

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ,
KARAKTERİZASYON VE KATALİZ UYGULAMALARI**

SİNEM USTA

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. SELÇUK DEMİR

TEZ JÜRİLERİ

PROF. DR. FATİH YILMAZ

DOÇ. DR. İRFAN ACAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE 2016

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

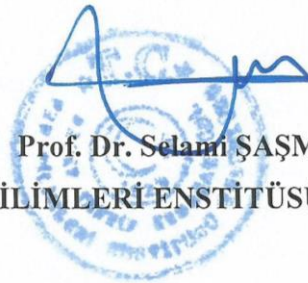
**BAZI YENİ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ,
KARAKTERİZASYON VE KATALİZ UYGULAMALARI**

Doç. Dr. Selçuk DEMİR danışmanlığında, Sinem USTA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından **3./6.2016** tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyeleri	Ünvanı Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Fatih YILMAZ
Üye	: Doç. Dr. İrfan ACAR
Üye	: Doç. Dr. Selçuk DEMİR

İmza




Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında danışmanlığımı yürüten, beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoşgörüsüyle sunan değerli hocam Doç. Dr. Selçuk DEMİR'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Nuray BİLGİN, Şafak CAM, Merve ÇEPNİ, Ayşe YAVUZ YILDIZ ve Kadir SEVİMLİ' ye, ayrıca başta Prof. Dr. Fatih YILMAZ olmak üzere tüm bölüm hocalarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

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

Hazırlanan kafes yapıların kataliz uygulamalarını gerçekleştiren Doç. Dr. Mahmut ULUSOY ve Hasan TAMAR'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini yanımda hissettiğim babam Ramazan USTA, annem Güngör USTA ve kardeşim Betül USTA' ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 112T956 numarasıyla ekonomik olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na şükranlarımı sunarım.

Sinem USTA

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Bazı Yeni Metal-Organik Kafes Yapıların Sentez, Karakterizasyon ve Kataliz Uygulamaları” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim.
03/06/2016.

SİNEM USTA

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

ÖZET

BAZI YENİ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ, KARAKTERİZASYON VE KATALİZ UYGULAMALARI

SİNEM USTA

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

Bu tez için ilk olarak 4,4'-bifenil dikarboksilik asit ile 2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit veya 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksilik asit kullanılarak UiO-67 (UiO = University of Oslo) tipi iki yeni zirkonyum metal-organik kafes yapı (MOF) hazırlandı. Bu kafes yapılarda ligantlar zirkonyum(IV) iyonlarına karboksilat oksijenleri üzerinden koordine olduğundan, piridin azotları farklı metallere koordine olabilecek şekilde serbesttir. Hazırlanan kafes yapılar daha sonra Lewis bazik özellikli piridin azot atomları üzerinden vanadyum(III) klorür veya vanadyum(IV) klorür içeren kafes yapılara dönüştürüldü. Karakterizasyon için elementel analiz, termik analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları toz kırınımı, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi gibi yöntemler kullanıldı. Kafes yapıların Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanları, düşük sıcaklık azot gazı adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplandı. Hazırlanan bütün metal-organik kafes yapılar karbondioksit ile epiklorhidrin arasındaki katılma reaksiyonunu 4-(dimetilamino)piridin yardımcı katalizörlüğünde herhangi bir çözücüye ihtiyaç olmadan katalizleyebilmektedir.

2016, 81 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metal-organik kafes yapı, MOF, Karbondioksit, Kataliz, Zirkonyum.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC APPLICATION OF SOME NEW METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

SİNEM USTA

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

For this thesis firstly UiO-67 (UiO = University of Oslo) type two new zirconium metal-organic frameworks (MOFs) using 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid with 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid or 6,6'-dimethyl-[2,2'-bipyridine]-5,5'-dicarboxylic acid were prepared. The linkers of these MOFs coordinated to the zirconium(IV) ions using their carboxylate oxygen atoms thus leave pyridine nitrogens free for further coordination. The prepared MOFs later were transformed into the vanadium(III) chloride or vanadium(IV) chloride containing zirconium MOFs through the linkers' Lewis basic bipyridine nitrogens. They were characterized by using different techniques such as elemental analysis, thermal analysis, IR spectroscopy, powder X-ray diffraction, inductively coupled plasma–mass spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Brunauer–Emmett–Teller surface areas of the frameworks were calculated by using their low temperature N₂ adsorption isotherms. All prepared metal-organic frameworks can catalyze the cycloaddition reaction of carbon dioxide to epoxide of epichlorohydrin in the presence of 4-(dimethylamino)pyridine as a co-catalyst without any solvent.

2016, 81 pages

Keywords: Metal-organic framework, MOF, Carbon dioxide, Catalyst, Zirconium.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri.....	1
1.1.1.1. Aktif Karbon.....	2
1.1.1.2. Zeolitler	3
1.1.1.3. Metal-Organik Kafes Yapılar	4
1.1.1.4. Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi	5
1.1.1.5. Metal-Organik Kafes Yapıların Karakterizasyonu	6
1.1.1.6. Metal-Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları	6
1.1.1.6.1. Metal-Organik Kafes Yapılarda Karbondioksit, Hidrojen ve Diğer Gazların depolanması	7
1.1.1.6.2. Metal-Organik Kafes Yapıların Saflaştırma.....	7
1.1.1.6.3. Metal-Organik Kafes Yapıların Katalitik Uygulamaları.....	9
1.1.1.6.4. Metal-Organik Kafes Yapıların Lüminesans ve Sensör Özellikleri.....	10
1.1.1.6.5. Metal-Organik Kafes Yapılarda İlaç Depolama ve Taşıma	11
1.1.2. Karbondioksit Gazının Genel Özellikleri	11
1.2. Literatür Özeti.....	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	20
1.1. Kullanılan Cihazlar.....	20
2.1. Deneysel Teknikler	20
2.1.1. Adsorpsiyon İzotermi	20
2.1.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	22
2.1.3. IR Spektroskopisi	23
2.1.4. Termik Analiz.....	23
2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	23

2.1.6.	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS).....	23
2.2.	Çalışmanın Amacı	24
2.3.	Kimyasallar.....	24
2.4.	Deneyler.....	24
2.4.1.	Zr-MOF-1 Kafes Yapının Sentezi	24
2.4.1.1.	Zr-MOF-1 Kafes Yapının VCl_3 ve VCl_4 ile Sentez Sonrası Metallendirilmesi.....	25
2.4.2.	Zr-MOF-2 Kafes Yapının Sentezi	25
2.4.2.1.	Zr-MOF-2 Kafes Yapının VCl_3 ve VCl_4 ile Sentez Sonrası Metallendirilmesi	26
2.4.3.	Elde Edilen Metal-Organik Kafes Yapıların Katalizör Olarak Kullanımı	28
3.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	29
3.1.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların IR Spektrumları.....	32
3.2.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların Termik Analiz Eğrileri	35
3.3.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	36
3.4.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların PXRD Desenleri.....	37
3.5.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların XPS Sonuçları	38
3.6.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların SEM Görüntüleri.....	41
3.7.	Zr-MOF-1 Kafes Yapıların EDS görüntüleri	43
3.8.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların IR Spektrumları.....	46
3.9.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Termik Analiz Eğrileri	49
3.10.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	50
3.11.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların PXRD Desenleri.....	51
3.12.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların XPS Grafikleri.....	52
3.13.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların SEM Görüntüleri.....	55
3.14.	Zr-MOF-2 Kafes Yapıların EDS Görüntüleri	57
3.15.	Zr-MOF 1 ve Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Kataliz Sonuçları	60
4.	ÖNERİLER	64
	KAYNAKLAR	65
	ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Gözenekli yapıların sınıflandırılması	2
Şekil 2. a) Zeolit yapısının bir bölümü ve b) mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü	3
Şekil 3. Zirkonyum(IV) ve tetrakarboksilat iyonları içeren MOF yapılarından örnekler	4
Şekil 4. Metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları	5
Şekil 5. P-Ksilenin saflaştırılması	8
Şekil 6. Mn(bpy)(CO) ₃ Br kompleksi içeren UiO-67 MOF'un CO ₂ indirgenme reaksiyonu	9
Şekil 7. Farklı Ln katyonları ile hazırlanmış bio-MOF-1	11
Şekil 8. Karbon dioksitten türetilen organik bileşikler	13
Şekil 9. Metal-organik kafes yapıların yıllara göre yayın sayısı.....	14
Şekil 10. UiO-66 yapı birimlerinin gösterimi	15
Şekil 11. UiO-67-bpy kafes yapının gösterimi	16
Şekil 12. UiO-67(bpy) kafes yapısının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	17
Şekil 13. UiO-67(bpy) kafes yapısının (a) CO ₂ izotermi (195 K); (b) etanol izotermi (293 K); (c) benzen izotermi (293 K); (d) sikloheksan izotermi (293 K).....	17
Şekil 14. UiO-67-bpy kafes yapının doğrudan ve yer değiştirme ile hazırlanma reaksiyonu ..	18
Şekil 15. UiO-bpy-Ir ve UiO-bpy-Pd katalitik reaksiyonları	18
Şekil 16. Zr-bpy-MOF'un Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ ile metallendirilmesi.....	19
Şekil 17. Adsorpsiyon izotermi sınıflandırılması	22
Şekil 18. Zr-MOF-1 kafes yapının sentezi	25
Şekil 19. Zr-MOF-1 yapısının VCl ₃ ve VCl ₄ ile metallendirme reaksiyonu.....	25
Şekil 20. Zr-MOF-2 kafes yapının sentezi	26
Şekil 21. Zr-MOF-2 yapısının VCl ₃ ve VCl ₄ ile metallendirme reaksiyonu.....	27
Şekil 22. Epoksit ve CO ₂ Kenetlenme Reaksiyonu.....	28
Şekil 23. Sentez sonrası metallendirme reaksiyonu	29
Şekil 24. Zr-MOF-1, 4,4'-bifenil dikarboksilik asit ve 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asitin IR spektrumları.....	33
Şekil 25. Zr-MOF-1, Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl ₃ ve Zr-MOF-1-VCl ₄ kafes yapılarının IR Spektrumları.....	34
Şekil 26. Zr-MOF-1 kafes yapının TGA eğrileri; Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl ₃ ve Zr-MOF-1-VCl ₄	35
Şekil 27. Zr-MOF-1 kafes yapının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi; Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl ₃ ve Zr-MOF-1-VCl ₄	36
Şekil 28. UiO-67-simulasyon, Zr-MOF-1 ve Zr-MOF-1-aktive (yeşil)'nin PXRD desenleri ...	37

Şekil 29. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl ₃ ve Zr-MOF-1-VCl ₄ ' ün PXRD desenleri.....	38
Şekil 30. Zr-MOF-1-aktive yapısının XPS grafiği.....	39
Şekil 31. Zr-MOF-1-VCl ₃ yapısının XPS grafiği.....	40
Şekil 32. Zr-MOF-1-VCl ₄ yapısının XPS grafiği	40
Şekil 33. Zr-MOF-1-aktive kafes yapının SEM görüntüleri	41
Şekil 34. Zr-MOF-1-VCl ₃ kafes yapının SEM görüntüleri.....	42
Şekil 35. Zr-MOF-1-VCl ₄ kafes yapının SEM görüntüleri.....	42
Şekil 36. Zr-MOF-1-aktive kafes yapısının EDS görüntüleri	43
Şekil 37. Zr-MOF-1-VCl ₃ kafes yapının EDS görüntüleri.....	44
Şekil 38. Zr-MOF-1-VCl ₄ kafes yapının EDS görüntüleri.....	45
Şekil 39. Zr-MOF-2, 4,4'-bifenil dikarboksilik asit ve 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5'- dikarboksilik asitin IR spektrumları	47
Şekil 40. Zr-MOF-2 ve Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl ₃ ve Zr-MOF-2-VCl ₄ metal-organik kafes yapılarının IR spektrumları.....	48
Şekil 41. Zr-MOF-2 kafes yapısının TGA eğrileri; Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl ₃ ve Zr- MOF-2-VCl ₄	49
Şekil 42. Zr-MOF-2 kafes yapısının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri; Zr-MOF-2 aktive, Zr- MOF-2-VCl ₃ ve Zr-MOF-2-VCl ₄	50
Şekil 43. UiO-67 simulasyon, Zr-MOF-2, Zr-MOF-2-aktivenin PXRD desenleri.....	51
Şekil 44. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl ₃ , Zr-MOF-2-VCl ₄ PXRD desenleri	52
Şekil 45. Zr-MOF-2-aktive yapısının XPS grafiği.....	53
Şekil 46. Zr-MOF-2-VCl ₃ yapısının XPS grafiği	54
Şekil 47. Zr-MOF-2-VCl ₄ yapısının XPS grafiği	54
Şekil 48. Zr-MOF-2-aktive kafes yapısının SEM görüntüleri.....	55
Şekil 49. Zr-MOF-2-VCl ₃ kafes yapısının SEM görüntüleri	56
Şekil 50. Zr-MOF-2-VCl ₄ kafes yapısının SEM görüntüleri	56
Şekil 51. Zr-MOF-2-aktive kafes yapısının EDS görüntüleri	57
Şekil 52. Zr-MOF-2-VCl ₃ kafes yapısının EDS görüntüleri	58
Şekil 53. Zr-MOF-2-VCl ₄ kafes yapısının EDS görüntüleri	59
Şekil 54. Aynı katalitik şartlarda katalizörlerin ECH ve 4-(klorometil)-1,3-dioxolan-2-on (ECHC) dönüşüm reaksiyonundaki seçiciliklerinin karşılaştırılması	61
Şekil 55. Zr-MOF-1 katalizörünün tekrar kullanılabilirlik sonuçları..	63

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Zr-MOF' ların elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri ^a	31
Tablo 2. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl ₃ ve Zr-MOF-1-VCl ₄ kafes yapılarının XPS sonuçları.....	39
Tablo 3. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl ₃ ve Zr-MOF-2-VCl ₄ kafes yapılarının XPS sonuçları.....	52
Tablo 4. Hazırlanan kafes yapıların kataliz sonuçları	60
Tablo 5. Katalizör ve DMAP baz miktarlarının, çözücü ve metal bileşiklerinin ECHC sentezine etkileri.....	62



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AD	Adeninat
bp	4,4'-bifenil dikarboksilat
bpH ₂	4,4'-bifenil dikarboksilik asit
bpy	2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilat
bpyH ₂	2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit
DMF	Dimetilformamit
dmbpy	6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilat
dmbpyH ₂	6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asit
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi
F	Format (HCOO ⁻)
GC	Gaz Kromatografisi
IR	Infrared Spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
Me	Metil
MOF	Metal-organik kafes Yapılar
PXRD	Toz X-ışını Kırınım Desenleri
SEM	Tarama Elektron Mikroskopisi
TGA	Termik Analiz Eğrileri
THF	Tetrahidrofur
UiO	University of Oslo
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu

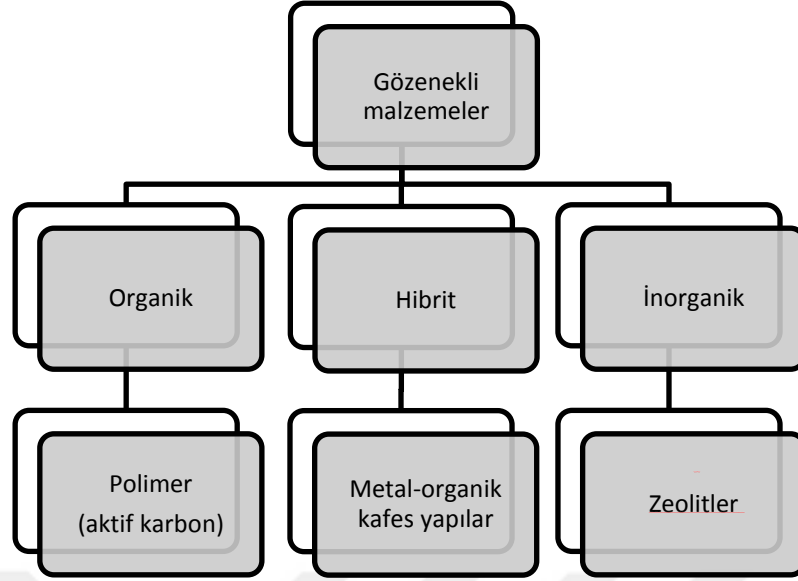
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Gözenekli malzemeler düşük yoğunluklu, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve çok farklı uygulama alanları için tercih edilen malzeme türlerindedir. Gözenekli malzeme ailesinin yeni üyesi olan metal-organik kafes yapılar ise son yılların en önemli çalışma konularından biri olup her geçen gün yeni bir kullanım alanı rapor edilmektedir. Kataliz, kafes yapıların endüstriyel öneme sahip önemli kullanım alanlarından biridir. 4,4'-bifenildikarboksilik asit (bpH₂) ve 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (bpyH₂) kullanılarak hazırlanan UiO tipi (UiO = University of Oslo) metal-organik kafes yapılar (UiO-67 ve UiO-67-bpy) 2000 m²/g gibi çok yüksek yüzey alanlarına sahip gözenekli malzemelerdir. UiO-67-bpy kafes yapılar Lewis bazik özelliğe sahip piridin halkasındaki azot atomları üzerinden farklı metalleri de koordine edebilirler. Bu çalışmada hazırlanan UiO tipi zirkonyum kafes yapılar, piridin azotlarının metalleri koordine etme özelliği kullanılarak VCl₃ ve VCl₄ tuzları ile metallendirilmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan kafes yapıların epiklorhidrinin karbondioksit ile olan kenetleme reaksiyonunu katalizleme yetenekleri incelenmiştir.

1.1.1. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri

Bir malzemedeki konuk moleküllerin uzaklaştırılmasıyla oluşan boşluklu maddelere “*gözenekli malzemeler*” denir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre üç çeşit gözenek bulunmaktadır. Bunlar mikrogözenek (<2,0 nm), mezogözenek (2,0-50 nm) ve makrogözenek (>50 nm) şeklindedir. Gözenekli malzemelerin adsorbent, membran, sensör, katalizör vb. kullanım alanları vardır. Farklı gözenek boyutlarına göre (nanometreden milimetreye) düzenli veya düzensiz gözenekliliğe sahiptirler ve kimyasal bileşimlerine göre organik, inorganik ve hibrit olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1).



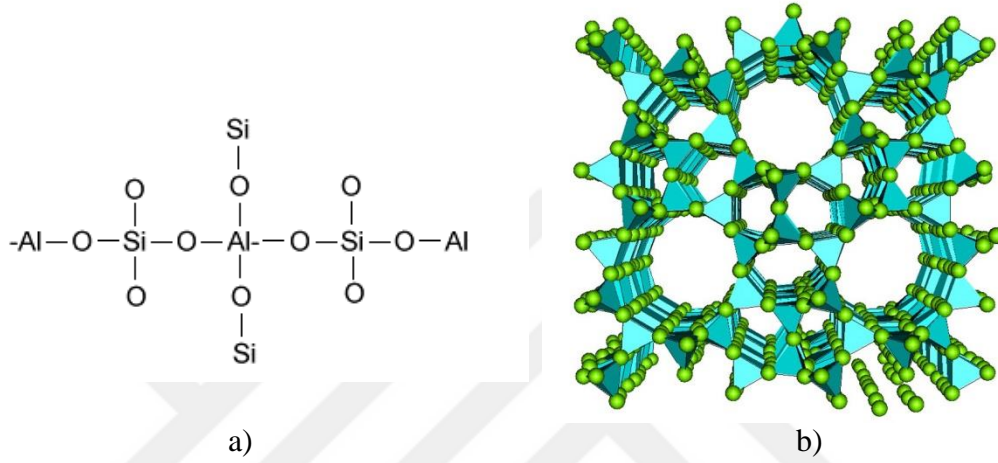
Şekil 1. Gözenekli yapıların sınıflandırılması

1.1.1.1. Aktif Karbon

Organik esaslı gözenekli malzemelerin en önemli üyesidir. Aktif karbon, yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreçleri ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça artırılmış, yüksek derecede poroziteye sahip, amorf yapılı karbon ağırlıklı materyaller için kullanılan bir terimdir (Bansal vd., 2005). Aktif karbonu ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun eşsiz bir adsorbent olarak kullanımı, genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesinin sonucudur. Aktif karbonun gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir (Orbak, 2002). 1 gram aktif karbonun yüzey alanı 300–3000 m² arasındadır. Bileşiminde % 87-97 oranlarında karbon içeren organik esaslı aktif karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azot yanında, kullanılan hammaddeye ve aktivasyon sürecinde ilave edilen diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Akyıldız, 2007).

1.1.1.2. Zeolitler

İnorganik esaslı gözenekli malzemelerin en önemli üyesidir. Zeolitler, doğal gözenekli inorganik malzemeler olup kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise kation ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd., 2012) (Şekil 2a).



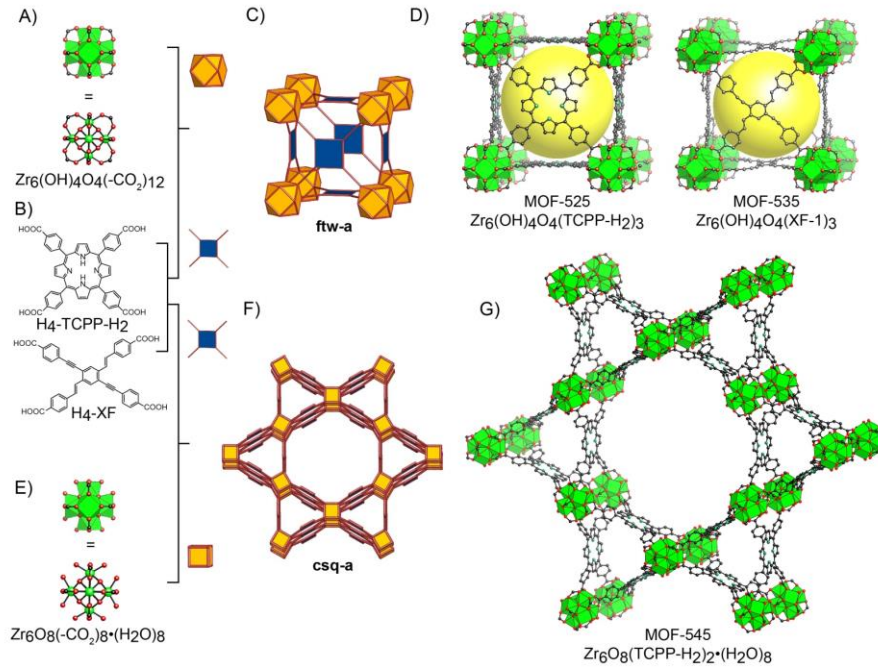
Şekil 2. a) Zeolit yapısının bir bölümü ve b) mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (URL-1, 2016)

Zeolit, kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında gözeneklerinde bulunan suyu buhar halinde dışarıya saldığı için bu isim verilmiştir (Şekil 2b).

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik ve gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına imkan tanımıştır. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitler bu özelliklerinden dolayı kirlilik kontrolü, enerji, tarım hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde kullanılmaktadır (DPT, 2001).

1.1.1.3. Metal-Organik Kafes Yapılar

İnorganik ve organik gözenekli malzemeler eski zamanlardan beri bilinmekte ve depolama, saflaştırma gibi değişik amaçlarla kullanılmaktadır. İnorganik ve organik gözenekli malzemelerin özelliklerini birleştirmek için 1990'lı yılların sonunda Prof. Dr. Omar M. Yaghi tarafından gözenekli hibrit malzemeler sentezlenmiştir. Pek çok önemli uygulama alanına sahip bu gözenekli hibrit malzeme türüne metal-organik kafes yapılar (Metal-Organic Frameworks, MOFs) adı verilmiştir (Furukawa vd., 2013). Kafes yapıların düğüm noktalarında bulunan metal iyonları, polikarboksilatlar, polipiridinler gibi köprü bağlayıcılarla üç boyuta taşınmaktadır. Çok düşük yoğunluklu, gözenekli ve kristal yapıdaki bu bileşiklerin çok büyük yüzey alanları vardır. Örneğin bu malzemelerin pek çoğunun 1 gramının yüzey alanı bir futbol sahasının alanından daha büyüktür. Bu malzemelerin en önemli özelliği istenen gözenek boyutlarına ve yüzey alanlarına sahip olarak hazırlanabilmeleridir (Furukawa vd., 2013). Şekil 3'te Zr-MOF yapılarından örnekler görülmektedir (Morris vd., 2012).



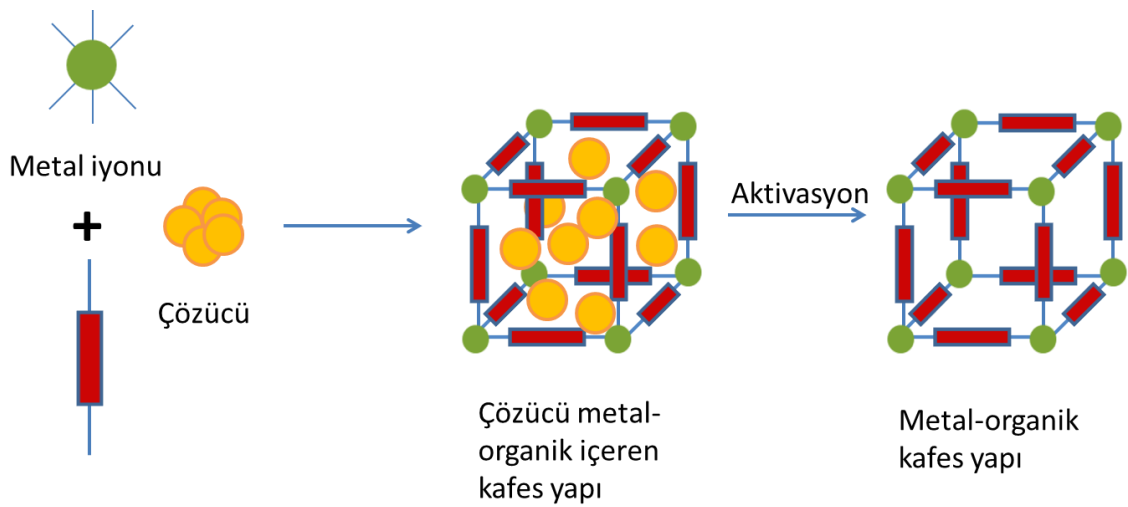
Şekil 3. Zirkonyum(IV) ve tetrakarboksilat iyonları içeren MOF yapılarından örnekler

Kafes yapılar çok fonksiyonlu aminler, piridinler, karboksilatlar içerebilmekte olup kristal olduklarından bağ açıları, bağ uzunlukları, bağlanma şekilleri vb. tam olarak açıklanamabilmektedir (Ranocchiarı ve Bokhoven, 2011).

1.1.1.4. Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi

Metal-organik kafes yapılar ısıtılarak, ses dalgalarıyla, mikrodalga yöntemiyle, elektrokimyasal yöntemlerle veya mekanik olarak sentezlenebilir. Ayrıca solvotermik ve hidrotermik sentez yöntemleri de sıkça uygulanmaktadır. *Hidrotermik yöntemler*, katılar arasındaki tepkimeleri hızlandırmak için normal kaynama noktasının üzerinde sıcaklık ve basınçtaki suyu kullanır. Eğer sudan başka çözücü kullanılmış ise yöntem bu defa *solvotermik yöntem* olarak tanımlanır. Sentez şartlarına göre metal-organik kafes yapıların boyutları ve yüzey şekilleri değiştirilebilir. İnce film, membran veya çeşitli kompozitler hazırlanabilir. Yapı analizleri için yüksek kalitede tek kristal elde etmek gerektiğinden genellikle sentez reaksiyonunun yavaş ilerlemesi istenir.

Şekil 4’te metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları şematik olarak gösterilmiştir. Buna göre bileşenler uygun şartlarda reaksiyona sokularak çözücü içeren metal-organik kafes yapılar hazırlanır ve aktivasyon işlemi ile kafes yapının gözenekleri boşaltılarak farklı uygulamalar için hazır hale getirilir.



Şekil 4. Metal-organik kafes yapıların hazırlanma basamakları

1.1.1.5. Metal-Organik Kafes Yapıların Karakterizasyonu

Metal-organik kafes yapıların karakterizasyonu için kullanılan en önemli yöntemler XRD (X-ışınları difraksiyonu) ve adsorpsiyon ölçümleridir. XRD, tek kristal ve toz kristal (PXRD) olmak üzere iki farklı yöntem olarak uygulanabilir. Her bir kristal fazın atomik dizilimleri farklı olduğundan X-ışınlarını kendine özgü bir düzen içerisinde kırınımına uğratar. Bu kırınım desenleri o kristal için parmak izi niteliğinde olduğundan reaksiyon takibi ve karşılaştırma amaçlı olarak rahatlıkla kullanılabilir. Tek kristal ölçümleriyle kristalin birim hücre parametreleri, atomların birbirine karşı konumları yani bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenebilir. XRD yöntemi, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi nitel ve nicel analizlerinin yapılmasına olanak sağlar. Hazırlanan malzemelerin gözenekli olup olmadığı genellikle N₂ ve özel durumlarda Ar gazı kullanılarak, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermelerinden belirlenir. Gaz adsorpsiyon ölçümleri farklı basınç değerlerinde yapılabilir. Bunun yanında bilinen yaygın yöntemler de (elementel analiz, IR spektroskopisi vb) karakterizasyon için rutin olarak kullanılmaktadır.

1.1.1.6. Metal-Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları

Metal-organik kafes Yapılar:

- Karbondioksit, hidrojen ve diğer gazları depolama
- Saflaştırma işlemlerinde
- Gaz ve sıvıları birbirinden ayırma
- Şekil ve boyut seçici kataliz
- İlaç depolayıcı ve taşıyıcı
- CO₂ indirgeme ve çeşitli organik dönüşüm işlemlerinde
- Lüminesans ve manyetik algılayıcı

olarak kullanılabilir.

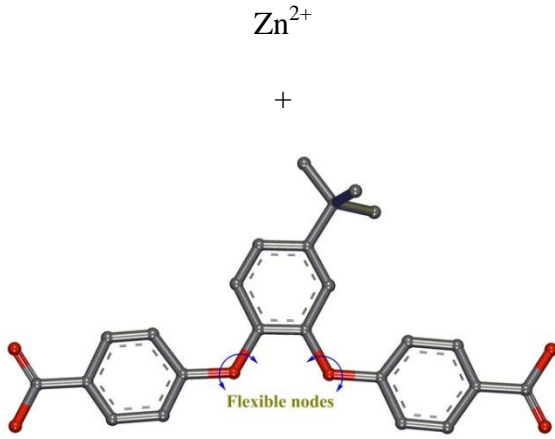
1.1.1.6.1. Metal-Organik Kafes Yapılarda Karbondioksit, Hidrojen ve Diğer Gazların depolanması

Fosil yakıtlardan alternatif teknolojiye geçme gerekliliği, hidrojen ve metanı gaz depolama uygulamalarında ne çıkarmaktadır. Çünkü gaz yağından elde edilen enerji 44,5 joule/kg iken hidrojenden elde edilen enerji 120 joule/kg'dır.

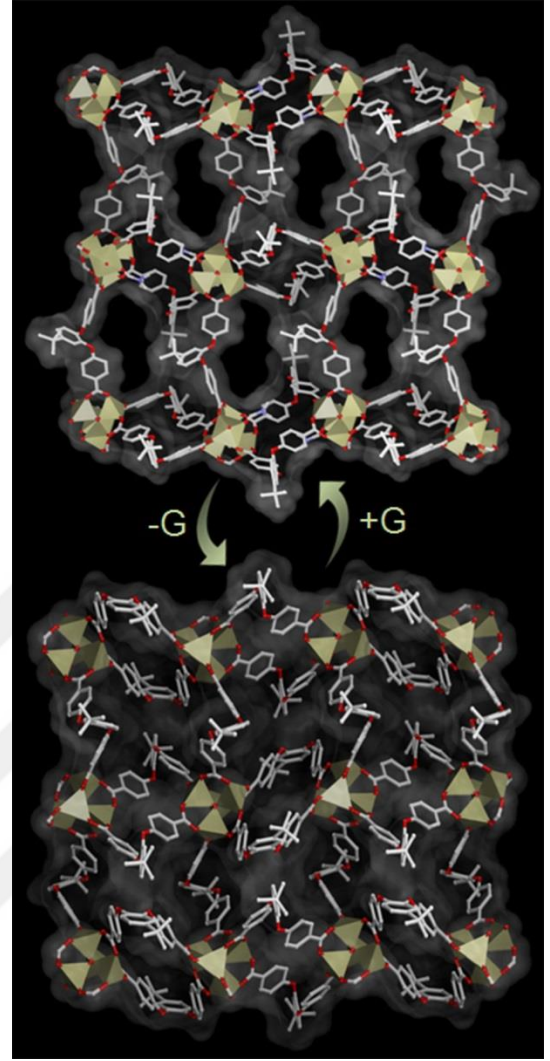
Mobil uygulamalar için petrole bağımlılığı azaltabilecek, alternatif enerji kaynağı olması özelliğiyle enerji çeşitliliğini arttırabilecek, ekolojik ve ekonomik problemlere çözüm olabilecek olan hidrojen enerjisi için en önemli sorun hidrojenin depolanması ve taşınmasıdır (Veziroğlu, 2005; Schlapbach ve Zuttel, 2001). Bu nedenle, hidrojenin verimli, ekonomik ve güvenli bir şekilde taşınabilmesi ve depolanabilmesi için yapılan araştırmalar hızla devam etmektedir. Hidrojenin depolanmasında; karbon nanotüpler, metal hidrürler, boratlar, zeolitler ve metal-organik kafes yapılı bileşikler kullanılmaktadır. Özellikle metal-organik kafes yapılı bileşikler, oldukça düşük yoğunlukları, yüksek yüzey alanları ve yüksek boşluk oranlarıyla dikkat çekmektedir. Birincil enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretilmesi ile depolanamaz durumdaki enerji kaynakları daha verimli ve sürekli kullanılabilir hale getirilebilmektedir (Veziroğlu, 1974).

1.1.1.6.2. Metal-Organik Kafes Yapılarla Saflaştırma

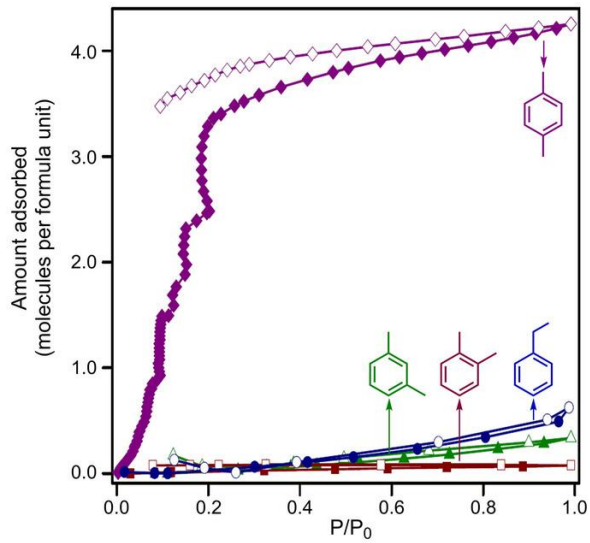
Reaksiyonlar sonucu elde edilen bileşikler nadiren saftırlar. İstenilen ürünler yanında meydana gelen safsızlıklar maddeleri kirletirler. Safsızlık içeren bileşiklerin saflaştırılması gerekir. Ayırma ve saflaştırma işlemlerindeki temel amaç, maddelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerindeki farklılıklarından yararlanarak, ayırma ve saflaştırma gerçekleştirmek ve "saf maddeler" elde etmektir. Metal-organik kafes yapılar, su içerisindeki az miktardaki organik çözücülerin geri kazanılması, ortamdan uzaklaştırılması (Zubair ve Sung, 2015) ya da izomerlerin saflaştırılmasında da kullanılabilir. Örneğin; önemli bir ticari ürün olan p-ksilenin diğer izomerlerinden (o-ksilen (OX), m-ksilen (MX), (PX), ve etilbenzen (EB)) metal-organik kafes yapılar kullanılarak saflaştırılabileceği Mukherjee ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Mukherjee vd., 2014) (Şekil 5).



a) MOF bileşenleri



b) Konuk molekül içeren ve içermeyen kafes yapının görünüşü

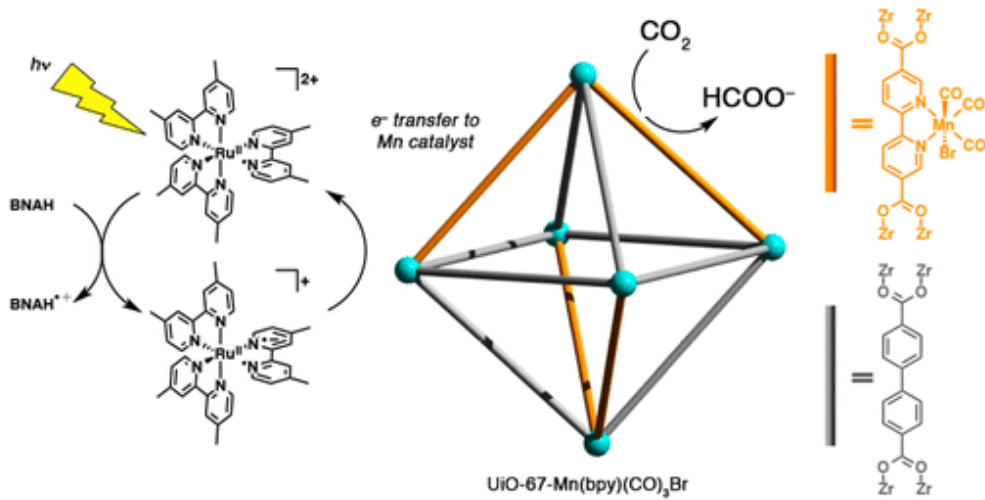


c) Ksilen izomerlerinin adsorpsiyon izotermeleri (298 K)
Şekil 5. P-Ksilenin saflaştırılması

1.1.1.6.3. Metal-Organik Kafes Yapıların Katalitik Uygulamaları

Kimyasal tepkime sonunda yapılarında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen katalizörler, bir tepkimeye istenilen ürünün oluşmasını kolaylaştıran maddelerdir. Katalizörün tepkimeye meydana getirdiği değişiklik kataliz olarak adlandırılır. Homojen ve heterojen olmak üzere iki mekanizma üzerinden yürürler. Heterojen katalizde saflaştırma işlemleri daha kolay olup endüstriyel açıdan büyük ilgi çekmektedir.

Metal-organik kafes yapıların yüksek metal içeriğine ilaveten en büyük avantajlarından biri de malzemenin aktif bölgelerinin kararlı kristal yapı nedeniyle çok az değişmesidir. Metal-organik kafes yapıların gözenekleri de kataliz uygulamaları için kullanılabilir. Metal-organik kafes yapılarda şekil ve boyut seçici kataliz uygulamaları, aktif metal merkezinin varlığına ve yapının gözenekliliğine bağlıdır (Wang vd., 2012). Örneğin $Mn(bpy)(CO)_3Br$ kompleksi UiO-67 bünyesine eklenerek karbondioksit indirgenme reaksiyonlarında fotokatalizör olarak kullanılabilmiştir. Hazırlanan Mn-MOF, fotoduyarlayıcı olarak görev yapan $[Ru(dmb)_3]^{2+}$ ($dmb = 4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridin) kompleksi ve indirgeyici olarak davranan 1-benzil-1,4-dihidronikotinamid (BNAH) beraberliğinde, görünür ışık altında ve DMF/trietanolamin içinde karbondioksitin formata dönüşüm reaksiyonunu etkili bir şekilde katalizlemiştir (Şekil 6) (Fei vd., 2015).



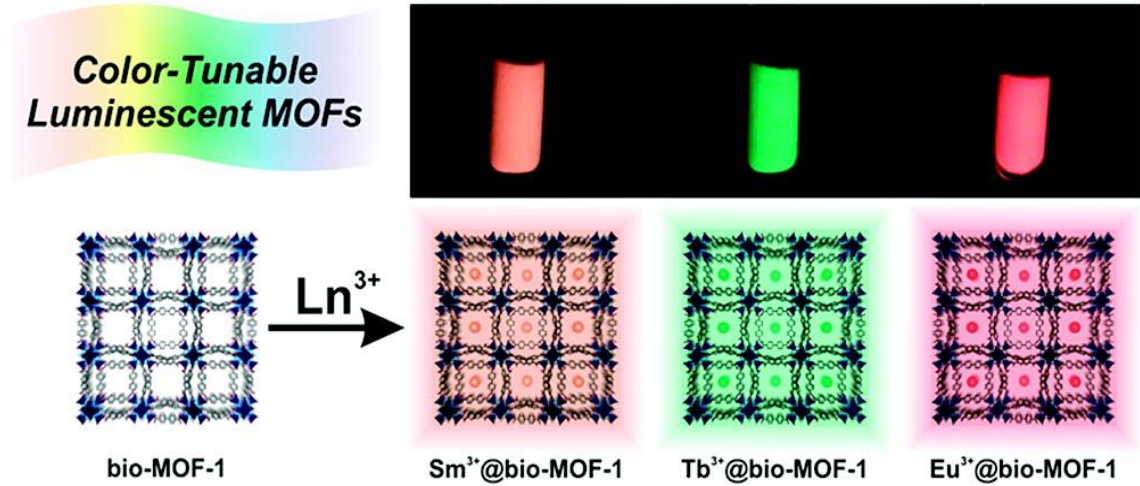
Şekil 6. $Mn(bpy)(CO)_3Br$ kompleksi içeren UiO-67 MOF'un CO₂ indirgenme reaksiyonu

Söz konusu çalışmada Mn kompleksi eklenmiş metal-organik kafes yapının katalizör performansının homojen kataliz sistemlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Katalizörün yüksek aktivitesi, kafes yapıyı oluşturan liganın aktif kısımlar içermesine bağlanmıştır. Bu aktif kısımlar, indirgenen Mn kompleksinin dimerizasyonunu engellemekte ve katalizörün kararlı kalmasını sağlamaktadır. Bu kafes yapısı, kataliz reaksiyonu boyunca kristal özelliğini muhafaza etmekte olup başarılı bir şekilde tekrar tekrar kullanılabilir (Fei vd., 2015).

1.1.1.6.4. Metal-Organik Kafes Yapıların Lüminesans ve Sensör Özellikleri

Lüminesans kısaca elektronik seviyelere uyarılmış fotonların emisyonu olarak tanımlanabilir. Işıldama olarak da bilinir. Işıldama sırasında kaynağın ısısında bir değişim olmaz. Lantanit metal iyonları, farklı koordinasyon şekilleri sağlaması ve lüminesans özellikleri nedeniyle metal-organik kafes yapıların sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Lüminesans özelliklere sahip olan metal-organik kafes yapılar boyut ya da şekil seçici emilim özellikleri ile birlikte cihazlarla algılamada kullanılabilir (Kupler vd., 2012).

bio-MOF-1 olarak adlandırılan $[Zn_8(ad)_4(bp)_6O \cdot 2Me_2NH_2 \cdot 8DMF \cdot 11H_2O]$ (ad = adenin; bp = bifenildikarboksilat; DMF = dimetilformamit; Me = metil), BET = ~ 1700 m²/g) kafes yapısı içerisinde çeşitli lantanit katyonları dimetilamin ile değiştirilmiş ve lüminesans özellik gösteren kafes yapılar sentezlenmiştir. Katyon değiştiğinde renk de değişmektedir (Şekil 7) (An vd., 2011).



Şekil 7. Farklı Ln katyonları ile hazırlanmış bio-MOF-1

1.1.1.6.5. Metal-Organik Kafes Yapılarda İlaç Depolama ve Taşıma

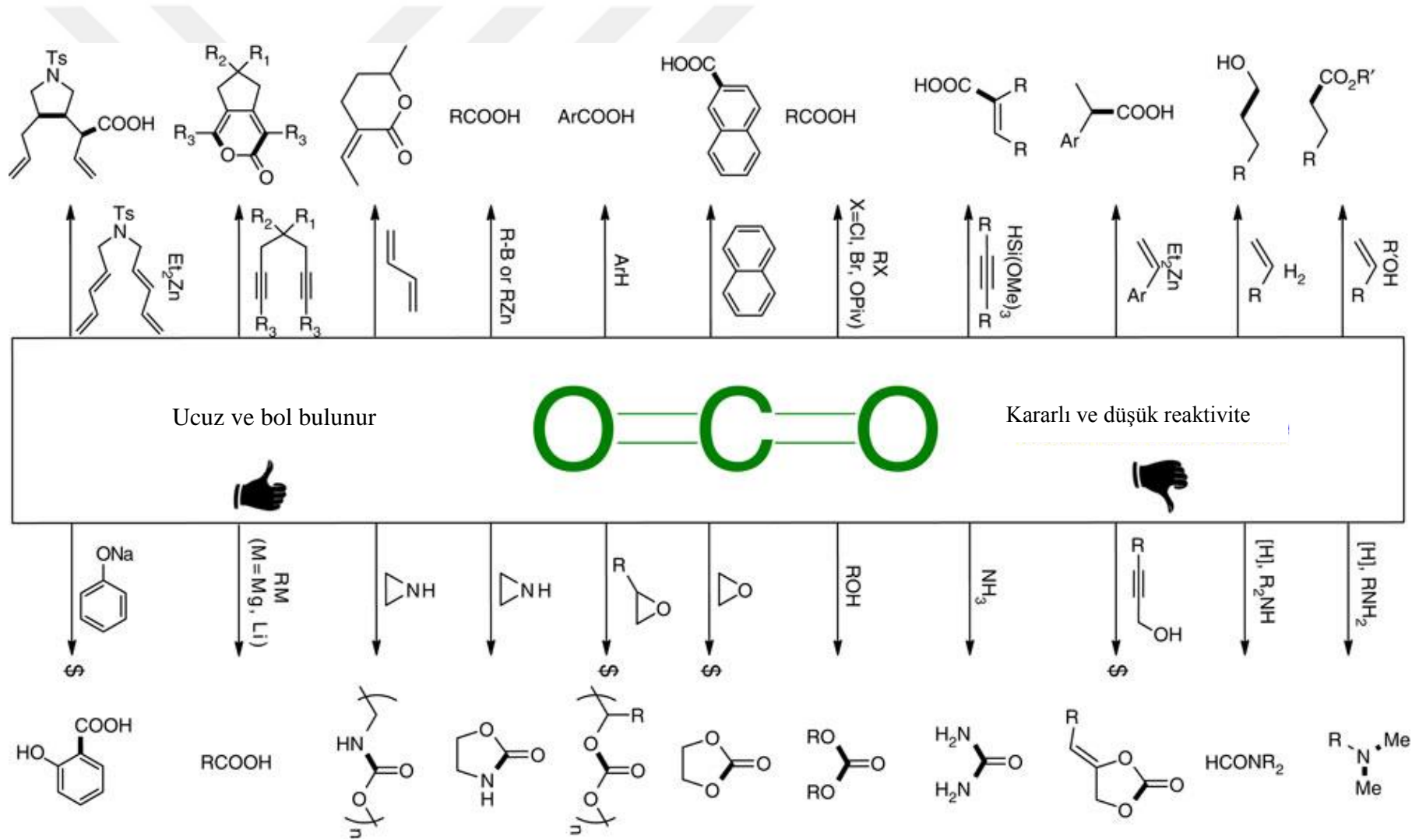
Koordinasyon bileşikleri, metal esaslı ilaçlar ve biyomedikal görüntüleme ajanı olarak uzun zamandan beri ilgi çekmektedir. Bunun yanında doğal gözenekli malzemelerin ilaç etken maddeleri depolaması ve depolanan ilaç etken maddelerin salınım özelliklerinin incelenmesi son yıllarda artarak çalışılmaktadır. Bu bağlamda metal-organik kafes yapıların ilginç biyomedikal uygulamaları da mevcuttur (Huxford, vd., 2010). Metal-organik kafes yapılara yüklenen ilaç etken maddeler kontrollü bir şekilde taşıyıp salıverilebilir (Horcajada vd., 2012). Örneğin; Wenbin Lin ve arkadaşları, *cis*-platin adlı kanser ilacını metal-organik kafes yapılara bağlayarak kanser hücresine iletmeyi başarmışlardır (Taylor-Pashow vd., 2009). Diğer bir çalışmada ise manyetik mangan içerikli metal-organik kafes yapılar yardımıyla kanser hücreleri manyetik rezonans ile görüntülenebilmiştir (Rocca ve Lin, 2010).

1.1.2. Karbondioksit Gazının Genel Özellikleri

Dünya, üzerine düşen güneş ışınlarından çok, dünyadan yansımayan güneş ışınları nedeniyle ısınır. Yani güneşten dünyaya ulaşan ışınlar başta karbondioksit, metan ve su buharı olmak üzere atmosferde bulunan gazlar tarafından soğurulduğundan uzaya geri salınmaları engellenir ve böylece dünya ısınır. Işınların bu gazlar tarafından tutulmasına *sera etkisi* denir. Atmosferde bu gazların miktarının artması yer kürede ısınmayı büyük oranda artırır. Günümüzdeki tehlike, karbondioksit ve diğer sera

gazlarının miktarındaki artışın bu doğal sera etkisini şiddetlendirmesinde yatmaktadır (URL-2, 2016). Binlerce yıldır dünyamızdaki karbon kaynakları kararlı kalırken, şimdi modern insanoğlu aktiviteleri, fosil yakıtların kullanımı, ormanların yok oluşu, aşırı tarım yapılması, atmosfere büyük miktarlarda karbondioksit ve diğer sera gazlarının salınmasına sebep olmaktadır. Sera gazlarının en önemlisi olan CO₂ 'in yararlı kimyasallara dönüştürülmesi üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir (Ulusoy, 2009). Şekil 8'de karbon dioksitten üretilen organik bileşikler görülmektedir (Liu, vd., 2015).

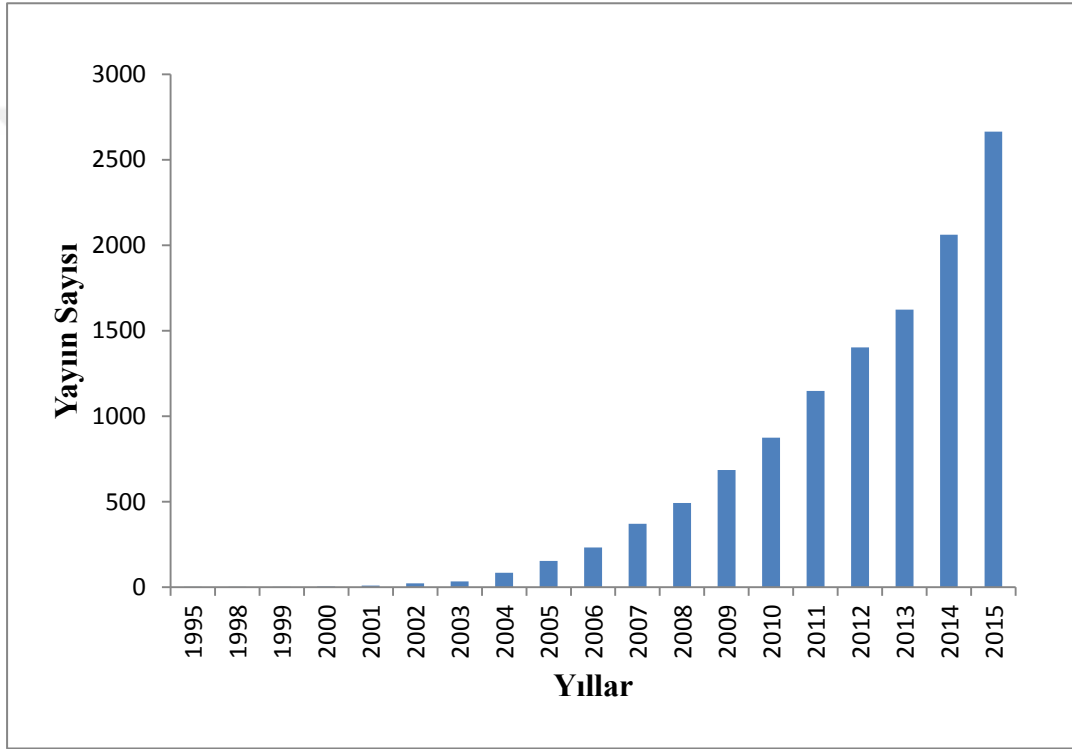
Ayrıca bolluğu, ucuzluğu ve toksik olmayışı karbondioksitin organik sentezlerde tercih edilme sebeplerinden olmasına rağmen CO₂ kimyasında karşılaşılan en büyük sorun tepkime vermeye yatkınlığının az olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir ve sonuç olarak CO₂ çok yararlı kimyasallara dönüştürülebilir. Bunlardan biri olan halkalı karbonatlar lityum pillerinde, poliüretanlarda, reçinelerde, temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak kullanılmaktadır (Ulusoy, 2009).



Şekil 8. Karbon dioksitten türetilen organik bileşikler

1.2. Literatür Özeti

Metal-organik kafes yapı olarak ilk rapor edilen bileşik, Cu(4,4'-bipiridin)_{1,5}·NO₃(H₂O)_{1,25} formülüne sahiptir (Yaghi ve Li, 1995). Scopus veri tabanında “metal-organic framework” anahtar kelimesiyle yapılan tarama sonucu elde edilen, yıllara göre yayın sayıları Şekil 9’da görülmektedir. Buna göre konu bilim dünyası tarafından hızla ilgi çekmiş ve yapılan makale sayısı her geçen yıl artarak devam etmektedir.

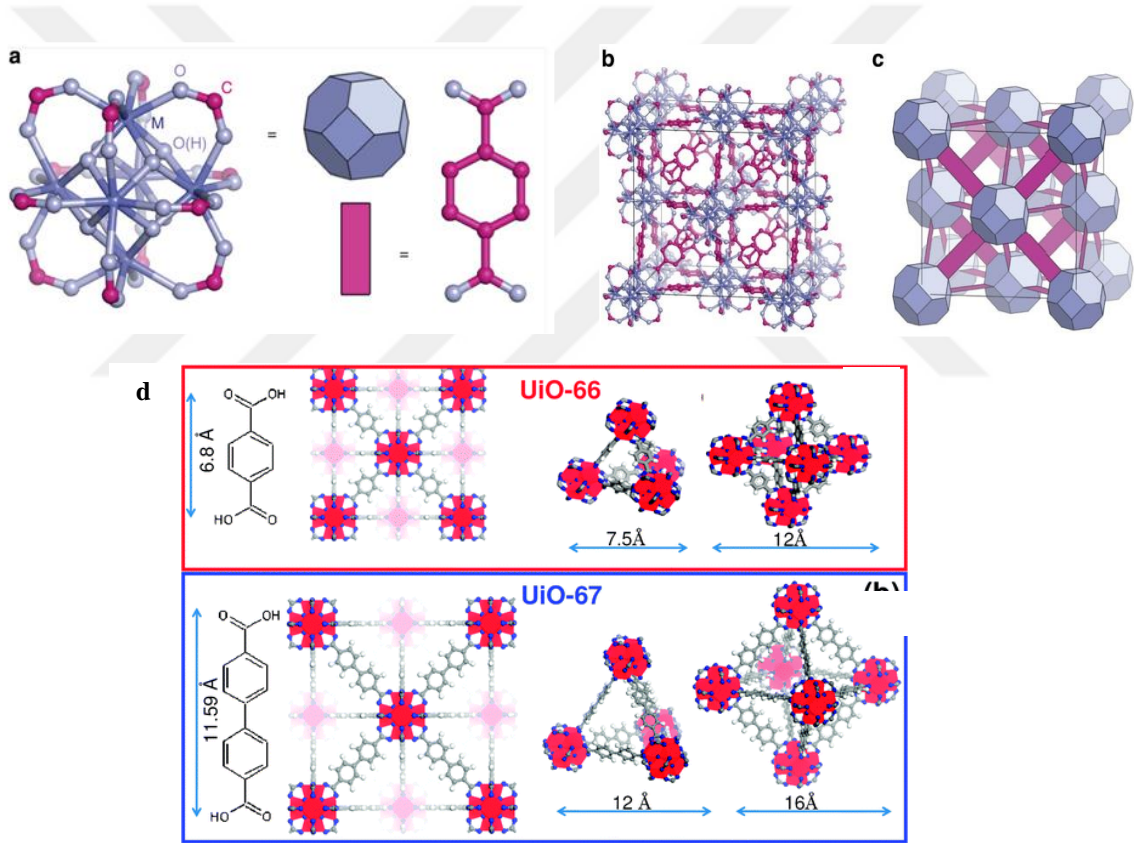


Şekil 9. Metal-organik kafes yapıların yıllara göre yayın sayısı

Üzerinde en çok çalışılan metal-organik kafes yapılardan biri çinko metali ve benzen dikarboksilat ligantı içeren ve MOF-5 olarak adlandırılan kafes yapıdır (Eddaoudi vd., 2000). MOF-5 kafes yapının BET yüzey alanı sentez şartlarına göre 2300-3500 m²/g arasında olabilmektedir. En çok ilgi çeken diğer bir kafes yapı ise HKUST-1 veya Cu-BTC olarak adlandırılan ve Cu iyonları ile benzen trikarboksilat köprü ligantı içeren kafes yapıdır (Chui vd., 1999). Bu bileşik Basolite C-300 adıyla ticarileştirilmiştir. BET yüzey alanı 1500-2100 m²/g arasında değişmektedir.

Metal-organik kafes yapılarda 2005 yılında 3800 m²/g, 2009 yılında ise 5200 m²/g BET yüzey alanı değerlerine ulaşılmıştır. 2012 yılında ise deneysel olarak ulaşılan en yüksek BET yüzey alanı 7140 m²/g olarak rapor edilmiştir (Farha vd., 2012).

İlk yıllarda genellikle bakır ve çinko gibi birinci sıra geçiş metalleri kullanılarak hazırlanan kafes yapıların bir kısmı atmosferdeki suya karşı hassas bulunmuştur. Metal-organik kafes yapıların yaygın kullanımları önündeki bu engeli aşmak için son yıllarda zirkonyum ve hafniyum gibi 4. grup metalleri ile karboksilat oksijenleri arasındaki kuvvetli etkileşimden yararlanılmıştır. Böylece yüksek kimyasal ve termik kararlılığa sahip ve ağır şartlarda kullanılabilen metal-organik kafes yapılar hazırlanabilmiştir.

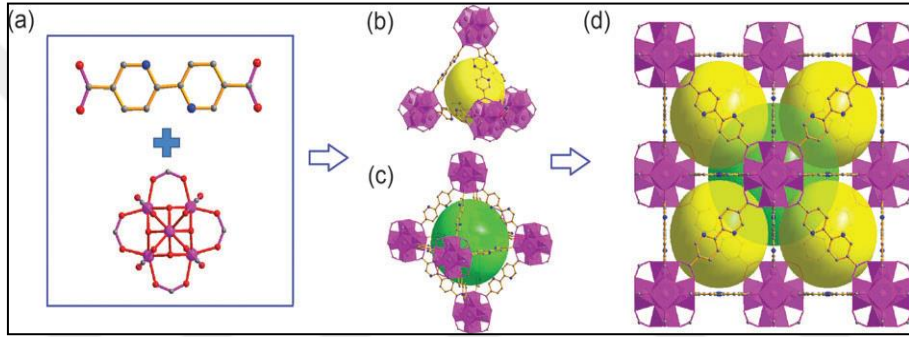


Şekil 10. UiO-66 yapı birimlerinin gösterimi a) Zr₆O₄(OH)₄ metal kümesi; b) 3-boyutlu kristal gösterimi; c) Kristal yapının polihedron gösterimi d) Farklı bir gösterimle Zr-UiO-66 ve Zr-UiO-67.

İlk zirkonyum metal-organik kafes yapılar Lillerud ve çalışma arkadaşları tarafından 2008 yılında sentezlenip UiO-66 ve UiO-67 adlarıyla rapor edilmiştir. UiO-66 ve 67, Zr₆O₄(OH)₄ metal kümeleri ve bunları birbirine bağlayan dikarboksilat

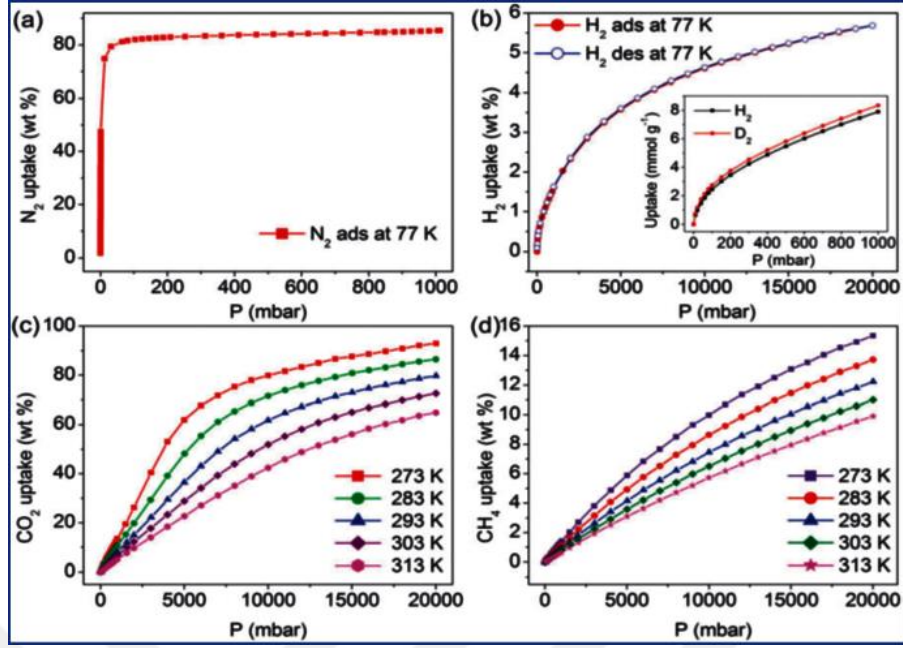
iyonlarından oluşmaktadır. UiO-66 benzen dikarboksilat, UiO-67 ise bifenildikarboksilat köprü ligantları içermektedir (Cavka, vd., 2008) (Şekil 10).

UiO-67 sentezinde kullanılan 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (bpH₂) yerine 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (bpyH₂) kullanılarak yeni UiO-MOF yapılar (UiO-67(bpy)) değişik araştırmacılar tarafından hazırlanarak rapor edilmiştir. Örneğin ZrCl₄ ve bpyH₂ molekülünün solvotermik reaksiyonu sonucu oktahedral yapılı UiO-67(bpy) kristalleri hazırlanmıştır. UiO-67(bpy) kafes yapısının yapı taşları ve 3-boyutlu örgüsü Şekil 11'de görülmektedir.

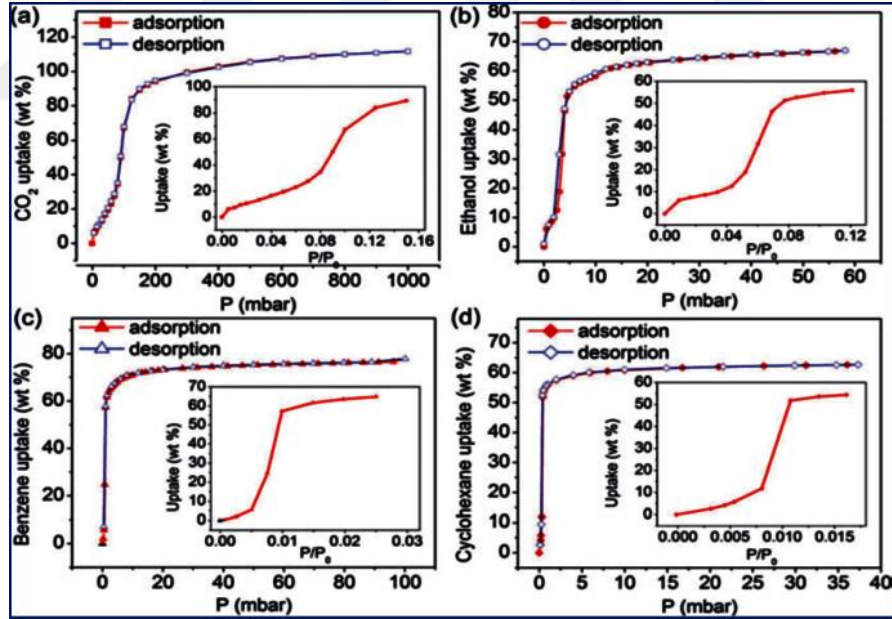


Şekil 11.UiO-67-bpy kafes yapının gösterimi (a)[Zr₆(μ³-O)₄(OH)₄(COO)₁₂] kafes yapısındaki bpy ligantı ve Zr metal kümesi (gri: C; kırmızı: O; mavi: N; mor: Zr); (b) kafes yapıdaki tetrahedral boşluk; (c) kafes yapıdaki oktahedral boşluk; (d) 3 boyutlu görünüm

Bu kafes yapının H₂, CO₂ ve CH₄ gazları için yüksek depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 12). Ayrıca bu kafes yapı etanol, sikloheksan ve benzen gibi organik çözücülerini de adsorbe edebilmektedir (Şekil 13) (Li vd., 2013).



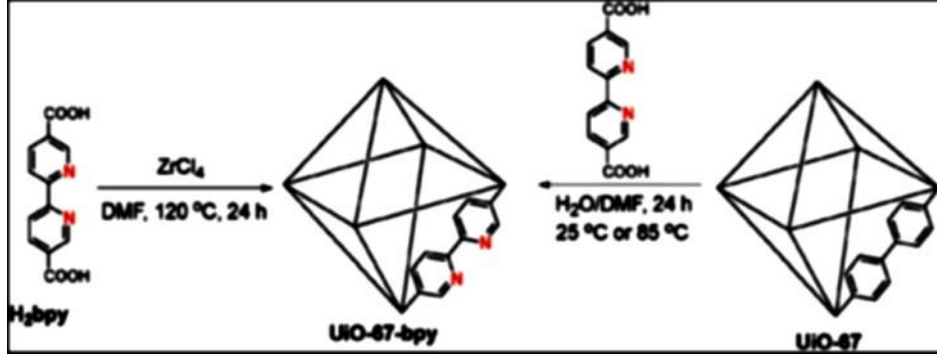
Şekil 12. UiO-67(bpy) kafes yapısının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. (a) N₂ (77 K); (b) H₂ (77 K) ve D₂ (77 K) (c) CO₂ (273, 283, 293, 303 ve 313 K) (d) CH₄ (273, 283, 293, 303 ve 313 K)



Şekil 13. UiO-67(bpy) kafes yapısının (a) CO₂ izotermi (195 K); (b) etanol izotermi (293 K); (c) benzen izotermi (293 K); (d) sikloheksan izotermi (293 K)

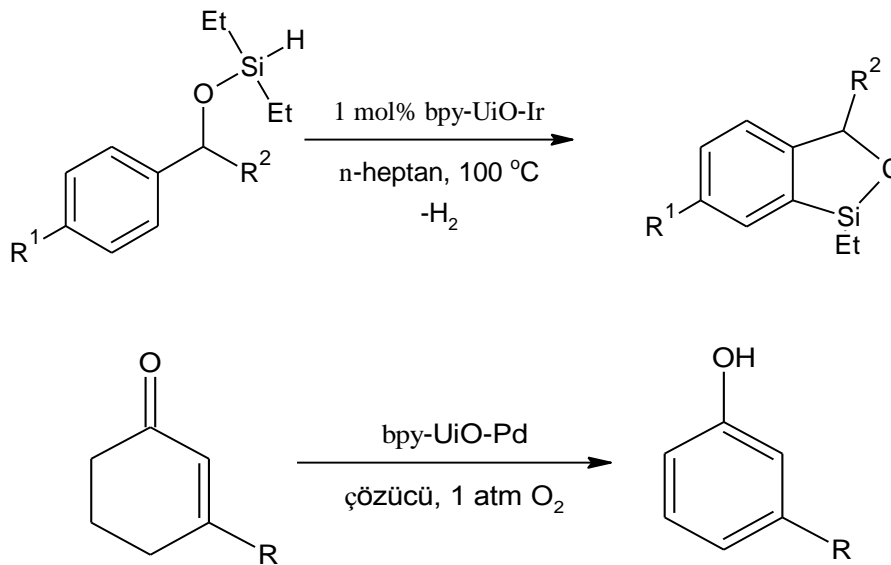
UiO-67-bpy, ZrCl₄ ve bpyH₂ köprü moleküllerinin doğrudan reaksiyonu veya UiO-67 kafes yapısında bulunan bp ligantlarının bpy ile yer değiştirmesi ile iki farklı şekilde de hazırlanabilir [Fei ve Cohen, 2014]. Hazırlanan UiO-67-bpy, PdCl₂ ile

metallendirme işlemi sonrasında Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır [Fei ve Cohen, 2014] (Şekil 14).



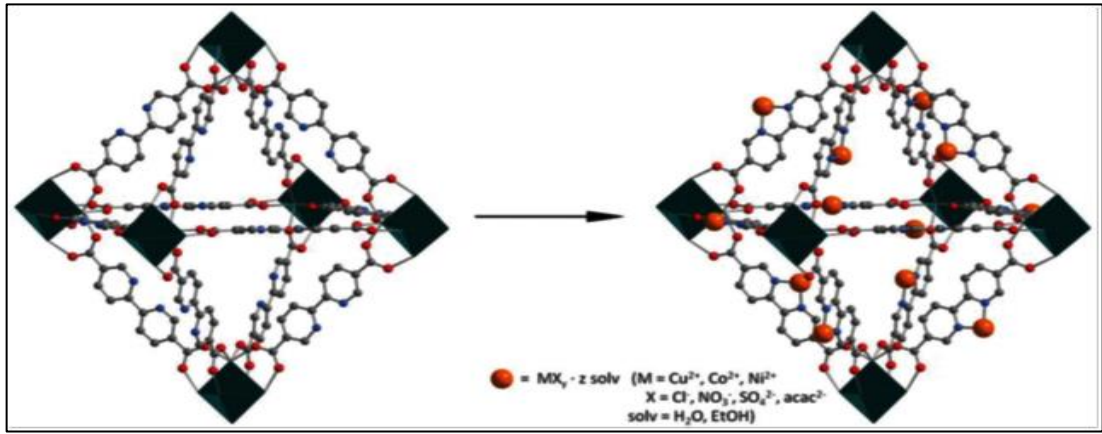
Şekil 14. UiO-67-bpy kafes yapının doğrudan ve yer değiştirme ile hazırlanma reaksiyonu.

Wenbin Lin ve arkadaşları ise $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ ve $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ komplekslerini Zr-bpy-MOF ile etkileştirmişlerdir. Daha sonra hazırlanan Ir ve Pd içeren Zr-bpy kafes yapıların katalitik özellikleri incelenmiştir. Bunlardan Ir katkılı kafes yapı, aromatik C-H bağlarına bor katılması ve benzilsilil eterlerin benzoksasilonları silollere dönüştürmede katalitik etki göstermiştir. Ir katkılı metal-organik kafes yapılar borilleme reaksiyonlarında katalitik aktiviteyi kaybetmeden 20 defa kullanılabilmiştir. Pd katkılı Zr-bpy kafes yapı ise çeşitli sikloheksanonların fenollere hidrojenlenmesini katalizleyebilmektedir. [Manna, vd., 2014] (Şekil 15).



Şekil 15. UiO-bpy-Ir ve UiO-bpy-Pd katalitik reaksiyonları

Nickerl ve arkadaşları ise Zr-bpy kafes yapısını sentezlemiş ve sentez sonrasında piridin azotları üzerinden Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile metallendirmişlerdir. Daha sonra hazırlanan metallendirilmiş kafes yapıların H_2S gazını tutma kapasiteleri incelenmiştir [Nickerl vd., 2014] (Şekil 16). Sonuçlara göre metallendirilmiş kafes yapılar zararlı H_2S gazını başarılı bir şekilde tutmuştur. Özellikle bakır yüklenmiş numuneler H_2S gazını tutmada %7,8 gibi yüksek bir kapasiteye sahiptir.



Şekil 16. Zr-bpy-MOF'un Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ile metallendirilmesi

Zirkonyum tuzları ve zirkonyum metal-organik kafes yapılar yukarıda verilen örneklerden daha farklı reaksiyonları da katalizleyebilmektedir. Örneğin amit bileşiklerinin sentezi endüstriyel ve akademik açıdan büyük öneme sahiptir ve özellikle ilaç endüstrisi için çok önemlidir. Bu bağlamda azobenzen içeren bir zirkonyum metal-organik kafes yapı benzoik asidin doğrudan amidasyonu katalizlemek için Hoang ve arkadaşları tarafından başarıyla kullanılmıştır (Hoang vd., 2015).

Tez çalışmamızda ikincil metal merkez elde etmek için kafes yapıya eklediğimiz vanadyum metali de pek çok farklı reaksiyonu katalizleyebilmektedir. Örneğin vanadyum kompleksleri etilen polimerizasyonu (Severn vd., 2005) veya değişik oksitleme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir (Hirao, 1997).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

1.1. Kullanılan Cihazlar

1. Zr metal-organik kafes yapıların elementel, ICP-MS ve XPS analizleri (C, H, N, Zr ve V analizi) ODTÜ merkez laboratuvarında yaptırıldı.
2. Ligant ve bileşiklerin IR spektrumları ATR ile Perkin Elmer Spectrum 100 markalı cihazla alındı.
3. Metal-organik kafes yapıların SEM ve EDS analizleri RTEÜ merkez laboratuvarına yaptırıldı.
4. Metal-organik kafeslerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Quantachrome marka Nova 4200e model otomatik yüzey analizörü kullanılarak alındı.
5. Termik analiz çalışmalarında, SII marka TG/DTA termik analizörlü A6 6300 model termik analiz cihazı kullanıldı. TG eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda kaydedildi.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	: 10 °C/dak.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Dinamik hava atmosferi
Gaz akış hızı	: 80 ml/dak
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık aralığı	: 20-1000 °C

2.1. Deneysel Teknikler

2.1.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent ve adsorban arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilere izoterm denir. Langmuir, Freundlich ve Branauer-Emmett-Teller (BET) gibi çeşitleri bulunmaktadır. Tüm bu eğriler çeşitli kabuller kullanılarak matematiksel olarak açıklanmaya çalışılır. Freundlich izotermi veya eşitliği izotermi tanımlayan ilk matematiksel eşitlik (1906). Langmuir izotermi, en basit ve en çok kullanılan izotermidir (1918). Adsorpsiyon yüzeyinin homojen olduğunu, her adsorpsiyon

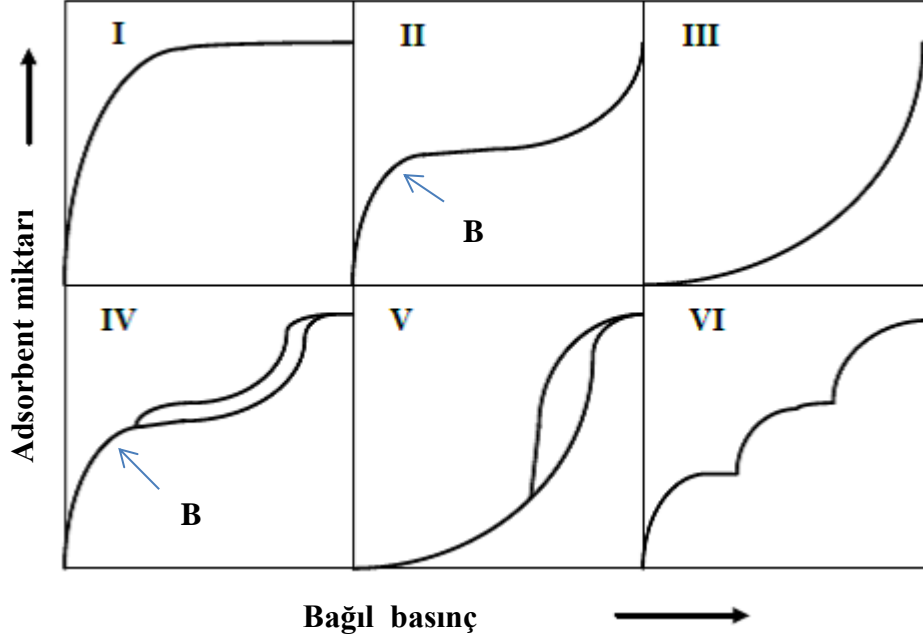
noktasının tek bir molekülle etkileştiğini, adsorplanan moleküllerin birbiriyle etkileşmediğini ve faz geçişi olmadığını kabul eder. Sonuç itibarıyla adsorpsiyonun tek bir tabaka oluşturarak gerçekleştiğini kabul eder. Fakat adsorplanan moleküller diğer adsorplanan moleküllerle etkileştiğinden adsorpsiyon sıklıkla çoklu tabaka şeklinde gerçekleşir. Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller bu gerçeklikten hareketle kendi adlarıyla anılan ve BET olarak kısaltılan Brunauer-Emmett-Teller eşitliğini geliştirmişlerdir. BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu açıklayabildiğinden Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbentin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Bir veya daha fazla izoterm de, deneysel verilerle uygunluk gösterebilir.

IUPAC adsorpsiyon izotermelerini 6 sınıfa ayırmıştır (Sing vd., 1985) (Şekil 17).

I. tip adsorpsiyon izotermi, Langmuir eşitliği kullanılarak kolayca açıklanabilir. Çünkü adsorban ile adsorbent arasındaki etkileşim kuvvetli olup adsorpsiyon birkaç molekül tabaka ile sınırlıdır. Aktif karbon, zeolitler ve metal-organik kafes yapılar gibi mikrogözenekli malzemelerde görülmektedir. II. tip adsorpsiyon izotermine Langmuir eşitliğinden sapma daha fazladır. Çünkü adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşir. Düşük basınçlarda tek tabakalı adsorpsiyon tamamlanırken yüksek bağlı basınçlarda çok tabakalı adsorpsiyon gelişir. Gözenekli olmayan veya makrogözenekli adsorbanlarda karşılaşılır. Mikrogözenekler ile birlikte açık yüzeyler içeren adsorbanlarda da görülebilir. Örnek olarak 195 °C’ de demir katalizöründe azot adsorpsiyonu verilebilir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Bu tip katılarda B noktası, tek tabaka kapasitesine karşılık gelir (Şekil 17). III. tip adsorpsiyon izotermi katı ile adsorplanan madde arasındaki ilginin zayıf olduğu durumlarda görülür. Bu izotermelerde bir B noktası yoktur. İyot veya bromun 79 °C’ de silikadaki adsorpsiyonu buna örnektir. IV. tip adsorpsiyon izotermi, mezogözenekli adsorbanlar için karakteristiktir. V. tip adsorpsiyon izotermi

mezogözenekli homojen katı yüzeylerde düşük enerjili adsorpsiyon sonucu gözlenir. IV. ve V. tip izoterm bir histerisisle birlikte gerçekleşir. Histerisisin sebebi yoğunlaşma ile mezogözeneklerin dolması ve boşalması arasında izlenen yolun farklı olmasıdır. VI. tip izoterm ise gözeneksiz düzgün yüzey içeren adsorbanlarda görülür.



Şekil 17. Adsorpsiyon izoterm sınıflandırılması

2.1.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) ya da kimyasal analiz için elektron spektroskopisinde (ESCA) örnekten elektron koparmak (örneği iyonlaştırmak) için gerekli ışın bir x-ışını kaynağından sağlanır. (Örneğin, kromdan yayımlanan 5451 eV enerjisindeki x-ışını). Enerjinin korunumu ilkesi gereğince, örnek üzerine gönderilen fotonun enerjisi ($h\nu$), elektronun bağlanma enerjisi (ϵ_b) ile koparılan elektronun kinetik enerjisi (T) toplamına eşittir.

$$h\nu = \epsilon_b + T$$

Böylece belirli bir orbitaldeki elektronun ϵ_b belirlenir. XPS ile bir malzemenin yüzey kimyası analiz edilir. Analiz edilen malzemenin bileşimi ve malzemedeki elementlerin yükseltgenme basamakları tayin edilebilir (Kaya, 2008).

2.1.3. IR Spektroskopisi

Moleküllerin infrared (kızıl ötesi, IR) ışınlarını (0,78 – 1000 μm dalga boylu veya 12800–10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Yapı aydınlatmada en çok 4000-400 cm^{-1} (2,5-25 μm) bölgesi kullanılmaktadır. Kızıl ötesi ışımaya moleküllerin karşılaştırılmasında ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmek için kullanılır.

2.1.4. Termik Analiz

Termik analiz, numunelere ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlerin genel adıdır. Numunenin termodinamik özellikleri, kimyasal bileşimi ya da yapısı hakkında bilgi edinilebilir.

2.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numunenin yüzey yapısı ve bileşimi hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller işlenerek görüntü oluşturulur. Nano boyuttaki parçacıklar bile SEM ile görüntülenebilir.

2.1.6. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numunelerin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Genelde SEM veya TEM gibi görüntüleme cihazlarıyla beraber kullanılırlar. Bu yöntemle berilyumdan ağır elementler tayin edilebilir. Numuneye genellikle 5-20 keV enerji değerinde bir elektron demeti gönderilir. Elektron demeti numuneye çarptığında numunedeki elementlere bağlı olarak karakteristik X-ışınları spektrumları elde edilir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Günümüzde gözenekli malzemelerin en gözde üyesi olan metal-organik kafes yapılarla ilgili birçok yeni kullanım alanı rapor edilmektedir. Bunlardan yüksek kimyasal ve termik kararlılığa sahip ve ağır şartlarda kullanılabilen Zr metal-organik kafes yapılar hazırlanması ve sera etkisine neden olan CO₂'in yararlı organik ürünlere dönüşümünde katalizör olarak kullanılması amaçlanmıştır.

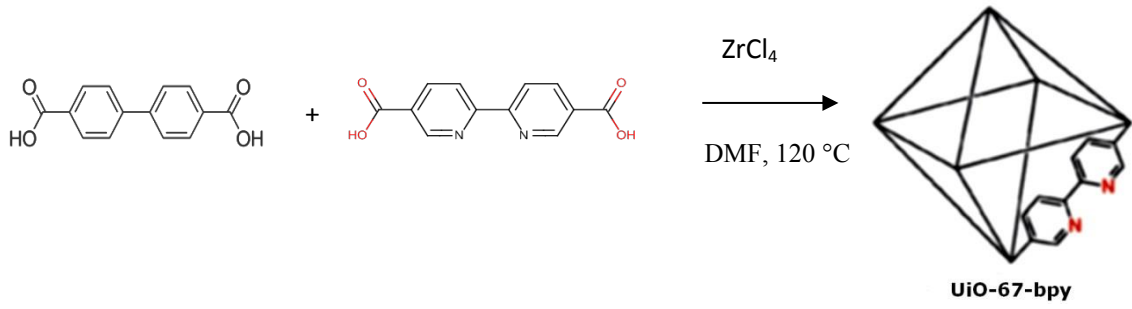
2.3. Kimyasallar

4,4'-bifenildikarboksilik asit (bpH₂), 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (bpyH₂), 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asit (dmbpyH₂), zirkonyum(IV) klorür, vanadyum(III) klorür, vanadyum(IV) klorür, asetonitril, dimetilformamit (DMF) kullanılmıştır.

2.4. Deneyle

2.4.1. Zr-MOF-1 Kafes Yapının Sentezi

ZrCl₄ (150 mg, 0,641 mmol) 5 mL DMF içinde çözüldü. 10'ar mL DMF içindeki 4,4'-bifenildikarboksilik asit (77,5 mg, 0,320 mmol) ve 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (78,5 mg, 0,320 mmol) bir saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. ZrCl₄ çözeltisine 2 mL formik asit ilave edildi. Metal çözeltisi bir behere aktarıldı ve üzerine ligant çözeltileri eklendi. Oluşan karışım 10 dakika daha ultrasonik banyoda karıştırıldı ve 20 mL'lik cam şişelere alındı. 120 °C etüvde 24 saat bekletildi. Oluşan ürün vakum altında teflon filtre kullanılarak süzüldü. 8 mL DMF içinde 3 defa birer gün arayla yıkama işlemi yapıldı. Aynı periyotlar ile asetonitril değiştirilerek çözücü değiştirme işlemi gerçekleştirildi. Vakum altında, 120 °C de 18 saat ısıtılarak aktivasyon işlemi tamamlandı ve yüzey alanı belirlendi (Şekil 18).

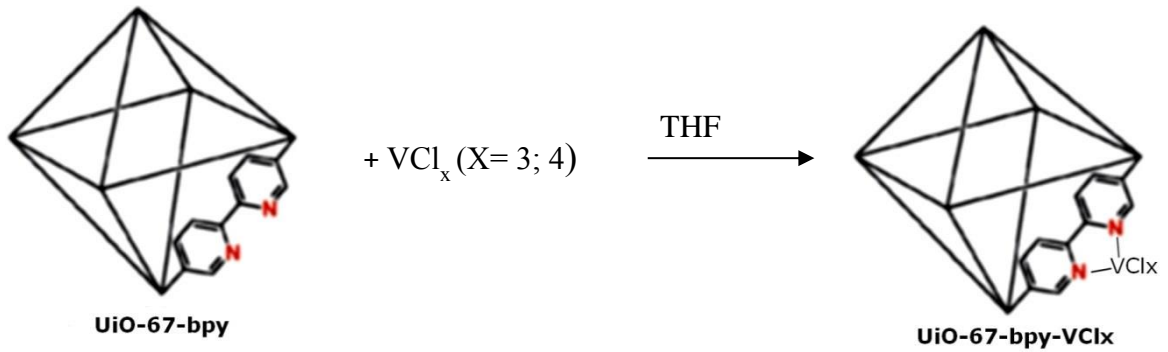


Şekil 18. Zr-MOF-1 kafes yapının sentezi

2.4.1.1. Zr-MOF-1 Kafes Yapının VCl_3 ve VCl_4 ile Sentez Sonrası

Metallendirilmesi

Tetrahidrofuran (THF) içinde (10 ml) çözülen VCl_3 (0,0094 mg, 0,45 mmol) veya VCl_4 (0,0115 mg, 0,55 mmol) hazırlanan Zr-MOF-1 (22,4 mg, 1 mmol) üzerine ilave edildi. 60 °C de 24 saat bekletildi. Kompleksin çözücüsü dekante edildikten sonra tekrar 10 mL THF eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Birer gün arayla bu işlem 3 kez tekrarlandı. 60 °C etüvde 2 saat bekletildi. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Ardından süzülerek 120 °C 'de degaz işlemi uygulandı ve yüzey alanı belirlendi (Şekil 19).

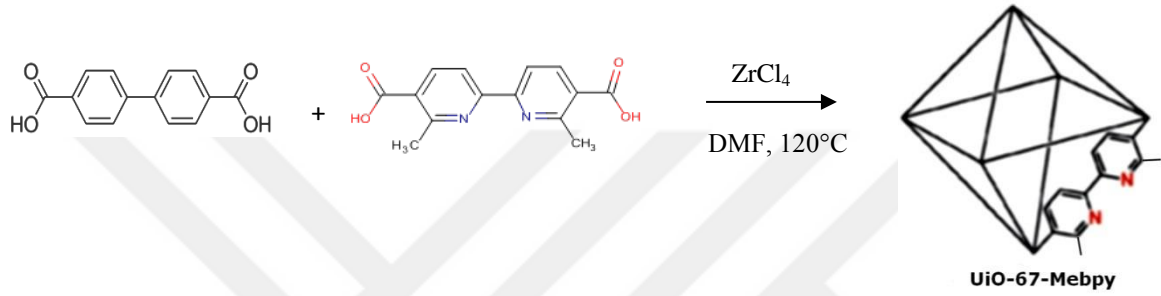


Şekil 19. Zr-MOF-1 yapısının VCl_3 ve VCl_4 ile metallendirme reaksiyonu

2.4.2. Zr-MOF-2 Kafes Yapının Sentezi

ZrCl_4 (150 mg, 0,641 mmol) 5 mL DMF içinde çözüldü. 10'ar mL DMF içinde 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (77,5 mg, 0,320 mmol) ve 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asit (87,25 mg, 0,320 mmol) bir saat ultrasonik banyoda karıştırıldı. ZrCl_4

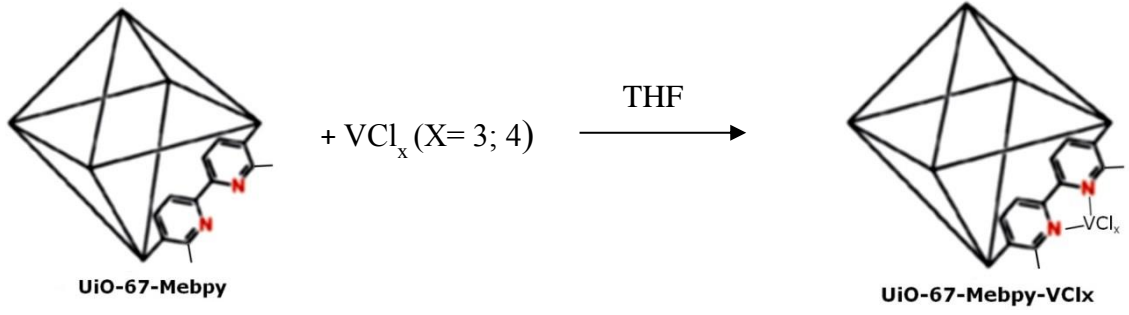
çözeltisine 2 mL formik asit ilave edildi. Metal çözeltisi bir behere aktarıldı ve üzerine ligant çözeltileri eklendi. Oluşan karışım 10 dakika daha ultrasonik banyoda karıştırıldı ve 20 mL'lik cam şişelere alındı. 120 °C etüvde 24 saat bekletildi. Oluşan ürün vakum altında teflon filtre kullanılarak süzüldü. 8 mL DMF içinde 3 defa birer gün bekletilerek yıkandı. Aynı periyotlar ile asetonitril içinde bekletilerek çözücü değiştirme işlemi gerçekleştirildi. 120 °C de 18 saat ısıtılarak aktivasyon işlemi tamamlandı ve yüzey alanı belirlendi (Şekil 20).



Şekil 20. Zr-MOF-2 kafes yapının sentezi

2.4.2.1. Zr-MOF-2 Kafes Yapının VCl₃ ve VCl₄ ile Sentez Sonrası Metallendirilmesi

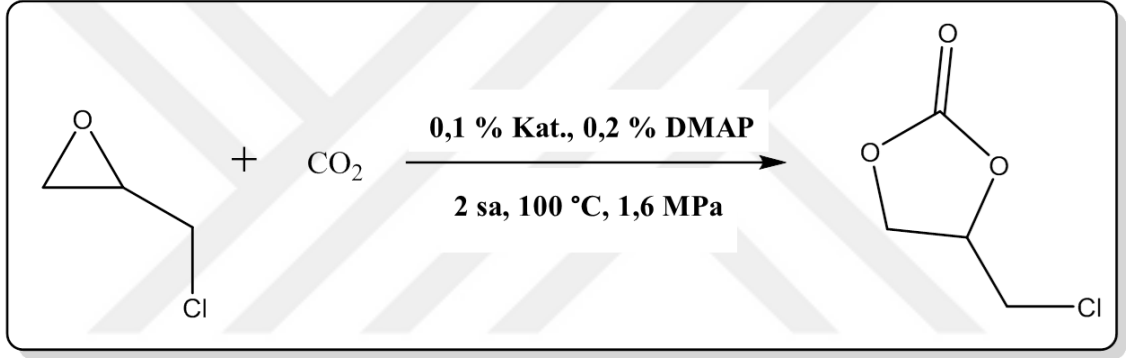
Tetrahidrofuran (THF) içinde (10 ml) çözülen VCl₃ (0,0094 mg, 0,44 mmol) veya VCl₄ (0,0115 mg, 0,54 mmol) hazırlanan Zr-MOF-2 (22,4 mg, 1 mmol) üzerine ilave edildi. 60 °C de 24 saat bekletildi. Çözücü dekante edildikten sonra 10 mL THF eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Birer gün arayla bu işlem 3 kez tekrarlandı. 60 °C etüvde 2 saat bekletildi. Bu işlem iki kez tekrarlandı. Ardından süzülerek 120 °C 'de degaz işlemi uygulandı ve yüzey alanı belirlendi (Şekil 21).



Şekil 21. Zr-MOF-2 yapısının VCl_3 ve VCl_4 ile metallendirme reaksiyonu

2.4.3. Elde Edilen Metal-Organik Kafes Yapıların Katalizör Olarak Kullanımı

25 mL hacimli paslanmaz çelik reaksiyon kabı içerisine katalizör ($4,5 \cdot 10^{-5}$ mol), epiklorhidrin, (ECH), ($4,5 \cdot 10^{-2}$ mol) ve yardımcı katalizör olarak 4-(dimetilamino)piridin, (DMAP), ($9 \cdot 10^{-5}$ mol) eklendi. Reaksiyon kabı sabit basınç altında CO_2 ile dengeye gelmesi için 2 dakika bekletilerek istenen basınçta CO_2 ile şarj edildi ve belirlenen sıcaklığa ısıtıldı. Reaksiyon süresince basınç sabit tutuldu. Belirlenen süre sonunda reaksiyon kabı buz banyosunda $5-10$ °C 'ye soğutuldu ve oluşan gaz boşaltıldı. Sentez sonrası epoksit verimi GC (Agilent 7820A) ile belirlendi (Şekil 22).



Şekil 22. Epoksit ve CO_2 Kenetlenme Reaksiyonu

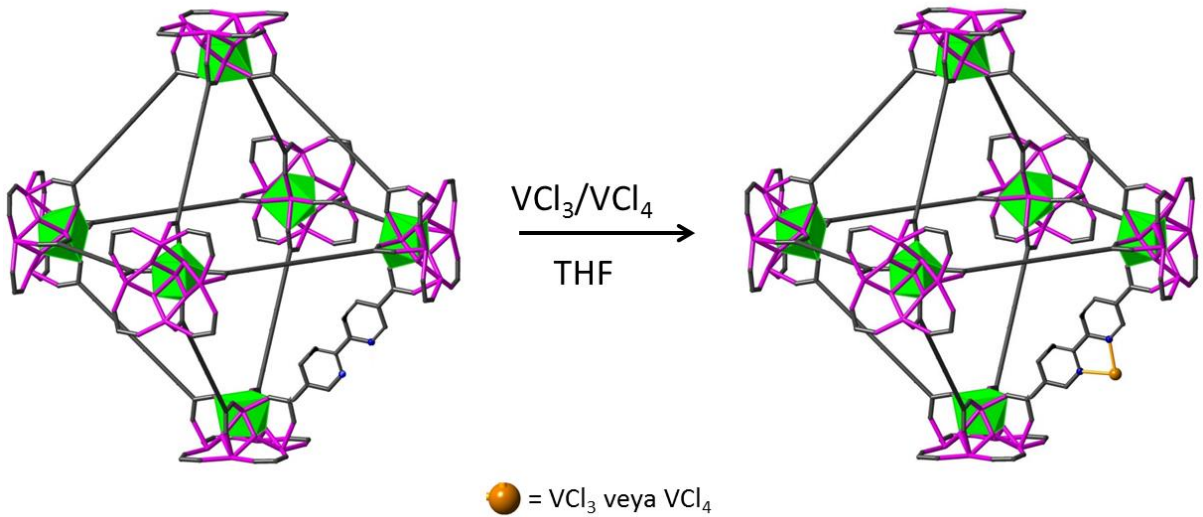
3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

4,4'-bifenil dikarboksilik asit (bpH₂) ve 2,2'-bipiridin-5,5' dikarboksilik asitin (bpyH₂) DMF içinde 120 °C'de ZrCl₄ çözeltisi ile reaksiyonu sonucu formülü Zr₆O₄(OH)₄(HCOO)₂(C₁₄H₈O₄)₂(C₁₂H₈N₂O₄)₃·6H₂O olan, Zr₆O₄(OH)₄(F)₂(bp)₂(bpy)₃·6H₂O kapalı formülü ile gösterilen ve Zr-MOF-1 olarak adlandırılan kafes yapı hazırlanmıştır.

4,4'-bifenil dikarboksilik asit (bp) ve 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asitin (dmbpyH₂) DMF içinde 120 °C'de ZrCl₄ çözeltisi ile reaksiyonu sonucu formülü Zr₆O₄(OH)₄(HCOO)₂(C₁₄H₈O₄)₂(C₁₄H₁₂N₂O₄)₃·4H₂O olan, Zr₆O₄(OH)₄(F)₂(bp)₂(dmbpy)₃·4H₂O kapalı formülü ile gösterilen ve Zr-MOF-2 olarak adlandırılan kafes yapı hazırlanmıştır.

Kafes yapılar hazırlanırken modülatör olarak kullanılan formik asitin, format (F, HCOO⁻) anyonlarına dönüşerek yapıya dahil olduğu görülmüştür.

Hazırlanan Zr-MOF-1 ve Zr-MOF-2 kafes yapılar, serbest bipiridin azotları üzerinden VCl₃ ve VCl₄ tuzları ile sentez sonrası metallendirilmiştir. Sentez sonrası metallendirme reaksiyonu Şekil 23' de genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 23. Sentez sonrası metallendirme reaksiyonu

Kafes yapılar hazırlanırken bpH₂ ve bpyH₂ molekülleri %50-%50 oranında kullanılmıştır. Böylece:

- 1) Sentezler daha ekonomik hale getirilmiştir.
- 2) Gözenekli malzemelerin kataliz uygulamalarında yüksek yüzey alanlı olmaları genellikle bir avantajdır. Eğer sentezlerde sadece bpy türevi ligantlar kullanılsaydı, sentez sonrası metallendirme işlemi sırasında kafes yapıya daha çok metal bağlanır ve malzemenin yüzey alanları daha düşük olurdu.
- 3) Literatürde Zr-bpy MOF'un suya çok dayanıklı olmadığı rapor edilmiştir. Bu yüzden bpH₂ köprü molekülü kullanılarak kafes yapının dayanıklılığı artırılmıştır.

Tablo 1'de verilen elementel analiz sonuçlarının teorik olarak hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu ve sonuçların TGA verileri ile de örtüştüğü gözlenmiştir.

Tablo 1. Zr-MOF' ların elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri^a

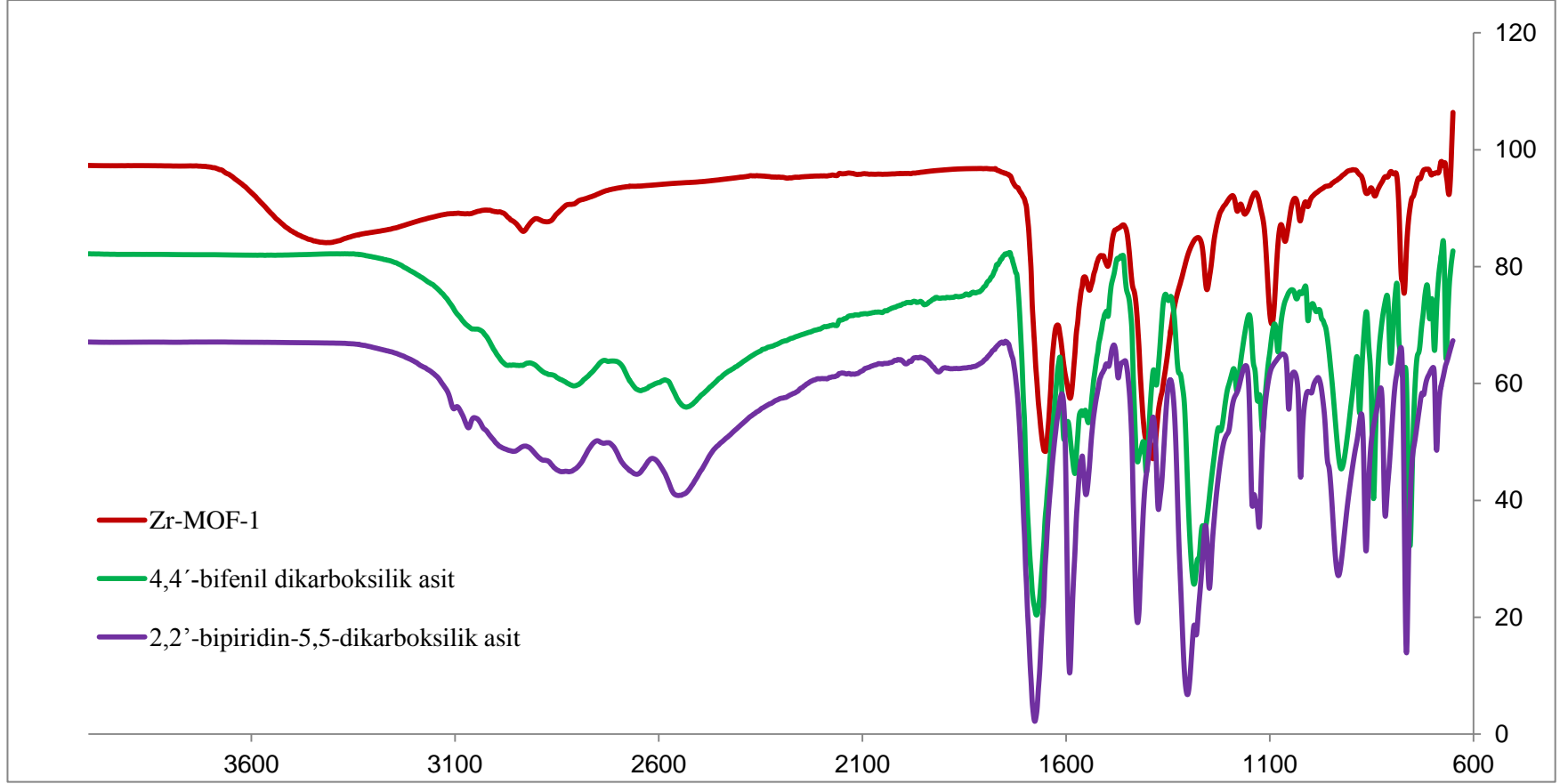
FORMÜL	ADI	İÇERİK (%)					M _A (g/mol)	Verim (%)	
		C	H	N	Zr	V			
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (bpy) ₃ ·6H ₂ O	Zr-MOF-1-aktive	37,06 (37,92)	2,63 (2,80)	3,91 (4,02)	25,7 (26,18)		5,20 (5,17)	2090,53	72,30
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₃ ·4H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (dmbpy) ₃ ·4H ₂ O	Zr-MOF-2-aktive	40,25 (40,44)	2,97 (3,11)	3,81 (3,93)	24 (25,59)		3,70 (3,37)	2138,65	76,80
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄) ₃ (VCl ₃) _{2,5} ·12H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (bpy) ₃ (VCl ₃) _{2,5} ·12H ₂ O	Zr-MOF-1-VCl ₃	29,79 (30,58)	2,95 (2,72)	3,25 (3,24)	20,7 (21,12)	4,92 (4,91)	7,90 (8,33)	2591,87	83,33 ^b
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₃ (VCl ₃) ₂ ·10H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (dmbpy) ₃ (VCl ₃) ₂ ·10H ₂ O	Zr-MOF-2-VCl ₃	34,43 (34,24)	3,11 (2,95)	3,40 (3,33)	21,1 (21,67)	4,00 (4,03)	5,40 (5,70)	2525,32	66,66 ^b
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄) ₃ (VCl ₄) _{2,2} ·6H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (bpy) ₃ (VCl ₄) _{2,2} ·6H ₂ O	Zr-MOF-1-VCl ₄	30,70 (31,52)	3,09 (2,32)	3,32 (3,34)	22,1 (21,77)	4,44 (4,46)	3,70 (4,29)	2514,58	73,33 ^b
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (HCOO) ₂ (C ₁₄ H ₈ O ₄) ₂ (C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₄) ₃ (VCl ₄)·12H ₂ O Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (F) ₂ (bp) ₂ (dmbpy) ₃ (VCl ₄)·12H ₂ O	Zr-MOF-2-VCl ₄	33,10 (34,93)	3,51 (3,34)	3,42 (3,39)	20,1 (22,11)	1,64 (2,06)	7,80 (8,72)	2475,53	33,33 ^b

^aHesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. ^bKafes yapıların bağlı vanadyum bağlama oranları bpy ve dmbpy ligantlarının miktarı 100 kabul edilerek hesaplanmıştır.

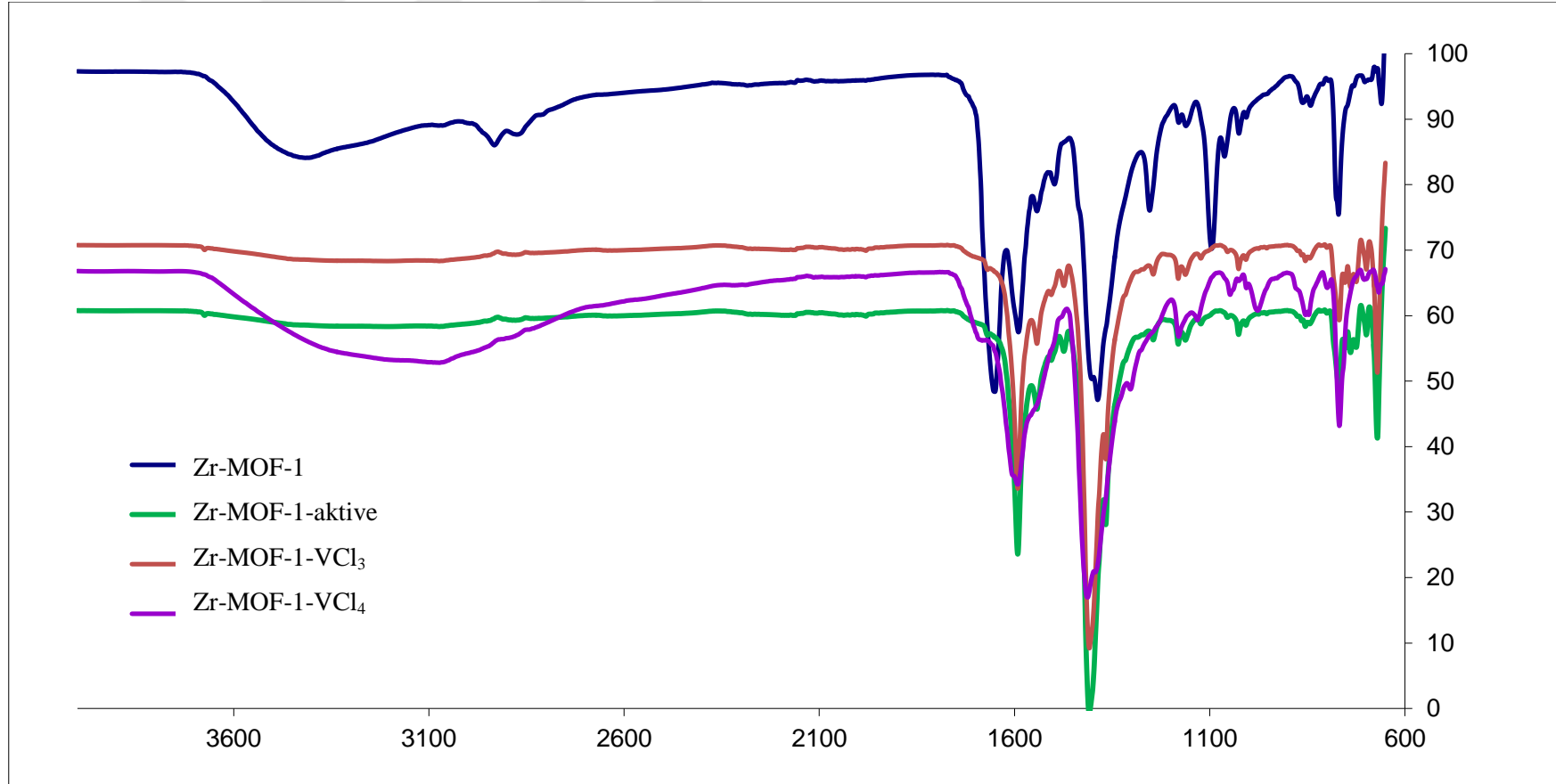
3.1. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların IR Spektrumları

bpH₂, bpyH₂ ve Zr-MOF-1 kafes yapıya ait IR spektrumları Şekil 24'te verilmiştir. bpH₂ ve bpyH₂ IR spektrumlarında 3000 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen zayıf pikler karboksilik asitlerin C-H gerilme titreşimlerine aittir. Bu pikler bpH₂ için 3059, 2952, 2808 cm⁻¹; bpyH₂ için 3107, 3066, 2955, 2817 cm⁻¹ de gözlenmektedir. Moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı karboksilik asitlerin IR spektrumlarında 2200-3300 cm⁻¹ bölgesinde yayvan bir -OH gerilme piki bulunmaktadır. Kafes yapı oluşumuyla birlikte moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan yayvan pik kaybolmakta ve 3000-3600 cm⁻¹ bölgesinde nispeten zayıf bir -OH piki ortaya çıkmaktadır. bpH₂ ve bpyH₂ moleküllerine ait karbonil (-COOH) gerilme titreşimleri sırasıyla 1672 ve 1676 cm⁻¹'de gelmektedir. Zr-MOF-1 yapısının oluşumuyla bu pikler kaymaktadır (Şekil 24). Karboksilik asitlerin -COOH pikinin aşağıya kayması metallerle koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 25'deki Zr-MOF-1 IR spektrumunda 1650 cm⁻¹ 'de gözlenen pik çözücü olarak kullanılan DMF molekülünün karbonil (C=O) gerilme titreşimine aittir (Cavka, vd., 2008). Bu pik aktivasyon işleminden sonra gözlenmediğinden DMF'nin yapıdan gözenek oluşturmak üzere başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Zr-MOF-1, Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının IR spektrumlarında karboksilik asitlerin deprotonasyonu ile asimetric ve simetric karboksilat gerilme titreşimleri olmak üzere iki yeni gerilme titreşimi başlangıçta yakın çıkmaktadır. Bu pikler Zr-MOF-1, Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ için sırasıyla 1589, 1400; 1591, 1408; 1591, 1412 ve 1593, 1413 cm⁻¹'te gözlenmektedir. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının IR spektrumlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Dolayısıyla vanadyum tuzlarıyla metallendirmenin ana kafes yapıyı değiştirmedeği söylenebilir. Bu sonuç X-ışınları toz kırınım (PXRD) desenleri tarafından da desteklenmektedir.



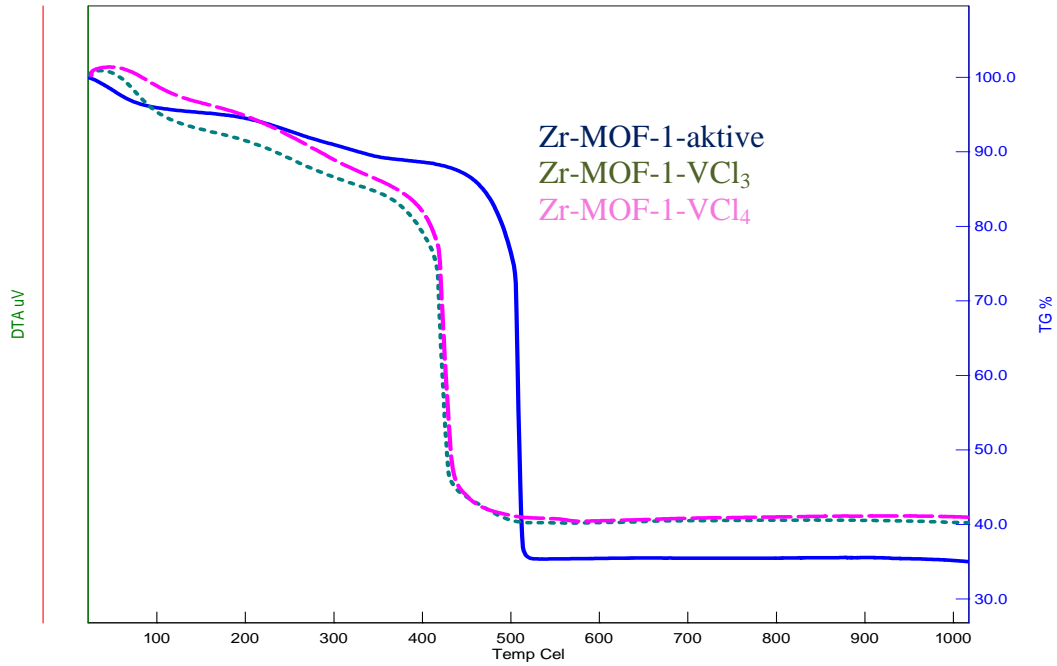
Şekil 24. Zr-MOF-1 (kırmızı), 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (yeşil) ve 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (mor)'in IR spektrumları



Şekil 25. Zr-MOF-1, Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının IR Spektrumları

3.2. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların Termik Analiz Eğrileri

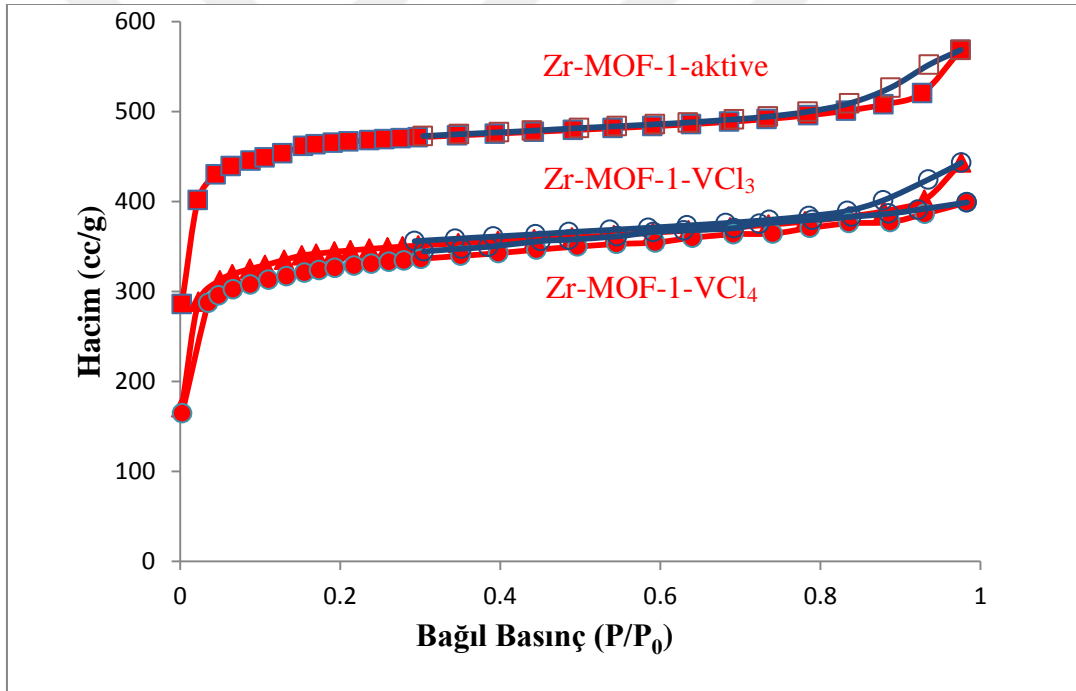
Zr-MOF-1 aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının termik analiz (TG) eğrileri Şekil 26’ da verilmiştir. Kafes yapıların TG eğrilerinde gözlenen 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı yapıya adsorbe olmuş suyun uzaklaşmasına aittir. % nem değerleri Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ için sırasıyla 5,20; 7,90 ve 3,70 olup hesaplanan değerler ile (5,17; 8,33 ve 4,29) uyum içindedir. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının termal bozunmaları metal oksit oluşumuyla tamamlanmaktadır. ZrO₂ + VO₂ oluşumu için hesaplanan değerler sırasıyla % 35,37; 36,52 ve 36,66 olup deneysel değerler (% 35,40; 40,50; 40,40) ile uyumludur.



Şekil 26. Zr-MOF-1 kafes yapının TGA eğrileri; Zr-MOF-1-aktive (lacivert), Zr-MOF-1-VCl₃ (yeşil) ve Zr-MOF-1-VCl₄ (pembe)

3.3. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri

Hazırlanan kafes yapıların gözenekliliği hakkında bilgi edinmek için adsorpsiyon izotermeleri alınmıştır. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının 77 K'de kaydedilen N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Şekil 27'de görülmektedir. İzotermelerin hepsi mikro gözenekli malzemeler için karakteristik olan Tip-1 türündedir. Kafes yapıların yüzey alanları BET eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Zr-MOF-1-aktive kafes yapısının BET yüzey alanı 1821 m²/g iken; yapıya VCl₃ tuzu yüklendiğinde 1331 m²/g'a, VCl₄ tuzu yüklendiğinde ise 1263 m²/g'a düşmektedir. BET yüzey alanlarının azalması vanadyumun kafes yapıya başarılı bir şekilde yüklendiğinin göstergelerinden biridir.

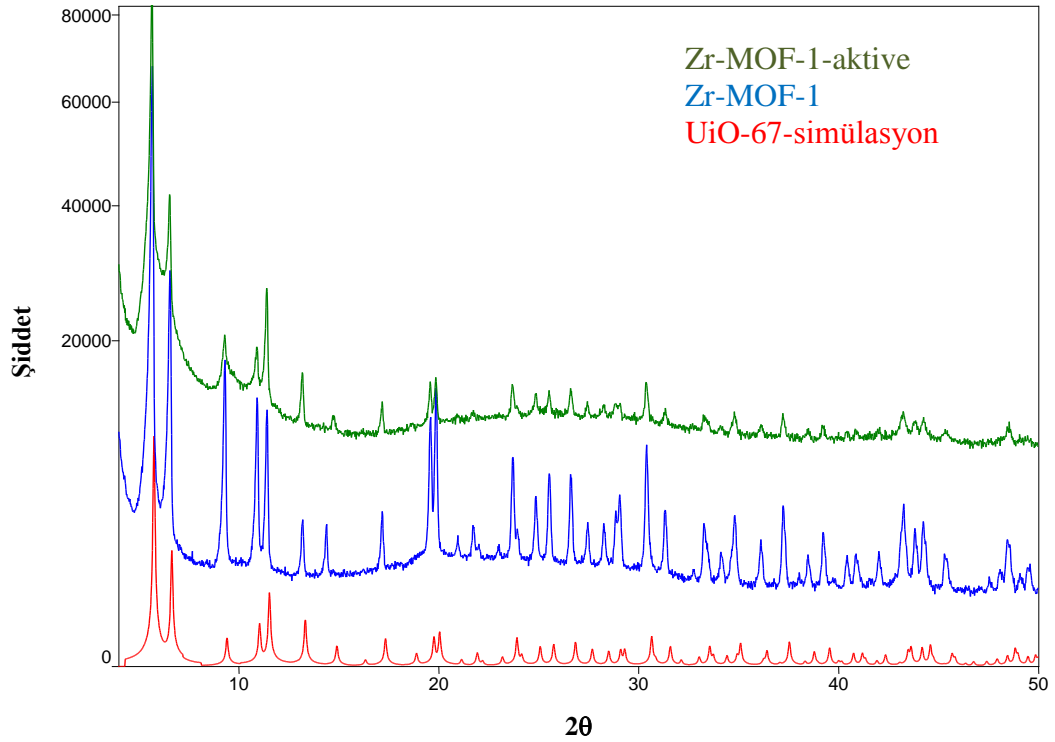


Şekil 27. Zr-MOF-1 kafes yapının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri; Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄

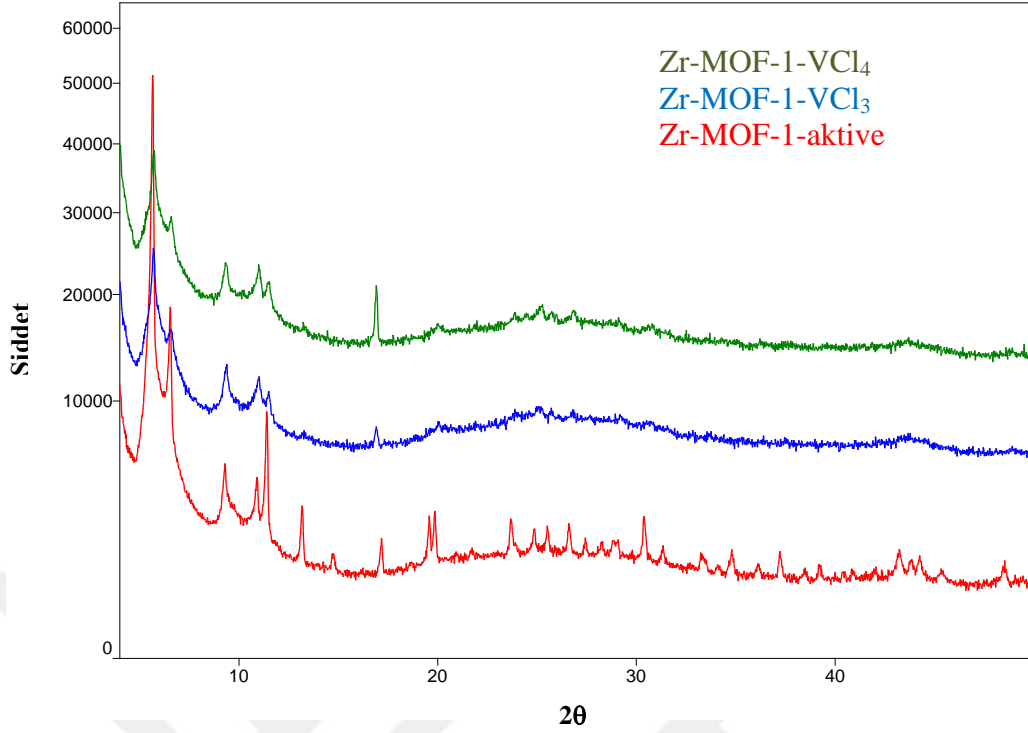
3.4. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların PXRD Desenleri

Zr-MOF-1, Zr-MOF-1-aktive UiO-67-simülasyon kafes yapılarına ait PXRD desenleri Şekil 28’ de verilmiştir. PXRD desenlerinden, hazırlanan Zr-MOF-1 ve Zr-MOF-1-aktive kafes yapıların UiO-67-simülasyon ile benzer olduğu ve aktivasyon sonrasında da kristal yapının korunduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 29’ da görülen Zr-MOF-1-aktive Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ PXRD desenleri birbiriyle uyumludur. PXRD desenleri vanadyum ile metallendirme sonrası ana piklerin korunduğu ve kristal yapılarının değişikliğe uğramadığını göstermektedir.



Şekil 28. UiO-67 simülasyon (kırmızı), Zr-MOF-1 (mavi) ve Zr-MOF-1-aktive (yeşil)'nin PXRD desenleri



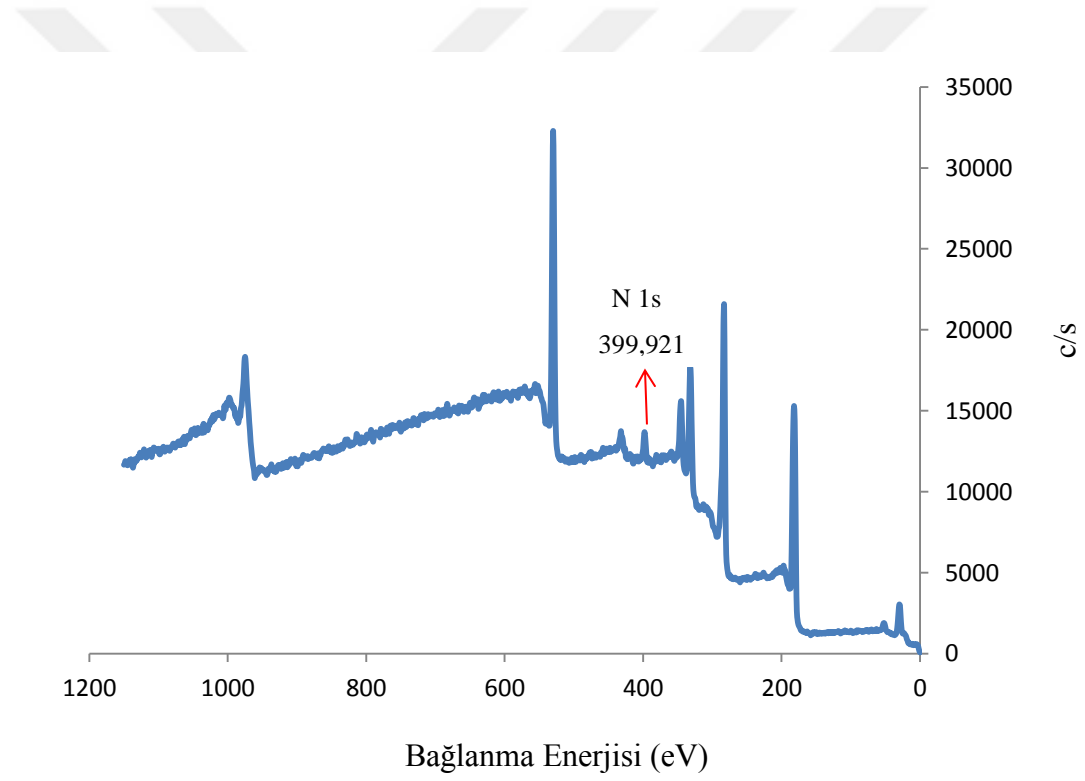
Şekil 29. Zr-MOF-1-aktifte (kırmızı), Zr-MOF-1-VCl₃ (mavi) ve Zr-MOF-1-VCl₄ (yeşil)'nin PXRD desenleri

3.5. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların XPS Sonuçları

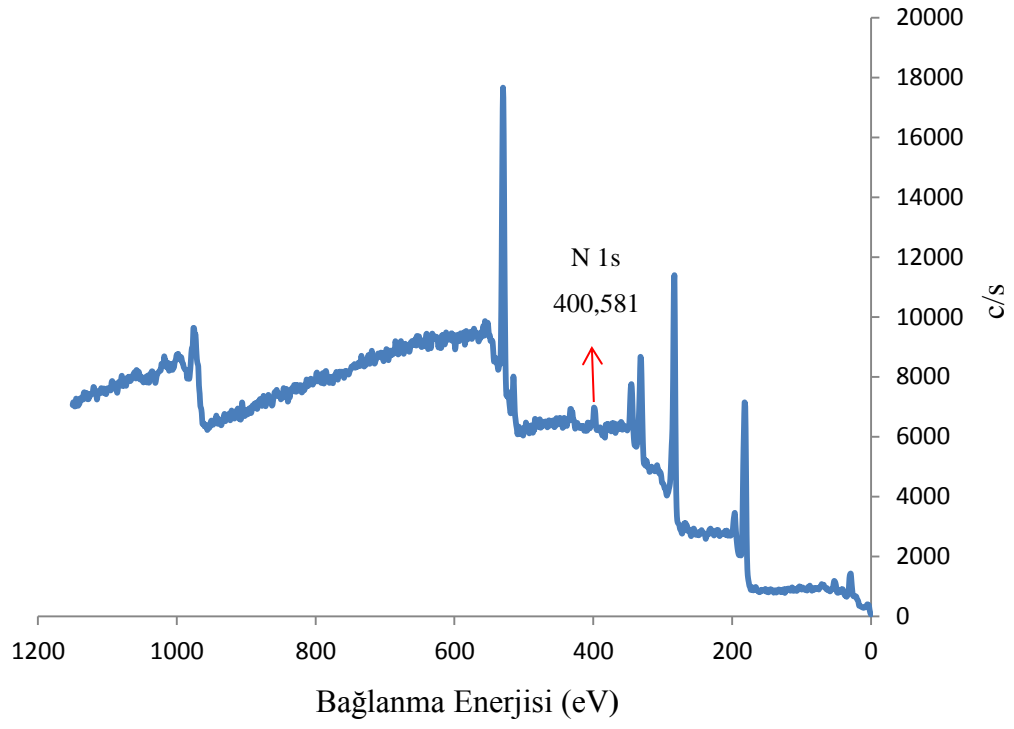
Zr-MOF-1-aktifte, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapıların XPS grafikleri Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32' de verilmiştir. Sonuçlar Tablo 2' de özetlenmiştir. N-1s orbitalinin enerjisi 399,921 eV olarak bulunmuştur. N-1s orbitalinin enerjisi vanadyum ile etkileşim sonrası 400,581 ve 400,882 eV'a çıkmıştır. Bu sonuç vanadyumun serbest piridin azotları üzerinden kafes yapılara koordine olduğunu göstermektedir ve literatürle uyumludur (Wang vd., 2012).

Tablo 2. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının XPS sonuçları

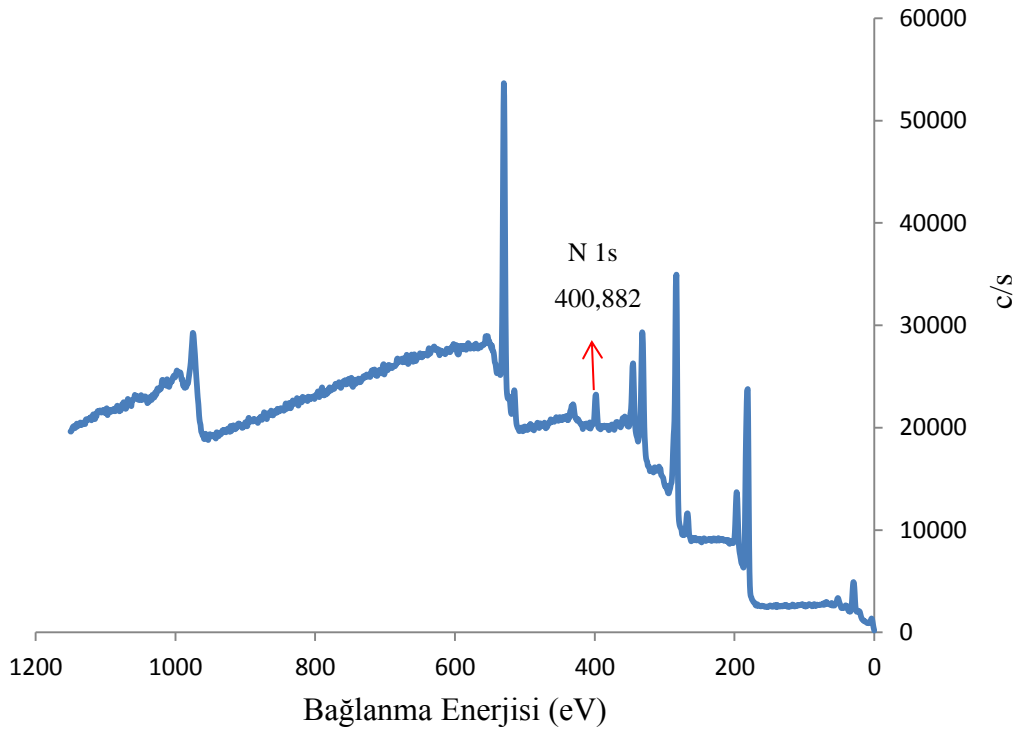
Adı	N-1s (eV)
Zr-MOF-1- aktive	399,921
Zr-MOF-1-VCl ₃	400,581
Zr-MOF-1-VCl ₄	400,882



Şekil 30. Zr-MOF-1-aktive yapısının XPS grafiği



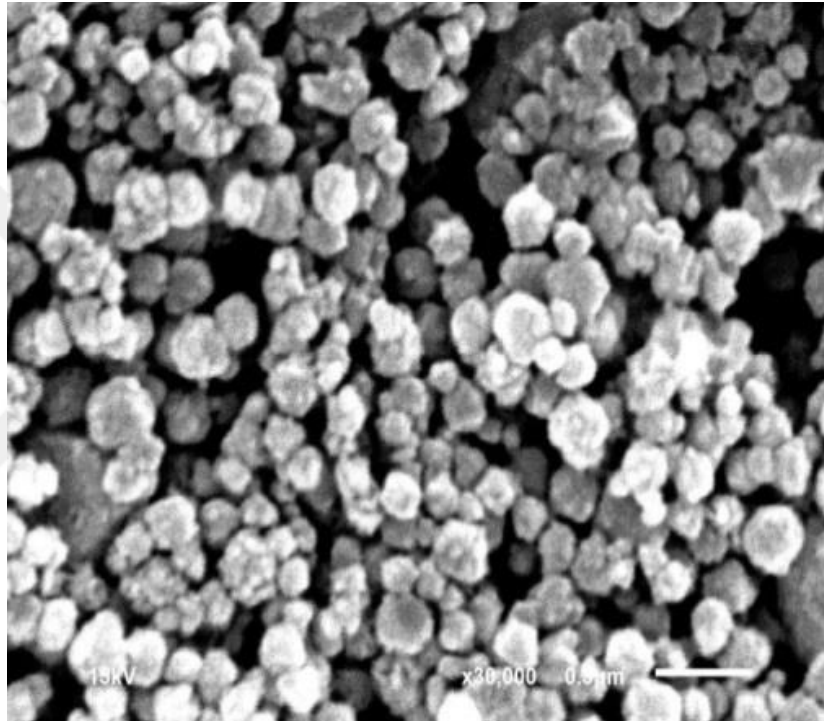
Şekil 31. Zr-MOF-1-VCl₃ yapısının XPS grafiği



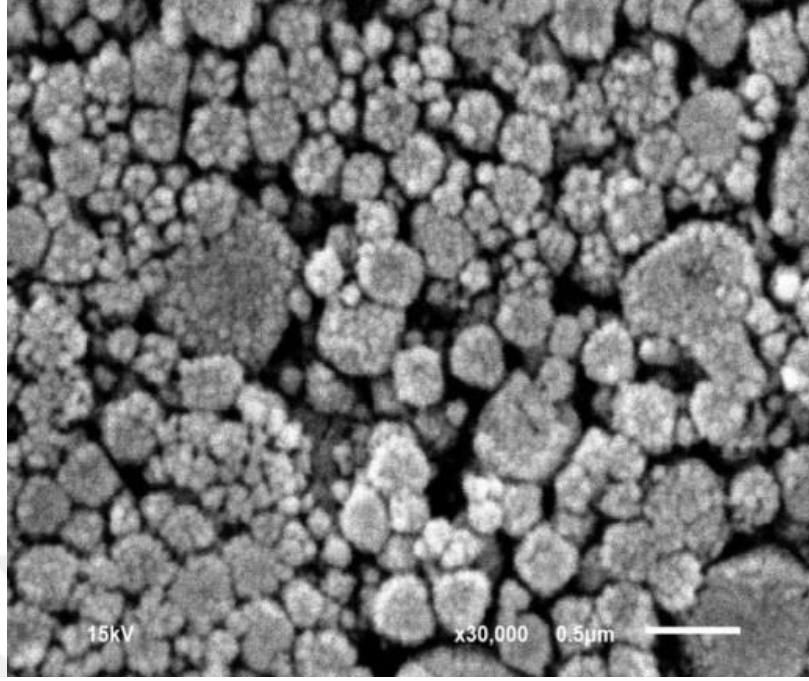
Şekil 32. Zr-MOF-1-VCl₄ yapısının XPS grafiği

3.6. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların SEM Görüntüleri

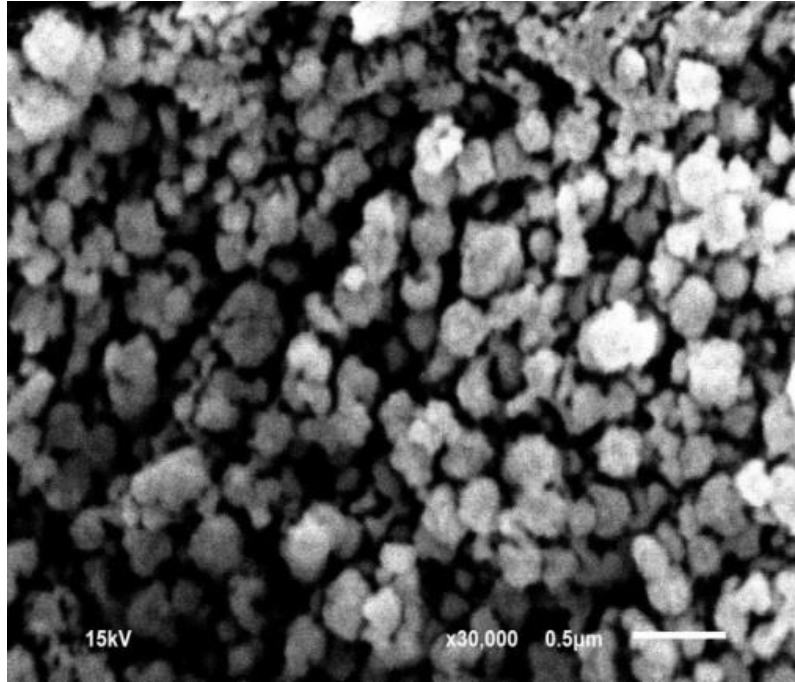
Hazırlanan kafes yapıların yüzey morfolojileri ve saflığı hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının 30000 büyütme oranına ait SEM görüntüleri Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35’ de verilmiştir. SEM görüntüleri, kafes yapıların tek bir faz olarak hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 33. Zr-MOF-1-aktive kafes yapının SEM görüntüleri



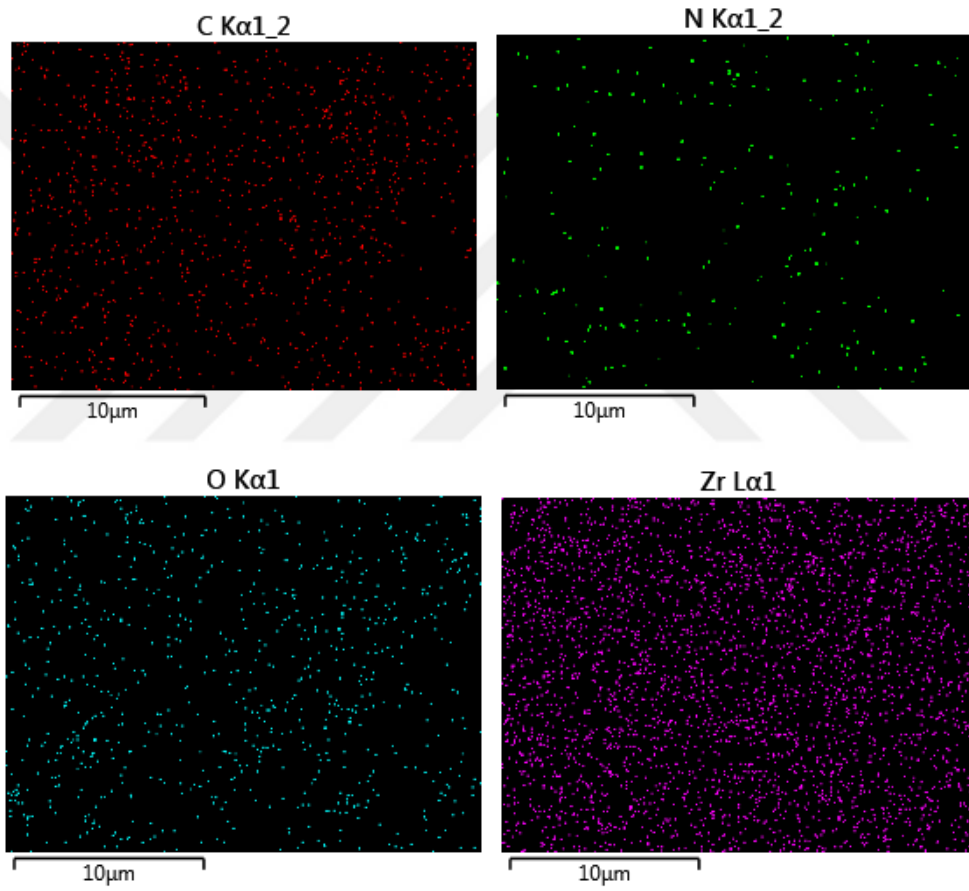
Şekil 34. Zr-MOF-1-VCl₃ kafes yapının SEM görüntüleri



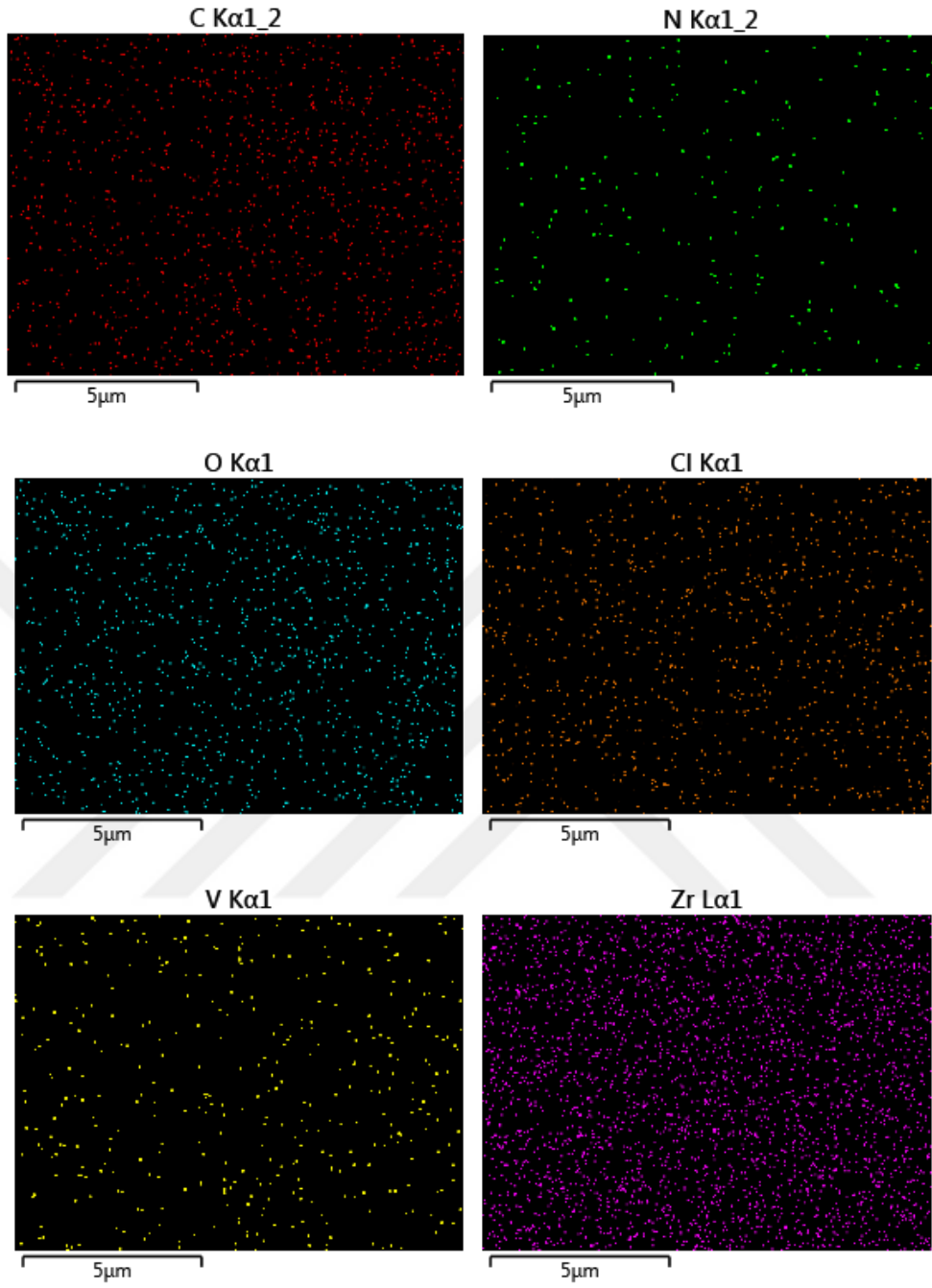
Şekil 35. Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapının SEM görüntüleri

3.7. Zr-MOF-1 Kafes Yapıların EDS görüntüleri

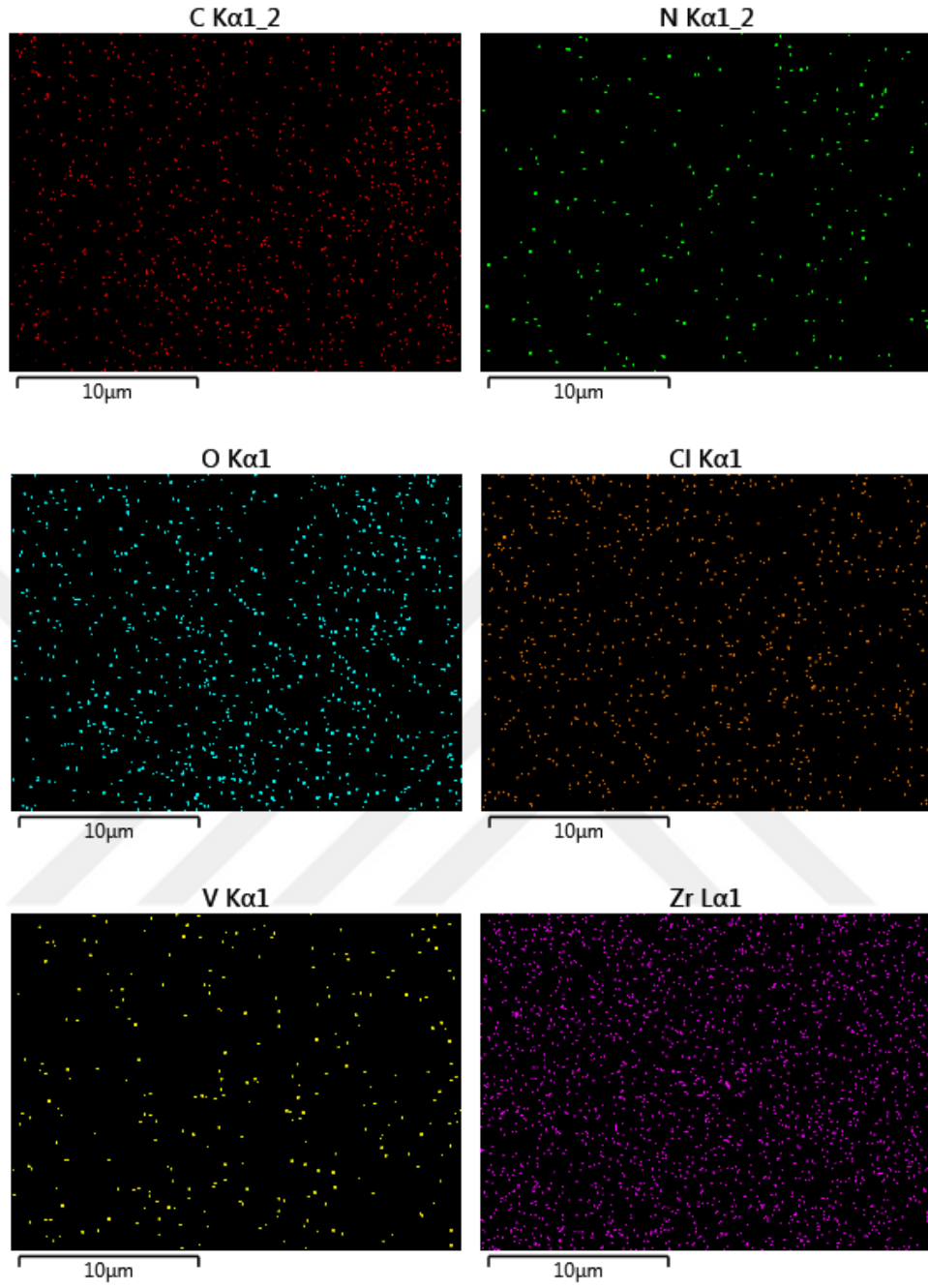
Hazırlanan kafes yapıların bileşimleri ve metallendirme sonrası vanadyum iyonlarının malzemede homojen olarak dağılıp dağılmadığı hakkında bilgi edinmek için EDS görüntüleri alınmıştır. Zr-MOF-1-aktive, Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapılarının EDS haritalama sonuçları Şekil 36, Şekil 37 ve Şekil 38’ de verilmiştir. Haritalama sonuçlarına göre elementler kafes yapılarda homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Herhangi bir fiziksel karışım söz konusu değildir.



Şekil 36. Zr-MOF-1-aktive kafes yapısının EDS görüntüleri



Şekil 37. Zr-MOF-1-VCl₃ kafes yapının EDS görüntüleri

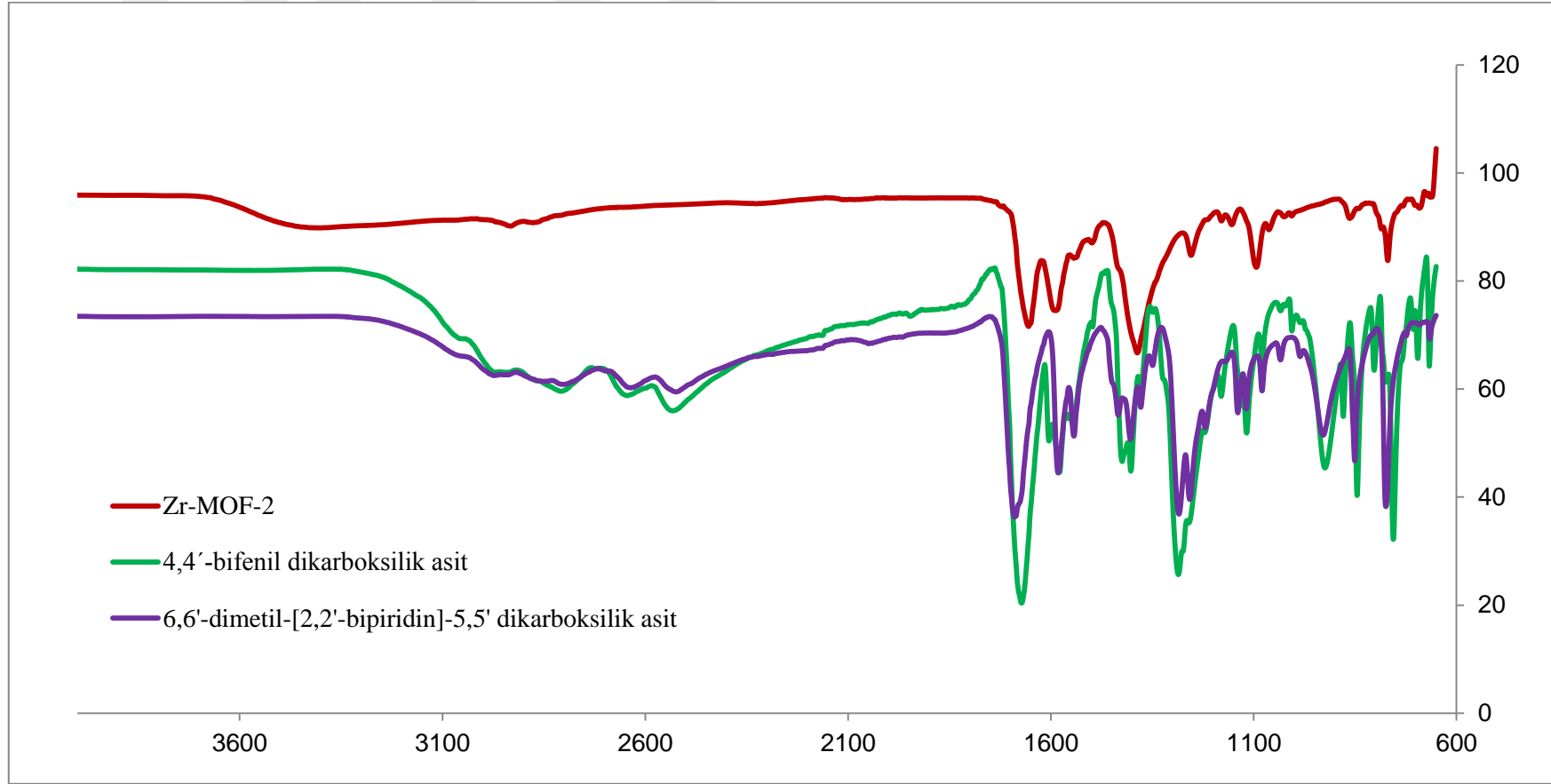


Şekil 38. Zr-MOF-1-VCl₄ kafes yapının EDS görüntüleri

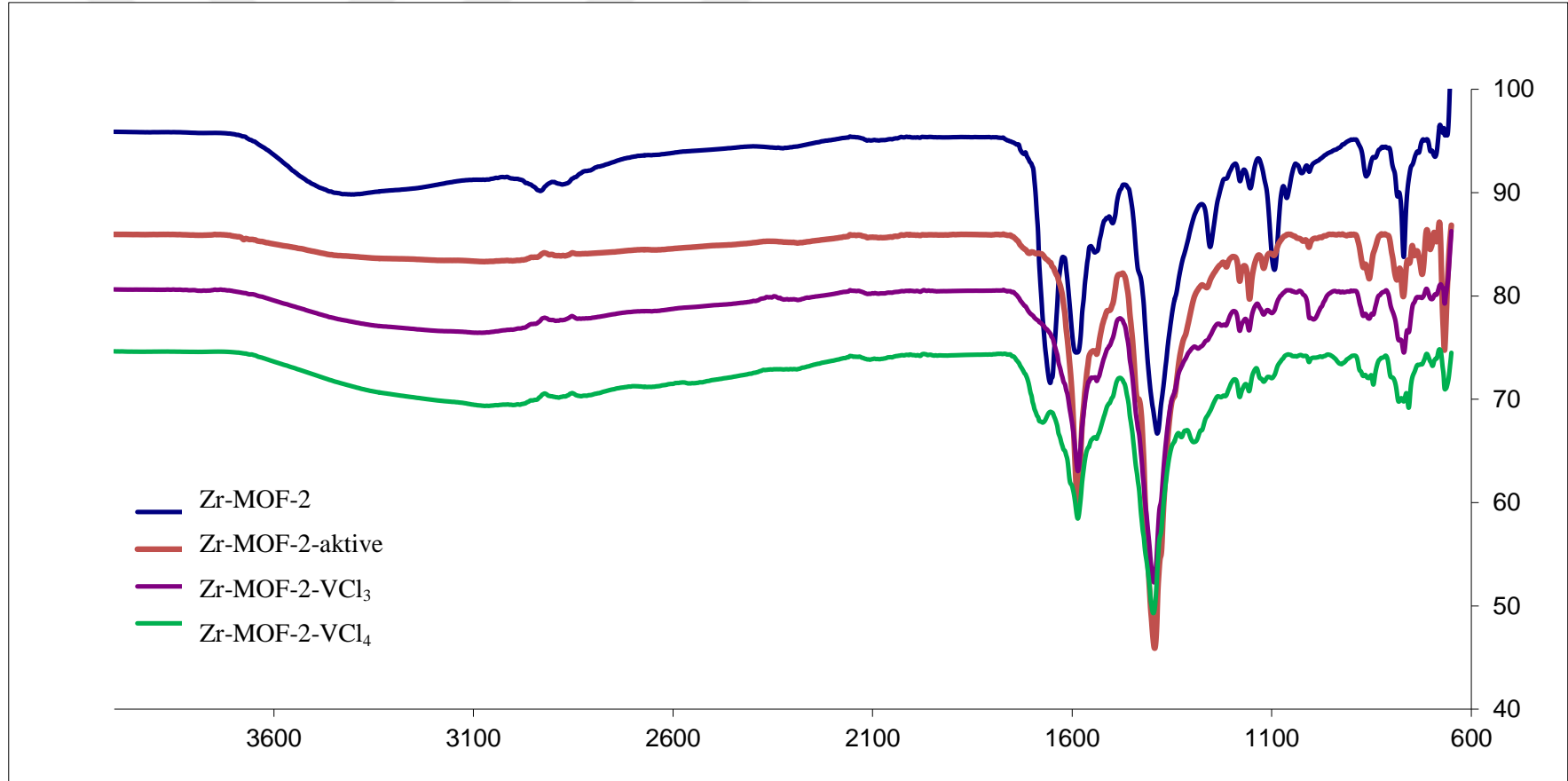
3.8. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların IR Spektrumları

bpH₂, dmbpyH₂ ve Zr-MOF-2 kafes yapıya ait IR spektrumları Şekil 39' da verilmiştir. bpH₂ ve dmbpyH₂ IR spektrumlarında 3000 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen zayıf pikler karboksilik asitlerin C-H gerilme titreşimlerine aittir. Bu pikler bpH₂ için 3059, 2952, 2808 cm⁻¹; dmbpyH₂ için 3059, 2972, 2857, 2802 cm⁻¹ de gözlenmektedir. Moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı karboksilik asitlerin IR spektrumlarında 2200-3300 cm⁻¹ bölgesinde yayvan bir -OH gerilme piki bulunmaktadır. Kafes yapı oluşumuyla birlikte moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan yayvan pik kaybolmakta ve 3000-3600 cm⁻¹ bölgesinde nispeten zayıf bir -OH piki ortaya çıkmaktadır. bpH₂ ve dmbpyH₂ moleküllerine ait karbonil (-COOH) gerilme titreşimleri sırasıyla 1672 ve 1686 cm⁻¹'de gelmektedir. Zr-MOF-2 yapısının oluşumuyla bu pikler kaymaktadır (Şekil 39). Karboksilik asitlerin -COOH pikinin aşağıya kayması metallerle koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 40' da Zr-MOF-2 IR spektrumunda 1655 cm⁻¹ 'de gözlenen pik çözücü olarak kullanılan DMF molekülünün karbonil (C=O) gerilme titreşimine aittir (Cavka, vd., 2008). Bu pik aktivasyon işleminden sonra gözlenmediğinden DMF'nin yapıdan gözenek oluşturmak üzere başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Zr-MOF-2, Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının IR spektrumlarında karboksilik asitlerin deprotonasyonu ile asimetrik ve simetrik karboksilat gerilme titreşimleri olmak üzere iki yeni gerilme titreşimi başlangıca yakın çıkmaktadır. Bu pikler Zr-MOF-2, Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ için sırasıyla 1590, 1386; 1586, 1393; 1585, 1395; 1585, 1396 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının IR spektrumlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Dolayısıyla vanadyum tuzlarıyla metallendirmenin ana kafes yapıyı değiştirmedeği söylenebilir. Bu sonuç X-ışınları toz kırınım (PXRD) desenleri tarafından da desteklenmektedir.



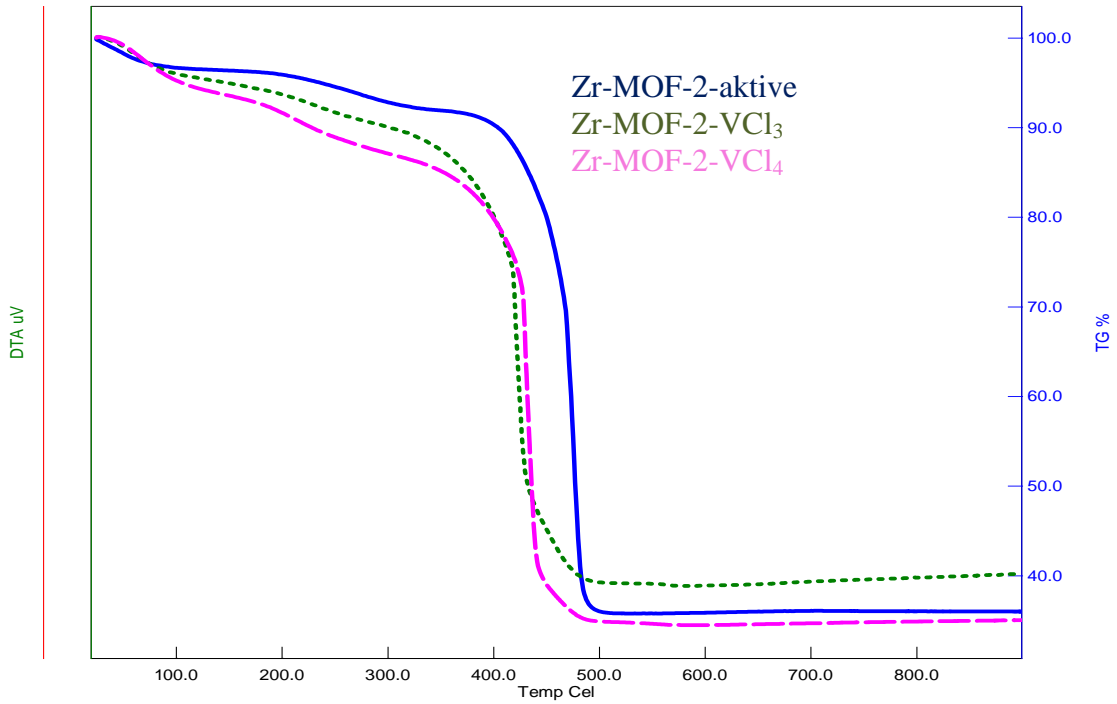
Şekil 39. Zr-MOF-2 (kırmızı), 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (yeşil) ve 6,6'-dimetil-[2,2'-bipiridin]-5,5' dikarboksilik asit (mor)'in IR spektrumları



Şekil 40. Zr-MOF-2 ve Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının IR spektrumları

3.9. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Termik Analiz Eğrileri

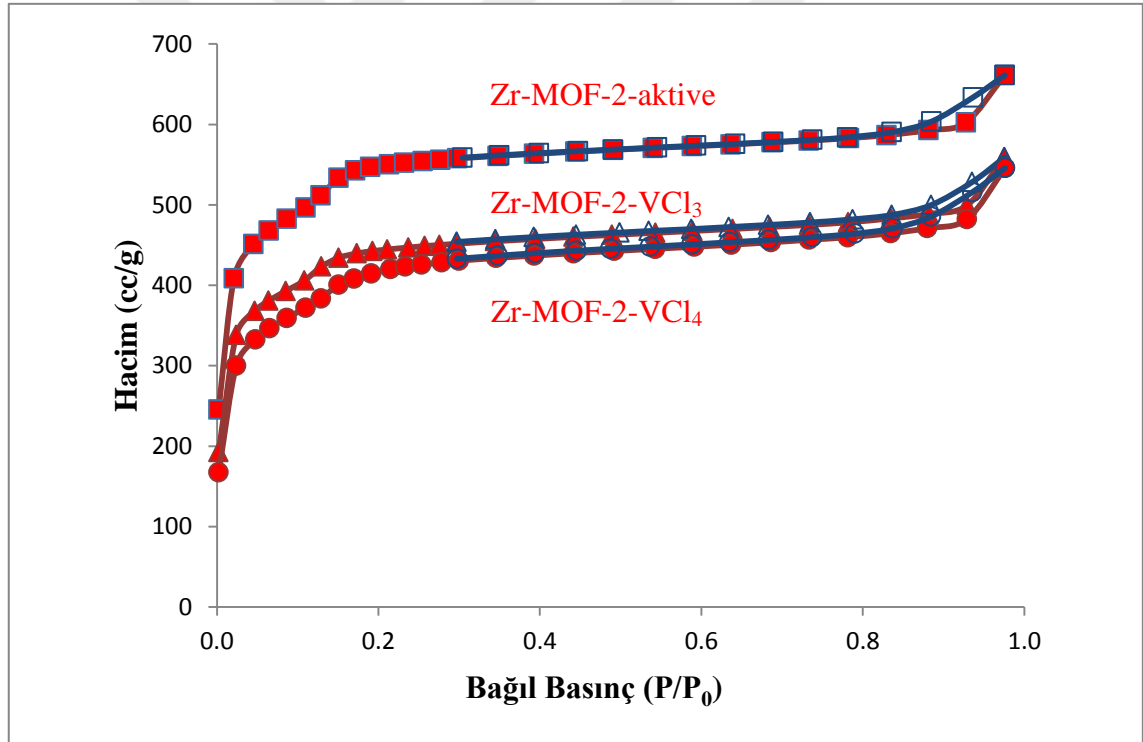
Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının TG eğrileri Şekil 41’ de verilmiştir. Kafes yapıların TG eğrilerinde gözlenen 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı yapıya adsorbe olmuş suyun uzaklaşmasına aittir. Nem değerleri Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ için sırasıyla % 3,70; 5,40 ve 7,80 olup hesaplanan değerler ile (3,37; 5,70 ve 8,72) uyum içindedir. Termal bozunma metal oksit oluşumuyla tamamlanmaktadır. ZrO₂ + VO₂ oluşumu esas alındığında Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ için hesaplanan değerler % 34,57; 35,85 ve 33,22 olup deneysel değerler ile % 35,80; 38,90; 34,50 uyumludur.



Şekil 41. Zr-MOF-2 kafes yapısının TGA eğrileri; Zr-MOF-2-aktive (lacivert), Zr-MOF-2-VCl₃ (pembe) ve Zr-MOF-2-VCl₄ (yeşil)

3.10. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri

Hazırlanan kafes yapıların gözenekliliği hakkında bilgi edinmek için adsorpsiyon izotermeleri alınmıştır. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının 77 K’de kaydedilen N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 42’ de verilmiştir. İzotermelerin hepsi mikro gözenekli malzemeler için karakteristik olan Tip-1 türündedir. Kafes yapıların yüzey alanları Brunauer–Emmett–Teller (BET) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Zr-MOF-2-aktive kafes yapısının BET yüzey alanı 1993 m²/g iken; yapıya VCl₃ tuzu yüklendiğinde 1636 m²/g’a, VCl₄ tuzu yüklendiğinde ise 1494 m²/g’a düşmektedir. BET yüzey alanlarının azalması vanadyumun kafes yapıya başarılı bir şekilde yüklendiğinin göstergelerinden biridir.

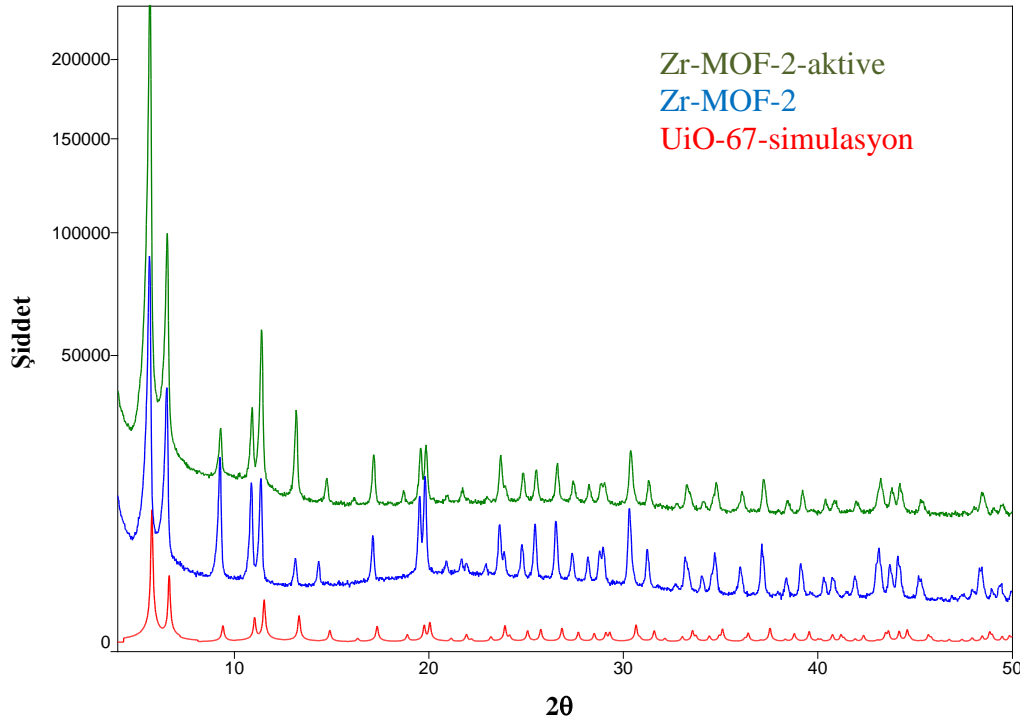


Şekil 42. Zr-MOF-2 kafes yapısının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri; Zr-MOF-2 aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄

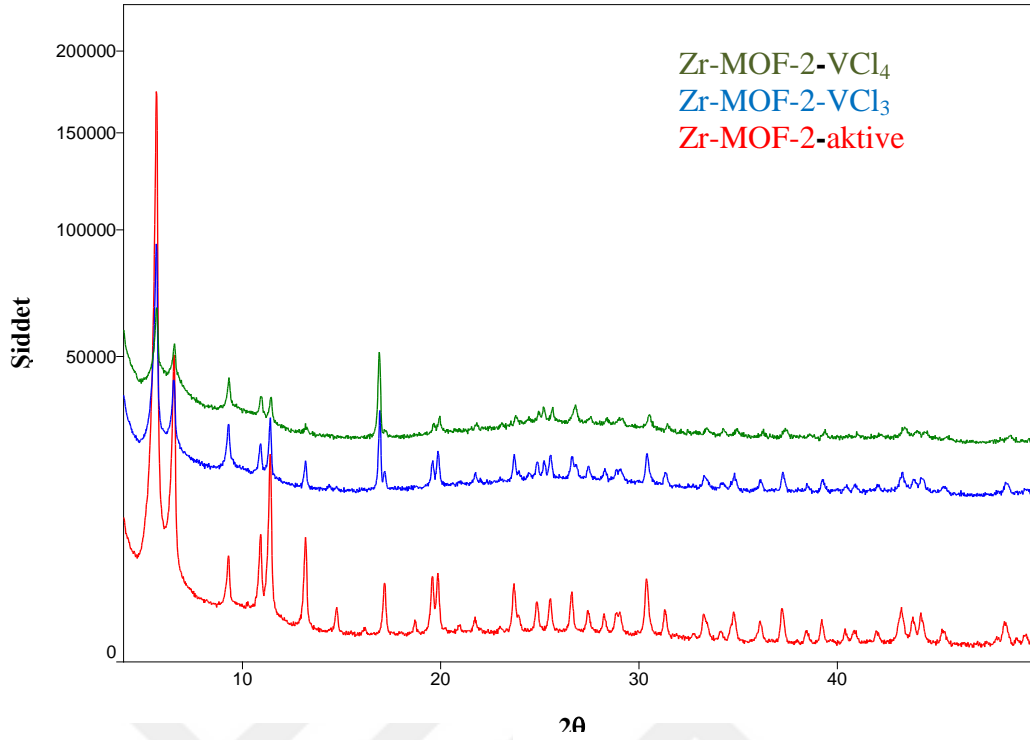
3.11. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların PXRD Desenleri

Zr-MOF-2, Zr-MOF-2-aktive UiO-67-simülasyon kafes yapılarına ait PXRD desenleri Şekil 43' te verilmiştir. PXRD desenlerinden hazırlanan Zr-MOF-2 ve Zr-MOF-2-aktive kafes yapıların UiO-67-simülasyon ile benzer olduğu ve aktivasyon sonrasında da kristal yapının korunduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 44' te görülen Zr-MOF-2-aktive Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ PXRD desenleri birbiriyle uyumludur. PXRD desenleri vanadyum ile metallendirme sonrası ana piklerin korunduğu ve kristal yapıların değişikliğe uğramadığı görülmektedir.



Şekil 43. UiO-67 simülasyon (kırmızı), Zr-MOF-2 (mavi), Zr-MOF-2-aktive (yeşil)'nin PXRD desenleri



Şekil 44. Zr-MOF-2 aktive (kırmızı), Zr-MOF-2-VCl₃ (mavi), Zr-MOF-2-VCl₄ (yeşil)'nin PXRD desenleri

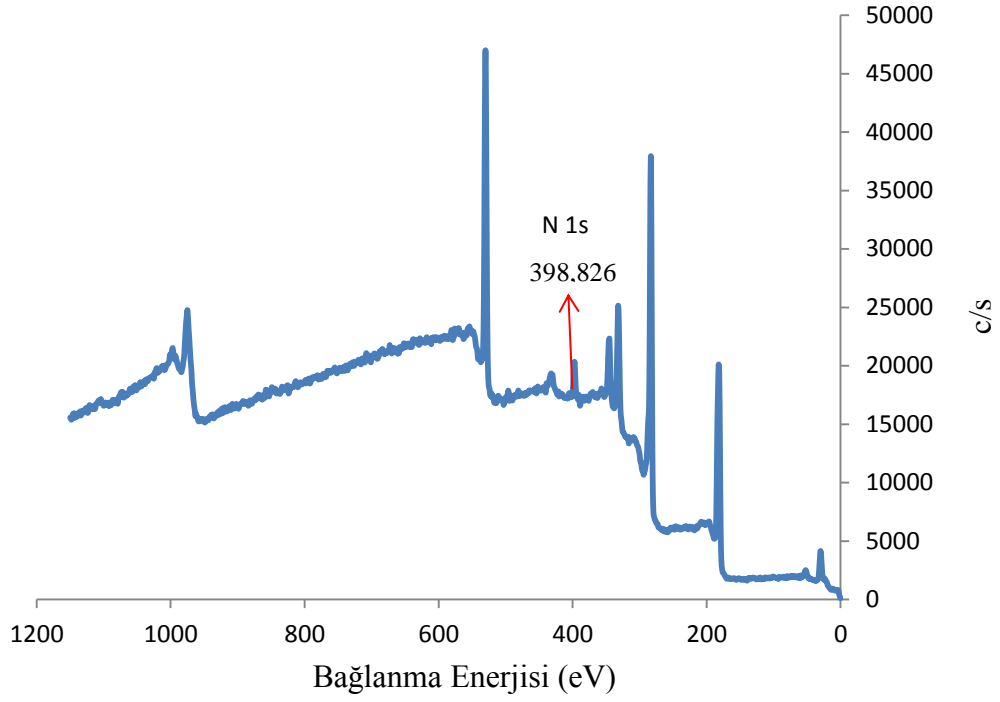
3.12. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların XPS Grafikleri

Zr-MOF-2-aktifte, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapıların XPS grafikleri Şekil 45, Şekil 46 ve Şekil 47' de verilmiştir. Sonuçlar Tablo 3'te özetlenmiştir. Zr-MOF-2 kafes yapının sentez sonrası metallendirme işleminde azotun bağlanma enerjisinde artma gözlenmiştir ve bu durum literatürle uyum içindedir (Wang vd., 2012).

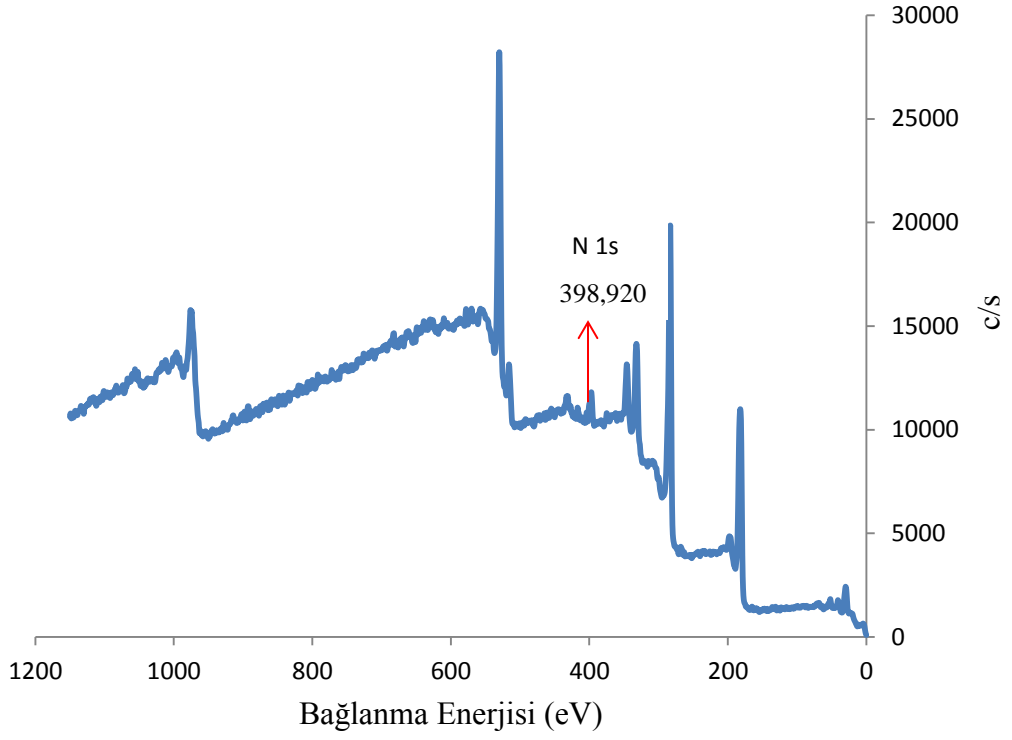
Tablo 3. Zr-MOF-2-aktifte, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının XPS sonuçları

Adı	N-1s (eV)
Zr-MOF-2 aktive	398,826
Zr-MOF-2-VCl ₃	398,920
Zr-MOF-2-VCl ₄	399,909

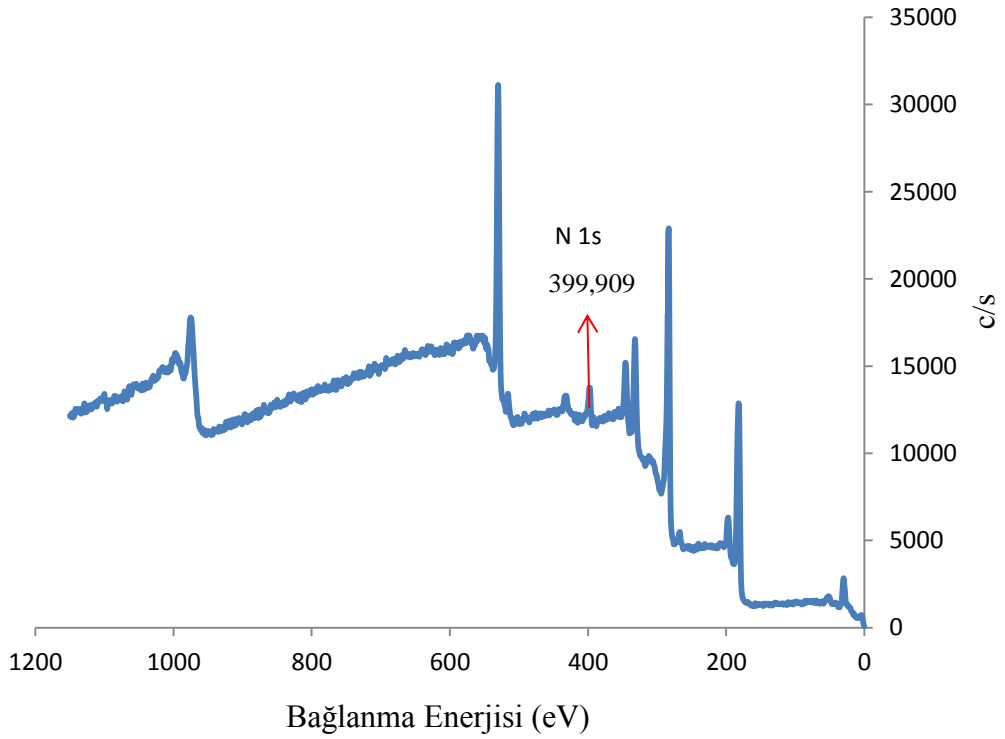
N-1s orbitalinin enerjisi 398,826 eV'dir. Bu orbitalin enerjisi vanadyum ile etkileşim sonrası 398,920 ve 399,909 eV'a çıkmıştır. Bu sonuç vanadyumun serbest piridin azotları üzerinden kafes yapılarına koordine olduğunu göstermektedir ve literatürle uyumludur (Wang vd., 2012).



Şekil 45. Zr-MOF-2-aktive yapısının XPS grafiği



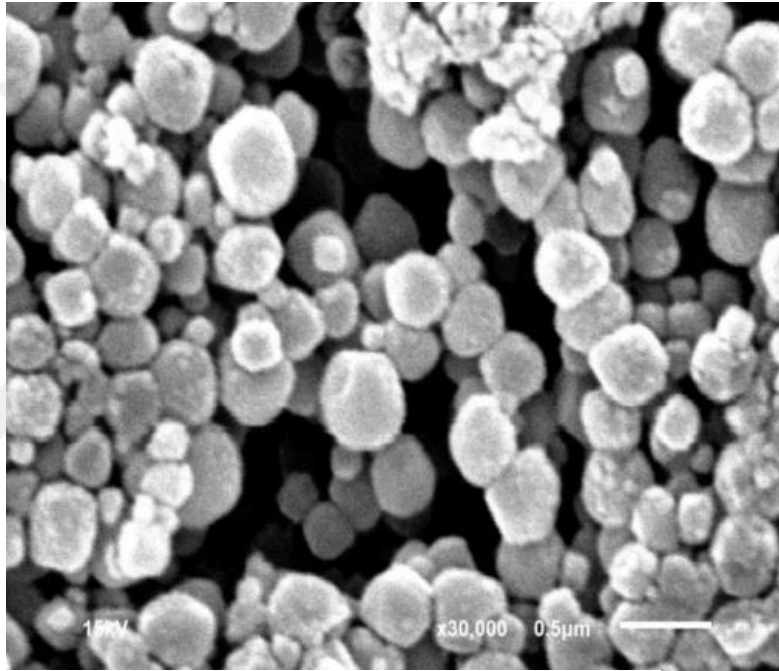
Şekil 46. Zr-MOF-2-VCl₃ yapısının XPS grafiği



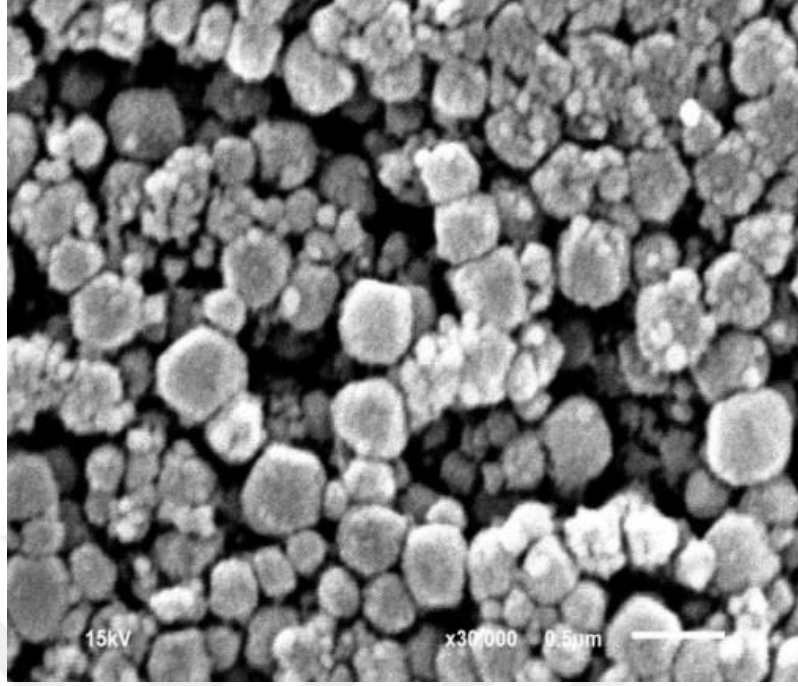
Şekil 47. Zr-MOF-2-VCl₄ yapısının XPS grafiği

3.13. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların SEM Görüntüleri

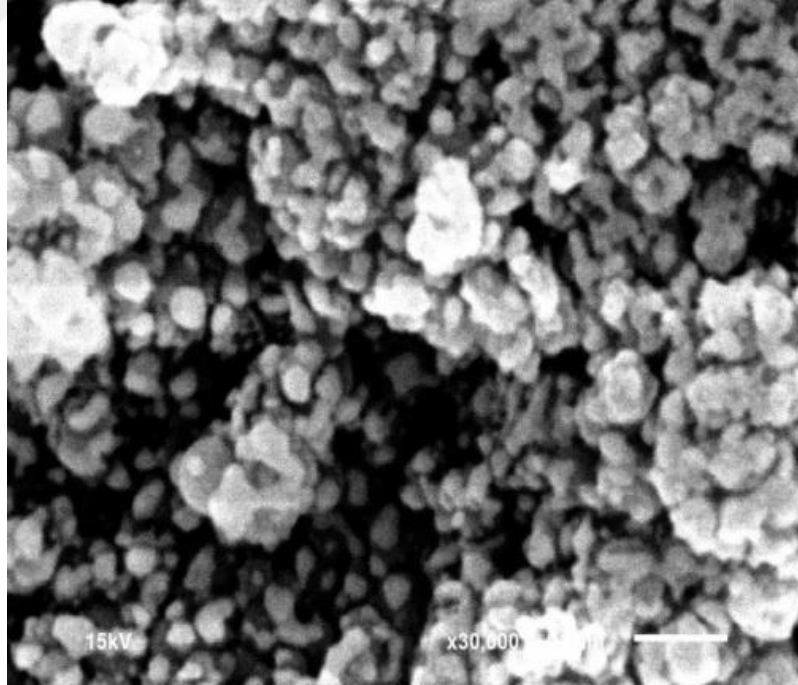
Hazırlanan kafes yapıların yüzey morfolojileri ve saflığı hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının 30000 büyütme oranlarına ait SEM görüntüleri Şekil 48, Şekil 49 ve Şekil 50’ de verilmiştir. SEM görüntüleri, kafes yapıların tek bir faz olarak hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 48. Zr-MOF-2-aktive kafes yapısının SEM görüntüleri



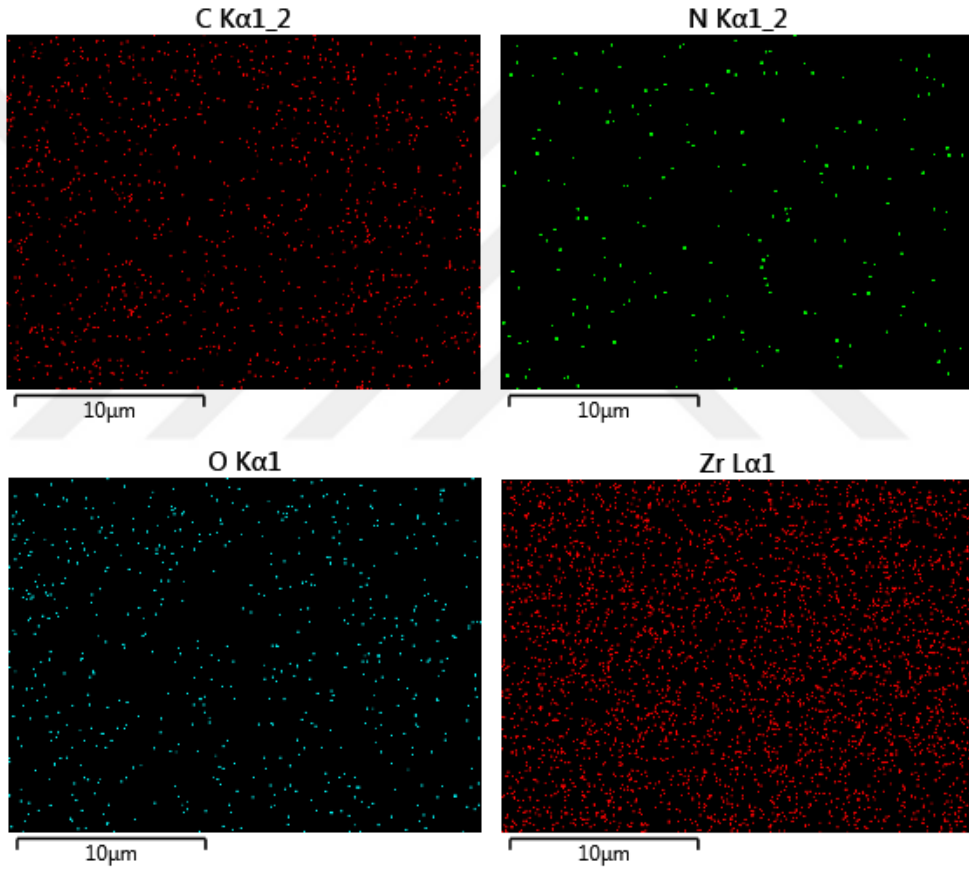
Şekil 49. Zr-MOF-2-VCl₃ kafes yapısının SEM görüntüleri



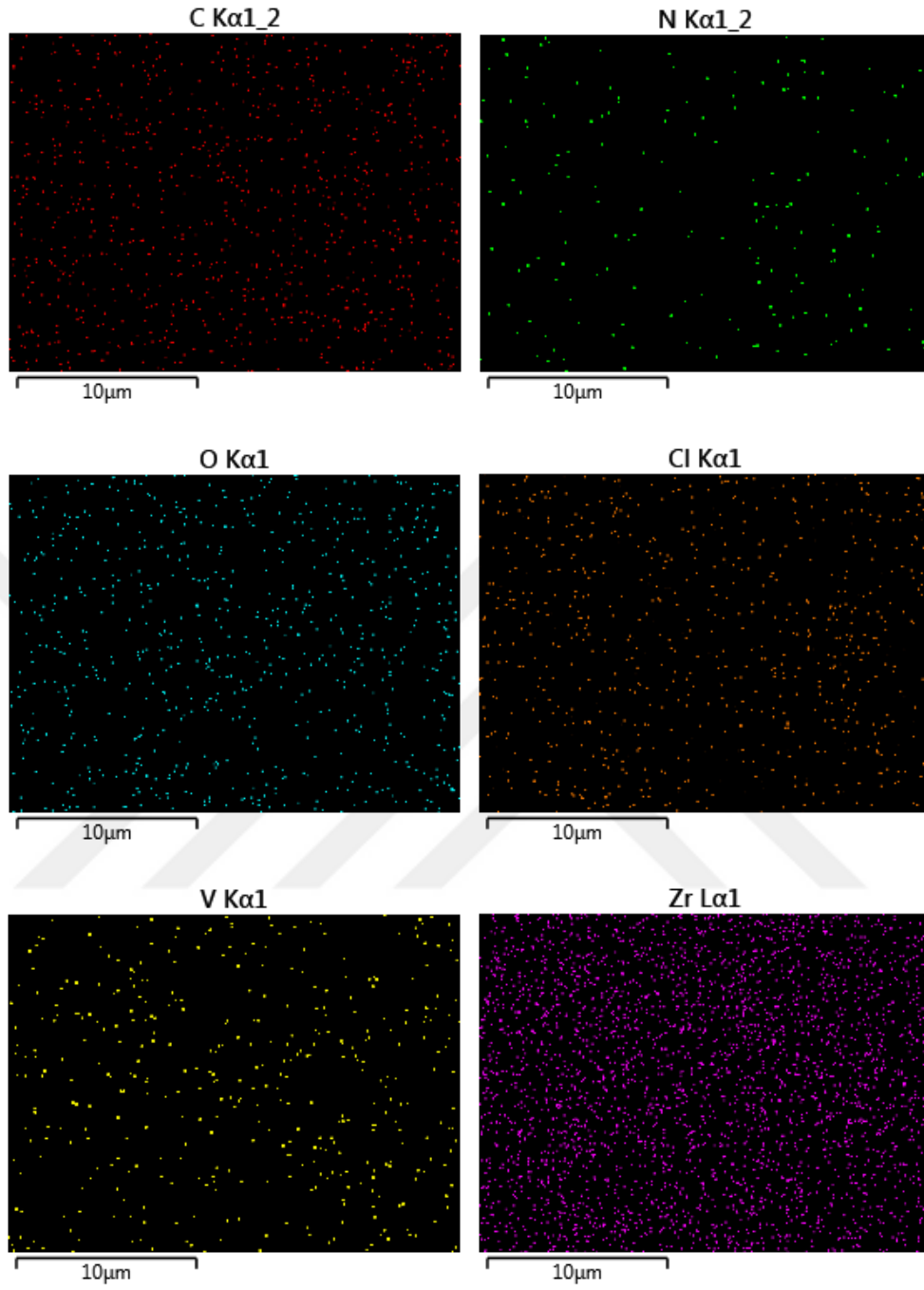
Şekil 50. Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapısının SEM görüntüleri

3.14. Zr-MOF-2 Kafes Yapıların EDS Görüntüleri

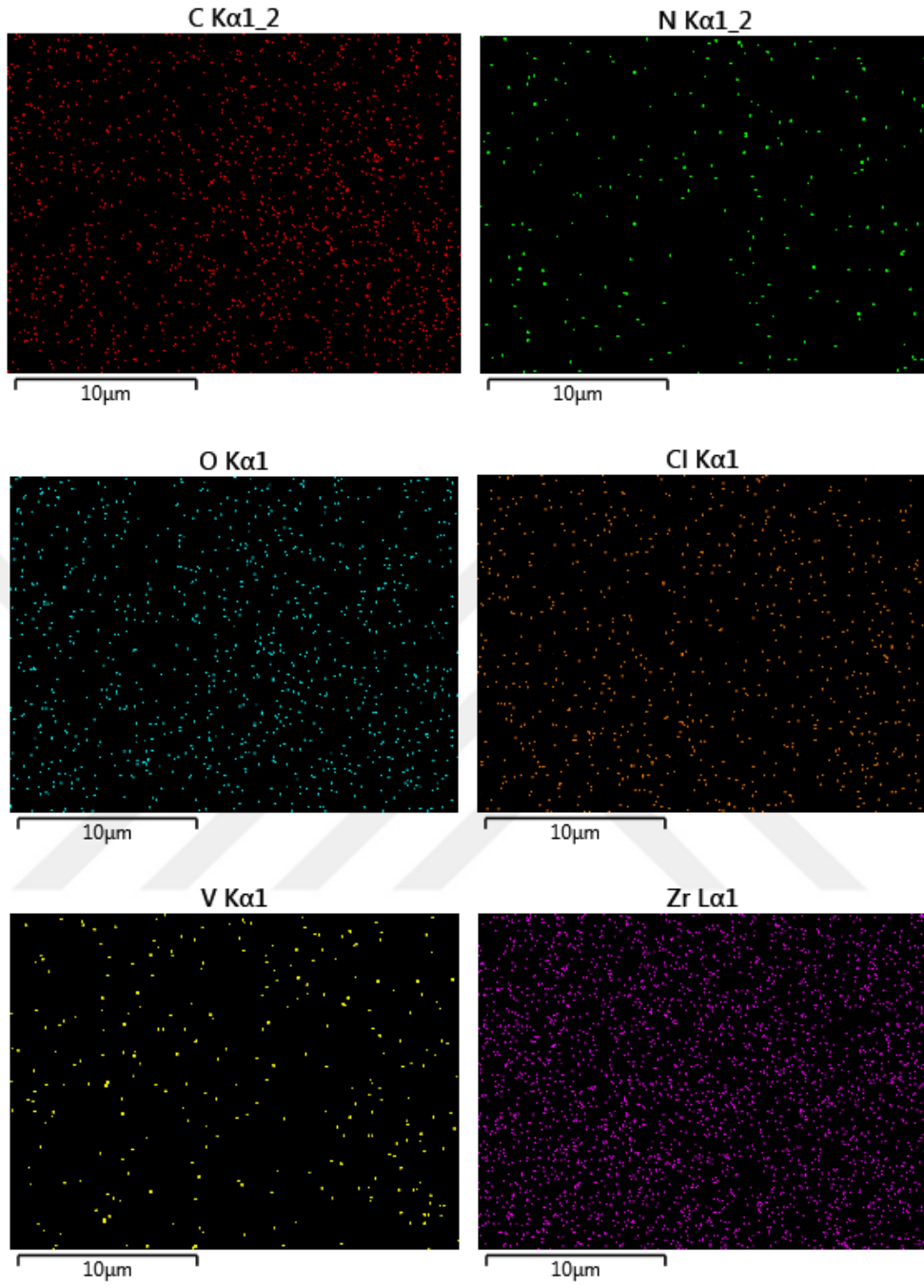
Hazırlanan kafes yapıların bileşimleri ve metallendirme sonrası vanadyum iyonlarının malzemede homojen olarak dağılıp dağılmadığı hakkında bilgi edinmek için EDS görüntüleri alınmıştır. Zr-MOF-2-aktive, Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının EDS haritalama sonuçları Şekil 51, Şekil 52 ve Şekil 53’ te verilmiştir. Haritalama sonuçlarına göre elementler kafes yapılarda homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Herhangi bir fiziksel karışım söz konusu değildir.



Şekil 51. Zr-MOF-2-aktive kafes yapısının EDS görüntüleri



Şekil 52. Zr-MOF-2-VCl₃ kafes yapısının EDS görüntüleri



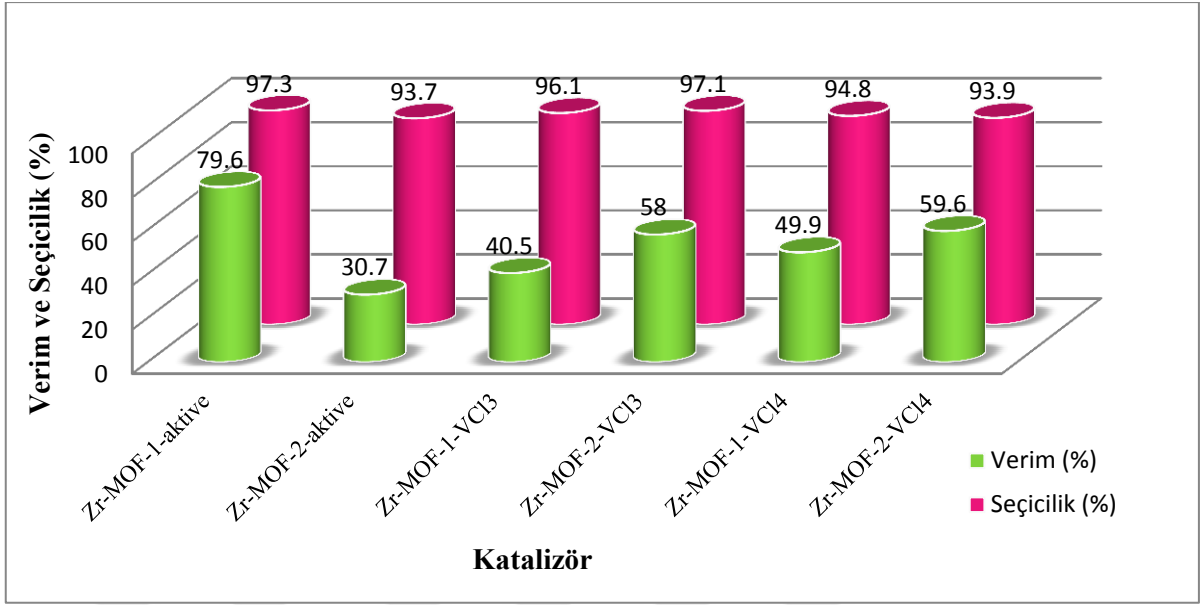
Şekil 53. Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapısının EDS görüntüleri

3.15. Zr-MOF 1 ve Zr-MOF-2 Kafes Yapıların Kataliz Sonuçları

Hazırlanan kafes yapılardan hangisinin epiklorhidrinin karbondioksit ile olan kenetleme reaksiyonunu katalizleme yeteneğinin yüksek olduğunu ve optimizasyon deneylerinde kullanılacağını belirlemek üzere ön denemeler yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4 ve Şekil 54' te gösterilmiştir. Ön deneme sonuçlarına göre Zr-MOF-1 kafes yapısının reaksiyon verimi %79,6 ile en yüksek değerdedir. Zr-MOF-1 kafes yapısı vanadyum tuzları ile metallendirildiğinde reaksiyon verimi Zr-MOF-1-VCl₃ ve Zr-MOF-1-VCl₄ için sırasıyla %40,5 ve %49,9'a düşmektedir. Metalleme ile reaksiyon veriminin düşmesi kafes yapıların BET yüzey alanlarının düşmesine bağlanmıştır. Bunun aksine Zr-MOF-2-VCl₃ ve Zr-MOF-2-VCl₄ kafes yapılarının kataliz verimleri (%58,0 ve %59,6) Zr-MOF-2 kafes yapıdan (%30,7) daha yüksek bulunmuştur. Diğer kafes yapılara göre Zr-MOF-2 kafes yapısının düşük kataliz verimi ligantta bulunan metil gruplarının sterik etkisine bağlanmıştır. Zr-MOF-2 kafes yapılar için metalleme ile birlikte kataliz veriminin artması ise vanadyum metallerinin katalitik etkisine atfedilmiştir.

Tablo 4. Hazırlanan kafes yapıların kataliz sonuçları

Katalizör	T (°C)	t (saat)	P (MPa)	Baz	Verim (%)	Seçicilik (%)
Zr-MOF-1	100	2	1.6	DMAP	79,6	97,3
Zr-MOF-1-VCl ₃	100	2	1.6	DMAP	40,5	96,1
Zr-MOF-1-VCl ₄	100	2	1.6	DMAP	49,9	94,8
Zr-MOF-2	100	2	1.6	DMAP	30,7	93,7
Zr-MOF-2- VCl ₃	100	2	1.6	DMAP	58,0	97,1
Zr-MOF-2-VCl ₄	100	2	1.6	DMAP	59,6	93,9



Şekil 54. Aynı katalitik şartlarda katalizörlerin ECH ve 4-(klorometil)-1,3-dioxolan-2-on (ECHC) dönüşüm reaksiyonundaki seçiciliklerinin karşılaştırılması

Ön deneme sonucu kataliz verimi en yüksek bulunan Zr-MOF-1 kafes yapı için reaktif oranlarının verime etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Reaksiyonlar çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Tablo 5’de verilmiştir. Katalizör:DMAP:ECH oranları 1:2:1000 olmak üzere aynı şartlarda başlangıç maddesi olan $ZrCl_4$ için reaksiyon verimi % 70,1; UiO-67 ve UiO-67(bpy) için % 58,6 ve % 64,3 olarak bulunmuştur (Deneme 10, 11 ve 12). Aynı şartlarda Zr-MOF-1 için verim % 79,6 ile en yüksek değerdedir. Karışık liganlı olarak hazırlanan Zr-MOF-1 yapısının saf analoglarına göre daha yüksek çıkması liganların oluşturduğu sinerjik etkiye verilmiştir. Yardımcı katalizör olarak kullanılan DMAP bazının çalışılan reaksiyona tek başına katkısı bulunmamaktadır. Zr-MOF-1 kafes yapı tek başına katalizör olarak kullanıldığında da reaksiyon % 0,5 gibi çok düşük oranlarda gerçekleşmektedir (Deneme 3). Çözücü olarak su kullanıldığında reaksiyon verimi % 18,9 iken, çözücü kullanılmadığında reaksiyon verimi % 79,6’ya çıkmaktadır. Yardımcı katalizörün miktarı iki katına çıkarıldığında reaksiyon verimi ve seçicilik çok az artmaktadır (Deneme 4 ve 5). Bunun yanında epiklorhidrin miktarı beş katına çıkarıldığında seçicilik hemen hemen aynı kalmakta fakat reaksiyon verimi % 96,4’den %67,8’e düşmektedir (Deneme 4 ve 6). Yardımcı katalizör ve epiklorhidrin miktarları onar kat artırılması reaksiyon verimini olumsuz olarak etkilemekte ve verim %60,7’ye

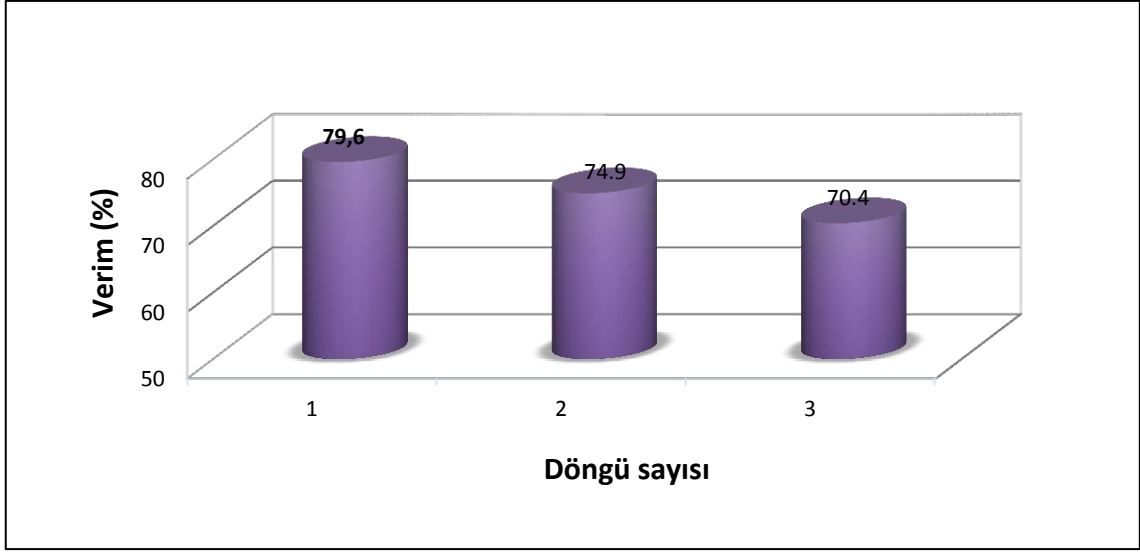
düşmektedir (Deneme 7). Katalizör oranı aynı kalmak şartıyla, DMAP ve ECH oranı 0,4:200 olacak şekilde ayarlandığında reaksiyon verimi %82,6 seçicilik ise %98,3 olarak belirlenmiştir (Deneme 9). En yüksek verim değeri (%97,5) Zr-MOF-1:DMAP:ECH oranları 1:20:1000 olduğu durumda elde edilmiştir. Bu durum için seçicilik %98'dir (Deneme 5).

Tablo 5. Katalizör ve DMAP baz miktarlarının, çözücü ve metal bileşiklerinin ECHC sentezine etkileri

Deneme	Katalizör	Çözücü	Baz	Kat./Baz/EK oranı	Verim (%)	Seçicilik (%)
1	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:2:1000	79,6	97,3
2	Zr-MOF-1 aktive	H ₂ O	DMAP	1:2:1000	18,9	61,8
3	Zr-MOF-1 aktive	-----	-----	1:0:1000	0,5	39,0
4	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:10:1000	96,4	97,4
5	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:20:1000	97,5	98,0
6	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:10:5000	67,8	97,1
7	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:20:10000	60,7	96,5
8	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:200:100000	48,2	96,2
9	Zr-MOF-1 aktive	-----	DMAP	1:0,4:200	82,6	98,3
10	ZrCl ₄	-----	DMAP	1:2:1000	70,1	96,8
11	UiO-67	-----	DMAP	1:2:1000	58,6	97,5
12	UiO-67(bpy)	-----	DMAP	1:2:1000	64,3	96,2

Reaksiyon şartları: 0,0045 mol % katalizör, çözücü (1 mL), 100 °C, 1.6 MPa ve 2 sa.

Gerçekleştirilen kataliz reaksiyonu bir heterojen kataliz olduğundan, katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışmaları da yapılmıştır. Katalizörün kullanıldığı döngü sayısı arttıkça reaksiyon verimi düşmektedir (Şekil 55). Üçüncü döngü sonunda verim % 79,6'dan % 70,4'e inmiştir.



Şekil 55. Zr-MOF-1 katalizörünün tekrar kullanılabilirlik sonuçları. Reaksiyon şartları: Zr-MOF-1-aktive katalizör (0,045 mmol), ECH (45 mmol), DMAP (0,09 mmol), CO₂ (1,6 MPa), 100 °C, 2 sa.

4. ÖNERİLER

Metal-organik kafes yapılar son yılların en çok çalışılan ve en çok atıf alan konularından biridir. Konuyla ilgili ülkemizdeki çalışmalar yeni yeni başlamakta olup geliştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Yaptığımız tez çalışması ülkemizdeki metal-organik kafes yapılarla ilgili ilk tezlerden biri olduğundan Türkçe başvuru kaynağı olarak kullanılabilir. Bu yönüyle karşılaşılan Türkçe kaynak boşluğunu az da olsa doldurabilir.

Bu çalışmada kullanılan ligandlar farklı oranlarda karıştırılarak yeni zirkonyum esaslı metal-organik kafes yapılar hazırlanabilir.

Hazırlanan kafes yapılar sentez sonrası farklı metal iyonlarıyla metallendirilebilir.

Hazırlanan yeni kafes yapıların farklı reaksiyonları katalizleme özellikleri incelenebilir.

Kataliz yanında enerji uygulamaları için farklı gazları tutma ve ilaç etken maddeleri depolama gibi özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akyıldız, H., 2007.** H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 115 s., 23.
- An, J., Shade, C.M., Czegan, D.A., Petoud, S., Rosi, N.L., 2011.** Zinc-adeninate metal–organic framework for aqueous encapsulation and sensitization of near-infrared and visible emitting lanthanide cations. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 1220–1223.
- Ballem, M., Cordoba, J., Oden, M., 2011.** Mesoporous silica templated zirconia nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 2743 – 2748.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005.** Activated Carbon Adsorption. CRC Press Taylor&Francis Group, ISBN: 9780824753443, 520 s.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P. J., 2008.** A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13850. DOI: 10.1021/ja8057953.
- Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D., 1999.** A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂ (H₂O)₃]_n, *Science*, 1148-1150.
- DPT, 2001.** Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1. Ankara, Türkiye, 119 s.
- DPT, 2001.** Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu. Ankara, Türkiye, 75 s.
- Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O.M., 2000.** Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (7), 1391-1397.
- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.O., Hupp, J.T., 2012.** Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 15016-15021.
- Fei, H., Cohen, S.M., 2014.** A robust, catalytic metal–organic framework with open 2,20-bipyridine sites. *Chemical Communications*, 50, 4810. DOI: 10.1039/c4cc01607f.

- Fei, H., Sampson, M.D., Lee, Y., Kubiak, C.P., Cohen, S.M., 2015.** Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn(I) molecular in a robust metal-organic framework. *Inorganic Chemistry*, 54, 6821-6828. DOI: 10.1021/5b00752
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2013.** The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 342, 1230444.
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012.** Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2, 63-68.
- Hirao, T., 1997.** Vanadium in modern organic synthesis. *Chemical Reviews*, 97, 2707-2724.
- Hoang, L.T.M., Ngo, L.H., Nguyen, H.Y., Nguyen, H.T.Y., Nguyen, C.K., Nguyen, B.T., Ton, Q.T., Nguyen, H.K.D., Cordova, K.E., truong, T., 2015.** An azobenzene-containing metal-organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for direct amidation of benzoic acids: synthesis of bioactive compounds. *Chemical Communications*, 51, 17132-17135, DOI: 10.1039/c5cc05985b.
- Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E., Serre, C. 2012.** Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical Reviews*, 112, 1232-1268.
- Huxford, R.C., Rocca, J.D., Lin, W. 2010.** Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Current Opinion in Chemical Biology*, 14, 262-268.
- Kaya, C., 2008.** İnorganik Kimya 1. Palme yayınları, yayın no: 454, 1. Baskı, ISBN: 978-9944-341-60-8, 403s., 314-315.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.C., 2012.** Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042-3066.
- Li, L., Tang, S., Wang, C., Lv, X., Jiang, M., Wu, H., Zhao, X., 2014.** High gas storage capacities and stepwise adsorption in a UIO type metal-organic framework incorporating Lewis basic bipyridyl sites. *Chemical Communications*, 50, 2304-2307 DOI: 10.1039/c3cc48275h.
- Liu, Q., Wu, L., Jackstell, R. & Beller, M., 2015.** Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis, *Nature Communications*, 5933. DOI:10.1038/ncomms6933
- Manna, K., Zhang, T., Lin, W., 2014.** Postsynthetic metalation of bipyridyl-containing metal-organic frameworks for highly efficient catalytic organic transformations. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 6566-6569 DOI: 10.1021/ja5018267.
- Morris, W., Voloskiy, B., Demir, S., Gándara, F., Mcgrier, P., Furukawa, H., Cascio, D., Stoddart, J.F., Yaghi, O.M., 2012.** Synthesis, structure, and

metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks. *Inorganic Chemistry*, 51, 6443-6445.

Mukherjee, S., Joarder, B., Manna, B., Desai, A.V., Chaudhari, A.K., Ghosh, S.K., 2014. Framework-flexibility driven selective sorption of p-xylene over other isomers by a dynamic metal-organic framework. *Scientific Reports* 4, 5761. DOI:10.1038/srep05761.

Nickerl, G., Leistner, M., Helten, S., Bon, V., Senkovskaa, I., Kaskel S., 2014. Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 1, 325. DOI: 10.1039/c3qi00093a.

Orbak, İ., 2002. Tunç Bilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 95 s.

Ranocchiari, M., Bokhoven, J.A., 2011. Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 6388-6396. DOI: 10.1039/c0cp02394a.

Rocca, J.D., Lin, W., 2010. Nanoscale Metal–Organic Frameworks: Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents and Beyond. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 3725-3734. DOI: 10.1002/ejic.201000496.

Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.

Severn, J.R., Duchateau, R., Chadwick, J.C., 2005. Immobilization and activation of vanadium(III) and titanium(III) single-site catalysts for ethylene polymerization using MgCl₂-based supports. *Polymer International*, 54, 837–841, DOI: 10.1002/pi.1779.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure and Applied Chemistry*, 57(4):603–619.

Taylor-Pashow K.M.L., Rocca, D.J., Xie, Z., Tran, S., Lin, W. 2009. “Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal–organic frameworks for imaging and drug delivery”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 14261–14263.

Ulusoy, M., 2009. Conversion of Carbon Dioxide into Organic Products in the Presence of Catalyst. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 1 s.

URL-1, 2016. <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/mfi.jpg> (11 Mayıs 2016)

URL-2, 2016. https://tr.wikipedia.org/wiki/Sera_ etkisi (20 Nisan 2016)

Veziroğlu, T. N., 1974. Hidrojen ekonomisine doğru. İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 11, 283-298.

Veziroğlu, T. N., 2005, Dünya barışı için türkiye, dünya barışı için hidrojen.

Yaghi, O.M., Li, H., 1995. Hydrothermal synthesis of a metal - organic framework containing large rectangular channels. Journal of the American Chemical Society, 117 (41), 10401-10402.

Wang, C., Dekrafft, K.E., Lin, W., 2012. Pt Nanoparticles@photoactive metal-organic frameworks: efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection. Journal of the American Chemical Society, 134, 7211-7214. DOI: 10.1021/ja300539p.

Wang, J.L., Wang, C., Lin, W., 2012. Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. Journal of the American Chemical Society, 2, 2630-2640.

Wang, M., Yuan B., Ma, T., Jiang, H., Li, Y., 2012. Ligand-free coupling of phenols and alcohols with arly halides by a recyclable heterogeneous copper catalyst. RSC Advances, 2, 5528-5530. DOI: 10.1039/c2ra20730c.

Zubair, H., Sung, H.J., 2015. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. Journal of Hazardous Materials, 283, 329-339.

ÖZGEÇMİŞ

Sinem USTA, 31/07/1990 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlköğretimini 2004 yılında İstanbul'da Çekmeköy İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimini 2008 yılında Ümraniye Lisesi'nde (YDA) tamamladı. 05/09/2008 tarihinde başladığı Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 15/06/2012 tarihinde mezun oldu. 2013 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam ettirmektedir. Milli Eğitim Bakanlığı bünyesinde iki yıl vekil öğretmenlik yapmıştır. Orta seviyede İngilizce bilmektedir.

