mor)'un etanolde kararlı olmadığı yapısının amorf dönüştüğü görülmüştür. Diğer MOF'lar ise süperkritik kurutma işlemine tabi tutulmuş ancak çözücüsünün uzaklaştığı MOF'lar ne yazık ki amorf hale gelmiştir. Bu sebeple hazırlanan MOF'lar için süperkritik nokta kurutma yönteminin uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Aktivasyonda kullanılan diğer bir yöntemde çözücü değiştirme yöntemidir bu yöntemde DMF, DMA, su gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler aseton, diklorometan, metanol gibi daha düşük kaynama noktasına sahip çözücüler ile yer değiştirilir. Sentezlenen tüm MOF'lar yine aseton, diklorometan, metanol içerisinde üç gün ve günde üç kez çözücüsünü yenilemek suretiyle çözücü değiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu kompleksler içerisinde yine Co-OATA (kırmızı ve mor)'un hiçbir çözücüde kararlı olmadığı kristal yapısını koruyamadığı ve amorf yapıya dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca kristal yapısı diğer çözücülerde kararlı olan diğer MOF'ların ise yapısında yer alan çözücü molekülünün en etkili olarak asetonla yer değiştirdiği XRD desenleri ve termogravimetrik analiz ile takip ve tespit edilmiştir (Şekil 4.55-4.67). Aktivasyon sonuçları neticesinde sentezlenen malzemelerin gaz adsorpsiyonu uygulamalarında asetonda bekletilen numunelerle vakum altında 80 °C'de 12 saat degas işlemiyle asetonun uzaklaştırılarak ölçüm alınması, tüm çözücülerde kararsız olan Co-OATA (kırmızı ve mor) için ise doğrudan (aktivasyon yapılmadan) 80 °C'de 12 saat degas işlemiyle çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması planlanmıştır.



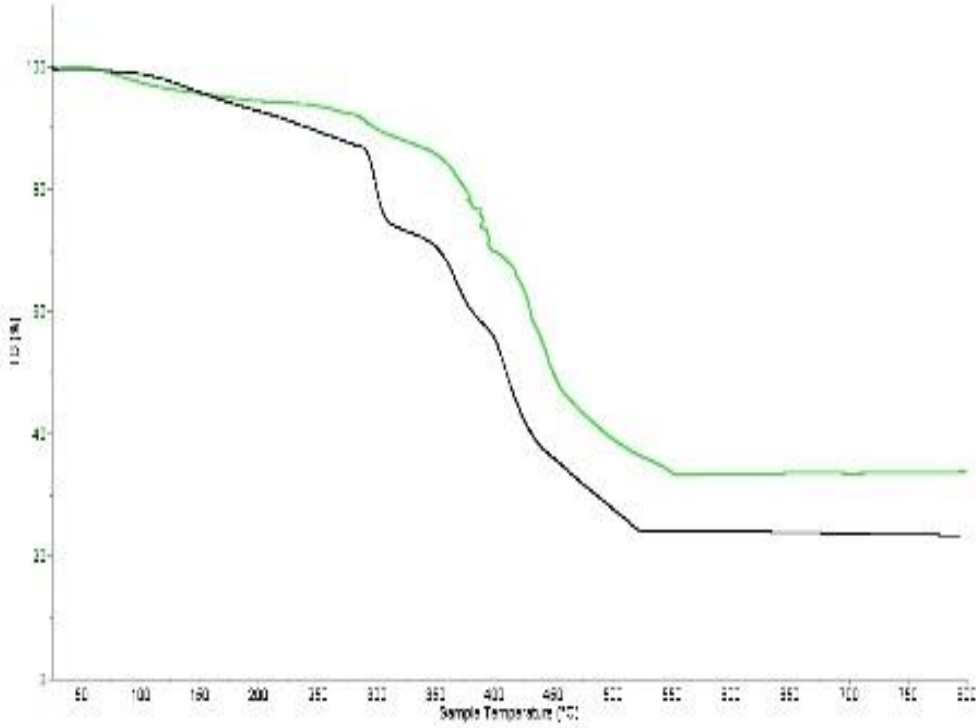
Şekil 4.55: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Zn-3-OADA (1)'nin toz XRD desenleri.



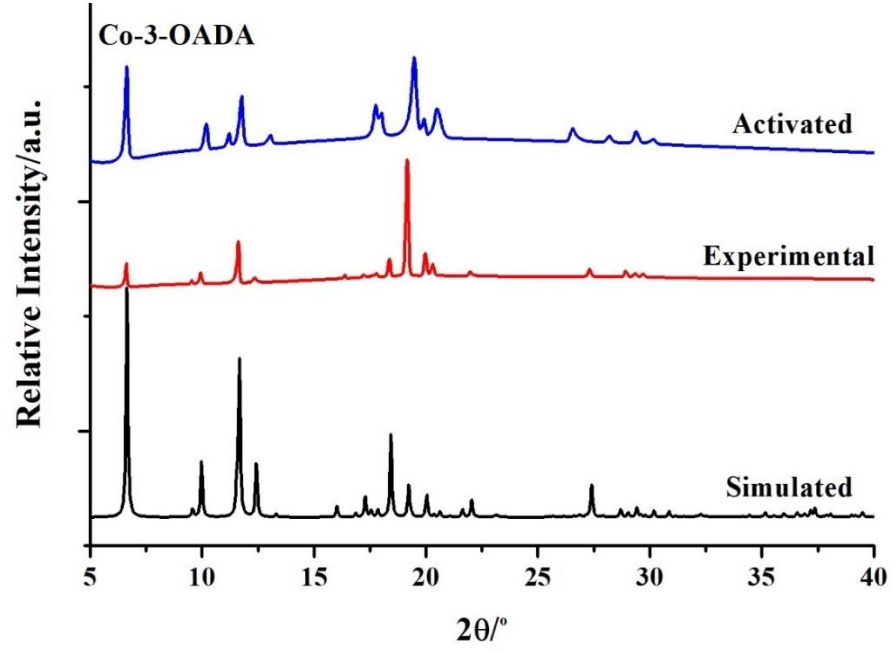
Şekil 4.56: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Zn-OADA (1)'in TG eğrileri (yeşil orjinal kristal, siyah 3 gün aseton).



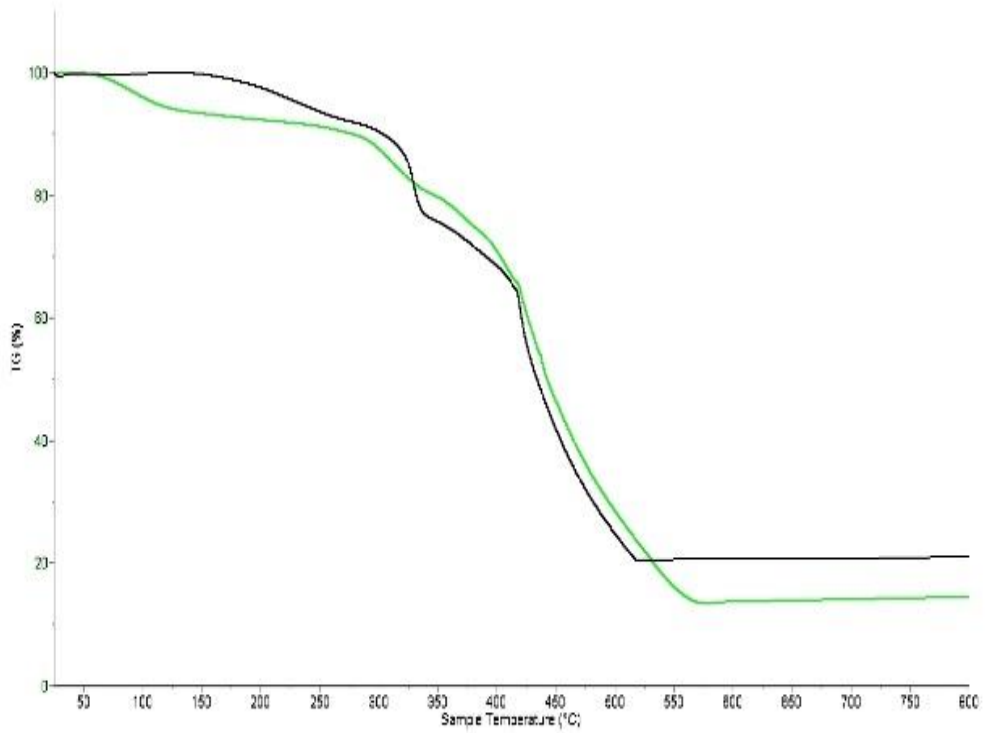
Şekil 4.57: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Cd-3-OADA (2)'nin toz XRD desenleri.



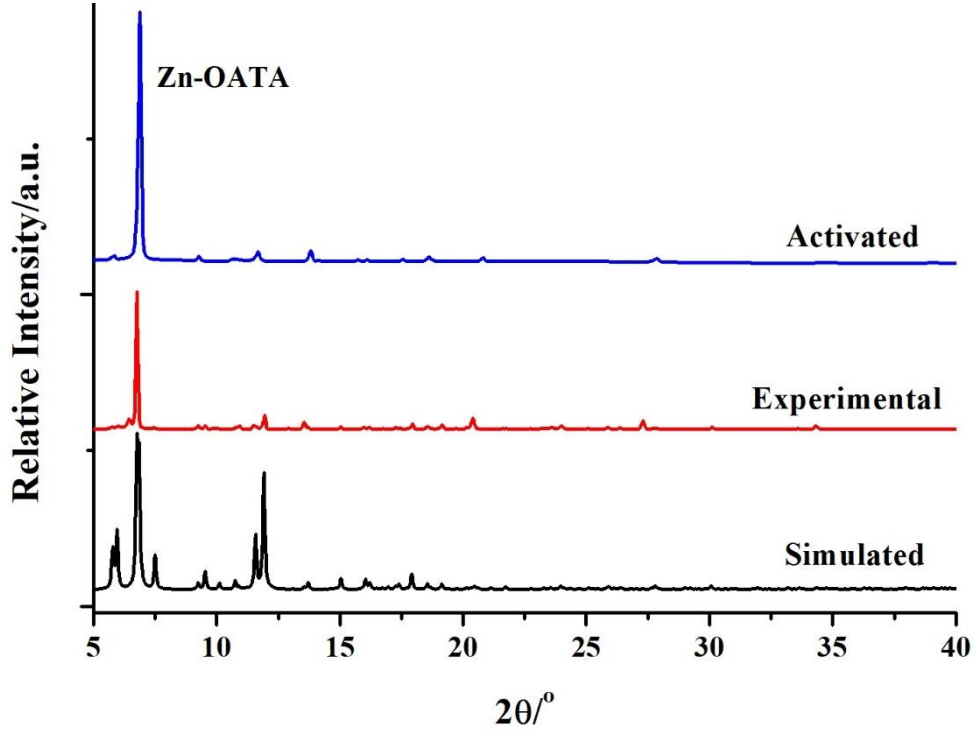
Şekil 4.58: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-3-OADA (2)'in TG eğrileri



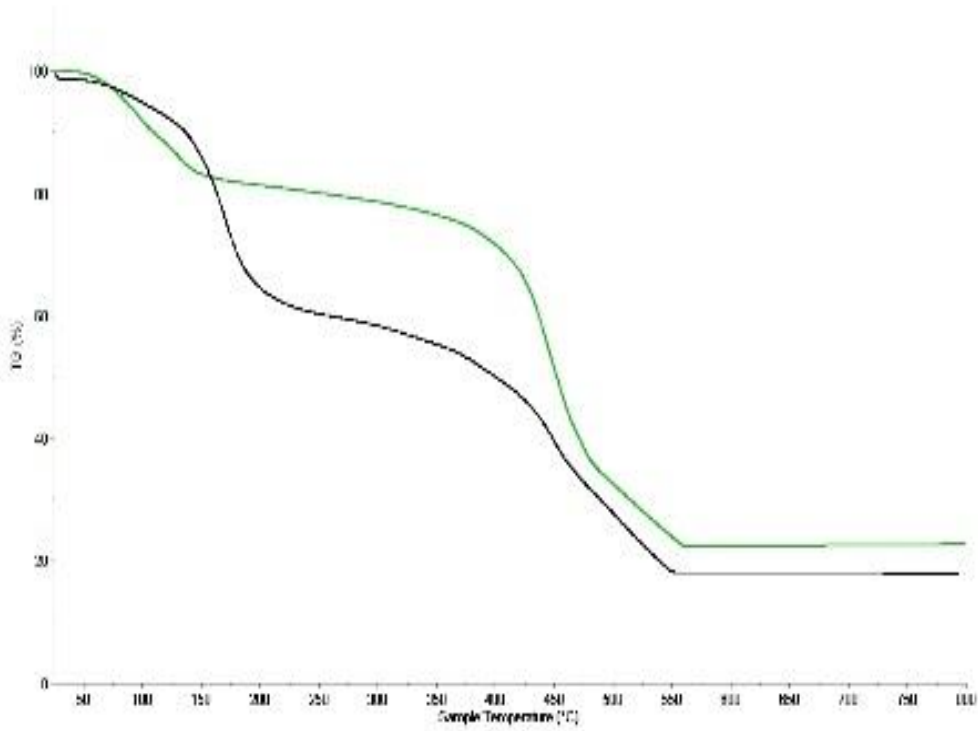
Şekil 4.59: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Co-3-OADA (3)'nın toz XRD desenleri.



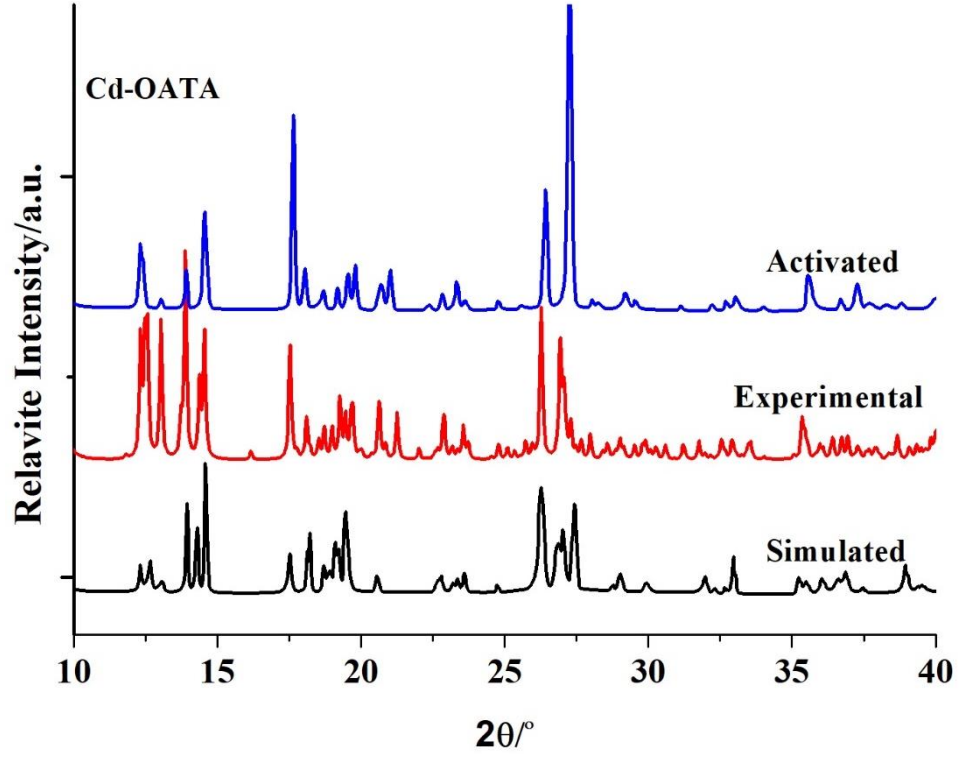
Şekil 4.60: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Co-3-OADA (3)'in TG eğrileri



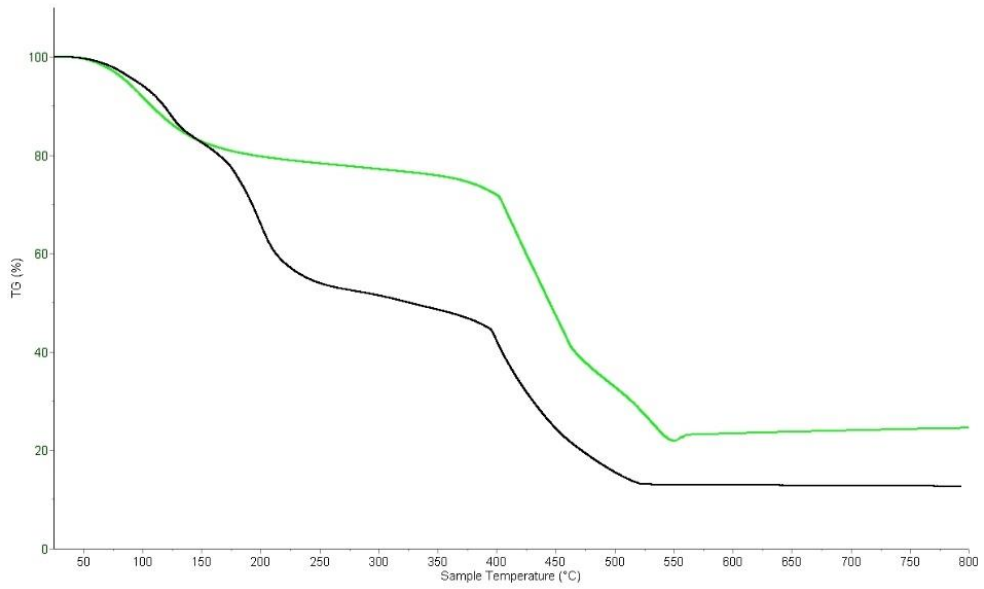
Şekil 4.61: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Zn-OATA (4)'nın toz XRD desenleri.



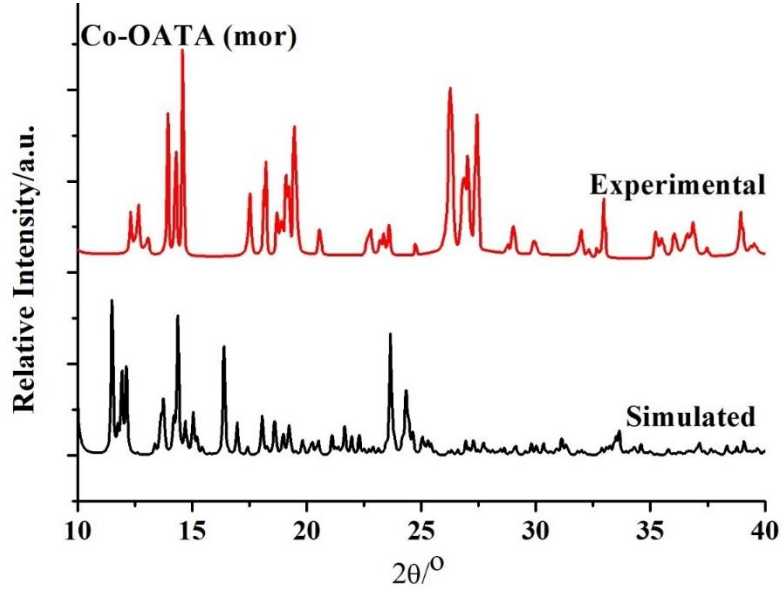
Şekil 4.62: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Zn-OATA (4)'in TG eğrileri



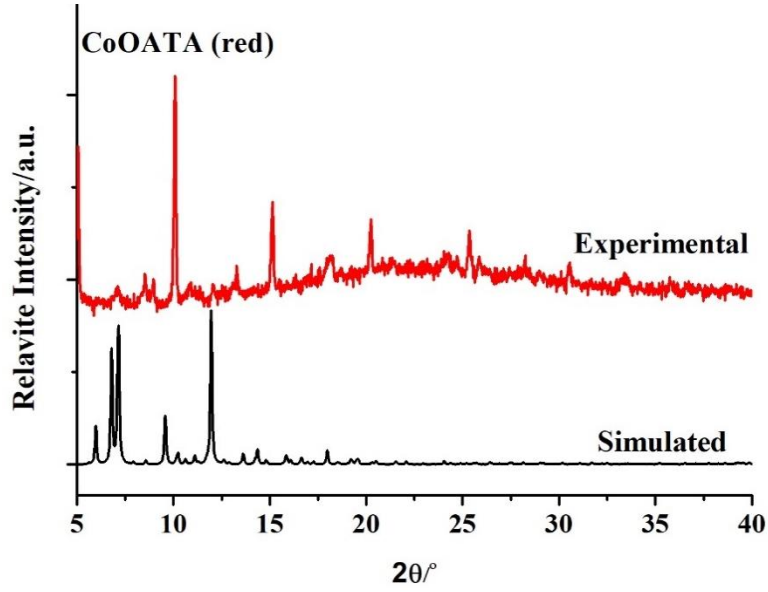
Şekil 4.63: Simüle edilen, deneysel ve aktive edilen Cd-OATA (5)'nin toz XRD desenleri.



Şekil 4.64: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-OATA (5)'in TG eğrileri

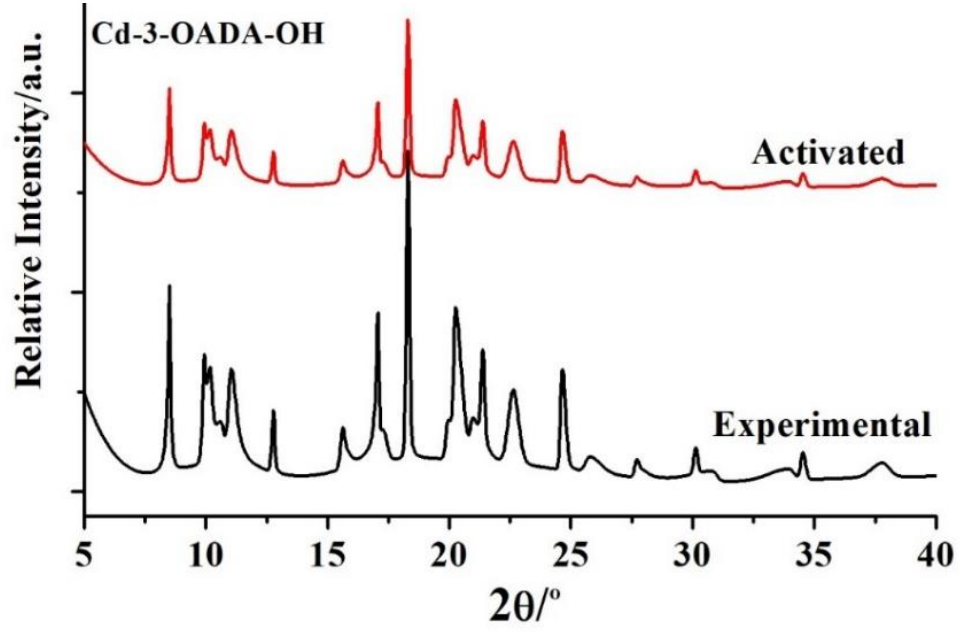


(a)

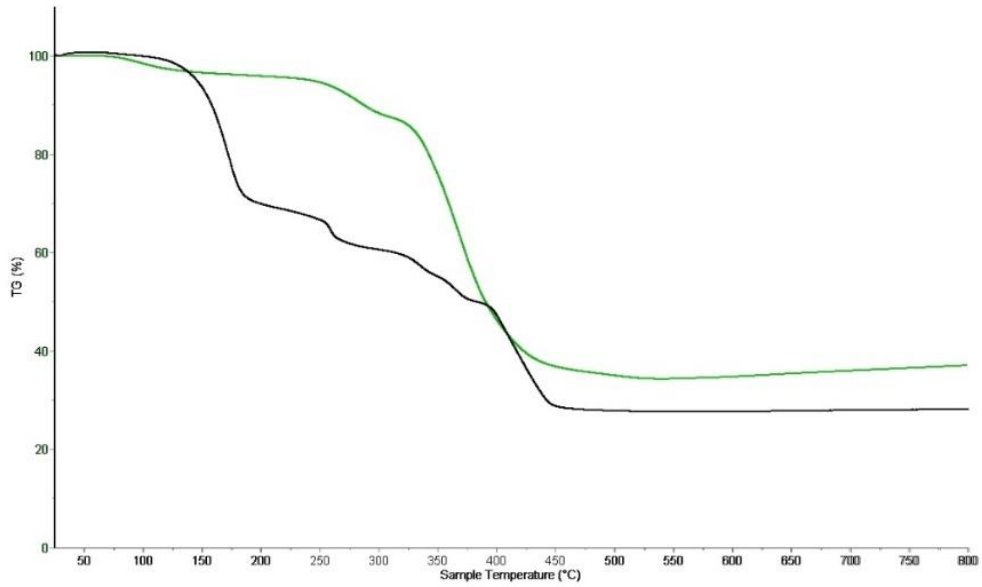


(b)

Şekil 4.65: Simüle edilen ve deneysel elde edilen (a) Co-OATA-mor (6) ve (b) Co-OATA-kırmızı (7)'nin toz XRD desenleri.



Şekil 4.66: Sentezlenen ve aktive edilen Cd-3-OADA-OH'ın (8)'nin toz XRD desenleri.



Şekil 4.67: Asetonda bekletilmiş ve orjinal Cd-3-OADA-OH (8)'in TG eğrileri

4.3.7. Mikrodalga Sentezi ve Metal İyonu Değişimi İle Hazırlanan Malzemelerin Karakterizasyonu

Solvotermal sentez yöntemine kıyasla mikrodalga sentez yöntemi ile malzemeler çok daha kısa sürede ve daha az enerji harcanarak hazırlanabilmektedir. Tez kapsamında

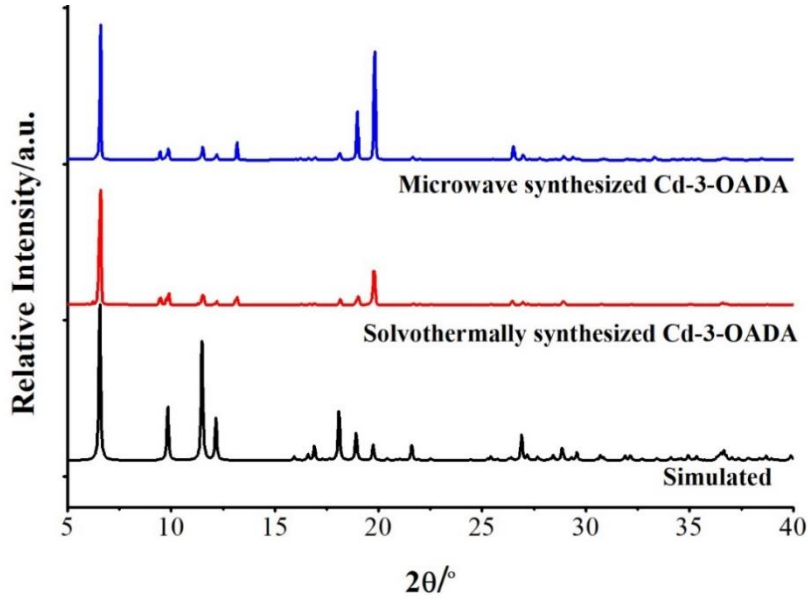
okzalamit içeren ligantlar kullanarak mikrodalga sentez yöntemiyle farklı sıcaklık, süre ve farklı çözücüler içerisinde birçok deney yapılmış ancak dört madde sentezlenebilmiştir. Sentezlenen kompleksler elementel analiz, X-ışınları toz kırınımı ve TG/DTA ve FE-SEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentez ve karakterizasyona ilişkin bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Cd-3OADA-MW (9) 'ın karakterizasyonu

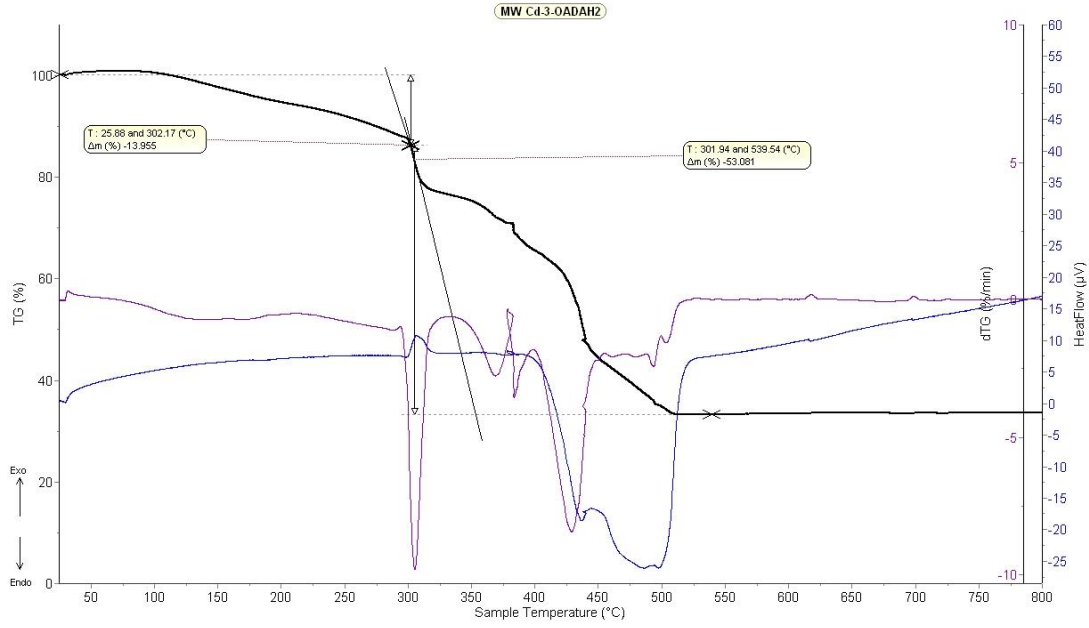
Cd-3OADA-MW (9) kompleksi mikrodalga sentez yöntemiyle 20 dakikada 90°C'de sentezlenebilmiştir. Sentez sıcaklığı olan 90°C'ye 15 dakikada ulaşılmış ve bu sürede 20 dakika beklenmiştir. Ardından oluşan çözelti süzülmüştür. Reaksiyon karışımında çökelek bulunmamaktadır. Oluşan çözelti oda sıcaklığında bekletilmesi neticesinde tek kristaller elde edilmiştir. Tek kristallerin elementel analiz sonucu Cd-3-OADA (2)'nin elementel analizi sonuçlarıyla benzer olduğu görülmüştür (Çizelge 4.6). Oluşan tek kristalin solvotermal sentez ile elde edilen tek kristalle aynı olduğu XRD desenleri incelenerek belirlenmiştir (Şekil 4.68). Mikrodalga sentezi 20 dakika'nın altındaki sürelerde de gerçekleştirilmiş ancak oluşan çözeltinin bekletilmesiyle katı çökelek elde edilememiştir. 20 dakikanın üzerinde ve daha yüksek sıcaklıklarda ise yine aynı kristalin oluştuğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda da denemeler gerçekleştirilmiş ancak 90 °C üzerindeki sıcaklıklarda amorf çökelek elde edilmiştir. Oluşan ürünün XRD deseni Şekil 4.68'de termal analiz eğrileri ise Şekil 4.69'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6: Mikrodalga sentezi ve metal değişimi ile elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları.

		%N	%C	%H
Cd-3-OADA-MW (9)	Teorik	7,99	45,69	3,64
	Deneysel	8,23	46,98	3,27
Zn-OATA-MW (10a)	Teorik	9,45	40,51	4,76
	Deneysel	9,76	35,75	5,28
Zn-OATA-MW (10b)	Teorik	9,45	40,51	4,76
	Deneysel	9,49	37,53	4,78
Cd-OATA-MW (11)	Teorik	9,89	42,41	4,70
	Deneysel	8,73	40,17	4,57
Cu-OATA-Zn (12)	Teorik	8,27	40,91	3,71
	Deneysel	7,47	41,47	4,19



Şekil 4.68: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Cd-3-OADA-MW (9) 'nın toz XRD desenleri.



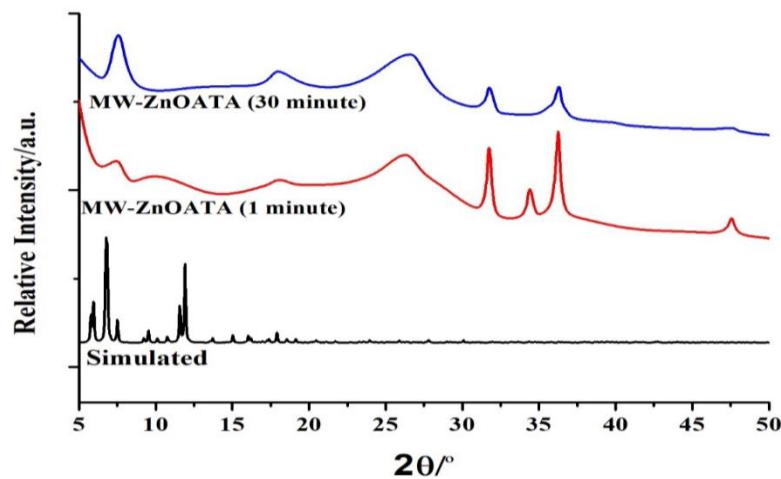
Şekil 4.69: Cd-3-OADA-MW (9)'in TG eğrileri.

Zn-OATA-MW (10)'in karakterizasyonu

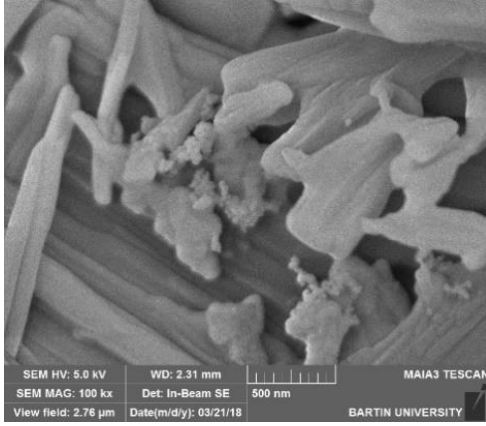
Tez kapsamında Zn-OATA-MW (10)'nın mikrodalga ile sentez koşulları araştırılmıştır. Zn-OATA'nın MW yöntemiyle 90 °C'nin altında sentezlenemediği

görülmüştür. 90 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda da denemeler gerçekleştirilmiştir ancak aynı ürünler elde edilmiştir. Sentez yönteminde kullanılan 90 °C sıcaklığa 15 dakikada ulaşılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 1 dakika'lık ve 30 dakika'lık deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak mikrodalga enerjisini geçiren teflondan yapılmış özel üretilmiş kaplar kullanılmıştır. 1 dakika ve 30 dakika'da sentezlenen ürünlerin XRD desenlerinin benzer olduğu görülmüştür (Şekil 4.70). XRD desenlerinin (2θ) 30-40° aralığında gözlenen şiddetli piklerin solvotermal olarak sentezlenen Zn-OATA'nın XRD deseninde görülmediği tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde bu piklerin ZnO'den kaynaklandığı anlaşılmıştır (Arefi ve Rezaei-Zarchi, 2012). (2θ) 5-10° aralığındaki gözlenen pikler iste Zn-OATA'nın varlığını göstermektedir. Mikrodalga sentez ile elde edilen ürünün ZnO/Zn-OATA kompoziti olduğu ve mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen böyle bir kompozitin literatürde ilk kez bu çalışmada elde edildiği tespit edilmiştir.

Sentezlenen ürünün SEM görüntülerinde çubuk biçiminde ve 500 nm'den büyük parçacıkların ZnOATA olduğu yaklaşık 100 nm boyutundaki küre benzeri yapıların ise ZnO parçacıkları olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.71). 1 dakikada sentezlenen ürün ile 30 dakikada elde edilen ürünün SEM görüntüleri karşılaştırıldığında 1 dakikada ZnO/ZnOATA'nın elde edildiği artan süre ile ZnO miktarının arttığı görülmüştür. Hazırlanan ürünlerin TG analizleri gerçekleştirilmiş ve yarım saatte sentezlenen ürünün son kalan miktarının daha yüksek olduğu böylece daha fazla miktarda ZnO içerdiği düşünülmüştür (Şekil 4.72).



Şekil 4.70: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Zn-OATA-MW (10a ve 10b) 'nın toz XRD desenleri.

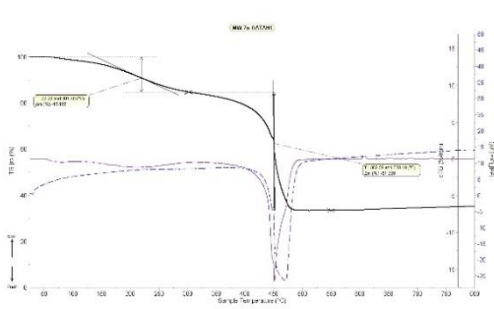


Zn-OATA-MW (10a)

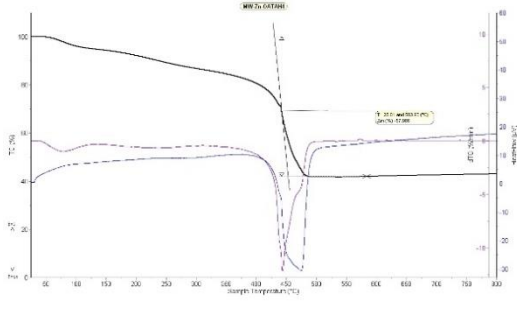


Zn-OATA-MW (10b)

Şekil 4.71: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'nın SEM görüntüleri.



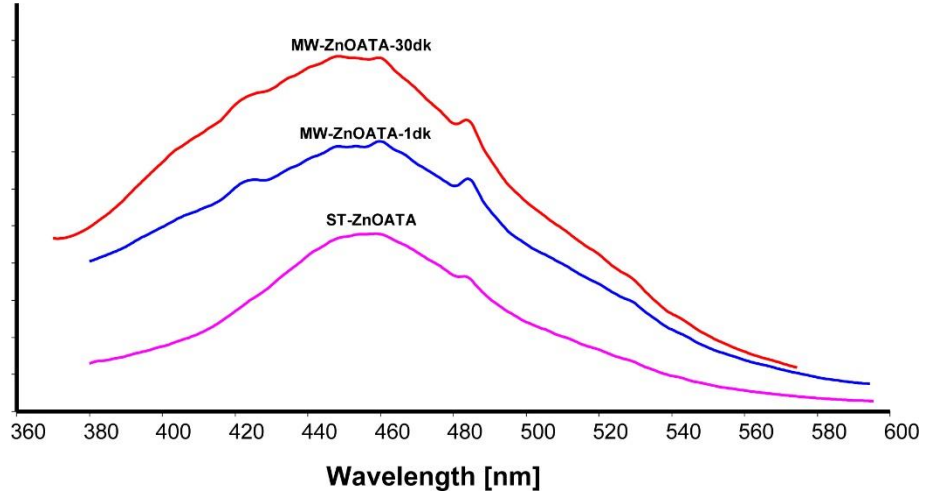
Zn-OATA-MW (10a)



Zn-OATA-MW (10b)

Şekil 4.72: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'in TG eğrileri.

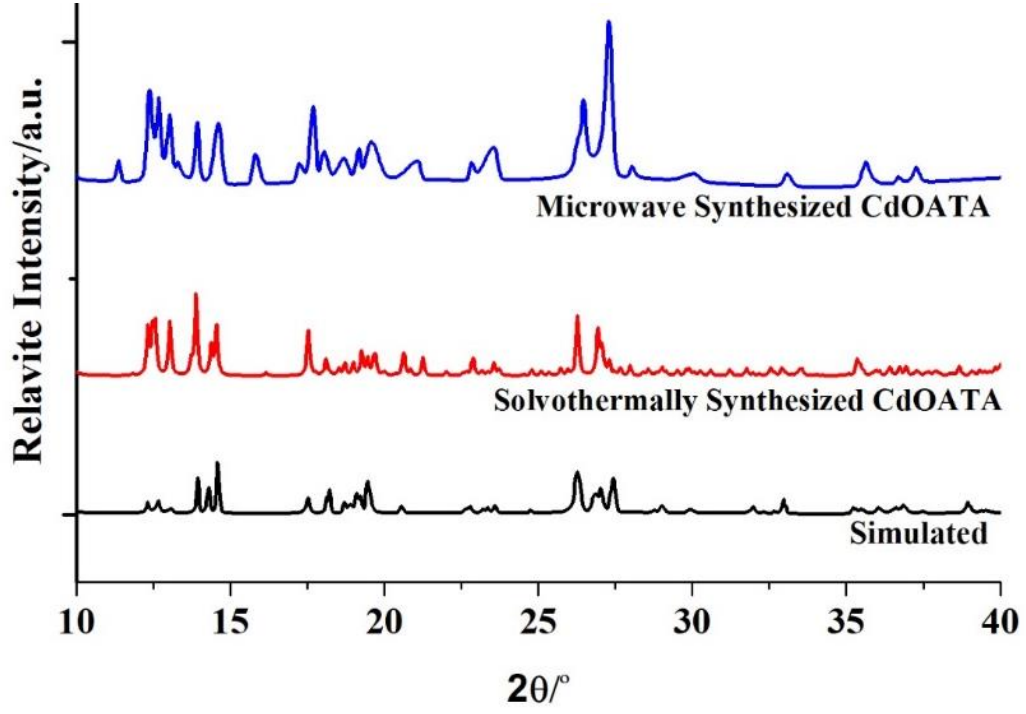
Ayrıca mikrodalga yöntemiyle elde edilen Zn-OATA-MW (10a ve 10b) kompozitlerinin 346 nm'de uyarılması neticesinde emisyon spektrumları kaydedilmiş ve mikrodalga yöntemiyle hazırlanan numunelerde daha şiddetli emisyon gözlenmiştir (Şekil 4.73).



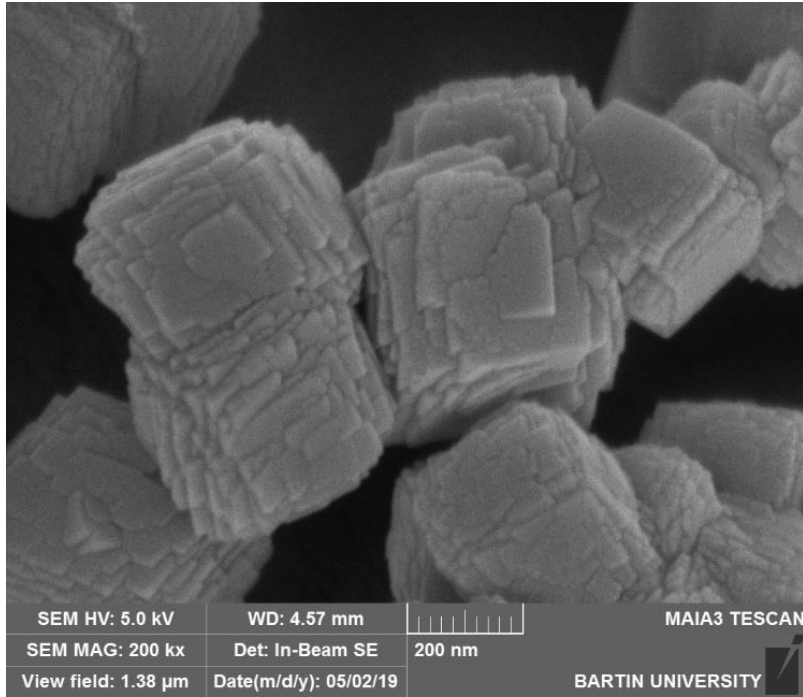
Şekil 4.73: Zn-OATA-MW (10a ve 10b)'nin emisyon spektrumları.

Cd-OATA-MW (4-MW)'in karakterizasyonu

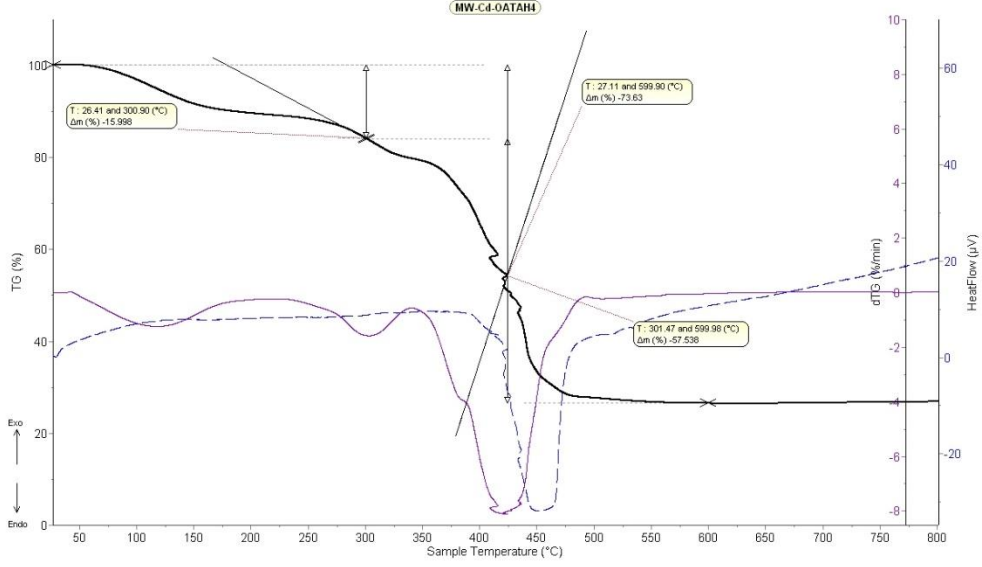
Mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirilen Cd-OATA-MW (11)'nin sentezinde 160 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ürün elde edilememiştir. Cd-OATA'in başlangıç malzemelerin teflon reaksiyon kaplarına doldurulduktan sonra 160°C'ye 15 dakika içerisinde ulaşacak biçimde programlanmıştır. Bu sıcaklıkta 5 dakika boyunca ve daha sonra oda sıcaklığına ulaşması için beklenmiştir. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra reaksiyon kapları süzümüştür. Oluşan çökelek DMF ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Mikrodalga sentez neticesinde oluşan ürünün toz XRD deseni ile tek kristal yapısı belirlenmiş Cd-OATA (5)'in desenlerini karşılaştırılmış ve aynı ürün olduğu görülmüştür (Şekil 4.74). Yapılan SEM analizi neticesinde Cd-OATA-MW (11)'in 200 nm boyutlarında nanoküp biçiminde parçacıklara sahip olduğunu görülmüştür (Şekil 4.75). MOF kristalleri 10 mikron'dan daha büyük olduğu göz önüne alındığında aynı malzemeyi çok daha küçük boyutta sentezlemek oldukça ilgi çekicidir. Sentezlenen kompleksin termal analiz eğrileri ise şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.76).



Şekil 4.74: Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Cd-OATA-MW (11) 'nin toz XRD desenleri.



Şekil 4.75: Cd-OATA-MW (11)'in SEM görüntüsü



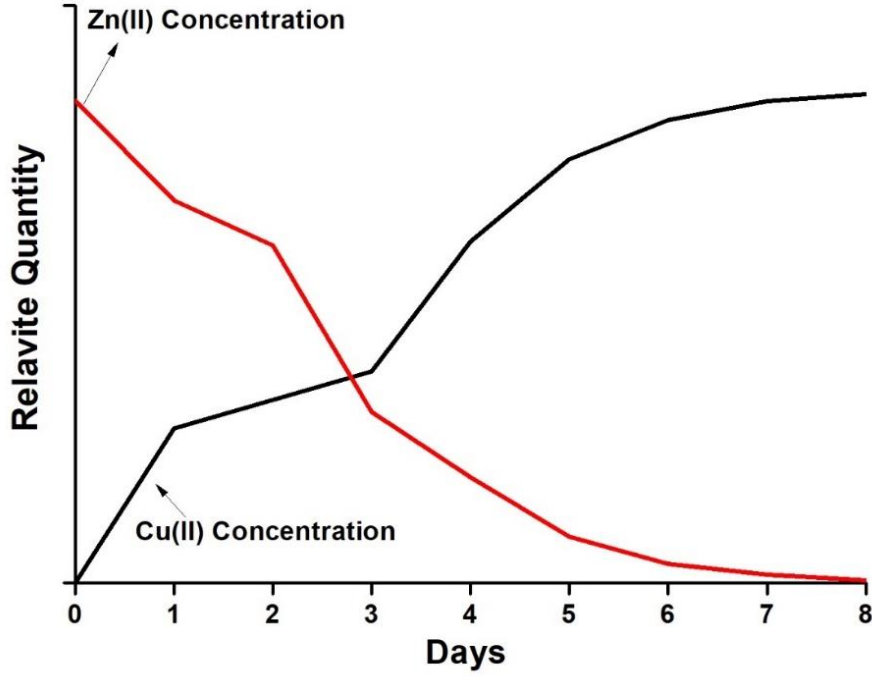
Şekil 4.76: Cd-OATA-MW (11)'in termal analiz eğrileri.

Cu-OATA-Zn (12)'in karakterizasyonu

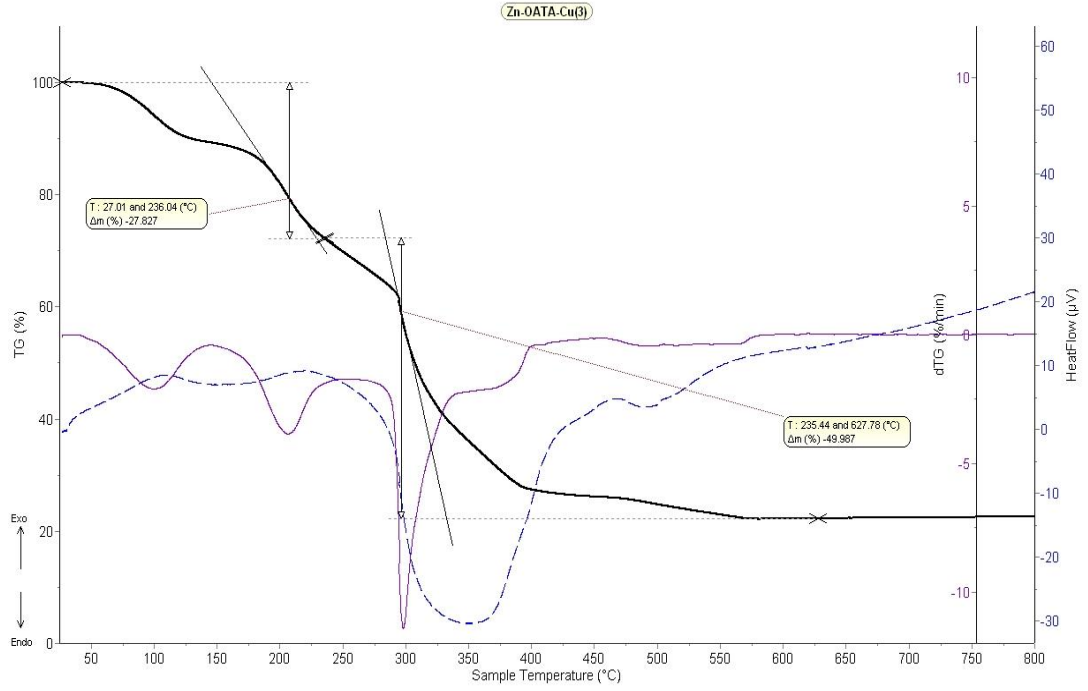
Çözücü yardımlı metal değişimi reaksiyonları yeni MOF'ların sentezinde umut vaat eden yeni bir yöntemdir (Brozek ve Dincă, 2014). Bu yöntem ile daha önce sentezlenememiş ve mikrodalga veya solvotermal sentez ile sentezlenemeyen MOF'lar sentezlenebilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen Cu-OATA-Zn (12) kompleksi çözücü yardımlı metal değişimi yöntemiyle elde edilmiş ve yapısı toz XRD, TG ve ICP-OES yöntemleriyle karakterize edilmiştir (Şekil 4.77-4.79). Bir miktar Zn-OATA (4) kristali 0,1, 0,25 ve 0,5 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun DMF çözeltisi içerisinde sekiz gün bekletilerek hazırlanmıştır. 0,25 ve 0,5 M çözeltilerde değişim daha kısa sürede tamamlanmış 0,1 M'lık çözeltide oluşan sekizinci gün sonunda oluşan ürünün içerisinde ICP analizi neticesinde hiç Zn(II) iyonu varlığına rastlanmamıştır (Şekil 4.77). Bu sayede tüm Cu(II) iyonlarının MOF yapısında yer alan Zn(II) iyonları ile yer değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Turkuaz renkli Cu-OATA-Zn (12) ve solvotermal yöntemle hazırlanan Zn-OATA kristallerinin toz XRD desenlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca yeni hazırlanan Cu-OATA-Zn (12) termal analizi şekilde verilmiştir (Şekil 4.79).

Cu-OATA-Zn (12) kompleksinin yapısında yer alan molekülleri 236,04 °C aralığında kafes yapısından uzaklaşmaktadır (deneysel %27,83, teorik %28,82). Ardından 236,04-557,13 °C aralığında kompleksin yapısında yer alan OATA ligantı

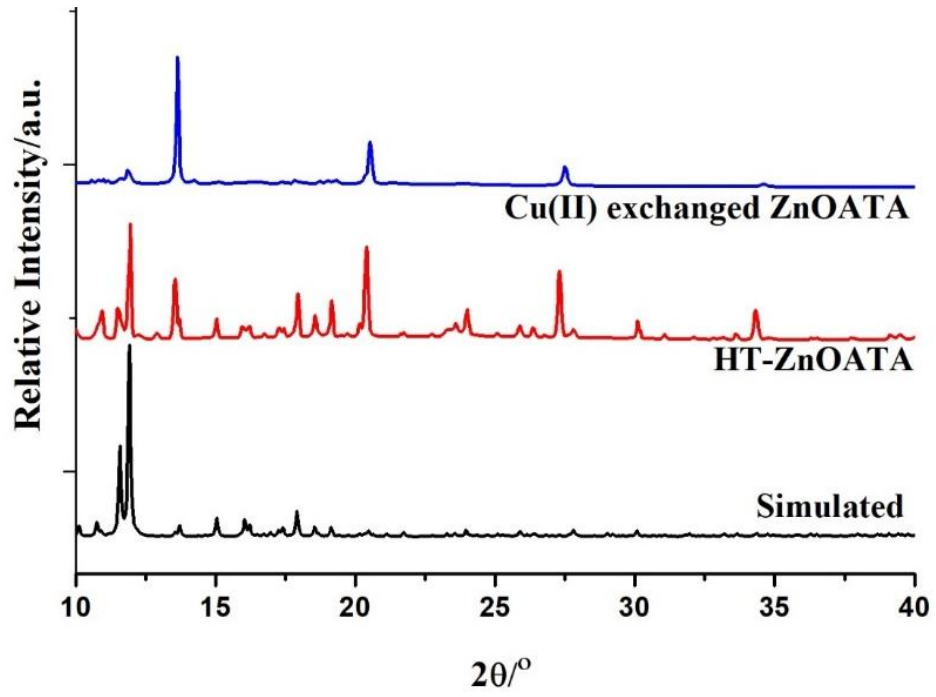
bozunmaktadır (deneysel %49,99, teorik %51,77). Çözücü moleküllerinin uzaklaşmasının tamamlanması ile OATA liganının bozunmaya başlaması arasında plato olmadığından bozunma basamakları kesin olarak hesaplanamamaktadır. 557,13 °C’de bozunma basamakları tamamlanmaktadır. Kompleksin bozunma ürününün CuO olarak hesaplanmaktadır (deneysel %22,18, teorik %21,67). Hesaplamalar elementel analiz ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.77: Zn-OATA (4)'ün Cu-OATA-Zn (12)'e dönüşüm sürecinin ICP ile takip edilmesi.



Şekil 4.78: Cu-OATA-Zn (12)'in TG eğrileri.



Şekil 4.79: Çözücü yardımıyla metal değişimi yöntemiyle sentezlenen Cu-OATA-Zn (12)'nin toz XRD desenleri.

4.3.8. MOF'ların Gaz Adsorpsiyon Performanslarının Araştırılması

Tez kapsamında hazırlanan tüm MOF'ların CH₄, CO₂ ve N₂ gazları için 298 K'de H₂ gazı için ise 77 K'de 1-50 bar aralığında simülasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 273 K ve 298 K'de 1 bar basınca kadar deneysel CO₂ adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve bu bölüm içerisinde izotermeler ile birlikte detaylı olarak tartışılmıştır.

MOF'ların Teorik Gaz Simülasyonları

1990'lı yılların ortalarında başlayan MOF araştırmaları günümüzde birçok farklı bilim dalından binlerce insanın ortak araştırma alanı olmuş durumdadır. Şimdiye kadar elli bin civarında kafes yapısı raporlanmıştır. Ancak bunlar arasında üç bin civarında gözenekli MOF bulunmaktadır. Moleküler simülasyon yöntemleri sayesinde deney için zaman ve malzeme tüketmeden MOF'ların gözenek yapısı ve adsorpsiyon özellikleri hakkında fikir edinilebilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen MOF'ların gaz adsorpsiyon simülasyonları gerçekleştirilmiş ve tüm MOF'ların gözenekli olduğu ve aşağıda detayları tartışıldığı gibi çeşitli düzeylerde gaz moleküllerini adsorbe ettiği hesaplanmıştır.

Kristal yapısı aydınlatılan ve modellenen tüm MOF'ın CH₄, CO₂, N₂ ve H₂ gazları için teorik gaz adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken CH₄, CO₂, N₂ gazları için 298 K ve 1-50 bar aralığında hesaplama yapılırken 298 K'de önemsiz düzeyde H₂ adsorplandığı için MOF'ların H₂ adsorpsiyon kapasiteleri 77 K'de yine 1-50 bar basınçta hesaplanmıştır. Simülasyonlara ilişkin izotermeler Şekil 4.80-4.87'de verilmiştir. Ayrıca CH₄, CO₂, N₂ ve H₂ gazlarının adsorpsiyon kapasitelerine ilişkin bazı bilgiler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

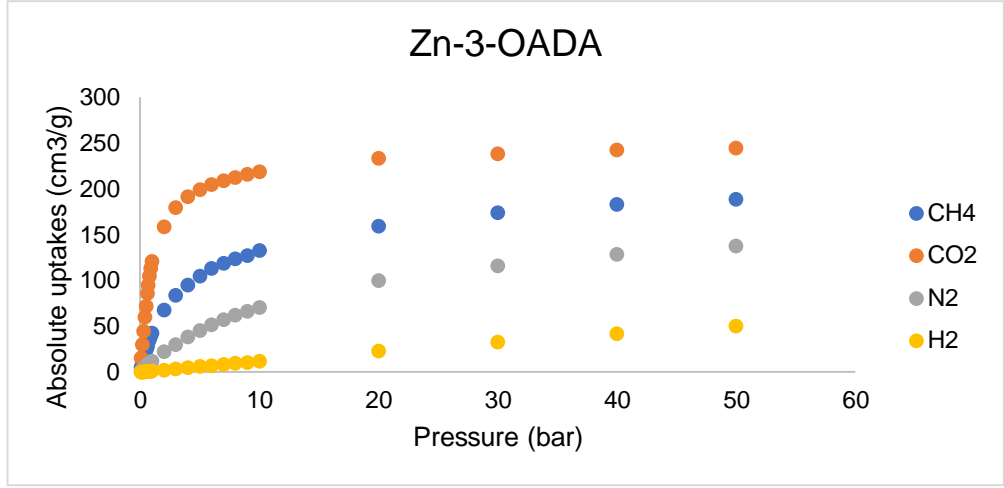
Çizelge 4.7: MOF'ların 298 K'de hesaplanan gaz adsorpsiyon kapasiteleri.

Basınç (bar)	CH ₄ (cm ³ /g)		CO ₂ (wt%)		N ₂ (cm ³ /g)		H ₂ (wt%) ^b	
	1	35	1	50	1	50	1	10
Zn-3- OADA (1)	42,64	178,81	23,75	48,09	12,19	138,16	2,97	3,92
Cd-3- OADA (2)	40,18	162,10	22,02	43,47	11,54	125,48	2,68	3,51
Co-3- OADA (3)	23,13	118,00	17,64	41,09	7,11	97,15	2,78	3,72
Zn- OATA (4)	22,31	227,89	10,05	73,63 (40) ^c	7,49	160,14	2,13	5,26
Cd- OATA (5)	19,26	110,15	16,43	31,96	5,72	71,68 (30) ^c	2,15	2,80
Co- OATA Kırmızı (6)	18,11	222,65	7,36	79,85	6,52	156,68	1,90	5,16
Co- OATA Mor (7)	26,06	197,91	15,35	56,90	7,81	146,00	2,41	4,33
Cu- OATA- Zn (12)	19,00	229,96	8,47	77,40 (40) ^c	6,74	161,40	1,91	5,33

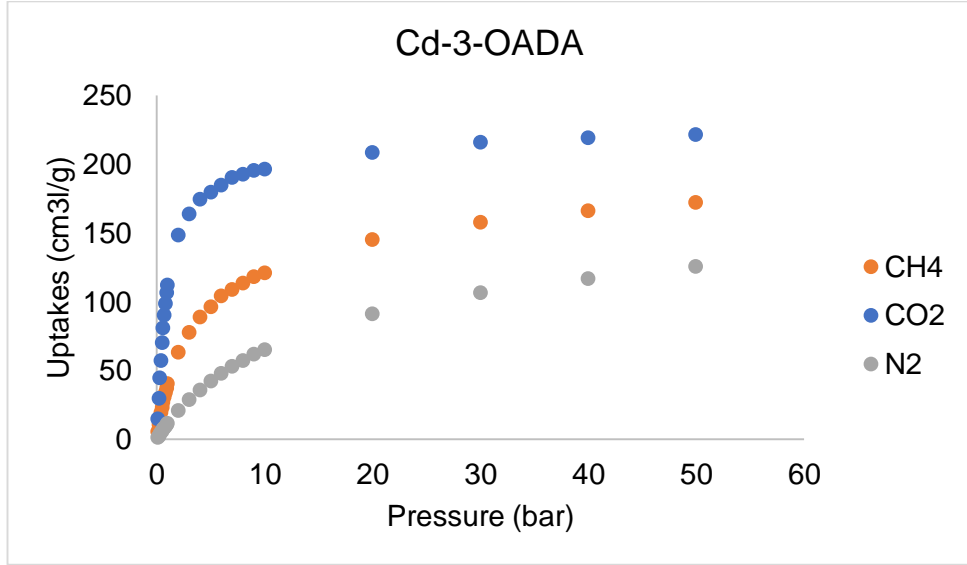
^aAdsorpsiyon kapasiteleri CH₄ ve N₂ için literatürde yaygın olarak verildiği şekliyle cm³/g, CO₂ ve H₂ için ise kütlece yüzde olarak (% wt.) verildi. ^bH₂ gazı için yapılan hesaplamalar 77 K'de hesaplandı. ^cFarklı basınç değerleri için yapılan hesaplama parantez içinde verildi.

Ana bileşeni CH₄ olan doğal gaz içten yanmalı motora sahip araçlarda kullanılabilir. Yüksek kapasiteli metan depolaması için güvenli, ucuz ve uygun yöntem ve malzemelerin gerçekleştirilmesi, doğal gaz'ın araçlarda kullanılmasını önemli ölçüde kolaylaştırabilir. Gözenekli maddeleri içeren adsorpsiyon temelli süreç etkin bir depolama yöntemidir. Metal organik kafesler, olağanüstü yüksek gözenekliliklerine, ayarlanabilir gözenek/kafes boyutlarına ve kolayca immobilize edilmiş işlevsel gruplarıyla CH₄ depolayabilmek için potansiyel adaylar olarak görülmektedir (He ve diğ., 2014).

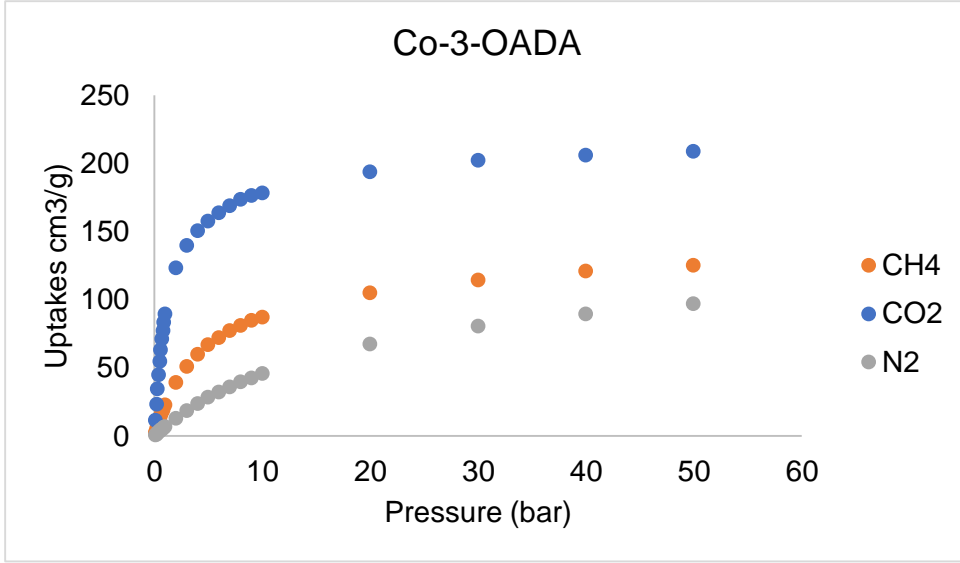
CH₄ adsorpsiyonları 1-50 bar aralığında 298 K'de gerçekleştirilmiştir ve literatürde yaygın olduğu cm³/g olarak ifade edilmiştir. Simülasyonları gerçekleştirilen malzemeler arasında 1 bar'da en yüksek CH₄ adsorpsiyonuna sahip MOF'un Zn-3-OADA (1) olduğu hesaplanmıştır. Diğer kafeslerin CH₄ adsorpsiyon kapasiteleri 18,11-42,64 cm³/g aralığında gerçekleştiği görülmüştür. 1 bar'daki CH₄ adsorpsiyon kapasitelerinin sıralaması şu şekildedir: Zn-3-OADA (1) (42,64 cm³/g)>Cd-3-OADA (2) (40,18 cm³/g)>Co-OATA (mor) (7)(26,06 cm³/g)> Zn-OATA (4) (22,31 cm³/g)>Cd-OATA (5) (19,26 cm³/g)> Cu-OATA- Zn (12) (19,00 cm³/g)>Co-OATA (kırmızı) (6) (18,11 cm³/g). Ancak basınç yükseldikçe iki boyutlu ve daha düşük yüzey alanına sahip olan Zn-3-OADA (1) Cd-3-OADA (2) ve Co-3-OADA (3) doyuma ulaşmıştır. Doğal gaz depolama performansı açısından sentezlenen üç boyutlu yapıların daha yüksek miktarda CH₄ gazı adsorplayabileceğinin hesaplanmıştır. 35 bar basınçtaki CH₄ adsorpsiyon kapasiteleri 110,15-229,96 cm³/g aralığında gerçekleşmiş sentezlenen kompleksler arasında en yüksek kapasiteye sahip olan kafes ise Cu-Zn-OATA (12) olarak belirlenmiştir. 95 bar'daki adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması şu şekilde verilebilir: Cu-OATA- Zn (12) (229,96 cm³/g)>Zn-OATA (4) (227,89 cm³/g)>Co-OATA Kırmızı (6) (222,65 cm³/g)> Co-OATA Mor (7) (197,91 cm³/g)>Zn-3-OADA (1) (178,81 cm³/g)>Cd-3-OADA (2) (162,10 cm³/g)>Co-3-OADA (3) (118,00 cm³/g)>Cd-OATA (5) (110,15 cm³/g). Literatürde yer alan MOF'lar ile karşılaştırıldığında 298 K ve 35 bar basınçta Cu-Zn-OATA (12)'nin CH₄ adsorpsiyon kapasitesi NJU-Bai-12 (191,57 cm³/g) (Zheng ve diğ, 2013), Ni-MOF-74 (172,47 cm³/g) (Tan ve diğ, 2015), UiO-66(Zr)-NH₂ (122,05 cm³/g) (Abid ve diğ, 2013) ve okzalamit grubu içeren HNUST-3 (217,20 cm³/g) (Wang ve diğ, 2013)'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Öte yandan Cu-Zn-OATA (12)'nin 35 bar'daki CH₄ depolama kapasitesi literatürde rekor düzeyde CH₄ tutabildiği ifade edilen HKUST-1 (255,68 cm³/g) (Sun ve diğ, 2014), MOF-5 (264 cm³/g) (Saha ve diğ, 2010), PCN-14 (234 cm³/g) (Lucena ve diğ, 2011) ve NU-125 (312,06 cm³/g)'den (Wilmer ve diğ, 2013) daha düşük olduğu görülmüştür.



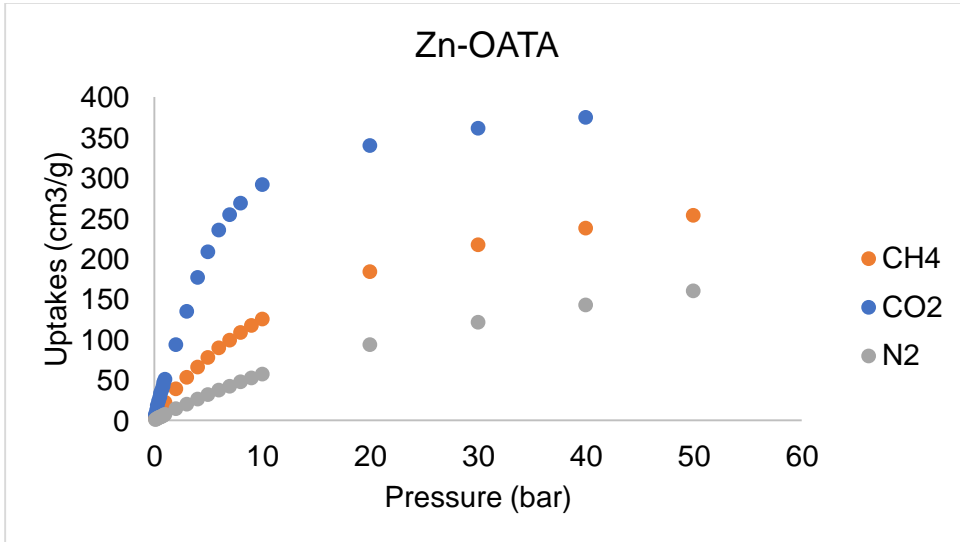
Şekil 4.80: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, N₂ ve H₂ adsorpsiyon teorik izotermeleri.



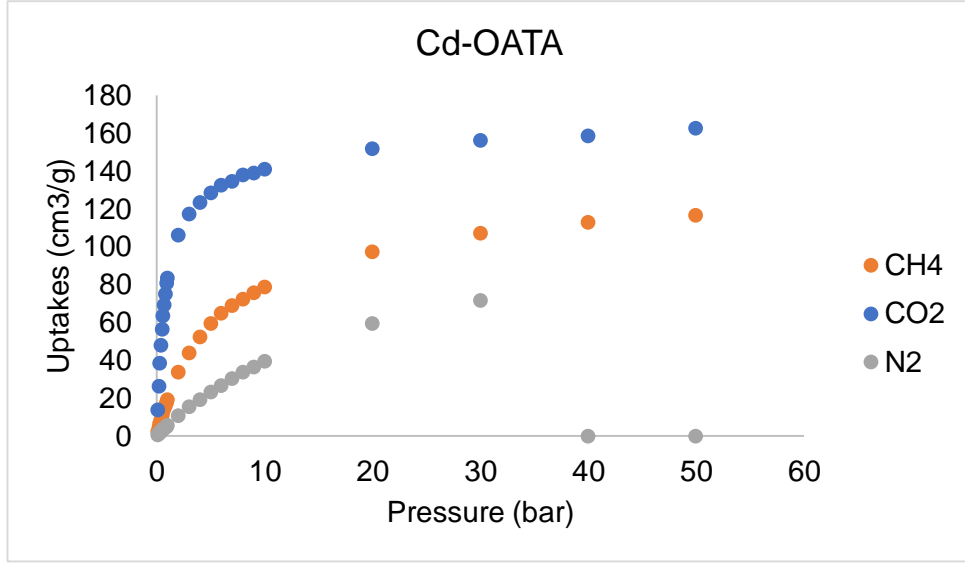
Şekil 4.81: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de CH₄, CO₂ ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermeleri.



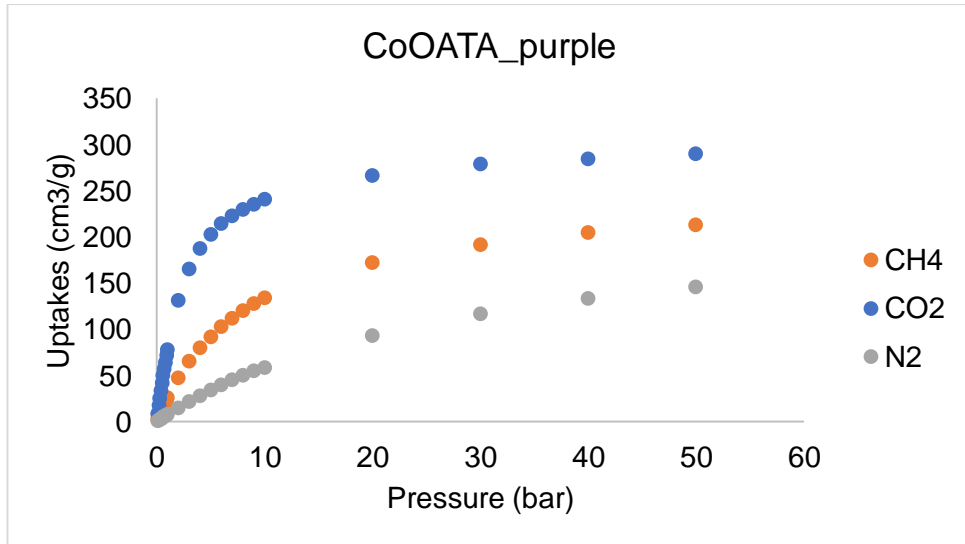
Şekil 4.82: Co-3-OADA (3)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.



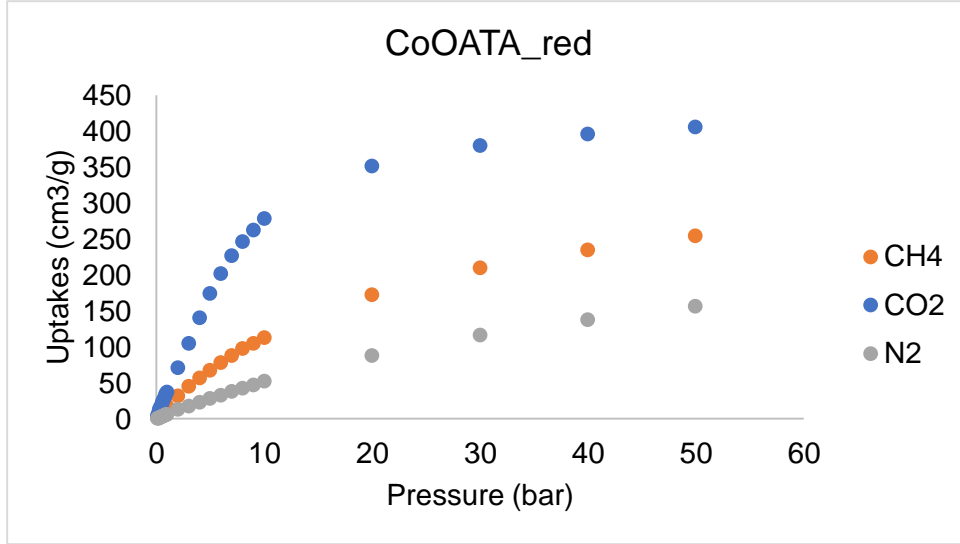
Şekil 4.83: Zn-OATA (4)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.



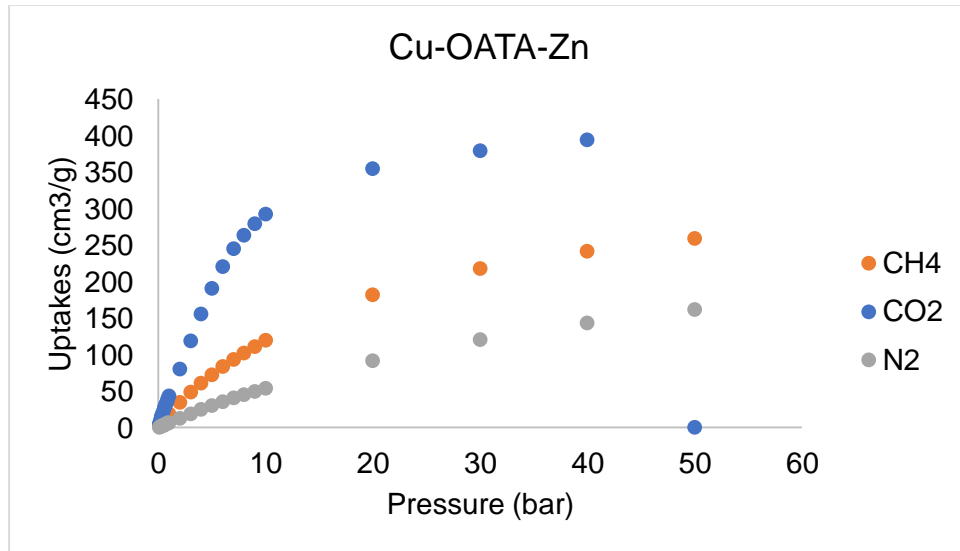
Şekil 4.84: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.



Şekil 4.85: Co-OATA (mor) (6)'nın 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.



Şekil 4.86: Co-OATA (kırmızı) (7)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.



Şekil 4.87: Cu-OATA-Zn (12)'nin 298 K'de CH₄, CO₂, ve N₂ adsorpsiyon teorik izotermi.

Son zamanlarda MOF'lar düşük basınçlarda bile CO₂ yakalaması için ümit verici malzemeler oldukları kabul edilmiştir ve MOF adsorbanlarının CO₂ yakalama ve gaz karışımlarından CO₂ ayırımı süreçleri hakkında birçok araştırma bulunmaktadır. Sentezlenen MOF'ların CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri 298 K 1-50 bar aralığında hesapsal yöntemlerle araştırılmıştır. 1 bar'daki CO₂ yakalama performansları baca gazı karışımlarından CO₂ ayırmak için önemlidir. MOF'ların 1 bar'daki CO₂ adsorpsiyon kapasitesi kütlece yüzde (% wt.) 7,36-23,75 aralığında gerçekleşmiştir.

CO₂ adsorpsiyon performansları Zn-3-OADA (1) (wt% 23,75)> Cd-3-OADA (2) (wt% 22,02)>Co-3-OADA (3) (wt %17,64)> Cd-OATA (5) (wt% 16,43)> Co-OATA (mor) (7) (wt% 15,35)>Co-OATA (kırmızı) (7) (wt% 7,36)> Cu-OATA- Zn (12) (wt% 8,47) sıralamasıyla gerçekleşmiştir. Hesaplanan MOF'ların düşük basınçtaki adsorpsiyon kapasiteleri literatürde yer alan birçok kafes yapısının CO₂ adsorpsiyon performansından daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8). Ayrıca MOF'ların 50 bar basınca kadar CO₂ depolama performansları da hesaplanmıştır ve şu sırada değiştiği görülmüştür; Co-OATA (kırmızı) (6) (wt %79,85)>Cu-OATA- Zn (12) (wt %77,40)>Zn-OATA (4) (wt %73,63)>Co-OATA (mor) (7) (wt %56,90)>Zn-3-OADA (1) (wt %48,09)>Cd-3-OADA (2) (wt %43,47)>Co-3-OADA (3) (wt %41,09)>Cd-OATA (5) (wt %31,96). Düşük ve yüksek basınç performansı karşılaştırıldığında üç boyutlu kafeslerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu için artan basınçla daha fazla miktarda CO₂'i gözeneklerinde hapsettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.8: Literatürde yer alan CO₂'e duyarlı fonksiyonel gruplar ile dekore edilen MOF'ların 1 bar 298 K CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri.

MOF	Yüzey Alanı(m ² /g, BET)	Yüzdece CO ₂ adsorpsiyon Kapasitesi (wt%)	Kaynak
NJU-Bai-3(Amid)	2690	10,0	Duan ve diğ, 2012
[Cu ₃ (TPBTM)] (N içeren heterohalka)	2171	23,28	B. Li ve diğ, 2012
[Cu ₃ (TDPAT)](N içeren heterohalka)	1938	25,8	Liu ve diğ, 2014
NOTT-125(okzalamit)	2471	18,19	Nada H Alsmail ve diğ, 2014
NOTT-122	3286	20,40	Yan ve diğ, 2013
mmen-Mg ₂ (dobpdc) (Alkil-NH ₂)	894	12,7	Darunte ve diğ, 2017
NH ₂ -Cr-MIL-101 (Alkil-NH ₂)	185	13,6	Huang ve diğ, 2016
Al-MIL-53-OH (Ari-OH)	1270	8,5	Yang ve diğ, 2016
ZnSO ₂ Me-100 (Sülfon)	1776	6,5	Bryant ve diğ, 2017
ZJNU-40 (Selenadiazol)	2072	16,8	C. Song ve diğ, 2016
Co-tzpa (Carboxylate)	455	12,5	H.-H. Wang ve diğ, 2017

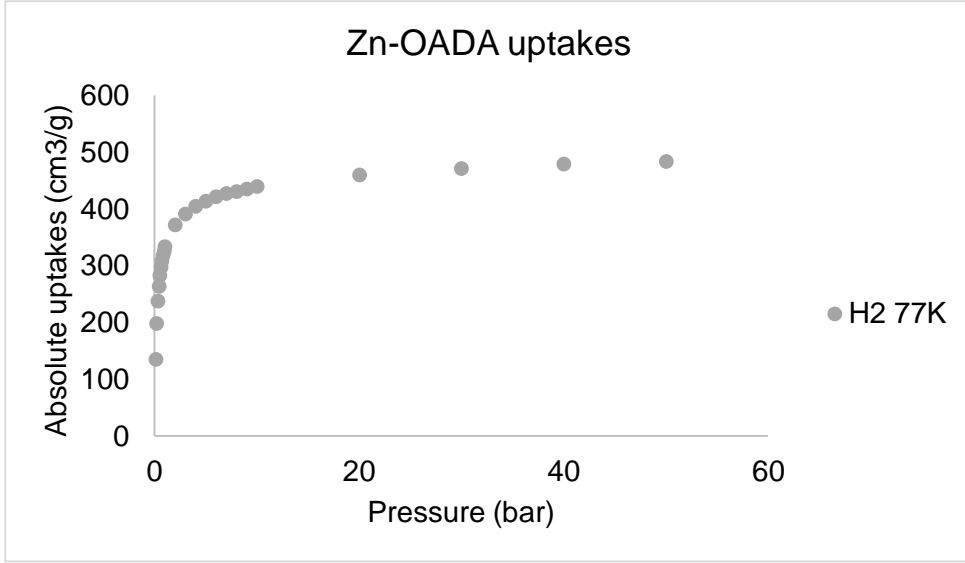
Sentezlenen malzemelerin gaz seçiciklerini hesaplamak amacıyla 298 K'de 1-50 bar aralığında azot gazı adsorpsiyonu araştırılmıştır. Malzemelerin seçiciliklerinin yüksek olması iki bileşenli gaz karışımından birine daha fazla ilgi göstermesinin ölçüsüdür. O halde CO₂/N₂ karışımı gibi kuru baca gazları karışımında gözenekli adsorbanın CO₂'e ilgisi çok yüksek olmalı öte yandan N₂ gazına ise ilgisinin düşük olması istenmektedir. Sentezlenen MOF'ların 1 bardaki N₂ adsorpsiyon kapasitesi (ilginin en az'dan yüksek'e doğru) şu şekilde sıralanabilmektedir; Cd-OATA(5)>Co-OATA (kırmızı) (6)>Cu-OATA-Zn(12)>Co-3-OADA (3)>Zn-OATA (4)>Co-OATA (mor) (7)>Cd-3-OADA (2)>Zn-3-OADA (1).

Hidrojen, sabit, mobil ve taşınabilir güç uygulamaları ve çeşitli yakıt hücresi uygulamaları için ideal bir enerji taşıyıcısıdır. "Hidrojen Ekonomisi" nin başarılı bir şekilde uygulanması sera gazı emisyonlarını hafifletecek ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltacaktır. 'Hidrojen Ekonomisine' sorunsuz geçişin önündeki en büyük engellerden biri uygun hidrojen depolama sistemlerinin bulunmamasıdır. 2003 yılında Yaghi'nin yaptığı ölçümler neticesinde MOF'ların iyi birer hidrojen taşıyıcısı potansiyeline sahip olduğu belirlenmiş ve o günden beri üzerinde birçok araştırma yapılmıştır (Langmi ve diğ, 2014).

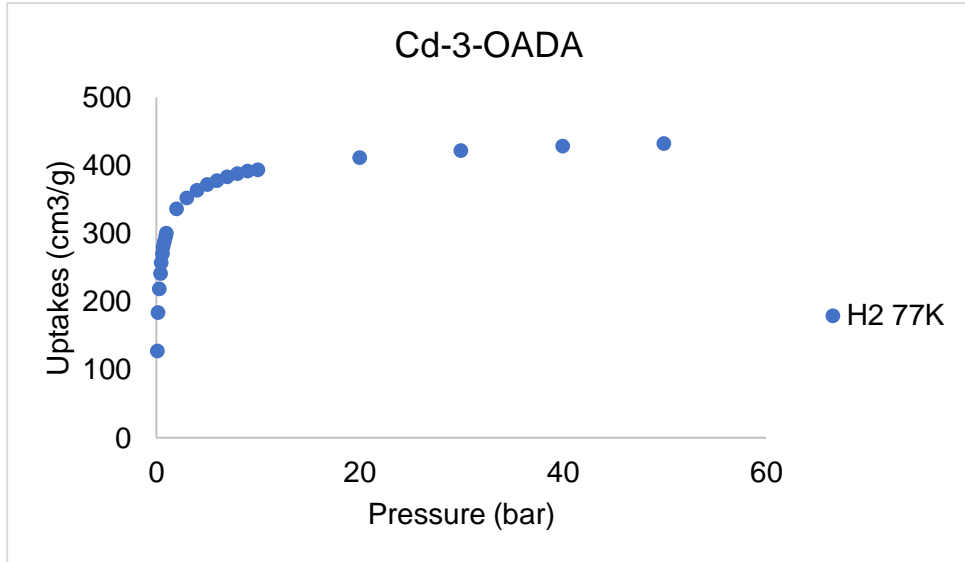
MOF'ların H₂ adsorpsiyon kapasitesi 77 K'de araştırılmış (Şekil 4.88-4.95) ve şu şekilde sıralanabileceği görülmüştür: Zn-3-OADA (1) (wt %2,97)>Co-3-OADA (3) (wt %2,78)> Cd-3-OADA (2) (wt %2,68)>Co-OATA (mor) (7)(wt %2,41)> Cd-OATA (5) (wt %2,15)> Zn-OATA (4) (wt %2,13)> Cu-OATA-Zn (12)(wt %1,91) ve Co-OATA (kırmızı) (6) (wt %1,90). Literatür incelendiğinde MOF'ların hidrojen gazı adsorpsiyonu konusunda yapılan birçok derleme araştırmasındaki kafes yapısından daha üstün H₂ adsorpsiyonu sergilediği görülmüştür (Çizelge 4.9). Ayrıca tüm MOF'ların 77K'deki H₂ adsorpsiyon kapasiteleri kütlece yüzde olarak Şekil 4.96'da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Literatürde yer alan bazı MOF'ların 1 bar 77 K'deki H₂ adsorpsiyon kapasiteleri.

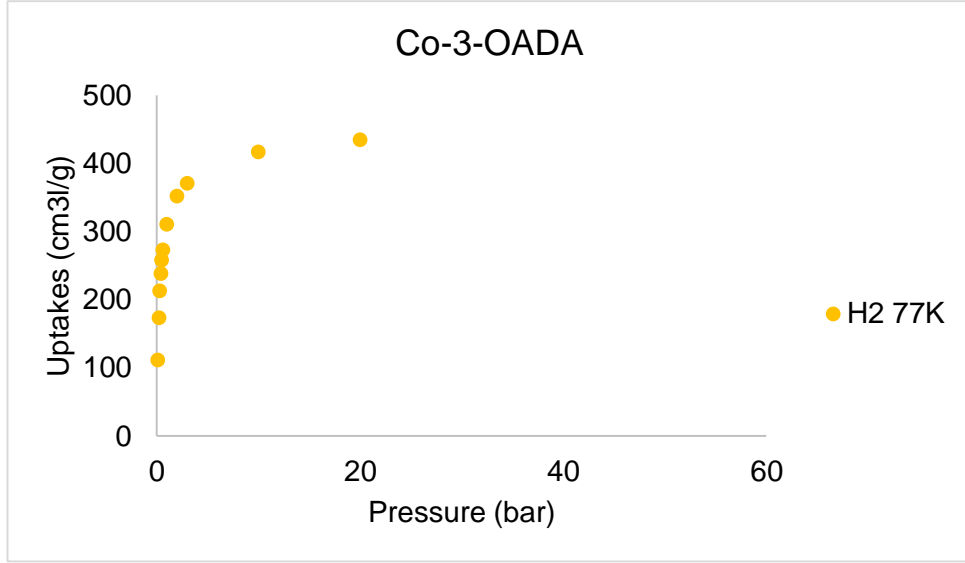
	Yüzey Alanı (m ² /g, BET)	H ₂ adsorpsiyon Kapasitesi (wt %)	Kaynak
Co ₂ (bdc) ₂ (dabco)	1600	2,27	Wang ve diğ, 2008
DUT-6	-	2,02	Klein ve diğ, 2009
NOTT-102	2932	2,19	Lin ve diğ, 2009
HKUST-1	1482	2,90	Lin ve diğ, 2012
MOF-74(Mg)	1510	2,2	Brown, ve diğ, 2011
NU-100	6143	1,79	Farha ve diğ, 2010
PCN-46	2500	1,95	Zhao ve diğ, 2010
UTSA-20	1156	2,9	Guo ve diğ, 2011
SNU-1	1121	1,9	Lee ve diğ, 2005



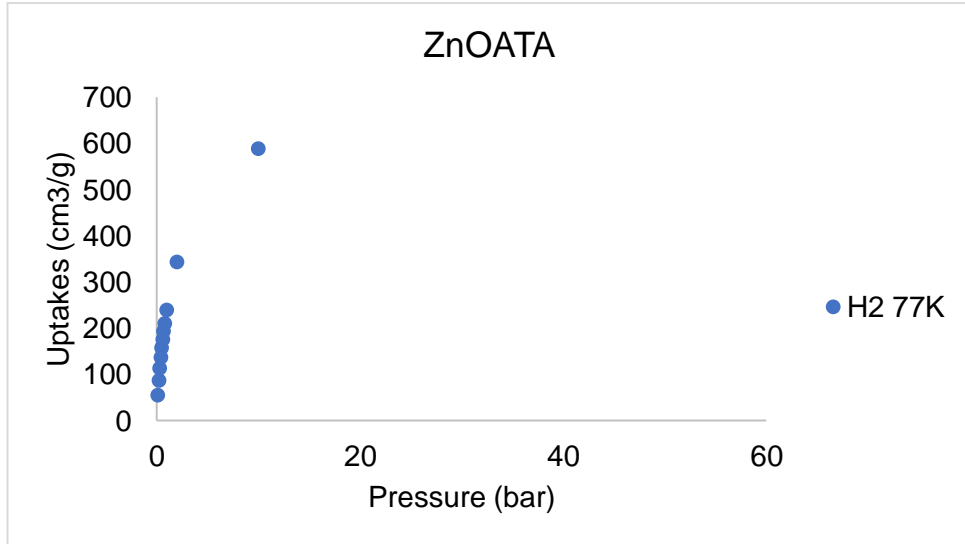
Şekil 4.88: Zn-3-OADA (1)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



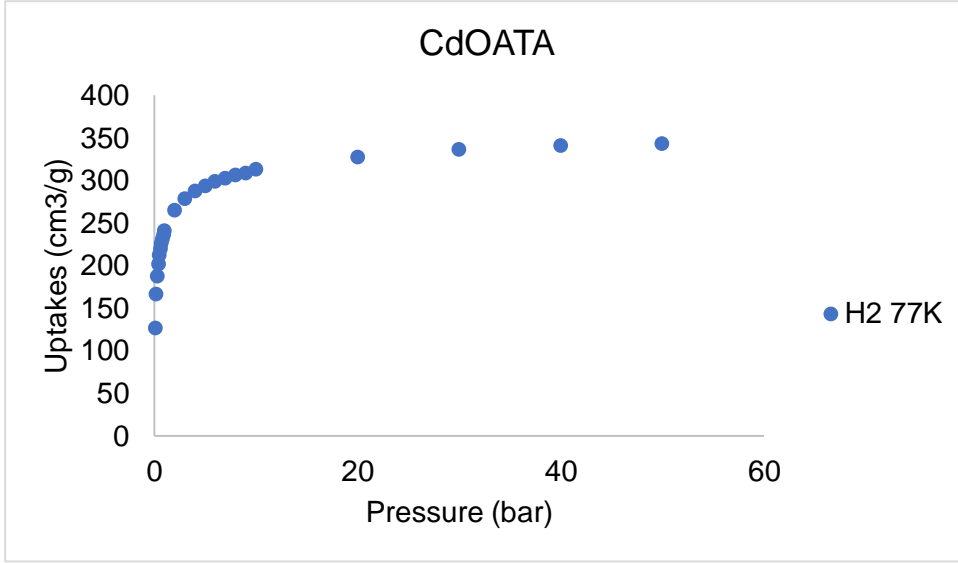
Şekil 4.89: Cd-3-OADA (2)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



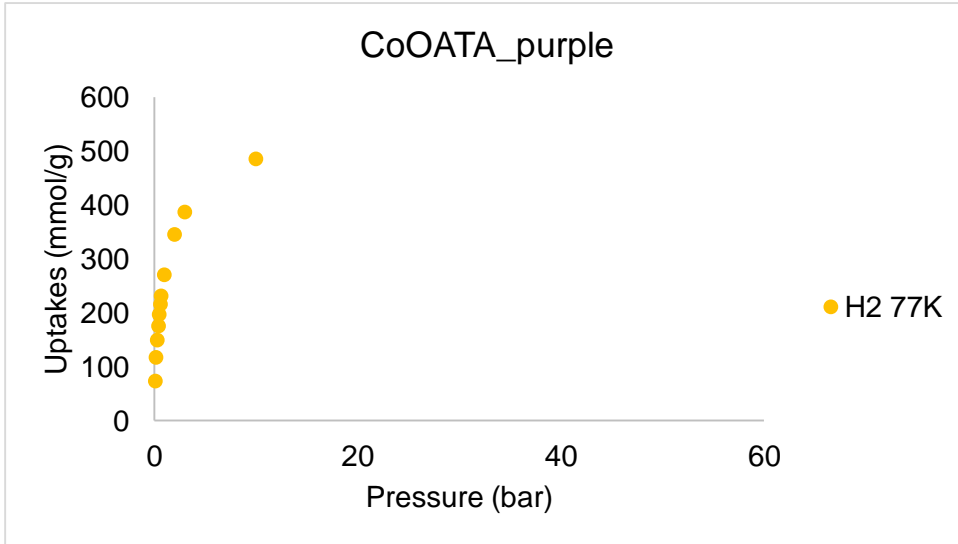
Şekil 4.90: Co-3-OADA (3)'nın 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



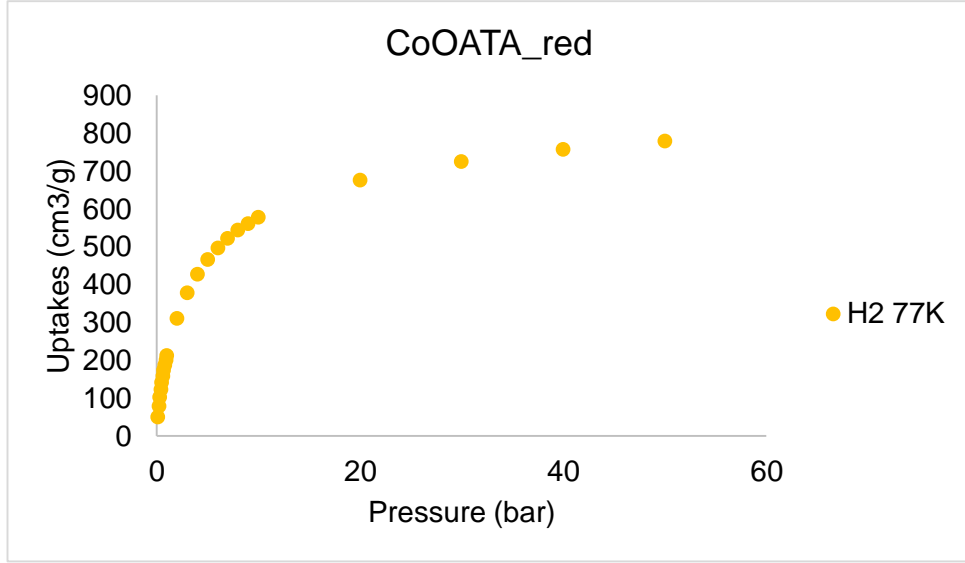
Şekil 4.91: Zn-OATA (4)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



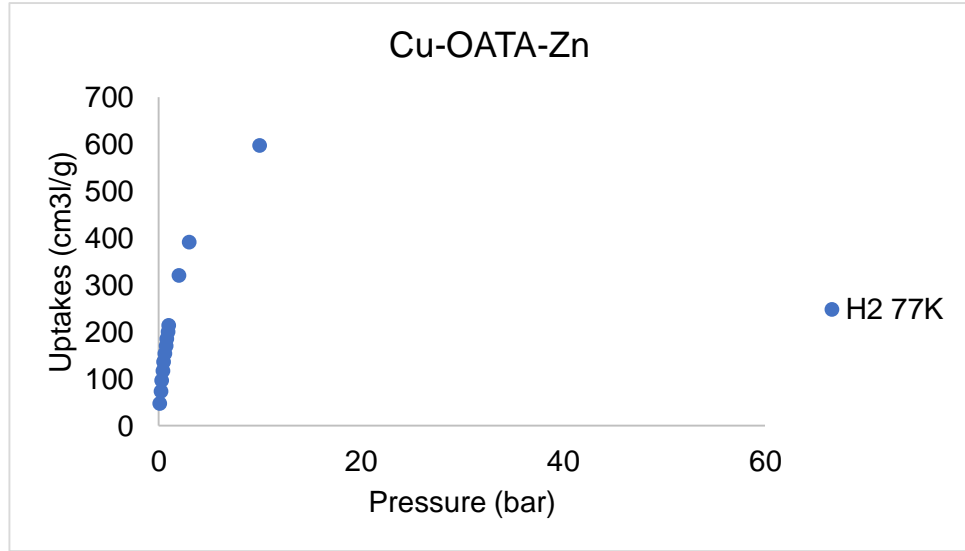
Şekil 4.92: Cd-OATA (5)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



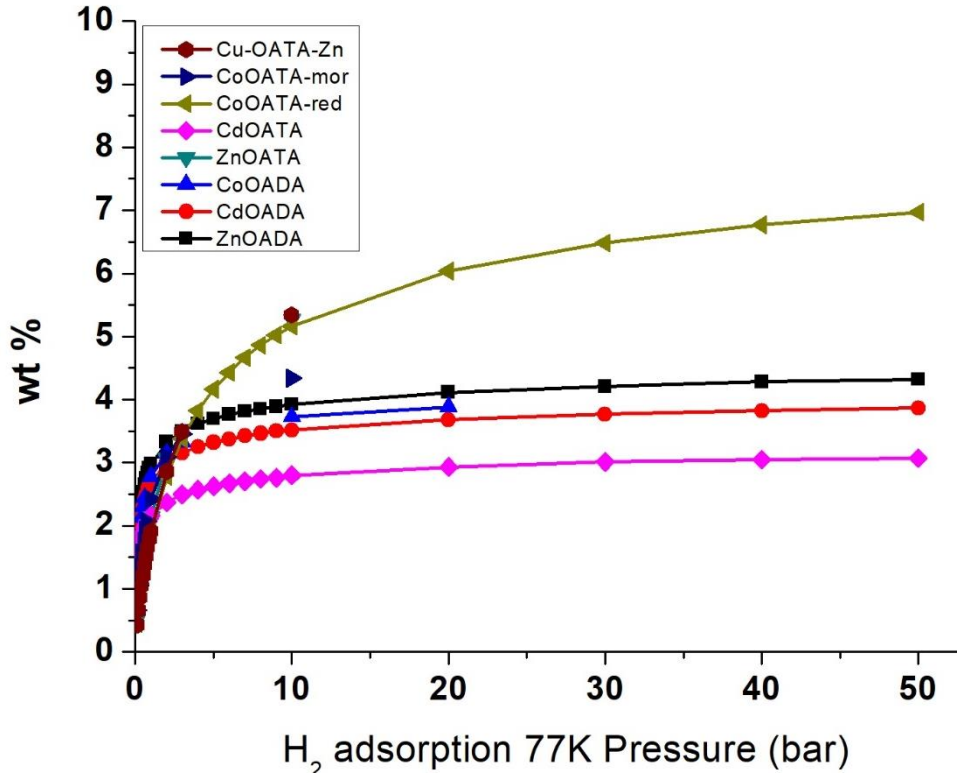
Şekil 4.93: Co-OATA-(mor) (6)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.94: Co-OATA-(kırmızı)'nın (7) 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.95: Cu-OATA-Zn (12)'nin 77 K'de teorik H₂ adsorpsiyon izotermi.



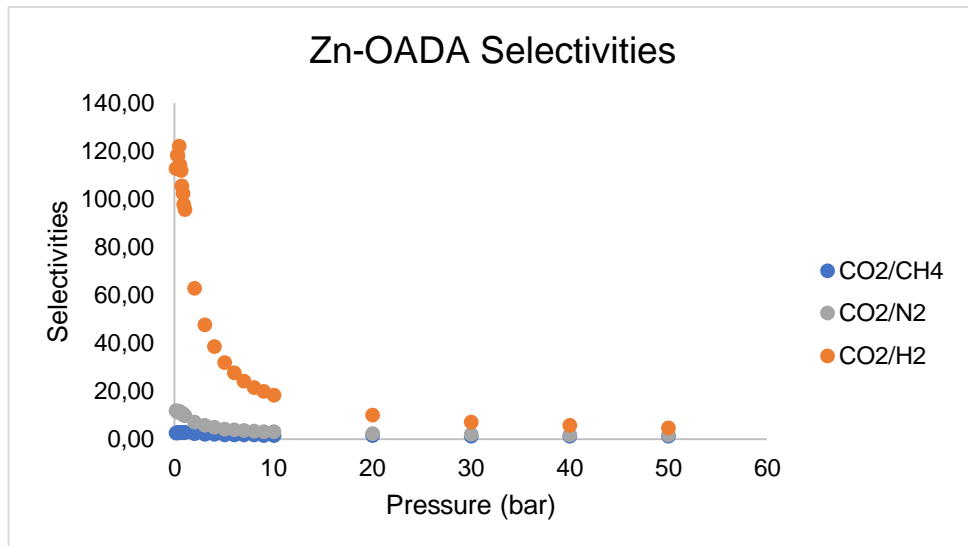
Şekil 4.96: Sentezlenen MOF'ların hesaplanan hidrojen gazı adsorpsiyonu kapasiteleri.

Baca gazı karışımı içerisinde CO_2 'in yakalanmasının ölçüsü gözenekli adsorbanın seçicilik katsayısıdır. Benzer biçimde doğal gazın veya biyogazın saflaştırılmasında işlemlerinde seçicilik önemli parametredir. MOF'ların membran malzemesi olarak potansiyellerini araştırırken seçicilik katsayısından yararlanılmaktadır. Seçicilik aynı koşuldaki adsorpsiyon değerlerinin birbirine bölünmesi ile elde edilmektedir. Teorik gaz adsorpsiyon değerleri kullanarak tüm malzemeler için seçicilik değerleri 0,1, 1 ve 50 bar basınç için hesaplanmış ve çizelge 4.10'da sunulmuştur. Ayrıca seçicilik değerlerinin basınç artışı ile değişimi Şekil 4.97-4.104'de gösterilmiştir. Genel olarak düşük basınçlarda MOF'ların CO_2 'i seçici olarak yakalayabildiği ancak basıncın yükselmesiyle birlikte seçicilik performansında da azaldığı görülmüştür. 0,1 bardaki CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 seçiciliği en yüksek olan MOF anyonik kafes yapısına sahip olan Cd-OATA olduğu görülmüştür.

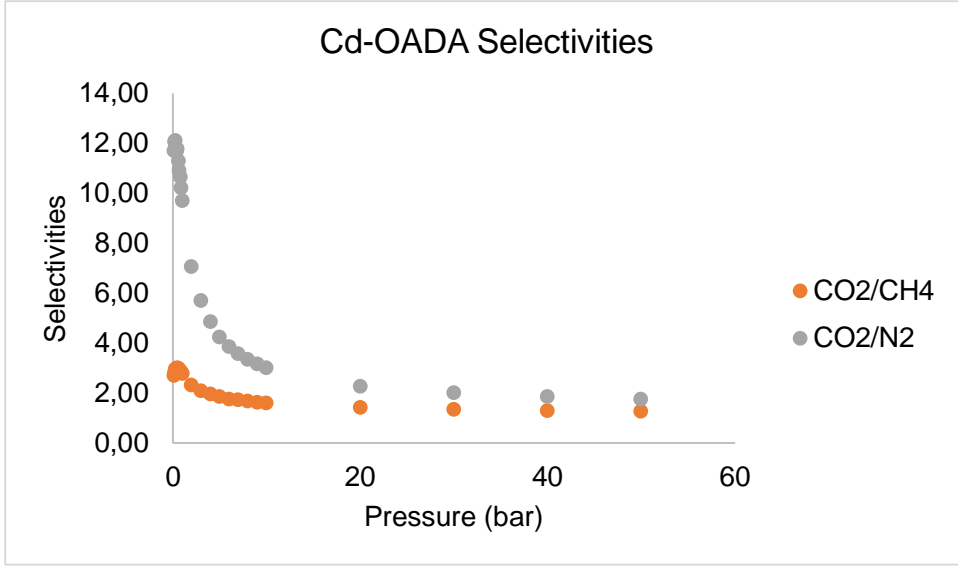
Çizelge 4.10: MOF'ların 298 K'de hesaplanan seçicilik değerleri.

Basınç	CO ₂ /CH ₄			CO ₂ /N ₂		
	0,1	1	50	0,1	1	50
Zn-3-OADA (1)	2,76	2,84	1,29	11,89	9,92	1,77
Cd-3-OADA (2)	2,73	2,79	1,28	11,72	9,71	1,76
Co-3-OADA (3)	4,16	3,88	1,67	15,07	12,63	2,15
ZnOATA (4)	2,70	2,29	1,57 (40)	9,29	6,83	2,63 (40)
CdOATA (5)	6,11	4,34	1,39	22,75	14,63	2,18 (30)
CoOATA (mor) (6)	2,96	3,00	1,36	10,83	10,00	1,98
CoOATA (kırmızı) (7)	2,40	2,07	1,59	7,03	5,74	2,59
Cu-Zn-OATA (12)	2,49	2,27	1,63 (40)	7,89	6,40	2,75 (40)

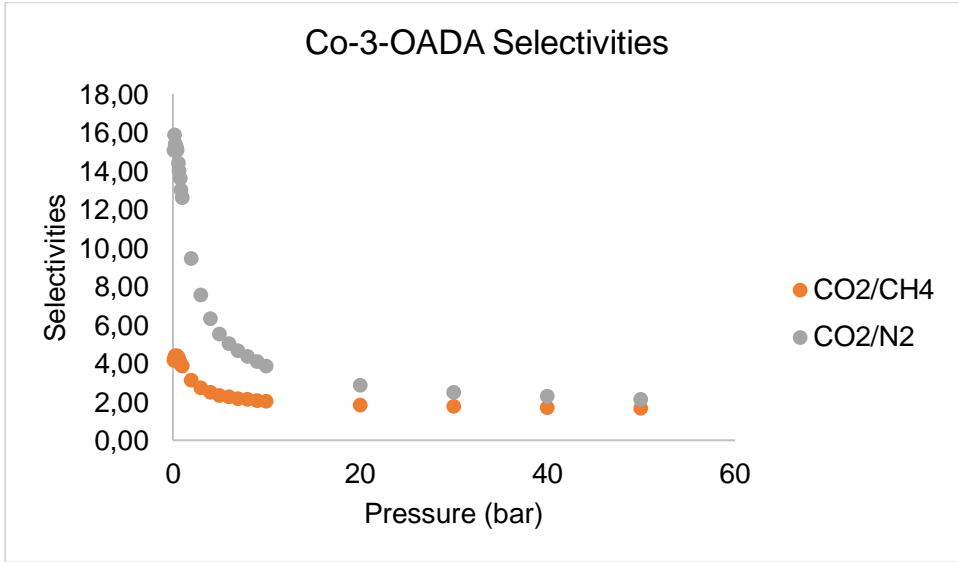
^aFarklı basınç değerleri için yapılan hesaplama parantez içinde verildi.



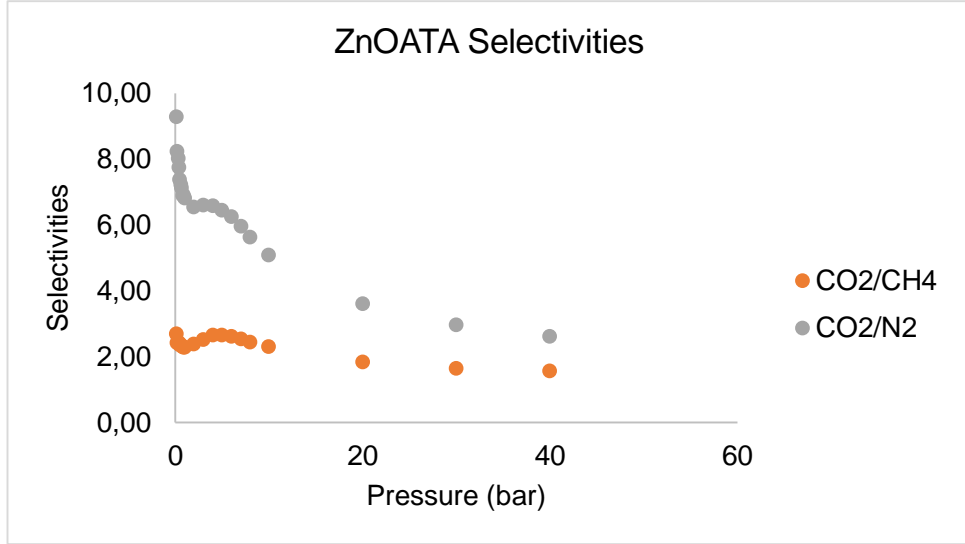
Şekil 4.97: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'de CO₂/CH₄, CO₂/N₂ ve CO₂/H₂ seçicilik performansları.



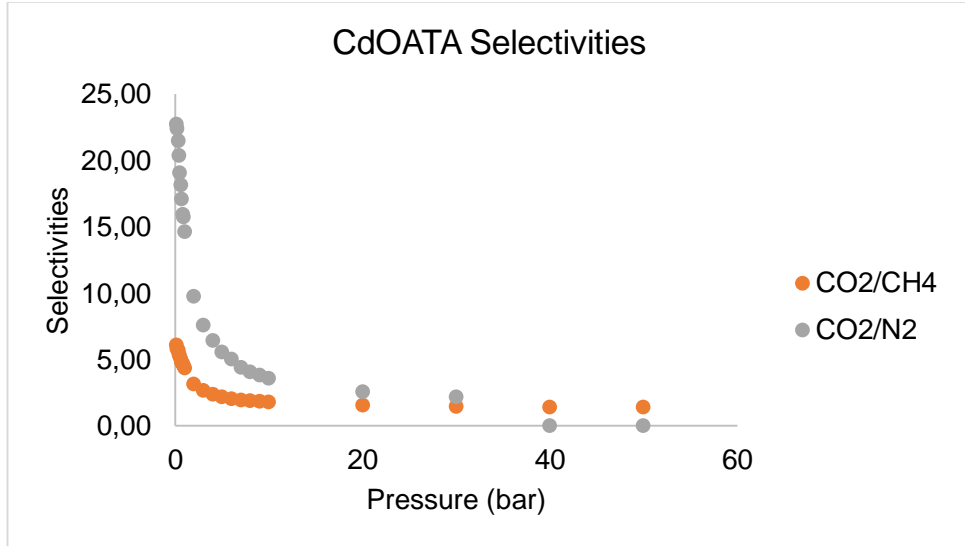
Şekil 4.98: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



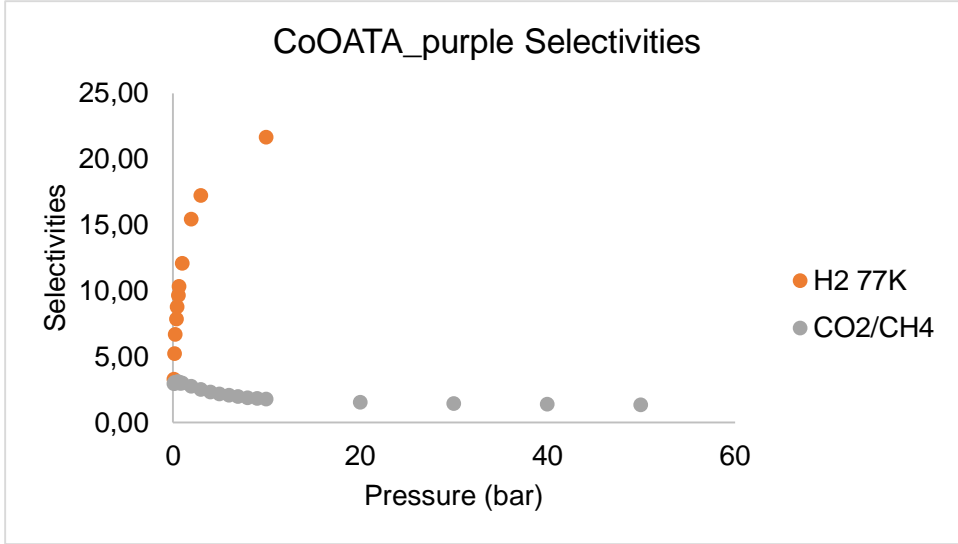
Şekil 4.99: Co-3OADA (3)'nin 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



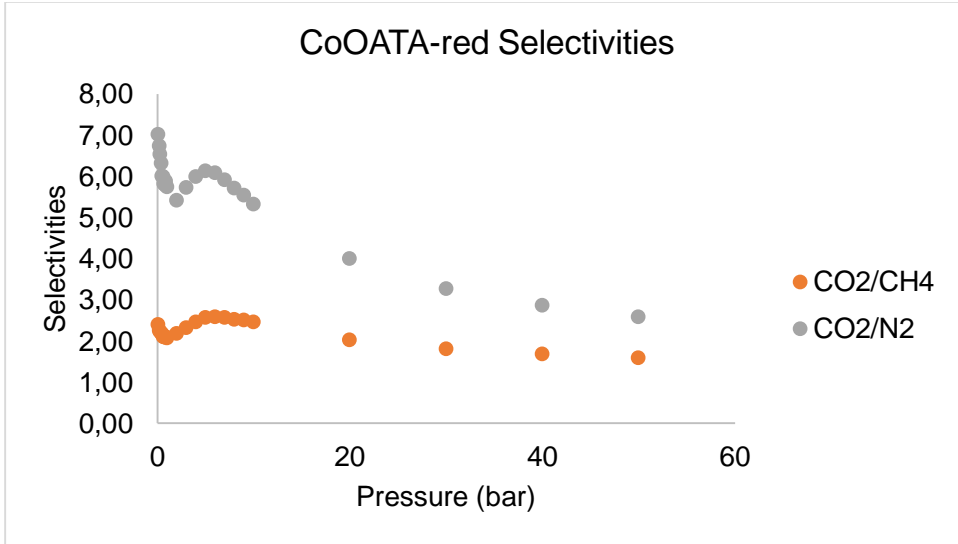
Şekil 4.100: Zn-OATA (4)'nın 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



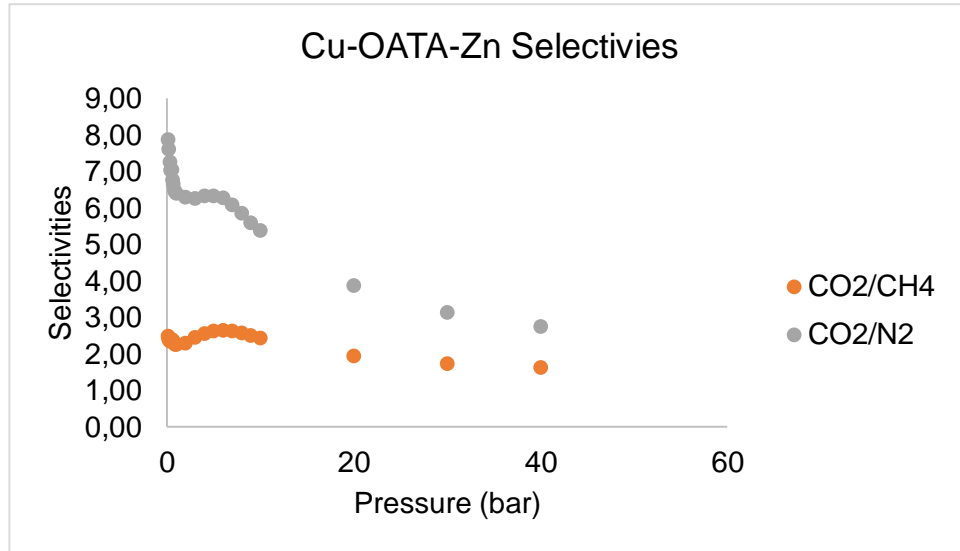
Şekil 4.101: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



Şekil 4.102: Co-OATA (mor) (6) 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



Şekil 4.103: Co-OATA (kırmızı) (7) 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.



Şekil 4.104: Cu-ZnOATA (12)'nin 298 K'de CO₂/CH₄ ve CO₂/N₂ seçicilik performansları.

MOF'ların Deneysel Gaz Adsorpsiyonu Çalışmaları

Tez kapsamında sentezlenen tüm MOF'lar X-ışını tek kristal analizi sayesinde mikrogözenekli oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen gaz adsorpsiyon simülasyonları MOF'ların gaz adsorpsiyonu noktasında önemli potansiyel taşıdığını göstermektedir. MOF'ların tüm karakterizasyonların tamamlanması ardından aktifleştirilerek CO₂ yakalama performansları gerçekleştirilmiştir. En yüksek gaz sorpsiyonu performansını görebilmek için öncelikle gözenekte yer alan reaksiyonda kullanılan çözücülerin gözenekten uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemle aktivasyon işlemi denilmektedir. Yüksek kaynama noktalı çözücüler MOF'a kuvvetli etkileşimler ile bağlı olduklarından doğrudan ısıtılmak suretiyle giderildiğinde kafes yapısı bozunmakta ve gaz sorpsiyon ölçümleri alınamamaktadır. Literatürde bilinen iki aktifleştirme yöntemi bulunmaktadır. Bunlar süperkritik nokta aktivasyonu ve çözücü değişimi yöntemidir. Sentezlenen MOF'ları aktifleştirmek için öncelikle süperkritik nokta aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ancak bu yöntemle kafes yapısının bütünlüğünü koruyamadığı bozularak amorf yapılara dönüştüğü XRD desenleri incelenerek görülmüştür. Bu sebeple gözenekte yer alan yüksek kaynama noktalı çözücüler öncelikle aseton gibi daha düşük kaynama noktalı çözücüler ile değiştirilmiştir. Düşük kaynama noktalı çözücüler kafes ile daha zayıfça etkileşirler ayrıca uzaklaştırmak için daha düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Daha sonra

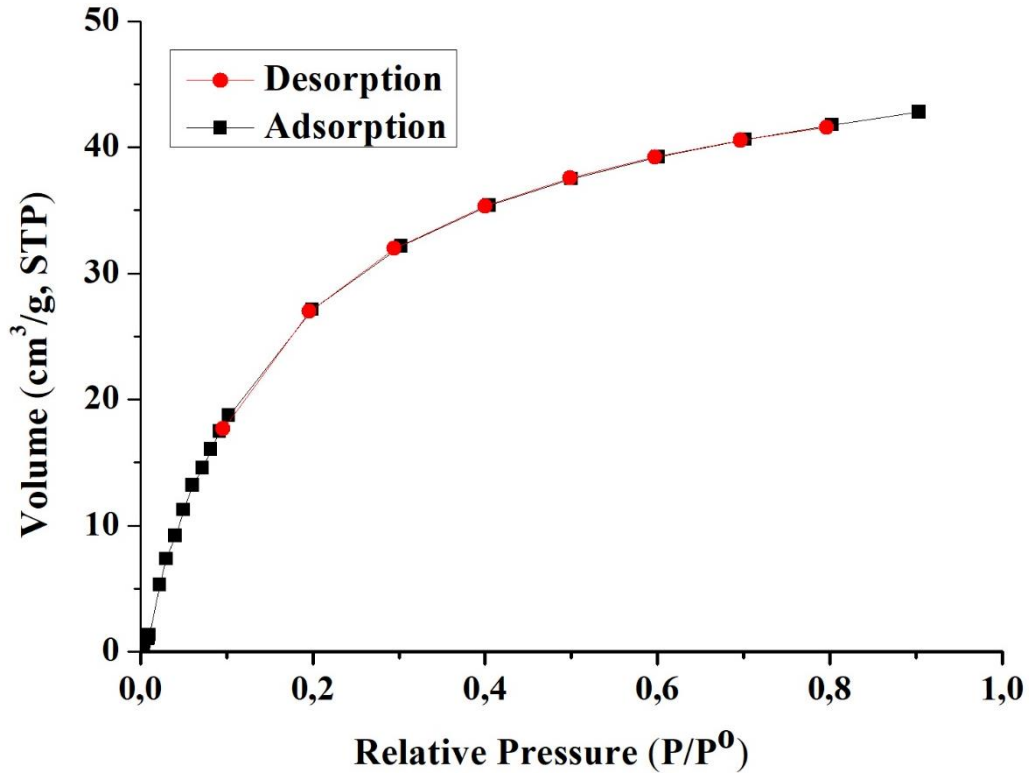
gözenekte asetonun yer aldığı termogravimetrik analiz ile tespit edilmiştir. Gözenekte yer alan aseton ise gaz sorpsiyon analizi sırasında vakum atmosferi altında 80 °C’de 12 saat ısıtılmak suretiyle yapıdan uzaklaştırılmış ve gözenekler sorpsiyona müsait hale getirilmiştir.

Sentezlenen MOF’ların yüzey alanları BET yöntemiyle 77 K’de 0-1 bar aralığında N₂ gazı ile deneysel olarak ölçülmek istenmiş ancak yüzey alanları 50 m²/g altında ölçülmüştür. Söz konusu yüzey alanı toz numunelerin çoğunda görülmekte olup sentezlenen MOF’ların mikrogözenek yapısını temsil etmediği sonucuna ulaşılmıştır. Literatür incelendiğinde gözenek yüzeyinde polar gruplar içeren MOF’ların N₂’ile etkileşiminin kısıtlı olduğu ve BET yöntemiyle yüzey alanının hesaplanamadığı görülmüştür (Glomb ve diğ, 2017).

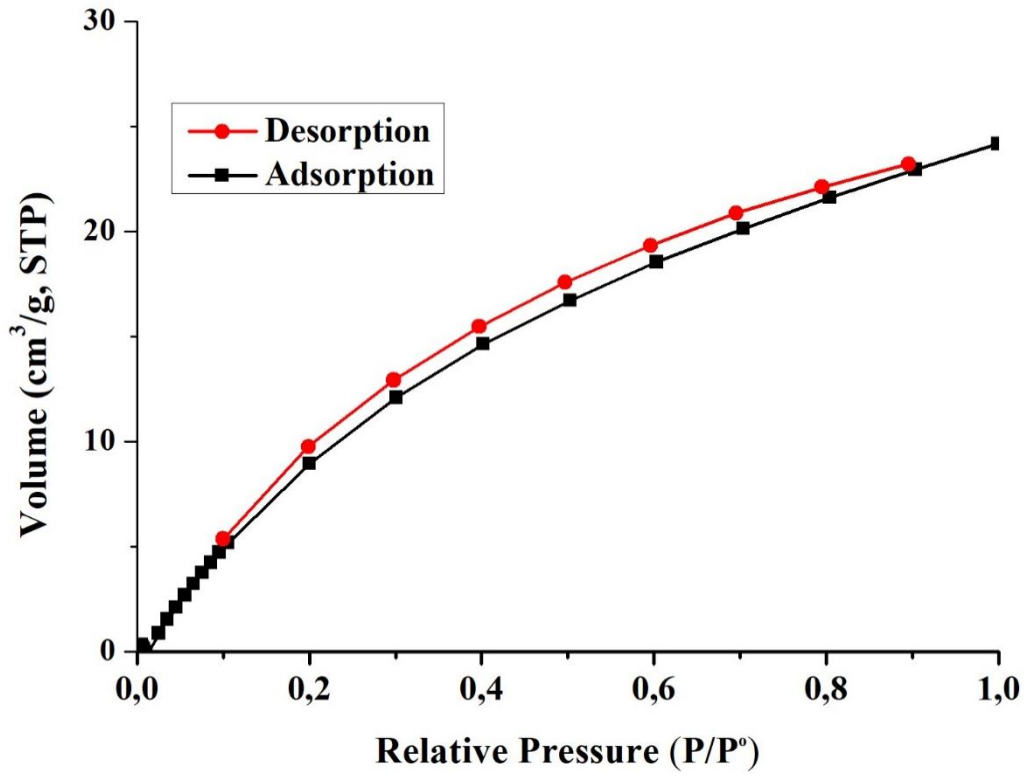
Sentezlenen MOF’ların 273 K ve 298 K’de 1 bar’a kadar CO₂ adsorpsiyon özelliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir. Sentezlenen 2D olan ve yapısal olarak birbirine oldukça benzer olan Zn-3-OADA (1), Cd-3-OADA (2) ve Co-3-OADA (3) CO₂ adsorpsiyonu izotermi onları mikrogözenekli yapıda olduklarını ispat etmektedir. Co-3-OADA (3) 1 bardaki adsorpsiyon kapasitesi 45,15 cm³/g, Zn-3-OADA (1) 42,76 cm³/g, Cd-3-OADA (2) ise 40,37 cm³/g CO₂ adsorpladığı ölçülmüştür. Bu değerler ayrıca sırasıyla kütlece %8,87, %8,40 ve %7,93 olarak ifade edilebilmektedir. Ayrıca sentezlenen 2D MOF’ların CO₂ adsorpsiyon izotermi 298 K’de de ölçülmüş ve sırasıyla 24,15, 18,72 ve 20,27 cm³/g olarak belirlenmiştir. Söz konusu değerler kütlece %4,74, %3,68 ve %3,98 olarak ifade edilebilir (Şekil 4.105-4.110). Daha düşük sıcaklıkta ölçülen gaz adsorpsiyon izotermi daha düşük adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Bunun temel nedeni gaz molekülünün daha yüksek sıcaklıkta sahip olduğu yüksek kinetik enerjisinden kaynaklanmaktadır. Deneysel olarak değerlerin aynı sıcaklıkta teorik yöntemle hesaplanan değerlerden daha düşük olmasının nedeni aktivasyon sırasında oluşan kısmi gözenek kusurları veya çözücü molekülünün gözenekten çıktığında gözeneklerin büzülmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11: MOF'ların deneysel CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri.

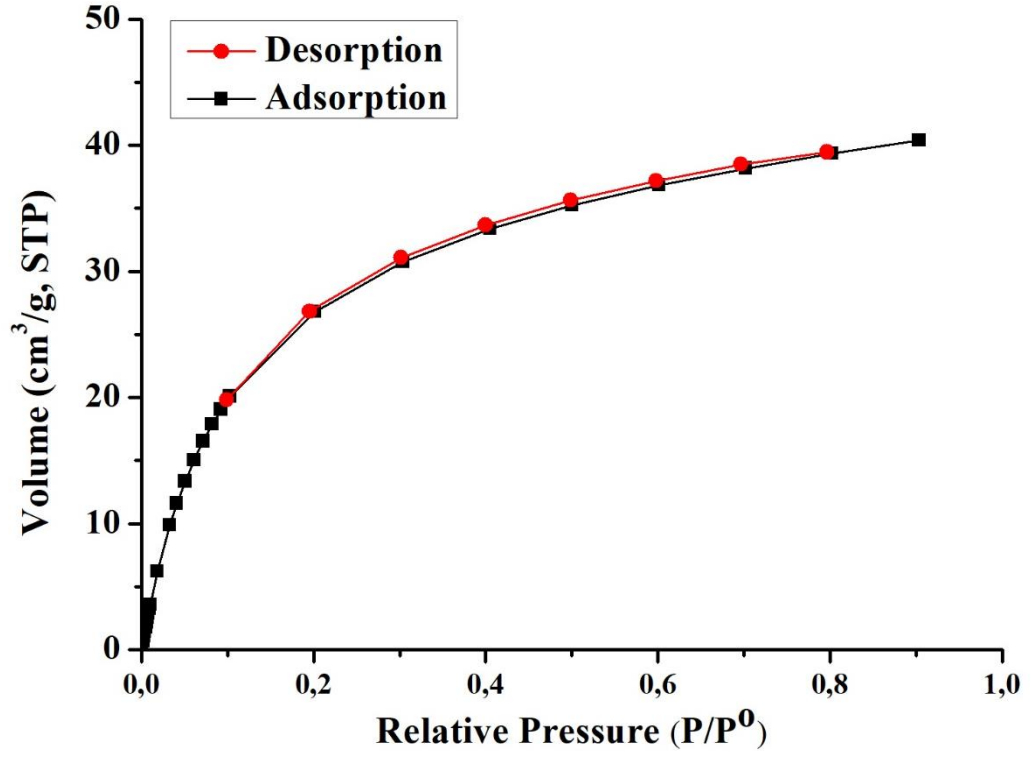
MOF	1 bar'daki CO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri			
	273 K		298 K	
	mg/g (%g/g)	cm ³ /g	mg/g (%g/g)	cm ³ /g
Zn-3-OADA (1)	84,00 (%8,40)	42,76	47,42 (%4,74)	24,15
Cd-3-OADA (2)	79,30 (%7,93)	40,37	36,77 (%3,68)	18,72
Co-3-OADA (3)	88,69 (%8,87)	45,15	39,81 (%3,98)	20,27
Zn-OATA (4)	5,79 (%0,58)	2,95	a	a
Cd-OATA (5)	119,02 (%11,90)	60,59	22,55 (%2,25)	11,49
Co-OATA (mor) (6)	15,17 (%1,52)	7,63	a	a
Cd-3OADA- OH (8)	9,93 (%0,99)	5,05	a	a
Cu-OATA-Zn (12)	253,47 (%25,35)	129,04	98,35 (%9,83)	50,08
a = Zn-OATA (4), Co-OATA (mor) (6) ve Cd-3OADA-OH (8)'nın 273 K'deki adsorpsiyon kapasiteleri düşük olduğu için 298 K'de ölçülmemiştir.				



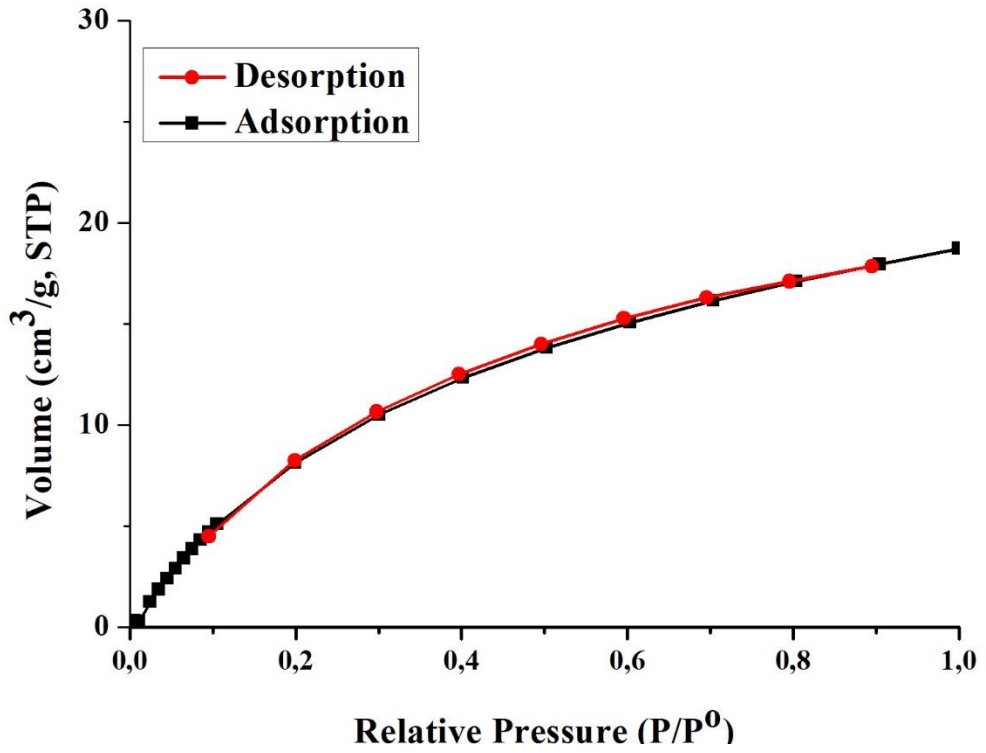
Şekil 4.105: Zn-3-OADA (1)'nin 273 K'de deneysel CO₂ izotermi.



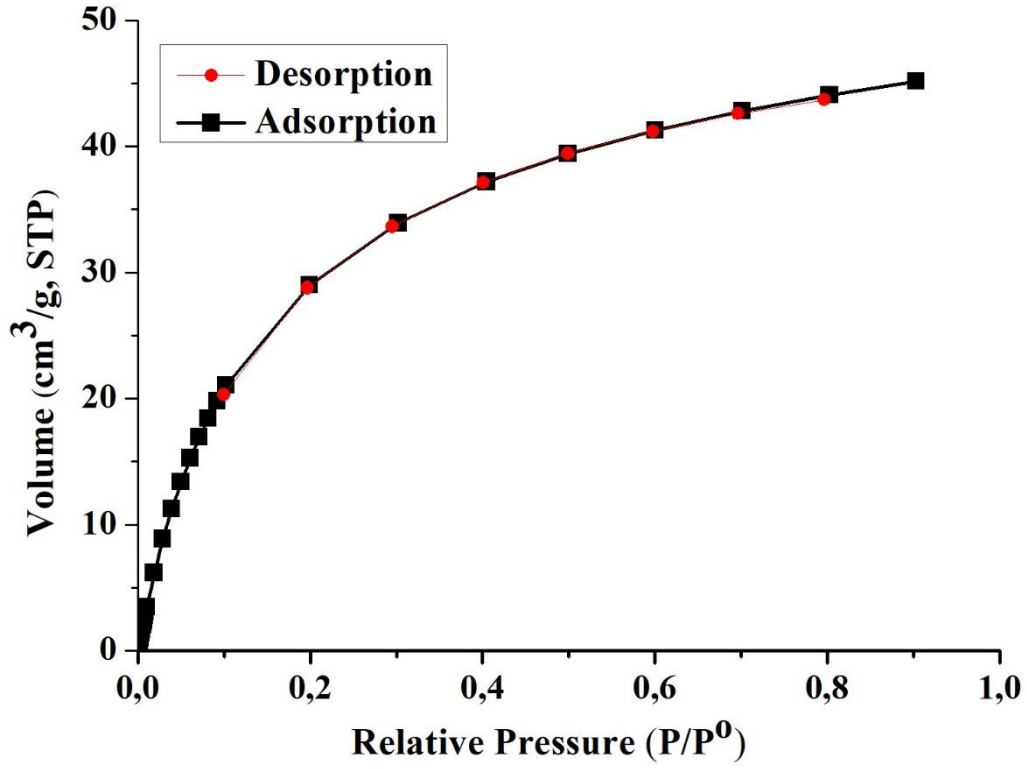
Şekil 4.106: Zn-3-OADA (1)'nin 298 K'deki deneysel CO₂ izotermi.



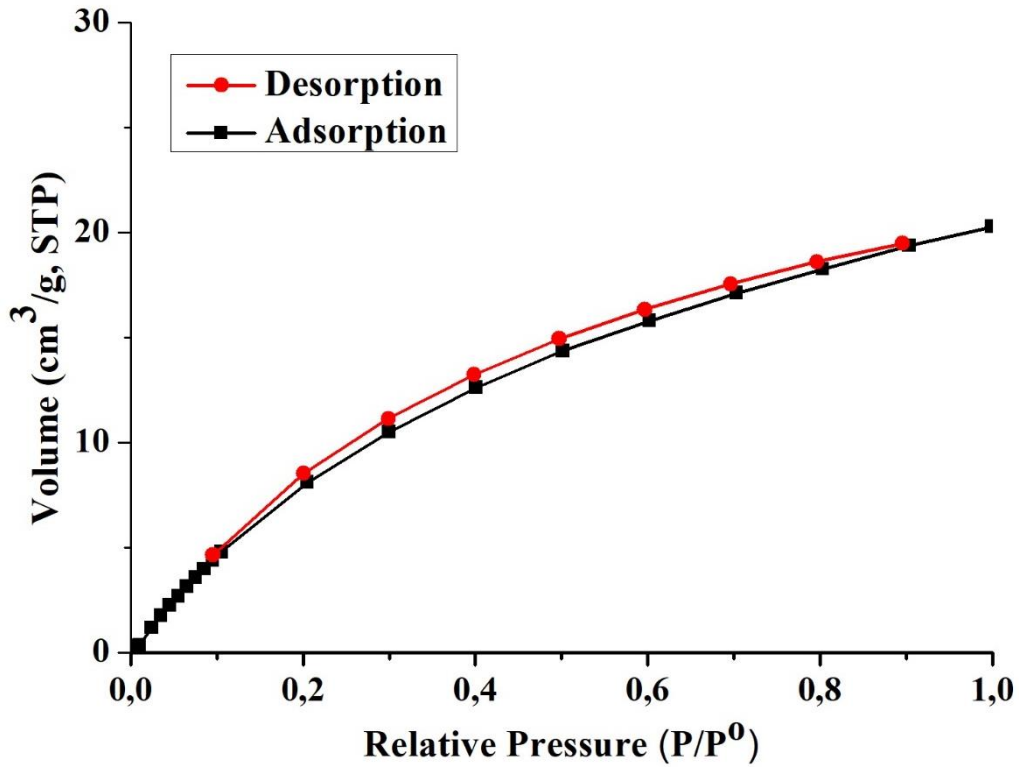
Şekil 4.107: Cd-3-OADA (2)'nin 273 K'de deneysel CO₂ izotermi.



Şekil 4.108: Cd-3-OADA (2)'nin 298 K'de deneysel CO₂ izotermi.



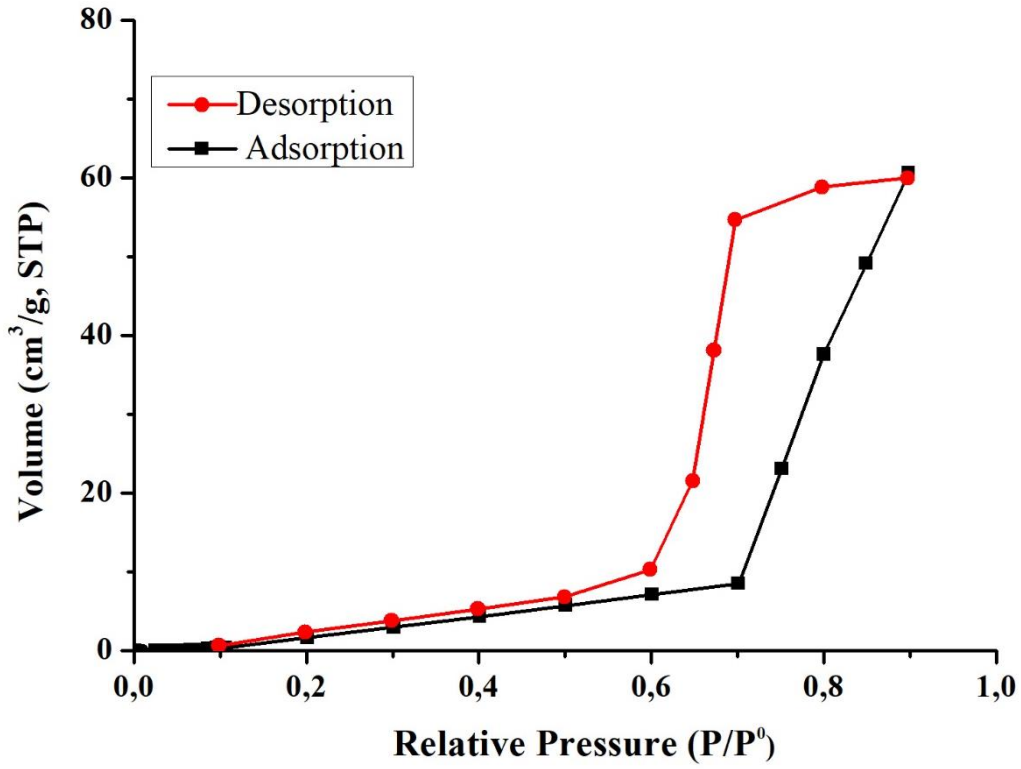
Şekil 4.109: Co-3-OADA (3)'ün 273 K'de deneysel CO₂ izoterminin.



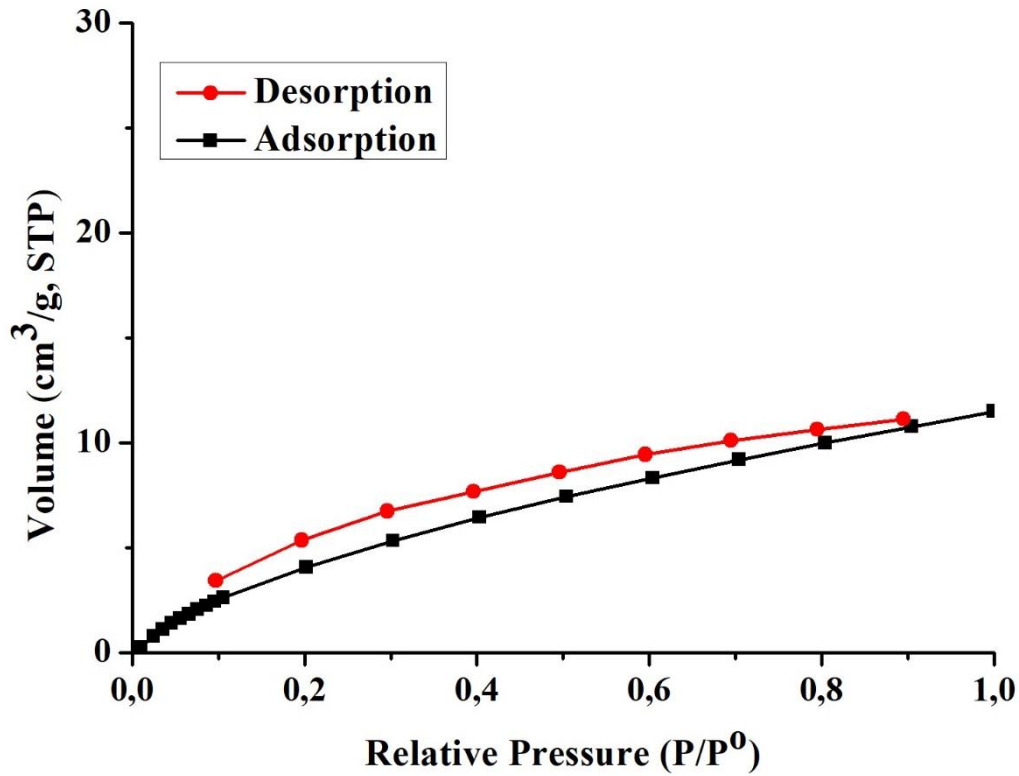
Şekil 4.110: Co-3-OADA (3)'ün 298 K'de deneysel CO₂ izoterminin.

Kristal yapısında oldukça gözenekli olan ayrıca gözenekli yapısı gaz sorpsiyon simülasyonlarıyla da desteklenmiştir. Zn-OATA (4)'nin $2,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ diğer bir ifadeyle $5,79 \text{ mg/g}$ (%0,58) olduğu ölçülmüştür. Zn-OATA (4)'in CO_2 ile oldukça sınırlı etkileşim sergilediği tespit edilmiştir. Bunun sebebi muhtelemen aktivasyon sırasında Zn-OATA'ya koordine olarak bağlı çözücü molekülünün asetonla yer değiştirmedeği $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum atmosferinde koordine çözücünün uzaklaştığında oluşan karedüzlem geometrili Zn(II)'in kararlı olmadığı için yapısının bozunduğu biçiminde yorumlanmıştır.

Cd-OATA (5)'in kristal yapısında anyonik bir kafes yapısında ve mikrogözenekli olduğu görülmüştür. Cd-OATA (5)'in deneysel CO_2 eğrisinde yaklaşık $0,7 \text{ bar}$ 'a kadar CO_2 ile çok az etkileştiği $0,7-1 \text{ bar}$ aralığında ise CO_2 -kafes etkileşiminin şiddetli olarak arttığı görülmüştür (Şekil 4.111). Cd-OATA (5)'in desorpsiyon eğri analiz edilecek olursa $0,65 \text{ bar}$ 'a kadar adsorbe ettiği CO_2 'in çok az bir kısmını desorbe ettiği ancak $0,65-0,60 \text{ bar}$ aralığında şiddetli olarak desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinin farklı yollardan ilerlediği bu durumlar adsorpsiyon histerezi olarak isimlendirilmektedir. Cd-OATA (5)'in göreceli olarak daha yüksek basınçta CO_2 adsorplama yeteneğinin artması gözenekte yer alan kationun kafes yüzeyinden okzalamit ile etkileşimleri engellediği ancak belli bir basınçtan sonra etkileşimin meydana gelmesinden kaynaklanabilmektedir. Cd-OATA (5)'nin deneysel CO_2 adsorpsiyonu ayrıca 298 K 'de de araştırılmıştır (Şekil 4.112). Ancak iç içe geçmiş yapı ile CO_2 'in etkileşiminin çok kısıtlı gerçekleştiği 298 K 'de gözenek açılmasının gerçekleşmediği görülmüştür.

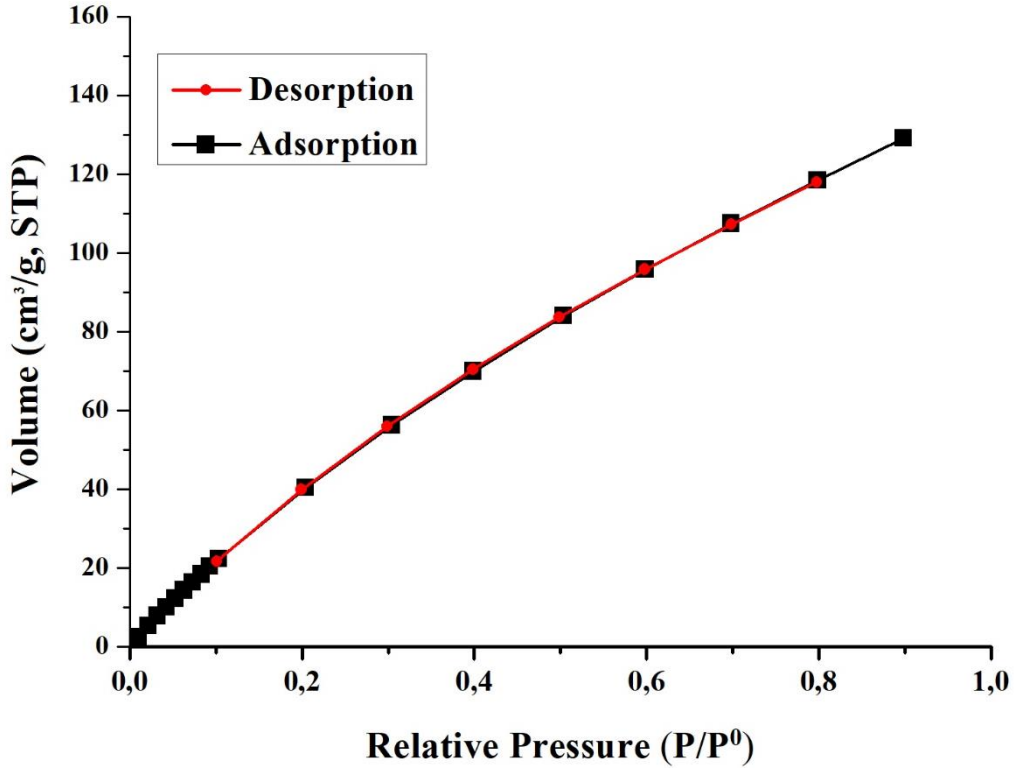


Şekil 4.111: Cd-OATA (5)'nin 273 K'de deneysel CO₂ izotermi.

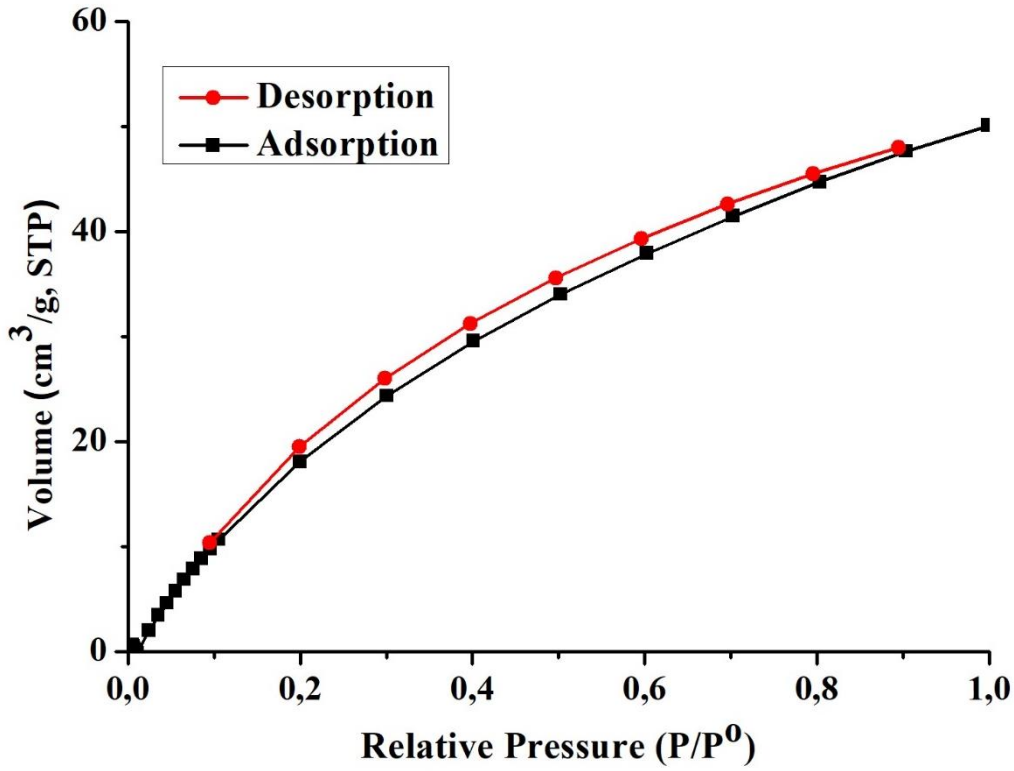


Şekil 4.112: Cd-OATA (5)'nin 298 K'de deneysel CO₂ izotermi.

Cu-OATA-Zn (12) kompleksi Zn-OATA (4) kristallerinin $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun DMF'li çözeltilisinde bekletilmesiyle hazırlanmıştır. Cu-OATA-Zn (12) XRD desenleri incelenmiş ve Zn-OATA ile aynı kafes yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Cu-OATA-Zn (12) asetonda bekletilme ve ardından 80 °C'de 12 saat bekletilmek suretiyle gözenekteki çözücü moleküllerinden arındırılmış ve gaz sorpsiyonuna uygun hale getirilmiştir. 273 K ve 0-1 bar aralığında gerçekleştirilen CO_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi incelendiğinde Cu-OATA-Zn (12) 1 bar bölgesinde 129,04 cm^3/g CO_2 adsorpladığı ve benzer yolla adsorpladığı CO_2 'i serbest bıraktığı görülmüştür (Şekil 4.113). Bu miktar aynı zamanda 253,47 mg/g (%25,35)'a karşılık gelmektedir. Cu-OATA-Zn (12) kafesi annesi olan Zn-OATA (4) ile karşılaştırıldığında çok yüksek miktarda CO_2 adsorpladığı görülmüştür. Bu durum sözkonusu kafesin CO_2 'e oldukça duyarlı olduğunu ancak Zn(II) iyonu içeren kafeslerin Cu(II) içeren kafeslere oranla daha kararsız olduğu sonucuna varılmıştır. Muhtemelen Cu(II) içeren kafesin ikincil yapı birimi olan $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ kendisine koordine çözücü molekülü yapıdan ayrıldıktan sonra bile varlığını sürdürdüğü ve kafesin çökmesini engellediğini göstermektedir. Cu-OATA-Zn (12)'ın CO_2 adsorpsiyon kapasitesini literatürdeki benzerleriyle karşılaştırılmıştır ve CO_2 sever grup içermeyen tüm MOF'lardan daha yüksek CO_2 kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca daha yüksek miktarda CO_2 adsorbe edebilmesi için bu amaçla özelleştirilmiş gözenekli MOF'lar 273 K ve 1 barda ölçülen CO_2 kapasiteleri ile de karşılaştırılmıştır. Örneğin Aril NH_2 grubu ile fonksiyonelleştirilmiş UiO-66- NO_2 - NH_2 kafesinin 868 m^2/g yüzey alanı ölçülmüş olup %17 CO_2 adsorplama kapasitesi olduğu belirlenmiştir. Amit grubu ile fonksiyonelleştirilmiş 331 m^2/g yüzey alanına sahip Zn-bpda (%15,1)'dan oldukça yüksek ve 2690 m^2/g NJU-Bai3 (%27,3) ise yakın olduğu görülmüştür. Öte yandan Cu-OATA-Zn (12) ile aynı şekilde okzalamit grubu ile fonksiyonelleştirilmiş NOTT-125'den aynı koşullarda (%40,10) ise bir miktar daha az CO_2 adsorpladığı görülmüştür. Cu-OATA-Zn (12)'ın CO_2 adsorpsiyonu izotermi 1 bar basınca kadar 298 K'de de ölçülmüştür ve 50,08 cm^3/g (%9,83) CO_2 adsorpsiyonu gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.114). Cu-OATA-Zn (12)'ın deneysel olarak belirlenen CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin teorik yöntem ile belirlenen sonuçlara oldukça yakın olarak gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.113: Cu-OATA-Zn (12)'nin 273 K'de deneysel CO₂ izotermi.



Şekil 4.114: Cu-OATA-Zn (12)'nin 298 K'de deneysel CO₂ izotermi.

5. TARTIŞMA/SONUÇ

Atmosferdeki CO₂ derişimi rekor düzeye ulaşmıştır. İstanbul'da 30 Haziran 2017'da son 106 yılın en sıcak haziran ayı, 28 Mayıs 2019'da ise son 69 yılın en yüksek mayıs ayı sıcaklığı ölçülmüştür. Küresel ısınmanın etkileri dünyanın her yerinde daha keskin mevsim geçişleri, tropik fırtınalar ve orman yangınları şeklinde görülmektedir. CO₂'in en yoğun üretildiği sektörler kömür ve doğalgazdan elektrik ve ısı üretimi sektörüdür. Öte yandan nüfusun artması ve sanayinin gelişmesi ve yaygınlaşmasıyla birlikte elektrige talep artmaktadır. Rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaşması ve maliyetlerin azalması ile birlikte fosil yakıt ile enerji üretmekten vazgeçilmesi öngörülmektedir. Ancak önümüzdeki 50 yıl üretim teknolojisindeki ilerlemeler, yeni rezervlerin bulunması ve kaya gazı gibi görece yeni keşfedilen yakıt türleri ile fosil yakıtların kullanımı devam edeceği düşünülmektedir. O halde küresel ısınmanın etkilerini azaltmak için yapılması gereken atmosfere salınan CO₂ miktarının azaltılmasıdır. Fosil yakıtların yanma sonrası üretilen CO₂ kaynağında yakalanmalıdır daha sonra özel bölgelere nakledilmelidir. Nakledilen CO₂ yeni kimyasal bileşiklere dönüştürülebilir veya depolanabilir. CO₂'in transferi ve depolanma maliyetlerinin düşürülmesi noktasında önemli gelişmeler yaşansa da baca gazı karışımı içerisinde CO₂'in seçilerek ayrılması amacıyla kullanılan teknoloji verimsiz, çok pahalı, rejenere edilmesi güç ve çevreye zararlıdır. Mevcut alkil amin içeren sıvı absorbanların en uygun alternatifi katı adsorbanlardır. Aktif karbon ve zeolit tipi adsorbanlar üzerinde araştırmalar gerçekleştirilmiş ancak baca gazından CO₂ ayırımı konusunda tatmin edici noktaya ulaşamamıştır. 90'lı yılların ortalarında keşfedilen ve organik ve inorganik birimden oluşan metal organik kafesler (MOF) hakkında 25 yıl içerisinde önemli bilgi birikimi oluşmuştur. MOF'ların diğer katı adsorbanlardan ayıran en önemli unsur hedef uygulama için özelleştirilebilir olmasıdır. Örneğin floresans sensörü uygulamaları için floresans özelliği şiddetli olan ligantlar ve d¹⁰ metal iyonları ile hazırlanan MOF'lar kullanılmaktadır. Aynı zamanda MOF'lar baca gazlarından yüksek miktardan CO₂ adsorbe etmek için de özelleştirilebilmektedir. Bu kapsamda gözenek duvarlarında bünyesinde polar gruplar

taşıyan ligantlar ile hazırlanan MOF'lar daha yüksek miktarda CO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir.

Tez kapsamında yeni metal organik kafeslerin tasarımı gerçekleştirilmiştir. Yüksek miktarda CO₂ yakalayabilmek için MOF yüzeyi CO₂ ile kuvvetli etkileşimler kurabilen okzalamit grupları ile dekore edilmiştir. Gözenekli MOF'lar aynı zamanda CH₄ ve H₂ gazlarının depolama potansiyeline sahiptir. Hazırlanan MOF'ların karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra gaz sorbsiyon performansları simülasyon ve deneysel olarak test edilmiştir. Tez ile elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde ifade edilmiştir.

- Tez kapsamında bir adet tetrakarboksilik asit sınıfında, N,N'-Bis(3,5-dikarboksifenil)okzalamit (OATAH₄) ve dikarboksilik asit sınıfından N,N'-Bis(3-karboksifenil)okzalamit (3-OADAH₂), N,N'-Bis(3-karboksi-4-hidroksifenil)okzalamit (3-OADAH₂-OH) ve N,N'-Bis(4-karboksifenil)okzalamit (4-OADAH₂) ligantları tek basamakta sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Sentezlenen ligantlar elementel analiz, FT-IR, termogravimetrik analiz, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleriyle yapısal olarak başarıyla karakterize edilmiştir.
- Ligantların karakterizasyonu ardından solvotermal yöntemleri ile sıcaklık, çözücü, süre, pH gibi parametreleri değiştirerek sekiz adet tek kristal formda yeni metal organik kafes yapısı sentezlenmiştir. Sentezlenen MOF'lar elementel analiz, FT-IR, termal analiz, X-ışını tek kristal difraksiyonu ve X-ışını toz kristal difraksiyonu yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen MOF'ların kapalı formülleri Zn-3-OADA (1) için, [Zn(3-OADA)(DMA)]_n, Cd-3-OADA (2) için, [Cd(3-OADA)(DMA)]_n, Co-3-OADA (3) için, {Co(3-OADA)(DMA)}_n·2H₂O, Zn-OATA (4) için, [Zn₃(OATA)_{1,5}(H₂O)₂(DMF)]_n·5/2H₂O·5DMF, Cd-OATA (5) için, {NH₂(CH₃)₂[Cd(OATA)]·H₂O·DMF}_n, Co-OATA (mor) (6) için, {[Co₂(OATA)(H₂O)(DMF)₂]·2H₂O·2DMF}_n, Co-OATA (kırmızı) (7) için, {[Co₂(OATA)(H₂O)₄]·5DMF}_n ve Cd-3-OADA-OH (8) için, {[Cd₂(3-OADA-O)]·3DMF}_n olarak belirlenmiştir.

- Mikrodalga sentez yöntemi ile okzalamit içeren ligantlar kullanılarak süre, çözücü, sıcaklık gibi birçok parametre değiştirilerek üç adet Cd-3-OADA-MW (9), Zn-OATA-MW (10a ve 10b) ve Cd-OATA-MW (11) MOF'lar hazırlanmıştır. Bunlardan Cd-3-OADA-MW (9) tek kristal yapısına sahip olmakla birlikte solvotermal sentezle elde edilen ürüne kıyasla daha hızlı sentezlenmiştir. Zn-OATA-MW (10a ve 10b) 1 dakika gibi çok kısa bir sürede mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Zn-OATA-MW (10)'ın toz XRD desenleri Zn-OATA (4)'ye oldukça benzer olmakla birlikte oldukça şiddetli yeni pikler olduğu görülmüştür. Literatür incelendiğinde bu piklerin ZnO'e karşılık geldiği belirlenmiştir. ZnOATA/ZnO olarak ifade edilebilecek Zn-OATA-MW (10) kompozitinde 500 nm civarında nanoçubuk formunda elde edilen parçacığın ZnOATA yapısında olduğu çok az miktarda gözlenen 100 nm boyutlarında nanokürelerin ise ZnO olduğu düşünülmektedir. Elementel analiz ve termogravimetrik analiz bu durumu doğrulamaktadır. Literatürü araştırılmış ancak daha önce böyle bir ZnO/MOF kompozitinin mikrodalga ile hazırlandığı görülmemiştir. Zn-OATA-MW (10)'un fotoluminesans emisyonunun Zn-OATA (4)'e göre daha şiddetli olduğu ve fotoluminesans uygulamalarının daha detaylı olarak araştırılması düşünülmektedir. Mikrodalga ile elde edilen diğer bir ürün ise Cd-OATA-MW (11)'dir. Ürünün XRD desenleri incelendiğinde Cd-OATA (5) ile aynı kafese sahip olduğu görülmüştür, ayrıca elementel analiz ve termogravimetrik analiz bu sonucu doğrulamaktadır. Cd-OATA-MW (11) çok kısa süre içerisinde saf olarak elde edilmiş olup 200 nm büyüklüğünde nanoküp formunda olduğu tespit edilmiştir.
- Cu-OATA-Zn (12) kafes yapısı Zn-OATA (4) kristallerinin çeşitli derişimlerdeki $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DMF çözeltisinde 8 gün bekletilmesiyle çözücü destekli metal iyonu derişimi isimli yöntemle hazırlanmıştır. Bu yöntem solvotermal veya mikrodalga yöntemle elde edilemeyen kafeslerin hazırlanmasına olanak tanımaktadır. Cu-OATA-Zn (12)'ın ICP-OES analizi yapılmış işlemin son gününde yapıda Zn(II) iyonu bulunmadığı belirlenmiştir. Ayrıca hergün alınan numune ile metal derişimi takip edilmiştir. Cu-OATA-Zn (12) ve Zn-OATA (4)'nın toz XRD desenleri birbiriyle oldukça benzer

olduğu görülmüştür. Cu-OATA-Zn (12) ve Zn-OATA (4)'in aynı kafes yapısında oluştuğu yalnızca Zn(II) iyonlarının yapıyı yavaşça terk ettiği yerine Cu(II) girdiği sonucuna ulaşılmıştır. Elementel analiz ve termal analiz Cu-OATA-Zn (12) oluşumunu desteklemektedir.

- MOF'ları termal kararlılıkları araştırılmış ve gözeneklerinde yer alan çözücü molekülleri uzaklaştıktan sonraki kararlılıkları şöyle sıralanabilir: Co-3-OADA (3) (341,04°C)>Cd-3OADA (2)>(296,21°C)>Zn-3-OADA (1) (293,16°C)>Co-OATA-mor (6) (288,89 °C)>Cd-OATA (5) (283,54°C)>Zn-OATA (4) (271,84°C)>Co-OATA-kırmızı (7) (260,33 °C)>Cd-3-OADA-OH (8) (240,84°C).
- Solvotermal sentez ile birçok tek kristal sentezlenmesine rağmen bunlardan beş tanesinin yapı çözümü gerçekleştirilebilmiştir. Tek kristal olarak sentezlenen Zn-3-OADA (1)'in yapı çözümü yeterli yansıma alınamadığı için gerçekleştirilememiştir. Ancak toz XRD desenleri Cd-3-OADA (2) ve Co-3-OADA (3)'in XRD desenleriyle oldukça uyumlu olduğu için benzer kristal yapılara sahip olduğu düşünülmüştür. Komplekslerin yapısında $[M_2(COO)_4]$ (M = Zn(II), Cd(II) ve Co(II)) ikincil yapı birimleri 3-OADA ligantıyla birbirine bağlanarak 2D ve gözenekli yapı meydana gelmiştir. Zn-OATA (4) $[Zn_2(COO)_4]$ ikincil yapı birimlerinin OATA ligantıyla birleşmesiyle oluşmuş bir 3D MOF yapısıdır. Cd-OATA (5) MOF'u 3D anyonik iki katlı iç içe geçmiş bir kafes yapısına sahiptir. Dimetilaminyum iyonları sözkonusu kafeste tamamlayıcı iyon olarak yük denkliliğini sağlamaktadır. Co-OATA (mor) (6)'ın kristal yapısı çözümü tamamlanabilmiş ve 3D gözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir. Co-OATA Kırmızı (7) yapısı kristal olarak elde edilmesine rağmen yapı çözümü gerçekleştirilememiş ancak modellenerek tahmini yapısı oluşturulmuştur. Co-OATA Kırmızı (7)'nin 3D gözenekli yapısındaki $[Co_2(COO)_4]$ ikincil yapı birimlerinin OATA ligantıyla köprülenmesi neticesinde oluştuğu modellenmektedir.
- Sentezlenen ligantların ve d^{10} içeren (Zn(II) ve Cd(II)) kafeslerin fotoluminesans spektrumları oda sıcaklığında araştırılmıştır. Sentezlenen ligantlar 300-378 nm aralığında olacak biçimde uyarıldığında maksimumları 418-537 nm aralığında gözenen yayvan bandlar oluşturdukları gözlenmiştir.

Zn-3-OADA (1), Cd-3-OADA (2), Zn-OATA (4), Cd-OATA (5) ve Cd-3-OATA-OH (8) komplekslerinin 326-378 nm aralığında uyarıldığında ise 406-455 nm aralığında geniş bandlar sergilediği belirlenmiştir. Kafes yapılarının emisyon spektrumları muhtemen ligantların yapısında gelen elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Ligantın metal iyonlarına koordinasyonu sayesinde komplekslerin emisyon spektrumlarında kaymalar olduğu tespit edilmiştir.

- Sentezlenen MOF'ların gözenek özelliklerinin araştırılabilmesi için, gözenekte yer alan sentezde kullanılan çözücünden kaynaklanan yüksek kaynama noktalı çözücülerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla ilk olarak süperkritik aktivasyon yöntemi kullanılmış ancak aktivasyon işleminden sonra kristal yapının amorfı dönüştüğü XRD desenleriyle belirlenmiştir. Ardından çözücü değişimi işlemine tabi tutulup gözenekte yer alan DMF, DMA gibi çözücüler daha düşük kaynama noktalı aseton ile yer değiştirilmiştir. Aktivasyon işlemi ardından yapının korunduğu toz XRD desenleriyle belirlenmiştir. Ayrıca termogravimetrik analiz ile daha düşük kaynama noktalı çözücünün daha düşük sıcaklıklarda kafes yapısını terk ettiği belirlenmiştir.
- Kristal yapıları belirlenen kompleksler için teorik gaz adsorpsiyon simülasyonları CH₄, CO₂, N₂ ve H₂ gazları için hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken CH₄, CO₂, N₂ gazları için 298 K ve 1-50 bar aralığında hesaplama yapılırken 298 K'de önemsiz düzeyde H₂ adsorplandığı için MOF'ların H₂ adsorpsiyon kapasiteleri 77 K'de yine 1-50 bar basınçta hesaplanmıştır. MOF'ların CH₄ adsorpsiyonları incelendiğinde 1 bar'daki CH₄ adsorpsiyon kapasitelerinin Zn-3-OADA (1)>Cd-3-OADA (2)>Co-OATA Mor (7)>Zn-OATA (4)>Cd-OATA (5)>Cu-OATA- Zn (12)> Co-OATA Kırmızı (6). CH₄ gazı için 1 bar'da adsorpsiyondan ziyade onun depolama performansını görmek amacıyla yüksek basınç adsorpsiyonları daha önemlidir. 35 bar basınçtaki CH₄ adsorpsiyon kapasiteleri 110,15-229,96 cm³/g aralığında gerçekleşmiş sentezlenen kompleksler arasında en yüksek kapasiteye sahip olan kafes ise Cu-Zn-OATA (12) olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması şu şekilde verilebilir: Cu-OATA-Zn(12)>Zn-OATA (4)>Co-OATA Kırmızı (6)>Co-OATA Mor (7)>Zn-3-OADA (1)> Cd-3-

OADA (2)>Co-3-OADA (3)>Cd-OATA (5). Yüksek basınçlı CH₄ depolama kapasitesi baz alındığında Cu-OATA-Zn(12)'ın literatürde birçok MOF yapısından daha yüksek depolama kapasitesine sahip olduğu ve potansiyel uygulamalar için kullanılabileceği düşünülmektedir.

- Sentezlenen MOF'ların CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri 298 K 1-50 bar aralığında hesapsal yöntemlerle araştırılmıştır. CO₂ adsorpsiyon performansları Zn-3-OADA (1) (wt %23,75)> Cd-3-OADA (2) (wt %22,02)>Co-3-OADA (3) (wt %17,64)>Cd-OATA (5) (wt %16,43)>Co-OATA Mor (7) (wt %15,35)>Co-OATA kırmızı (7) (wt %7,36)>Cu-OATA-Zn (12) (wt %8,47) sıralamasıyla gerçekleşmiştir. Ayrıca MOF'ların 50 bar basınca kadar CO₂ depolama performansları da hesaplanmıştır ve şu sırada değiştiği görülmüştür; Co-OATA Kırmızı (6) (wt %79,85)>Cu-OATA- Zn (12) (wt %77,40)>Zn-OATA (4) (wt %73,63)> Co-OATA Mor (7) (wt %56,90)>Zn-3-OADA (1) (wt %48,09)>Cd-3-OADA (2) (wt %43,47)>Co-3-OADA (3) (wt %41,09)>Cd-OATA (5) (wt %31,96). Düşük ve yüksek basınç performansı karşılaştırıldığında üç boyutlu kafeslerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu için artan basınçla daha fazla miktarda CO₂'i gözeneklerinde hapsettiği sonucuna ulaşılmıştır.
- MOF'ların H₂ adsorpsiyon kapasitesi 77 K için hesaplanmış ve şu sonuçlara ulaşılmıştır: Zn-3-OADA (1) (wt %2,97)>Co-3-OADA (3) (wt %2,78)> Cd-3-OADA (2) (wt %2,68)> Co-OATA Mor (7)(wt %2,41)> Cd-OATA (5) (wt %2,15)> Zn-OATA (4) (wt %2,13)> Cu-OATA- Zn (wt %1,91) ve Co-OATA Kırmızı (6) (wt %1,90). Literatür incelendiğinde MOF'ların hidrojen gazı adsorpsiyonu konusunda yapılan birçok derleme araştırmasındaki kafes yapısından daha üstün H₂ adsorpsiyonu sergilediği görülmüştür.
- Doğalgaz içeriğinde yer alan CO₂ boru hatlarında paslanmaya sebep olup doğalgazın enerji içeriğini azaltmaktadır. Bu sebeple yeraltından çıkarılan gazın arıtılması ve CO₂'in ayrılması gerekir. MOF'ların gaz karışımı içerisinden ayırma yeteneklerinin ölçüsü seçicilik indeksleridir. Seçicilik indeksleri aynı basınç değerlerindeki adsorpsiyon miktarlarının birbirine bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Sentezlenen MOF'lar arasında CO₂/CH₄ ayırma performansı en yüksek olan kafesin CdOATA (5) olduğu belirlenmiştir.

Baca gazından sera etkisi ile küresel ısınmaya sebep olan CO₂'in ayrıştırılması gerekir. MOF'lar arasında en yüksek CO₂/CH₄ ayırma performansına sahip olan kafes yine CdOATA (5) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak CdOATA (5) düşük basınçlarda yüksek miktarda CO₂ adsorplayabilirken aynı basınçta CH₄ e N₂ ile çok az miktarda etkileşmektedir. CdOATA (5) kafesinin CO₂ içeren gaz ayırımı süreçlerinde uygulanabacağı düşünülmektedir.

- MOF'ların deneysel CO₂ adsorpsiyon izotermi 273 K'de ve 298 K'de 1 bar'a kadar araştırılmıştır. Zn-OATA (4), Co-OATA (mor) (6) ve Cd-3OADA-OH (8) kompleksleri kristalografik olarak gözenekli oldukları halde aktivasyon sorunları sebebiyle beklenenden oldukça düşük CO₂ adsorpsiyonu performansı gözlenmiştir. İki boyutlu olan MOF'ların CO₂ adsorpsiyon performanları sıralaması Co-3-OADA (3) (%8,87) > Zn-3-OADA (%8,40) (1) > Cd-3-OADA (2) (%7,93) biçiminde gerçekleşmiştir. 298 K'de ise sırasıyla %4,74, %3,68 ve %3,98 kadar CO₂ adsorbe ettiği belirlenmiştir. Cd-OATA (5)'in CO₂ adsorpsiyon izotermi incelendiğinde literatürde oldukça nadir rastlanan düşük basınç CO₂ izotermi histerizisi gözlenmiştir. Literatürle uyumlu olarak içiçe geçmiş birimler basınç yükseldikçe yavaşça ayrılmakta ve CO₂'in içine dolacağı gözenekler genişlemektedir. Adsorpsiyonun başladığı noktadan itibaren 1 bar'a kadar CO₂ izotermi şiddetle artmaktadır. Desorpsiyon ise adsorpsiyon basıncından daha düşük basınçlarda yapılır ve böylece kafes yapısı yeniden eski haline döndüğü düşünülmüştür. CdOATA (5) 1 bar basınç ve 273 K'de küttelece %11,90 CO₂ adsorpsiyonu sergilediği belirlenmiştir. Ancak sözkonusu fenomen 298K'de gözlenememiştir. Metal değişimiyle hazırlanan Cu-OATA-Zn (12) kompleksi tezde sentezlenen MOF'lar arasındaki en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir (273 K'de 129,04 cm³/g; %25,35 ve 298 K'de 50,08 cm³/g; %9,83).

KAYNAKLAR

- Abid, H. R., Shang, J., Ang, H.-M. ve Wang, S.** (2013). Amino-functionalized Zr-MOF nanoparticles for adsorption of CO₂ and CH₄, *International Journal of Smart and Nano Materials*, **4**, 72-82.
- Agarwal, R. A., Gupta, A. K. ve De, D.** (2019). Flexible Zn-MOF Exhibiting Selective CO₂ Adsorption and Efficient Lewis Acidic Catalytic Activity, *Crystal Growth & Design*, **19**, 2010-2018.
- Allendorf, M., Bauer, C., Bhakta, R. ve Houk, R.** (2009). Luminescent metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **38**, 1330-1352.
- Alsmail, N. H., Suyetin, M., Yan, Y., Cabot, R., Krap, C. P., Lu, J., Easun, T. L., Bichoutskaia, E., Lewis, W., Blake, A. J. ve Schroder, M.** (2014). Analysis of high and selective uptake of CO₂ in an oxamide-containing {Cu₂(OOCR)₄}-based metal-organic framework, *Chemistry*, **20**, 7317-7324.
- Alsmail, N. H., Suyetin, M., Yan, Y., Cabot, R., Krap, C. P., Lü, J., Easun, T. L., Bichoutskaia, E., Lewis, W. ve Blake, A. J.** (2014). Analysis of High and Selective Uptake of CO₂ in an Oxamide-Containing {Cu₂ (OOCR) ₄}-Based Metal-Organic Framework, *Chemistry–A European Journal*, **20**, 7317-7324.
- Andirova, D., Cogswell, C. F., Lei, Y. ve Choi, S.** (2016). Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, **219**, 276-305.
- Arefi, M. R. ve Rezaei-Zarchi, S.** (2012). Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites, *International journal of molecular sciences*, **13**, 4340-4350.

- Arıcı, M., Yeşilel, O. Z., Taş, M. ve Demiral, H.** (2015). Effect of Solvent Molecule in Pore for Flexible Porous Coordination Polymer upon Gas Adsorption and Iodine Encapsulation, *Inorganic Chemistry*, **54**, 11283-11291.
- Bordiga, S., Regli, L., Bonino, F., Groppo, E., Lamberti, C., Xiao, B., Wheatley, P., Morris, R. ve Zecchina, A.** (2007). Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2676-2685.
- Botas, J. A., Calleja, G., Sánchez-Sánchez, M. ve Orcajo, M. G.** (2010). Cobalt doping of the MOF-5 framework and its effect on gas-adsorption properties, *Langmuir*, **26**, 5300-5303.
- Brozek, C. ve Dincă, M.** (2014). Cation exchange at the secondary building units of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **43**, 5456-5467.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G. ve Drioli, E.** (2010). Membrane technologies for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, **359**, 115-125.
- Bryant, M. R., Burrows, A. D., Kepert, C. J., Southon, P. D., Qazvini, O. T., Telfer, S. G. ve Richardson, C.** (2017). Mixed-Component Sulfone–Sulfoxide Tagged Zinc IRMOFs: In Situ Ligand Oxidation, Carbon Dioxide, and Water Sorption Studies, *Crystal Growth & Design*, **17**, 2016-2023.
- Burrows, A. D., Frost, C. G., Mahon, M. F. ve Richardson, C.** (2008). Post-Synthetic Modification of Tagged Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 8482-8486.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. ve Lillerud, K. P.** (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851.
- Chen, B., Xiang, S. ve Qian, G.** (2010). Metal–organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules, *Accounts of chemical research*, **43**, 1115-1124.

- Choi, S., Drese, J. H. ve Jones, C. W.** (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **2**, 796-854.
- Ciferno, J. P., Fout, T. E., Jones, A. P. ve Murphy, J. T.** (2009). Capturing carbon from existing coal-fired power plants, *Chemical Engineering Progress*, **105**, 33.
- Couck, S., Denayer, J. F., Baron, G. V., Rémy, T., Gascon, J. ve Kapteijn, F.** (2009a). An amine-functionalized MIL-53 metal– organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6326-6327.
- Couck, S., Denayer, J. F. M., Baron, G. V., Rémy, T., Gascon, J. ve Kapteijn, F.** (2009b). An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6326-6327.
- Coudert, F.-X., Mellot-Draznieks, C., Fuchs, A. H. ve Boutin, A.** (2009). Prediction of breathing and gate-opening transitions upon binary mixture adsorption in metal– organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11329-11331.
- Culp, J. T., Smith, M. R., Bittner, E. ve Bockrath, B.** (2008). Hysteresis in the physisorption of CO₂ and N₂ in a flexible pillared layer nickel cyanide, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 12427-12434.
- Darunte, L. A., Terada, Y., Murdock, C. R., Walton, K. S., Sholl, D. S. ve Jones, C. W.** (2017). Monolith-Supported Amine-Functionalized Mg₂(dobpdc) Adsorbents for CO₂ Capture, *ACS applied materials & interfaces*, **9**, 17042-17050.
- Demessence, A., D'Alessandro, D. M., Foo, M. L. ve Long, J. R.** (2009). Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal– organic framework functionalized with ethylenediamine, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 8784-8786.

- Dietzel, P. D., Johnsen, R. E., Fjellvåg, H., Bordiga, S., Groppo, E., Chavan, S. ve Blom, R.** (2008). Adsorption properties and structure of CO₂ adsorbed on open coordination sites of metal–organic framework Ni₂(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction, *Chemical communications*, 5125-5127.
- Dong, S., Hu, J., Zhang, X. ve Zheng, M.** (2018). A bifunctional Zn(II)-MOF as recyclable luminescent sensor for detecting TNT and Fe³⁺ with high selectivity and sensitivity, *Inorganic Chemistry Communications*, **97**, 180-186.
- Duan, J., Yang, Z., Bai, J., Zheng, B., Li, Y. ve Li, S.** (2012). Highly selective CO₂ capture of an agw-type metal–organic framework with inserted amides: experimental and theoretical studies, *Chemical communications*, **48**, 3058-3060.
- Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D. ve Kim, K.** (2004). Microporous manganese formate: a simple metal–organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 32-33.
- Ebner, A. D. ve Ritter, J. A.** (2009). State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries, *Separation Science and Technology*, **44**, 1273-1421.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M.** (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, **295**, 469-472.
- Evans, J. D., Sumby, C. J. ve Doonan, C. J.** (2014). Post-synthetic metalation of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **43**, 5933-5951.
- Farha, O. K., Bae, Y.-S., Hauser, B. G., Spokoyny, A. M., Snurr, R. Q., Mirkin, C. A. ve Hupp, J. T.** (2010). Chemical reduction of a diimide based porous polymer for selective uptake of carbon dioxide versus methane, *Chemical communications*, **46**, 1056-1058.
- Farha, O. K., Özgür Yazaydın, A., Eryazici, I., Malliakas, C. D., Hauser, B. G., Kanatzidis, M. G., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q. ve Hupp, J. T.** (2010). De

novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature Chemistry*, **2**, 944.

Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future, *Chemical Society Reviews*, **37**, 191-214.

Fu, D., Xu, Y., Zhao, M., Chang, Z. ve Bu, X. (2016). Enhancement of gas-framework interaction in a metal–organic framework by cavity modification, *Science bulletin*, **61**, 1255-1259.

Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X. ve Li, Z. (2012). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 3364-3367.

Glomb, S., Woschko, D., Makhloufi, G. ve Janiak, C. (2017). Metal–Organic Frameworks with Internal Urea-Functionalized Dicarboxylate Linkers for SO₂ and NH₃ Adsorption, *ACS applied materials & interfaces*, **9**, 37419-37434.

Goto, Y., Sato, H., Shinkai, S. ve Sada, K. (2008). “Clickable” Metal–Organic Framework, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 14354-14355. d

Guo, Z., Wu, H., Srinivas, G., Zhou, Y., Xiang, S., Chen, Z., Yang, Y., Zhou, W., O’Keeffe, M. ve Chen, B. (2011). A Metal–Organic Framework with Optimized Open Metal Sites and Pore Spaces for High Methane Storage at Room Temperature, *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 3178-3181.

He, Y., Zhou, W., Qian, G. ve Chen, B. (2014). Methane storage in metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **43**, 5657-5678.

Ho, M. T., Leamon, G., Allinson, G. W. ve Wiley, D. E. (2006). Economics of CO₂ and mixed gas geosequestration of flue gas using gas separation membranes, *Industrial & engineering chemistry research*, **45**, 2546-2552.

Huang, X., Lu, J., Wang, W., Wei, X. ve Ding, J. (2016). Experimental and computational investigation of CO₂ capture on amine grafted metal-organic framework NH₂-MIL-101, *Applied Surface Science*, **371**, 307-313.

IPCC. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage,

- Jiang, G., Wu, T., Zheng, S.-T., Zhao, X., Lin, Q., Bu, X. ve Feng, P.** (2011). A nine-connected mixed-ligand nickel-organic framework and its gas sorption properties, *Crystal Growth & Design*, *11*, 3713-3716.
- Kang, M., Kang, D. W. ve Hong, C. S.** (2019). Post-synthetic diamine-functionalization of MOF-74 type frameworks for effective carbon dioxide separation, *Dalton Transactions*, *48*, 2263-2270.
- Keskin, S., van Heest, T. M. ve Sholl, D. S.** (2010). Can metal–organic framework materials play a useful role in large-scale carbon dioxide separations?, *ChemSusChem*, *3*, 879-891.
- Kim, H., Samsonenko, D. G., Yoon, M., Yoon, J. W., Hwang, Y. K., Chang, J.-S. ve Kim, K.** (2008). Temperature-triggered gate opening for gas adsorption in microporous manganese formate, *Chemical communications*, 4697-4699.
- Kim, S.-N., Kim, J., Kim, H.-Y., Cho, H.-Y. ve Ahn, W.-S.** (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125, *Catalysis today*, *204*, 85-93.
- Klein, N., Senkowska, I., Gedrich, K., Stoeck, U., Henschel, A., Mueller, U. ve Kaskel, S.** (2009). A mesoporous metal–organic framework, *Angewandte Chemie International Edition*, *48*, 9954-9957.
- Kolstad, C. ve Young, D.** (2010). Cost analysis of carbon capture and storage for the Latrobe valley, *University of California: Santa Barbara, CA, USA*.
- Kondo, A., Chinen, A., Kajiro, H., Nakagawa, T., Kato, K., Takata, M., Hattori, Y., Okino, F., Ohba, T., Kaneko, K. ve Kanoh, H.** (2009). Metal-Ion-Dependent Gas Sorptivity of Elastic Layer-Structured MOFs, *Chemistry – A European Journal*, *15*, 7549-7553.
- Krüger, M., Inge, A. K., Reinsch, H., Li, Y.-H., Wahiduzzaman, M., Lin, C.-H., Wang, S.-L., Maurin, G. ve Stock, N.** (2017). Polymorphous Al-MOFs Based on V-Shaped Linker Molecules: Synthesis, Properties, and in Situ Investigation of Their Crystallization, *Inorganic Chemistry*, *56*, 5851-5862.
- Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.-R., Li, J.-R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. ve Zhou, H.-C.** (2009). Potential

applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 3042-3066.

- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M. ve Bessarabov, D.** (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: a review, *Electrochimica Acta*, **128**, 368-392.
- Lee, E. Y., Jang, S. Y. ve Suh, M. P.** (2005). Multifunctionality and Crystal Dynamics of a Highly Stable, Porous Metal–Organic Framework [Zn₄O(NTB)₂], *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 6374-6381.
- Leung, D. Y., Caramanna, G. ve Maroto-Valer, M. M.** (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **39**, 426-443.
- Li, B., Zhang, Z., Li, Y., Yao, K., Zhu, Y., Deng, Z., Yang, F., Zhou, X., Li, G. ve Wu, H.** (2012). Enhanced binding affinity, remarkable selectivity, and high capacity of CO₂ by dual functionalization of a rht-type metal–organic framework, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 1412-1415.
- Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M.** (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **402**, 276.
- Li, J., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P. B. ve Zhou, H.-C.** (2011). Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 1791-1823.
- Li, X.-Y., Li, Y.-Z., Yang, Y., Hou, L., Wang, Y.-Y. ve Zhu, Z.** (2017). Efficient light hydrocarbon separation and CO₂ capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes, *Chemical communications*, **53**, 12970-12973.
- Li, X., Ma, L.-N., Liu, Y., Hou, L., Wang, Y.-Y. ve Zhu, Z.** (2018). Honeycomb metal–organic framework with lewis acidic and basic bifunctional sites: selective adsorption and CO₂ catalytic fixation, *ACS applied materials & interfaces*, **10**, 10965-10973.

- Li, Y. ve Yang, R. T.** (2007). Gas adsorption and storage in metal–organic framework MOF-177, *Langmuir*, **23**, 12937-12944.
- Lin, K.-S., Adhikari, A. K., Ku, C.-N., Chiang, C.-L. ve Kuo, H.** (2012). Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 13865-13871.
- Lin, X., Telepeni, I., Blake, A. J., Dailly, A., Brown, C. M., Simmons, J. M., Zoppi, M., Walker, G. S., Thomas, K. M., Mays, T. J., Hubberstey, P., Champness, N. R. ve Schröder, M.** (2009). High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization, and Exposed Metal Sites, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 2159-2171.
- Liu, K., Li, B., Li, Y., Li, X., Yang, F., Zeng, G., Peng, Y., Zhang, Z., Li, G., Shi, Z., Feng, S. ve Song, D.** (2014). An N-rich metal–organic framework with an rht topology: high CO₂ and C₂ hydrocarbons uptake and selective capture from CH₄, *Chemical communications*, **50**, 5031-5033.
- Llewellyn, P. L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Hamon, L., De Weireld, G., Chang, J.-S., Hong, D.-Y. ve Kyu Hwang, Y.** (2008). High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal–organic frameworks mil-100 and mil-101, *Langmuir*, **24**, 7245-7250.
- Lucena, S. M., Mileo, P. G., Silvino, P. F. ve Cavalcante Jr, C. L.** (2011). Unusual adsorption site behavior in PCN-14 metal–organic framework predicted from Monte Carlo simulation, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19282-19285.
- Luis, P.** (2016). Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives, *Desalination*, **380**, 93-99.
- Ma, S., Wang, X.-S., Manis, E. S., Collier, C. D. ve Zhou, H.-C.** (2007). Metal–Organic Framework Based on a Trinickel Secondary Building Unit Exhibiting Gas-Sorption Hysteresis, *Inorganic Chemistry*, **46**, 3432-3434.

- Maji, T. K., Matsuda, R. ve Kitagawa, S.** (2007). A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality, *Nature materials*, **6**, 142.
- Maji, T. K., Mostafa, G., Matsuda, R. ve Kitagawa, S.** (2005). Guest-Induced Asymmetry in a Metal– Organic Porous Solid with Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Structural Transformation, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 17152-17153.
- Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X. ve Baker, R.** (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science*, **359**, 126-139.
- Millward, A. R. ve Yaghi, O. M.** (2005). Metal– organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 17998-17999.
- Montoro, C., García, E., Calero, S., Pérez-Fernández, M. A., López, A. L., Barea, E. ve Navarro, J. A. R.** (2012). Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO₂ capture, *Journal of Materials Chemistry*, **22**,
- Mulfort, K. L., Farha, O. K., Malliakas, C. D., Kanatzidis, M. G. ve Hupp, J. T.** (2010). An interpenetrated framework material with hysteretic CO₂ uptake, *Chemistry–A European Journal*, **16**, 276-281.
- Nguyen, B. T., Nguyen, H. L., Nguyen, T. C., Cordova, K. E. ve Furukawa, H.** (2016). High Methanol Uptake Capacity in Two New Series of Metal–Organic Frameworks: Promising Materials for Adsorption-Driven Heat Pump Applications, *Chemistry of Materials*, **28**, 6243-6249.
- Olajire, A. A.** (2018). Synthesis chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture and conversion for sustainable energy future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **92**, 570-607.
- Pan, L., Adams, K. M., Hernandez, H. E., Wang, X., Zheng, C., Hattori, Y. ve Kaneko, K.** (2003). Porous lanthanide-organic frameworks: synthesis, characterization, and unprecedented gas adsorption properties, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3062-3067.

- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. ve Stievenard, M.** (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, **399**, 429-436.
- Roosa, S. A. ve Jhaveri, A. G.** (2009). *Carbon reduction: Policies, strategies, and technologies*: The Fairmont Press, Inc.
- Rowell, J. L., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. ve Yaghi, O. M.** (2005). Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework, *Science*, **309**, 1350-1354.
- Saha, D., Bao, Z., Jia, F. ve Deng, S.** (2010). Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, *Environmental science & technology*, **44**, 1820-1826.
- Salles, F., Ghoufi, A., Maurin, G., Bell, R. G., Mellot-Draznieks, C. ve Férey, G.** (2008). Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53 (Cr) upon Thermal Activation and CO₂ Adsorption, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 8487-8491.
- Seo, J. ve Chun, H.** (2009). Hysteretic Gas Sorption in a Microporous Metal–Organic Framework with Nonintersecting 3D Channels, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 4946-4949.
- Song, C., Ling, Y., Jin, L., Zhang, M., Chen, D.-L. ve He, Y.** (2016). CO₂ adsorption of three isostructural metal–organic frameworks depending on the incorporated highly polarized heterocyclic moieties, *Dalton Transactions*, **45**, 190-197.
- Song, Y.-F. ve Cronin, L.** (2008). Postsynthetic Covalent Modification of Metal–Organic Framework (MOF) Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 4635-4637.

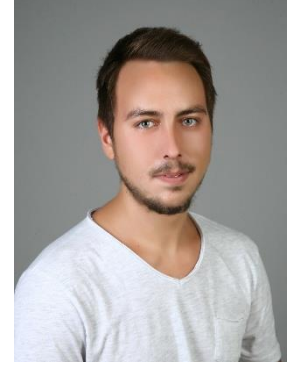
- Stock, N. ve Biswas, S.** (2011). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, *Chemical reviews*, **112**, 933-969.
- Sumida, K., Brown, C. M., Herm, Z. R., Chavan, S., Bordiga, S. ve Long, J. R.** (2011). Hydrogen storage properties and neutron scattering studies of Mg₂(dobdc)—a metal–organic framework with open Mg²⁺ adsorption sites, *Chemical communications*, **47**, 1157-1159.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T.-H. ve Long, J. R.** (2011). Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks, *Chemical reviews*, **112**, 724-781.
- Sun, B., Kayal, S. ve Chakraborty, A.** (2014). Study of HKUST (Copper benzene-1, 3, 5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH₄ adsorption: An experimental Investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo) simulation, *Energy*, **76**, 419-427.
- Surblé, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F. ve Férey, G.** (2006). A new isorecticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology, *Chemical communications*, 284-286.
- Tan, K., Zuluaga, S., Gong, Q., Gao, Y., Nijem, N., Li, J., Thonhauser, T. ve Chabal, Y. J.** (2015). Competitive coadsorption of CO₂ with H₂O, NH₃, SO₂, NO, NO₂, N₂, O₂, and CH₄ in M-MOF-74 (M= Mg, Co, Ni): the role of hydrogen bonding, *Chemistry of Materials*, **27**, 2203-2217.
- Torrise, A., Mellot-Draznieks, C. ve Bell, R. G.** (2010). Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: first principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. II. Effect of polar and acidic substituents, *The Journal of chemical physics*, **132**, 044705.
- Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S., Shimizu, G. K. H., Boyd, P. G., Alavi, S. ve Woo, T. K.** (2010). Direct Observation and Quantification of CO₂ Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid, *Science*, **330**, 650-653.
- Walton, K. S., Millward, A. R., Dubbeldam, D., Frost, H., Low, J. J., Yaghi, O. M. ve Snurr, R. Q.** (2008). Understanding inflections and steps in carbon

- dioxide adsorption isotherms in metal-organic frameworks, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 406-407.
- Wang, H.-H., Hou, L., Li, Y.-Z., Jiang, C.-Y., Wang, Y.-Y. ve Zhu, Z.** (2017). Porous MOF with Highly Efficient Selectivity and Chemical Conversion for CO₂, *ACS applied materials & interfaces*, **9**, 17969-17976.
- Wang, H., Getzschmann, J., Senkovska, I. ve Kaskel, S.** (2008). Structural transformation and high pressure methane adsorption of Co₂(1,4-bdc)₂dabco, *Microporous and Mesoporous Materials*, **116**, 653-657.
- Wang, X.-S., Ma, S., Forster, P. M., Yuan, D., Eckert, J., López, J. J., Murphy, B. J., Parise, J. B. ve Zhou, H.-C.** (2008). Enhancing H₂ Uptake by “Close-Packing” Alignment of Open Copper Sites in Metal–Organic Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 7263-7266.
- Wang, Z. ve Cohen, S. M.** (2009a). Modulating metal– organic frameworks to breathe: a postsynthetic covalent modification approach, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 16675-16677.
- Wang, Z. ve Cohen, S. M.** (2009b). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, **38**, 1315-1329.
- Wang, Z., Zheng, B., Liu, H., Lin, X., Yu, X., Yi, P. ve Yun, R.** (2013). High-capacity gas storage by a microporous oxalamide-functionalized NbO-type metal–organic framework, *Crystal Growth & Design*, **13**, 5001-5006.
- Wilmer, C. E., Farha, O. K., Yildirim, T., Eryazici, I., Krungleviciute, V., Sarjeant, A. A., Snurr, R. Q. ve Hupp, J. T.** (2013). Gram-scale, high-yield synthesis of a robust metal–organic framework for storing methane and other gases, *Energy & Environmental Science*, **6**, 1158-1163.
- Wilson, E. ve Gerard, D.** (2007). Carbon capture and sequestration: integrating technology, monitoring, regulation.
- Yan, Y., Suyetin, M., Bichoutskaia, E., Blake, A. J., Allan, D. R., Barnett, S. A. ve Schröder, M.** (2013). Modulating the packing of [Cu₂₄(isophthalate)₂₄] cuboctahedra in a triazole-containing metal–organic polyhedral framework, *Chemical Science*, **4**, 1731-1736.

- Yang, J., Yan, X., Xue, T. ve Liu, Y.** (2016). Enhanced CO₂ adsorption on Al-MIL-53 by introducing hydroxyl groups into the framework, *RSC Advances*, **6**, 55266-55271.
- Yazaydın, A. O., Benin, A. I., Faheem, S. A., Jakubczak, P., Low, J. J., Willis, R. R. ve Snurr, R. Q.** (2009). Enhanced CO₂ adsorption in metal-organic frameworks via occupation of open-metal sites by coordinated water molecules, *Chemistry of Materials*, **21**, 1425-1430.
- Yazaydın, O., Snurr, R. Q., Park, T.-H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., Benin, A. I., Jakubczak, P., Lanuza, M. ve Galloway, D. B.** (2009). Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 18198-18199.
- Zhang, Z., Zhao, Y., Gong, Q., Li, Z. ve Li, J.** (2013). MOFs for CO₂ capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity, *Chemical communications*, **49**, 653-661.
- Zhao, D., Yuan, D., Sun, D. ve Zhou, H.-C.** (2009). Stabilization of metal-organic frameworks with high surface areas by the incorporation of mesocavities with microwindows, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 9186-9188.
- Zhao, D., Yuan, D., Yakovenko, A. ve Zhou, H.-C.** (2010). A NbO-type metal-organic framework derived from a polyyne-coupled di-isophthalate linker formed in situ, *Chemical communications*, **46**, 4196-4198.
- Zheng, B., Yun, R., Bai, J., Lu, Z., Du, L. ve Li, Y.** (2013). Expanded porous MOF-505 analogue exhibiting large hydrogen storage capacity and selective carbon dioxide adsorption, *Inorganic Chemistry*, **52**, 2823-2829.
- Zhong, D.-C., Lu, W.-G., Jiang, L., Feng, X.-L. ve Lu, T.-B.** (2009). Three Coordination Polymers Based on 1 H-Tetrazole (HTz) Generated via in Situ Decarboxylation: Synthesis, Structures, and Selective Gas Adsorption Properties, *Crystal Growth & Design*, **10**, 739-746.

Zou, Y., Hong, S., Park, M., Chun, H. ve Lah, M. S. (2007). Selective gas sorption property of an interdigitated 3-D metal–organic framework with 1-D channels, *Chemical communications*, 5182-5184.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad :Yunus GÜÇLÜ
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırklareli 11/08/1989
E-Posta :yunusgclu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans :2015, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- TÜBİTAK Proje Bursiyeri (24 ay) Proje numarası: 215Z252 (3501 Kariyer Destek Projesi) Yürütücü: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ, Araştırmacı: Doç. Dr. Hakan ERER

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Semerci, F., Güçlü, Y., Keskin, S., Uzun, A., Zorlu Y., Erer, H., 2018. Synthesis and Characterisation of New 2D Oxalamide Functionalized Metal Organic Frameworks, *4th International Conference on New Trends in Chemistry*, May 11 – 13, 2018 St.Petersburg, Russia.
- Semerci, F., Güçlü, Y., Keskin, S., Uzun, A., Zorlu Y., Chumakov, Y., Erer, H., 2018. Synthesizes and Applications of Oxalamide Functionalized Metal Organic Frameworks, *Forth International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials*, July 16 – 20, 2018 Namur, Belgium.