



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**FLORESANS TEMELLİ METAL ORGANİK
ÇERÇEVELERİN SENTEZİ VE ÇİFTLİK
HAYVANLARINDA TİROİD HORMONLARININ
TAYİNİNDE SENSÖR OLARAK KULLANIMI**

Burcu KABAK

BURDUR, 2022

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**FLORESANS TEMELLİ METAL ORGANİK
ÇERÇEVELERİN SENTEZİ VE ÇİFTLİK
HAYVANLARINDA TİROİD HORMONLARININ
TAYİNİNDE SENSÖR OLARAK KULLANIMI**

Burcu KABAK

Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

BURDUR, 2022

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum **“Floresans Temelli Metal Organik Çerçevelerin Sentezi ve Çiftlik Hayvanlarında Tiroid Hormonlarının Tayininde Sensör Olarak Kullanımı”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

... / ... / 20..

(İmza)

Öğrencinin Adı SOYADI

Burcu KABAK

ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyimleri ile çalışmalarında bana yol gösteren Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY'a ve Prof. Dr. Fethiye GÖDE'ye çok teşekkür ederim.

Deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımın hiçbir yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ'e, Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e, Prof. Dr. Fatma TOMUL'a ve Prof. Dr. Yasin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Yardıma ihtiyacım olduğu zamanlarda bana desteğini sunan laboratuvar çalışmalarında birlikte çalıştığım en büyük destekçim ve kız kardeşim Dr. Diğdem TRAK'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yer alan analizlerde bana yardımcı olan, başta Öğr. Gör. Dr. Ali SOYUÇOK ve Mahmut DOĞANTÜRK olmak üzere tüm Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Süt Teknolojileri Araştırma ve Geliştirme Merkezi Laboratuvarı çalışanları, Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanları ile Tarım Hayvancılık ve Gıda Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

0658-DR-20. No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tanıştığımız günden itibaren bana her konuda destek olan, doktora çalışmalarım boyunca geçen zorlu süreçte benimle birlikte yorulan sevgili eşim Tarık KABAK'a ve varlığı ile hayatımı anlamlı hale getiren biricik oğlum Doruk KABAK'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ay, Yıl
Temmuz, 2022

Öğrencinin Adı Soyadı
Burcu KABAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	11
2. GENEL BİLGİLER	13
2.1. Metal Organik Çerçeve	13
2.2. Metal Organik Çerçevelerin Sentez Yöntemleri	15
2.2.1. Sono-Kimyasal Yöntem	17
2.2.2. Konvansiyonel Çözelti Yöntemi	17
2.2.3. Difüzyon Yöntemi	18
2.2.4. İyono-Termal Yöntem	18
2.2.5. Mikrodalga Yöntemi	19
2.2.6. Elektrokimyasal Yöntem	19
2.2.7. Hidro/Solvotermal Yöntem	19
2.3. Fonksiyonel Metal Organik Çerçeveler	20
2.4. Metal Organik Çerçevelerin Uygulama Alanları	22
2.4.1. Metal Organik Çerçevelerin Sensör Uygulamaları	23
2.4.2. Metal Organik Çerçevelerin Adsorpsiyon Uygulamaları.....	27
2.5. Metal Organik Çerçevelerde Lüminesans Kavramı	30
2.6. Adsorpsiyon.....	34
2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon	34
2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon	35
2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	36
2.6.3.1. Langmuir İzoterm Modeli	37
2.6.3.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	37
2.6.3.3. Redlich-Peterson İzoterm Modeli.....	38
2.6.3.4. Temkin İzoterm Modeli.....	38
2.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	39
2.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler	41
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	41
3.3. Metal Organik Çerçevelerin Sentezi	42
3.3.1. Cd-Phen-TMA (Cd-MOÇ) Sentezi	42
3.3.2. Eu-Phen-TFA (Eu-MOÇ) Sentezi	42
3.4. Metal Organik Çerçevelerin Karakterizasyonu	43
3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	43
3.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Tek Kristal Kırınımı (PXR).....	44
3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	45
3.4.4. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	46

3.4.5. Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF MS)	47
3.4.6. UV- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre.....	48
3.4.7. Floresans Spektrofotometre	49
3.5. Floresans Sensör Uygulamaları.....	50
3.6. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	52
3.6.1. Adsorban Miktarının Diklofenak Giderimi Üzerine Etkisi	53
3.6.2. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları	53
3.6.3. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları	53
3.6.4. Cd-MOÇ'un Sıfır Yük Noktasının (pH _{PZC}) Belirlenmesi	53
3.6.5. Termodinamik Çalışması.....	54
3.6.6. Desorpsiyon Çalışması	54
3.7. Kataliz Uygulaması	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	57
4.1. Cd-MOÇ Karakterizasyon Çalışmaları	57
4.1.1. SEM Görüntülemesi ve EDX Analizi	57
4.1.2. XRD Analizi	59
4.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	59
4.1.4. FT-IR Analizi	60
4.1.5. MALDI-TOF MS Analizi	62
4.2. Eu-MOÇ Karakterizasyon Çalışmaları	63
4.2.1. SEM Görüntülemesi ve EDX Analizi	63
4.2.2. PXRD Analizi.....	65
4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	71
4.2.4. FT-IR Analizi	72
4.3. Eu-MOÇ ve Cd-MOÇ malzemelerinin Lüminesans Özellikleri.....	73
4.4. Floresans Sensör Deneyleri	75
4.4.1. Eu-MOÇ Floresans Sensör Deneyleri	75
4.4.2. Cd-MOÇ Floresans Sensör Deneyleri	91
4.5. Cd-MOÇ Adsorpsiyon Deneyleri.....	99
4.5.1. Adsorban Miktarının Etkisi	99
4.5.2. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları	100
4.5.3. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	103
4.5.4. Cd-MOÇ'un Sıfır Yük Noktasının (pH _{PZC}) Belirlenmesi	105
4.5.5. Termodinamik Çalışması.....	107
4.5.6. Desorpsiyon ve Gerçek Örnek Çalışması.....	108
4.6. Kataliz Çalışmaları	109
SONUÇ	113
KAYNAKÇA	116

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. MOÇ'un yapısı	13
Şekil 2.2. Farklı MOÇ yapılarının şematik diyagramı	15
Şekil 2.3. MOÇ sentezinin farklı yöntemleri	16
Şekil 2.4. MOÇ-5'in (a) 1D, (b) 2D ve (c) 3D yapıları	20
Şekil 2.5. MOÇ'ların işlevselleştirilebilir parçaları	21
Şekil 2.6. a) Ön-fonksiyonelleştirme yaklaşımı ile MOÇ eldesi, b) post-sentetik modifikasyon ile MOÇ eldesi	22
Şekil 2.7. MOÇ uygulama alanları	23
Şekil 2.8. Jablonski diyagramı	31
Şekil 2.9. MOÇ emisyonuna katkıda bulunan çeşitli olasılıkların şematik gösterimi	32
Şekil 2.10. Adsorpsiyon prosesi	34
Şekil 2.11. Fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi	35
Şekil 2.12. Kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi	36
Şekil 3.1. MOÇ'ların sentezinde kullanılan reaktör	43
Şekil 3.2. SEM-EDX Cihazı	44
Şekil 3.3. XRD Cihazı (sol), PXRD Cihazı (sağ)	45
Şekil 3.4. TGA Cihazı	46
Şekil 3.5. FTIR Cihazı	47
Şekil 3.6. MALDI-TOF Cihazı	48
Şekil 3.7. UV-vis Cihazı	49
Şekil 3.8. Floresans Spektrometre Cihazı	50
Şekil 3.9. Floresans mikropilaka okuyucu	51
Şekil 4.1. Cd-MOÇ'un farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	57
Şekil 4.2. Cd-MOÇ'un EDX spektrumu	58
Şekil 4.3. Cd-MOÇ'un elementel haritalaması	58
Şekil 4.4. Cd-MOÇ XRD Spektrumu	59
Şekil 4.5. Cd-MOÇ TGA eğrisi	60
Şekil 4.6. (a) Trimesik asit, (b) 1,10 fenantrolin, (c) Cd-MOÇ FTIR spektrumları	62
Şekil 4.7. MALDI-TOF tekniği ile kaydedilen Cd-MOÇ'un kütle spektrumu	63
Şekil 4.8. Eu-MOÇ'un farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	64
Şekil 4.9. Eu-MOÇ EDX Spektrumu	65
Şekil 4.10. Eu-MOÇ'un elementel haritalaması	65
Şekil 4.11. Eu-MOÇ kristalinin ORTEP görünümü	66
Şekil 4.12. Eu-MOÇ kristalinin (a) plato çizimi (b) 2D ve (c) 3D çerçeve yapısı	67
Şekil 4.13. Eu-MOÇ TGA eğrisi	72
Şekil 4.14. Eu-MOÇ FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.15. Eu-MOÇ kompleksinin katı hal lüminesans spektrumu	74
Şekil 4.16. Cd-MOÇ ve serbest ligandların katı hal emisyon	75
Şekil 4.17. Farklı katyonların ve moleküler türlerin Eu-MOÇ'un floresans şiddeti üzerine etkisi	76
Şekil 4.18. Farklı katyonların ve moleküler türlerin 615 nm'deki floresans yoğunlukları ..	77
Şekil 4.19. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T3 hormon derişiminin etkisi	78
Şekil 4.20. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T3 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri	79

Şekil 4.21. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T4 hormon derişiminin etkisi.....	80
Şekil 4.22. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T4 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	80
Şekil.4.23. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T3+T4 hormon derişiminin etkisi	81
Şekil 4.24. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T3+T4 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	82
Şekil 4.25. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna Cu ²⁺ derişiminin etkisi	86
Şekil 4.26. Eu-MOÇ emisyon şiddetine Cu ²⁺ derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	86
Şekil 4.27. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna Ni ²⁺ derişiminin etkisi.....	87
Şekil 4.28. Eu-MOÇ emisyon şiddetine Ni ²⁺ derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	88
Şekil 4.29. Eu-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Cu ²⁺ ile birlikte etkisi	89
Şekil 4.30. Eu-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Ni ²⁺ ile birlikte etkisi	90
Şekil 4.31. Farklı katyonların ve moleküler türlerin Cd-MOÇ'un floresans şiddeti üzerine etkisi.....	92
Şekil 4.32. Farklı katyonların ve moleküler türlerin 426 nm'deki floresans şiddetleri	93
Şekil 4.33. Cd-MOÇ emisyon spektrumuna Cu ²⁺ derişiminin (0-100 µM) etkisi	94
Şekil 4.34. Cd-MOÇ emisyon şiddetine Cu ²⁺ derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	94
Şekil 4.35. Cd-MOÇ emisyon spektrumuna Ni ²⁺ derişiminin (0-100 µM) etkisi.....	95
Şekil 4.36. Cd-MOÇ emisyon şiddetine Ni ²⁺ derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	96
Şekil 4.37. Cd-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Cu ²⁺ ile birlikte etkisi	97
Şekil 4.38. Cd-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Ni ²⁺ ile birlikte etkisi	98
Şekil 4.39. Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyonu için adsorban miktarının (a) giderim verimine (b) adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	100
Şekil 4.40. DCF'nin farklı başlangıç derişimlerinde, temas süresinin DCF'in adsorpsiyon miktarına etkisi	102
Şekil 4.41. DCF'nin farklı başlangıç derişimlerinde ve farklı çözelti sıcaklıklarında Cd-MOÇ adsorbanı üzerine adsorpsiyon izoterm modellemesi.....	104
Şekil 4.42. Cd-MOÇ'ların pH _{PZC} grafiği	106
Şekil 4.43. NaBH ₄ ortamında MM boyasının renk gideriminin zamana bağlı spekturumundaki değişimi.....	110
Şekil 4.44. MM boyası ve bozunma ürünü	111
Şekil 4.45. NaBH ₄ + Eu-MOÇ ortamında MM boyasının renk gideriminin zamana bağlı spekturumundaki değişimi.....	111
Şekil 4.46. NaBH ₄ + Eu-MOÇ ortamında (a) Metilen Mavisinin zamana bağlı bozunum yüzdesi (b) ln(A ₀ /A _t) karşı zaman grafiği.....	112

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. MOÇ'ların karakterizasyon çalışmalarında yaygın kullanılan teknikler ve yapıda belirlenen özellikler	17
Tablo 3.1. Metal Organik Çerçevelerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	42
Tablo 4.1. Eu-MOÇ kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	68
Tablo 4.2. Eu-MOÇ için seçilen bağ açıları (°).....	69
Tablo 4.3. Eu-Phen-TFA için seçilen bağ uzunlukları (Å).....	70
Tablo 4.4. Eu-MOÇ için Hidrojen Atom Koordinatları (Å×104) ve İzotropik Yer Değiştirme Parametreleri (Å ² ×103)	71
Tablo 4.5. Model çözeltilerde T3, T4 ve toplam T3 + T4 tayini	83
Tablo 4.6. Serum örneklerinde Eu-MOÇ ile toplam T3+T4'ün belirlenmesi	84
Tablo 4.7. Troid hormon tespiti için farklı sensör çalışmalarında verilen LOD değerleri .	85
Tablo 4.8. Su numunelerinde Eu-MOÇ ile Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ tayini.....	91
Tablo 4.9. Su numunelerinde Cd-MOÇ ile Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ tayini.....	99
Tablo 4.10. Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ katyonlarının tespiti için farklı floresans sensör çalışmalarında elde edilen LOD değerlerinin Cd-MOÇ ve Eu-MOÇ sensörleri ile karşılaştırması	99
Tablo 4.11. Kinetik modellerin karşılık gelen parametreleri ile Cd-MOÇ adsorbanı üzerine DCF adsorpsiyonunun deneysel verilerinin modellenmesi.	103
Tablo 4.12. İzoterm modellerinin karşılık gelen parametreleri ile Cd-MOÇ adsorbanı üzerine DCF adsorpsiyonunun deneysel verilerinin modellenmesi.	104
Tablo 4.13. Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	107
Tablo 4.14. DCF'nin Cd-MOÇ'lar üzerinden desorpsiyon verimi (%)	108
Tablo 4.15. DCF'nin farklı su numunelerinde Cd-MOÇ adsorbanı üzerine adsorpsiyon kapasitesi	109
Tablo 4.16. Farklı adsorbanlarla Cd-MOÇ'nin diklofenak adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.....	109
Tablo 4.17. Literatürde MM'nin bozunmasında kullanılan bazı katalizörler ile Eu-MOÇ katalizörünün karşılaştırması	112

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
°C	: Derece santigrat
A	: Absorbans
arp	: Redlich–Peterson izoterm sabiti
B	: Temkin izoterm sabiti
Cd	: Kadmiyum
Cd-MOÇ	: Cd-Phen-TMA
C_e	: Dengedeki çözelti derişimi
C_o	: Başlangıçtaki çözelti derişimi
DCF	: Diklofenak
DMF	: N-dimetilformamid
EDX	: Elektron Dağılımlı X Işını Spektroskopisi
Eu	: Evropiyum
Eu-MOÇ	: Eu-Phen-TFA
FL	: Floresans
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
K	: Kelvin
k₁	: Birinci dereceden hız sabiti
k₂	: İkinci dereceden hız sabiti
K_F	: Freundlich sabiti
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
K_{RP}	: Redlich–Peterson izoterm sabiti
K_{SV}	: Stern-Volmer söndürme sabiti
L	: Litre
LOD	: Dedeksiyon limiti
M	: Molar
mg	: Miligram
min	: Dakika
mL	: Mililitre

MM	: Metilen mavisi
mM	: Milimolar
MOÇ	: Metal Organik Çerçeve
NaCl	: Sodyum Klorür
nm	: Nanometre
nM	: Nanomolar
Phen	: 1,10- Fenantrolin
PXRD	: Tek Kristal X-Işını Difraksiyonu
q_e	: Denge anında adsorbe edilen bileşenlerin miktarı
Q_{Maks}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
R²	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T3	: Triiyodotironin
T4	: Troksin
TFA	: Tereftalik Asit
TGA	: Termo-gravimetrik analiz
TMA	: Trimesik Asit
TSH	: Tiroit Stimulan Hormon
UV-vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometresi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
β	: Elovich izoterm sabitidir
ΔG°	: Aktivasyon serbest enerjisi
ΔH°	: Aktivasyon entalpisi
ΔS°	: Aktivasyon entropisi
μM	: Mikromolar

ÖZET

Doktora Tezi

Floresans Temelli Metal Organik Çerçevelerin Sentezi ve Çiftlik Hayvanlarında Tiroid Hormonlarının Tayininde Sensör Olarak Kullanımı

Burcu KABAK

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Temmuz, 2022

Bu tez kapsamında, iki adet yeni metal organik çerçeveler (MOÇ) içeren koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen MOÇ'lar 1,10-fenantrolin ligandı içeren, kadmiyum (Cd) ve evropiyum (Eu) metallерinin trimesik (TMA) ve teraftalik (TFA) asitlerle farklı kompleksleridir ve solvotermal koşullar altında sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal analizi, Floresans spektrometre, UV-Vis Spektrometre, Maldi-TOF kütle spektrometre, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalaması, Termo-gravimetrik analiz (TGA), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Tek Kristal X-ışını Difraksiyonu (PXR) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Eu-Phen-TFA ve Cd-Phen-TMA malzemelerinin floresans özellikleri kullanılarak hormonlar (T3, T4), metal iyonları (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) ve moleküler türler (askorbik asit, glikoz) gibi farklı analitlerin tayininde floresans sensör olarak kullanımları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Eu-Phen-TFA malzemesinin T3 ve T4 hormonlarının yanı sıra Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarına karşı da duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Cd-Phen-TMA malzemesinin ise Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarına karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar neticesinde sentezlenen her iki MOÇ'un de floresans sensör uygulama alanı için uygun olduğu gösterilmiştir. Cd-Phen-TMA malzemesi ilaç etken maddesi olan ve organik mikro kirletici sınıfına giren diklofenak gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Eu-Phen-TFA malzemesi metilen mavisi (MM) renk giderim çalışmalarında kullanılarak Eu-Phen-TFA'nın katalitik etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlar 24 dakika gibi kısa bir sürede Metilen mavisi boyar maddesinin %92 oranında bozunuma uğradığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal organik çerçeve, floresans sensör, adsorpsiyon, Metilen mavisi

Hazırlanan bu Doktora tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 0658-DR-20 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

Synthesis of Fluorescence-Based Metal Organic Frameworks and Their Use as Sensors for the Determination of Thyroid Hormones in Farm Animals

Burcu KABAK

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

July, 2022

In this thesis, coordination polymers containing two new Metal Organic Frameworks (MOF) were synthesized. In the first stage of the study to develop metal-organic material; Different complexes of cadmium (Cd) and europium (Eu) metals with trimesic (TMA) and terephthalic (TFA) acids, containing 1,10 Phenanthroline ligand with new metal organic structure, were synthesized under solvothermal conditions. Fluorescence spectrometer, UV-Vis Spectrometer, Maldi-TOF mass spectrometer, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDX) mapping, Thermo-gravimetric analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD) and Single Crystalline X-Ray Diffraction (PXRD) were used for the characterization of synthesized Eu-Phen-TFA and Cd-Phen-TMA. Using the fluorescence properties of synthesized Eu-Phen-TFA and Cd-Phen-TMA materials, their use as fluorescence sensors in the determination of different analytes such as hormones (T3,T4), metal ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) and molecular species (ascorbic acid, glucose) was investigated. It can be observed that when the results were evaluated, Eu-Phen-TFA material was sensitive to T3 and T4 hormones as well as Cu^{2+} and Ni^{2+} cations. Cd-Phen-TMA material was found to be sensitive Cu^{2+} and Ni^{2+} cations. The obtained results showed that two synthesized MOF structures have suitable application area as fluorescence sensors. In addition, Cd-Phen-TMA material was used as an adsorbent in the removal of diclofenac, which is a drug active ingredient and is classified as organic micropollutants. In addition to these studies, the catalytic effect of Eu-Phen-TFA was also investigated by using the synthesized Eu-Phen-TFA material in methylene blue (MM) color removal studies. The results showed that the methylene blue dyestuff was degraded by 92% for a short period of time 24 minutes.

Keywords: Metal organic framework, fluorescence sensor, adsorption, methylene blue

The present Ph. D. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinator Under the Project number of 0658-DR-20

1. GİRİŞ

Tiroid hormonları, hayvansal organizmada üreme, büyüme, gelişme, süt verimi ve enerji metabolizmasında önemli görevlerde yer alırlar. Özellikle tiroid hormonlarının yetersizliği durumunda üreme hormonlarının seviyelerinde azalmalar gözlenmektedir. Buna ek olarak tiroid hormonlarının küçükbaş hayvanların mevsimsel üreme döngülerinin düzenlenmesinde de önemli bir role sahip oldukları bilinmektedir. Tiroid bezinden triiyodotironin (T3), tiroksin (T4), ters triiyodotironin (reverse triiyodotironin, rT3) ve kalsitonin olmak üzere dört hormon salgılanmaktadır. Bunlardan T3, T4 ve kalsitonin biyolojik olarak etkin, rT3 ise etkin değildir. Tiroid bezinin esas salgı ürünü T4 hormonudur. T4 ve T3 hormonlarının hayvansal organizmanın birçok fonksiyonunda görev alan esas etkili hormonlar oldukları bilinmektedir. Bu hormonlar vücudun metabolik aktivitesini kontrol ederler, oksidatif hücre oluşumunu düzenlerler, mRNA ve stoplazmik protein sentezlenmesinde görev alırlar (Pehlivan 2015). Tiroit stimulan hormon (TSH) tayini için, enzim immünolojik analiz (EIA), radyoimmunolojik analiz ve kolorimetrik yöntem gibi çeşitli analitik metotlar kullanılmaktadır. Son yıllarda hormonların taranması ve incelenmesi için yeni yöntemler ve teknikler geliştirmek dünya çapında dikkat çeken bir konu haline gelmiştir. Bu amaç doğrultusunda, lüminesans özelliklere sahip metal organik çerçeveler'e (MOÇ) dayanan sensörler ve biyosensörler, aktif bir araştırma alanıdır (Sheta vd., 2019).

Metal organik çerçeveler, koordinasyon bağları yoluyla metal kümeleri ve organik ligandların kombinasyonuna dayanan kristal koordinasyon polimerleri (CPs) olarak tanımlanır. Organik ligandları ve inorganik düğümleri içeren metal-organik çerçeveler, ayarlanabilir işlevselliğe ve gözenek boyutuna, tasarlanabilir çerçeve topolojisine ve yüksek yüzey alanlarına sahip gözenekli kristal malzemelerdir. Metal kümelerin ve organik bağlayıcıların çeşitliliği, uygun kimyasal yapı taşlarını seçerek farklı uygulamalar için yüksek derecede çeşitlilik ve ayarlanabilirlik sağlar (Dhaka vd., 2019; Li vd., 2020; Zhang vd., 2021). MOÇ'lar bu mükemmel özellikleri nedeniyle adsorpsiyon (Shah vd., 2022), algılama (Reddy vd., 2022), lüminesans (Liu vd., 2021), ilaç salınımı (Jiang vd., 2022), enerji depolama (Zheng vd., 2022), ayırma (Abolghasemi ve Piryaei, 2021) ve kataliz (Li vd., 2022) gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

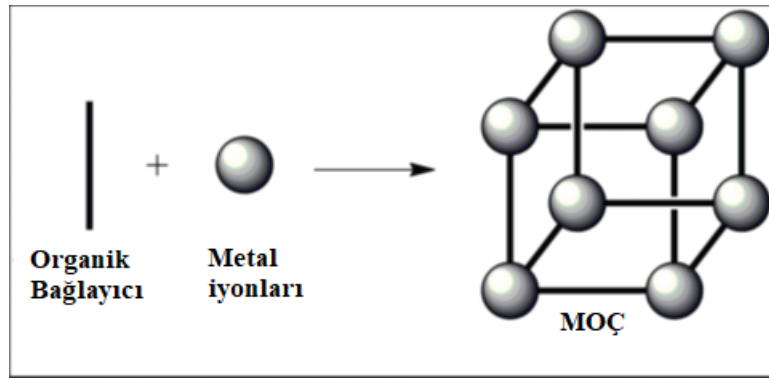
Bu tez kapsamında ilk olarak, nötr bir ligand olan 1,10-fenantrolin (Phen) içeren, kadmiyum (Cd) ve evropiyum (Eu) metallerin trimesik (TMA) ve teraftalik (TFA) asit kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezler, asidik ortamda solvotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen metal organik çerçevelerin yapısal analizleri, X-ışını difraksiyonu (XRD), tek kristal X-ışını difraksiyonu (PXRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalaması, MALDI-TOF kütle spektrometrisi, termogravimetrik analiz (TGA), fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin floresans özelliklerinden yararlanılarak hormon (T3+T4) ve metal sensörü (Cu^{2+} ve Ni^{2+}) çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca Cd-Phen-TMA (Cd-MOÇ) ve Eu-Phen-TFA (Eu-MOÇ) malzemeleri kullanılarak adsorpsiyon (diklofenak) ve kataliz (metilen mavisi) çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Metal Organik Çerçeve

1995 yılından bu yana, Yaghi'nin öncü çalışmasıyla (Yaghi ve Li, 1995), metal-organik çerçeveler (MOÇ) olarak adlandırılan üç boyutlu gözenekli koordinasyon polimerleri, özellikle kimya ve malzeme bilimi alanlarında bilim insanlarından büyük ilgi görmektedir (Razavi ve Morsali, 2019). "Koordinasyon polimeri" veya "metal-organik koordinasyon ağı" gibi alternatif terimler de metal organik çerçeveler ile eşanlamlı olarak kullanılmasına rağmen temelde bunlar farklı tanımlardır. IUPAC'ın tavsiyelerine (Batten vd., 2013) göre, koordinasyon polimerleri, tekrar eden bir birime dayalı olarak, kristal veya gözenekli olması gerekmeyen herhangi bir genişletilmiş koordinasyon bileşiği dahil olmak üzere daha genel bir gruptur. Metal organik çerçeveler ise, yukarıdaki açıklamadan da görüldüğü gibi, koordinasyon polimerlerinin özel bir durumudur (Dybtsev ve Bryliakov, 2021).

MOÇ'lar, bir veya daha fazla organik köprü ligandları ile inorganik ikincil yapı birimlerinin (metal iyonları şeklinde) bağlantısından oluşan (Şekil 2.1) bir kristal malzeme sınıfıdır (Sharmin ve Zafar, 2016). Bağlayıcıların türünde, boyutlarında ve geometrisindeki doğru seçim ve varyasyonlar yoluyla elde edilen yapısal ayarlanabilirliğin ve diğer kimyasal/fiziksel özelliklerinin üstünlüğü sebebiyle, çeşitli alanlarda ve uygulamalarda MOÇ'lar sıklıkla tercih edilmektedir. MOÇ'ların bazı önemli özellikleri arasında geniş yüzey alanı (8000 m²/g'ye kadar), ayarlanabilir gözenek boyutları (14-98 Å) ve geometrileri, düşük yoğunlukları (örn., 0,124 g/cm³), yüksek lüminesans ve konukçu-konuk etkileşimleri yer alır (Ben vd., 2009; Deng vd., 2012; Li vd., 2017; Kaur vd. 2019) .

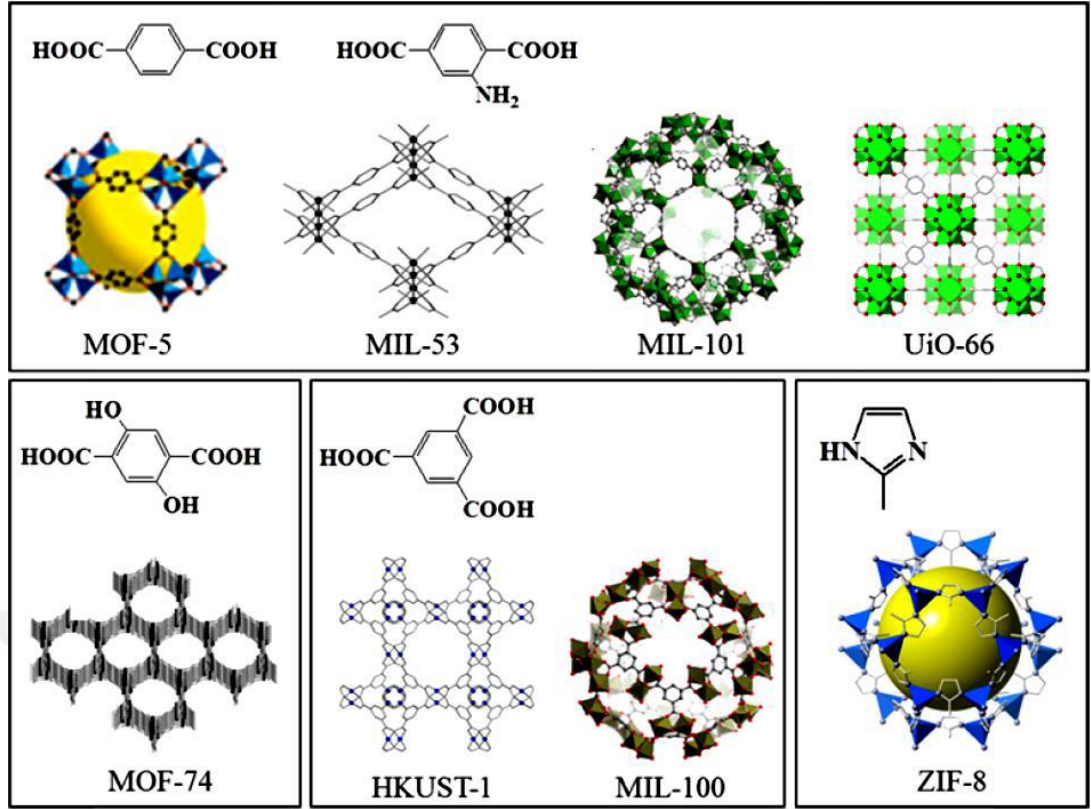


Şekil 2.1. MOÇ'un yapısı (Sharmin ve Zafar, 2016)

Genel olarak MOÇ'ların sentezleri, klasik koordinasyon kimyası yöntemleri (<100 °C), difüzyon yöntemi, hidro/solvotermal yöntem (>100 °C), elektrokimyasal yöntem, mikrodalga destekli sentez, sonokimyasal sentez veya mekanokimyasal sentez gibi yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir (Ferey vd., 2008; Corma vd., 2010; Rodenas vd., 2015; Nguyen vd., 2021; Joaristi vd., 2012; Liu vd., 2021; Abdollahi vd., 2018; Zhang vd., 2022). MOÇ sentezi her zaman etkileşim halindeki iki ana bileşenin (birincil yapı birimleri, PBU'lar) seçimiyle başlar. Bunlar metalik merkezler ve köprü oluşturan organik ligandlardır. Ağırlıklı olarak MOÇ'ların sentezinde sağlam ve/veya gözenekli yapıların oluşumuna yardımcı olan rijit organik ligandlar (esnek yerine) tercih edilir. Yaygın olarak kullanılan organik ligandlar;

- (i) karboksilik asit,
- (ii) nitro grubu (piridil, piril, imidazolil vb.),
- (iii) siyano grubu,
- (iv) fosforil grubu,
- (v) karışık fonksiyonel gruplar,
- (vi) sülfonil grubu,
- (vii) ve metal içeren ligandlar olarak gruplandırılabilirler (Anderson ve Stylianou, 2017).

Organik ligandlar arasında, karboksilat ligandları, metal iyonlarına bol koordinasyon noktaları içermeleri, çeşitli yapısal topolojilere izin vermeleri ve supramoleküler yapıları bir araya getirmek için H-bağ alıcıları ve donörleri olarak hareket etme yetenekleri nedeniyle genellikle çok işlevli organik bağlayıcılar olarak tercih edilirler. Karboksilat ligandları ile karşılaştırıldığında, azot içeren heterosiklik ligandların koordinasyon modeli üniterdir ve hedef bileşiğin yapısının kontrol edilebilirliği daha yüksektir. Yeni yapılar elde etmek için karışık ligandlar, yeni polimerik yapıların inşası için de iyi bir seçimdir (Şekil 2.2). Metal karboksilat sistemlerini genişletmek için ikinci bir köprüleme ligandının kullanılması, daha yüksek boyutlu ağlar elde etmenin yaygın yollarından biridir (Paz vd., 2012; Shen vd., 2015).



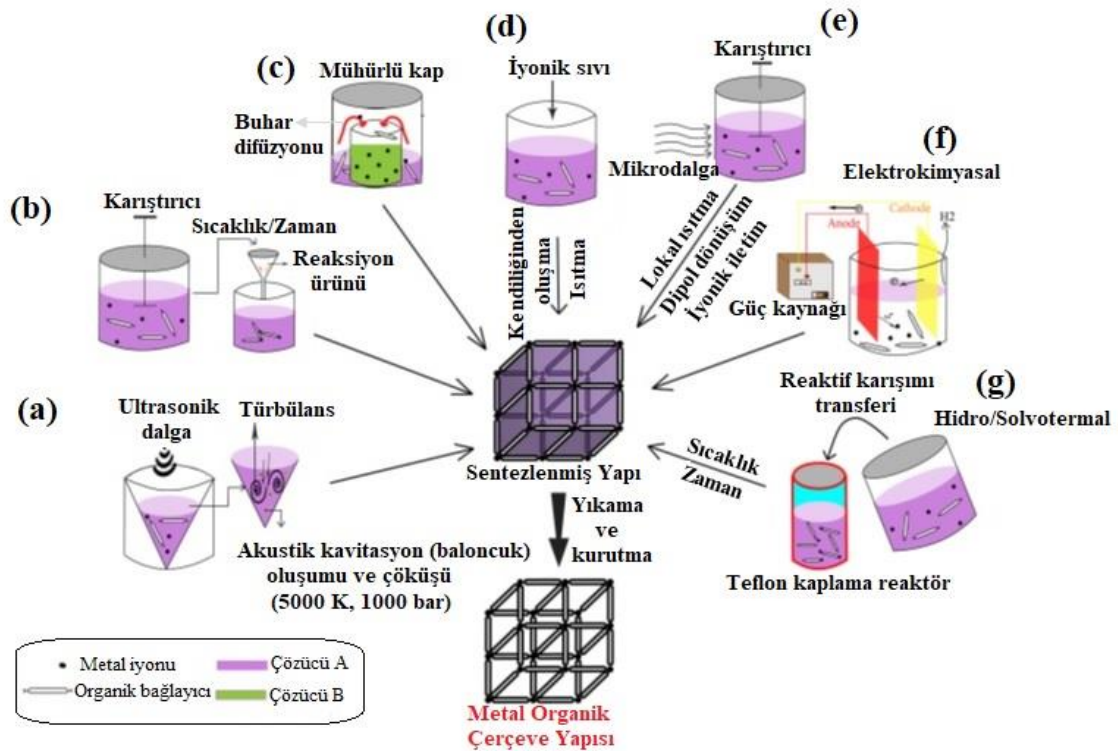
Şekil 2.2. Farklı MOÇ yapılarının şematik diyagramı (Lee vd., 2013)

Son zamanlarda, özelleştirilebilir yapıları, ayırt edici optik özellikleri ve çok daha geniş dalga boyu aralıkları nedeniyle, lüminesans özelliklere sahip metal-organik çerçeveler (LMOÇ) özellikle algılama sistemleri için mükemmel malzemeler olarak ilgi görmektedir (Gupta ve Thakur, 2022). İyi algılama özelliklerine sahip çeşitli LMOÇ türleri üzerinde literatürde önemli miktarda çalışma mevcuttur. Bu LMOÇ'ların sentezinde çoğunlukla, lantanitler veya geçiş metalleri kullanılmıştır. Bu metaller kullanılarak elde edilen LMOÇ'lar olağanüstü algılama performansı sergilemişlerdir (Wang vd., 2015; Wang vd., 2018; Jin vd., 2018; Zhang vd., 2020; Lakshmi vd., 2021; Zhang vd., 2021).

2.2. Metal Organik Çerçevelerin Sentez Yöntemleri

Kontrol edilebilir miktarda ısı üretebilen her türlü cihaz, MOÇ sentezi için uygun olacaktır. Örneğin üretilen ısı, fırın, mikrodalga, mekanik ultrason, elektrik potansiyeli ve elektromanyetik dalga radyasyonu gibi kaynaklardan aktarılabilir. MOÇ sentezinde kullanılan her yöntem farklı partikül boyutlarına, boyut dağılımlarına ve morfolojilerine sahip bileşiklere yol açabilir ve bu da sentezlenen MOÇ'ların farklı alanlarda uygulamalarına yol açar (Seetharaj vd., 2019). Oluşan MOÇ'ların doğası, kaynağın

türüne, üretilen enerjinin türüne ve sentez yöntemine bağlıdır. Sentezlenen MOÇ'ların kullanılabilirliği veya uygulanabilirliği, boyut dağılımı, morfoloji ve parçacık boyutu gibi ana özelliklerine göre değişiklik gösterir. Bu nedenle, sentezlenen MOÇ'ların gözenekliliği, üretimi sırasında indüklenen ısı enerjisinin türünün ve kullanılan ısı kaynağının bir fonksiyonudur. Metal kümeleri ve organik ligandların koordinasyonu yoluyla MOÇ sentezi kolay görünse de, tercih edilen yapıyı elde etmek oldukça zordur. Çünkü bileşim parametrelerindeki (çözücü, pH, organik ligand ve metal iyon derişimi, zaman, sıcaklık ve basınç) değişiklikler sentezlenen MOÇ'ların türünü etkiler. Bu nedenle, farklı MOÇ sentez yöntemlerine ihtiyaç vardır. MOÇ sentezi için kullanılan metodolojilerden bazıları, difüzyon, hidro/solvotermal, mikrodalga, sonokimyasal, elektrokimyasal ve iyono-termal sentez yöntemlerine dayanmaktadır (Şekil 2.3) (Sharanyakanth ve Radhakrishnan, 2020).



Şekil 2.3. MOÇ sentezinin farklı yöntemleri, (a) sono-kimyasal yöntemi, (b) konvansiyonel çözelti yöntemi, (c) difüzyon yöntemi, (d) iyono-termal yöntem, (e) mikrodalga yöntemi, (f) elektrokimyasal yöntem ve (g) solvotermal yöntem (Sharanyakanth ve Radhakrishnan, 2020)

Farklı sentez yöntemleri ile elde edilen MOÇ'ların özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli teknikler kullanılarak yapı karakterize edilmelidir. MOÇ karakterizasyon çalışmalarında kullanılan teknikler ve bu teknikler ile yapıda belirlenen özellikler Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. MOÇ'ların karakterizasyon çalışmalarında yaygın kullanılan teknikler ve yapıda belirlenen özellikler (Xiong vd., 2019)

Teknik	Yapıda Belirlenen Özellikler
Tek Kristal X-ışını kırınım difraktometresi (PXRD)	Tek kristal ölçümleriyle kristalin birim hücre parametreleri, atomların birbirine karşı konumları yani bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenebilir.
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	Kızılötesi absorpsiyon ve emisyon spektrumları MOÇ'ların yüzeyindeki fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanılmaktadır.
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	MOÇ'ların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan mikroskopik bir tekniktir.
Elektron dağılımlı X ışını spektrometresi (EDX)	MOÇ'ların elementel kompozisyonunun tespiti için kullanılmaktadır.
Elemental Analiz (EA)	MOÇ'ların yapısındaki karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt'ün (S) miktar tayininde kullanılmaktadır.
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	MOÇ'ların yapısında bulunan çözücülerin hangi sıcaklıkta ortamdan ayrıldığı, malzeme yapısında bulunan grupların belirlenmesinde ve bozunma sıcaklığı gibi bilgiler için kullanılmaktadır.

2.2.1. Sono-Kimyasal Yöntem

Ultrasonun, bir sentezde ısı kaynağı olarak kullanıldığı yöntemle sono-kimyasal yöntem adı verilir (Şekil 2.3a). Sono-kimyanın kilit kısmı, su ortamında üretilen bir baloncuğun oluşumu, büyümesi ve çöküşüdür. Bu süreç, çok yüksek kısmi sıcaklıklar (~5000 K) ve basınçlar (~1000 atm) ile çok büyük bir soğutma ve ısıtma oranı sunan akustik kaviteasyon olarak adlandırılır. Sono-kimyasal yöntem ile, homojen çekirdeklenme sağlanabilir, nanomalzeme sentezi için kristalleşme süresi önemli ölçüde azaltılabilir, yüzey alanı artırılabilir, düşük enerji tüketimi sağlanabilir ve büyük miktarda bileşikler sentezlenebilir (Karizi vd., 2015; Bigdeli ve Morsali, 2015; Masoomi ve Morsali, 2016; Armstrong vd., 2017).

2.2.2. Konvansiyonel Çözelti Yöntemi

Bu yöntemde, organik ligandlar, metal elementler ve diğer hammaddeler, Şekil 2.3b'de gösterildiği gibi, belirli bir süre boyunca sabit bir sıcaklıkta (oda sıcaklığı gibi) bir

çözücü içinde sürekli karıştırılır. Daha sonra karışım, reaksiyon ürünlerini ayırmak için süzülür veya çözücü buharlaştırma (evaporasyon) işlemi yapılır. Bu sentez yönteminde, MOÇ'ların kristalleşme süresi oldukça kısadır ve sentezlenen MOÇ'ların kimyasal ve termal kararlılıkları oldukça yüksektir (Stock ve Biwas, 2012; Carballo vd., 2005; Tranchemontagne vd., 2008).

2.2.3. Difüzyon Yöntemi

Difüzyon yöntemi esas (Şekil 2.3c) olarak, jel (Dhanya vd., 2013), sıvı faz (Xie vd., 2017) ve gaz fazı difüzyonundan (Wu vd., 2016) oluşur. Jel difüzyonu, jeldeki iki grup dalı yoluyla MOÇ kristalleri üretmek için belirli malzemelerin (bir jel maddesi içinde dağılmış organik ligand gibi) ve diğer malzemelerin (merkez metal iyonları çözültisi gibi) belirli bir süre boyunca karıştırıldığı yöntemdir (Dhanya vd., 2013). Sıvı faz difüzyonu, merkez metal iyonlarının ve organik ligandların uyumsuz bir çözücü içinde çözüldüğü yöntemdir. Bu yöntemle birlikte karıştırılarak ve temas yüzeylerinde reaksiyona girerek bir MOÇ kristal ürünü oluşturabilirler (Danyan vd., 2017). Gaz fazı difüzyonu, çözücü olarak organik uçucu bir ligand çözültisi kullanılarak gerçekleştirilir. MOÇ'lar, bir organik ligand çözültisi ile bir merkez metal iyon çözültisinin karıştırılmasıyla yeterli bir reaksiyon süresinde üretilir (Wu vd., 2016). MOÇ'ların difüzyon yöntemiyle sentezi genellikle ılımlı reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilir, ancak zaman alıcıdır (Bian vd., 2018).

2.2.4. İyono-Termal Yöntem

İyono-termal yöntemde (Şekil 2.3d), geleneksel su/organik çözücü ortamı yerine bir iyonik sıvı kullanılır. Bu nedenle, yeşil bir sentez yöntemi olarak kabul edilir. İyonik bir sıvının çözücü olarak kullanılması, yalnızca saf bir iyonik ortam sağlamakla kalmaz, aynı zamanda yapısal bir şablon görevi görür. Bu yöntemle, MOÇ'ların fizikokimyasal özellikleri, iyonik sıvının bileşimi değiştirilerek kontrol edilebilir (Morris, 2008). MOÇ'ların verimlerini ve kontrol edilebilirliğini daha da iyileştirmek, iyonik sıvının yapısını, boyutunu ve polaritesini/hidrofilikliğini ayarlayarak sağlanabilir (Kinik vd., 2017). İyonik sıvılar, daha düşük bir erime noktası (genellikle 100 °C'dan az), daha geniş bir sıvı aralığı ve iyi termal kararlılık gibi birçok üstünlüğe sahiptir (Wasserscheid ve Keim, 2000; Anumah vd., 2018).

2.2.5. Mikrodalga Yöntemi

Diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli sentez (Şekil 2.3e), enerji açısından çok verimli bir ısıtma yöntemidir ve daha yüksek çekirdeklenme oranı nedeni ile yüksek saflığa ve kristalliğe sahip MOÇ'ları sentezlemek için kullanılabilir (Ni ve Masel, 2006; Liang ve D'Alessandro, 2013). Mikrodalga destekli sentezin temel ilkesi, mikrodalgadan gelen ışınımın yoluyla elde edilen enerjinin, katı veya sıvı haldeki bir karışımda elektromanyetik dalgalar ile farklı polariteye sahip mobil elektrik yükleri arasındaki etkileşimi harekete geçirmek için kullanılmasıdır. Bu tekniğin potansiyel üstünlükleri arasında, ayarlanabilir güç çıkışları, basınç ve geniş bir sıcaklık aralığı yer almaktadır (Klinowski vd., 2011; Bag vd., 2015)

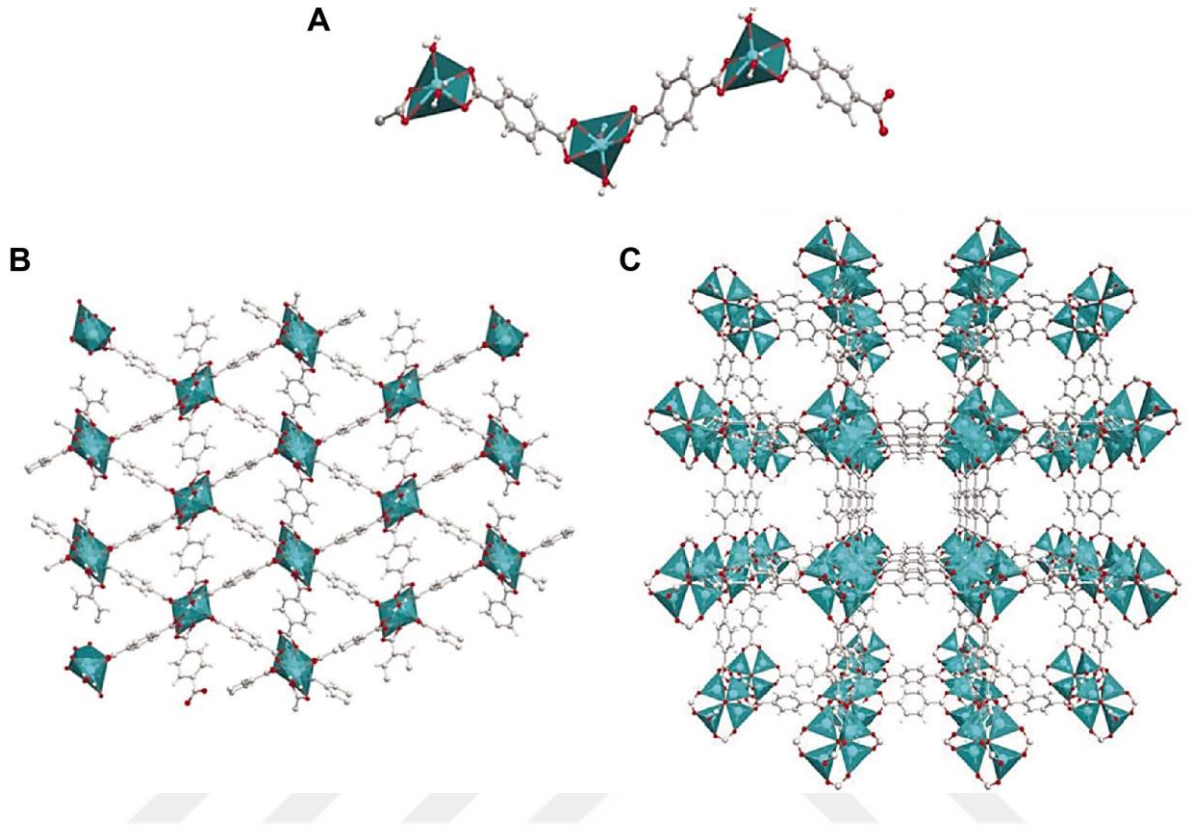
2.2.6. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal sentez, son yıllarda büyük miktarlarda MOÇ kristallerinin hızlı ve sürekli üretimi için kullanılmaktadır. Bu sentez yönteminin bileşenleri bir anot, bir pil hücresi ve katot plakalarıdır (Şekil 2.3f). Bu yöntem ile metal tuzlarının kullanılmasına gerek yoktur ve deneysel sonuçların tekrarlanabilirliği çok yüksektir. Elektrokimyasal sentez yönteminde metal iyonu organik bağlayıcı ve elektrolitten oluşan reaksiyon ortamına anodik çözünme yoluyla aktarılır (Joaristi vd., 2012). Elektrokimyasal sentez oda sıcaklığında kısmen çok kısa sürede gerçekleştirilebilir ve reaksiyon sırasında oksidasyon ve indirgeme maddelerinin kullanılmasına gerek yoktur. Elektrokimyasal sentezin en önemli üstünlüğü MOÇ'ları sentezlemek için endüstriyel bir yöntem olarak kullanılabilmesidir (Habibi vd., 2021; Erciyes ve Andaç, 2022).

2.2.7. Hidro/Solvotermal Yöntem

Hidrotermal sentez tekniği (Şekil 2.3g), politetrafloroetilen (PTFE) astar ile donatılmış sıkıca kapalı paslanmaz çelik otoklavlarda geliştirilen otojen basınç (kendi kendine gelişen ve dışarıdan uygulanmayan) altında yüksek sıcaklık aralığında (80-220 °C) sulu çözeltilerden kristal malzemelerin hazırlanmasını içerir (Sud ve Kaur, 2021). Hidrotermal sentez yöntemi, çözücü olarak su kullanılmadığı durumlarda solvotermal sentez yöntemi olarak da adlandırılır (Yang vd., 2015). Polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezinde yaygın olarak solvotermal yöntem kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni ise bu yöntemde çözücü ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesiyle 1D, 2D ve 3D kristal morfolojisine sahip maddelerin sentezlenebilmesidir (Şekil 2.4). Solvotermal reaksiyonda, sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiyometri, ligant türü, pH, metal

kaynağı, reaksiyon kabının doluluğu gibi değişkenler, oluşan ürüne etki eden en önemli parametrelerdir (Sharanyakanth ve Radhakrishnan, 2020).

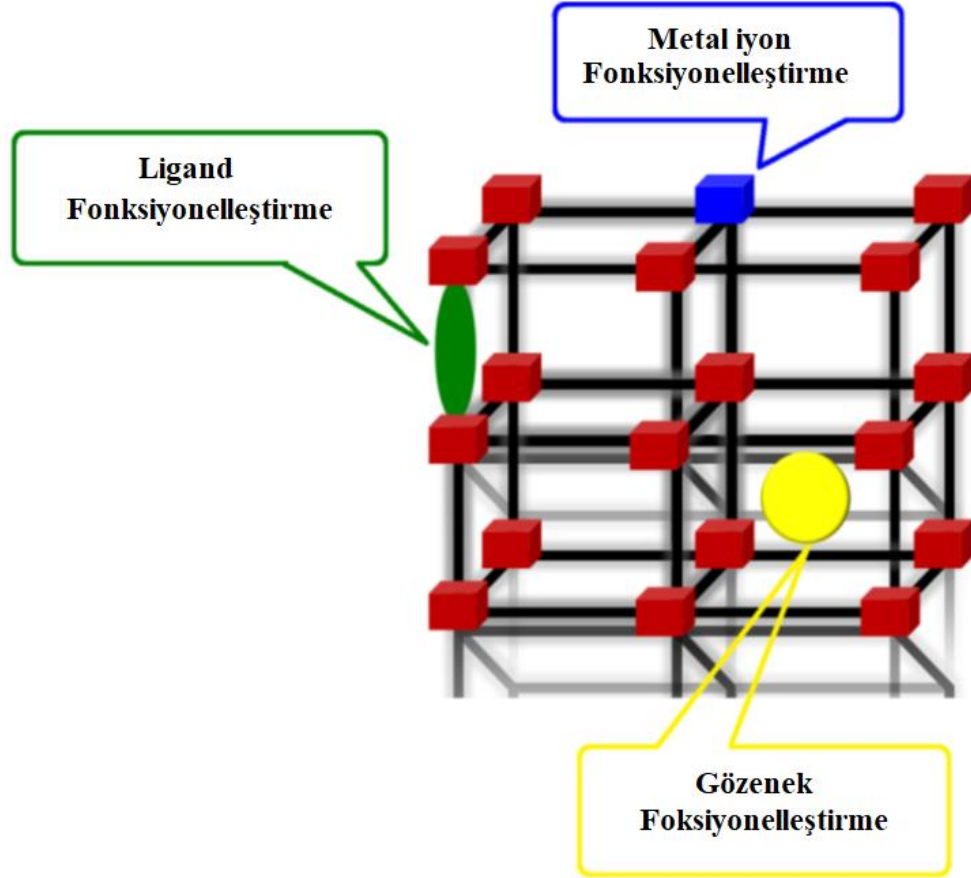


Şekil 2.4. MOÇ-5'in (a) 1D, (b) 2D ve (c) 3D yapıları (Liu vd., 2016)

2.3. Fonksiyonel Metal Organik Çerçeveseler

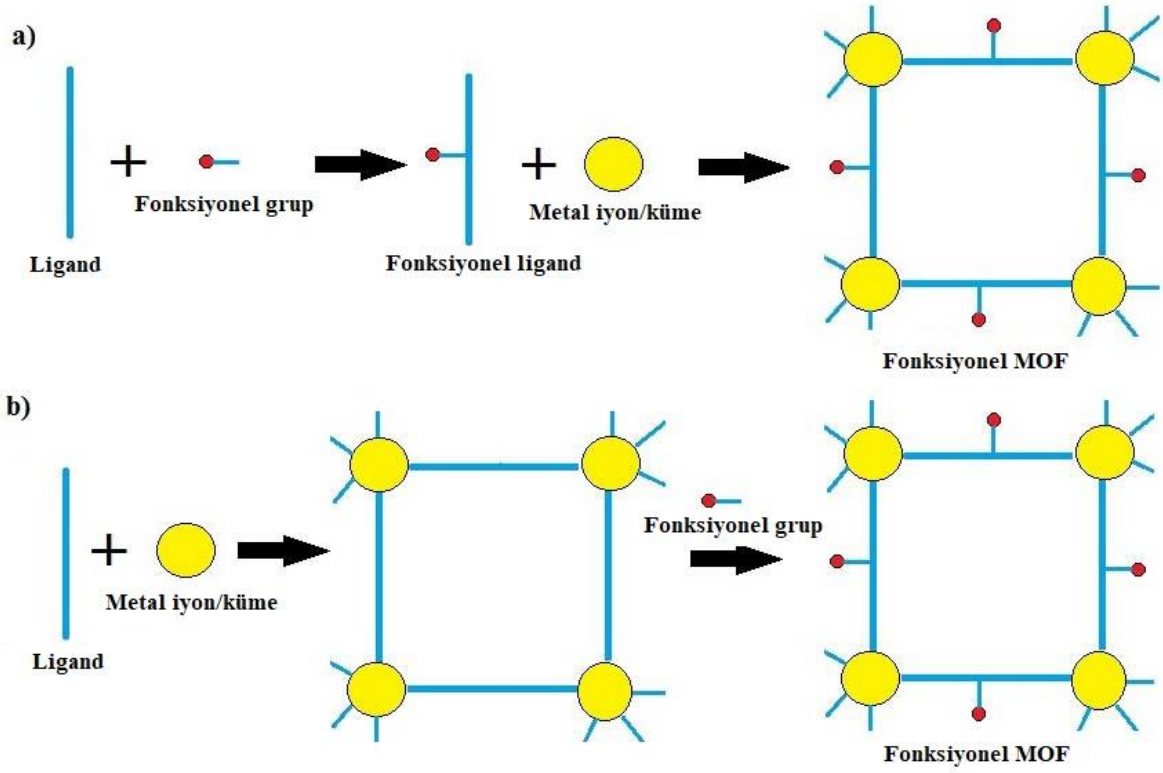
MOÇ'ların en önemli özelliklerinden biri, metal iyonları/kümelere, organik köprü ligandları ve boşlukların içindeki boş alanlar dahil olmak üzere MOÇ yapısının farklı bölümlerine yerleştirilebilecek çeşitli fonksiyonel türler ile yeniden yapılandırılabilirlerdir (Şekil 2.5). Organik fonksiyonel grupların çeşitliliği ve zengin konuk kimyası nedeniyle, fonksiyonel metal-organik çerçevelerin (FMOÇ) yapımında bu gruplar yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik fonksiyonel grupların MOÇ'ların yapısına dahil edilmesinin en önemli nedeni, MOÇ'ların konukçu-misafir kimyasını zenginleştirmektir. Organik fonksiyonel gruplarla işlevselleştirme yoluyla MOÇ'un konukçu-misafir kimyasını ayarlamak ve optimize etmek, MOÇ'ların farklı uygulamalardaki verimini artırmak için basit ve pratik bir yöntemdir. Ancak, bu işlemin, indüklenmiş yapısal değişiklikler ve farklı ikincil etkileşim türleri nedeniyle MOÇ'ların kristallik, gözeneklilik, esneklik, kararlılık ve topolojisi gibi yapısal özellikleri üzerinde

olumsuz etkileri olabilir. Bu sebeple, ideal organik fonksiyonel gruplar tercih edilerek fonksiyonelleştirme yoluyla belirli uygulamalar için istenen işlevsellik, kararlılık ve gözenekliliğe sahip FMOÇ'lar sentezlenebilir (Razavi ve Morsali, 2019).



Şekil 2.5. MOÇ'ların işlevselleştirilebilir parçaları (Razavi ve Morsali, 2019)

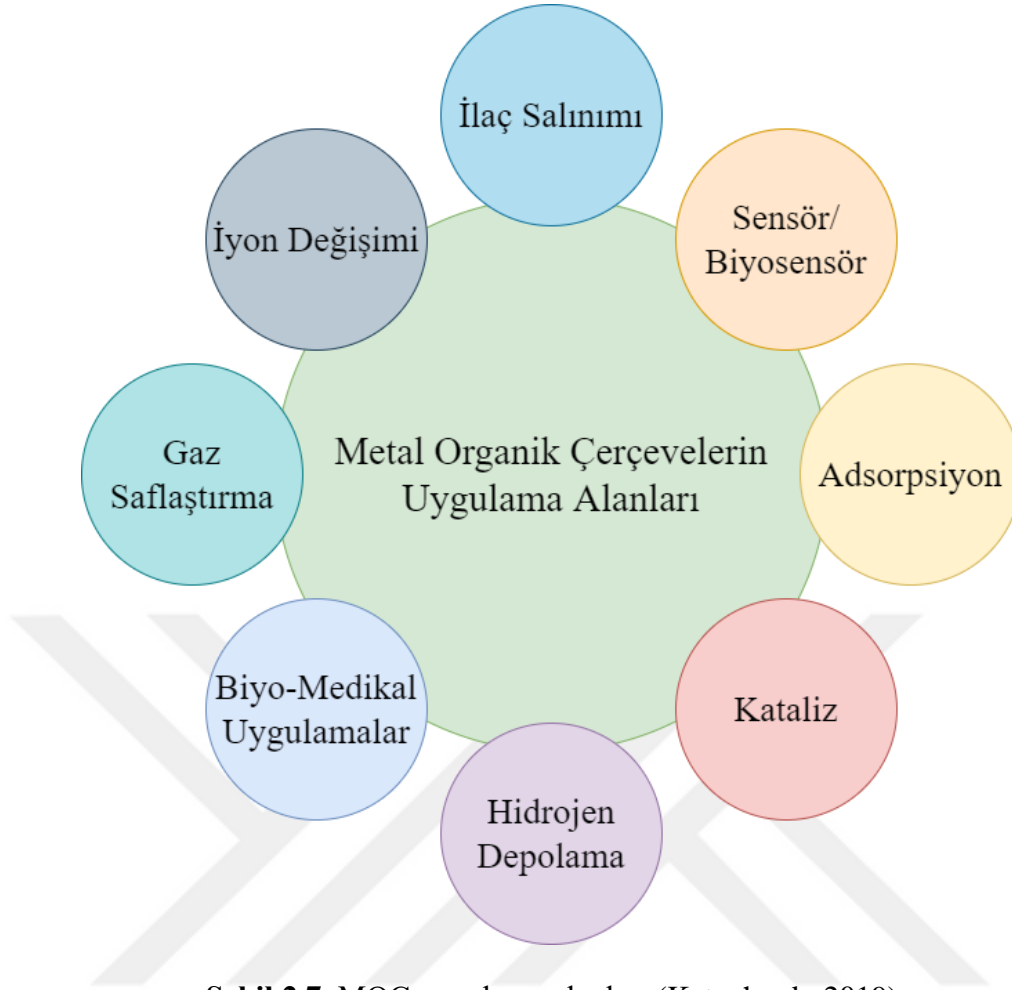
Yukarıda bahsedilen fonksiyonelleştirme işlemi, (i) MOÇ'ların sentezinde fonksiyonel grup içeren ligandın kullanılması ile sağlanan ön-fonksiyonelleştirme (pre-functionalization) ve (ii) MOÇ'lara sentez sonrası fonksiyonel gruplar eklenmesi ile fonksiyonelleştirilmesi sağlanan post-sentetik modifikasyon (post-synthetic modification, PSM) olmak üzere iki genel yöntem kullanılarak yapılmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. a) Ön-fonksiyonelleştirme yaklaşımı ile MOÇ eldesi, b) post-sentetik modifikasyon ile MOÇ eldesi (Geçgel, 2020)

2.4. Metal Organik Çerçevelerin Uygulama Alanları

MOÇ'lar, gaz depolama-ayırma, reseptör, adsorpsiyon, sensör, ilaç salınımı, iyon değişimi, kataliz, saflaştırma gibi geniş uygulama alanlarını içerir (Şekil 2.7). Öte yandan, bu malzemeler sensör ve adsorpsiyon uygulama alanlarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.7. MOÇ uygulama alanları (Katoch vd., 2019)

2.4.1. Metal Organik Çerçevelerin Sensör Uygulamaları

Son yıllarda sanayinin gelişmesiyle birlikte artan çevre kirliliği insan sağlığı için ciddi bir sorun haline gelmiştir. Özellikle çevre kirliliğinin izlenmesi ve kontrolünde artan taleple birlikte klasik yöntemlerin yanı sıra, yüksek performans, hassasiyet, seçicilik ve güvenilirliğe sahip yeni algılama tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır (Fang vd., 2018). MOÇ'ların ultra yüksek gözeneklilik, eşsiz fizikokimyasal özellik, ayarlanabilir bileşim ve fonksiyonelleştirilmesi kolay yüzey gibi önemli özelliklere sahip olmaları sensör uygulamalarında sıklıkla tercih edilmelerine olanak sağlamıştır (Cheng vd., 2021). Çeşitli MOÇ grupları arasında lüminesans temelli metal organik çerçeveler (LMOÇ) anyonlar, ağır metal iyonları, organik bileşikler ve gazlar gibi çeşitli çevresel kirlleticilerin tespitinde floresans sensör olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

MOÇ'ların floresan sensör olarak üstünlükleri;

- i) MOÇ'lar analitleri seçici olarak adsorbe edip biriktirebilir ve böylece hassasiyet artırabilir,
- ii) Bağlayıcılardaki açık metal siteler ve Lewis asidik veya bazik bölgeler dahil olmak üzere MOÇ'ların çoklu işlevsellikleri, hedef analitlerin bağlanmasını destekleyebilir, böylece seçicilik geliştirebilir,
- iii) MOÇ'ların floresan özellikleri, farklı metal iyonları ve organik ligandlar kullanılarak uygun şekilde ayarlanabilir (Li vd., 2021)

Son yıllarda LMOÇ kullanılarak tasarlanan floresans temelli sensör çalışmalarından bazıları aşağıda verilmiştir.

Xiong ve arkadaşları; mikro ölçekli yüksek düzeyde floresan özelliklere sahip bir Eu metal-organik çerçeveyi (Eu-MOÇ), tek kap hidrotermal yöntemle tereftalik asit ve 1H-1,2,4-triazol-3,5-diamin ligandlarını kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezledikleri Eu-MOÇ' nin yapısal analizini SEM, FTIR, PXRD, floresan spektroskopisi, TGA ve EDX haritalaması yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Eu-MOÇ'un floresans spektrumları için uyarma dalga boyu, 280 ile 365 nm arasında değiştiğinde, tek emisyonun çift emisyonla ayarlanabilir bir emisyon spektrumu süreci gözlemlemişlerdir. Farklı emisyonların belirgin şekilde farklı floresan tepkilerine dayanarak hazırlanan Eu-MOÇ'u, berberin hidroklorür (BRH) ve tetrasiklinin (TC) hassas tespiti için çift modlu bir görsel sensör olarak kullanmışlardır. Tespit sınırlarını BRH için 78 nM, TC için 17 nM olarak bildirmişlerdir (Xiong vd., 2019).

Li ve arkadaşları; 2-(4-karboksi-fenoksi)tereftalik asit ve 1,10-fenantrolin ligandlarını kullanarak kadmiyum merkezli bir MOÇ'u hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Sentezledikleri MOÇ-1 yapısını, FTIR, TGA, PXRD ve element analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. MOÇ-1 290 nm'de uyarılmaları üzerine 380 nm'de şiddetli bir emisyon piki gözlemlemişlerdir. MOÇ-1 yapısının floresans özelliklerinden yararlanarak sulu çözeltilerde uçucu organik ketonlar (aseton/2-bütanon) ve altı değerlikli kromat ($CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$) iyonları için bir floresans prob tasarlamışlardır. MOÇ-1 sisteminin $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} için algılama sınırlarını sırasıyla 37,0 ve 41,8 μM , aseton ve 2-bütanon için ise sırasıyla 15,7 ve 13,8 mM olarak bildirmişlerdir (Li vd., 2018).

Guo ve arkadaşları; yeni bir, çift katmanlı petek yapılı (2D) ışıldayan özelliklere sahip Zn metal-organik çerçeveyi (Zn-MOÇ), solvotermal yöntem kullanarak 4-(tetrazol-5-il)fenil-4,2':6',4"-terpiridin ve tereftalik asit ligandları ile sentezlemişlerdir. Sentezledikleri $[Zn_2(L)_2(TPA)].2H_2O$ yapısını FTIR, TGA, PXRD ve element analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen Zn-MOÇ yapısını 373 nm'de uyarma üzerine 432

nm'de geniş bir emisyon piki gözlemlemişlerdir. Zn-MOÇ'un floresans özelliklerinden yararlanarak Fe^{3+} , CrO_4^{2-} veya $Cr_2O_7^{2-}$ türlerinin kantitatif tespitinin yanısıra ilk defa 2,6-Dich-4-NA pestisitinin tespiti için lüminesan sensör önermişlerdir. Zn-MOÇ sisteminin Fe^{3+} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ ve 2,6-Dich-4-NA türleri için algılama sınırlarını sırasıyla, 3,84 μM , 2,10 μM , 3,80 μM ve 1,90 μM olarak bildirmişlerdir (Guo vd., 2019).

Wang ve arkadaşları; 5-(2-karboksi-fenoksi)-1,3-benzendikarboksilik asit (O-cpiaH₃) ve 1,10-fenantrolinin (Phen) ligandlarını kullanarak, Eu merkezli Ln-MOÇ'un sentezini hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Eu(O-cpia)(Phen) yapısını FTIR, TGA, PXRD ve element analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Eu(O-cpia)(Phen) yapısı 348 nm'lik uzun uyarma dalga boyunda Eu metaline özgü karakteristik beş emisyon piki (581 nm, 596 nm, 616 nm, 653 nm, 699 nm) sergilemiştir. 616 nm deki şiddetli emisyon piki Fe^{3+} , PO_4^{3-} ve F^- iyonları varlığında sönümlenmiştir. Eu(O-cpia)(Phen) lüminesans sensörüyle Fe^{3+} , PO_4^{3-} ve F^- iyonlarının tespit sınırlarını sırasıyla 300, 100, 100 ppm olarak bildirmişlerdir (Wang vd., 2018).

Chen ve arkadaşları; 5-(3' 4'-dikarboksilfenoksi)izoftalik asit (H₄dppa) ligandını kullanarak, Tb merkezli bir metal organik çerçeveyi hidrotermal koşullar altında sentezlemişlerdir. Tb-MOÇ'un yapısal analizinde FTIR, PXRD, TGA, XPS, floresan spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Tb-MOÇ yapısı 370 nm'lik uzun uyarma dalga boyunda, Tb³⁺ iyonlarının f-f geçişleri için karakteristik 494, 549, 589 ve 624 nm'de dört emisyon piki göstermiştir. Tb-MOÇ'un floresans özelliklerinden faydalanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, Pb^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, anilin ve nitrobenzen ve sefiksim için duyarlı bir lüminesans sensör tasarlamışlardır. Pb^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ iyonları için belirlenen tespit sınırları sırasıyla 0,45 μM , 0,55 μM ve 1,49 μM iken anilin, nitrobenzen ve sefiksim için tespit sınırlarını 6,81 nM, 4,14 nM, 0,179 μM olarak bildirmişlerdir (Chen vd., 2021).

Peng ve arkadaşları; Eu(btc) metal organik çerçeveleri, Eu³⁺ iyonları ile bağlanan 1,2,4-benzotrikarboksilik asitler (H₃btc) aracılığıyla birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Eu(btc) MOÇ'larının morfolojisini, reaksiyon çözeltilerinin pH değerini 3'ten 7'ye ayarlayarak kompakt küreden düzensiz peteklere kadar kontrol etmişlerdir. Sentezlenen MOÇ'ların yapısal aydınlatması için SEM, FTIR, PXRD, TGA ve floresan spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Yapılan floresans ölçüm deneylerinde, Eu(btc) MOÇ'ların floresan yoğunluğunun morfoloji ile ilişkili olduğu sonucunu bildirmişlerdir. Eu(btc) MOÇ'ların 395 nm uyarma dalga boyunda Eu³⁺ iyonlarının, ⁵D₀ temel durumundan ⁷F₁, ⁷F₂ ve ⁷F₄'e geçişlerini temsil eden emisyon tepe noktaları sırasıyla 591,

617 ve 702 nm'de gözlemlenmişlerdir. pH 3'te sentezlenen Eu(btc) MOÇ'un emisyon spektrumları, 617 nm'de en güçlü emisyonu sergilemiş ve 11 çeşit metal iyonunu (Al^{3+} , Zn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+}) tespit etmek için kullanılmıştır. Çalışılan metal iyonlarından Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Ni^{2+} çözeltilerinde belirgin bir söndürme etkisi meydana gelirken, diğer iyonlar sadece Eu(btc) MOÇ'ların emisyon yoğunluğunda normal azalmaya neden olmuştur. Fe^{3+} için yapılan deneysel çalışmaların sonucunda K_{sv} değeri ve tespit sınırını sırasıyla $2,9 \times 10^3 M^{-1}$, $3,13 \mu M$ olarak bildirmişlerdir (Peng vd., 2021).

Pang ve arkadaşları; Zn-TCPP-MOÇ yapısını Zn^{2+} iyonlarıyla bağlanan 5,10,15,20-tetra(4-karboksifenil) porfirin (TCPP) ve 4,4'-biftalik asit (BPDC) liganlarını kullanarak sentezlemişlerdir. Zn-TCPP-MOÇ yapısını SEM, TEM, FTIR ve floresan spektroskopisi tekniklerini kullanarak aydınlatmışlardır. Floresans ölçümlerinde 425 nm uyarma dalga boyunda 609 ve 660 nm'de iki emisyon piki gözlemlenmiştir. Zn-TCPP-MOÇ'un floresans özelliklerinden yararlanarak bisfenol A (BPA), 2,4-ditert-bütilfenol (2,4-DTBP), p-sinnamifenol (CP), nonifenol (NP), difenil karbonat (DPC), oktilfenol (OP) ve p-tert-dahil butilfenol (4-TBP) gibi farklı fenolik maddelere karşı duyarlılığını test etmişlerdir. Çalışılan fenolik maddeler içerisinde sadece bisfenol A çözeltisinde belirgin bir söndürme etkisi meydana gelirken, diğer fenolik maddelerin Zn-TCPP-MOÇ'un emisyon yoğunluğunda dikkate değer bir söndürmeye sebep olmadığı gözlenmiştir. BPA'nın K_{sv} değerini $3,27 \times 10^5 M^{-1}$, LOD değerini ise $0,902 nM$ olarak bildirmişlerdir (Pang vd., 2022).

Zhang ve arkadaşları; Evropiyum temelli metal organik çerçeveyi 5-(piridin-4-iletoksi) izoftalik asit (H2L) ligandını kullanarak hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Eu-MOÇ'un yapı analizini SEM, FTIR, PXRD, elemental analiz ve floresan spektroskopisi tekniklerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Eu-MOÇ 320 nm'de uyardıklarında, sırasıyla $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ geçişlerine ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) karşılık gelen 579, 592, 616, 652 ve 702 nm'de Eu^{3+} 'nın karakteristik dar bant emisyon piklerini gözlemlenmiştir. Bu karakteristik bantlar arasında, 616 nm'de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişine karşılık gelen bant, maksimum emisyon yoğunluğu sergilemiştir. Gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri sonucunda, Fe^{3+} 'nın Eu-MOÇ'un floresansını tamamen söndürebildiği, Fe^{2+} veya bromatın floresan söndürme etkisinin ise ihmal edilebilir olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, bromatın güçlü oksitleyici özelliğini göz önünde bulundurmışlar ve redoks reaksiyonu sonucu Fe^{3+} oluşturarak bromata yönelik bir Eu-MOÇ@ Fe^{2+} sensörü tasarlamışlardır. Elde edilen sonuçlar, sensörün buğday unu numunelerinde geniş bir lineer aralık (0–0,2 mM), yüksek hassasiyet ($LOD = 3,7 \times 10^{-6} M$) ve iyi seçicilik sergilediğini göstermiştir (Zhang vd., 2022).

2.4.2. Metal Organik Çerçevelerin Adsorpsiyon Uygulamaları

Endüstrinin gelişmesiyle birlikte, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan ağır metal iyonları ve organik küçük moleküller gibi zehirli kimyasallar, endüstriyel sektörden ve diğer insan faaliyetlerinden kaynaklı olarak giderek daha fazla oranda çevreye salınmaktadır. Bu nedenle bu iyonların neden olduğu çevre kirliliğinin giderilmesi son derece önemlidir. Ortaya çıkan sorunları çözmek için ileri oksidasyon, adsorpsiyon, fotokataliz, membran filtrasyonu ve çöktürme gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında düşük maliyeti, yüksek verimliliği ve çevre dostu olması nedeniyle adsorpsiyon en sık tercih edilen yöntemdir. Bu teknikte kirleticileri uzaklaştırmak için, zeolitler, aktif karbon ve polimerik malzemeler gibi birçok yaygın adsorban kullanılmaktadır. Ancak bu adsorbanların karmaşık sistemlerde adsorbe yetenekleri yüksek olmalarına rağmen seçicilikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle, hedefi seçici olarak karışımdan ayırabilecek yeni materyallerin hazırlanması önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır (He vd., 2018). Son zamanlarda MOÇ'lar yüksek özgül yüzey alanı, çok yönlü işlevselleştirme yöntemleri (post-sentetik yöntemler vb.), uyarlanabilir gözenek boyutu ve yüzey yükü gibi üstünlükleri sebebiyle adsorpsiyon uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Zuang vd., 2019).

Literatür incelendiğinde MOÇ'ların adsorpsiyon uygulamaları ile ilgili oldukça fazla çalışma mevcuttur. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir.

Ghosh ve arkadaşları; 5-aminoizoftalik asit (5-aip), 5-hidroksiizoftalik asit (5-hip) ve 2,20-bipiridin (bpy) ligandları kullanılarak, kadmiyum merkezli metal organik çerçeveler sentezlemişlerdir. $[Cd(5-aip)(bpy)]$ (1) ve $[Cd(5-hip)(bpy)]$ (2) yapılarını, FTIR, TGA, PXRD, FE-SEM, EDX ve element analiz tekniklerini kullanarak aydınlatmışlardır. Sentezlenen iki MOÇ'u metil turuncusu, metilen mavisi, Rodamin B, Rodamin 6G, malakit yeşili, metil menekşe ve kongo kırmızısı olmak üzere yedi farklı boyanın giderimi için adsorban olarak tercih etmişlerdir. Her iki MOÇ'un boya adsorpsiyon davranışları ayrıntılı olarak araştırılmış ve sonuçlar her iki MOÇ'un anyonik bir boya olan kongo kırmızısını verimli ve seçici bir şekilde adsorbe ettiğini göstermiştir. MOÇ'lar tarafından kongo kırmızısı çıkarılmasının doğrusal ve doğrusal olmayan kinetik ve izoterm verileri, optimum modelleri tahmin etmek için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Deneysel verilerin, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ve sözde ikinci dereceden kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır (Gosh vd., 2021).

Karami ve arkadaşları; ticari olarak temin edilen alüminyum-benzendikarboksilat (Basolite A100, MIL-53 (Al)) metal organik çerçeveyi, naproksen (NAP) ve diklofenak'ın (DCF) sulu çözeltilerden tek tek ve birlikte adsorpsiyonu için kullanılmıştır. MIL-53 (Al) yapısal analizi, PXRD ve FTIR teknikleri kullanılarak ve yüzey sıfır yük noktası (pH_{PZC}) belirlenerek yapılmıştır. Ayrıca, MIL-53(Al) yapısındaki değişiklikleri araştırmak için, MOÇ numuneleri adsorpsiyondan sonra da karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, tek bileşenli NAP/DCF ve bunların ikili sulu çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre MOÇ NAP için $>96\%$ ve DCF için $>99\%$ oranında uzaklaştırma sağlamıştır. Ayrıca, ilaçların ikili çözeltilerden rekabetçi adsorpsiyonu, DCF'ye karşı daha yüksek seçicilik göstermiştir. MIL-53(Al) tarafından NAP ve DCF adsorpsiyonu doğrusal olmayan kinetik ve izoterm verileri, optimum modelleri tahmin etmek için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon izoterminin ve kinetik modellerin uyumunu, her iki kirletici için de Langmuir modeline ve sözde ikinci dereceden (PSO) modele uyduğunu göstermiştir. NAP için PSO hız sabiti değerleri, 0,0056 (tek bileşenli) ve 0,0024 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ (ikili) iken, DCF için bu değerler 0,0037 (tek bileşenli) ve 0,0014 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ (ikili) olarak hesaplanmıştır. İzoterm modeline göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_m) değerleri NAP ve DCF için sırasıyla, 297 ve 422 $mg \cdot g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Karami vd., 2020).

Liu ve arkadaşları; Cu(II) bazlı metal organik çerçeveyi 1,4-bis(triazol-1-yl)tereftalik asit (H_2BTTA) ligandını kullanarak solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezlenen $[Cu(BTTA)]_n \cdot 2DMF$ (**1**) yapısı PXRD tekniğiyle aydınlatılmıştır. MOÇ **1**'i adsorban olarak, diklofenak sodyum (DCF), klorpromazin hidroklorür (CLF) ve amodiaquin dihidroklorür (ADQ) kirleticilerinin sulu ortamdan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonuçları, DCF'nin MOÇ **1** tarafından alım kapasitesinin ($650 mg \cdot g^{-1}$), diğer iki ilacın alımına (CLF, $67 mg \cdot g^{-1}$ ve ADQ, $72 mg \cdot g^{-1}$) kıyasla yaklaşık on kat daha iyi olduğunu göstermiştir. DCF'nin MOÇ **1** tarafından adsorpsiyonu, Freundlich izotermi ve sözde birinci derece kinetik ile daha iyi uyum göstermiştir (Liu vd., 2019).

Muslim ve arkadaşları; 5-hidroksi izoftalik asit (H_3IPA) ve neokuproin (NC) ligandlarını kullanarak Co(II) temelli bir koordinasyon polimeri, solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. $[Co_2(\mu-HCOO)_2(NC)_2(HIPA)] \cdot 2H_2O$ (**CP1**) yapısını, PXRD, TGA, FTIR, SEM ve elemental analiz gibi spektroskopik tekniklerle kapsamlı bir şekilde aydınlatmışlardır. **CP1**'i metilen mavisi (MB) ve metilen turuncusu (MO) gibi boyaların sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. **CP1**, oda sıcaklığında ve nötr pH'da metilen mavisi için $95,5\%$ metilen turuncusu (MO) için ise $90,5\%$ gibi

yüksek adsorpsiyon verimi göstermiştir. Yapılan kinetik çalışmalar, MB ve MO boyaalarının CP1 üzerinde adsorpsiyonun sözde ikinci derece kinetik ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir (Muslim vd., 2021).

Zhang ve arkadaşları; Cd(II) temelli koordinasyon polimerleri [Cd(opda)(tib)]·H₂O (1), [Cd₄(mpda)₄(tib)₂(dib)₂]·7H₂O (2), [Cd(ppda)(tib)]·4H₂O (3) hidrotermal koşullar altında 1,3,5-tris(1-imidazolil)benzenin farklı esnek fenilendiasetat izomerleri varlığında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. CPs 1-3 yapıları PXR, TGA ve floresan spektroskopisi tekniklerini kullanarak aydınlatılmıştır. Araştırmacılar floresans özelliklerinden faydalanarak CPs'lerin yaygın kullanılan sekiz antibiyotik (roksitromisin (ROX), tetrasiklin (TEC), kloramfenikol (CHL), gentanisin sülfat (GEN), penisilin sodyum (PEN), linkomisin hidroklorür (LIN), sefiksim (CEF), azitromisin (AZI)) üzerindeki duyarlılığını incelemişlerdir. Sonuçlar üç CPs'inde TEC'e karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. Üç CPs için belirlenen tespit sınırları sırasıyla, 93,2 ppb, 141,6 ppb, 248,6 ppb olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, CP 1'in TEC karşı adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, tek katmanlı adsorpsiyon sürecini gösteren Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. TEC için oda sıcaklığında ve nötr pH değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini 64,493 mg.g⁻¹ olarak bildirmişlerdir (Zhang vd., 2022).

Ghaedi ve arkadaşları; 1, 4-dikarboksilik asit ligandını kullanarak Cd(II) temelli MOÇ-2 (Cd) yapısını ultrasonik yöntemle sentezlemişlerdir. MOÇ-2 (Cd) yapısını XRD, EDS, FT-IR ve SEM tekniklerini kullanılarak karakterize etmişlerdir. MOÇ-2 (Cd) kompleksini, oda koşullarında sulu çözeltilerden kurşun ve bakırın ultrasonik destekli giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Kurşun (Pb) ve bakırın (Cu) adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli değişkenlerin etkisini faktöriyel tasarım analizi ile değerlendirmişlerdir. İncelenen parametreler (sonikasyon süresi, başlangıç derişimi ve adsorban dozu) arasında adsorban dozaj etkisinin en önemli olduğu ve hem kurşun hem de bakırın giderim verimliliği için olumlu bir etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için uzaklaştırma sırasıyla %99,9 ve %97,9 olarak hesaplamışlardır. Yapılan kinetik çalışmalarında adsorpsiyon kinetiğinin Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için sırasıyla R² değerleri, 0,9998 ve 0,9999 ile sözde ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğuna değinmişlerdir. Hem Pb²⁺ hem de Cu²⁺ için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde tek tabaka adsorpsiyon kapasitesine sahip Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesiteleri 434,78 ve 769,23 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Ghaedi vd., 2018).

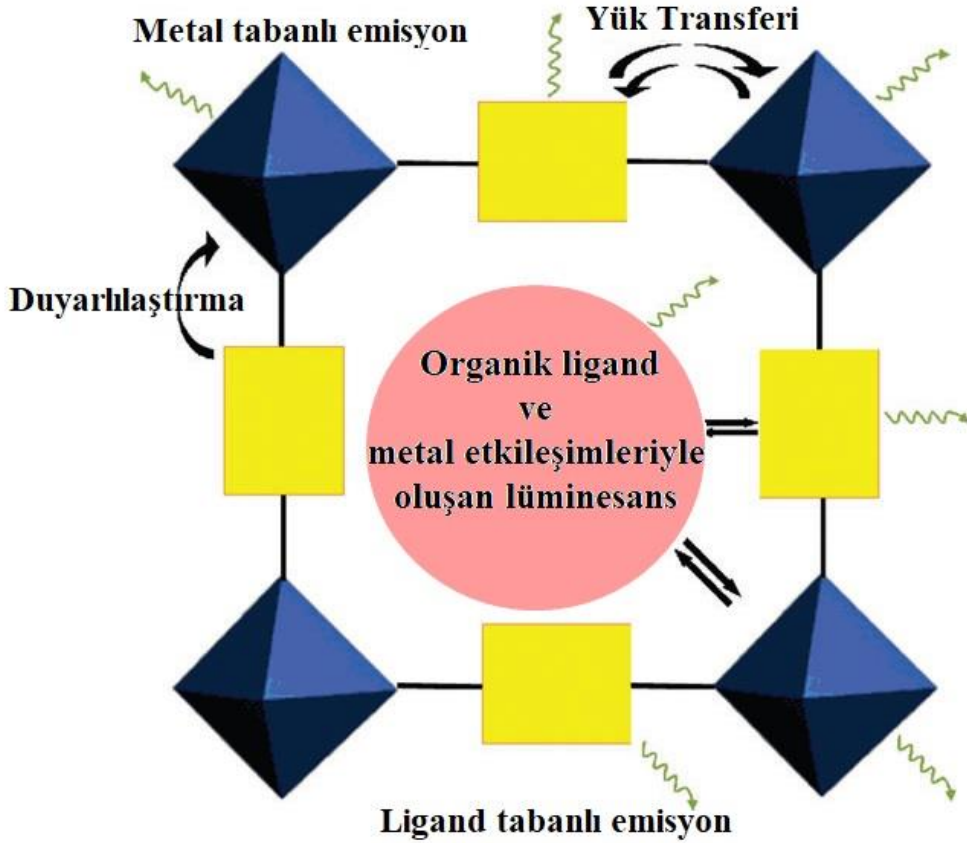
Zhang ve arkadaşları; Fe-BTC ve MIL-100(Fe) yapılarını Fe(III) iyonu ve trimesik asit (H_3BTC) kullanarak hem oda şartlarında hem de hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Hazırlanan malzemeler PXRD, SEM, TGA, XPS, FTIR, N_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonu, Zeta potansiyeli ve difüzyon partikül boyutu ile karakterize edilmiştir. Fe-BTC ve MIL-100(Fe) MOÇ'ları sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} kationlarının gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Nötr pH değerinde MIL-100(Fe) ve Fe-BTC ile Pb (II)'nin uzaklaştırma yüzdesi %99,5 civarında iken Cd (II)'nin uzaklaştırma oranı MIL-100(Fe) için %77,7 ve Fe-BTC için %86,5 olarak hesaplamışlardır. Yapılan kinetik çalışmalarında her iki malzeme için, Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu, sözde ikinci dereceden kinetik hız sabitleriyle (Pb için $0,895 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ve Cd için $1,416 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) yaklaşık olarak ilk 2 dakikada dengeye ulaştığını bildirmişlerdir. İzoterm çalışmaları sonucunda çok katmanlı adsorpsiyon tanımına uyan Langmuir-Freundlich ve Freundlich-BET modellerinin adsorpsiyon izotermelerini daha iyi tanımladığı sonucuna varmışlardır. Pb(II) ve Cd(II) için Langmuir-Freundlich modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $28,294 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $8,788 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Freundlich-BET modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerini ise sırasıyla $28,294 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $8,787 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ olarak bildirmişlerdir (Zhang vd., 2020).

Liu ve arkadaşları; Zn(II) temelli MOÇ'u 3-(3,5-dikarboksilfenoksi)-5-karboksilpiridin (dpcp) ve 1,4-bis(2-metilimidazol-1-yl)bütan (1,40-bmib) ligandlarını kullanarak solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. $[Zn_3(dpcp)_2(1,40-bmib)_2]_n$ malzemesini, XRD, PXRD, TGA, FTIR, BET ve Zeta potansiyeli yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Zn-MOÇ'u sulu çözeltilerden Kongo kırmızısı (CR) boyar maddesini uzaklaştırmakta adsorban olarak kullanmışlardır. Yapılan izoterm ve kinetik çalışmaları sonucunda Zn-MOÇ üzerine CR boyar maddesinin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ve sözde ikinci dereceden kinetik modeliyle daha uyumlu olduğunu bildirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini $262,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ olarak hesaplamışlar ve Zn-MOÇ üzerine adsorplanan CR boyar maddesinin etanol içerisinde hazırlanan NaOH çözeltisiyle kolaylıkla desorbe edilebildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca 5 döngüye kadar Zn-MOÇ'un hala adsorpsiyon performansını koruduğunu belirtmişlerdir (Liu vd., 2020).

2.5. Metal Organik Çerçevelerde Lüminesans Kavramı

Lüminesan malzemeler, uyarma enerjisinin elektromanyetik radyasyona dönüştürülmesi yoluyla çoğunlukla görünür ve yakın kızılötesi (NIR) bölgelerde ışık yayan bileşiklerdir. Işık emisyonu, bir kimyasal reaksiyonun enerjisi (kemilüminesans), bir

Lüminesans, doğrudan organik ligandların uyarılmasından (özellikle yüksek oranda konjuge ligandlardan), metal merkezli emisyonundan (anten etkisi yoluyla lantanit MOÇ'larında yaygın olarak gözlenir) ve ligandan metale yük transferi (LMCT) veya metalden liganda yük transferi (MLCT) gibi yük transferinden kaynaklanabilir (Cui vd., 2012).



Şekil 2.9. MOÇ emisyonuna katkıda bulunan çeşitli olasılıkların şematik gösterimi (Allendorf vd., 2009)

LMOÇ'lar yapılarında buldukları metal sınıfına göre dört alt gruptan oluşur. Bunlar,

- i) Işıldayan lantanit MOÇ'lar,
- ii) Işıldayan geçiş metali MOÇ'lar,
- iii) Heterometal-organik çerçeveler
- iv) Ana grup metal-organik çerçevelerdir (Shi vd., 2021).

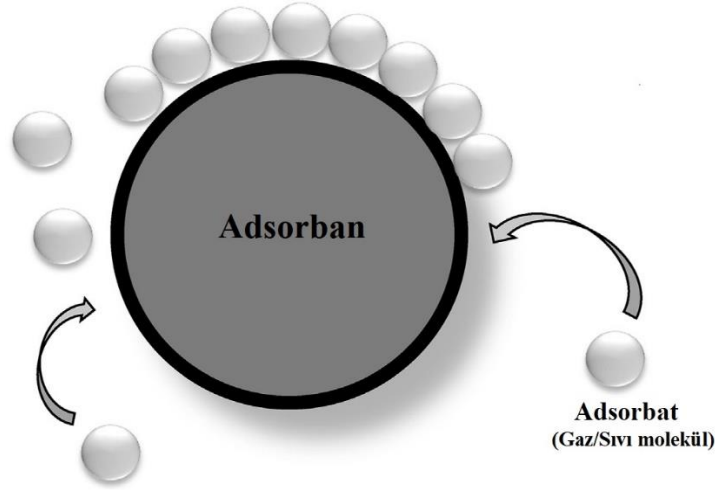
Lantanit grubu metaller (Eu, Tb, Sm, Pr, Nd ve Tm vb.) aynı zamanda nadir toprak elementleri olarak da adlandırılırlar. Işıldayan MOÇ'ların bir türü olan lantanit MOÇ'lar (Ln-MOÇ), lantanit iyonlarının uzun floresans süreleri, elemente özgü keskin emisyon pikleri, yakın kızıl ötesi ve görünür bölgelerde yüksek kuantum verimleri ile yüksek renk saflığı gibi benzersiz ışıldama özellikleri sayesinde büyük ilgi görmüşlerdir (Song ve Mao, 2006; Zhang vd., 2015; Jin vd., 2016). Ln-MOÇ'lar farklı ışıldama özelliklerinden dolayı (bağlayıcılar, lantanid iyonları veya diğer türler), özellikle kimyasal sensörler için tercih edilen bir türdür (Yan 2017). Ln-MOÇ sensörlerinin çoğu, analitlerin tanınması üzerine lüminesans geliştirme (açma tepkisi) ve söndürme (kapanma tepkisi) dahil olmak üzere lüminesans yoğunluğu değişiklikleri gösterir (Du vd., 2018). Bu durum, Ln-MOÇ'lar ve analit molekülü arasındaki elektron/enerji transferine veya iki mekanizmanın bir kombinasyonuna bağlanabilir (Hu vd., 2014).

Geçiş elementleri, esas olarak Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Co, Mn, vb. dahil olmak üzere, geçiş metali olarak da bilinen, periyodik tablonun d bölgesindeki bir dizi metal elementi ifade eder. Son zamanlarda, MOÇ'ları oluşturmak için çeşitli geçiş metal iyonları kullanılmıştır. Bunlar arasında, Zn ve Cd MOÇ'lar en yaygın olarak tercih edilen geçiş metali bazlı ışıldayan MOÇ'lardir (Allendorf vd., 2009). Çünkü d10 metal iyonları çeşitli koordinasyon sayılarına ve geometrilerine sahiptir. Ayrıca fonksiyonel ligandlara bağlandığında ışıldayan özellikler sergilerler. Geçiş metalleri genellikle MOÇ'ların ışıldamasına önemli ölçüde katkıda bulunmaz. Bu metaller ligandan metale yük transferi (LMCT) veya metalden liganda yük transferi (MLCT) süreçlerine katılarak sistemin emisyonunu etkilerler. MLCT sıklıkla Cu ve Ag bileşiklerinde (Ni vd., 2012; Senchyk vd., 2012) görülürken, LMCT genellikle Zn²⁺ ve Cd²⁺ bileşiklerinde (Chen vd., 2003; Dai vd., 2002) görülmektedir. Genel olarak, geçiş metalleri MOÇ'ları, bir sensör malzeme sınıfı olarak önemli bir potansiyele sahiptir.

Lüminesan heterometal-organik çerçeveler (HMOÇ'lar), MOÇ'lerde heterometalik iyonların bir arada bulunması nedeniyle, yalnızca etkileyici yapıların inşasına yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda MOÇ'ların enerji seviyelerini de ayarlar. Bugüne kadar HMOÇ'larla ilgili yapılan çoğu çalışma, d-f heterometalik iyonlarının bir karışımının hem N- hem de O-verici atomları içeren çok dişli köprüleme ligandıyla sentezini içermektedir (Sun vd., 2006; Zhao vd., 2008; Zhao vd., 2009). Ana grup elementleri ise periyodik tablodaki s bölgesi ve p bölgesindeki elementleri ifade eder. Işıldayan ana grup MOÇ'lar, diğer ışıldayan MOÇ sınıflarıyla karşılaştırıldığında, sadece birkaç tane (Bi, Pb, In ve Mg) çalışma göze çarpmaktadır (Stylianou vd., 2010; Wibowo vd., 2010).

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin (adsorbat veya sorbat) bir katının (adsorban veya sorbent) yüzeyine fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle tutunması olayıdır (Şekil 2.10). Adsorbat gaz veya sıvı fazda olabilir. Adsorpsiyon için itici güç, adsorbat ile bağ oluşturabilen katı yüzeydeki doymamış kuvvetlerdir. Adsorpsiyon olayı eğer London kuvvetleri, dipol-dipol kuvvetleri ve Van der Waals etkileşimleri dahil olmak üzere zayıf elektrostatik etkileşimlere dayanıyorsa buna fiziksel adsorpsiyon denir ve bu tür adsorpsiyon tersinirdir. Ancak elektronların paylaşılması veya aktarılması yoluyla adsorbat ve adsorban arasında kovalent bağ oluşumuna dayanıyorsa buna da kimyasal adsorpsiyon denir ve adsorpsiyon olayı geri dönüşümsüzdür. Bu etkileşimlerin gücü, adsorban rejenerasyonu ve adsorbat geri kazanımı için adsorbatın çıkarılmasının (desorbe edilmesinin) göreceli kolaylığını veya zorluğunu belirler (Kaushal ve Singh 2017; Al-Ghouti ve Da'ana 2020). Adsorpsiyon prosesi, yüksek uzaklaştırma verimliliği, düşük işletme maliyeti, giderimde etkin ve zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi üstünlükleri nedeniyle özellikle atık sulardan kirlilik gideriminde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Liu vd., 2021).



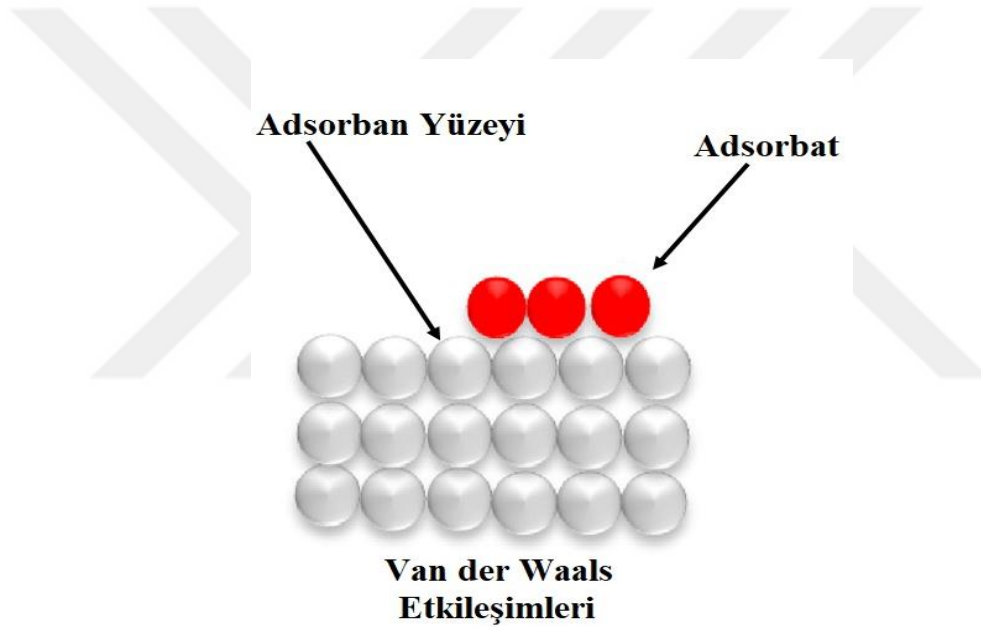
Şekil 2.10. Adsorpsiyon prosesi (Rudi vd., 2020)

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla bir yüzey üzerinde gerçekleşirse buna fiziksel adsorpsiyon denir (Şekil 2.11). Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan madde katı yüzey üzerinde belirli bir yere bağlı olmayıp sadece yüzeyde

hareketlidir. Bununla birlikte, adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabitlenmezler ve tüm yüzey üzerinde etkili olabilirler.

Bu şekilde katı adsorbanların yüzey alanlarını ölçmek mümkündür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik olarak tersinirdir. Yani adsorplanan malzemenin adsorban yüzeyinden desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok katmanlı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ekstra aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyonun düşük aktivasyon enerjisi ($<10 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ile karakterize edilir ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon derecesi azalır. Bu adsorpsiyon türü (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda), önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturur (Güngör 2020).

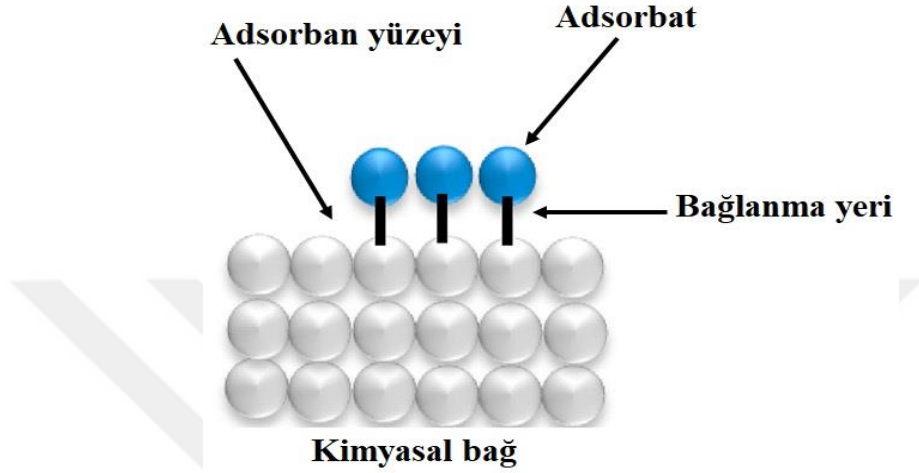


Şekil 2.11. Fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Rudi vd., 2020)

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan malzemenin adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bir bağla bağlanması sonucu oluşur (Şekil 2.12). Kimyasal bağın gücü her adsorbat için farklıdır. Ancak oluşan bağlar, fiziksel adsorpsiyondakilerden daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon aynı zamanda “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörlerle etkileşim sonucu oluşur. Kimyasal adsorpsiyon tek katmanlı olabilirken, fiziksel adsorpsiyon tek katmanlı veya çok katmanlı olabilir. Güçlü bağ oluşumu söz

konusu olduğu için kimyasal adsorpsiyon geri dönüşü olmayan bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak artan sıcaklıkla artabilir veya azalabilir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek aktivasyon enerjisi ($>10 \text{ kcal.mol}^{-1}$) gerektirir ve termodinamik olarak tersine çevrilemez. Sıcaklık çok yükselirse, fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir (Kayacan 2007).



Şekil 2.12. Kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Rudi vd., 2020)

2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, denge durumunda adsorbe edilen türün (sıvı ve/veya gaz) miktarı (q_e) ile çözeltideki derişimi (C_e) arasındaki ilişkiyi ifade eder. Adsorpsiyon prosesi, adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon da yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Denge anında adsorbe edilen bileşenlerin miktarı (q_e), aşağıda verilen kütle dengesi denkleminde hesaplanır (Denklem 2.1); burada m , kullanılan adsorbanın kütlesi, V , çözeltinin hacmidir, C_0 ve C_e , başlangıç ve denge kirlilik derişimleridir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Denge verileri, belirli bir adsorpsiyon sistemi için etkileşim tipini belirlemede oldukça faydalıdır. Adsorpsiyon işleminin denge özelliklerini değerlendirmek için en çok kullanılan

izoterm modelleri Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson gibi izoterm modelleridir (Yılmaz 2019).

2.6.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm teorisi homojen adsorpsiyona atıfta bulunur ve katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Adsorplanmış moleküller arasında bitişik bölgeler de bile sterik engel ve yanıl etkileşim yoktur. Bu sebeple birim yüzeyde biriken madde miktarının adsorpsiyon hızına etkisi söz konusu değildir. Ayrıca adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyonudur. Tek tabaka varsayımı nedeniyle, Langmuir modeli yaygın olarak düşük derişimler için kullanılır. Bu model, Denklem 2.2'de verildiği gibi doğrusal olmayan biçimde temsil edilebilir. (Majd vd., 2022).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

Denklemden q_e birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen adsorbatın denge miktarını (mg.g^{-1}), C_e adsorpsiyondan sonra çözelti içindeki adsorbatın denge derişimini (mg.L^{-1}), K_L Langmuir adsorpsiyon sabitini (L.mg^{-1}), q_m ise birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarını (mg.g^{-1}) ifade eder.

2.6.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon sürecini tanımlar. Freundlich modelinin Langmuir modelinden farklı olarak çok katmanlı adsorpsiyona uygulanması mümkündür. Bu izoterm modelinde, adsorpsiyon ısı ve afiniteleri heterojen yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dağılmaz. Freundlich izoterm modeli ifadesi, yüzeyin heterojenliğini ve ayrıca aktif bölgelerin ve aktif bölgelerin enerjilerinin üstel dağılımını tanımlar. Bu adsorpsiyon izoterm modeli, gaz fazında heterojen yüzeylere sahip sistemler için geçerlidir. Bu durum izotermin düşük basınçta Henry yasasına uygun olmayan davranışı nedeniyle dar bir basınç aralığı sağlar. Basınç yeterince yüksek olduğunda, sonlu bir limiti yoktur. Bu nedenle, bu adsorpsiyon izoterm modeli, çok çeşitli adsorpsiyon verileri için geçerli değildir (Al-Ghouti ve Da'ana 2020). Freundlich izoterminin doğrusal olmayan eşitliği, Denklem 2.3'te verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Denklemden q_e birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen adsorbatın denge miktarını (mg.g^{-1}), K_F adsorban kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir. n , heterojenite faktörüdür. Aynı zamanda K_F ve n , katı adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Freundlich eşitliğine göre adsorplanmış miktar artan derişimle artar.

2.6.3.3. Redlich-Peterson İzoterm Modeli

Redlich–Peterson izoterm modeli, Freundlich ve Langmuir izotermelerinin sınırlamaları dikkate alınarak, Redlich ve Peterson tarafından önerilen üç parametrelilik bir izoterm modelidir. Bu model, Freundlich ve Langmuir modellerinin özelliklerini içerir ve çok çeşitli adsorbat derişimleri üzerinde adsorpsiyon dengesini göstermek için uygulanabilir. Bu model her iki modelin bir kombinasyonu olduğu için, adsorpsiyon mekanizması ideal bir tek tabakalı adsorpsiyonu izlemez (Tran vd., 2017). Bu ampirik modelin doğrusal olmayan formu, Denklem 2.4’te verilmiştir.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (2.4)$$

Denklem 2.4’de göre q_e birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen adsorbatın denge miktarıdır (mg.g^{-1}), K_{RP} (L.g^{-1}) ve a_{RP} (mg.L^{-1})^{-g}, Redlich – Peterson sabitleridir; g (boyutsuz), değeri 0 ile 1 arasında olması gereken bir üsdür.

2.6.3.4. Temkin İzoterm Modeli

Temkin adsorpsiyon modeli, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde logaritmik değil lineer bir azalma olacağı varsayımından yola çıkarak oluşturulan ve denklem 2.5’de verilen Temkin izoterm eşitliği ile ifade edilir. Bu izoterm modeli adsorbanın yüzeyinde aktif merkezler bulundukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığını kabul etmektedir (Chowdhury vd., 2011; Kumari ve Meena, 2021).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (2.5)$$

Denklem 2.5’de yer alan b, Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir (J/mol). K_T denge bağlama sabiti ($L.g^{-1}$), R ideal gaz sabiti ($8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$), T ise ortam sıcaklığını (K) ifade eder.

2.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorplanan miktara karşı temas süresi verileri çizilerek tanımlanabilir. Bu veriler, adsorpsiyon hızı ve doyma süresinin değerlendirilmesi için önemlidir. Ayrıca, kinetik verilerin modellenmesi, adsorpsiyonun tipini ve hız kontrol aşamasını belirlemeye yardımcı olur. Spesifik bir sistemin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için sözde birinci derece kinetik model (PFO), sözde ikinci derece kinetik model (PSO) ve Elovich modeli yaygın olarak kullanılan kinetik modellerdir (Ahmed ve Hameed 2019). Sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve elovich modellerini ifade eden eşitlikler sırasıyla denklem (2.6), (2.7) ve (2.8)’de tanımlanmıştır.

Sözde birinci dereceden kinetik model denklemi;

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2.6)$$

q_t : t zamanında adsorban gram başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ($mg.g^{-1}$).

q_e : Denge de adsorban gram başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ($mg.g^{-1}$).

K_1 : Sözde birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (min^{-1}).

Sözde ikinci derece kinetik model denklemi;

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e^2 t} \quad (2.7)$$

q_e : Denge de adsorban gram başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ($mg.g^{-1}$).

q_t : t zamanında adsorban gram başına adsorbe edilen adsorbat miktarı ($mg.g^{-1}$).

K_2 : Sözde ikinci dereceden adsorpsiyonun denge hızı sabiti ($g.(mg.min)^{-1}$)

Elovich kinetik model denklemi;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (2.8)$$

q_t : t zamanında adsorban gram başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg.g^{-1}).

α : Birincil adsorpsiyon hızı (mg.(g.min)^{-1}).

β : Desorpsiyon sabiti (mg.g^{-1}).

2.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmalarını (örneğin, fiziksel veya kimyasal) tanımlarken termodinamik parametrelerin incelenmesi önemli bir basamaktır. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri hesaplanırken, aşağıda verilen denklemlerde, denklem (2.9), (2.10) ve (2.11), belirtilen termodinamik yasalardan yararlanır. Burada ΔG° , Gibbs enerji değişimi, ΔH° , entalpi değişimi, ΔS° , entropi değişimi ve K_C , boyutsuz denge sabitidir (Tomul vd., 2021).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (2.9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.10)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.11)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

- Etüv (Mettler, UN 110)
- Hassas terazi (KERN ACJ/ACS, 220-4)
- Ultra saf su cihazı (PURIS, Expe-UP)
- pH metre (Thermo Scientific, Orion 3 Star)
- Sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu (MEMMERT)
- Santrifüj cihazı (Hettich Universal 320)
- Ultrasonik su banyosu (Bandelin Sonorex)
- Hidrotermal Reaktör (50 mL)
- UV/Vis spektrofotometresi (PG Instruments, T60)
- Floresans spektrofotometresi (Thermo Scientific, Varioskan Lux)
- Termogravimetrik analiz cihazı (TGA) (Seiko, SII 7200)
- Taramalı elektron mikroskopu (SEM) (ZEISS GEMINI, 500)
- Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Perkin Elmer, Frontier)
- X-Işını Kırınım Cihazı (XRD) (Bruker, AXS D8)
- Tek kristal Kırınım Cihazı (PXRD) (Bruker, APEX II Quazar)
- Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle spektrometrisi (LT MALDI-TOF MS) (Bruker, microflex)

3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Bu tez kapsamında, kullanılan kimyasal maddelerin tamamı ticari olarak satın alınıp, saflaştırma yapılmamıştır. Sentez için kullanılan kimyasal maddelerin açık formülleri ve kullanım amaçları hakkındaki bilgiler, Tablo 3.1'de özetlenmiştir. Sentezlenen MOÇ'ların hormon sensörü çalışmalarında kullanılan T3 ve T4 hormonları, metal sensörü deneylerinde kullanılan metallerin (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) nitrat ve klorür tuzları, adsorpsiyon ve kataliz deneylerinde kullanılan sodyum diklofenak (IUPAC adı sodium; 2-[2-(2,6-dikloroanilino)fenil]asetat) ve metilen mavisi boyası Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kataliz çalışmasında kullanılan NaBH_4 tuzu Fluka firmasından temin edilmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan metanol, etanol, HCl ve sodyum hidoksit kimyasalları da Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Tablo 3.1. Metal Organik Çerçevelerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Açık Formülü	Kullanım Amacı	Saflık, Üretici Firma
Kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Cd(II) sağlayıcı	%98, Sigma-Aldrich
Evropiyum(III) nitrat pentahidrat	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Eu(III) sağlayıcı	%99, Sigma-Aldrich
Trimesik asit (TMA) Benzen-1,3,5-trikarboksilik asit	$C_6H_3(CO_2H)_3$	Organik bağlayıcı	%95, Sigma-Aldrich
Tereftalik asit (TFA) Benzen-1,4-dikarboksilik asit	$C_6H_4(CO_2H)_2$	Organik bağlayıcı	%98, Sigma-Aldrich
1,10-Fenantrolin (Phen)	$C_{12}H_8N_2$	Nötr ligand	%99, Sigma-Aldrich
Dimetil formamid (DMF)	C_3H_7NO	Çözücü	%99, Sigma-Aldrich

3.3. Metal Organik Çerçevelerin Sentezi

Bu tez çalışmasında ilk olarak, nötr bir ligand olan 1,10 fenantrolin (Phen) içeren, kadmiyum (Cd) ve evropiyum (Eu) metallerinin trimesik (TMA) ve tereftalik (TFA) asit kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezler, asidik ortamda solvotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir

3.3.1. Cd-Phen-TMA (Cd-MOÇ) Sentezi

Cd-Phen-TMA yapısının sentezi için; 0,8 mmol $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 0,8 mmol Phen, 0,4 mmol TMA, hassas bir terazide tartılıp, 16 mL DMF ve 4 mL ultra saf su karışımıyla birlikte 25 mL' lik bir cam otoklav şişesine aktarılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonik su banyosunda sonikasyon işlemine tabi tutulduktan sonra pH'si 4,5 olacak şekilde 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra cam şişedeki karışım, içi teflon bir reaktöre aktarılmıştır (Şekil 3.1). Reaktör 140 °C'da 72 saat süreyle etüvde bekletilmiştir. Sentez süresinin tamamlanması ile elde edilen kristaller mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüştür. Tepkimeye girmemiş reaktanları uzaklaştırmak ve partiküllerin gözeneklerinde kalan çözücülerini temizlemek için DMF ve ultra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra mavi bant süzgeç kağıdı üzerinde kalan kristaller 70 °C'da 12 saat süreyle etüvde bekletilmiştir.

3.3.2. Eu-Phen-TFA (Eu-MOÇ) Sentezi

Eu-Phen-TFA yapısının sentezi için; 0,8 mmol $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0,8 mmol Phen, 0,4 mmol TFA, hassas bir terazide tartılıp, 16 mL DMF ve 4 mL ultra saf su karışımıyla birlikte 25 mL' lik bir cam otoklav şişesine aktarılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonik su banyosunda sonikasyon işlemine tabi tutulduktan sonra pH'si 4,5 olacak şekilde 0,1 M

NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra cam şişedeki karışım içi teflon bir reaktöre aktarılmıştır. Reaktör 120 °C'da 72 saat süreyle etüvde bekletilmiştir. Sentez süresinin tamamlanması ile elde edilen kristaller mavi bant süzgeç kağıdından süzlmüştür. Tepkimeye girmemiş reaktanları uzaklaştırmak ve partiküllerin gözeneklerinde kalan çözücülerini temizlemek için kristal, DMF ve ultra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra mavi bant süzgeç kağıdı üzerinde kalan kristaller 70 °C'da 12 saat süreyle etüvde bekletilmiştir.



Şekil 3.1. MOÇ'ların sentezinde kullanılan reaktör

3.4. Metal Organik Çerçvelerin Karakterizasyonu

Elde edilen MOÇ'ların yapıları, SEM-EDX, XRD, PXRD, TGA, FTIR ve Maldi-TOF MS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri de MOÇ yapılarının karakterizasyonunda kullanılmıştır.

3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu, odaklanmış elektron demetinin bir numune yüzeyini tarayıp, o yüzeyden görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskop çeşididir. Elektronlar örnek atomlarıyla etkileşerek değişik sinyaller üretirler. Bu sinyaller dedektörler tarafından algılanarak, örnek yüzey topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi verir. SEM'lerin ayırım gücü 1 nm ve daha iyi çözünürlük mertebelerine ulaşabilir.

Ayrıca SEM’de bulunan EDX detektörü, numune üzerinde seçilen nokta veya bölgenin kimyasal bileşimlerinin kalitatif veya yarı kantitatif olarak belirlenmesinde yararlıdır.

SEM tekniği, MOÇ’ların karakterizasyonu için rutin olarak kullanılmaktadır. Elde edilen SEM görüntüleme ile sentezlenen MOÇ morfolojilerinin, dağılımının ve parçacık boyutunun belirlenmesi, MOÇ’un uygulama alanında başarısı için oldukça önemlidir. MOÇ’ları karakterize eden gözenekli yapı küpler, çubuklar ve eşkenar dörtgen gibi çeşitli morfolojilerde oluşmasına neden olmaktadır. MOÇ’ların yalıtkan yapısına bağlı olarak SEM karakterizasyonu öncesi malzeme altın, platin ve paladyum gibi bir iletken malzeme ile kaplanmasını gerektirmektedir. Yarı kantitatif kimyasal bileşim bilgisi veren EDX sayesinde, hesaplanan metal-ligand oranı, malzeme içinde safsızlıklar hakkında bilgilendirici olabilmektedir. Ayrıca elde edilen kimyasal bileşim bilgisi ile özellikle sentez sonrası işlevselleştirmede, fonksiyonel grubun yapıya hangi oranda katıldığı kabaca tahmin edilebilir. Bu tez çalışmasında SEM-EDX analizleri ZEISS GEMINI 500 model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Analiz öncesinde daha iyi bir görüntü elde etmek amacıyla numunelere Au-Pd kaplama yapılmıştır.



Şekil 3.2. SEM-EDX Cihazı

3.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Tek Kristal Kırınımı (PXRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali

tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Bu tez çalışmasında sentezlenen MOÇ'ların kristal yapısı ve mineral bileşimi hakkında bilgi elde etmek için Bruker AXS D8 model X-Işını Kırınım Cihazı (Şekil 3.3) kullanılarak 0,014 kademe değişimi ile 40 kV gerilim ve 40 mA akım değerlerinde X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. MOÇ'ların kristal yoğunluk verileri, mono-kromatize Mo-K_α x-radyasyonu ($\lambda=0,71073$ Å) kullanılarak bir Bruker APEX II QUAZAR difraktometresine (Şekil 3.3) kaydedilmiştir. SADABS uygulanan çoklu tarama yöntemi ile absorpsiyon düzeltmesi yapıldı ve APEX2'de uzay grupları belirlenmiştir. Yapı SHELXT kullanılarak çözüldü ve daha sonra Olex2 program paketinde SHELXL kullanılarak F2 üzerinde tam matris en küçük kareler iyileştirmeleri ile rafine edilmiştir. Tüm hidrojen olmayan atomlar, $I > 2\sigma(I)$ ile tüm yansımalar kullanılarak anizotropik olarak rafine edilmiştir.

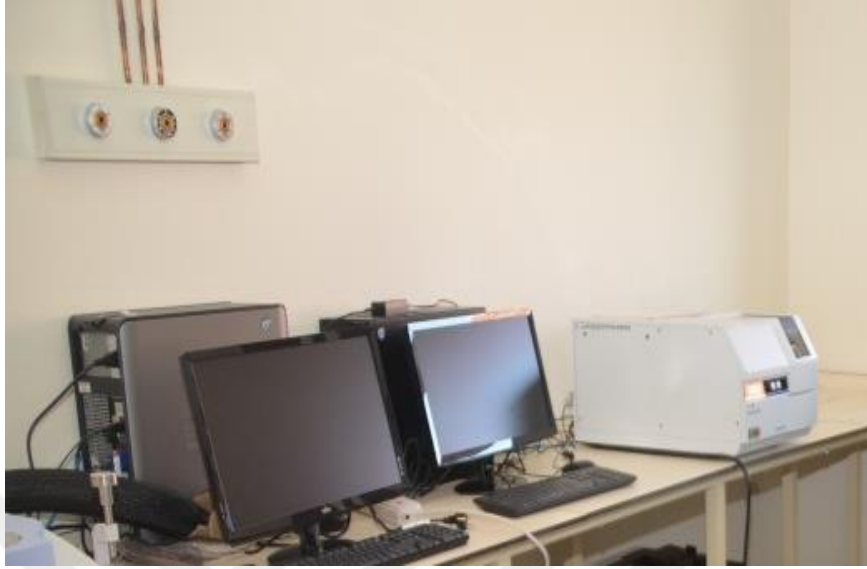


Şekil 3.3. XRD Cihazı (sol), PXRD Cihazı (sağ)

3.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizin temeli, numuneye bir sıcaklık programı uygulanırken, incelenen numunede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimlerinin belirlenmesine dayanır. Numunedeki kütle değişimi; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonlarının sonucu olabileceği gibi numunedeki bileşenlerin buharlaşarak yapıdan ayrılmasından da kaynaklanabilir. Bu tez çalışmasında sentezlenen MOÇ'ların termogravimetrik analizleri (TGA), $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ısıtma hızıyla oda sıcaklığından

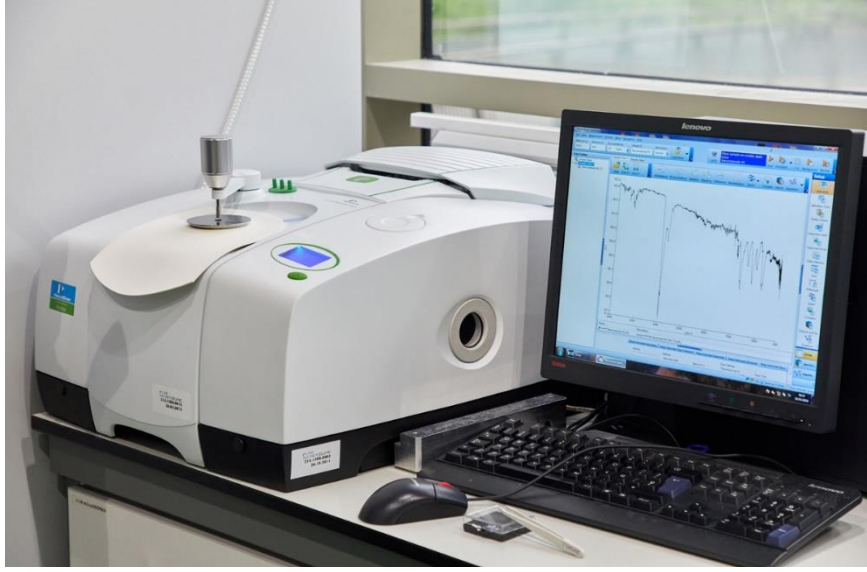
800°C'ye kadar hava atmosferi altında Seiko SII TG/DTA 7200 (Şekil 3.4) termal analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. TGA Cihazı

3.4.4. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizinde bir kızıl ötesi kaynağından üretilen ışımaya, numunenin üzerine gönderilir. Bazı dalga boylarındaki ışımalar numune tarafından soğurulurken bazıları ise numuneden geçerler. Soğurulan ışımaların dalga boyları böylece dedektör yardımıyla bulunabilir. Farklı moleküler yapılar farklı dalga boylarını soğurduklarından dedektörde ortaya çıkacak desen o yapıya özeldir. Analiz edilen materyali tanımlamak için bilinmeyen IR absorpsiyon spektrumu, bilgisayar veri tabanlarındaki standart spektrumlarla veya bilinen bir materyalden elde edilen bir spektrumla karşılaştırılır. Spektrum eşleşmeleri numunedeki bileşenleri tanımlar. MOÇ'lar, farklı pratik uygulamalara yol açabilen ilginç yüzey özellikleri sunan son derece gözenekli hibrit malzemelerdir. FTIR'ın MOÇ analizine uygulanması, bu tür katılarda safsızlıkların, yapı bozulmalarının, faz geçişlerinin veya stabilitenin varlığını tespit etmek için son derece önemlidir. Bu çalışmada sentezlenen MOÇ'ların FTIR analizleri Perkin Elmer FTIR spektrometresiyle, 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).

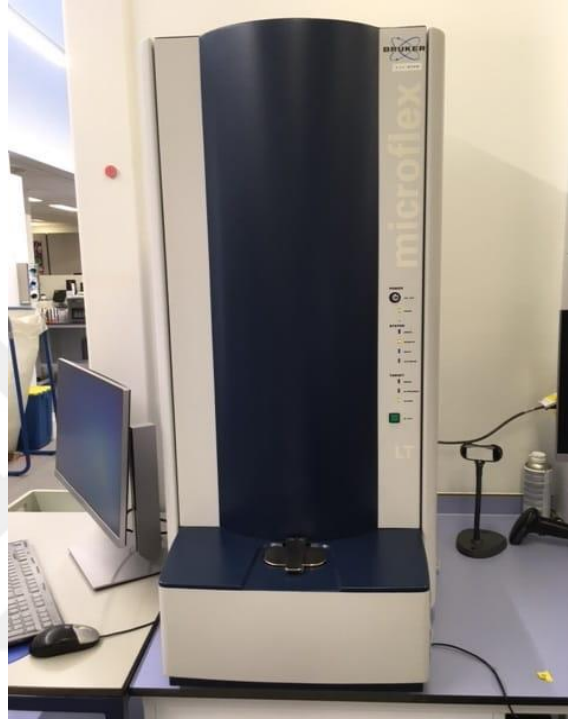


Şekil 3.5. FTIR Cihazı

3.4.5. Matris ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF MS)

Kütle spektrometreleri iyon oluşturma ve bu iyonları kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayırma yeteneğine sahip cihazlardır. Ayırmanın sağlanabilmesi için cihaz içinde elektrik ya da manyetik alanlar oluşturulur. Bu alanlar iyonların uzaysal yörüngelerini, hızını ve/veya istikametini etkileyerek ayırma sağlarlar. Elektromanyetik alanlar iyon hareketini iyonun kütlesiyle ters orantılı ve iyonun yüküyle doğru orantılı olarak etkiler. Böylece moleküler kütlelerin tespit edilebildiği, iyon bolluğuna (abundance) karşı m/z oranını gösteren kütle spektrumları elde edilir. Kütle spektrometresinin temel bileşenleri iyonlaştırıcı kaynak, analizör, detektör, veri işlemcisi ve vakum pompasıdır. Etkili bir ayırma için iyonların hava molekülleriyle çarpışması engellenmeli, yani analizör ve detektör vakumlu ortamda bulunmalıdır. İyon üretimi ise iyonlaştırma kaynağının türüne göre atmosferik basınç ya da vakum altında gerçekleştirilebilir Elektromanyetik alanlarda ayırmanın sağlanabilmesi için nötral moleküllerin iyonlara dönüştürülmesi ve ihtiyaç halinde gaz faz haline geçmeleri gerekmektedir. ESI (elektrosprey iyonizasyon) ve MALDI (matris yardımcı lazer desorpsiyon iyonizasyon) çeşitli iyonlaştırıcı kaynaklar arasındadır. ESI ile iyonlar atmosferik basınç altında oluşturulurken, MALDI'de atmosferik basınç veya vakum altında oluşturulabilir. TOF analizi, iyonların tümüne aynı miktarda enerjinin verildiği bir detektöre doğru hızlanan bir dizi iyon dayanmaktadır. Ancak iyonlar aynı enerjiye sahip olmalarına rağmen farklı kütlelerde olduğundan

dedektöre ulaşma zamanları farklıdır. En küçük iyonlar hızlarının fazla olmasından dolayı dedektöre ilk ulaşırken daha büyük olan iyonlar daha büyük kütleleri nedeniyle dedektöre daha geç ulaşırlar. Bu çalışmada kütle analizleri, matriks olarak trifloroasetik asit-tetrahidrofuran-heksan kullanılarak Bruker marka MALDI-TOF (Şekil 3.6) spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. MALDI-TOF Cihazı

3.4.6. UV- Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopinin temeli, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonra ışık şiddetinin azalmasına dayanır. Bu azalma absorplayıcı madde miktarının arttığını gösterir. Birçok molekül UV veya görünür bölge dalga boylarını absorplar. Bu cihaz örneğin derişimini belirli bir dalga boyunda absorplayıcı maddenin miktarı ile orantılı olarak absorbans olarak ölçer. UV-Vis spektroskopisi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon/komplekslerin tayinlerinde kullanılır. Bu çalışmada sentezlenen MOC'ların absorpsiyon yaptıkları dalga boyları, PG Instruments marka TG 60 model UV-Vis (Şekil 3.7) spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilen spektrum ölçümleri ile belirlenmiştir.



Şekil 3.7. UV-vis Cihazı

3.4.7. Floresans Spektrofotometre

UV veya görünür radyasyonun absorpsiyonu, elektronların singlet temel durumundan singlet uyarılmış duruma geçişine neden olur. Bu durum kararlı olmadığı için UV veya görünür radyasyon şeklinde enerji yayar ve tekli temel duruma geri döner. Bu aşamada, fazla enerjinin tamamı veya bir kısmı, atom veya molekülden ışık emisyonu olarak ayrılabilir. Bu olay gerçekleşme türüne bağlı olarak floresans veya fosferasans olarak adlandırılrsa da genel olarak lüminesans olarak adlandırılır. Bu sayede üzerinde çalışılan örneklerin lüminesans karakterleri tayin edilebilir. Bu çalışmada MOÇ yapılarının floresans özellikleri Thermo Scientific marka Varioskan Lux model (Şekil 3.8) bir floresans spektrofotometre ile aydınlatılmıştır.



Şekil 3.8. Floresans Spektrometre Cihazı

3.5. Floresans Sensör Uygulamaları

Bu tez kapsamında sentezlenen Cd-MOÇ ve Eu-MOÇ metal organik çerçevelerin floresans sensör uygulamalarında hormonlar (T3, T4), metaller (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) ve moleküler türler (askorbik asit, glikoz ve üre) gibi farklı analitlerin sentezlenen MOÇ'lar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bütün hedef türler için floresans ölçümleri ortak bir derişimde (1 mM) floresans mikrolaka okuyucu (Şekil 3.9) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MOÇ'ların floresans şiddetlerine etki eden türlerin derişim değişimlerine olan duyarlılığının tespiti için farklı derişim aralıklarında ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.9. Floresans mikroplaka okuyucu

Floresans ölçümleri için, 3 mg katı malzemeye 3 mL ultra saf su eklenerek süspansiyon çözeltiler hazırlanmış ve çözeltiler 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra çözeltiler olgunlaşması için 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bütün floresans ölçümlerinde aynı prosedür uygulanmıştır ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cd-MOÇ ve Eu-MOÇ komplekslerinin floresans ölçümlerinde sırasıyla 276 ve 254 nm uyarılma dalga boyu (λ_{ex}) kullanılmıştır.

Hedef türlerin floresans spektrumlarından elde edilen veriler Stern-Volmer denklemi kullanılarak analiz edilmiştir.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[A] \quad (3.1)$$

Denklem (3.1)'de K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabitini (M^{-1}) I_0 ve I , hedef türün eklenmesinden önceki ve sonraki lüminesans yoğunluklarını ve $[A]$, hedef türün (mM) molar derişimini ifade eder (Ji vd., 2018).

$$\text{Floresans söndürme verimi \%} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)'de I_0 ve I , hedef türün eklenmesinden önceki ve sonraki lüminesans yoğunluklarını ifade eder.

Hedef türler için tespit sınırları denklem (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3\delta}{K_{SV}} \quad (3.3)$$

K_{SV} : Söndürme sabiti (M^{-1})

δ : Standart sapma (Fan vd., 2021)

3.6. Adsorpsiyon Uygulamaları

Çevreye salınan farmasötik atıklar hem insanlar hem de sucul yaşam için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Diklofenak (DCF), steroid olmayan antiinflamatuvar ilaç (NSAID) grubunda yer alan, genellikle ağrı ve iltihabı azaltmak için yaygın kullanıma sahip bir ilaç türüdür. Hemen hemen her eczanede reçetesiz satılan bir ürün olarak kolayca erişilebilmekte ve yaygın olarak tüketilmektedir. Etkili bir ağrı kesici olmasına rağmen DCF, Avrupa yüzey suları için çevresel bir risk oluşturmaktadır ve ayrıca en yüksek akut toksisiteye sahip NSAID'lerden biri olarak tanımlanmıştır (Prasetya ve Li, 2021).

Bu tez kapsamında sentezlenen Cd-MOÇ kompleksi önemli bir mikro organik kirletici olan DCF'yi sulu sistemlerden uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Cd-MOÇ üzerine diklofenak adsorpsiyonu bir kesikli sistemde incelenmiştir. Her adsorpsiyon deneyinde, önceden belirlenmiş miktarda Cd-MOÇ, 50 mL'lik kapaklı bir erlenmayer şişesine konulmuş ve ardından belirli bir derişime sahip 25 mL DCF çözeltisi ilave edilmiştir. DCF'nin asidik koşullar altında çözünürlüğünün azalması nedeniyle, deneyler çözeltinin doğal pH'ında (6,5) gerçekleştirilmiştir. Karışım, 200 rpm'de ve 25 °C'da önceden belirlenmiş bir süre için orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra, süspansiyondan 10 mL'lik kısım alınmış ve 4500 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminin ardından süpernatant ayrılmış ve bir UV-vis spektrofotometresi (PG Instruments TG 60) kullanılarak analizi gerçekleştirilmiştir.

Ölçümlerden önce, maksimum absorbans dalga boyunda ($\lambda_{max}=278$ nm) ultra saf su içindeki farklı DCF derişimlerinin absorbansları ölçülerek bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Çözeltide kalan DCF derişimi, oluşturulan bu kalibrasyon eğrisine göre aynı dalga boyunda ($\lambda_{max}=278$ nm) absorbansı ölçülerek belirlenmiştir. Her deney en az üç kez tekrarlanmış ve bu deneylerin ortalama değerleri rapor edilmiştir.

3.6.1. Adsorban Miktarının Diklofenak Giderimi Üzerine Etkisi

DCF'nin adsorpsiyon ile gideriminde adsorban miktarının etkisi farklı miktarda Cd-MOÇ kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla 3,1; 6,25; 12,5; 18,75; 25 mg Cd-MOÇ içeren 25 mL 100 mg.L⁻¹ DCF çözeltileri (pH=6,5) 24 saat oda sıcaklığında 200 rpm hızında orbital bir çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Süspansiyonlardan 24 saatin sonunda 10 mL'lik kısım alınmış ve 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir ($\lambda_{max}=278$ nm).

3.6.2. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Kinetik çalışmalar her adsorpsiyon deneyi için, 25 mL çözelti hacmi ve 3,1 mg Cd-MOÇ kullanılarak pH 6,5 ve oda sıcaklığında iki farklı DCF derişimi (10 ve 20 mg/L) ile 0-300 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında, süspansiyonlar 4500 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon kinetiği modelleri, Origin-Pro programı kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini kinetik parametreler, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir.

3.6.3. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi çalışması, 3 farklı sıcaklıkta (25, 35, 40 °C) 5-800 mg.L⁻¹ aralığında DCF derişimleri için araştırılmıştır. Bunun için, 25 mL çözelti hacmi ve 3,1 mg adsorban miktarı kullanılarak pH 6,5' da çözeltiler 4 saat çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında, süspansiyonlar 4500 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon izoterm modelleri, Origin-Pro programı kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini izoterm parametreleri, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir.

3.6.4. Cd-MOÇ'un Sıfır Yük Noktasının (pH_{PZC}) Belirlenmesi

Cd-MOÇ'un pH_{PZC} noktasını belirlemek için 250 mL 0,1 M NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 25'er mL alınarak 50 mL'lik kapaklı erlenmayer

şişelerine konulmuştur. Daha sonra çözeltilerin pH'ları 2-11 arasında olacak şekilde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve pH değerleri kaydedilmiştir. pH'ları ayarlanmış NaCl çözeltilerine 50 mg Cd-MOÇ adsorbanı ilave edilmiş ve deneyler, 25 °C oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Sürenin tamamlanmasından sonra son pH değerleri tekrar ölçülerek kaydedilmiştir. pH_i ve pH_s arasındaki fark ($\Delta pH = pH_i - pH_s$) pH_i 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen eğri ile ΔpH_i 'nin kesişme noktası pH_{PZC} olarak belirlenmiştir.

3.6.5. Termodinamik Çalışması

Adsorpsiyon termodinamik parametreleri—standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°)—DCF adsorpsiyonunun fiziksel ve kimyasal mekanizmalarını tahmin etmek için van't Hoff denkleminde hesaplanmıştır (Denklem 3.1).

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.1)$$

$$K_C \approx K_L \times M_{\text{Diklofenak}} \times C^\circ \times 10^3 \quad (3.2)$$

burada K_L ($L \cdot mg^{-1}$) Langmuir sabitidir; $M_{\text{Diklofenak}}$ ($g \cdot mol^{-1}$), DCF molar kütesidir; ve C° standart durumdur ($C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$); 10^3 faktörü, birimi gramdan miligramla dönüştürmeye izin verir; R, evrensel gaz sabitidir ($0,00831 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \times K)^{-1}$); ve T, Kelvin (K) cinsinden mutlak sıcaklıktır.

3.6.6. Desorpsiyon Çalışması

Desorpsiyon çalışmaları için öncelikle 25 mL hacminde $25 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ derişiminde DCF çözeltileri 3,1 mg Cd-MOÇ adsorbanı ile pH 6,5'da 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında çözeltiler santrifüjlenmiş ve katı adsorban ayrılarak 24 saat boyunca 60 °C de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Cd-MOÇ adsorbanından DCF'nin uzaklaştırılması için dört farklı eluent (0,2 M HCl; 0,5 M NaOH; Etanol ve Metanol) kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi için $0,125 \text{ g} \cdot L^{-1}$ adsorban çözelti hacmi oranı uygulanmış ve adsorpsiyon işleminde olduğu gibi 4 saatlik bir karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltiler santrifüjlenmiş ve süpernatant kısmında

desorbe edilen DCF derişimleri UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenmiştir. Diklofenak desorpsiyon kapasitesi denklem (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_{des} = \frac{C_{des}V}{m} \quad (3.3)$$

Q_{des} : Denge de adsorbanın gramı başına desorbe edilen diklofenak miktarı ($mg.g^{-1}$).

C_{des} : Süpernatant kısmındaki DCF derişimi ($mg.L^{-1}$).

V : Eluent hacmini (L)

m : Adsorban kütlesi (g).

DCF desorpsiyon verimi (%) denklem (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Desorpsiyon verimi} = \frac{Q_{des}}{Q_e} \times 100 \quad (3.4)$$

Q_e : Diklofenak adsorpsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$) (Şahin 2021).

3.7. Kataliz Uygulaması

Bu tez kapsamında sentezlenen Eu-Phen-TFA MOÇ'nun katalitik aktivitesinin belirlenmesi için tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan boyar maddelerden biri olan metilen mavisi (MM) boyası kullanılmış ve Eu-MOÇ'un MM'nin renk giderim çalışmalarında katalizör olarak görev yapıp yapmadığı araştırılmıştır.

Bu kapsamda 1 mL 60 mg/L derişimde MM boyasına, 1 mL 0,1 M $NaBH_4$ ve 1,5 mg Eu-MOÇ eklenmiş ve son hacim ultra saf su ile 3 mL'ye tamamlanmıştır. MM boyasının bozunma tepkimesinin ilerlemesi UV-vis spektrometre cihazı kullanılarak farklı zaman aralıklarında spektrum alınarak izlenmiştir ($\lambda_{max}=665$ nm). Ayrıca boya ve $NaBH_4$ çözeltisine Eu-MOÇ ilave edilmeden kontrol deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi boyasının bozunum yüzdesi ve katalitik verimi sırasıyla denklem (3.5) ve (3.6) hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Bozunum} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.5)$$

A_0 : Başlangıç absorbans değeri.

A_t : t zamanındaki absorbans değeri.

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt \quad (3.6)$$

k : Söзде birinci dereceden oran sabiti (Wang vd., 2014; Wang vd., 2018; Ivanets vd., 2019; Trak 2020).



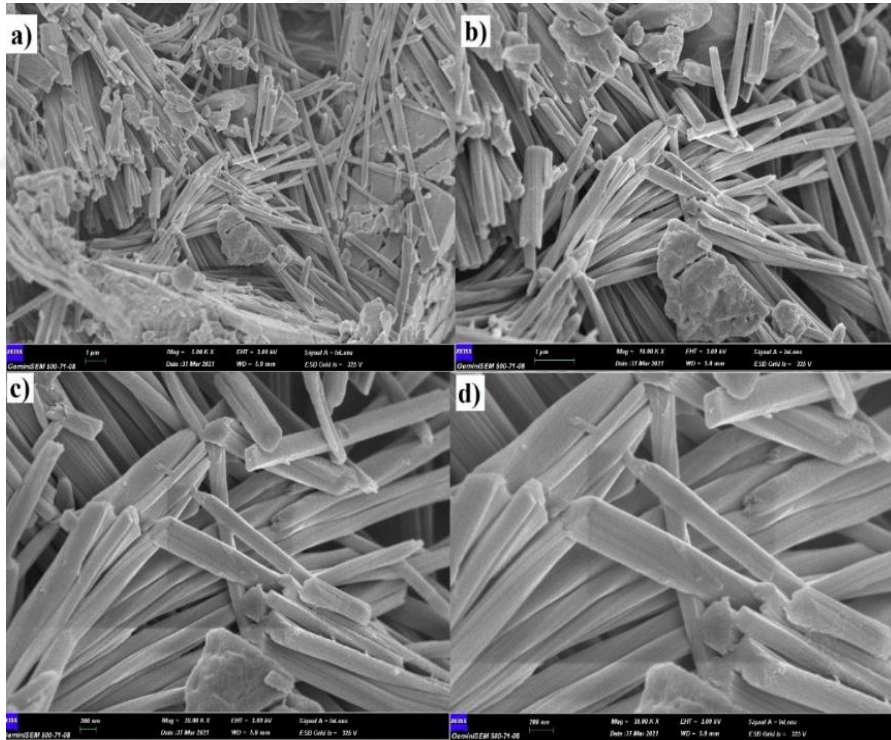
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Cd-MOÇ Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında, sentezlenen Cd-MOÇ kompleksinin yapısal analizi için SEM, EDX, XRD, TGA, FTIR, Maldi-TOF gibi farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

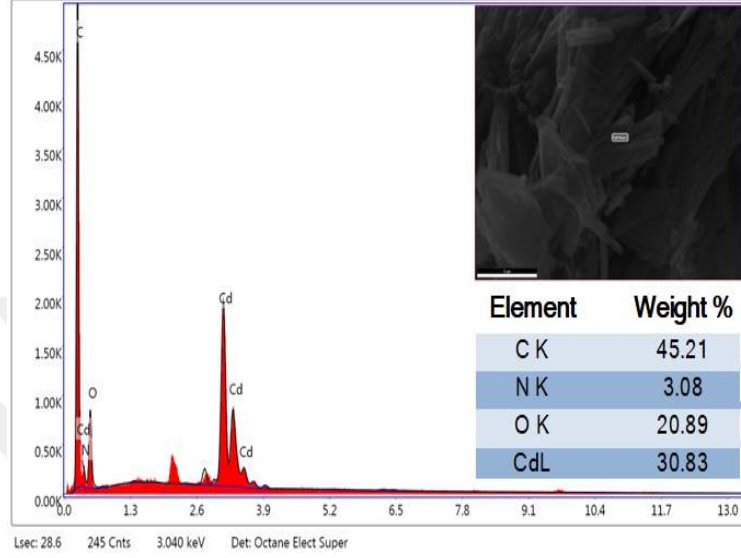
4.1.1. SEM Görüntülemesi ve EDX Analizi

Sentezlenen Cd-MOÇ yapısının yüzey morfolojisi ve saflığı hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX görüntüleri alınmıştır. Cd-MOÇ yapısının farklı büyütme oranlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’ den de anlaşılacağı üzere Cd-MOÇ kristalleri gözenekli bir yapıdan ziyade tek tip sütun benzeri çubuk yapıları olarak gözlenmektedir (Lian ve Yan, 2016; Qin vd., 2021).

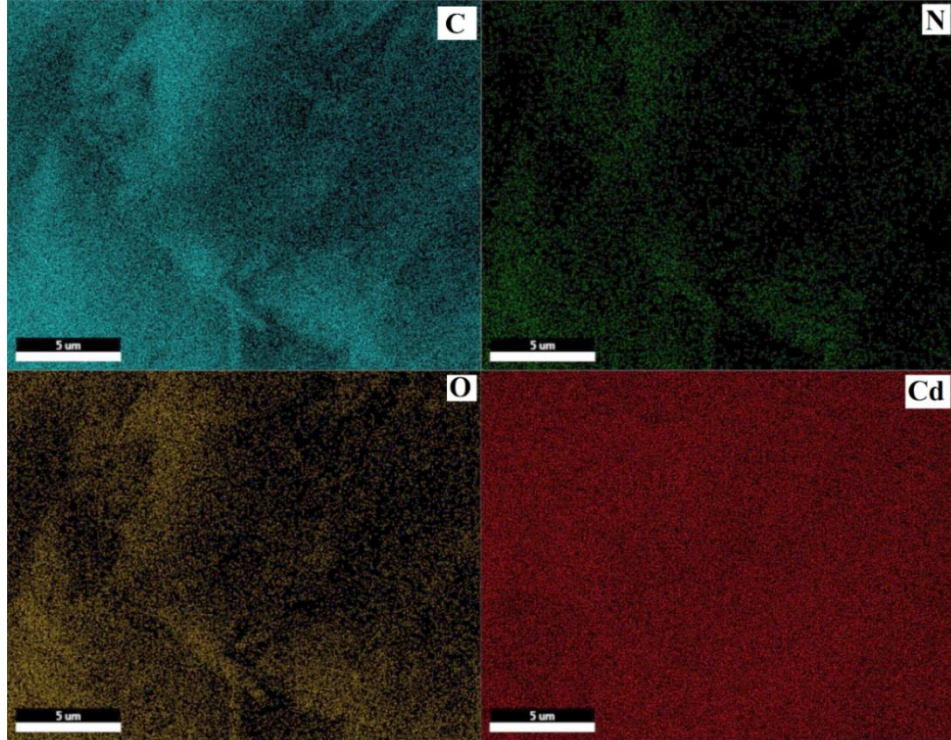


Şekil 4.1. Cd-MOÇ’un farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri;
(a) 5000 KX, (b) 10.000 KX, (c) 20.000 KX, (d) 30.000 KX

Cd-MOÇ'un EDX spektrumu (Şekil 4.2), sırasıyla %45,21; %3,08; %20,89 ve %30,83 oranla C, N, O ve Cd elementlerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca, Cd-MOÇ'un EDX haritalaması (Şekil 4.3) ile de yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği ve elementlerin yapıda homojen olarak dağıldığı desteklenmektedir.



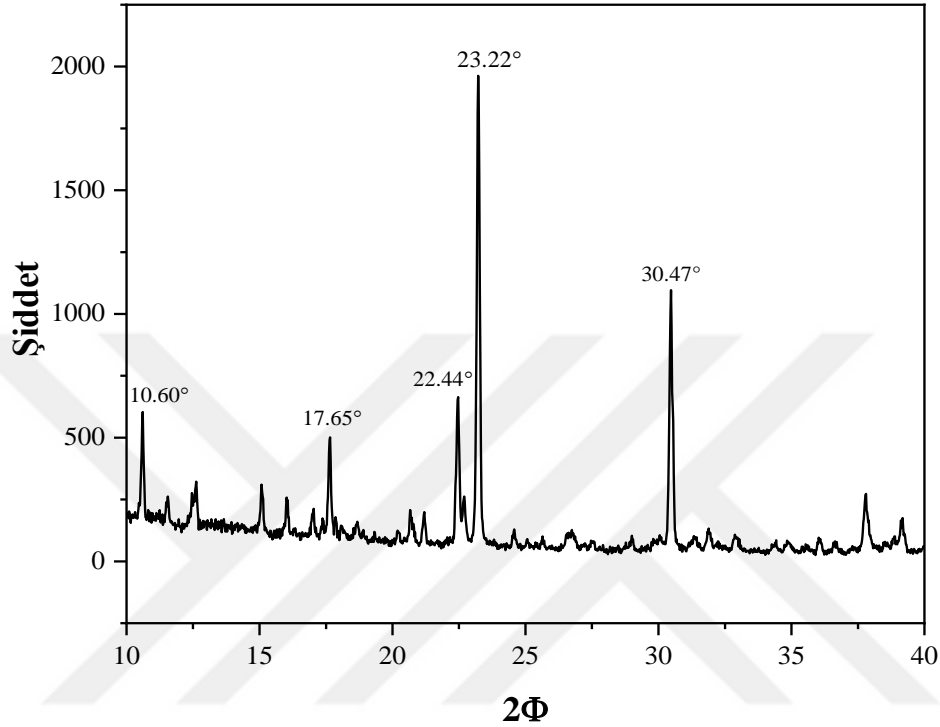
Şekil 4.2. Cd-MOÇ'un EDX spektrumu



Şekil 4.3. Cd-MOÇ'un elementel haritalaması

4.1.2. XRD Analizi

Sentezlenen Cd-MOÇ'un kristal yapı ve fazlarını belirlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen XRD grafiği, Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



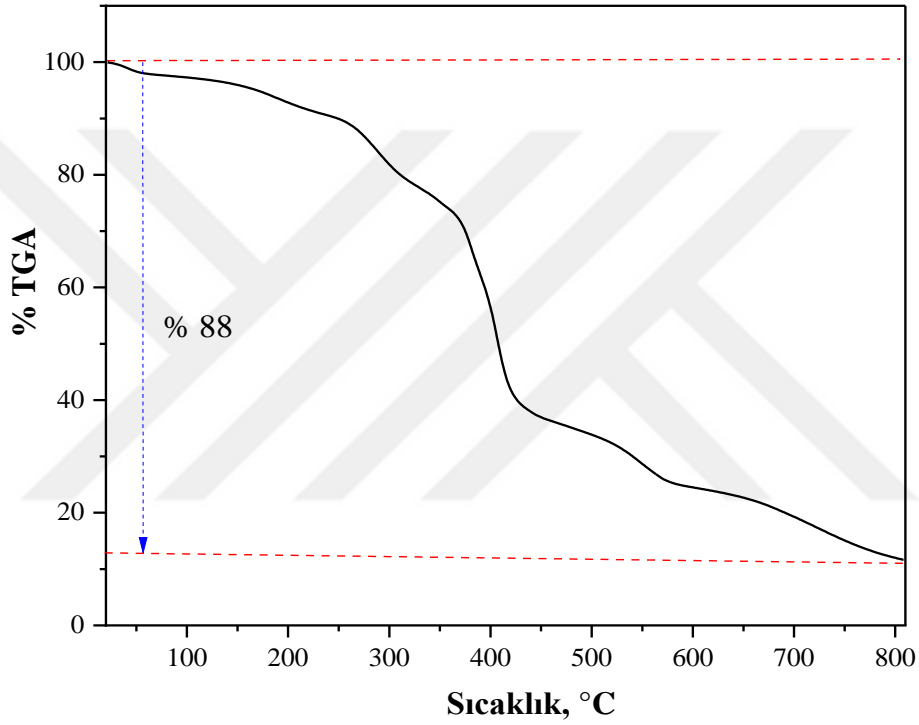
Şekil 4.4. Cd-MOÇ XRD Spektrumu

Cd-MOÇ XRD spektrumu incelendiğinde 10.60°, 17.65°, 22.44°, 23.22° ve 30.47° açı değerlerinde gözlemlenen piklerin (110), (202), (222), (202) ve (330) düzlemsel özellikleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Cd-MOÇ için bu tepe değerleri, yapılan kütüphane taraması sonucu PDF 00-058-1869 nolu kart verileri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Cd-MOÇ kristali monoklinik yapıda olup dar gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Cd-MOÇ'un termal kararlılığını incelemek için TGA analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA eğrisi, Şekil 4.5'de verilmiştir. TGA eğrisi incelendiğinde, 90-170°C arasındaki kütle kaybının (%4) sentezde kullanılan su ve DMF çözücülerinden

kaynaklandığı düşünülmektedir (Lian ve Yan, 2016). 230 ve 360°C'de başlayan kütle kayıpları, çerçeveyi oluşturan 1,10-fenantrolin monohidrat ve benzen-1,3,5-trikarboksilik asidin ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Lian ve Yan, 2016; Elshafie vd., 2020). Son kalıntının tamamı CdO olduğu kabul edilmiştir (%12). Cd-MOÇ'un molekül formülünden, $C_{42}H_{32}Cd_2N_4O_{14}$ ($M_A=1040,32$), hesaplanan (CdO, $M_A= 128,41$) teorik kalıntı miktarı, %12,34 değeri analiz sonucu elde edilen değerle örtüşmektedir (Yang vd., 2020; Su ve Guo, 2021).

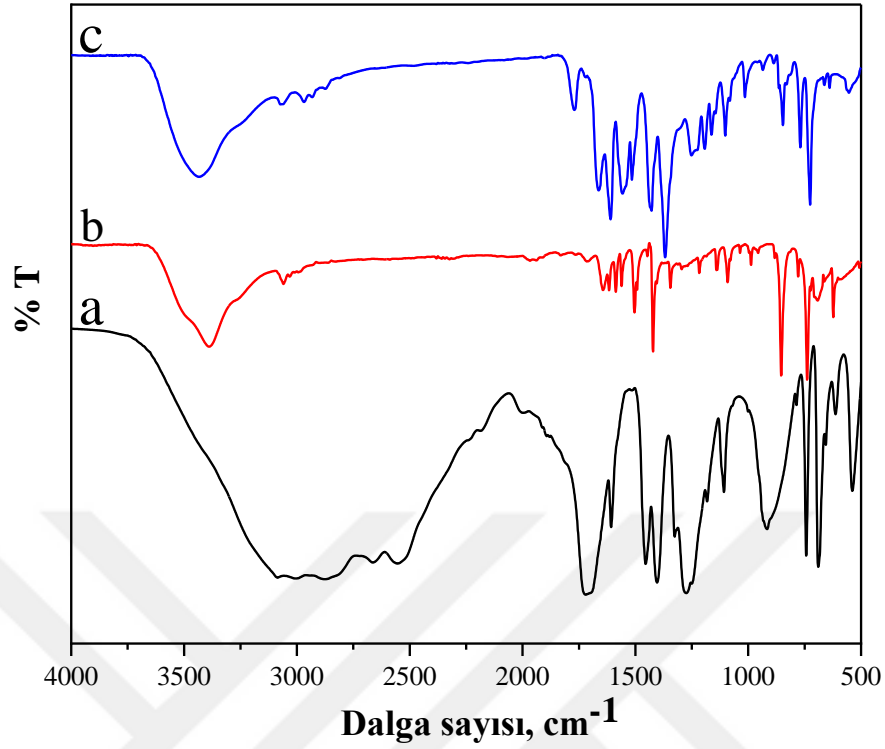


Şekil 4.5. Cd-MOÇ TGA eğrisi

4.1.4. FT-IR Analizi

Cd-MOÇ kompleksinin FT-IR analizi 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındaki dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda Cd-MOÇ'un yüzeyinde bulunan yapıları, sentezinde kullanılan liganlarla karşılaştırmak için 1,10-fenantrolin ve trimesik asit ligandlarının FTIR spektrumları aynı şartlar altında ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile çizilen FTIR spektrumları, Şekil 4.6'da verilmiştir.

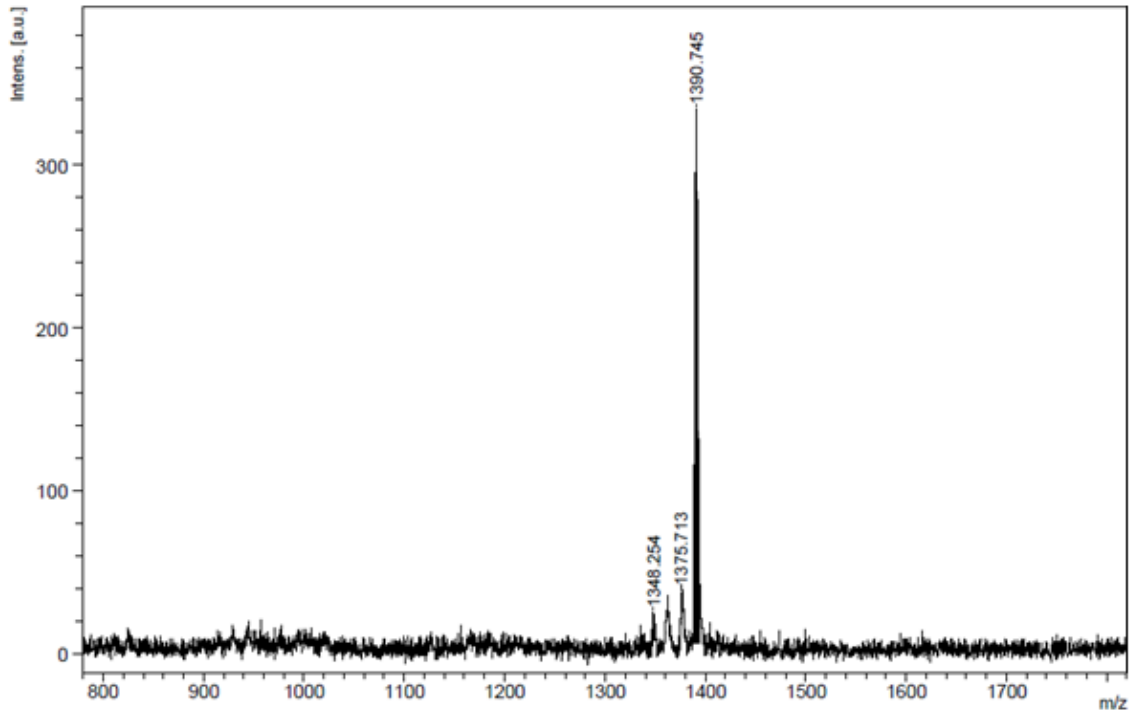
Saf trimesik asit FTIR spektrumu, Şekil 4.6'da (spektrum a) verilmiştir. Asitlerde gözlenmesi beklenen karakteristik geniş OH- piki 3085 cm^{-1} 'de görülmektedir. $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, aşağıdaki şekilde atanan karboksilik asit gruplarına karşılık gelir: COOH (1719 cm^{-1}), COO⁻ asimetrik (1607 cm^{-1}) ve COO⁻ simetrik (1454 ve 1404 cm^{-1}) esneme bantlarıdır. Ayrıca trimesik asitte gözlenmesi beklenen karakteristik C-O simetrik gerilme piki 538 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1182 ve 916 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler sırasıyla C=C ve C-H piklerine karşılık gelmektedir (Mahalakshmi ve Balachandran, 2014; Alammar vd., 2018; Santolalla-Vargas vd., 2020). 1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu Şekil 4.6'da (spektrum b) verilmiştir. Literatür incelendiğinde 1,10-fenantrolin FTIR spektrumu C = C, C = N gerilme bantları, fenantrolin ligandının iskelet titreşim bandı ve C-H düzlem dışı bükülme titreşim batları olmak üzere dört karakteristik pik içerir. Bu pikler sırasıyla spektrum b'de 1643 , 1588 , 1561 ve 853 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Zhang vd., 2013; Wang vd., 2015; Dar vd., 2019; Mu vd., 2020). Sentezlenen Cd-MOÇ'un FTIR spektrumu, Şekil 4.6'da (spektrum c) sunulmuştur. Fenantrolin ligandının spektrumu (spektrum b) ile karşılaştırıldığında, C = C (1643 cm^{-1}) ve C = N (1588 cm^{-1}) gerilme titreşim bantlarının sentezlenen komplekste sırasıyla 1663 ve 1613 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca fenantrolin ligandının iskelet titreşim piki 1561 'den 1552 cm^{-1} 'e değişmiştir ve C-H bağının düzlem dışı bükülme titreşim tepe noktası ise 853 cm^{-1} 'den oluşan komplekste 846 cm^{-1} 'e kaymıştır. Trimesik asit spektrumunda mevcut olan karakteristik pikler OH (3085 cm^{-1}), COOH (1719 cm^{-1}), COO⁻ asimetrik (1607 cm^{-1}) ve COO⁻ simetrik (1454 ve 1404 cm^{-1}) ve ayrıca metal karbonatlar (C = O 1500 ve 300 cm^{-1} arası karakteristik bantlar) sentezlenmiş kompleksin spektrumunda gözlenmez, bu ayrıca başlangıç malzemesi olarak kullanılan trimesik asidin reaksiyonda tamamen tüketildiğini gösterir (Mahalakshmi ve Balachandran, 2014).



Şekil 4.6. (a) Trimesik asit, (b) 1,10 fenantrolin, (c) Cd-MOÇ FTIR spektrumları

4.1.5. MALDI-TOF MS Analizi

Cd-MOÇ'un kütle analizinde matris olarak trifloroasetik asit-tetrahidrofuran-heksan kullanılmıştır. Örnek-matriks karışımları homojen hale getirildikten sonra bir MALDI örnek plakasındaki her bir spota 0,5 ile 1,0 µL hacimleri arasında uygulanmış ve açık havada kurutulmuştur. Cd-MOÇ'un Şekil 4.7'de verilen MALDI-TOF kütle spektrumu Cd-MOÇ'un önerilen yapısını kanıtlamıştır. Şekil 4.6'da 1390 m/z'de gözlemlenen tepe noktası, Cd-MOÇ (1040.32 g/mol) + 1 mol matris trifloroasetik asit (114.02 g/mol) + 2 mol tetrahidrofuran (72.11 g/mol) + 1 mol heksan (86.18 g/mol) toplam moleküler ağırlıklarına eşittir.



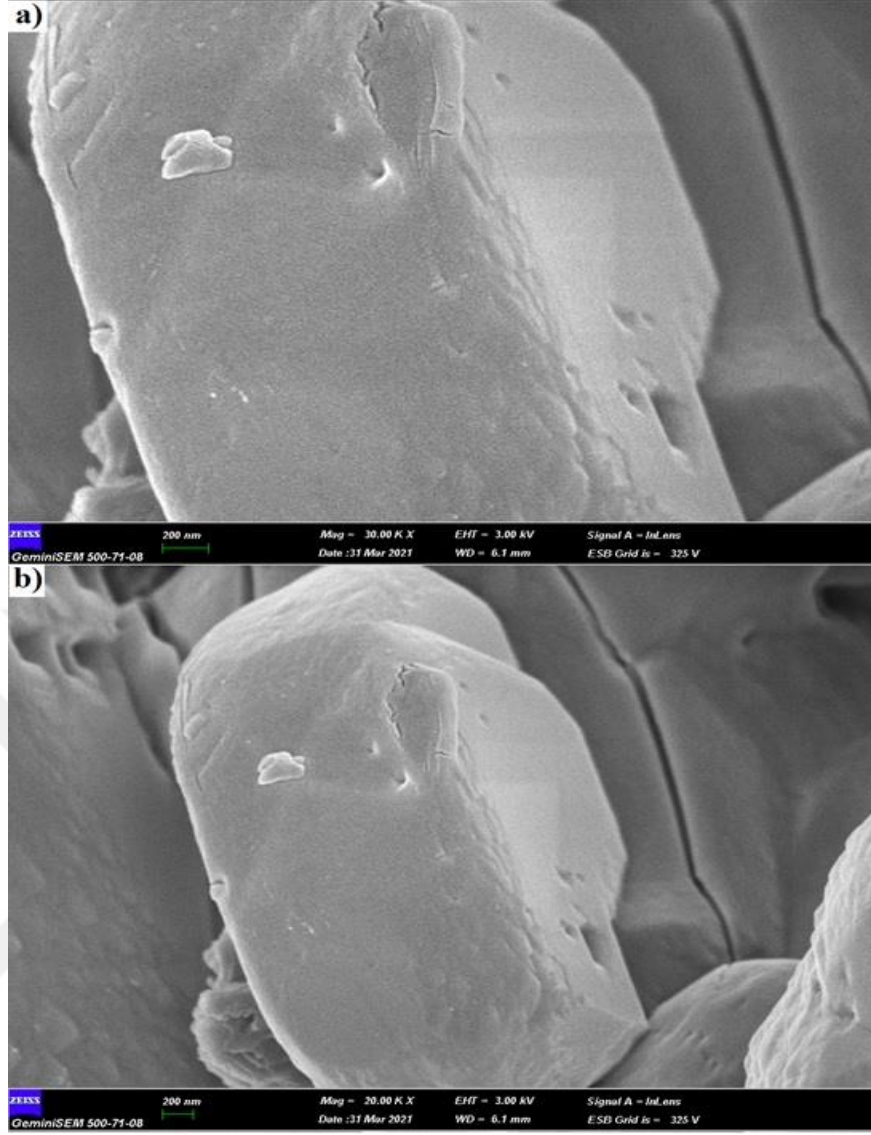
Şekil 4.7. MALDI-TOF tekniği ile kaydedilen Cd-MOÇ'un kütle spektrumu.

4.2. Eu-MOÇ Karakterizasyon Çalışmaları

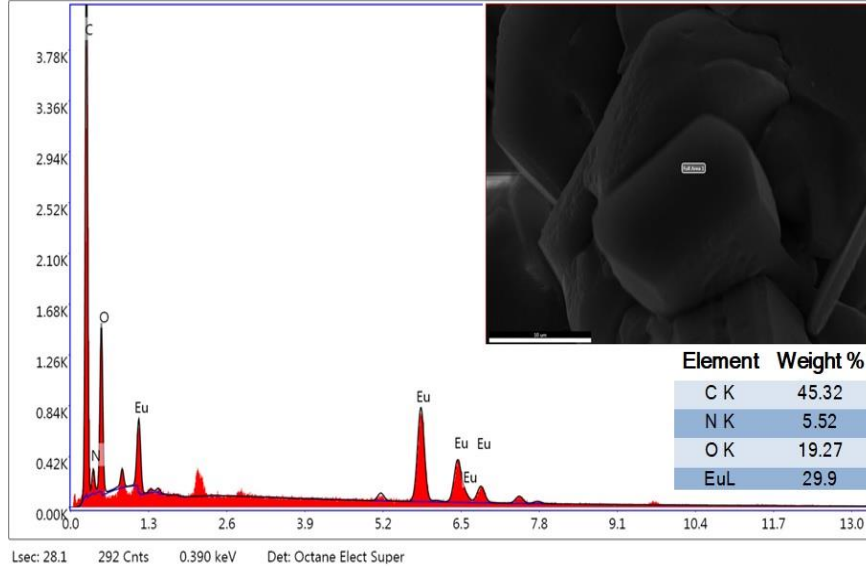
Yürütülen tez çalışması kapsamında, sentezlenen Eu-MOÇ kompleksinin yapısal analizi için SEM, EDX, PXRD, TGA, FTIR gibi farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

4.2.1. SEM Görüntülemesi ve EDX Analizi

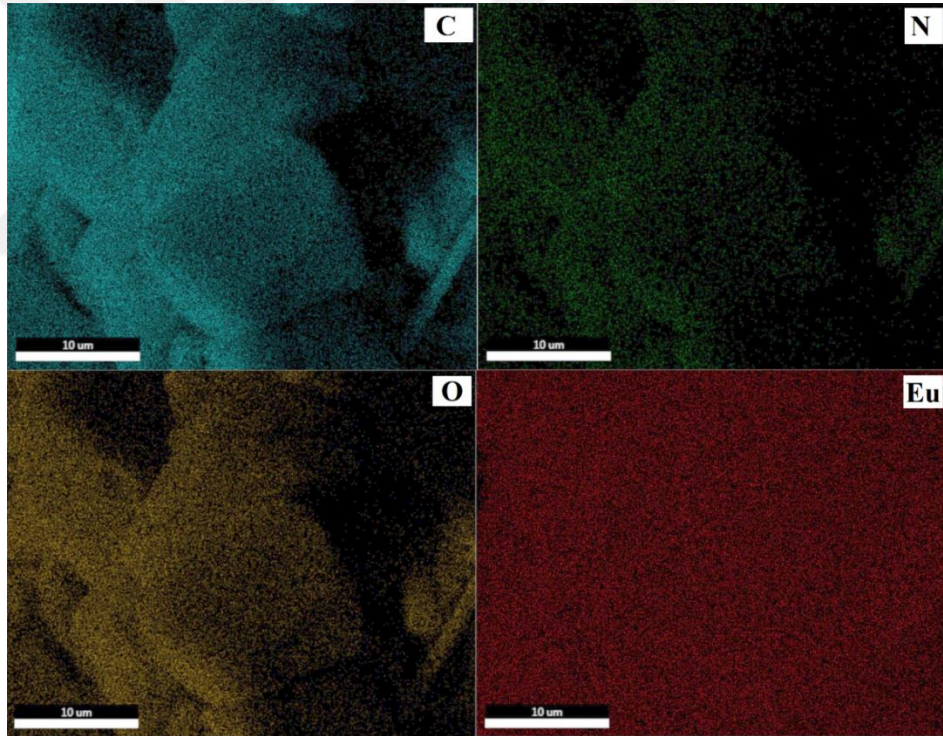
Sentezlenen Eu-MOÇ kompleksinin yüzey morfolojisi ve saflığı hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX görüntüleri alınmıştır. Eu-MOÇ'un farklı büyütme oranlarına ait SEM görüntüleri, Şekil 4.8'de ve EDX spektrumu Şekil 4.9'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde sırasıyla %45,32 (teorik: 46,6), %5,52 (teorik: 5,17), %19,27 (teorik:17,73) ve %29,9 (teorik: 28,07) oranla C, N, O ve Eu elementlerinin varlığını göstermektedir. EDX analizi sonucu elde edilen veriler teorik olarak hesaplanan verilerle uyum içerisindedir. Şekil 4.10'da verilen haritalama incelendiğinde dağılımın homojen ve düzgün bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.8. Eu-MOÇ'un farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri;
(a) 30.000 KX, (b) 20.000 KX



Şekil 4.9. Eu-MOÇ EDX Spektrumu



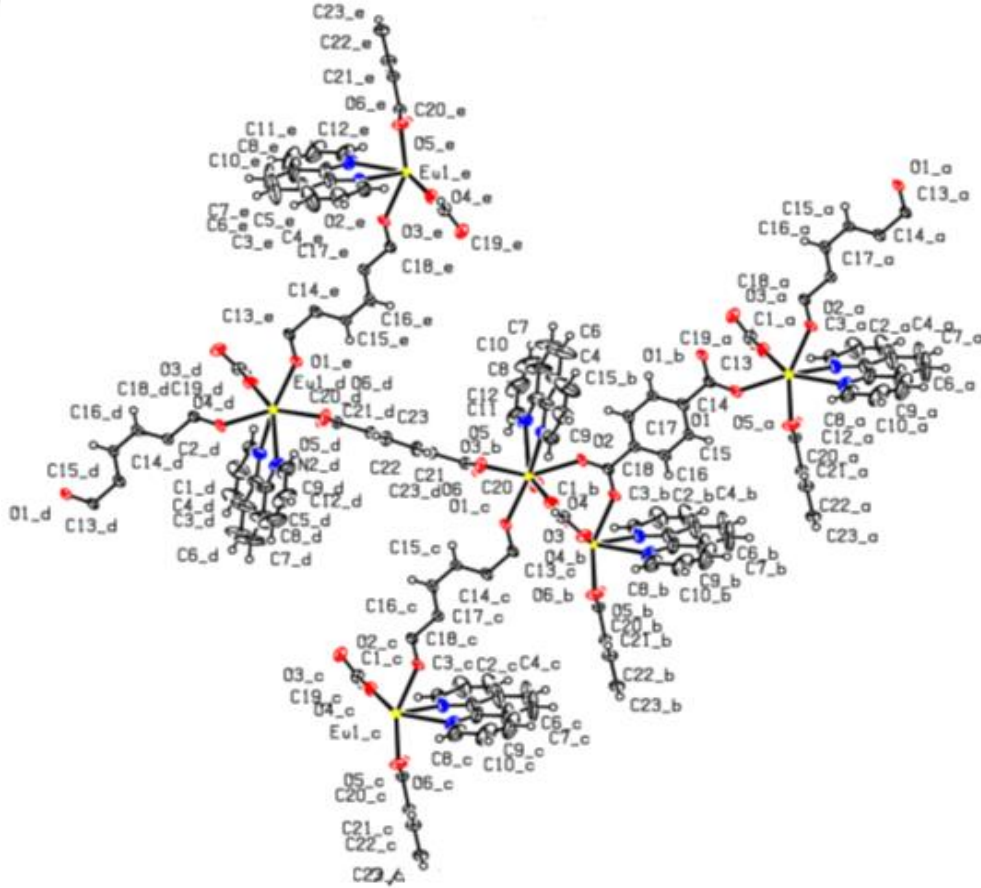
Şekil 4.10. Eu-MOÇ'un elementel haritalaması

4.2.2. PXRD Analizi

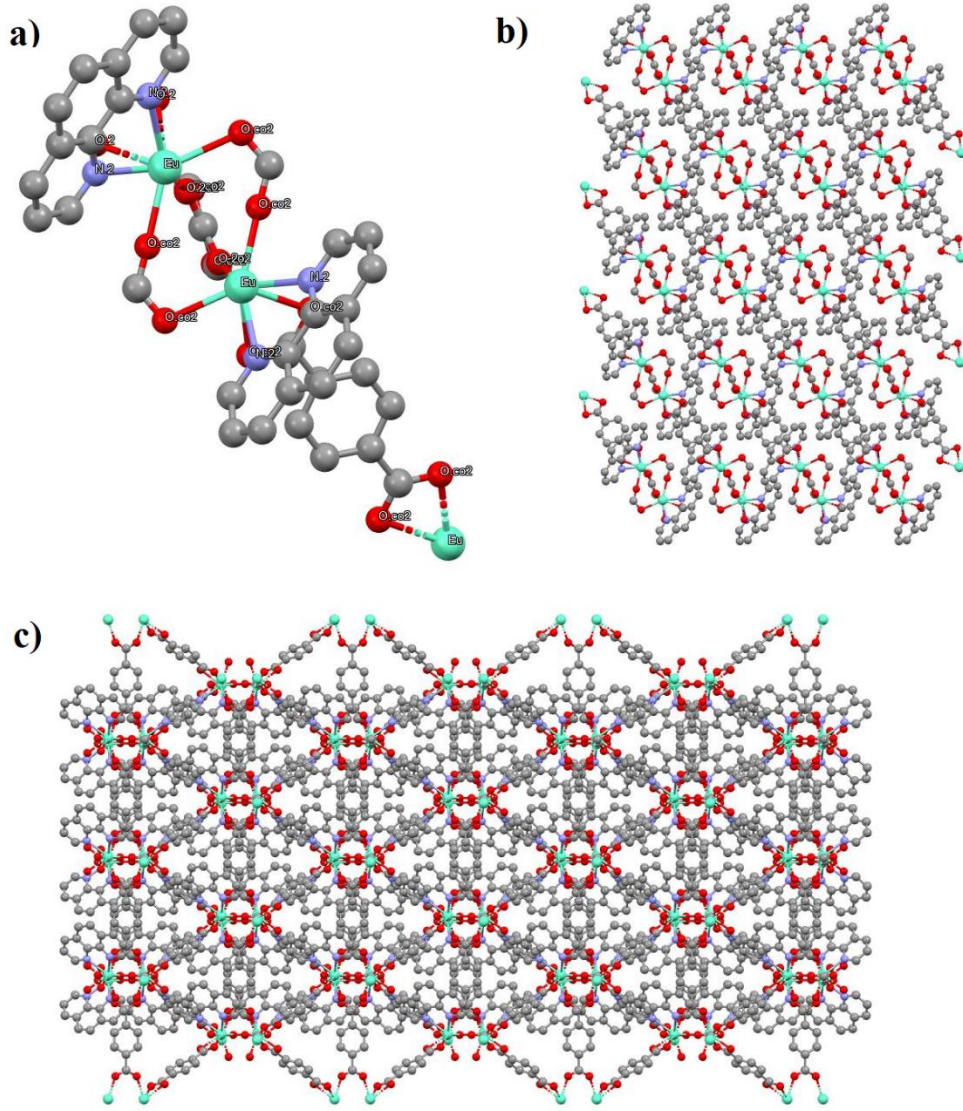
$C_{21}H_{13}EuN_2O_6$ kristalinin yoğunluk verileri, mono-kromatize Mo-K α x-radyasyonu ($\lambda=0,71073$ Å) kullanılarak bir Bruker APEX II QUAZAR difraktometresine kaydedildi.

SADABS'de uygulanan çoklu tarama yöntemi ile absorpsiyon düzeltmesi yapıldı ve APEX2'de uzay grupları belirlendi. Yapı SHELXT (Sheldrick, 2015a) kullanılarak çözüldü ve daha sonra Olex2 program paketinde (Dolomanov vd., 2009) SHELXL (Sheldrick, 2015b) kullanılarak F2 üzerinde tam matris en küçük kareler iyileştirmeleri ile rafine edildi (Şekil 4.11). Tüm hidrojen olmayan atomlar, $I > 2\sigma(I)$ ile tüm yansımalar kullanılarak anizotropik olarak rafine edildi.

$C_{21}H_{13}EuN_2O_6$ kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.1'de, atomlar arası bağ açıları ($^\circ$), Tablo 4.2'de, bağ uzunlukları (Å), Tablo 4.3'de, hidrojen atom koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri ise, Tablo 4.4'de verilmiştir. Beyaz kristallerden oluşan kompleksin ORTEP görünümü Şekil 4.11'de, Mercury programı ile çizilmiş farklı düzlemlerde paketlenmiş yapısı, Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Eu-MOÇ kristalinin ORTEP görünümü



Şekil 4.12. Eu-MOÇ kristalinin (a) plato çizimi (b) 2D ve (c) 3D çerçeve yapısı.

Eu-MOÇ kompleksi monoklinik kristal sisteminde olup uzay grubu $C2/c$ ve $a=21.612(2)$ Å, $b=11.2641(10)$ Å, $c=16.4772(14)$ Å ve $\beta=90.359(2)^\circ$ 'dir. Tek kristal X-ışını analizi, Eu-MOÇ'un, üç boyutlu bir mikro gözenekli yapı oluşturmak için esnek tereftalik asit ligandı (TFA) ve 1,10-fenantrolin ligandı tarafından inorganik yapı birimleri olarak iki çekirdekli veya polinükleer metalik birimleri aldığını gösterir.

Binükleer ünite de bir adet Eu(III) iyonu bir adet 1,10-fenantrolin ligandı, 3 adet tereftalik asit ligandından oluşmaktadır. Eu(III) atomu bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir (İnan 2017; Gülsün 2019). Şekil 4.11 ve 4.12'den görüldüğü gibi her bir Eu(III) iyonu için O atomları tereftalik asit ligandının -COO grubundan, N atomları ise 1,10-fenantrolin ligandından gelmek üzere toplam sekiz koordinasyona sahiptir. Altı

karboksil oksijen atomu arasında, dört karboksil oksijen (O1, O2, O5, O6) Eu(III) iyonlarıyla şelatlanırken, O3 ve O4 köprülü karboksil grupları olarak iki bitişik Eu(III) iyonunu dimer metal birimlerine bağlar (Eu...Eu, 4.0659Å'dir). Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, trimesik asit ligandından gelen oksijen atomları için Eu-O bağ uzunlukları 2.325(2)- 2.941(3)Å, bağ açıları 47.11(7)-147.88(8)°'dir. 1,10-fenantrolin ligandından gelen azot atomları için Eu-N bağ uzunluğu 2.573(3)-2.637(3) Å, bağ açıları ise 69.44(9)- 144.15(10)° olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.12a'de gösterildiği gibi, bir TFA ligandı iki metal iyonunu bağlar ve karboksil grupları şelatlı veya köprülü modları benimser. Bitişik dimer birimleri, dönüşümlü olarak TFA ligandlarının şelatlı veya köprülü karboksil grupları tarafından tek boyutlu zincirlere bağlanır ve bu tek boyutlu zincirler, TFA ligandlarının köprülü karboksil oksijeni ile iki boyutlu çift katmanlı düzlemlere bağlanır (Şekil 4.12b).

Tablo 4.1. Eu-MOÇ kompleksine ait kristalografik bilgiler

Kırınım metre	Bruker APEX II QUAZAR
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0,71073
Kristalin boyutları mm ³	0,123 × 0,096 × 0,087
Kristalin rengi	Beyaz
Molekülün kapalı formülü	C ₂₁ H ₁₃ EuN ₂ O ₆
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	541,29
Kristal sistemi	monoclinic
Uzay grubu	C2/c
Birim hücre parametreleri	a= 21,612(2) Å b= 11,2641(10) Å β = 90,359(2)° c= 16,4772(14) Å
Birim hücre hacmi (Å ³)	4011,1(7)
Birim hücredeki molekül sayısı	8
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1,793
μ (mm ⁻¹)	3,168
θ_{\min} - θ_{\max}	3,77° - 54,968°
h, k, l aralığı	-28 ≤ h ≤ 28, -13 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21
Ölçülen yansıma sayısı	21954
Bağımsız yansıma sayısı	4599 [Rint = 0.0474, Rsigma = 0.0402]
Gözlenen yansıma sayısı	4599 [I ≥ 2σ (I)]
Veri/kısıtlamalar/parametreler	4599/12/277
S	1,025
R ₁	0,0420
wR ₂	0,0563

Tablo 4.2. Eu-MOÇ için seçilen bağ açıları (°)

O(1) ^{#1} -Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	66.97(5)	C(20)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	134.16(9)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-O(2)	131.46(8)	C(20)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	118.32(10)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-O(3) ^{#2}	82.06(9)	C(13)-O(1)-Eu(1) ^{#3}	138.8(2)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-O(4) ^{#2}	67.15(7)	C(18)-O(2)-Eu(1)	136.4(2)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-O(5)	80.78(8)	C(19)-O(3)-Eu(1) ^{#2}	106.8(2)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-O(6)	74.21(8)	Eu(1)-O(4)-Eu(1) ^{#2}	100.42(9)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-N(1)	141.48(9)	C(19)-O(4)-Eu(1) ^{#2}	81.3(2)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-N(2)	144.15(10)	C(19)-O(4)-Eu(1)	178.3(3)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-C(19) ^{#2}	72.37(9)	C(20)-O(5)-Eu(1)	92.3(2)
O(1) ^{#1} -Eu(1)-C(20)	76.96(9)	C(20)-O(6)-Eu(1)	92.25(19)
O(2)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	66.08(6)	C(1)-N(1)-Eu(1)	123.5(2)
O(2)-Eu(1)-O(3) ^{#2}	79.48(8)	C(1)-N(1)-C(5)	116.9(3)
O(2)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	67.39(7)	C(5)-N(1)-Eu(1)	118.6(3)
O(2)-Eu(1)-O(5)	143.36(8)	C(9)-N(2)-Eu(1)	120.5(3)
O(2)-Eu(1)-O(6)	140.62(8)	C(12)-N(2)-Eu(1)	120.4(3)
O(2)-Eu(1)-N(1)	69.44(9)	C(12)-N(2)-C(9)	118.6(4)
O(2)-Eu(1)-N(2)	75.27(9)	N(1)-C(1)-C(2)	124.6(4)
O(2)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	73.26(9)	C(3)-C(2)-C(1)	118.5(5)
O(2)-Eu(1)-C(20)	150.86(9)	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(5)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	81.30(6)	C(3)-C(4)-C(5)	117.9(4)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-O(4) ^{#2}	47.11(7)	C(3)-C(4)-C(6)	123.6(5)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-O(5)	128.63(8)	C(5)-C(4)-C(6)	118.5(6)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-O(6)	75.34(8)	N(1)-C(5)-C(4)	121.9(4)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-N(1)	136.45(9)	N(1)-C(5)-C(9)	117.4(4)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-N(2)	80.60(9)	C(4)-C(5)-C(9)	120.7(4)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-C(19) ^{#2}	23.07(8)	C(7)-C(6)-C(4)	120.5(6)
O(3) ^{#2} -Eu(1)-C(20)	101.93(9)	C(6)-C(7)-C(8)	122.9(5)
O(4) ^{#2} -Eu(1)-Eu(1) ²	34.23(4)	C(9)-C(8)-C(7)	117.4(6)
O(4)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	45.35(7)	C(10)-C(8)-C(7)	124.7(5)
O(4)-Eu(1)-O(1) ^{#1}	74.93(8)	C(10)-C(8)-C(9)	117.9(5)
O(4)-Eu(1)-O(2)	80.98(8)	N(2)-C(9)-C(5)	118.9(3)
O(4)-Eu(1)-O(3) ^{#2}	126.55(8)	N(2)-C(9)-C(8)	121.2(5)
O(4)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	79.46(9)	C(8)-C(9)-C(5)	119.9(5)
O(4)-Eu(1)-O(5)	94.55(8)	C(11)-C(10)-C(8)	120.8(5)
O(4)-Eu(1)-O(6)	138.40(9)	C(10)-C(11)-C(12)	118.5(5)
O(4)-Eu(1)-N(1)	78.50(9)	N(2)-C(12)-C(11)	123.1(5)
O(4)-Eu(1)-N(2)	139.62(10)	O(1) ^{#2} -C(13)-O(1)	126.0(4)
O(4) ^{#2} -Eu(1)-C(19) ^{#2}	24.10(8)	O(1)-C(13)-C(14)	117.0(2)
O(4)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	103.49(9)	O(1) ^{#2} -C(13)-C(14)	117.0(2)
O(4)-Eu(1)-C(20)	118.22(10)	C(15) ^{#2} -C(14)-C(13)	120.4(2)
O(5)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	132.77(6)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(2)

O(5)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	147.88(8)	C(15) ^{#2} -C(14)-C(15)	119.1(4)
O(5)-Eu(1)-O(6)	53.44(8)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(3)
O(5)-Eu(1)-N(1)	74.02(9)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(3)
O(5)-Eu(1)-N(2)	85.95(9)	C(16) ^{#2} -C(17)-C(16)	119.2(4)
O(5)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	142.08(9)	C(16) ^{#2} -C(17)-C(18)	120.4(2)
O(5)-Eu(1)-C(20)	26.86(9)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)
O(6)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	136.88(6)	O(2) ^{#2} -C(18)-O(2)	125.8(4)
O(6)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	112.60(7)	O(2)-C(18)-C(17)	117.1(2)
O(6)-Eu(1)-N(1)	110.84(9)	O(2) ^{#2} -C(18)-C(17)	117.1(2)
O(6)-Eu(1)-N(2)	71.15(10)	O(3)-C(19)-Eu(1) ^{#2}	50.09(17)
O(6)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	92.98(9)	O(3)-C(19)-O(4)	124.5(3)
O(6)-Eu(1)-C(20)	26.61(8)	O(4)-C(19)-Eu(1) ^{#2}	74.6(2)
N(1)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	111.10(7)	O(5)-C(20)-Eu(1)	60.81(17)
N(1)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	133.85(8)	O(5)-C(20)-C(21)	119.5(3)
N(1)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	141.86(9)	O(6)-C(20)-Eu(1)	61.14(17)
N(1)-Eu(1)-C(20)	91.97(10)	O(6)-C(20)-O(5)	121.8(3)
N(2)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	139.61(7)	O(6)-C(20)-C(21)	118.6(3)
N(2)-Eu(1)-O(4) ^{#2}	118.95(8)	C(21)-C(20)-Eu(1)	174.3(2)
N(2)-Eu(1)-N(1)	62.80(10)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(3)
N(2)-Eu(1)-C(19) ^{#2}	100.33(10)	C(23) ^{#4} -C(21)-C(20)	121.0(3)
N(2)-Eu(1)-C(20)	76.28(10)	C(23) ^{#4} -C(21)-C(22)	119.6(3)
C(19) ^{#2} -Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	58.32(7)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)
C(20)-Eu(1)-Eu(1) ^{#2}	143.05(7)	C(22)-C(23)-C(21) ^{#4}	120.4(3)

Simetri kodları: (^{#1})1-x, 1+y, 1/2-z; (^{#2})1-x, +y, 1/2-z; (^{#3})1-x, -1+y, 1/2-z; (^{#4}) 3/2-x, 5/2-y, 1-z

Tablo 4.3. Eu-Phen-TFA için seçilen bağ uzunlukları (Å)

Eu(1)-Eu(1) ^{#1}	4.066(4)	C(1)-C(2)	1.388(6)
Eu(1)-O(1) ^{#2}	2.374(2)	C(2)-C(3)	1.343(7)
Eu(1)-O(2)	2.374(2)	C(3)-C(4)	1.392(8)
Eu(1)-O(3) ^{#1}	2.416(2)	C(4)-C(5)	1.412(6)
Eu(1)-O(4)	2.325(2)	C(4)-C(6)	1.420(7)
Eu(1)-O(4) ^{#1}	2.941(3)	C(5)-C(9)	1.435(6)
Eu(1)-O(5)	2.443(2)	C(6)-C(7)	1.355(9)
Eu(1)-O(6)	2.451(2)	C(7)-C(8)	1.436(9)
Eu(1)-N(1)	2.637(3)	C(8)-C(9)	1.406(6)
Eu(1)-N(2)	2.573(3)	C(8)-C(10)	1.395(8)
Eu(1)-C(19) ^{#1}	3.015(4)	C(10)-C(11)	1.332(8)
Eu(1)-C(20)	2.796(3)	C(11)-C(12)	1.401(6)
O(1)-C(13)	1.253(3)	C(13)-C(14)	1.510(7)
O(2)-C(18)	1.254(3)	C(14)-C(15) ^{#1}	1.387(4)
O(3)-C(19)	1.234(4)	C(14)-C(15)	1.387(4)
O(4)-C(19)	1.245(4)	C(15)-C(16)	1.379(4)
O(5)-C(20)	1.265(4)	C(16)-C(17)	1.387(4)
O(6)-C(20)	1.253(4)	C(17)-C(18)	1.505(7)
N(1)-C(1)	1.325(5)	C(20)-C(21)	1.492(5)

N(1)-C(5)	1.360(5)	C(21)-C(22)	1.396(5)
N(2)-C(9)	1.353(5)	C(21)-C(23) ^{#3}	1.391(5)
N(2)-C(12)	1.324(5)	C(22)-C(2)3	1.380(5)

Simetri kodları: (^{#1})1-x, +y, 1/2-z; (^{#2})1-x, 1+y, 1/2-z; (^{#3})3/2-x, 5/2-y, 1-z

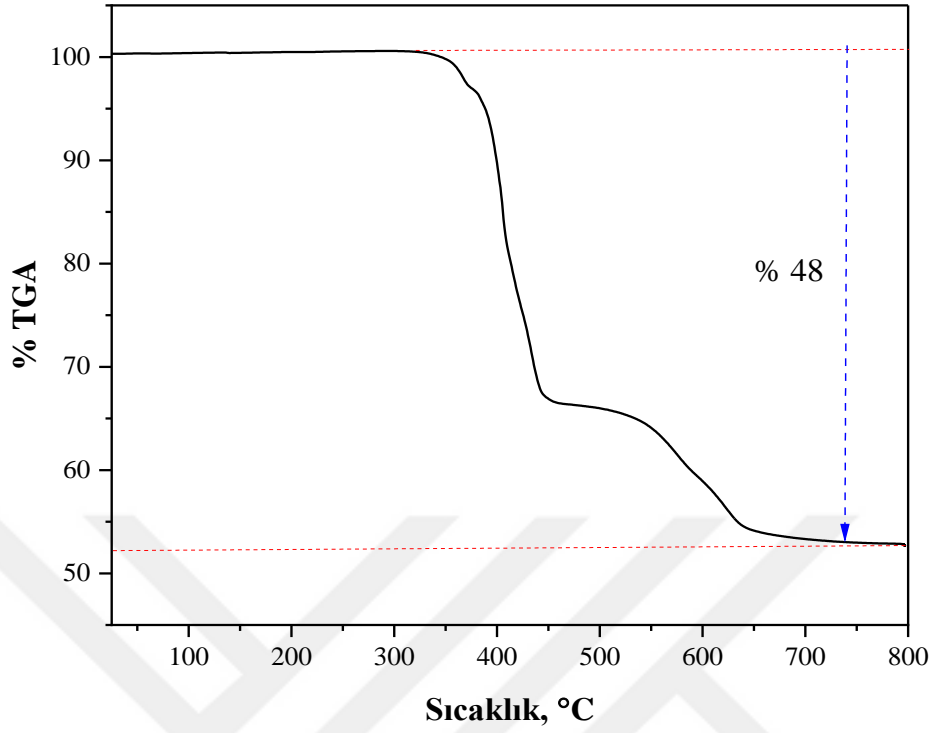
Tablo 4.4. Eu-MOÇ için Hidrojen Atom Koordinatları (Å×104) ve İzotropik Yer Değiştirme Parametreleri (Å²×103)

Atom	x	y	z	U(eq)
H1	4914.32	8698.68	4811.09	51
H2	4761.58	7158.17	5699.73	79
H3	5501.24	5723.3	5823.59	104
H6	6541.9	4914.34	5393.64	133
H7	7414.64	5148.96	4660.96	137
H10	8020.97	6269.08	3576.87	119
H11	8091.38	7856.27	2735.9	95
H12	7272.87	9185.41	2660.46	69
H15	4133.27	3743.38	2062.4	36
H16	4131.82	5788.16	2066.74	39
H22	7707.32	11979.86	3667.39	38
H23	8442.99	12978.38	4424	41
H19	4078(16)	9970(30)	4210(20)	32(10)

4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Eu-MOÇ'un termal kararlılığını incelemek için TGA analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA eğrisi, Şekil 4.13'de verilmiştir. TGA eğrisi incelendiğinde 330 °C'nin altında belirgin bir kütle kaybı yoktur. Bu da Eu-MOÇ'un çerçeve yapısının 330 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. 330 °C'den başlayan ve 670 °C'ye kadar devam eden

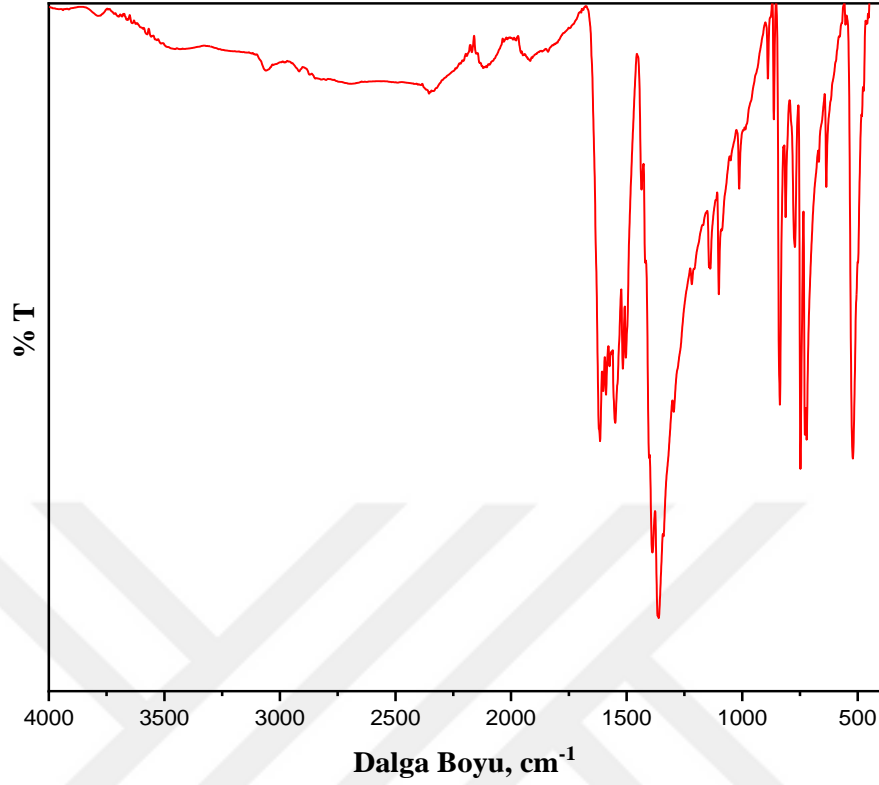
iki ana ağırlık kaybı bölgesi mevcuttur (%48). 330-450 °C arasındaki %32'lik kütle kaybı çerçeve yapısında bulunan 1,10-fenantrolin monohidrat ligandının ayrışmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (Bai vd., 2011; Wang vd., 2018). 450-670 °C arasında meydana gelen ikinci adım, %16'lık bir ağırlık kaybını temsil eden 2COO grubunun çerçeve yapısından ayrışmasına karşılık gelmektedir (Sahiner vd., 2017). Elde edilen sonuçlar çerçeve yapısının 800°C'ye kadar tamamen bozunmadığını ve sentezlenen Eu-MOÇ'un iyi bir termal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. Eu-MOÇ TGA eğrisi

4.2.4. FT-IR Analizi

Eu-MOÇ kompleksinin FT-IR analizi 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındaki dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14’de verilen Eu-MOÇ yapısının, FTIR spektrumu incelendiğinde, TFA da gözlenen 1685 cm^{-1} ’deki karakteristik karboksil gruplarından kaynaklanan C=O germe titreşim bandı gözlenmemektedir. Bu da yapıda Eu(III) ile koordineli karboksilat gruplarının olduğu yönünde yorumlanabilir (Xiong vd., 2019). 1615 cm^{-1} gözlenen pik C=C gerilme bandından kaynaklanmaktadır. Ayrıca serbest Phen halkasında 1583 cm^{-1} ’de gözlenen C=N gerilme bandı komplekste 1550 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu da Phen’in iki azot atomu tarafından metal Eu(III) iyonu ile eşleştiğini gösterir. $836\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan bantların ise aromatik halkanın karakteristik piklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhang vd., 2013; Wang vd., 2015; Dar vd., 2019; Elshafie vd., 2020; Wang vd., 2020; Mu vd., 2021).



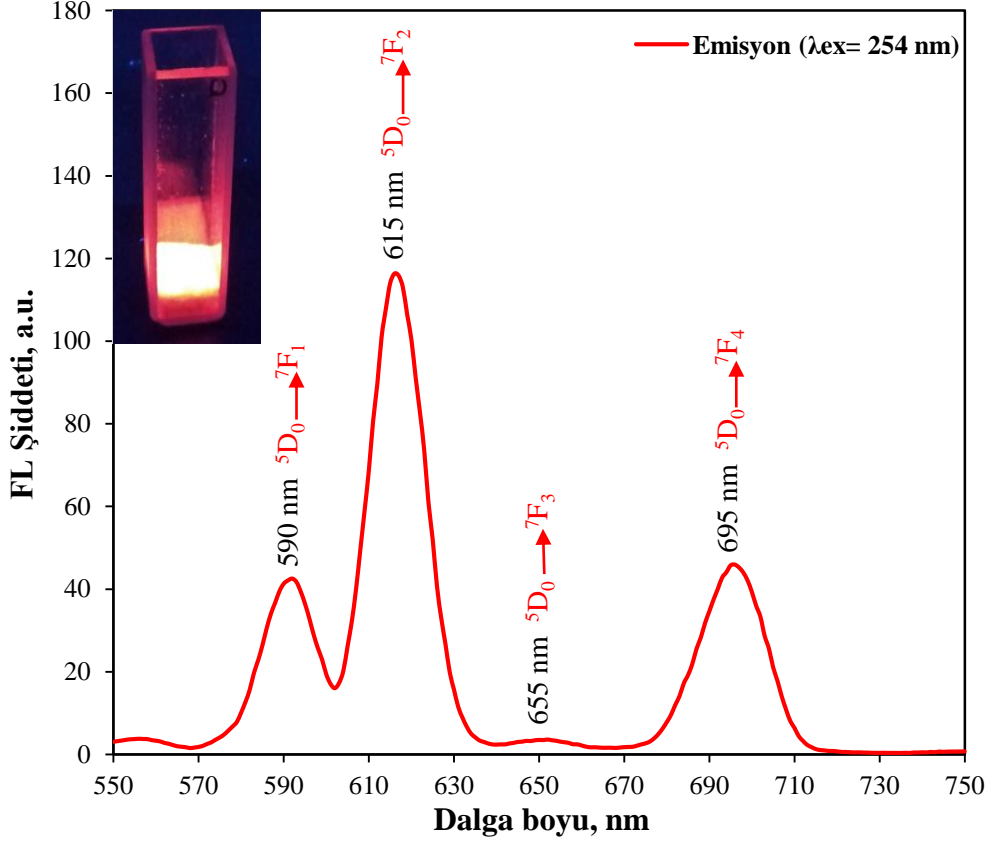
Şekil 4.14. Eu-MOÇ FT-IR spektrumu

4.3. Eu-MOÇ ve Cd-MOÇ malzemelerinin Lüminesans Özellikleri

Fotolüminesans, tipik olarak foton formundaki enerji absorpsiyonundan meydana gelen ışığın emisyonu olarak tanımlanır ve esas olarak iki tipe ayrılır: (I) en düşük enerji durumundan (S_1) tekli temel duruma (S_0) ışınımsal geçiş tarafından üretilen floresans, (II) üçlü uyarılmış durumlardan (T_1) S_0 durumuna ışınımsal geçişle üretilen fosforesans (Yu vd., 2022). Eu-MOÇ ve Cd-MOÇ'un katı haldeki fotolüminesans spektrumları oda sıcaklığında incelenmiş ve sırasıyla, Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

Eu-MOÇ lüminesans spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15) 254 nm'de uyarma üzerine, Eu-MOÇ kompleksi, Eu(III) iyonunun $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3$ ve 4) geçişlerine karşılık gelen 590, 615, 655 ve 695 nm'de karakteristik tepe noktaları sergilemiştir ve bu da ligandlardan Eu (III)'ya etkili bir enerji aktarımı olduğunu gösterir (Xiong vd., 2019; Ge vd., 2020; Yu vd., 2022). $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm) geçişi bir manyetik dipol geçiştir ve

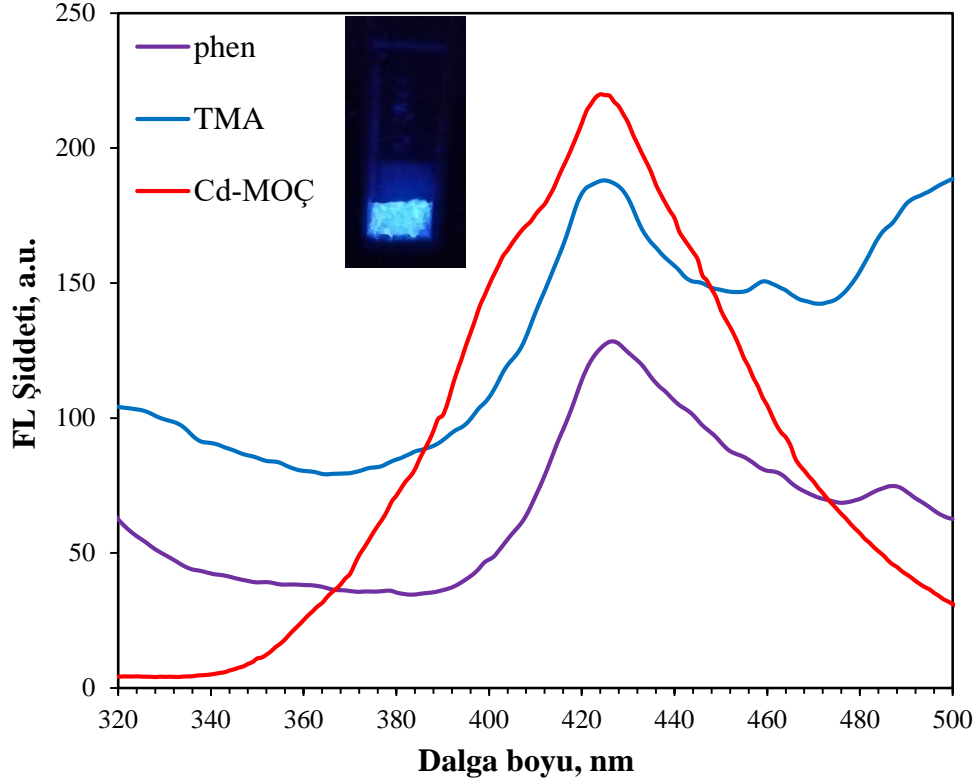
yoğunluğu Eu(III) etrafındaki kristal alanla değiştirilir. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) geçişi, Eu(III) etrafındaki kimyasal bağlara duyarlı olan bir elektrik dipol geçiştir. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişinin yoğunluğu, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ geçişinden yaklaşık 1,8 kat daha güçlüdür, bu da Eu(III) katyonunun koordinasyon ortamının asimetrik olduğunu gösterir. $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (655 nm) geçişi, site simetrisine bağlı olan bir elektrik-dipol geçiştir. $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (695 nm) geçişi, zorlamalı elektrik dipole ve dinamik eşleşmeye atanabilir (Wang vd., 2021).



Şekil 4.15. Eu-MOÇ kompleksinin katı hal lüminesans spektrumu

Oda sıcaklığında, Cd-MOÇ'un ve serbest ligandların (Phen, TMA) katı hal lüminesans özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Cd-MOÇ için maksimum emisyon, 276 nm'de uyarma üzerine 426 nm'de gözlenmiştir (Şekil 4.16). Serbest ligandlar olan Phen ve TMA, sırasıyla 427 nm'de ($\lambda_{ex} = 290$ nm) ve 425 nm'de ($\lambda_{ex} = 270$ nm) floresan emisyonu göstermişlerdir. Serbest ligandların emisyon bandı genellikle $\pi^* \rightarrow \pi$ ve/veya $\pi^* \rightarrow n$ elektronik geçişlerine atfedilir (Xi vd., 2020; Gao vd., 2021). Cd-MOÇ'un emisyon bandı, serbest ligandların emisyon bandlarına benzer bir emisyon bandı

sergiler, ancak Cd-MOÇ'un emisyon yoğunluğu daha yüksektir. Bu durum, ligand bazlı lüminesantan kaynaklanmaktadır (Li vd., 2018; Fard ve Barkdoll, 2018; Li vd., 2020).

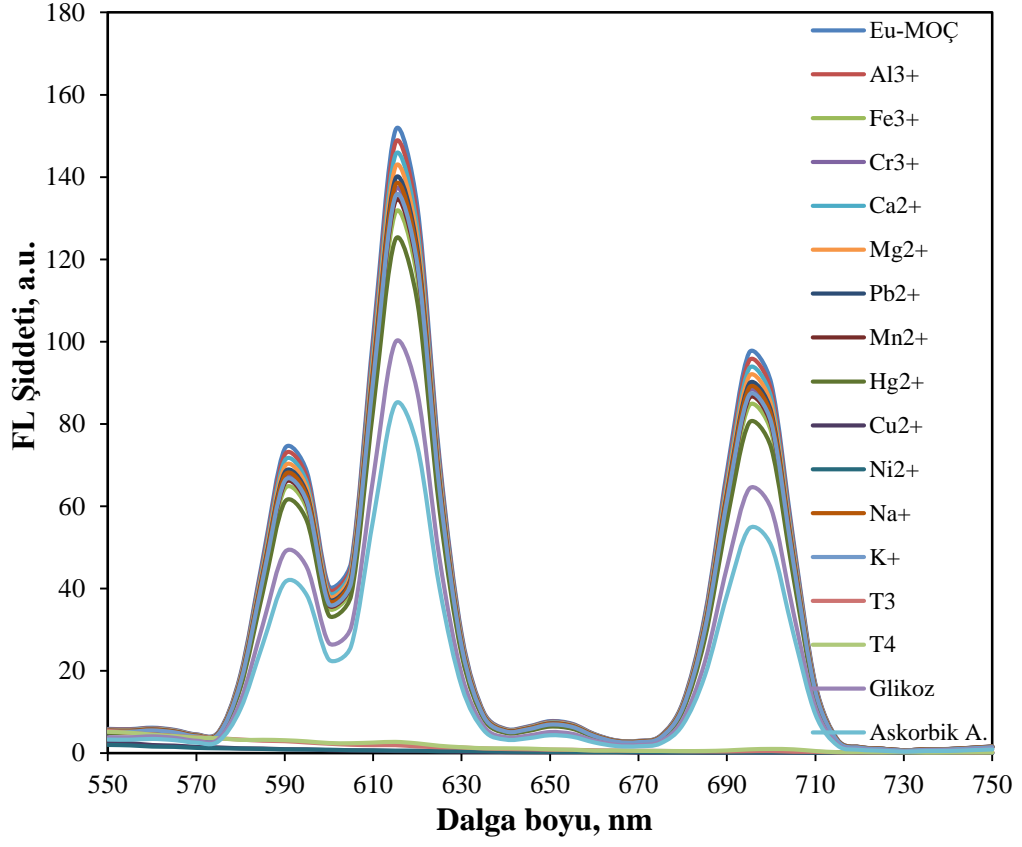


Şekil 4.16. Cd-MOÇ ve serbest ligandların katı hal emisyon

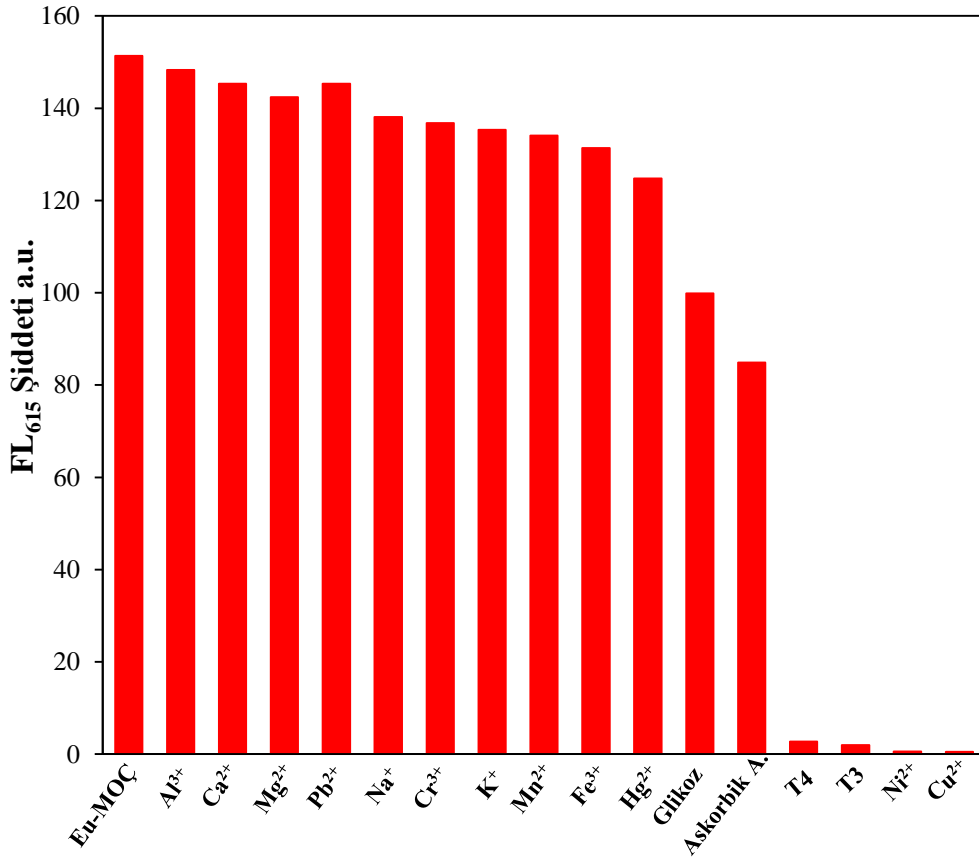
4.4. Floresans Sensör Deneyleri

4.4.1. Eu-MOÇ Floresans Sensör Deneyleri

Eu-MOÇ'un floresans özellikleri dikkate alınarak sensör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 3 mg Eu-MOÇ kristalleri, oda sıcaklığında ayrı ayrı olmak üzere 3 mL 1 mM derişiminde hazırlanan metal çözeltileri (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Na^+ , K^+) ve bazı moleküler türler (T3-T4 hormonları, askorbik asit, glikoz) ile karıştırıldı. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletildi (Jin vd., 2018). Oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümlerin floresans spektrumları ve Eu-MOÇ kompleksinin 615 nm'deki pik şiddetinin değişim grafiği, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı katyonların ve moleküler türlerin Eu-MOÇ'un floresans şiddeti üzerine etkisi



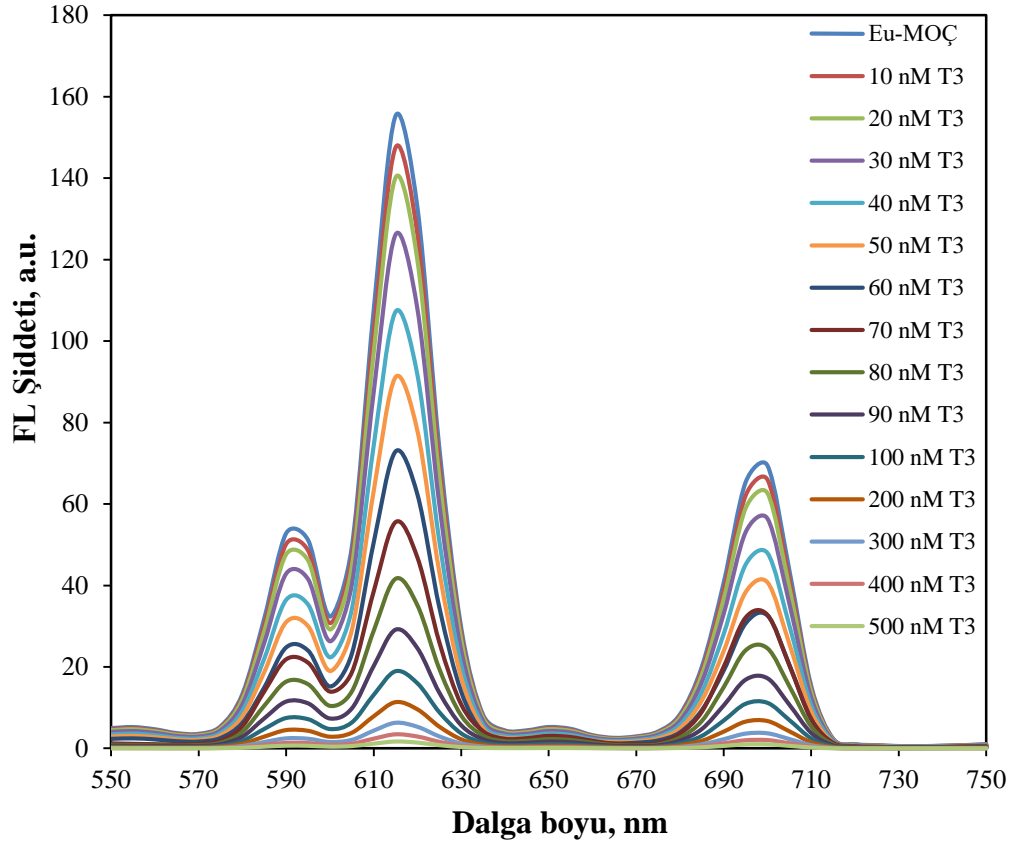
Şekil 4.18. Farklı katyonların ve moleküler türlerin 615 nm'deki floresans yoğunlukları

Şekil 4.17 ve 4.18 incelendiğinde, çeşitli katyonlar arasından Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının Eu-MOÇ kristalinin floresans şiddeti üzerinde dikkate değer bir söndürme etkisi olmuştur. Ayrıca T3 ve T4 hormonları da Eu-MOÇ'un floresans şiddetinde ciddi bir söndürmeye sebep olmuşlardır. Denklem 3.2 kullanılarak Cu^{2+} , Ni^{2+} , T3 ve T4 türleri için floresans söndürme verimleri hesaplanmış ve sırasıyla %99,7; %99,6; %98,7 ve %98,2 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Eu-MOÇ'un hem Cu^{2+} ve Ni^{2+} kirlenmelerinin hem de T3 ve T4 hormonlarının tespiti için potansiyel bir kimyasal sensör olarak değerlendirilebileceği düşünülmüştür.

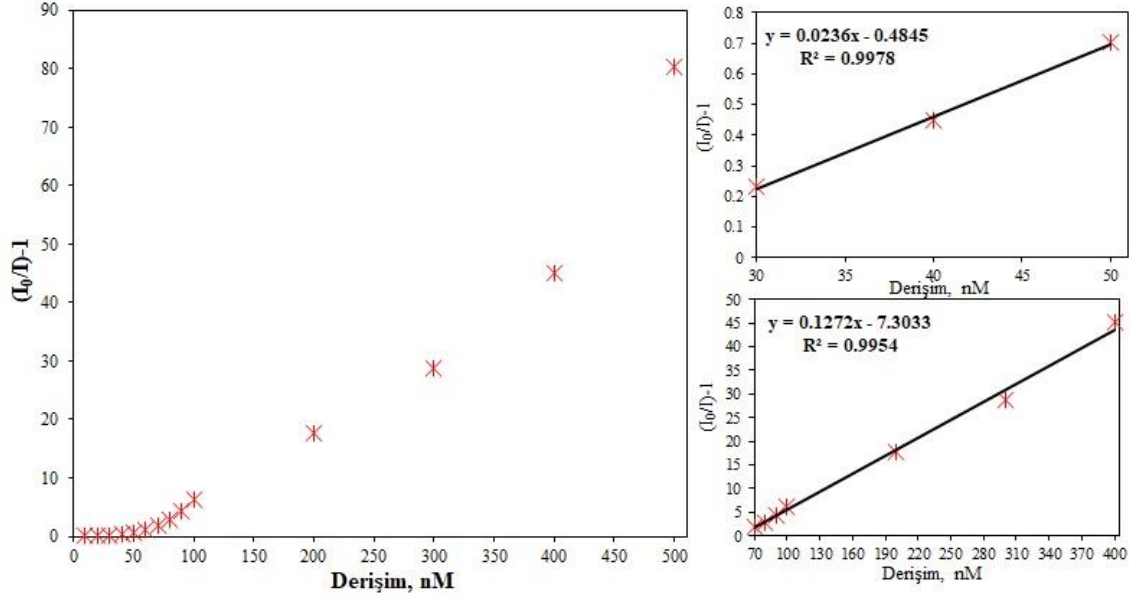
Öncelikle Eu-MOÇ'un T3, T4 ve T3+T4 karışımına karşı duyarlılığını incelemek için bu türlerin derişimine bağlı floresans şiddetindeki değişim incelenmiştir. Floresans yoğunlukları, hormonların derişimlerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır.

Eu-MOÇ sensörünün T3 hormonunun derişim deneyleri için 3 mg Eu-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-500 nM) T3 hormon çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında

254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Eu-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler, Şekil 4.19' da verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde T3 hormonunun derişimi arttıkça Eu-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 615 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.20' de verilmiştir.



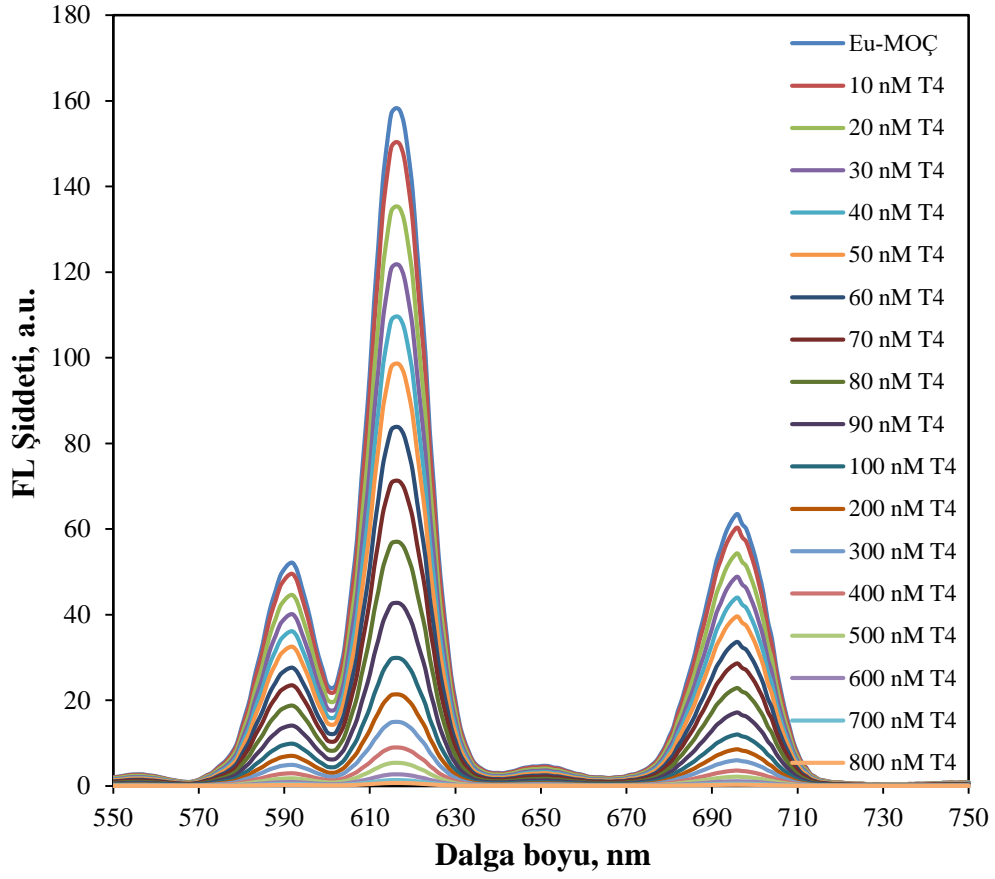
Şekil 4.19. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T3 hormon derişiminin etkisi



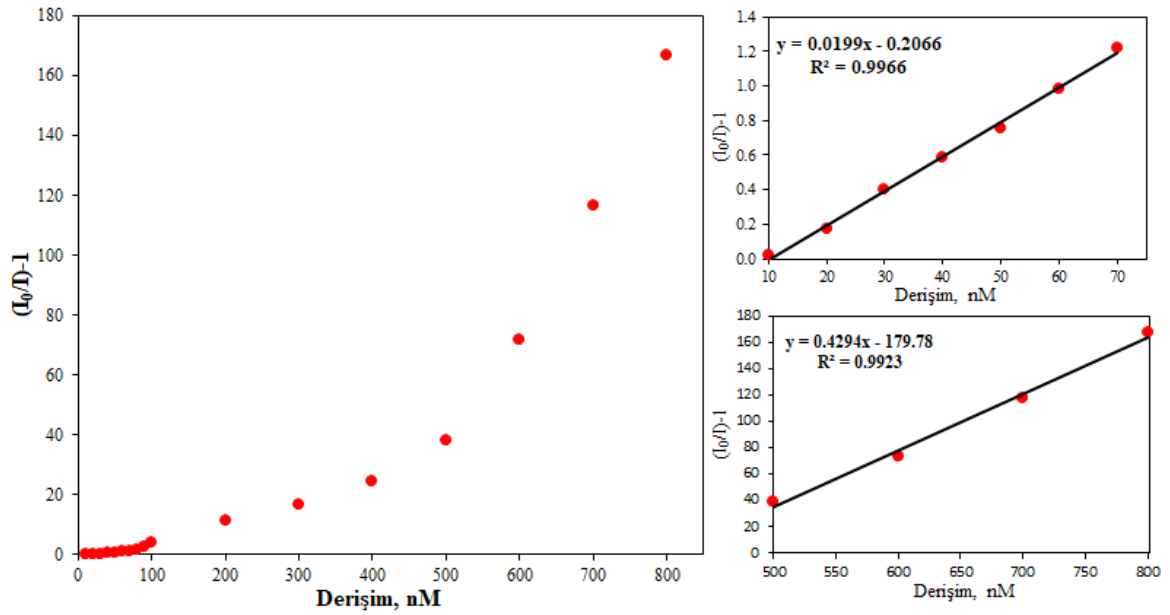
Şekil 4.20. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T3 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 4.20) verileri ($y=0,0236x-0.4845$) kullanılarak K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabiti (Denklem 3.1) ve LOD (Denklem 3.3) değerleri hesaplanmıştır. T3 hormonu için hesaplanan K_{SV} ve LOD değerleri sırasıyla, $2,36 \times 10^{11} M^{-1}$ ve $0,02$ nM'dır.

Eu-MOÇ sensörünün T4 hormonunun derişim deneyleri için 3 mg Eu-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-800 nM) T4 hormon çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Eu-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21 incelendiğinde T4 hormonunun derişimi arttıkça Eu-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 615 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.22'de verilmiştir.



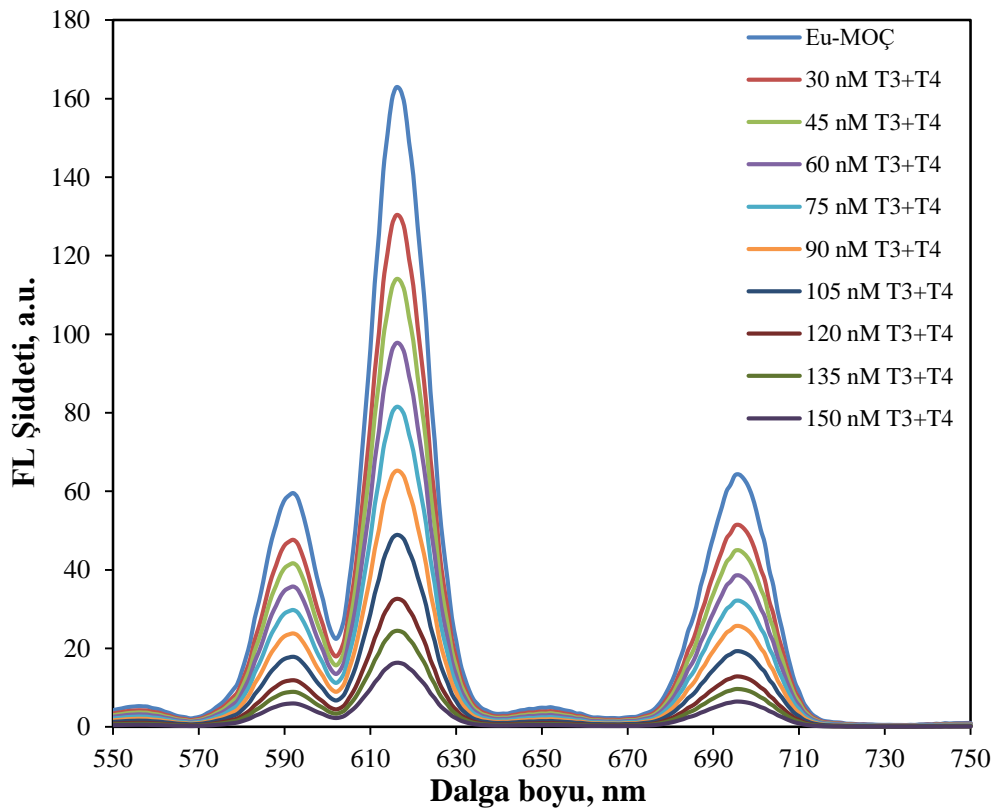
Şekil 4.21. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T4 hormon derişiminin etkisi



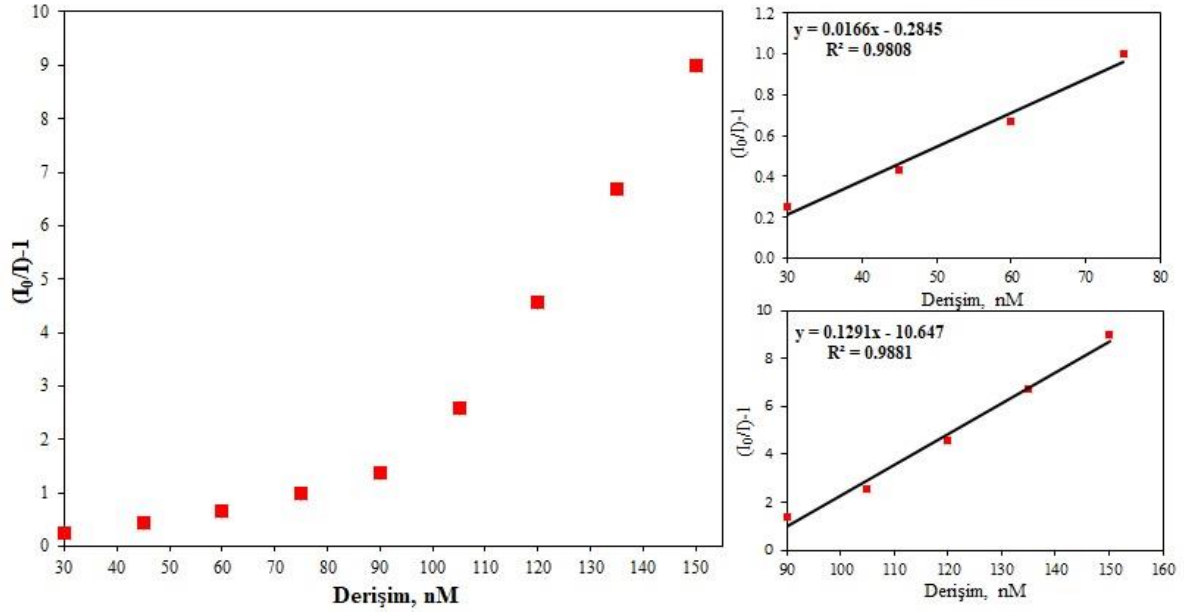
Şekil 4.22. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T4 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 4.22) verileri ($y=0,0199x-0,2066$) kullanılarak K_{sv} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. T4 hormonu için hesaplanan K_{sv} ve LOD değerleri sırasıyla, $1,99 \times 10^{11} M^{-1}$ ve $0,023 nM$ 'dir.

Eu-MOÇ sensörünün T3+T4 hormonlarının derişim deneyleri için 3 mg Eu-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-150 nM) T3+T4 hormon çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Eu-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler, Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.23 incelendiğinde T3+T4 hormonlarının derişimi arttıka Eu-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 615 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil.4.23. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna T3+T4 hormon derişiminin etkisi



Şekil 4.24. Eu-MOÇ emisyon şiddetine T3+T4 hormon derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 4.24) verileri ($y=0,0166x-0,2845$) kullanılarak K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Toplam T3+T4 hormonları için hesaplanan sırasıyla K_{SV} ve LOD değerleri $1,66 \times 10^{11} M^{-1}$ ve $0.028 nM$ 'dir.

Bu tez kapsamında Eu-MOÇ kullanılarak geliştirilen hormon sensörü T3 ve T4 hormonlarının ikisine birden duyarlı olduğu için bu hormonların ayrı ayrı tespiti gerçekteşirilememiştir. Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında bu gibi durumlarda toplam tiroit hormonlarının (T3+T4) tespitinin gerçekteşirildiği görölmektedir (El-Shestawy vd., 2019).

T3 ve T4 tespitinde Eu-MOÇ hormon sensör yönteminin doğruluğunu araştırmak için hem model çözeltilere hem de gerçekte numune örneklerine standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Uygulamalar öncelikle model çözeltilerinde gerçekteşirilmiştir. Model çözeltilerinde 3 mg katı numunelere derişimleri bilinen 3'er mL T3, T4 ve T3+T4 çözeltileri ilave edilerek süspansiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu süspansiyon çözeltilerin oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekteşirilen floresans ölçümlerinden elde edilen sinyaller kaydedilmiştir. Şekil 4.20, 4.22 ve 4.24'te verilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak hesaplanan sonuçlar, Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Model çözeltilerde T3, T4 ve toplam T3 + T4 tayini

Hormon	Eklene (nM)	Bulunan* (nM)	%Geri Kazanım
T3	20	19,6±1,0	98,0
	40	38,6±1,0	96,5
T4	10	10,6±1,0	106,0
	20	19,8±2,0	99,0
T3+T4	30	32,2±2,0	107,3
	60	61,3±2,0	102,2

* %95 güven seviyesinde üç deneyin ortalaması

Tablo 4.5 incelendiğinde model çözeltilerdeki tiroid hormonlarının kantitatif olarak tayin edildiği görülmektedir.

Gerçek örnek çalışmalarında Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Tarım Hayvancılık ve Gıda Araştırmaları Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde kurulmuş olan hayvan çiftliğinden temin edilen inek (Holstein) ve keçi (Kıl keçisi) kanları kullanılmıştır. Kanlar yetkili personel tarafından inek ve keçilerden alınmış ve uygun sıcaklık koşullarında (4 °C) tarafımıza teslim edilmiştir. Kan örnekleri hormon sensörü çalışmalarında kullanılmadan önce bağlı proteini uzaklaştırmak için 30 dakika (10.000 rpm) santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatantlar (serum) kullanım süresine kadar buzdolabında (-18°C) muhafaza edilmiştir. Öncelikle serum içerisinde bulunan toplam T3+T4 hormonlarını belirlemek için herhangi bir standart ekleme işlemi yapılmadan 300 kat seyreltilmiş serum örneklerinden 3 mL alınarak 3 mg Eu-MOÇ katısı ile oda sıcaklığında süspansiyon çözeltiler hazırlanmış ve floresans ölçümleri 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Eu-MOÇ hormon sensörünün doğruluğunu test etmek için 3 mg Eu-MOÇ katısına 100 kat seyreltilen serum örneklerinden 1 mL alınarak toplam hacim 3 mL olacak şekilde bilinen miktarlarda farklı derişimlerde standart T3+T4 hormon karışımları ilave edilerek oda sıcaklığında süspansiyon çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin floresans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24'de verilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak hesaplanan sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Serum örneklerinde Eu-MOÇ ile toplam T3+T4'ün belirlenmesi

Örnek (Serum)	Eklenen, μM	Bulunan [*] , μM	Geri Kazanım, %	Bağıl hata, %
İ(1)	-	20,4 \pm 2,0	-	-
	4,5	26,2 \pm 3,0	105	5,0
	15,0	34,8 \pm 2,0	98	-1,7
İ(2)	-	20,7 \pm 2,0	-	-
	4,5	25,8 \pm 1,0	102	2,4
	15,0	36,4 \pm 3,0	102	2,0
İ(3)	-	21,2 \pm 1,0	-	-
	4,5	26,4 \pm 2,0	103	2,7
	15,0	37,3 \pm 2,0	103	3,0
K(1)	-	23,2 \pm 3,0	-	-
	4,5	28,5 \pm 1,0	103	2,9
	15,0	39,4 \pm 2,0	103	3,1
K(2)	-	23,0 \pm 1,0	-	-
	4,5	26,8 \pm 1,0	97	-2,5
	15,0	37,6 \pm 2,0	99	-1,1
K(3)	-	22,5 \pm 2,0	-	-
	4,5	27,6 \pm 1,0	102	2,2
	15,0	38,0 \pm 1,0	101	1,3

* %95 güven seviyesinde üç deneyin ortalaması, İ(inek serumu), K(keçi serumu)

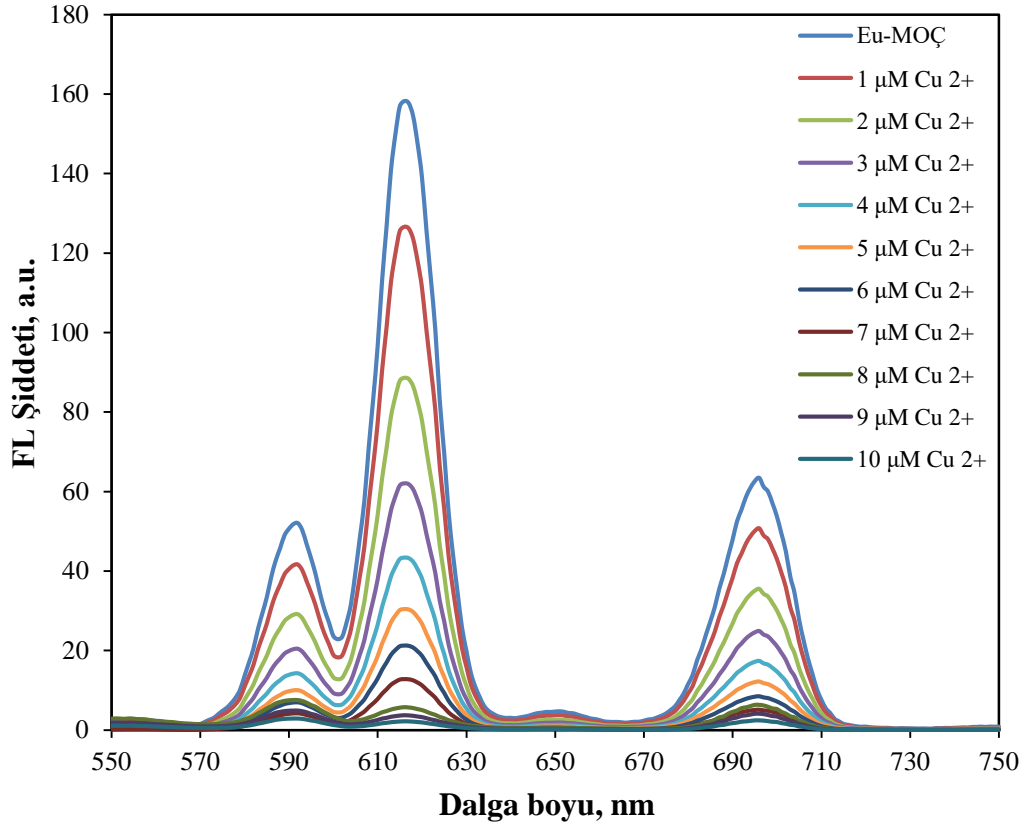
Tablo 4.6 incelendiğinde gerçek örneklerle ilave edilen tiroid hormonlarının kantitatif olarak geri kazanılabildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında Eu-MOÇ'ların gerçek serum örneklerinde toplam T3+T4 hormonlarını tespiti için uygun bir floresans sensör olabileceği gösterilmiştir. Literatürde verilen bazı tiroid hormon sensörlerinin LOD değerleri ile bu tez kapsamında geliştirilen Eu-MOÇ hormon sensörünün LOD değerlerinin karşılaştırmaları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Troid hormon tespiti için farklı sensör çalışmalarında verilen LOD değerleri

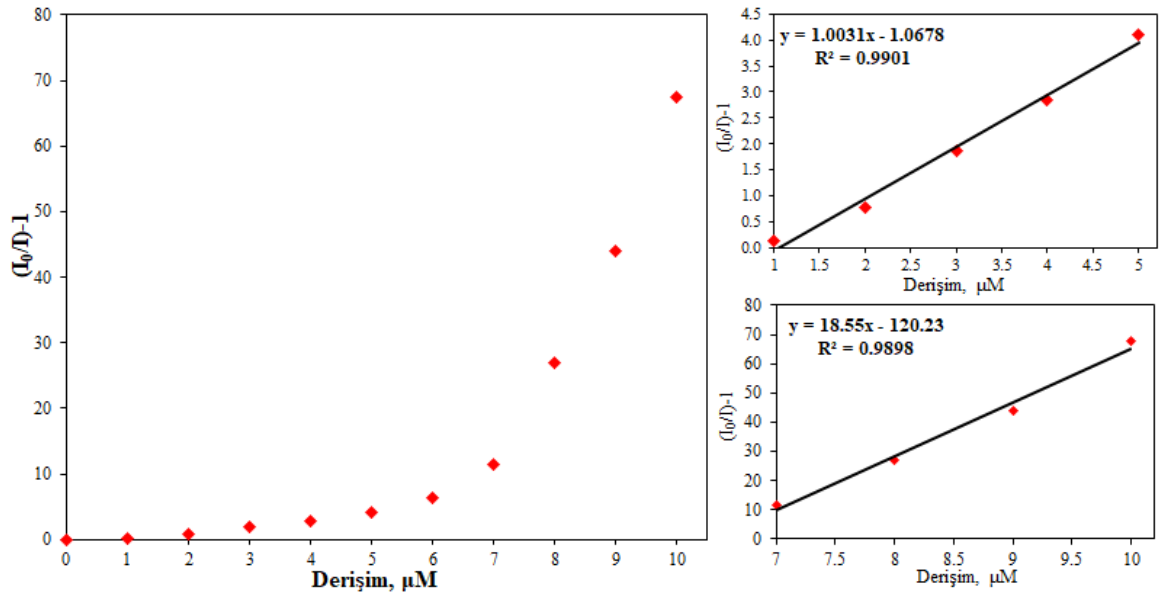
Kullanılan Yöntem	T3 LOD	T4 LOD	T3+T4 LOD	Referans Çalışmalar
Cu-MOÇ kalorimetrik sensör	0,02 nM	-	-	Sheta vd., 2018
Cu - MOÇ - NPs biyosensör	0,003 nM	-	-	Sheta vd., 2019
Cucurbit[7]uril [CB7] floresans sensör	16,1 µM	5,66 µM	-	El-Sheshtawy vd., 2019
Eu-MOÇ floresans sensör	0,02 nM	0,023 nM	0,028 nM	Mevcut çalışma

Ayrıca Eu-MOÇ'un Cu^{2+} ve Ni^{2+} kationlarına karşı duyarlılığını incelemek için bu türlerin derişimine bağlı floresans algılaması incelenmiştir. Floresans yoğunlukları, Cu^{2+} ve Ni^{2+} kationlarının derişiminin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır.

Eu-MOÇ sensörünün Cu^{2+} kationunun derişim deneyleri için 3 mg Eu-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-10 µM) Cu^{2+} çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Eu-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki derişimler, Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25 incelendiğinde Cu^{2+} kationunun derişimi arttıkça Eu-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 615 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen derişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.26' de verilmiştir.



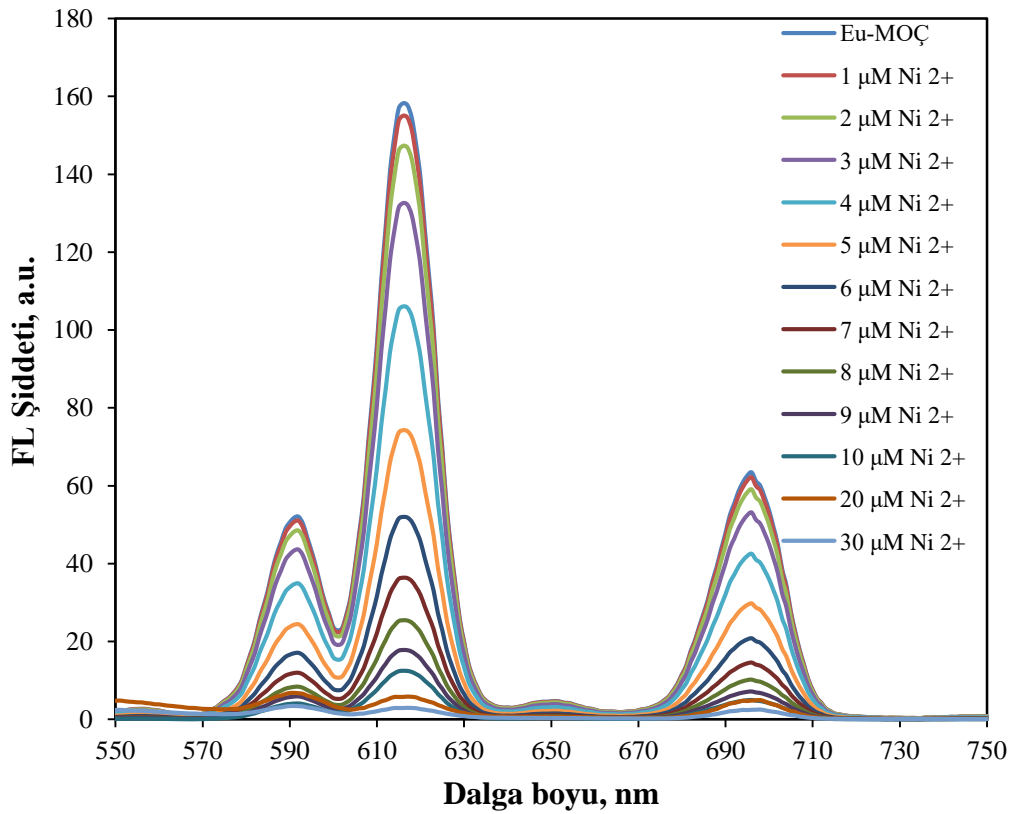
Şekil 4.25. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna Cu^{2+} derişiminin etkisi



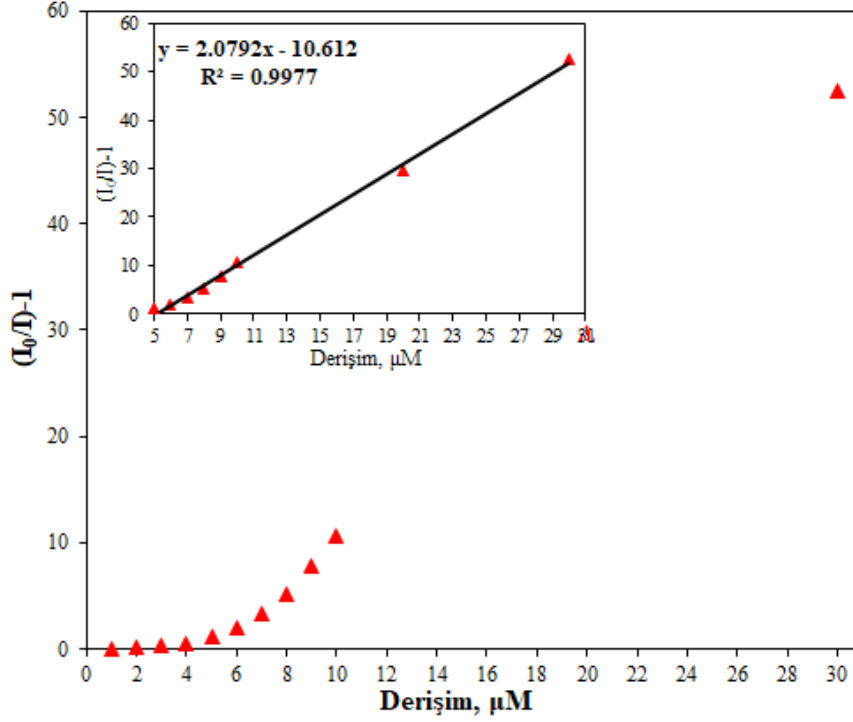
Şekil 4.26. Eu-MOÇ emisyon şiddetine Cu^{2+} derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 4.26 kalibrasyon grafiği verileri ($y=1,0031x-1,0678$) kullanılarak K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Cu^{2+} için hesaplanan sırasıyla K_{SV} ve LOD değerleri $1,003 \times 10^6 M^{-1}$ ve $4,69 \mu M$ 'dir.

Eu-MOÇ sensörünün Ni^{2+} katyonunun derişim deneyleri için 3 mg Eu-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde ($0-30 \mu M$) Ni^{2+} çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Eu-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler, Şekil 4.27'da verilmiştir. Şekil 4.27 incelendiğinde Ni^{2+} katyonunun derişimi arttıkça Eu-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 615 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.28'de verilmiştir.



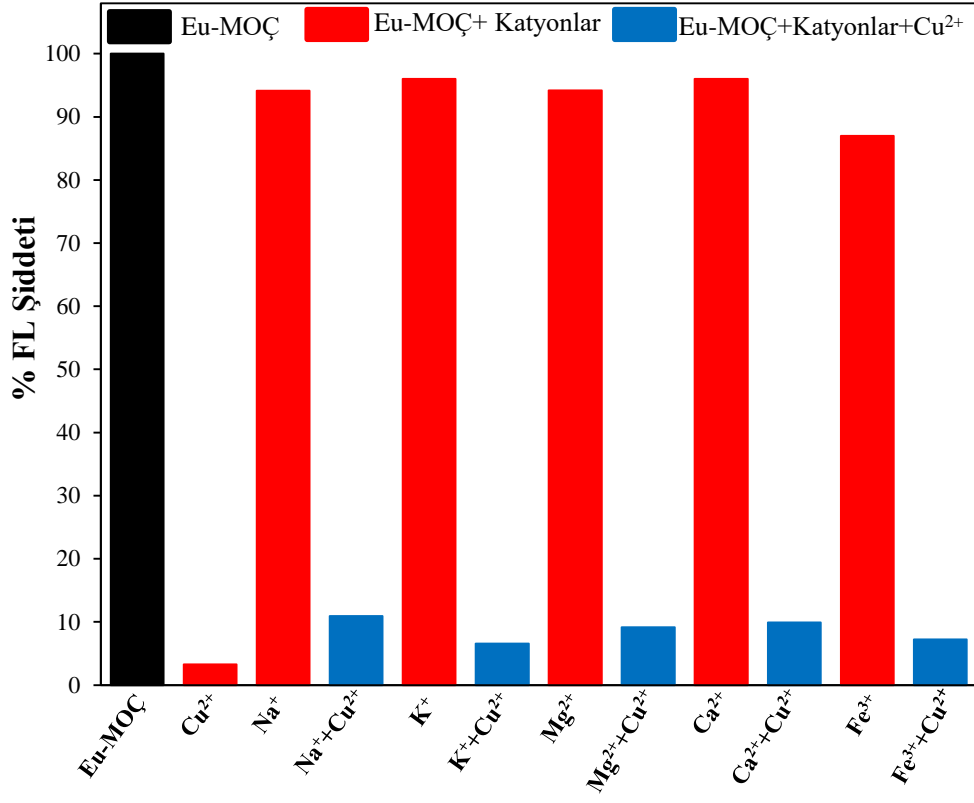
Şekil 4.27. Eu-MOÇ emisyon spektrumuna Ni^{2+} derişiminin etkisi



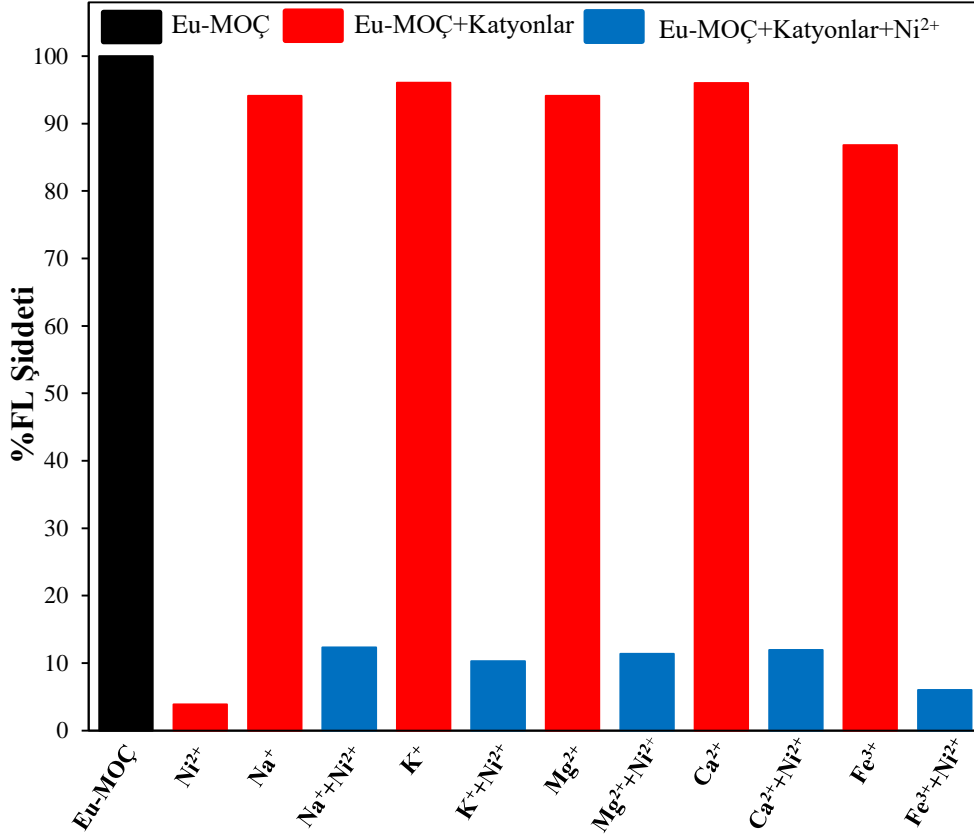
Şekil 4.28. Eu-MOÇ emisyon şiddetine Ni²⁺ derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 4.28 kalibrasyon grafiği verileri ($y=2,0792x-10,612$) kullanılarak K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Ni²⁺ için hesaplanan sırasıyla K_{SV} ve LOD değerleri $2,079 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ve $2,27 \text{ µM}$ 'dir.

Sentezlenen Eu-MOÇ kompleksinin Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarına karşı iyi bir floresans sensör olabilmesi için, aynı çözelti ortamında bulunan diğer katyonlarla etkileşime girip girmediği de önemli bir konudur. Bu sebeple Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarının tespitinde Eu-MOÇ kullanılarak geliştirilen metal sensörünün gerçek su numunelerinde yaygın olarak yüksek derişimlerde bulunabilen bazı katyonlara (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ve Fe³⁺) karşı duyarlılıkları test edilmiştir. Bunun için, bu katyonların hem Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarını içeren hem de içermeyen süspansiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarına girişim etkisini test etmek için Eu-MOÇ ile her biri 1 mM olan Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ve Fe³⁺ katyonlarının oluşturduğu çözelti ortamına 1 mM Cu²⁺ ve 1 mM Ni²⁺ katyonları ayrı ayrı ilave edilerek 615 nm'deki emisyon bandı şiddetleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.29 ve 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Eu-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Cu²⁺ ile birlikte etkisi



Şekil 4.30. Eu-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Ni²⁺ ile birlikte etkisi

Şekil 4.29 ve 4.30 incelendiğinde, gerçek su numunelerinde yaygın olarak yüksek derişimlerde bulunabilen bazı katyonların (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ve Fe³⁺) Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarının tespiti üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle Eu-MOÇ kompleksinin, karmaşık sistemlerde düşük derişimlerde bulunan Cu²⁺ veya Ni²⁺ katyonlarının tayininde floresans sensör olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Ayrıca, Cu²⁺ ve Ni²⁺ sensörünün performansını gerçek örneklerde test etmek için, musluk suyu ve içme suyu örneklerine standart ekleme yöntemi kullanılarak bu katyonlarının farklı derişimleri ilave edilmiştir. Bu deney için uygulanan prosedür; 3 mg Eu-MOÇ ve bilinen miktarlarda Cu²⁺ ve Ni²⁺ standartları su örneklerine (içme ve çeşme suyu) eklenmiştir. Karışımlar 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulmuş ve stabil süspansiyon çözeltiler elde etmek için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra, hazırlanan süspansiyon çözeltilerin floresans ölçümleri oda sıcaklığında 254 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilmiş ve ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar, Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Su numunelerinde Eu-MOÇ ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ tayini

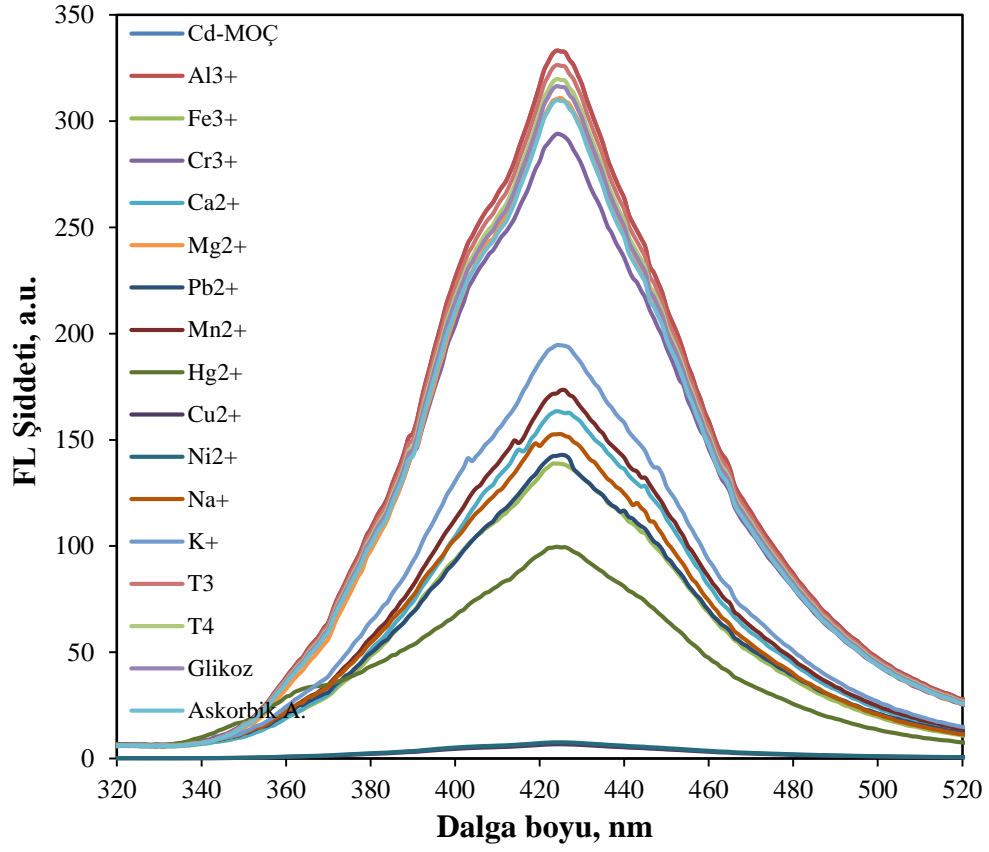
Örnek	Eklenen, µM	Bulunan* µM	Geri Kazanım, %	Bağlı hata, %
İçme suyu	Cu ²⁺	-	T.E.**	-
		2	1,91±0,04	95,5
		4	3,94±0,35	98,5
	Ni ²⁺	-	T.E.	-
		10	10,23±1,49	102,3
		20	19,02±1,22	95,1
Çeşme suyu	Cu ²⁺	-	T.E.	-
		2	1,87±0,03	93,5
		4	3,87±0,31	96,8
	Ni ²⁺	-	T.E.	-
		10	9,65±0,93	96,5
		20	18,79±1,17	94,0

* %95 güven seviyesinde üç deneyin ortalaması, ** Tespit sınırlarının altında.

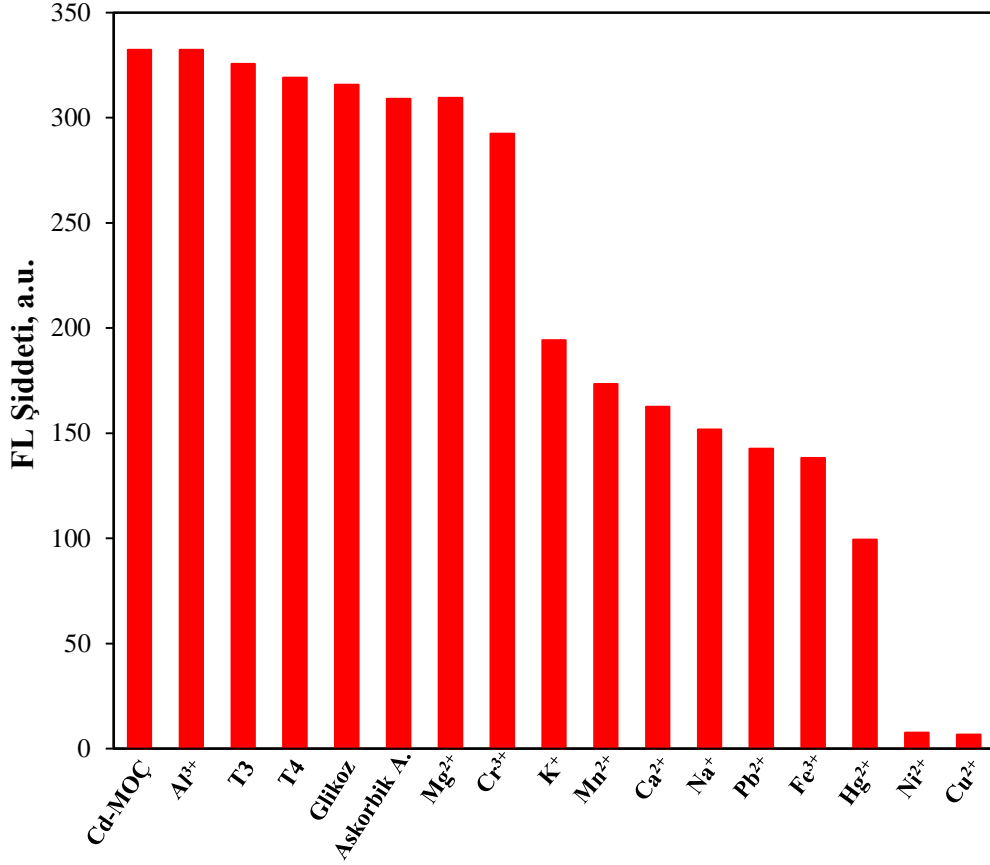
Elde edilen sonuçlar, önerilen metal sensörünün gerçek su numunelerinde Cu²⁺ veya Ni²⁺ tayinleri için kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.

4.4.2. Cd-MOÇ Floresans Sensör Deneyleri

Cd-MOÇ'un floresans özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirilen sensör deneyleri için, 3 mg Cd-MOÇ kristalleri, oda sıcaklığında 3 mL 1 mM derişiminde hazırlanan metal çözeltileri (Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Na⁺, K⁺) ve bazı moleküler türler (T3-T4 hormonları, askorbik asit, glikoz) ile karıştırıldı. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletildi (Jin vd., 2018). Oda sıcaklığında 276 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümlerin floresans spektrumları ve Cd-MOÇ kompleksinin 426 nm'deki pik şiddetinin değişim grafiği, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.31. Farklı katyonların ve moleküler türlerin Cd-MOÇ'un floresans şiddeti üzerine etkisi

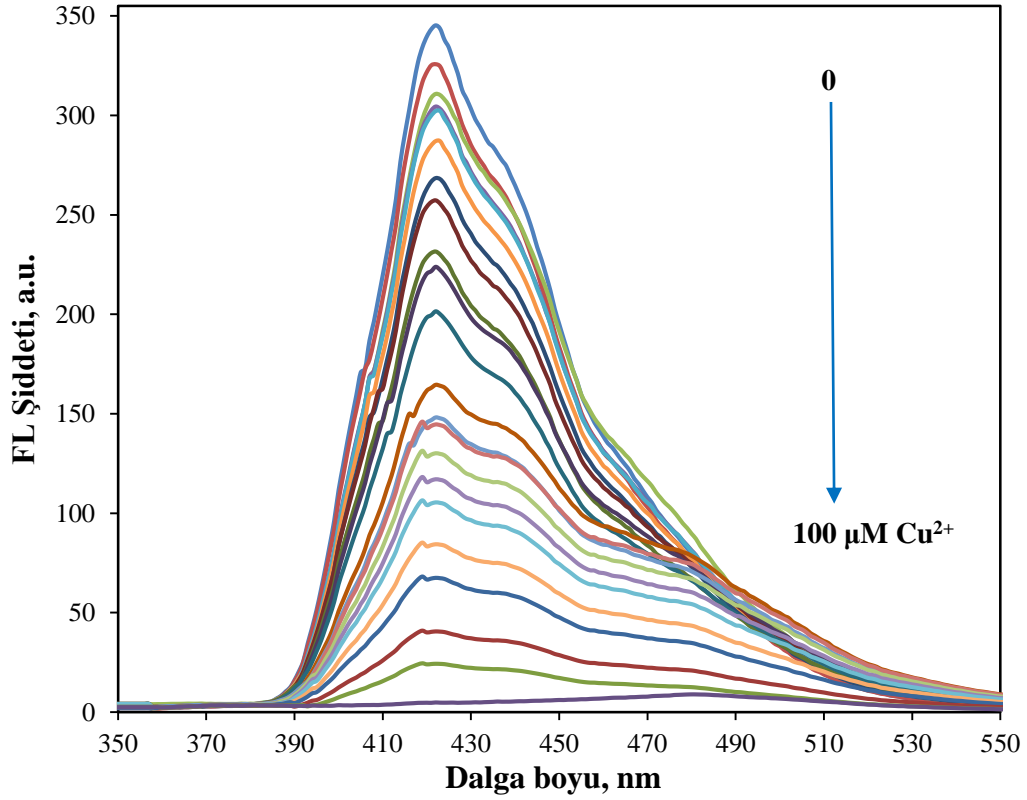


Şekil 4.32. Farklı katyonların ve moleküler türlerin 426 nm'deki floresans şiddetleri

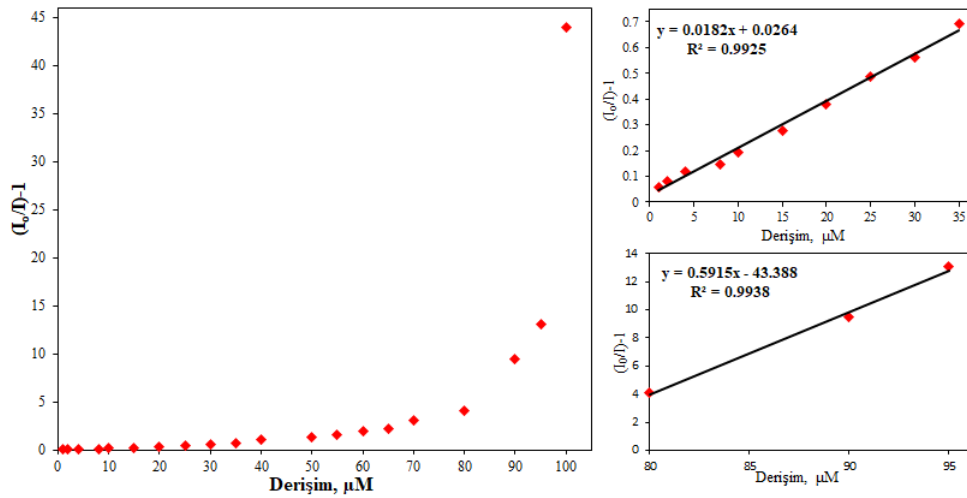
Şekil 4.31 ve 4.32 incelendiğinde, diğer türlerle karşılaştırıldığında, Cd-MOÇ sulu süspansiyonuna sadece Cu^{2+} veya Ni^{2+} katyonlarının eklenmesiyle yaklaşık %98 oranında floresans söndürme verimi elde edilmiştir. Bu sebeple Cd-MOÇ'un Cu^{2+} ve Ni^{2+} kirleticilerinin tespiti için potansiyel bir kimyasal sensör olarak değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Ayrıca Cd-MOÇ'ların bu katyonlara karşı duyarlılığını incelemek için Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının derişimine bağlı floresans algılaması da araştırılmıştır. Floresans yoğunlukları, hormonların derişimlerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır.

Cd-MOÇ sensörünün Cu^{2+} katyonunun derişim deneyleri için 3 mg Cd-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-100 μM) Cu^{2+} çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 276 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Cd-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler, Şekil 4.33'da verilmiştir. Şekil 4.33 incelendiğinde Cu^{2+} katyonunun derişimi arttıkça Cd-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak

azalmıştır. Ayrıca 426 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.34'de verilmiştir.



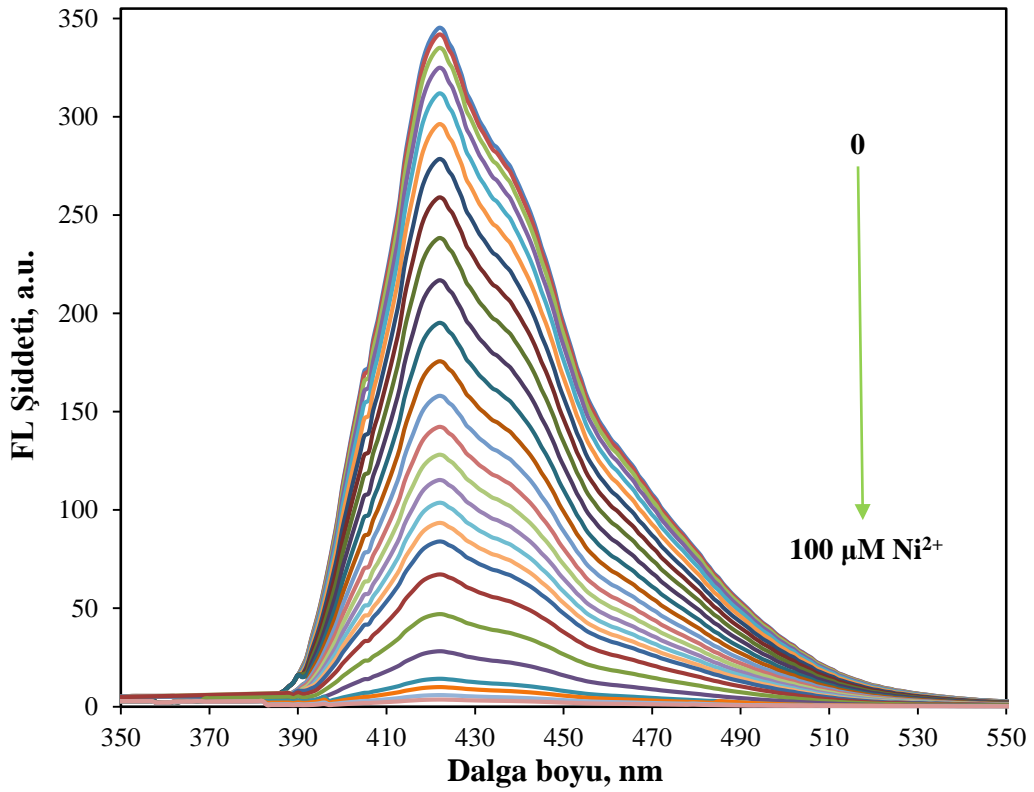
Şekil 4.33. Cd-MOÇ emisyon spektrumuna Cu^{2+} derişiminin (0-100 μM) etkisi



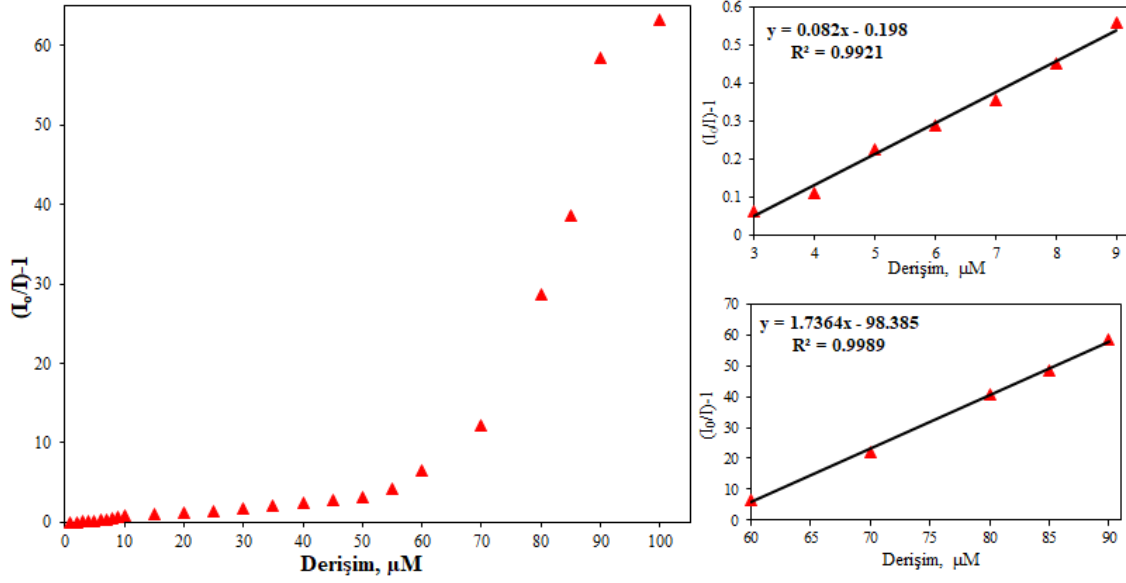
Şekil 4.34. Cd-MOÇ emisyon şiddetine Cu^{2+} derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 4.34 kalibrasyon grafiği verileri ($y=0.0182x-0.0264$) kullanılarak K_{SV} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Cu^{2+} için hesaplanan sırasıyla K_{SV} ve LOD değerleri $1,82 \times 10^8 M^{-1}$ ve $0,028 \mu M$ 'dir.

Cd-MOÇ sensörünün Ni^{2+} kationunun derişim deneyleri için 3 mg Cd-MOÇ ayrı ayrı olmak üzere 3 mL farklı derişimlerde (0-100 μM) Ni^{2+} çözeltileri ile karıştırılmıştır. Karışım 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra stabil süspansiyonlar oluşturmak için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 276 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Cd-MOÇ kompleksinin emisyon spektrumundaki değişimler Şekil 4.35'de verilmiştir. Şekil 4.35 incelendiğinde Ni^{2+} kationunun derişimi arttıkça Cd-MOÇ'un floresans yoğunluğu kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca 426 nm'deki pik şiddetinde gerçekleşen değişimler dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafikleri, Şekil 4.36'de verilmiştir.



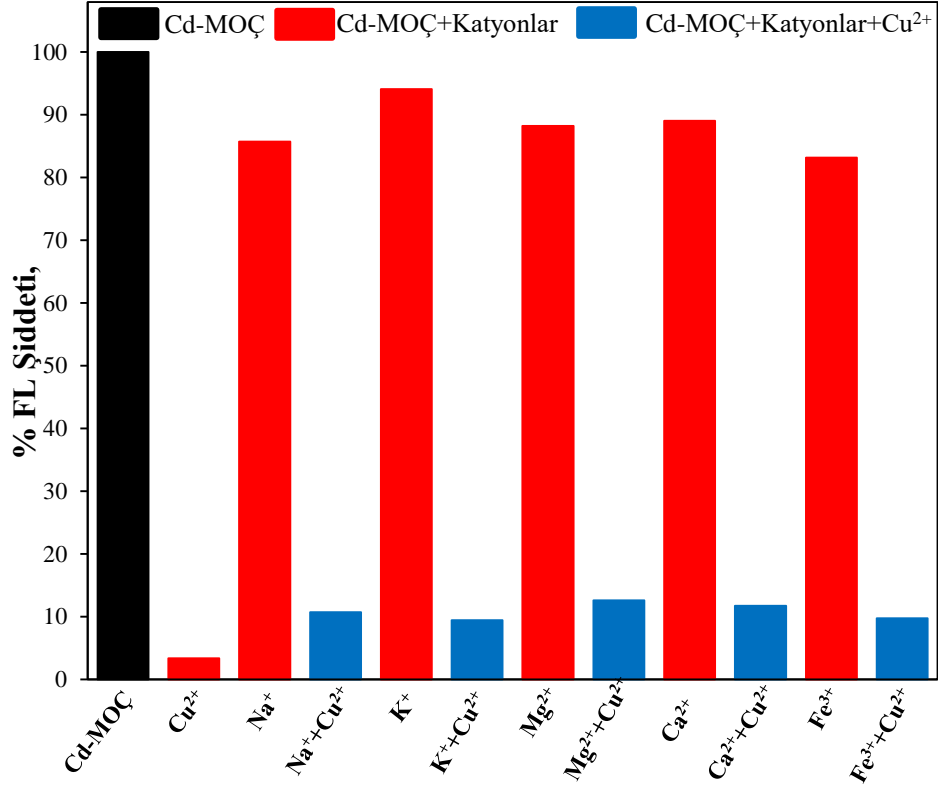
Şekil 4.35. Cd-MOÇ emisyon spektrumuna Ni^{2+} derişiminin (0-100 μM) etkisi



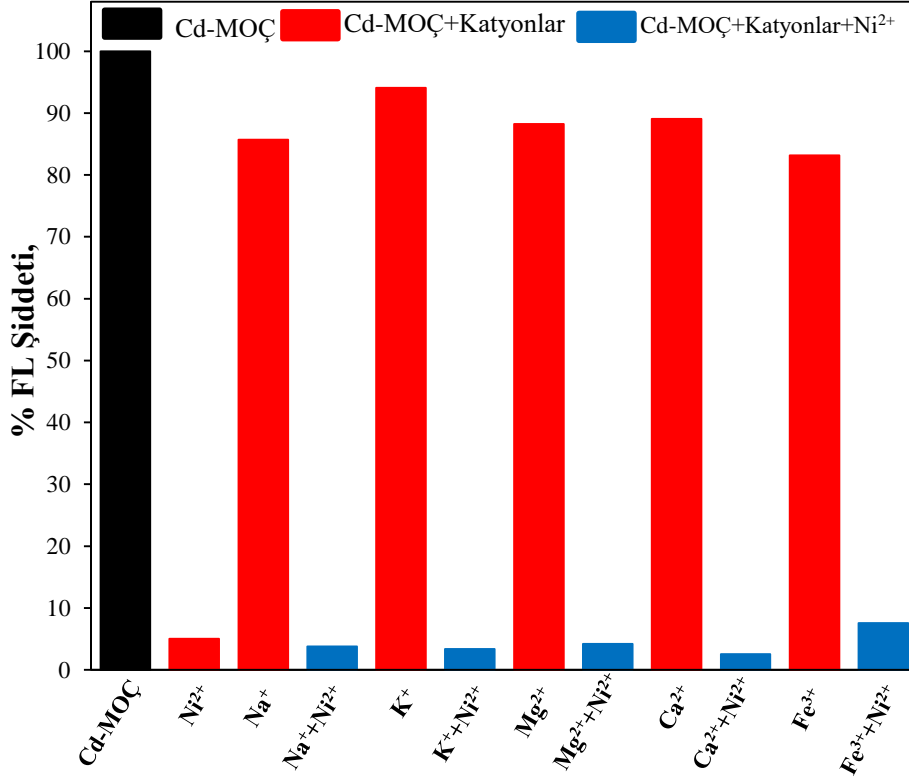
Şekil 4.36. Cd-MOÇ emisyon şiddetine Ni^{2+} derişiminin etkisi sonucu elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Şekil 4.36 kalibrasyon grafiği verileri ($y=0,082x-0,198$) kullanılarak K_{sv} Stern-Volmer söndürme sabiti ve LOD değerleri hesaplanmıştır. Ni^{2+} için hesaplanan K_{sv} ve LOD değerleri sırasıyla $8,2 \times 10^8 M^{-1}$ ve $0,062 \mu M$ 'dir.

Sentezlenen Cd-MOÇ kompleksinin Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarına karşı iyi bir floresans sensör olabilmesi için, aynı çözelti ortamında bulunan diğer katyonlarla etkileşime girip girmediği de aydınlatılması gereken bir konudur. Bu sebeple Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının tespitinde Cd-MOÇ kullanılarak geliştirilen metal sensörünün gerçek su numunelerinde yaygın olarak yüksek derişimlerde bulunabilen bazı katyonlara (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Fe^{3+}) karşı duyarlılıkları da test edilmiştir. Bunun için, bu katyonların hem Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarını içeren hem de içermeyen süspansiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarına girişim etkisini test etmek için Cd-MOÇ ile her biri 1 mM olan Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Fe^{3+} katyonların oluşturduğu çözelti ortamına 1 mM Cu^{2+} ve 1 mM Ni^{2+} katyonları ayrı ayrı ilave edilerek 426 nm'deki emisyon bandı şiddetleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.37 ve 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Cd-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı kationların ve bu kationların Cu²⁺ ile birlikte etkisi



Şekil 4.38. Cd-MOÇ sensörünün floresans şiddetine bazı katyonların ve bu katyonların Ni²⁺ ile birlikte etkisi

Şekil 4.37 ve 4.38 incelendiğinde, girişim yapabilecek bazı yaygın iyonların varlığında Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarının tespiti üzerinde kayda değer bir etkinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle Cd-MOÇ kompleksinin, karmaşık sistemlerde Cu²⁺ veya Ni²⁺ katyonlarını saptamak için floresans sensör olarak kullanılabilceği söylenebilir.

Ayrıca, Cu²⁺ ve Ni²⁺ sensörünün performansını gerçek örneklerde test etmek için, musluk suyu ve içme suyu örneklerine standart ekleme yöntemi kullanılarak bu katyonlarının farklı derişimleri ilave edilmiştir. Bu deney için uygulanan prosedür; 3 mg Cd-MOÇ ve bilinen miktarlarda Cu²⁺ ve Ni²⁺ standartları su örneklerine (içme ve çeşme suyu) eklenmiştir. Karışımlar 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutulmuş ve stabil süspansiyon çözeltiler elde etmek için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Hazırlanan süspansiyon çözeltilerin floresans ölçümleri oda sıcaklığında 276 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilmiş ve ölçümler sonucunda elde edilen sonuçlar, Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Su numunelerinde Cd-MOÇ ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ tayini

Örnek	Eklenen, µM	Bulunan*, µM	R, %	Bağlı hata, %
İçme suyu	Cu ²⁺	-	T.E.**	-
		10	11,0±2	110
		20	19,6±3	98
	Ni ²⁺	-	T.E.	-
		4	4,1±1	102
		8	7,5±1	94
Çeşme suyu	Cu ²⁺	-	T.E.	-
		10	11,2±3	112
		20	19,0±4	95
	Ni ²⁺	-	T.E.	-
		4	4,6±1	115
		8	8,4±1	105

* %95 güven seviyesinde üç deneyin ortalaması, ** Tespit sınırlarının altında.

Tablo 4.9'daki sonuçlar değerlendirildiğinde, önerilen Cd-MOÇ sensörünün gerçek numunelerde düşük derişimlerde bulunabilen Ni²⁺ veya Cu²⁺ iyonlarının tespiti için uygun bir sensör olduğu söylenebilir. Literatürde verilen bazı Cu²⁺ ve Ni²⁺ floresans sensörlerinin LOD değerleri ile bu tez kapsamında geliştirilen Eu-MOÇ ve Cd-MOÇ floresans sensörlerinin LOD değerlerinin karşılaştırmaları Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Cu²⁺ ve Ni²⁺ katyonlarının tespiti için farklı floresans sensör çalışmalarında elde edilen LOD değerlerinin Cd-MOÇ ve Eu-MOÇ sensörleri ile karşılaştırması

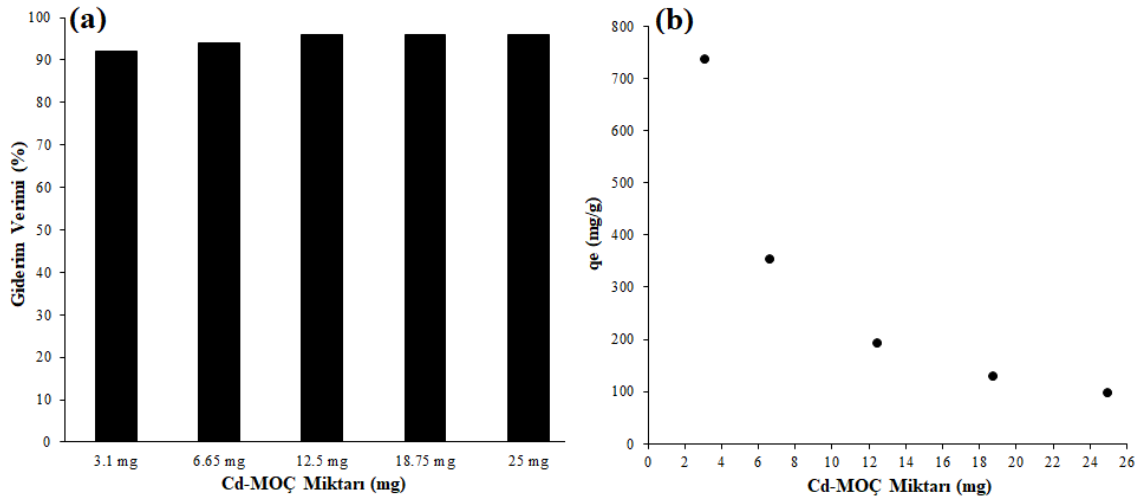
Meteryal	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Kaynaklar
N-GQDs	13,2 µM	-	Kaewprom vd., 2020
HBN prob	0,08 µM	-	Pan vd., 2021
Tris-(benziltriazolilmetil)amin	3,6 nM	-	Qiu vd., 2020
AuNPs	5,8 µM	-	Lin vd., 2021
BPD-COFs	-	68 pM	Chen vd., 2021
CdS QDs	-	50 nM	Mahapatra vd., 2014
Bor nitrür QDs	-	0,1 µM	Yao vd., 2017
Eu-MOÇ	4,69 µM	2,27 µM	Mevcut Çalışma
Cd-MOÇ	0.028 µM	0.062 µM	Mevcut Çalışma

4.5. Cd-MOÇ Adsorpsiyon Deneyleri

4.5.1. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbe edilecek türün çözeltilerden en yüksek şekilde uzaklaştırma verimini belirlemek için adsorban miktarının belirlenmesi önemli bir

parametredir. Bu tez kapsamında sentezlenen Cd-MOÇ, önemli bir mikro organik kirletici olan diklofenakı (DCF) sulu sistemlerden uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi farklı miktarda Cd-MOÇ kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla ayrı ayrı olmak üzere 3,1; 6,25; 12,5; 18,75; 25 mg Cd-MOÇ ler, 25 mL 100 mg.L⁻¹ DCF çözeltileri üzerine ilave edildi. Karışım, pH=6,5 de oda sıcaklığında 24 saat 200 rpm hızında orbital bir çalkalayıcıda karıştırıldı. Süspansiyonlardan 24 saatin sonunda 10 mL'lik kısımlar alındı ve 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi ($\lambda_{\max}=278$ nm). Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.39'de verilmiştir.



Şekil 4.39. Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyonu için adsorban miktarının (a) giderim verimine (b) adsorpsiyon kapasitesine etkisi

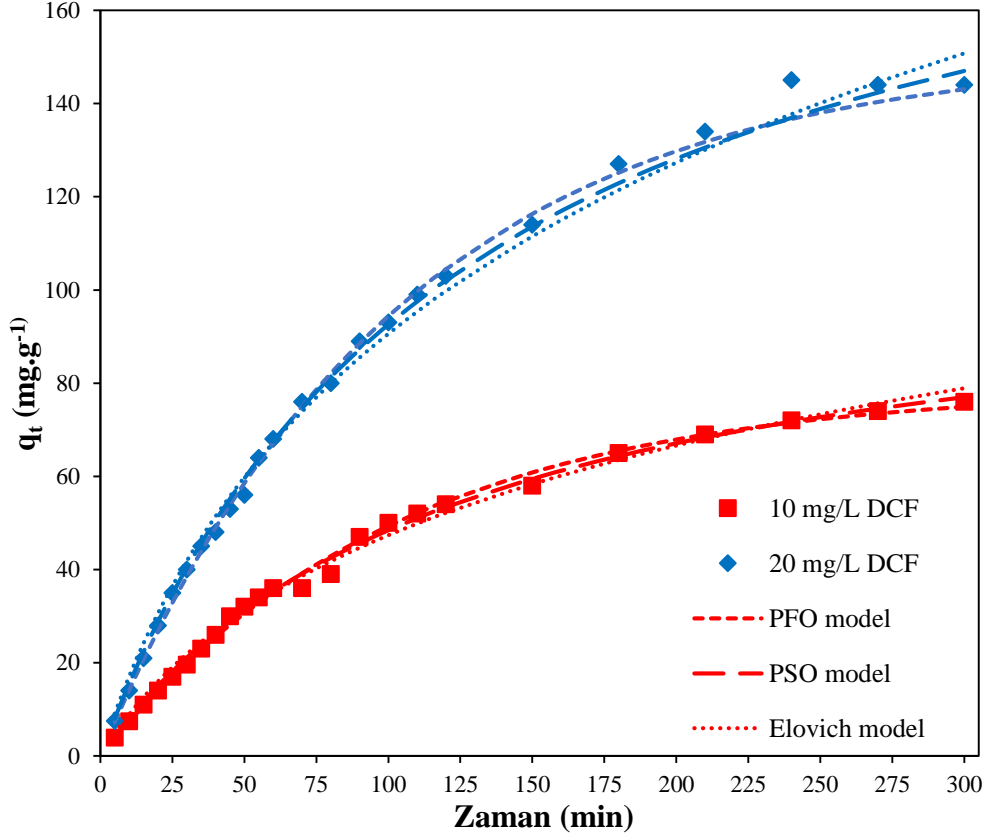
Şekil 4.39 incelendiğinde, artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon verimliliğinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. 3,1 mg adsorban miktarı için 25 mL 100 mg.L⁻¹ DCF başlangıç derişiminde DCF uzaklaştırma verimi %92 ve adsorpsiyon kapasitesi 736 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar dikkate alınarak Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı 3,1 mg olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

4.5.2. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği, adsorplanan miktara karşı temas süresi verileri çizilerek tanımlanabilir. Bu veriler, adsorpsiyon hızı ve doyma süresinin değerlendirilmesi için

önemlidir. Ayrıca, kinetik verilerin modellenmesi, adsorpsiyonun tipini ve hız kontrol aşamasını belirlemeye yardımcı olur. Spesifik bir sistemin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için sözde birinci derece kinetik model (PFO), sözde ikinci derece kinetik model (PSO) ve Elovich modeli yaygın olarak kullanılan kinetik modellerdir (Ahmed ve Hameed 2019).

Kinetik çalışmalar her adsorpsiyon deneyi için, 25 mL çözelti hacmi ve 3,1 mg adsorban miktarı kullanılarak pH 6,5' da oda sıcaklığında iki farklı diklofenak derişimi (10 ve 20 mg.L⁻¹) ile 0-300 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında, süspansiyonlar 4500 rpm'de 10 dakika santrifüj işleme tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen verilerin DCF adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için, doğrusal olmayan sözde birinciden (fizisorpsiyon) sözde ikinci dereceden (kimyasal adsorpsiyon) ve Elovich (kimyasal adsorpsiyon) model parametrelerine uygunlukları araştırılmıştır. Bunun için Origin-Pro programı kullanılarak doğrusal olmayan regresyon analizi yöntemi deneysel verilere uyarlanmış ve elde edilen sonuçlar, Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Tahmini kinetik parametreler, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiş ve sonuçlar, Tablo 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.40. DCF'nin farklı başlangıç derişimlerinde, temas süresinin DCF'ın adsorpsiyon miktarına etkisi (0,0125 g.L⁻¹ Cd-MOÇ, 25 °C ve pH = 6,5)

Şekil 4.40 incelendiğinde, her bir farklı DCF derişimi için üç kinetik eğrinin de birbirine benzediği görülmektedir. Adsorpsiyonun başladığı andan itibaren ilk 80 dakikada hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmekte ve yaklaşık 240 dakika sonra dengeye ulaşılan kadar DCF gideriminde kademeli bir artış gözlenmektedir.

Üç modele karşılık gelen parametreler ve korelasyon katsayıları (R^2), Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablo 4.9'daki korelasyon faktörlerine (R^2) göre, sözde ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için sözde birinci dereceden kinetik modelden daha uygundur. Bu sonuç, DCF'nin Cd-MOÇ'lar üzerindeki adsorpsiyon işleminin kimyasal etkileşimlerden etkilendiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin adsorban üzerindeki mevcut bölgelerin sayısı ile ilgili olduğunu gösterir (Zhao vd., 2022). Elovich modeli, heterojen yüzeylere sahip adsorpsiyon sistemleri için uygundur ve kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılabilir (Wu vd., 2009). Elovich modeli için yüksek korelasyon faktörü ($R^2 > 0,98$), ayrıca adsorbat ve Cd-MOÇ'lar arasında kimyasal etkileşimler olabileceğini gösterir.

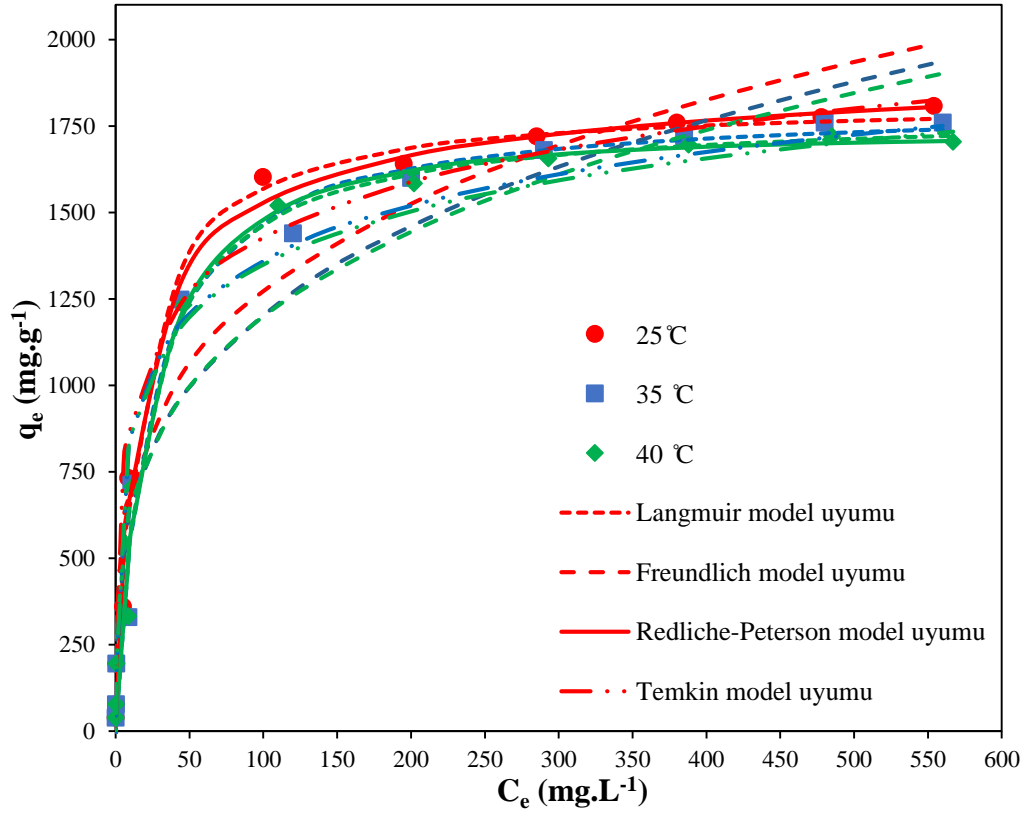
Tablo 4.11. Kinetik modellerin karşılık gelen parametreleri ile Cd-MOÇ adsorbanı üzerine DCF adsorpsiyonunun deneysel verilerinin modellenmesi.

Model Parametreler		Birim	Diklofenak başlangıç derişimi	
			10 mg.L ⁻¹	20 mg.L ⁻¹
PFO	q _e	mg.g ⁻¹	79,189	151,053
	k ₁ (x 10 ⁻³)	min ⁻¹	9,740	9,790
	R ²	-	0,993	0,998
	χ ²	-	3,101	2,946
PSO	q _e	mg.g ⁻¹	109,164	208
	k ₂ (x 10 ⁻⁵)	g.(mg.min) ⁻¹	7,301	3,843
	R ²	-	0,994	0,997
	χ ²	-	2,920	5,849
Elovich	α	g.(mg.min) ⁻¹	1,015	1,947
	β	mg.g ⁻¹	0,030	0,015
	R ²	-	0,991	0,992
	χ ²	-	4,50	13,940

4.5.3. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi belirlemek için önemli araçlardır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesini ve yüzey özelliklerini tahmin etmek ve ilgili mekanizmalar hakkında bilgi sağlamak için kullanılırlar. Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin tarafından önerilen denklemler, katı-sıvı adsorpsiyon proseslerini tanımlamak için sıklıkla tercih edilen matematiksel modellerdir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020; Kıvanç ve Yönten, 2020; Ahmed vd., 2021).

Adsorpsiyon izotermi çalışması, 3 farklı sıcaklıkta (25, 35, 40 °C) 5-800 mg.L⁻¹ aralığında DCF derişimleri için araştırılmıştır. Bunun için, 25 mL çözelti hacmi ve 3,1 mg adsorban miktarı kullanılarak pH 6,5' da çözeltirler 4 saat çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında, süspansiyonlar 4500 rpm'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmındaki DCF tayini UV-vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin), Origin-Pro programı kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmış ve izoterm Şekil 4.41 gösterilmiştir. Tahmini izoterm parametreleri, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiş ve Tablo 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.41. DCF'nin farklı başlangıç derişimlerinde ve farklı çözelti sıcaklıklarında Cd MOÇ adsorbantı üzerine adsorpsiyon izoterm modellemesi (0,125 g.L⁻¹ Cd-MOÇ, başlangıç DCF derişimi 5-800 mg.L⁻¹, sıcaklık 25, 35, 40 °C, pH= 6,5 ve karıştırma süresi 4 saat)

Tablo 4.12. İzoterm modellerinin karşılık gelen parametreleri ile Cd-MOÇ adsorbantı üzerine DCF adsorpsiyonununun deneysel verilerinin modellenmesi.

Model Parametreleri		Birim	Çözelti sıcaklığı		
			25 °C	35 °C	40 °C
Langmuir	Q_{maks}^0	mg.g ⁻¹	1822	1810	1788
	K_L	L.mg ⁻¹	0,062	0,045	0,044
	R^2	-	0,991	0,984	0,988
Freundlich	K_F	(mg.g ⁻¹).(mg.L ⁻¹) ⁿ	383	340	349
	n	-	0,260	0,274	0,267
	R^2	-	0,939	0,943	0,932
Temkin	B	J.mol ⁻¹	232	224	221
	K_T	L.mg ⁻¹	4,666	4,477	4,374
	R^2	-	0,961	0,941	0,933
Redlich -Peterson	K_{RP}	L.g ⁻¹	131	88	76
	a_{RP}	(mg.L ⁻¹) ^{-g}	0,092	0,058	0,038
	g	-	0,960	0,971	1,002
	R^2	-	0,990	0,980	0,985

Freundlich izoterm modeli heterojen katı yüzeylerde adsorpsiyon için önerilen bir izoterm modelidir (Puga vd., 2021). Şekil 4.41 incelendiğinde, her üç sıcaklık için izoterm verilerinin Freundlich izoterm modeline uymadığı görülmektedir. Ayrıca $n < 1$ (Tablo 4.10) değerleri, adsorpsiyon işleminin çok katmanlı adsorpsiyon için uygun olmadığını gösterir (Gao vd., 2018; Tran vd., 2017). Öte yandan, Tablo 4.10 incelendiğinde Langmuir modelinin R^2 değerinin Freundlich'e kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Langmuir modeli, adsorbanın belirli homojen bölgeleri tarafından bir hedefin tek katmanlı adsorpsiyonunu tahmin edebilir; bu, tüm bağlanma bölgelerinin adsorbat için aynı afiniteye sahip olduğu ve aralarında hiçbir etkileşim olmadığı anlamına gelir. Ayrıca tek tabaka oluşumu tamamlandığında adsorbe edilen miktarın bir eşik değerine ulaştığı varsayılmaktadır (Liu vd., 2021; Sun vd., 2008). Şekil 4.41'de görülebileceği gibi, adsorbe edilen miktar, her üç sıcaklıkta da maksimum adsorpsiyon alımına ulaşma eğilimindedir.

Redliche-Peterson izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin özelliklerini içerir ve farklı adsorbat derişimlerinde adsorpsiyon dengesini göstermek için uygulanabilir (Redlich ve Peterson, 1959; Franco vd., 2018). Redlich-Peterson denklemde g değeri 1'e eşit olduğunda, tercih edilen izoterm Langmuir olacaktır. Denklemdaki g değeri 0 ise, Henry yasası olur ve Freundlich izoterm davranışına yaklaşır (Rosales vd., 2015; Xie vd., 2021). Hem Langmuir hem de Redlich-Peterson izotermelerinden modellerinin R^2 değerleri birbirine çok yakındır ve adsorpsiyon davranışını en iyi açıklayan bu modellerdir.

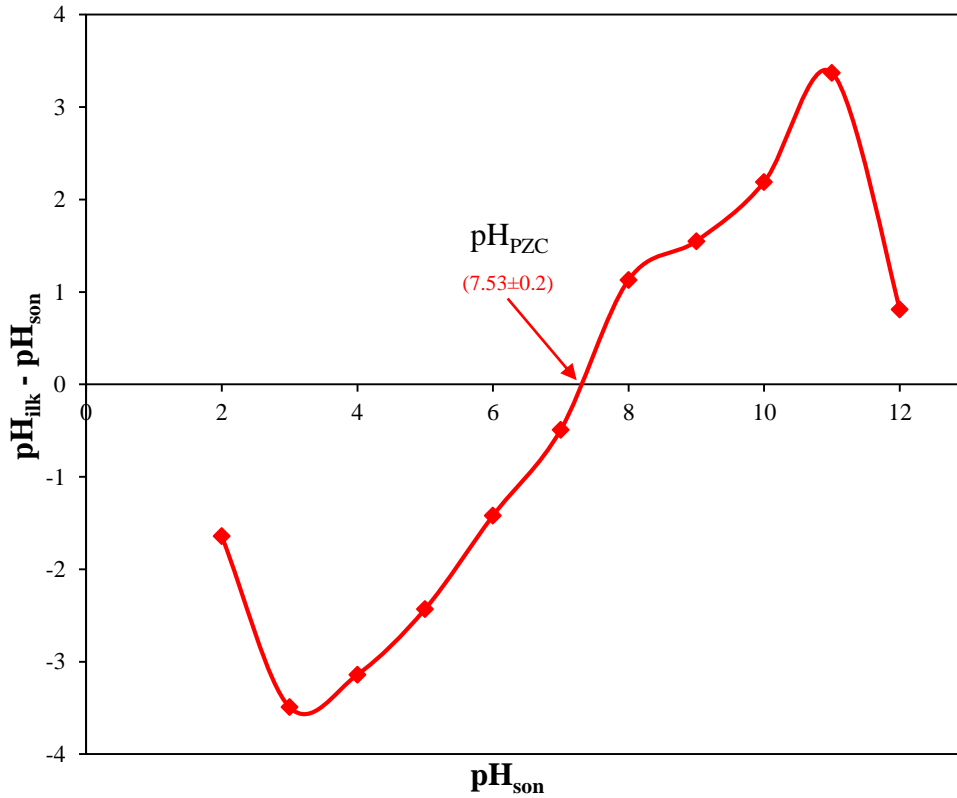
Ayrıca adsorpsiyon verilerinin Temkin izotermine uygunluğu da incelenmiştir (Şekil 4.41). Temkin adsorpsiyon modeli, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban ve adsorbat arasındaki dolaylı etkileşimi yansıtır ve tek tabakanın kapsamını gösterir. Aradaki iyon derişimlerini hesaba katan model, adsorbatın adsorbanın yüzeyini bağladığı ve kapladığı sonucuna varır ve adsorpsiyon ısısının logaritmik olarak değil, lineer olarak azaldığını varsayar. B 'nin pozitif değeri adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ve B 'nin negatif değeri işlemin endotermik olduğunu gösterir (Puga vd., 2021; Kumari ve Meena, 2021; Paluri vd., 2020). Tablo 4.10'da verilen B değerlerinin tüm sıcaklıklar için $B > 0$ olduğu görülebilir ve adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu sonucuna varılabilir.

4.5.4 Cd-MOÇ'un Sıfır Yük Noktasının (pH_{PZC}) Belirlenmesi

Genellikle her adsorbanın yüzey yükü, sıklıkla çözeltinin pH'ından etkilenir. Adsorbanın yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun negatif yük yoğunluğuna eşit olduğu nokta, çözeltideki malzemenin sıfır yük (PZC) noktasıdır (Şekil 4.42). Bu genellikle,

çözeltinin pH'ı pH_{PZC} 'den düşük olduğunda, adsorbanın yüzey yükünün esas olarak pozitif olduğu ve pH'ın pH_{PZC} 'den yüksek olduğu zaman yüzey yükünün negatif olduğu anlamına gelir (Kragović vd., 2019).

Bu basamakta Cd-MOÇ'un pH_{PZC} noktasını belirlemek için 250 mL 0,1 M NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 25'er mL alınarak 50 mL'lik kapaklı erlenmayer şişelerine konulmuştur. Daha sonra çözeltilerin pH'ları 2-11 arasında olacak şekilde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve pH değerleri kaydedilmiştir. pH'ları ayarlanmış NaCl çözeltilerine 50 mg Cd-MOÇ adsorbanı ilave edilmiş ve deneyler, 25°C oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Sürenin tamamlanmasından sonra son pH değerleri tekrar ölçülerek kaydedilmiştir. pH_i ve pH_s arasındaki fark ($\Delta pH = pH_i - pH_s$) pH_i 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen eğri ile ΔpH_i 'nin kesişme noktası pH_{PZC} olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar, Şekil 4.42'de gösterilmiştir.



Şekil 4.42. Cd-MOÇ'ların pH_{PZC} grafiği (50 mg Cd-MOÇ, 25 mL 0,1 M NaCl, 25°C ve 24 saat)

DCF'nin pK_a değeri 4,0 civarındadır, bu da çözelti pH'sının pK_a 'sından daha büyük olduğu durumlarda DCF'nin anyonik formda var olduğunu düşündürür (Bi vd., 2021; Puga vd., 2021). Bu çalışmada, pH=6,5'ta Cd-MOÇ'lar üzerine DCF adsorpsiyonu meydana gelmiştir ve DCF bu pH'ta anyonik formdadır. Cd-MOÇ adsorbanının yüzey yükü 7,53 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.42) ve $pH < pH_{pzc}$ olduğundan, elektrostatik çekimin, diğer etkileşimlere (yani, hidrojen bağı, π - π etkileşimi ve gözenek doldurma) kıyasla Cd-MOÇ'lar üzerine DCF adsorpsiyonunda daha aktif bir rol oynadığı düşünülmektedir.

4.5.5. Termodinamik Çalışması

Adsorpsiyon termodinamik parametreleri, standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°), DCF adsorpsiyonunun fiziksel ve kimyasal mekanizmalarını tahmin etmek için van't Hoff denkleminde denklemin (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler, Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Cd-MOÇ üzerine DCF adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

T (K)	K_c	Van't Hoff equation	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.(mol.K) ⁻¹)
298	18381	$y = 2264,7x + 2,201$ $R^2 = 0,931$	- 24,30	-18,83	18,3
308	13326		- 24,46		
313	13030		- 24,55		

Tablo 4.13'de, Gibbs enerji değerlerinin negatif olduğu görülebilir, DCF'nin Cd-MOÇ'lar üzerine adsorpsiyonu, çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğindedir. Ayrıca, entalpi ΔH° (-18,83 kJ.mol⁻¹) değerindeki standart değişimin negatif değeri, DCF'nin Cd-MOÇ tarafından adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve DCF adsorpsiyon sürecinden temel olarak zayıf etkileşimlerin (van der Waals kuvveti gibi) sorumlu olabileceğini gösterdi. Ek olarak, pozitif bir ΔS° değeri (18,3 J.(mol.K)⁻¹), adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı arayüzünde DCF iyonlarının artan rastgeleliğinin bir işareti olarak gösterilebilir (Tomul vd., 2019; Zhuang vd., 2019; Tomul vd., 2020). ΔS° 'nin pozitif değeri aynı zamanda Cd-MOÇ'lar ile DCF arasında yukarıda tartışıldığı gibi elektrostatik çekim olabilecek bir afinitenin varlığını düşündürür (Tomul vd., 2021).

4.5.6. Desorpsiyon ve Gerçek Örnek Çalışması

Desorpsiyon, ekonomik verimlilik ve sürdürülebilirlik için potansiyel çevresel uygulamaları değerlendirmek için önemli bir parametredir. Literatüre göre, organik mikro kirleticiler, alkollerde bulunan hidroksil grupları nedeniyle alkollerde daha fazla çözünürlüğe sahiptir (Arabkhani vd., 2021; Filippa vd., 2016). Bu nedenle desorpsiyon deneylerinde organik mikro kirleticiler sınıfında bulunan DCF'nin Cd-MOÇ üzerinden desorpsiyonunda eluent olarak etanol ve metanol kullanılmıştır. Ayrıca, DCF'nin Cd-MOÇ'lar üzerinden desorpsiyonu için literatürde sıklıkla kullanılan NaOH ve HCl gibi farklı eluentler de kullanılmıştır.

Desorpsiyon çalışmaları için öncelikle 25 mL 25 mg.L⁻¹ derişiminde diklofenak çözeltileri 3,1 mg Cd-MOÇ adsorbanı ile pH 6,5'da 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında çözeltiler santrifüjlenmiş ve katı adsorban ayrılarak 24 saat boyunca 60 °C de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Cd-MOÇ adsorbanından DCF'nin uzaklaştırılması için dört farklı eluent (0,2 mol.L⁻¹ HCl; 0,5 mol.L⁻¹ NaOH; etanol ve metanol) kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi için 0,125 mg.L⁻¹ adsorban çözelti hacmi oranı uygulanmış ve adsorpsiyon işleminde olduğu gibi 4 saatlik bir karıştırma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çözeltiler santrifüjlenmiş ve süpernatant kısmında desorbe edilen DCF derişimleri UV-vis spektrometre cihazı ile belirlenmiştir.

Tablo 4.14. DCF'nin Cd-MOÇ'lar üzerinden desorpsiyon verimi (%)

Eluent	Desorpsiyon verimi (%)
Methanol	98
Ethanol	95
0,5 M HCl	-
0,5 M NaOH	-

Tablo 4.14'de görülebileceği gibi, metanol (%98) ve etanol (%95), DCF'yi Cd-MOÇ'lar üzerinden elue etmede etkilidir. Kullanılan diğer eluentler (HCl ve NaOH) desorpsiyon prosesinde etkili olmamışlardır.

Ayrıca bu tez kapsamında sentezlenen Cd-MOÇ kullanılarak gerçekleştirilen diklofenak adsorpsiyon deneylerinden elde edilen en uygun şartlar gerçek örneklerle uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak çeşme suyu ve ticari olarak satın alınan içme suyu kullanılmıştır. Gerçek örnek deneyleri model çözeltiler kullanılarak belirlenen en uygun adsorpsiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bunun için 25 mL 100 mg.L⁻¹ (pH=6,5) derişimindeki DCF çözeltisine 3,1 mg Cd-MOÇ eklenmiş ve oda sıcaklığında 4 saat

karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi tamamlandıktan sonra katı-sıvı karışımı süzölmüş ve çözeltideki DCF derişimi UV-vis spektrometre ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 4.15’de verilmiştir.

Tablo 4.15. DCF’nin farklı su numunelerinde Cd-MOÇ adsorbanı üzerine adsorpsiyon kapasitesi

Örnek	DCF derişimi (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
Ultra saf su	100	732
İçme suyu	100	661
Çeşme suyu	100	468

Gerçek su numunelerinde (musluk suyu ve içme suyu) Cd-MOÇ’un adsorpsiyon kapasitesi, Tablo 4.15’de gösterildiği gibi ultra saf sudan daha düşüktür. Bunun nedeni, yüzeydeki ve Cd-MOÇ’ların yapısındaki bağlanma yerleri için gerçek su numunelerinde farklı derişimlerde var olan Na⁺, K⁺, Cl⁻ gibi atomik ve/veya NO₂⁻ gibi diğer moleküler ya da diğer yüksüz türlerin DCF iyonları arasında ortaya çıkan rekabetçi adsorpsiyondan kaynaklı olduğu düşünülebilir. Literatürde farklı adsorbanlar kullanılarak elde edilen diklofenak adsorpsiyon kapasiteleri ile bu tez kapsamında sentezlenen Cd-MOÇ’un adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması Tablo 4.16’da verilmiştir.

Tablo 4.16. Farklı adsorbanlarla Cd-MOÇ’nin diklofenak adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.

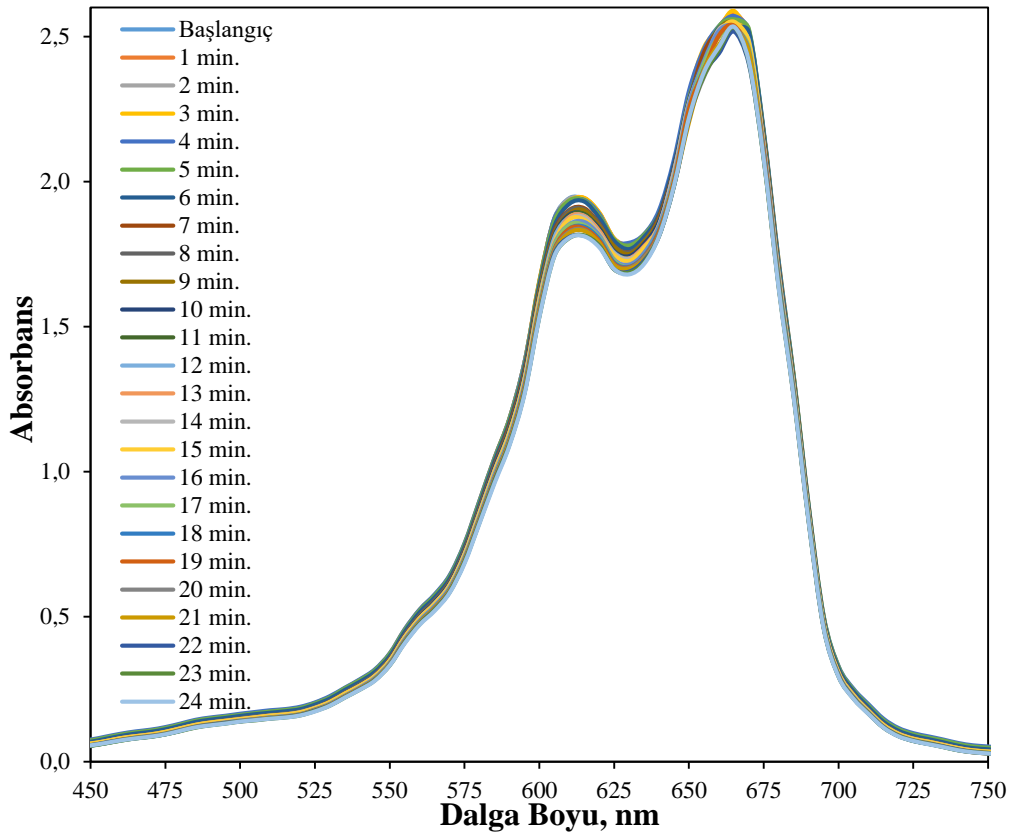
Adsorbent	Adsorpsiyon süresi	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynaklar
Manyetik GO/ZIF-8/γ-AIOOH-NC	50 min.	2594.3 mg.g ⁻¹	Arabkhani vd., 2020
Grafen oksit	15 min.	653.9 mg.g ⁻¹	Hiew vd., 2018
[Cu(BTTA)] _n .2DMF	300 min.	650 mg.g ⁻¹	Liu vd., 2019
Fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika	25 min.	925 mg.g ⁻¹	Barczak vd., 2018
UiO-66-NH ₂ (90)	500 min.	555 mg.g ⁻¹	Zhuang vd., 2019
MOF1	700 min.	490 mg.g ⁻¹	Luo vd.,2018
ZIF-8	12 sa.	100 mg.g ⁻¹	Bhadra vd., 2017
Cd-MOÇ	240 min.	1822 mg.g ⁻¹	Mevcut çalışma

4.6. Kataliz Çalışmaları

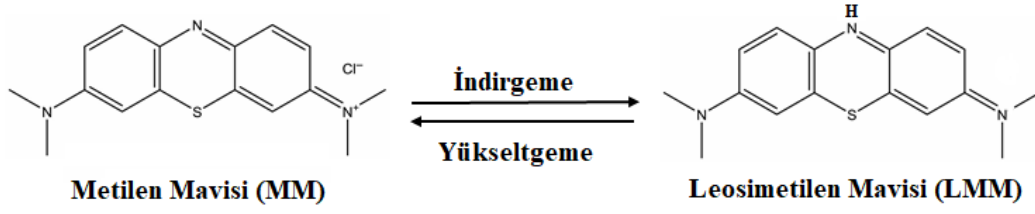
Bu tez kapsamında sentezlenen Eu-MOÇ kristallerinin katalizör olarak etkinlikleri, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve atık sularda olması muhtemel metilen mavisi (MM) boyasının renk gideriminde test edilmiştir. Bu boyanın seçilmesindeki bir diğer önemli sebep ise, Şekil 4.43’de görüldüğü gibi, bu boyanın renk giderim çalışmalarında

sadece NaBH_4 çözeltisi eklenmesiyle gerçekleştirildiğinde reaksiyonun oldukça yavaş ilerlemesidir. Dolayısıyla MM boyasına, NaBH_4 çözeltisi ile birlikte Eu-MOÇ ilavesi durumunda, Şekil 4.44’de gösterilen reaksiyonun hızlanıp Eu-MOÇ kristallerinin katalizör görevi gösterip göstermediği kolaylıkla tespit edilebilmektedir.

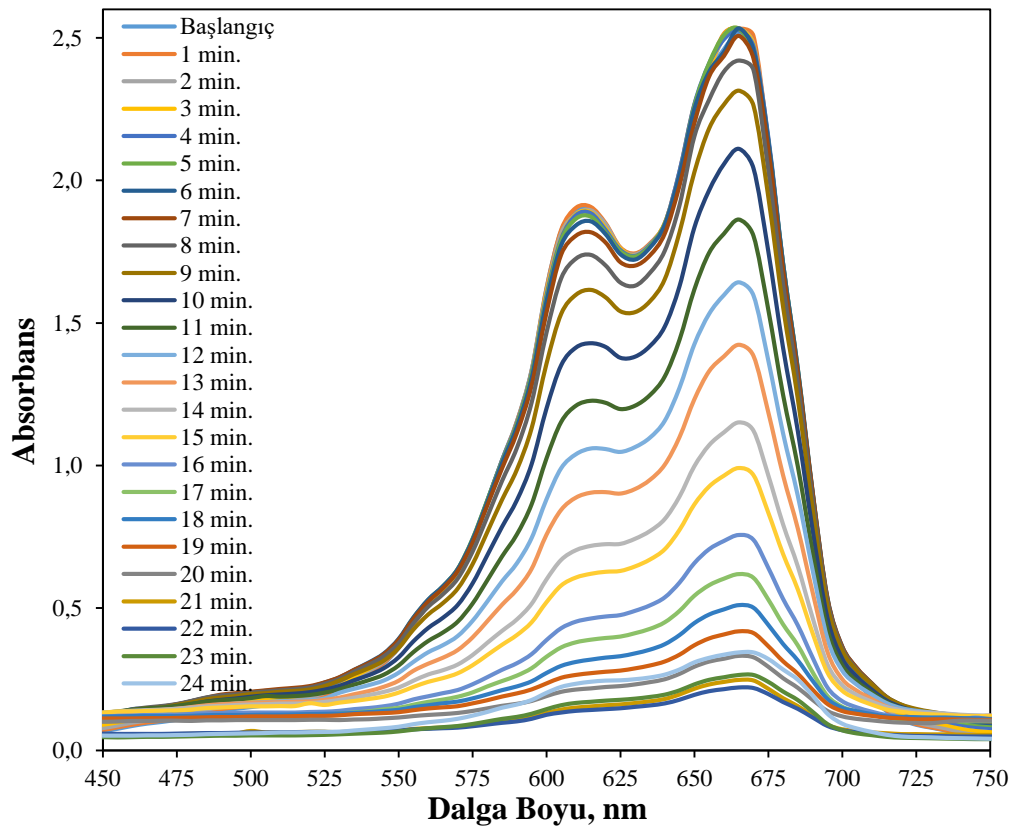
MM bozunma deneyi için sırasıyla 1 mL 60 mg.L^{-1} MM çözeltisine 1 mL 0,1 M NaBH_4 ve 1,5 mg Eu-MOÇ ilave edildi ve hacim ultra saf su ile 3 mL ye tamamlandı (Varadavenkatesan vd., 2020; Chand vd., 2020; Trak ve Arslan 2021). MM boyasının bozunma tepkimesinin ilerlemesi UV-vis spektrometre cihazı kullanılarak farklı zaman aralıklarında gerçekleştirilen spektum ölçümleri ile boyanın karakteristik pikinin (665 nm) takip edilmesi ile izlenmiş (Şekil 4.45) ve boyaların zamana göre renk giderim yüzdeleri hesaplanmıştır (Şekil 4.46a). Ayrıca sonuçların kinetik verileri sözde birinci dereceden kinetik modeli üzerine modellenmiştir (Şekil 4.46b).



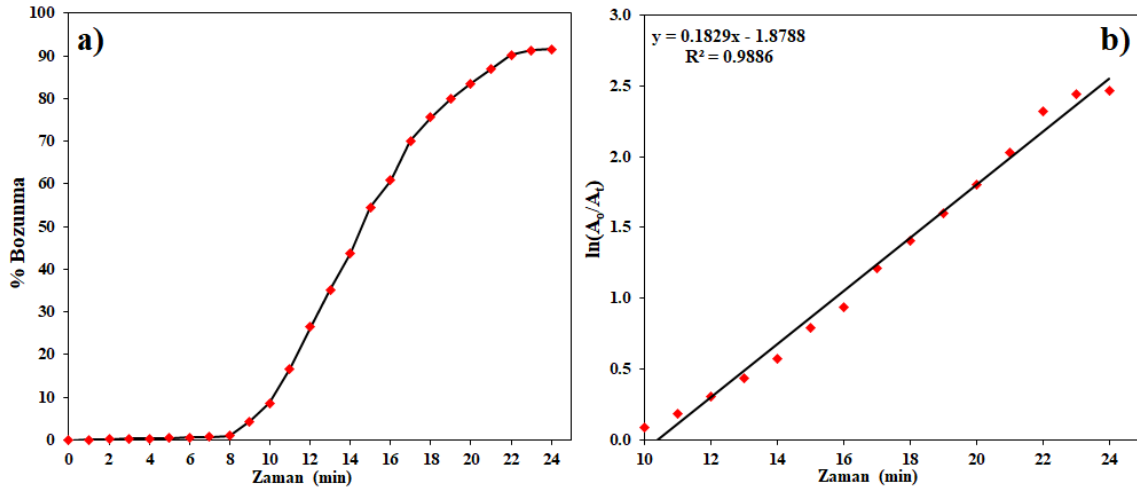
Şekil 4.43. NaBH_4 ortamında MM boyasının renk gideriminin zamana bağlı spekturumundaki değişimi



Şekil 4.44. MM boyası ve bozunma ürünü



Şekil 4.45. NaBH_4 + Eu-MOÇ ortamında MM boyasının renk gideriminin zamana bağlı spekturumundaki değişimi



Şekil 4.46. NaBH₄ + Eu-MOÇ ortamında (a) Metilen Mavisinin zamana bağlı bozunum yüzdesi (b) ln(A₀/A_t) karşı zaman grafiği

Şekil 4.45 ve 4.46 (a) incelendiğinde, MM ortamına NaBH₄ ile birlikte Eu-MOÇ'nin eklenmesiyle 24 dakika gibi kısa bir sürede MM boyar maddesinin % 92 oranında bozunuma uğradığı görülmektedir. Şekil 4.43'de verilen kontrol çalışmasında ise 0-24 dakika aralığında alınan ölçümlerde MM boyar maddesinin absorbans şiddetinde dikkate değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Sonuç olarak Eu-MOÇ malzemesi MM bozunumunda iyi bir katalitik etki göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.46(b)'de verilen ln(A₀/A_t) karşı zaman grafiğinden elde edilen doğru denkleminden birinci dereceden hız sabiti $k=1,83 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ve R² değeri 0,988 olarak hesaplanmıştır. Literatürde MM'nin bozunmasında kullanılan bazı katalizörler ile Eu-MOÇ katalizörünün karşılaştırması Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.17. Literatürde MM'nin bozunmasında kullanılan bazı katalizörler ile Eu-MOÇ katalizörünün karşılaştırması

Meteryal	Bozunma (%)	Zaman (min.)	Derişim (mg. L ⁻¹)	Kaynaklar
Ag/AgCl/MIL-101(Fe)	99	60	10	Liu vd., 2019
Zr-Pd katkılı TiO ₂	100	120	13	Didi vd., 2018
Pd-Ag NPs/PSi	100	60	3.19	Wali vd., 2019
ZnSe/PANI	95	120	20	Shirmardi vd., 2018
MIL-101 Fe/PANI/Pd	92	34	25	Karami vd., 2021
Eu-MOÇ	92	24	20	Mevcut Çalışma

SONUÇ

Bu tez kapsamında, nötr bir ligand olan 1,10-fenantrolin (Phen) içeren, kadmiyum (Cd) ve evropiyum (Eu) metallerinin trimesik ve teraftalik asit kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezler, asidik ortamda solvotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen metal organik çerçevelerin yapısal analizleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını (EDX) haritalaması, MalDI-TOF, element analizi, termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Eu-Phen-TFA (Eu-MOÇ) kompleksinin floresans özelliklerini belirlemek için 254 nm dalga boyunda uyarılmış ve Eu(III) iyonunun $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3$ ve 4) geçişlerine karşılık gelen 590, 615, 655 ve 695 nm'de karakteristik tepe noktaları gözlenmiştir. Bu da ligandlardan Eu (III)'ya etkili bir enerji aktarımı olduğunu göstermektedir. Cd-Phen-TMA (Cd-MOÇ) kompleksinin floresans özelliklerini belirlemek için, 276 nm dalga boyunda uyarma gerçekleştirilmiş ve 426 nm'de geniş bir emisyon piki gözlenmiştir.

Sentezlenen Eu-MOÇ ve Cd-MOÇ komplekslerinin floresans özelliklerinden yararlanılarak hormonlar (T3, T4), metaller (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) ve moleküler türler (askorbik asit, glikoz) gibi farklı analitlerin tayininde floresans sensör olarak kullanımları araştırılmıştır. Eu-MOÇ kompleksinin T3 ve T4 hormonlarının yanı sıra aynı zamanda Cu^{2+} ve Ni^{2+} kationlarına karşı da duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Cd-MOÇ kompleksinin ise Cu^{2+} ve Ni^{2+} kationlarına karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar neticesinde sentezlenen iki farklı MOÇ yapısının da floresans sensör uygulama alanı için uygun olduğu görülmüştür.

Eu-MOÇ'un T3-T4 hormonlarına karşı duyarlılığını incelemek için bu türlerin derişimine bağlı floresans algılaması incelenmiştir. Floresans yoğunlukları, hormonların derişimlerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden toplam hormon (T3+T4) için hesaplanan K_{SV} ve LOD değerleri sırasıyla $1,66 \times 10^8 M^{-1}$, 28,3 nM'dır. Buna ek olarak geliştirilen Eu-MOÇ sensörü gerçek kan örneklerinde de (inek ve keçi kanı) toplam hormon tayini yapılarak test edilmiştir.

Eu-MOÇ'un Cu^{2+} ve Ni^{2+} kationlarının derişimine bağlı floresans algılaması da incelenmiştir. Floresans yoğunlukları, kationların derişimlerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden Cu^{2+} için K_{SV} ve LOD değerleri sırasıyla $1,003 \times 10^6 M^{-1}$, 4,69 μM , Ni^{2+} için sırasıyla $2,079 \times 10^6 M^{-1}$ ve 2,27 μM olarak

hesaplanmıştır. Ayrıca Eu-MOÇ sensörü gerçek su örneklerinde (çeşme ve içme suyu) Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının tespiti yapılarak test edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Eu-MOÇ'un hem Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının hem de T3-T4 hormonlarının tespiti için potansiyel bir floresans sensör olarak değerlendirilebileceği gösterilmiştir

Cd-MOÇ kompleksinin Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının derişimine bağı floresans algılaması da incelenmiştir. Floresans yoğunlukları, katyonların derişimlerinin artmasıyla kademeli olarak azalmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinden Cu^{2+} için K_{SV} ve LOD değerleri sırasıyla $1,82 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ ve $0,028 \mu\text{M}$, Ni^{2+} için sırasıyla $8,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ ve $0,062 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Cd-MOÇ sensörü gerçek su örneklerinde (çeşme ve içme suyu) Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının tespiti yapılarak test edilmiştir.

Cd-MOÇ kompleksi ilaç etken maddesi olan ve organik mikro kirletici sınıfına giren diklofenak (DCF) gideriminde adsorban olarak da kullanılmıştır. Cd-MOÇ kompleksi üzerine DCF adsorpsiyonunda kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İzoterm verilerinin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modellerine uyumluluğu araştırılmış ve Langmuir izoterm modeli diğer izoterm modellerinden daha iyi uyum sağlamıştır.

Cd-MOÇ kompleksi üzerine DCF adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1822 mg.g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kinetik verilerinin sözde birinciden (PFO) sözde ikinciden (PSO) ve Elovich (kimyasal adsorpsiyon) model parametrelerine uygunlukları araştırılmıştır. Korelasyon faktörlerine (R^2) göre, sözde ikinciden kinetik modelin, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için sözde birinciden kinetik modelden daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, termodinamik parametrelerden entalpi ΔH° ($-18,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$) değerindeki standart değişimin negatif değeri, DCF'nin Cd-MOÇ tarafından adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve DCF adsorpsiyon sürecinden temel olarak zayıf etkileşimlerin (van der Waals kuvveti gibi) sorumlu olabileceğini göstermektedir. Ek olarak, pozitif ΔS° değeri ($18,3 \text{ J.(mol.K)}^{-1}$), adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı arayüzünde DCF iyonlarının artan rastgeleliğinin bir işareti olarak gösterilebilir. ΔS° 'nin pozitif değeri aynı zamanda Cd-MOÇ'lar ile DCF arasında yukarıda tartışıldığı gibi elektrostatik çekim olabilecek bir afinitenin varlığını düşündürmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Cd-MOÇ'un Cu^{2+} ve Ni^{2+} katyonlarının için floresans sensör olarak kullanımının yanısıra DCF kirleticisinin sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak sentezlenen Eu-MO kompleksinin metilen mavisi (MM) renk giderim çalışmalarında kullanılarak Eu-MO'un katalitik etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlar 24 dakika gibi kısa bir sürede MM boyar maddesinin Eu-MO ortamında %92 oranında bozunuma uğradığı göstermiştir.



KAYNAKÇA

- Abdollahi, N., Masoomi, M.Y., Morsali, A., Junk, P.C., Wang, J., 2018. Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn(II) nanoplate metal–organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 45, 50–56.
- Abolghasemi, M.M., Piryaei, M., 2021. In situ growth of copper-based metal–organic framework nanoarrays on copper wire for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Microchemical Journal*, 164, 106078.
- Ahmed, M.J., Hameed, B.H., 2019. Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. *Journal of Environmental Management*, 252, 109617.
- Ahmed, W., Mehmood, S., Qaswar, M., Ali, S., Khan, Z.H., Ying, H., Chen, D.Y., Núñez-Delgado, A., 2021. Oxidized biochar obtained from rice straw as adsorbent to remove uranium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105104.
- Alammar, T., Hlova, I.Z., Gupta, S., Balema, V., Pecharsky, V.K., Mudring, V., 2018. Luminescent Properties of Mechanochemically Synthesized Lanthanide Containing MIL-78 MOF. *Dalton Transactions*, 47(22), 7594-7601.
- Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K., Houk, R.J.T., 2009. Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38, 1330–1352.
- Anderson, S.L., Stylianou, K.C., 2017. Biologically derived metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 349, 102–128.
- Anumah, A., Louis, H., Zafar, S., Hamzat, A.T., Amusan, O.O., Pigweh, A.I., Akakuru, O.U., Adeleye, A.T., Magu, T.O., 2018. Metal-organic frameworks (MOFs): Recent advances in synthetic methodologies and some applications. *Chemical Methodologies*, 3, 283-305.
- Arabkhani, P., Javadian, H., Asfaram, A., Atei, M., 2021. Decorating graphene oxide with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and pseudo-boehmite offers ultra-high adsorption capacity of diclofenac in hospital effluents. *Chemosphere*, 271, 129610.

- Armstrong, M.R., Senthilnathan, S., Balzer, C.J., Shan, B., Chen, L., Mu, B., 2017. Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 365–370.
- Bag, P.P., Wang, X.S., Cao, R., 2012. Microwave-assisted large scale synthesis of lanthanide Metal–Organic Frameworks (Ln-MOFs), having preferred conformation and photoluminescence properties. *Dalton Transactions*, 44, 11954.
- Bai, Z., Guo, Y., Yang, L., Li, L., Li, W., Xu, P., Hu, C., Wang, K., 2011. Highly dispersed Pd nanoparticles supported on 1,10-phenanthroline-functionalized multi-walled carbon nanotubes for electrooxidation of formic acid. *Journal of Power Sources*, 196, 6232–6237.
- Barczak, M., Wierzbicka, M., Borowski, P., 2018. Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: Experimental and theoretical investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 254-264.
- Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M.P., Reedijk, J., 2013. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715–1724.
- Ben, T., Ren, H., Ma, S., Cao, D., Lan, J., Jing, X., Wang, W., Xu, J., Deng, F., Simmons, J.M., Qiu, S., Zhu, G., 2009. Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(50), 9457-9460.
- Bhadra, B.N., Ahmed, I., Kim, S., Jhung, S.H., 2017. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metalorganic framework-derived porous carbon. *Chemical Engineering Journal*, 314, 50–58.
- Bi, L., Chen, Z., Li, L., Kang, J., Zhao, S., Wang, B., Yan, P., Li, Y., Zhang, X., Shen, J., 2021. Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 407,124759.
- Bian, Y., Xiong, N., Zhu, G., 2018. Technology for the Remediation of Water Pollution: A Review on the Fabrication of Metal Organic Frameworks. *Processes*, 6, 122.
- Bigdeli, M., Morsali, A., 2015. Sonochemical synthesis of a nano-structured zinc(II) amidic pillar metal–organic framework. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 416–422.
- Carballo, R., Covelo, B., Vázquez-López, E.M., García-Martínez, E., Castiñeiras, A., Niclós, J., 2005. Mixed-Ligand complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates

and aromatic N-N donor ligands: Synthesis, crystal structures and effect of weak interactions on their crystal packing. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631, 785-792.

- Chand, K., Cao, D., Fouad, D.E., Shah, A.H., Dayo, A.Q., Zhu, K., Lakhan, M.N., Mehdi, G., Dong, S., 2020. Green synthesis, characterization and photocatalytic application of silver nanoparticles synthesized by various plant extracts. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8248-8261.
- Chen, W., Wang, J.Y., Chen, C., Yue, Q., Yuan, H.M., Chen, J.S., Wang, S.N., 2003. Photoluminescent metal-organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates. *Inorganic Chemistry*, 42, 944-946.
- Chen, Y., Sun, R., Zhu, W., Zhang, Z., Chen, Y., Wang, S., Deng, Q., 2021. Desirability of position 2, 2'-bipyridine group into COFs for the fluorescence sensing of Ni (II). *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 344, 130216.
- Cheng, W., Shang, L., Liu, L., Yang, H., Cui, H.L., Wang, J.J., 2021. A highly sensitive and multi-responsive Tb-MOF fluorescent sensor for the detection of Pb^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, aniline, nitrobenzene and cefixime. *Dyes and Pigments*, 196, 109809.
- Cheng, W., Tang, X., Zhang, Y., Wu, D., Yang, W., 2021. Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 268-282.
- Chowdhury, S., Misra, R., Kushwaha, P., Das, P., 2011. Optimum Sorption Isotherm by Linear and Nonlinear Methods for Safranin onto Alkali-Treated Rice Husk. *Bioremediation Journal*, 15, 77-89.
- Corma, A., García, H., Xamena, F.X.L., 2010. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 110(8), 4606-4655.
- Dai, J.C., Wu, X.T., Fu, Z.Y., Cui, C.P., Hu, S.M., Du, W.X., Wu, L.M., Zhang, H.H., Sun, R.Q., 2002. Synthesis, structure, and fluorescence of the novel Cadmium(II)-Trimesate coordination polymers with different coordination architectures. *Inorganic Chemistry*, 41, 1391-1396.
- Dar, O.A., Lone, S.A., Malik, M.A., Wani, M.Y., Ahmad, A., Hashmi, A.A., 2019. New transition metal complexes with a pendent indole ring: insights into the antifungal activity and mode of action. *RSC Advances*, 9, 15151.
- Deng, H., Grunder, S., Cordova, K.E., Valente, C., Furukawa, H., Hmadeh, M., Gándara, F., Whalley, A.C., Liu, Z., Asahina, S., Kazumori, H., Stoddart, J.F., Yaghi, O.M.,

2012. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 336(6048), 1018-1023.
- Dhaka, S., Kumar, R., Deep, A., Kurade, M.B., Ji, S.W., Jeon, B.H., 2019. Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coordination Chemistry Reviews*, 380, 330-352.
- Dhanya, V.S., Sudarsanakumar, M.R., Suma, S., Ng, S.W., Augustine, M.S., Roy, S.M., 2013. Crystal structure, thermal decomposition, photoluminescence and magnetic studies of a new two dimensional metal-organic framework constructed from infinite chains of edge-sharing $\text{CeO}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)$ polyhedron with bullet shaped channels. *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 140-143.
- Didi, A., Gómez-Calcerrada, L.M., Benhamou, A., Gómez-Ruiz, S., 2018. Versatility in the catalytic and photocatalytic reactions of composites based on Zr- and Zr-Pd-doped titania nanoparticles. *Ceramics International*, 44, 17266-17276.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H., 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341.
- Du, J.L., Wang, X.Y., Zou, X.Y., Li, Y.X., Li, W.Z., Yao, X., Li, G.M., 2018. Structures and luminescent sensors of mixed-counterions based salen-type lanthanide coordination polymers. *Luminescence*, 33, 1040-1047.
- Dybtsev, D.N., Bryliakov, K.P., 2021. Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 437, 213845.
- Elshafie, H.S., Sadeek, S.A., Camele, I., Mohamed, A.A., 2020. Biological and spectroscopic investigations of new tenoxicam and 1.10-phenanthroline metal complexes. *Molecules*, 25, 1027.
- El-Sheshtawy, H.S., El-Refaey, A., El-Khouly, M.E., 2019. Supramolecular off-on-off fluorescent biosensor for total Free thyroid hormones detection based on their differential binding with cucurbit[7]uril to fluorescent perylene derivative. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 382, 111945.
- Erciyes, A., Andac, M., 2022. Synthesis and characterization of nano-sized magnesium 1,4-benzenedicarboxylate metal organic framework via electrochemical method. *Journal of Solid State Chemistry*, 309, 122970.
- Fan, M.Y., Yu, H.H., Fu, P., Su, Z.M., Li, X., Hu, X.L., Gao, F.W., Pan, Q.Q., 2021. Luminescent Cd(II) metal-organic frameworks with anthracene nitrogen-containing

- organic ligands as novel multifunctional chemosensors for the detection of picric acid, pesticides, and ferric ions. *Dyes and Pigments*, 185, 108834.
- Fang, X., Zong, B., Mao, S., 2018. Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-Micro Letters*, 10, 64.
- Fard, M.A., Barkdoll, B., 2018. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 193–202.
- Ferey, G., 2008. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37, 191-214.
- Filippa, M.A., Melo, G.M., Gasull, E.I., 2016. Ketoprofen solubility in organic solvents and aqueous Co-solvent systems: Interactions and thermodynamic parameters of solvation. *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 3(4), 440-453.
- Franco, M.A.E., Carvalho, C.B., Bonetto, M.M., Soares, R.P., Féris, L.A., 2018. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling 2018. *Journal of Cleaner Production*, 181, 145-154.
- Ge, K.M., Wang, D., Xu, Z.J., Chu, R.Q., 2020. A luminescent Eu(III)-MOF for selective sensing of Ag⁺ in aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1208, 127862.
- Geçgel, C., 2020. Fonksiyonelleştirilmiş Metal Organik Kafes Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katalitik Etkileri, Doktora Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye.
- Ghaedi, A.M., Panahimehr, M., Nejad, A.R.S., Hosseini, S.J., Vafaei, A., Baneshi, M.M., 2018. Factorial experimental design for the optimization of highly selective adsorption removal of lead and copper ions using metal organic framework MOF-2 (Cd). *Journal of Molecular Liquids*, 272, 15–26.
- Ghosh, S., Sarkar, A., Chatterjee, S., Nayek, H.P., 2021. Elucidation of selective adsorption study of Congo red using new Cadmium(II) metal-organic frameworks: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics. *Journal of Solid State Chemistry*, 296, 121929.
- Guo, X.-Y., Dong, Z.-P., Zhao, F., Liu, Z.-L., Wang, Y.-Q., 2019. Zinc(II)–organic framework as a multi-responsive photoluminescence sensor for efficient and recyclable detection of pesticide 2,6-dichloro- 4-nitroaniline, Fe(III) and Cr(VI). *New Journal of Chemistry*, 43(5), 2353-2361.

- Gupta, G., Thakur, A., 2022. A comprehensive review on luminescent metal–organic framework detectors. *Materials Today*, 50, 1721–1725.
- Gülsün, E., 2019. 2-Aminotereftalik Bağlayıcısı Tarafından Köprülenmiş Disprosyumlu Yeni Üç Boyutlu Koordinasyon Polimerinin Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, Türkiye
- Habibi, B., Pashazadeh, S., Saghatforoush, L.A., Pashazadeh A., 2021. Direct electrochemical synthesis of the copper based metal-organic framework on/in the heteroatoms doped graphene/pencil graphite electrode: Highly sensitive and selective electrochemical sensor for sertraline hydrochloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 888, 115210.
- He, H., Hashemi, L., Hu, M.L., Morsali, A., 2018. The role of the counter-ion in metal-organic frameworks' chemistry and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 376, 319–347.
- Hiew, B.Y.Z., Lee, L.Y., Lee, X.J., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Lim, S.S., Pan, G.T., Yang, T.C.K., 2019. Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 150-162.
- Hu, Z., Deibert, B.J., Li, J., 2014. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*, 43, 5815-5840.
- Ivanetsa, A., Roshchina, M., Srivastava, V., Prozorovich, V., Dontsova, T., Nahirniak, S., Pankov, V., Hosseini-Bandegharai, A., Tran, H.N., Sillanpää, M., 2019. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto $MgFe_2O_4$ as Fenton-like catalysts. *Colloids and Surfaces A*, 57, 17–26.
- İnan, O.O., 2017. Eu İçeren Malzemenin Elde Edilmesi ve Tek Kristal Yapısının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye
- Jiang, K., Ni, W., Cao, X., Zhang, L., Lin, S., 2022. A nanosized anionic MOF with rich thiadiazole groups for controlled oral drug delivery. *Materials Today Bio*, 13, 100180.
- Jin, G., Liu, Z., Sun, H., Tian, Z., 2015. Pyrolytic synthesis and luminescence of porous lanthanide Eu-MOF. *Luminescence*, 31, 190–194.
- Jin, H., Xu, J., Zhang, L., Ma, B., Shi, X., Fan, Y., Wang, L., 2018. Multi-responsive luminescent sensor based on Zn (II) metal-organic framework for selective sensing

- of Cr(III), Cr(VI) ions and p-nitrotoluene. *Journal of Solid State Chemistry*, 268, 168–174.
- Joaristi, A.M., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F., Gascon, J., 2012. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks. *Crystal Growth & Design*, 12, 3489–3498.
- Kaewprom, C., Areerob, Y., Oh, W.C., Ameta, K.L., Chanthai, S., 2020. Simultaneous determination of Hg(II) and Cu(II) in water samples using fluorescence quenching sensor of N-doped and N,K co-doped graphene quantum dots. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 3714-3723.
- Karadoğan Güngör A., Adsorption Behaviour of Endocrine Disruptor Bisphenol A on Nanoporous Polymeric Adsorbents, Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye
- Karami, A., Sabouni, R., Ghommem, M., 2020. Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from water by an aluminum-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112808.
- Karami, K., Beram, S.M., Siadatnasa, F., Bayat, P., Ramezanzpour, A., 2021. An investigation on MIL-101 Fe/PANI/Pd nanohybrid as a novel photocatalyst based on MIL-101(Fe) metal–organic frameworks removing methylene blue dye. *Journal of Molecular Structure*, 1231, 130007.
- Karizi, F.Z., Safarifard, V., Khani, S.K., Morsali, A., 2015. Ultrasound-assisted synthesis of nano-structured 3D zinc(II) metal–organic polymer: Precursor for the fabrication of ZnO nano-structure. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 238–245.
- Katoch, A., Goyal, N., Gautam, S., 2019. Applications and advances in coordination cages: Metal-Organic Frameworks. *Vacuum*, 167, 287–300.
- Kaur, H., Sundriyal, S., Pachauri, V., Ingebrandt, S., Kim, K.H., Sharma, LA., Deep, A., 2019. Luminescent metal-organic frameworks and their composites: Potential future materials for organic light emitting displays. *Coordination Chemistry Reviews*, 401, 213077.
- Kaushal, A., Singh, S.K., 2017. Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: A review. *International Journal of Hydrology*, 1(2), 38–47.
- Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye

- Kıvanç, M.R., Yönten, V., 2020. A statistical optimization of methylene blue removal from aqueous solutions by *Agaricus Campestris* using multi-step experimental design with response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100414.
- Kinik, P., Uzun, A., Keskin, S., 2017. Ionic liquid/metal organic framework composites: From synthesis to applications. *ChemSusChem*, 10(14), 2842-2863.
- Klinowski, J., Paz, F.A.A., Silva, P., Rocha, J., 2011. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions*, 2011, 40, 321.
- Kragović, M., Stojmenović, M., Petrović, J., Loredo, J., Pašalić, S., Nedeljković, A., Ristović, I., 2019. Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pHpzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite. *Procedia Manufacturing*, 32, 286-293.
- Kumari, P., Meena, A., 2021. Application of enzyme-mediated cellulose nanofibers from lemongrass waste for the controlled release of anticancer drugs. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 46343–46355.
- Lakshmi, P.R., Nanjan, P., Kannan, S., Shanmugaraju, S., 2021. Recent advances in luminescent metal–organic frameworks (LMOFs) based fluorescent sensors for antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*, 435, 213793.
- Lee, Y.R., Kim, J., Ahn, W.S., 2013. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1667-1680.
- Li, B., Suo, T., Xie, S., Xia, A., Ma, Y., Huang, H., Zhang, X., Hu, Q., 2021. Rational design, synthesis, and applications of carbon dots@metaleorganic frameworks (CD@MOF) based sensors. *Trends in Analytical Chemistry*, 135, 116163.
- Li, H., Li, D., Qin, B., Li, W., Zheng, H., Zhang, X., Zhang, J., 2020. Turn-on fluorescence in a stable Cd(II) metal-organic framework for highly sensitive detection of Cr³⁺ in water. *Dyes and Pigments*, 178, 108359.
- Li, L., Chen, Y., Yang, L., Wang, Z., Liu, H., 2020. Recent advances in applications of metal–organic frameworks for sample preparation in pharmaceutical analysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 411, 213235.
- Li, P., Vermeulen, N.A., Malliakas, C.D., Gómez-Gualdrón, D.A., Howarth, A.J., Mehdi, B.L., Dohnalkova, A., Browning, N.D., O’Keeffe, M., Farha, O.K., 2017. Bottom-up construction of a superstructure in a porous uranium-organic crystal. *Science*, 356(6338), 624-627.

- Li, S., 2018. A bifunctional chemosensor for detection of volatile ketone or hexavalent chromate anions in aqueous solution based on a Cd(II) metal–organic framework. *Sensors and Actuators B*, 258, 970–980.
- Li, S.W., Zhang, H.Y., Dong, S.M., Zhao, J.S., Li, R.X., 2022. Highly efficient preformed heteropolyacid catalysts for the deep oxidative desulfurization: MOF as a bridge role under nucleation theory. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107298.
- Lian, X., Yan, B., 2016. A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 6(14), 11570-11576.
- Liang, W., D’Alessandro, D.M., 2013. Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal–organic frameworks. *Chemical Communications*, 49, 3706.
- Lin, S., Liu, S., Dai, G., Zhang, X., Xia, F., Dai, Y., 2021. A click-induced fluorescence-quenching sensor based on gold nanoparticles for detection of copper(II) ion and ascorbic acid. *Dyes Pigments*, 195, 109726.
- Liu, J., Lin, H., Dong, Y., He, Y., Liu, W., Shi, Y., 2021. The effective adsorption of tetracycline onto MoS₂@Zeolite-5: Adsorption behavior and interfacial mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105912.
- Liu, J., Yang, L.Y., Luo, F., 2021. A new Zn-triazole MOF showing very long-lived luminescence up to 3 s. *Journal of Solid State Chemistry*, 301, 122369.
- Liu, T., Lawluy Y., Shi, Y., Ighalo, J.O., He, Y., Zhang, Y., Yap, P.S., 2022. Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106502.
- Liu, W., Cui, G., Wang, H., Zhang, D., Wu, R., Li, L., Zhang, X., Fan, Y., 2020. Efficient and selective adsorption of dye in aqueous environment employing a functional Zn(II)-based metal organic framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 292, 121740.
- Liu, W., Shen, X., Han, Y., Liu, Z., Dai, W., Dutta, A., Kumar, A., Liu, J., 2019. Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework. *Chemosphere*, 215, 524-531.
- Liu, W., Shen, X., Han, Y., Liu, Z., Dai, W., Dutta, A., Kumar, A., Liu, J., 2019. Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework. *Chemosphere*, 215, 524-531.

- Liu, Y., Xie, Y., Dai, M., Gong, Q., Dang, Z., 2019. Ag/AgCl/MIL-101(Fe) catalyzed degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Materials*, 12, 1453.
- Luo, Z., Fan, S., Liu, J., Liu, W., Shen, X., Wu, C., Huang, Y., Huang, G., Huang, H., Zheng, M., 2018., A 3D stable metal–organic framework for highly efficient adsorption and removal of drug contaminants from water. *Polymers*, 10, 209.
- Mahalakshmi, G., Balachandran, V., 2014. FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 535–547.
- Mahapatra N., Panja, S., Mandal, A., Halder, M., 2014. A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co^{2+} and Ni^{2+} ions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2,7373.
- Majd, M.M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpää, M., 2022. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of the Total Environment*, 812, 151334.
- Masoomi, M.Y., Morsali, A., 2016. Sonochemical synthesis of nanoplates of two Cd(II) based metal–organic frameworks and their applications as precursors for preparation of nano-materials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 240–249.
- Morris, R.E., 2008. Concepts in the ionothermal synthesis of zeolites and metal organic frameworks. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174 (A), 33-42.
- Mu, X.G., Zhang, Y.H., Wang, L.N., Jiang, S., 2020. A family of coordination polymers derived from a flexible dicarboxylic acid and auxiliary N-donor ligands: solvothermal synthesis, crystal structure and dye adsorption properties. *Transition Metal Chemistry*, 46, 219–230.
- Muslim, M., Ali, A., Neogi, I., Dege, N., Shahid, M., Ahmad, M., 2021. Facile synthesis, topological study, and adsorption properties of a novel Co (II)-based coordination polymer for adsorptive removal of methylene blue and methyl orange dyes. *Polyhedron*, 210, 115519.
- Nguyen, T.N., Ebrahim, F.M., Stylianou, K.C., 2018. Photoluminescent, upconversion luminescent and nonlinear optical metal-organic frameworks: From fundamental photophysics to potential applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 377, 259–306.

- Nguyen, V.H., Tan, L.V., Lee, T., Nguyen, T.D., 2021. Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of metal-organic framework materials based on bismuth and trimesic acid. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 20,100385.
- Ni, J., Wei, K.-J., Min, Y., Chen, Y., Zhan, S., Li, D., Liu, Y., 2012. Copper(I) coordination polymers of 2,2'-dipyridylamine derivatives: syntheses, structures, and luminescence. *Dalton Transactions*, 41, 5280.
- Ni, Z., Masel, R.I., 2006. Rapid production of metal organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12394-12395.
- Paluri, P., Ahmad, K.A., Durbha, K.S., n.d. Importance of estimation of optimum isotherm model parameters for adsorption of methylene blue onto biomass derived activated carbons: Comparison between linear and non-linear methods. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 485, 1-18.
- Pan W., Yang, X., Wang, Y., Wu, L., Liang, N., Zhao, L., 2021. AIE-ESIPT based colorimetric and “OFF-ON-OFF” fluorescence Schiff base sensor for visual and fluorescent determination of Cu²⁺ in an aqueous media. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 420, 113506.
- Pang, Y., Cao, Y., Han, J., Xia, Y., He, Z., Sun, L., Liang, J., 2022. A novel fluorescence sensor based on Zn porphyrin MOFs for the detection of bisphenol A with highly selectivity and sensitivity. *Food Control*, 132, 108551.
- Paz, F.A.A., Klinowski, J., Vilela, S.M.F., Tomé, J.P.C., Cavaleiro, J.A.S., Rocha, J., 2012. Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 41, 1088–1110.
- Pehlivan, E., 2015. Ankara Keçilerinde Tiroid Uyarıcı Hormon (Tsh), Tiroksin (T4), Triiyodotironin (T3) Ve Kortizol Hormonlarının Yıllık Değişimi, Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Peng, J., Zhou, W., Ding, H., Du, H., Li, S.J., 2021. Surface-effect on detection ability of fluorescent Eu(btc) metal-organic frameworks to metal ions. *Journal of Rare Earths*, 39, 446-452.
- Prasetya, N., Li, K., 2021. MOF-808 and its hollow fibre adsorbents for efficient diclofenac removal. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129216.
- Puga, A., Pazos, M., Rosales, E., Sanromán, M.A., 2021. Electro-reversible adsorption as a versatile tool for the removal of diclofenac from wastewater. *Chemosphere*, 280, 130778.

- Qin, G., Wang, J., Li, L., Yuan, F., Zha, Q., Bai, W., Ni, Y., 2021. Highly water-stable Cd-MOF/Tb³⁺ ultrathin fluorescence nanosheets for ultrasensitive and selective detection of Cefixime. *Talanta*, 221, 121421.
- Qiu, S., Wei, Y., Tu, T., Xiang, J., Zhang, D., Chen, Q., Luo, L., Lin, Z., 2020. Triazole-stabilized fluorescence sensor for highly selective detection of copper in tea and animal feed, *Food Chemistry*, 317, 126434.
- Razavi, S.A.A., Morsali A., 2019. Linker functionalized metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 399, 213023.
- Reddy, A.J.M., Babu, M.S.S., Nagaraju, P., 2022. ZnNi(NA) (NA= Nicotinic acid) bimetallic mesoporous MOFs as a sensing platform for ethanol, formaldehyde and ammonia at room temperature. *Solid State Sciences*, 125, 106819.
- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry A*, 63 (6), 1024.
- Rodenas, T., Luz, I., Prieto, G., Seoane, B., Miro, H., Corma, A., Kapteijn, F., Xamena, F.X.L., Gascon, J., 2015. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature Materials*, 14, 48–55.
- Rosales, E., Meijide, J., Tavares, T., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2016. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, 61-71.
- Rudi, N.N., Muhamad, M.S., Chuan, L.T., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., Hamid, N.H.A., Sunar, N.M., Ali, R., Harun, H., 2020. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon* 6, e05049.
- Sahiner, N., Demirci, S., Yildiz, M., 2017. Synthesis and characterization of terephthalic acid based Cr³⁺, Sb³⁺, In³⁺ and V³⁺ metal-organic frameworks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 1333–1341.
- Santolalla-Vargas, C.E., Santes, V., Ortega-Niño, C., Hernández-Gordillo, A., Sanchez-Minero, F., Lartundo-Rojas, L., Borja-Urby, R., López-Curiel, J.C., Goiz, O., Padilla-Martinez, I.I., 2020. Effect of trimesic acid as chelating agent in sulfided CoMoP/γ-Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization of straight-run gas oil. *Catalysis Today*, 349, 244-255.
- Schweizer, T., Kubach, H., Koch, T., 2021. Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light induced fluorescence in engine systems. *Automotive and Engine Technology*, 6, 275–287.

- Seetharaj, R., Vandana, P.V., Arya, P., Mathew, S., 2019. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 295–315.
- Senchyk, G.A., Bukhan'ko, V.O., Lysenko A.B., Krautscheid, H., Rusanov, E.B., Chernega, A.N., Karbowiak, M., Karbowiak, M., Domasevitch, K.V., 2012. $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{V}^{\text{V}}$ heterobimetallic frameworks generated from novel-type $\{\text{Ag}_2(\text{VO}_2\text{F}_2)_2(\text{triazole})_4\}$ secondary building blocks: A new aspect in the design of SVOF hybrids. *Inorganic Chemistry*, 51(15), 8025–8033.
- Shah, A.H., Yuan, C., Hao, W., Gu, W., Liang, S., Abideen, Z.U., Wahid, F., Teng, F., 2022. Adsorption kinetics of simulated mixture wastewaters over porous $\text{Bi}_2\text{MoO}_6@\text{BiOCl}@\text{MOF-199}$ heterostructure. *Journal of Solid State Chemistry*, 307, 122835.
- Sharanyakanth, P.S., Radhakrishnan, M., 2020. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. *Trends in Food Science & Technology*, 104, 102–116.
- Sharmin, E., Zafar, F., 2016. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). 166 s.
- Sheldrick, G.M., 2015(a). SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A*, A71, 3-8.
- Sheldrick, G.M., 2015(b). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C*, C71, 3-8.
- Shen, K., Zhang, M., Zheng, H., 2015. Critical factors influencing the structures and properties of metal- organic frameworks. *CrystEngComm*, 17, 981-991.
- Sheta, S.M., El-Sheikh, S.M., Abd-Elzaher, M.M., 2018. Simple synthesis of novel copper metal–organic framework nanoparticles: biosensing and biological applications. *Dalton Transactions*, 47, 4847-4855.
- Sheta, S.M., El-Sheikh, S.M., Abd-Elzaher, M.M., 2019. Promising photoluminescence optical approach for triiodothyronine hormone determination based on smart copper metal-organic framework nanoparticles: A Promising optical approach for T3 hormone based on Cu-MOF-NPs. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e5069.
- Shi, L., Li, N., Wang, D., Fan, M., Zhang, S., Gong, Z., 2021. Environmental pollution analysis based on the luminescent metal organic frameworks: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 134, 116131.

- Shirmardi, A., Teridi, M.A.M., Azimi, H.R., Basirun, W.J., Jamali-Sheini, F., Yousefi, R., 2018. Enhanced photocatalytic performance of ZnSe/PANI nanocomposites for degradation of organic and inorganic pollutants. *Applied Surface Science*, 462, 730-738.
- Song, J.L., Mao, J.G., 2005. New Types of Blue, Red or Near IR Luminescent Phosphonate-Decorated Lanthanide Oxalates. *Chemistry—A European Journal*, 11, 1417 – 1424.
- Stock, N., Biswas, S., 2012. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112, 933–969.
- Stylianou, K.C., Heck, R., Chong, S.Y., Bacsá, J., Jones, J.T.A., Khimyak, Y.Z., Bradshaw, D., Rosseinsky, M.J., 2010. A guest-responsive fluorescent 3D microporous metal-organic framework derived from a long-lifetime pyrene core. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 4119–4130.
- Su, C., Guo, F., 2021. A Cd(II)-based MOF as a dual-responsive luminescent probe for highly selective detection of Fe³⁺ cation and nitrofurantoin. *Inorganic Chemistry Communications*, 125, 108427.
- Sud, D., Kaur, G., 2021. A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols. *Polyhedron*, 193, 114897.
- Sun, X.F., Wang, S.G., Liu, X.W., Gong, W.X., Ma, Y., 2008. The effects of pH and ionic strength on fulvic acid uptake by chitosan hydrogel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 324, 28–34.
- Sun, Y.Q., Zhang, J., Yang, G.Y., 2006. A series of luminescent lanthanide–cadmium–organic frameworks with helical channels and tubes. *Chemical Communication*, 4700-4702.
- Şahin, S.A., 2021. Batch Adsorption Studies On The Removal Of Acid Orange 7 From Aqueous Solutions Using Quaternized Pistachio Shell Powder, Yüksek Lisans Tezi. Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, Türkiye
- Tomul, F., Arslan, Y., Kabak, B., Trak, D., Kendüzler, E., Lima, E.C., Tran, H.N., 2020. Peanut shells-derived biochars prepared from different carbonization processes: Comparison of characterization and mechanism of naproxen adsorption in water. *Science of the Total Environment*, 726, 137828.

- Tomul, F., Arslan, Y., Başoğlu, F.T., Babuçcuoğlu, Y., Tran, H.N., 2019. Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Environmental Management*, 238, 296–306.
- Tomul, F., Arslan, Y., Kabak, B., Trak, D., Tran, H.N., 2020. Adsorption process of naproxen onto peanut shell-derived biosorbent: important role of n- π interaction and van der Waals force. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96, 869–880.
- Trak, D., 2020. Yeşil Sentez İle Çeşitli Bitki Özütleri Kullanarak Tek Ve Bimetalik Nanopartiküllerinin Sentezlenmesi, Doktora Tezi. Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye
- Trak, D., Arslan, Y., 2021. Synthesis of silver nanoparticles using dried black mulberry (*Morus nigra L.*) fruit extract and their antibacterial and effective dye degradation activities. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-13.
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.
- Tranchemontagne, D.J., Hunt, J.R., Yaghi, O.M., 2008. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64, 8553–8557.
- Varadavenkatesan, T., Vinayagam, R., Selvaraj, R., 2020. Green synthesis and structural characterization of silver nanoparticles synthesized using the pod extract of *Clitoria ternatea* and its application towards dye degradation. *Materials Today: Proceedings*, 23, 27–29.
- Wali, L.A., Alwan, A.M., Dheyab, A.B., Hashim, D.A., 2019. Excellent fabrication of Pd-Ag NPs/PSi photocatalyst based on bimetallic nanoparticles for improving methylene blue photocatalytic degradation. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 179, 708-717.
- Wang, C.Y., Wang, C.C., Zhang, X.W., Ren, X.Y., Yu, B., Wang, P., Zhao, Z.X., Fu, H., 2022. A new Eu-MOF for ratiometrically fluorescent detection toward quinolone antibiotics and selective detection toward tetracycline antibiotics. *Chinese Chemical Letters*, 33(3), 1353-1357.
- Wang, H., Han, S., Wang, J., Dun, L., Zhang, B., Chen, X., Li, W., Li, C., 2020. Crystal structure, thermal behavior and luminescence of a new Manganese(II) coordination

- polymer constructed with 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione and 2, 5-dihydroxyl-1, 4-terephthalic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1204, 127466.
- Wang, J., Shao, X., Zhang, Q., Ma, J., Ge, H., 2018. Preparation and photocatalytic application of magnetic Fe₂O₃/SBA-15 nanomaterials. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 304–312.
- Wang, J., Sun, W., Chang, S., Liu, H., Zhang, G., Wang, Y., Liu, Z., 2015. A terbium metal–organic framework with stable luminescent emission in wide pH range that acts as a quantitative detection material for nitroaromatics. *Royal Society of Chemistry*, 5(60), 48574-48579.
- Wang, Q.-S., Li, J.J., Zhang, M.N., Li, X., 2018. A luminescent Eu(III)-based metal-organic framework as a highly effective sensor for cation and anion detections. *Sensors and Actuators B*, 258, 358–364.
- Wang, X., Jia, G., Yu, Y., Gao, Y., Zhang, W., Wang, H., Cao, Z., Liu, J., 2015. A new homogeneous electrocatalyst for electrochemical carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. *Química Nova*, 38(3), 298-302.
- Wang, Y., Zhao, H., Li, M., Fan, J., Zhao, G., 2014. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 534– 545.
- Wasserscheid, P., Keim, W., 2000. Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie*, 39(21), 3773-3789.
- Wibowo, A.C., Vaughn, S.A., Smith, M.D., Loye, H.C., 2010. Novel Bismuth and Lead Coordination Polymers Synthesized with Pyridine-2,5- Dicarboxylates: Two Single Component “White” Light Emitting Phosphors. *Inorganic Chemistry*, 49, 11001–11008.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 366–373.
- Wu, J., Zhao, B., Huang, C., Chen, D., Zhu, B., 2016. Supramolecular design of coordination complexes of Zn(II) and vapor adsorption for MeOH. *Chemical Research in Chinese Universities*, 37, 1069–1074.
- Xie, D., Xing H., Zhang Z., Yang Q., Yang Y., Ren, Q., Bao Z., 2017. Porous hydrogen-bonded organometallic frameworks for adsorption separation of acetylene and carbon dioxide. *CIESC Journal*, 68(1), 154-162.

- Xie, J., Lin, R., Liang, Z., Zhao, Z., Yang, C., Cui, F., 2021. Effect of cations on the enhanced adsorption of cationic dye in Fe₃O₄-loaded biochar and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105744.
- Xiong, J., Yang, L., Gao, L.X., Zhu, P.P., Chen, Q., Tan, K.J., 2019. A highly fluorescent lanthanide metal-organic framework as dual-mode visual sensor for berberine hydrochloride and tetracycline. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 5963–5973.
- Yaghi O.M. ve Li H., 1995. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117, 10401-10402.
- Yan, B., 2017. Lanthanide-functionalized metal–organic framework hybrid systems to create multiple luminescent centers for chemical sensing. accounts of chemical research, *Accounts of Chemical Research*, 50(11), 2789-2798.
- Yang, F., Huang, H., Wang, X., Li, F., Gong, Y., Zhong, C., Li, J.R., 2015. Proton conductivities in functionalized UiO-66: tuned properties, thermogravimetry mass, and molecular simulation analyses. *Crystal Growth & Design*, 15, 5827–5833.
- Yang, L., Liu, Y.L., Liu, C.G., Ye, F., Fu, Y., 2020. A luminescent sensor based on a new Cd-MOF for nitro explosives and organophosphorus pesticides detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 122, 108272.
- Yao, Q., Feng, Y., Rong, M., He, S., Chen, X., 2017. Determination of nickel(II) via quenching of the fluorescence of boron nitride quantum dots. *Microchimica Acta*, 184, 4217-4223.

- Yılmaz, P., The Removal of Aclonifen From Water By Adsorption Using Carbon Nanotubes, Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- Yu, H., Liu, Q., Fan, M., Sun, J., Su, Z.M., Li, X., Wang, X., 2022. Novel Eu-MOF-based mixed matrix membranes and 1D Eu-MOF-based ratiometric fluorescent sensor for the detection of metronidazole and PA in water. *Dyes and Pigments*, 197, 109812.
- Zhang, B.L., Qiu, W., Wang, P.P., Liu, Y.L., Zou, J., Wang, L., Ma, J., 2020. Mechanism study about the adsorption of Pb(II) and Cd(II) with iron-trimesic metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123507.
- Zhang, C., Chen, Y., Wu, H., Li, H., Li, X., Tu, S., Qiao, Z., An, D., Xia, Q., 2022. Mechanochemical synthesis of a robust cobalt-based metal–organic framework for adsorption separation methane from nitrogen. *Chemical Engineering Journal*, 435, 133876.
- Zhang, G., Jin, L., Zhang, R., Bai, Y., Zhu, R., Pang, H., 2021. Recent advances in the development of electronically and ionically conductive metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 439, 213915.
- Zhang, J., Gao, L., Zhang, Z., Zhou, W., Gao, T., Zhai, L., Niu, X., Hu, T., 2020. A highly selective luminescent logic gates probe based on Cd-LMOF for pH detection. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305, 110368.
- Zhang, J., Wang, L.X., Zhang, L., Chen, Y., Zhang, Q.T., 2013. Co-luminescence properties of terbium ions–benzoic acid–phen complexes doped with europium ions. *Rare Metals*, 32(6), 599–604.
- Zhang, M.L., Lu, X.Y., Bai, Y., Ren, Y.X., Wang, J.J., Yang, X.G., 2022. Three Cd(II) coordination polymers containing phenylenediacetate isomers: Luminescence sensing and adsorption antibiotics performance in water. *Dyes and Pigments*, 202, 110172.
- Zhang, X., Ma, Q., Liu, X., Niu, H., Luo, L., Li, R., Feng, X., 2022. A turn-off Eu-MOF@Fe²⁺ sensor for the selective and sensitive fluorescence detection of bromate in wheat flour. *Food Chemistry*, 382, 132379.
- Zhang, Y., Li, X., Li, K., Lian, H., Shang, M., Lin, J., 2015. Crystal-Site Engineering Control for the Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in CaYAlO₄: Structure Refinement and Tunable Emission Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 2715–2725.

- Zhang, Y., Wu, L., Feng, M., Wang, D., Li, C., 2021. Assembly of two-dimension LMOF materials with excellent detection of Fe^{3+} ion in water based on overlap mechanism. *Journal of Solid State Chemistry*, 294, 121868.
- Zhao, B., Zhao, X.Q., Chen, Z., Shi, W., Cheng, P., Yan, S.P., Liao, D.Z., 2008. Structures and near-infrared luminescence of unique 4d–4f heterometal–organic frameworks (HMOF). *CrystEngComm*, 10, 1144–1146.
- Zhao, F., Fang, S., Gao, Y., Bi, J., 2022. Removal of aqueous pharmaceuticals by magnetically functionalized Zr-MOFs: Adsorption Kinetics, Isotherms, and regeneration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 615, 876–886.
- Zhao, X.Q., Zhao, B., Shi, W., Cheng, P., 2009. Structures and luminescent properties of a series of Ln–Ag heterometallic coordination polymers. *CrystEngComm*, 11, 1261–1269.
- Zheng, S., Zhou, H., Xue, H., Braunstein, P., Pang, H., 2022. Pillared-layer Ni-MOF nanosheets anchored on Ti_3C_2 MXene for enhanced electrochemical energy storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 614, 130–137.
- Zhuang, S., Cheng, R., Wang, J., 2019. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 359, 354–362.