

Simetrik Tetrakarboksilat ile Anyonik Gözenekli Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi,
Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Melike ŞEVİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2025

Synthesis, Characterization and Methylene Blue Adsorption of Anionic Porous
Coordination Polymers with Symmetric Tetracarboxylate

Melike ŞEVİK

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

May 2025

Simetrik Tetrakarboksilat ile Anyonik Gözenekli Koordinasyon Polimerlerinin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Melike ŞEVİK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliđi Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Mürsel ARICI

“ESOGÜ-BAP tarafından FBA-2024-2921 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

May 2025

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi **Melike ŞEVİK**'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Simetrik Tetrakarboksilat ile Anyonik Gözenekli Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mürsel ARICI

İkinci Danışman: -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Mürsel ARICI

Üye: Prof. Dr. Hakan ERER

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin SAMAV

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mürsel ARICI danışmanlığında hazırlamış olduğum “Simetrik Tetrakarboksilat ile Anyonik Gözenekli Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

05/05/2025

Melike ŞEVİK

İmza

ÖZET

Endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılan bir boyarmadde olan metilen mavisinin (MB) çevreye salınması ekosistem üzerinde ciddi ve çoğu zaman geri dönüşü olmayan olumsuz etkilere yol açmaktadır. Gözenekli koordinasyon polimerleri (GKP'ler), büyük yüzey alanları ve yüzeylerinin fonksiyonelleştirilebilmeleri, boyarmadde adsorpsiyonunda umut vadeden adsorban malzemeler olarak öne çıkmaktadır. Bu tez kapsamında, anyonik iskelete sahip iki koordinasyon polimeri, $\{(pbisoiXH_2)[Zn(\mu_4-BIPFA)] \cdot 2DMF \cdot 4H_2O\}_n$ (MS18) ve $\{(bisoiH_2)[Zn(\mu_4-BIPFA)] \cdot 1,5DMF \cdot 5H_2O\}_n$ (MS54) sentezlenmiş ve MB boyarmaddesinin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Sentezlenen GKP'lerin yapısı elementel analiz, FT-IR, tek kristal X-ışını kırınımı (SCXRD), toz X-ışınları kırınımı (PXRD) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle ortaya koyulmuştur. X-ışınları analiz sonucuna göre, MS18 ve MS54'de, $BIPFA^{4-}$ ligandları, dört çinko iyonuna monodentat (tek dişli) şekilde bağlanarak anyonik üç boyutlu yapı meydana gelmiştir. Bu yapı, dikdörtgen ve kare kanallar içermektedir. Anyonik iskeletin yük dengesi, nötral ligandların protonlanmasıyla sağlanmıştır. Geniş kanallar nedeniyle, aynı birimlerin iç içe geçmesi sonucu 2-kat iç içe geçmiş $3D + 3D \rightarrow 3D$ yapı gözlemlenmiştir. Her iki komplekste, $4^2 \cdot 8^4$ nokta simgesine sahip bir pts topolojisi sergilemiştir. Kesikli sistemde pH, sıcaklık ve temas süresi, başlangıç MB derişimi gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. MS18 ve MS54 üzerine MB boyarmaddesinin adsorpsiyonunun denge süreleri sırasıyla 50 ve 40 dk olarak bulunmuştur. Her iki komplekse ait adsorpsiyon verilerinin, Langmuir izoterm ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modellerine uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli Koordinasyon Polimerleri, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon

SUMMARY

The release of methylene blue (MB), a dye widely used in industrial activities, into the environment causes serious and often irreversible negative effects on ecosystems. Porous coordination polymers (PCPs) stand out as promising adsorbent materials for dye removal due to their large surface areas and the possibility of surface functionalization. In this thesis, two coordination polymers with anionic frameworks, $\{(\text{pbisoiXH}_2)[\text{Zn}(\mu_4\text{-BIPFA})]\cdot 2\text{DMF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (MS18) and $\{(\text{bisoihH}_2)[\text{Zn}(\mu_4\text{-BIPFA})]\cdot 1,5\text{DMF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (MS54), were synthesized and used as adsorbents for the removal of MB dye from aqueous solution. The structures of the synthesized PCPs were characterized by elemental analysis, FT-IR, single-crystal X-ray diffraction (SCXRD), powder X-ray diffraction (PXRD), and thermogravimetric analysis (TGA). According to X-ray analysis, in both MS18 and MS54, BIPFA⁴⁻ ligands coordinate to four zinc ions in a monodentate coordination mode, forming an anionic three-dimensional framework. These structures contain both rectangular and square channels. The charge balance of the anionic framework is maintained through the protonation of neutral ligands. Due to the presence of large channels, a 2-fold interpenetrated 3D + 3D \rightarrow 3D structure is observed as a result of the interlocking of identical units. Both complexes exhibit a *pts* topology with a point symbol of $4^2.8^4$. In batch systems, the effects of pH, temperature, contact time, and initial MB concentration on adsorption were investigated. The equilibrium times for MB adsorption on MS18 and MS54 were found to be 50 and 40 minutes, respectively. The adsorption data for both complexes were found to fit well with the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models.

Keywords: Porous Coordination Polymers, Methylene Blue, Adsorption.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri konusundaki engin bilgi birikimini benimle paylaşan, her zaman cesaretlendiren, rehberliğiyle doğruya yönlendiren ve öğrencisi olmaktan her zaman onur duyduğum kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mürsel ARICI'ya emekleri ve destekleri için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca üzerimde büyük emeği olan, yalnızca akademik gelişimimde değil, aynı zamanda insan olarak da gelişmemde ilham kaynağım olan çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Tuğba ALP ARICI'ya en derin teşekkürlerimi sunarım. Kendisinden öğrenme fırsatı bulduğum için kendimi çok şanslı hissediyorum. Emekleri, sabrı ve yüreklendirici tavırları için minnettarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerini daima içtenlikle paylaşan, desteğini her zaman yanımda hissettiren kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e, Sayın Prof. Dr. Hakan ERER'e ve sevgili hocam Araş. Gör. Sevede DEMİR'e en içten teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca, her anımda yanımda olan; iyi günde sevincimi paylaşan, zor zamanlarımda ise bana güç ve moral veren canım arkadaşlarım Enes KAVAK, Ferihan TATAŞ COŞKUN ve Ümran CİNDAR SUIÇMEZ'e gönülden teşekkür ederim.

Tez kapsamında kullanılan kimyasalların temininde sağladığı destek için FBA-2024-2921 numaralı ESOGÜ-BAP projesine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, sevgileriyle beni sarıp sarmalayan ve her zaman bana inanan en kıymetli varlıklarım; canım Annem Hava ŞEVİK'e, Babam Halit ŞEVİK'e ve Ağabeyim Mehmet ŞEVİK'e ne kadar teşekkür etsem azdır. Sadece bu süreçte değil, bugüne kadar attığım her adımda yanımda oldular. En çaresiz hissettiğim anlarda bile varlıklarıyla bana güç verdiler, bir tebessümümde mutlu oldular, bir zorluğumda kalpten üzüldüler. Koşulsuz sevgileri, fedakârlıkları, maddi ve manevi destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme minnettarım. İyi ki varsınız, iyi ki benim ailemsiniz. Bu başarı sizin sayenizde anlam kazandı.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Gözenekli Koordinasyon Polimerleri (GKP'ler)	3
2.1.1. Tanımı ve Kuramsal Temeller	3
2.1.2. Kısa Tarihçe	4
2.1.3. Sentez Yöntemleri ve Yapı Analizi	4
2.1.4. Özgün Özellikleri ve Gözeneklilik	5
2.1.5. Uygulama Alanları	6
2.2. Boyarmadde Kirliliği ve Arıtım Yöntemleri	6
2.2.1. Boyarmadde Kirliliğinin Genel Çerçevesi	6
2.2.2. Boyarmadde Kirliliğinin Giderilmesinde Kullanılan Klasik Yöntemler	7
2.2.3. Adsorpsiyonun Temel İlkeleri	8
2.2.4. GKP'lerde Adsorpsiyon ve Boyarmadde Giderimi	8
2.3. Metilen Mavis (MB) ve Çevresel Önemi	9
2.3.1. Metilen Mavisinin Tanımı ve Kimyasal Özellikleri	9
2.3.2. Metilen Mavisinin Çevresel Etkileri	10
2.3.3. MB Gideriminde Adsorpsiyon ve GKP'lerin Rolü	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.2. Yöntem	17
3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri	17
3.2.2. Ligandların ve GKP'lerin Sentezi	22

İÇİNDEKİLER

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. GKP'lerin karakterizasyonları	23
4.2. GKP'lerin Adsorpsiyon Performans Sonuçları	33
4.2.3. Sıcaklık ve Temas Süresindeki Değişimin Adsorpsiyona Etkisi	35
4.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	37
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	43
5.1. Sonuçlar	43
5.2. Öneriler.....	43
KAYNAKLAR DİZİNİ	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (1) MB giderimine temas süresinin etkisi; Fe-BDC MOF'un adsorpsiyon (2) (a) öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüsü	12
2.2. (a) MO ve MB boyarmaddelerinin MOF-235 ve aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait (a) genel izoterm ve (b) Langmuir izoterm grafiği; (c) Boyarmaddeler ve MOF-235 arasında gerçekleşen elektrostatik etkisinin gösterimi.	12
2.3. ZIF-67'nin 21 adet boyarmaddeye karşı sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi (Sütun üzerindeki sayısal değerler adsorbanın mg g ⁻¹ türünden adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir).....	13
2.4. Farklı çözeltiler kullanılarak elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon verimleri; Fe ₃ O ₄ @AMCA-MIL53(Al) nanokompozit varlığında MB ve MG boyarmaddelerinin süreye bağlı UV-vis spektrumları.....	14
2.5. Kompleksin 3D yapısı (b) Kompleksin MB-MO karışımını adsorplamadan önce ve sonraki UV spektrumu.....	15
2.6. (a) ESOGU-2'nin iç içe geçmiş gözenekli yapısı (b) MV adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi.....	15
2.7. Kompleksin 2-kat iç içe geçmiş 3D+3D→3D iskelet yapısı	16
4.1. H ₄ BIPFA ve MS18'e ait FT-IR spektrumları.....	24
4.2. H ₄ BIPFA ve MS54'e ait FT-IR spektrumları.....	24
4.3. Zn1 merkezinin koordinasyon çevresi	26
4.4. 3D anyonik iskeletin paralelkenar ve dikdörtgen kanallı görünümü	26
4.5. Kompleksin iki katlı iç içe geçmiş 3D+3D→3D yapısının görünümü	27
4.6. MS18'in pts topolojisinin şematik gösterimi	27
4.7. Zn1 merkezinin koordinasyon çevresi	29
4.8. MS54 kompleksinin 3D anyonik iskeleti	29
4.9. Gözeneklerden bir tanesinin protonlanmış bisoihH ₂ ligandı ile doldurulmuş 3D+3D→3D yapısı.....	30
4.10. MS18'in TG, DTA ve DTG eğrileri.....	31
4.11. MS54'ün TG, DTA ve DTG eğrileri.....	31
4.12. MS18 kompleksine ait toz XRD desenleri	32
4.13. MS54 kompleksine ait toz XRD desenleri	32
4.14. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	34
4.15. MB adsorpsiyonuna MS18 ve MS54 miktarının etkisi	35
4.16. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	36
4.17. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	37
4.18. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği	38
4.19. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	38
4.20. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği	39
4.21. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği	40
4.22. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği	41
4.23. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

3.1. Tez kapsamında kullanılan ligandlar ve özellikleri.....	22
4.1. MS18 ve MS54'ün teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları*	23
4.2. Komplekslere ait kristal verileri	25
4.3. MS18 kompleksi için bağ uzunluğu, açıları ve hidrojen bağ geometrileri (Å, °).....	28
4.4. MS54 kompleksi için bağ uzunluğu, açıları ve hidrojen bağ geometrileri (Å, °).....	30
4.5. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler	37
4.6. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri.....	40
4.7. Farklı MOF yapıları kullanılarak elde edilen MB adsorpsiyon miktarlarının kıyaslanması	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler****Açıklama**

Å	Angstrom
°C	Santigrat derece (sıcaklık birimi)
°	Açı birimi (derece)
G	Gram
mg/g	Miligram boya / gram adsorban
dk	Dakika
h	Saat
V	Hacim (Volume)
%	Yüzde
Q _e	Adsorpsiyon Kapasitesi

Kısaltmalar**Açıklama**

GKP	Gözenekli Koordinasyon Polimeri
MOF	Metal-Organik Çerçeve (Metal-Organic Framework)
MB	Metilen Mavisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)
TGA	Termogravimetrik Analiz
BET	Brunauer–Emmett–Teller

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Koordinasyon kimyası, son yıllarda temel bilimsel anlayışın ötesine geçerek, çok çeşitli uygulama alanlarına hitap eden çok boyutlu yapılarla zenginleşmiş bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Özellikle gözenekli koordinasyon polimerleri (Porous Coordination Polymers, GKP'ler) ya da diğer adıyla metal-organik çerçeveler (Metal-Organic Frameworks, MOFs), organik ligandlar ile metal iyonlarının ya da metal kümelerinin koordine kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşan iki veya üç boyutlu olup kalıcı gözenekliliğe sahip yapılardır. Bu malzemeler, geniş yüzey alanları, gözenekli yapıları, kimyasal olarak ayarlanabilir iskeletleri ve yüksek termal/kimyasal kararlılıkları nedeniyle son yirmi yılda kimya, malzeme bilimi, çevre mühendisliği ve biyoteknoloji gibi çeşitli disiplinlerin odak noktası hâline gelmiştir. Özellikle adsorpsiyon, gaz depolama, ilaç taşıma, ayırma ve kataliz gibi alanlarda potansiyel vaat eden bu malzemeler, çevre dostu uygulamaların geliştirilmesi açısından büyük öneme sahiptir (Feng vd., 2020).

Endüstriyel faaliyetlerin hızla artmasıyla birlikte boyarmaddelerin neden olduğu su kirliliği, dünya genelinde ciddi bir çevresel sorun hâline gelmiştir. Tekstil, kağıt, plastik ve boya sanayilerinde yaygın olarak kullanılan organik boyalar, doğrudan su ekosistemine karıştıklarında yüksek toksisiteleri ve biyolojik olarak zor parçalanabilir olmaları nedeniyle ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu tür kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlerin (örneğin koagülasyon, flokülasyon, membran filtrasyonu veya ozonlama) sınırlı başarı sağlaması ve çoğu zaman yüksek maliyetli ya da çevresel olarak sürdürülemez olması, alternatif adsorbanların geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Bu bağlamda, gözenekli koordinasyon polimerleri; yüksek yüzey alanları, modifiye edilebilir iç yüzeyleri ve seçici adsorpsiyon kabiliyetleri sayesinde, boya moleküllerinin sudan uzaklaştırılması için umut vadeden bir çözüm olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, yeni nesil gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi, bu yapıların kristal yapılarının detaylı olarak karakterize edilmesi ve ardından boya moleküllerine karşı gösterdikleri adsorpsiyon performanslarının incelenmesidir. Bu hedef doğrultusunda, çinko(II) iyonları ile çok fonksiyonlu karboksilik asit ve azot içeren ligandlar kullanılarak kristal yapıda, belirli topolojik özellikler sergileyen koordinasyon

polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yapıların boyarmadde adsorpsiyon çalışmaları çeşitli parametrelerle araştırılmıştır. Ayrıca, bazı GKP'lerin çevresel uygulamalarda kararlı olduğu ya da sulu ortamda yapısal bütünlüklerini kaybettikleri de bilinmektedir. Bu durum, yeni malzeme tasarımında yalnızca yüksek yüzey alanı değil, aynı zamanda yapısal stabilitenin de dikkate alınmasını zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, sentezlenen GKP'ler yalnızca ideal gözenekli mimariler sunmakla kalmayıp, aynı zamanda sulu ortamda kararlı bir kristal iskelet yapısına sahiptir. Bu seçim, adsorpsiyon sürecinin hem etkili hem de sürdürülebilir olabilmesini sağlayacaktır.

Bu araştırmanın problemlerinden bir diğeri de, aynı yapıdaki farklı ligand kombinasyonlarının sistem performansı üzerindeki etkisinin çoğu zaman karşılaştırmalı olarak çalışılmamış olmasıdır. Bu çalışmada iki farklı ligand yapısının aynı temel metal-organik yapı iskeleti içinde adsorpsiyona etkisi sistematik olarak karşılaştırılacaktır. Böylelikle kullanılan ligandların, boyarmadde adsorpsiyon performansına etkisi doğrudan gözlemlenebilecektir. Bu kapsamda araştırma, hem koordinasyon kimyasına hem de çevre kimyasına disiplinler arası bir katkı sunmayı hedeflemektedir.

2. TEORİK BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Gözenekli Koordinasyon Polimerleri (GKP'ler)

2.1.1. Tanımı ve Kuramsal Temeller

Gözenekli Koordinasyon Polimerleri (GKP'ler), metal iyonları veya metal kümelerinin, çoğunlukla donör gruplara sahip organik moleküller (ligandlar) üzerinden köprülenerek oluşturduğu üç boyutlu (3D) ağ yapıları olarak tanımlanmaktadır (Kitagawa vd., 2004). İngilizce literatürde “Metal–Organic Frameworks” (MOFs) olarak da bilinen bu bileşikler, inorganik ve organik bileşenlerin tek bir hibrit malzemede birleştirilmesi sayesinde geniş gözenek hacmi, yüksek iç yüzey alanı, fonksiyonel çeşitlilik ve kimyasal/termal kararlılık gibi özellikleri aynı anda sunabilmektedir (Yaghi vd., 2003).

Metal iyonları (örneğin Zn(II), Cu(II), Al(III), Zr(IV), vb.) veya metal-oksi kümeler, GKP'lerin inorganik bileşenini oluştururken; organik ligandlar, genellikle çok dişli karboksilat grupları ya da azot-donörlü halkalı yapılar (imidazol, triazol, piridin vb.) içerir (Batten vd., 2009). Bu organik iskelet, metal merkezleri arasında köprü işlevi görerek, iki boyutlu (2D) ya da üç boyutlu (3D) periyodik ağların oluşmasını sağlar (O'Keeffe ve Yaghi, 2012). GKP'ler, en temelde koordine kovalent bağlar yoluyla stabilize oldukları için, moleküler düzeyde iyi tanımlanmış bir düzenliliğe sahiptir ve bu yönüyle amorf yapılar veya klasik polimerlerden ayrılır (Schneemann vd., 2014).

Ara bağlantı gruplarının (organik moleküllerin) kimyasal çeşitliliği, GKP'lerin potansiyel uygulama alanlarını son derece genişletir (Coudert, 2015). Gözenek boyutu ve şekli, organik ligandların uzunluğu, esnekliği ve fonksiyonelliği ile ayarlanabilir; metal merkezinin oksidasyon durumu ve koordinasyon geometrisi de ek bir tasarım parametresi sunar (Silva vd., 2015). Bu şekilde, çok geniş bir GKP kütüphanesi oluşturmak mümkündür. Literatürde GKP'ler, “gövde (framework) esnekliği” ve “misafir moleküllerle etkileşim kabiliyeti” gibi konular bağlamında da büyük ilgi görmektedir (Horike vd., 2009). Bazı yapılar basınç, sıcaklık, pH veya misafir moleküllerin varlığına duyarlı olacak biçimde

“nefes alan” ya da “esneyebilen” çerçevelere sahiptir (Batten vd., 2012; Halder ve Ghoshal, 2018; Loiseau vd., 2004).

2.1.2. Kısa Tarihçe

Koordinasyon kimyasıyla ilgili ilk kapsamlı çalışmalar 20. yüzyılın başlarına kadar uzansa da, modern anlamdaki GKP kavramının gelişimi özellikle 1990’lı yıllardan itibaren hız kazanmıştır (James vd., 2003). Fujita vd., 1994 yılında Kadmiyum(II) ve 4,4'-bipiridin kullanarak hazırladıkları iki boyutlu kare örgü materyal ile bu alana önemli bir katkı sağlamışlardır (Fujita vd., 1994). Ardından Yaghi vd 2000’li yıllarda metal-organik çerçeveleri sistematik olarak tasarlamaya yönelik “retiküler sentez” yaklaşımını geliştirmesi, GKP literatüründe büyük bir çığır açmıştır (Yaghi vd., 2003). Retiküler sentezde, ligand ve metal kümeleri “ikincil yapı birimleri” (secondary building units, SBUs) olarak adlandırılır ve bu SBUs’ların belirli geometrik prensiplere göre bir araya getirilmesiyle istenilen gözenek boyutu ve topolojisi elde edilmektedir (Rosi vd., 2005). Bu yaklaşımın benimsenmesiyle, “izoretiküler genişleme” olarak bilinen yöntemlerle benzer kristal türlerinin farklı gözenek boyutlarına sahip türevleri sentezlenebilmiş, böylece adsorpsiyon, depolama, ayırma, kataliz ve sensörlük gibi alanlarda çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir (Férey, 2008; Murray vd., 2009). 2000’li yıllardan bugüne süregelen yoğun çalışmalar, GKP’lerin gaz depolama, ilaç taşıma, sensör geliştirme, ayırma (separasyon), fotonik uygulamalar ve pek çok başka alanda benzersiz fırsatlar sunabileceğini kanıtlamıştır (Wang vd., 2008; Cui vd., 2012; Liu vd., 2014).

2.1.3. Sentez Yöntemleri ve Yapı Analizi

GKP’ler çoğunlukla solvotermal veya hidrotermal yöntemlerle sentezlenir (Stock ve Biswas, 2012). Bu yöntemlerde, metal tuzu ve organik ligand belirli bir organik çözücü (örn. DMF, DEF) veya su içinde çözülür ve kapalı kaplarda (otoklavlarda) ısıtılır (Li vd., 2012). Sıcaklık ve basınç şartlarının kontrollü biçimde ayarlanması, kompleksin doğru şekilde kristalleşmesini sağlar (Zhang vd., 2014). Bazı durumlarda, mikrodalga sentez yöntemleri veya buhar difüzyonu gibi farklı protokoller de uygulanarak kristal kalitesi iyileştirilmektedir (Duan vd., 2015).

Sentez sonrası elde edilen numunelerin tek kristal X-ışını kırınımı (SCXRD) analizi, GKP'lerin kristal yapısını (uzay grubu, birim hücre parametreleri, atom koordinatları vb.) tam olarak belirlemenin en güvenilir yoludur (Eddaoudi vd., 2002). Toz X-ışını kırınımı (PXRD) ölçümleri ise üretilen fazın saflığını ve kristal bütünlüğünü doğrulamak için yaygınca kullanılır (Horcajada vd., 2010). Ayrıca, yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımının saptanmasında gaz adsorpsiyon ölçümleri (örneğin BET, Langmuir yüzey alanı belirleme) öne çıkar (Horcajada vd., 2006). FT-IR, TGA, SEM, TEM gibi yöntemler, GKP'lerin fonksiyonel gruplarını, termal kararlılığını ve mikroyapısını aydınlatmak adına tamamlayıcı niteliktedir (Zhang ve Chen, 2008; Chen vd., 2010).

2.1.4. Özgün Özellikleri ve Gözeneklilik

GKP'lerin diğer katı adsorbanlardan (örn. aktif karbon, zeolit) temel farklarından biri, organik ve inorganik bileşenlerin hiyerarşik düzeni sayesinde çok yüksek gözenek hacimleri sunabilmesidir (Furukawa vd., 2013). Bazı GKP türevleri, 6000 m²/g civarında ölçülen iç yüzey alanlarına ulaşarak, en gelişmiş zeolitlerden dahi yüksek kapasite sergileyebilmektedir (Rowell ve Yaghi, 2006). Bununla birlikte, GKP'lerin gözenek boyutu, şekli ve fonksiyonelliği sentez aşamasında ayarlanabilmektedir (Zhou ve Kitagawa, 2014). Yüzeydeki fonksiyonel gruplar (–NH₂, –COOH, vb.) ya da metal merkezleri, adsorpsiyon, kataliz veya sensör gibi uygulamalarda “aktif kısımlar” olarak görev yapabilirler (Hu vd., 2014). Bazı yapılarda esneklik veya “nefes alan” davranış gözlenmekte, bu da misafir moleküllerin varlığında çerçevenin genişlemesine veya daralmasına yol açmaktadır (Kaskel, 2016; Schneemann vd., 2014; Abuzalat vd., 2022).

Metal–ligand etkileşimleri, koordine su/çözücü moleküller, π – π istiflenmesi, hidrojen bağları gibi çeşitli ikincil etkileşimler, GKP'lerin yüzey kimyasını ve stabilitesini doğrudan etkilemektedir (Stock ve Biswas, 2012). Sentez sırasında hangi metalin (Zn, Cu, Fe, Al, Zr, vb.) ve hangi ligand tipinin (karboksilat, fosfonat, azot verici ligand vb.) kullanıldığına bağlı olarak kompleksin kimyasal reaktivitesi ve termal/kimyasal dayanıklılığı büyük ölçüde değişmektedir (Li vd., 2012; Batten vd., 2012). Bu nedenle, GKP tasarımında hem hedef uygulama hem de istenilen stabilite düzeyi dikkate alınarak spesifik SBUs seçilmektedir (Férey vd., 2005).

2.1.5. Uygulama Alanları

GKP'lerin uygulama potansiyeli, literatürdeki en geniş yelpazeye sahip malzeme gruplarından biri olmalarıyla dikkat çekmektedir. Hidrojen, metan, karbondioksit gibi gazların depolanmasında yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde son derece rekabetçi kapasite ve seçicilik değerleri sunabilmektedir (Furukawa vd., 2013; Murray vd., 2009; Wang vd., 2008; Zhang vd., 2017). GKP'ler, suda çözünen zararlı metal iyonları, organik kirleticiler, radyoaktif maddeler ve özellikle boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılabilir (Li vd., 2016; Liu vd., 2023). Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçici etkileşim yeteneği, GKP'leri klasik adsorbanlara (aktif karbon, zeolit vb.) göre cazip hâle getirmektedir (Baruah, 2022). Koordine metal merkezleri ve reaktif ligand grupları, GKP'leri heterojen kataliz açısından ideal adaylar hâline getirmiştir (Zhang vd., 2024). Aynı şekilde, konuk molekülle etkileşimi sonucu floresans, renk veya elektriksel iletkenlikte değişim gösteren “sensör” işlevli GKP'ler de literatürde yaygınca araştırılmaktadır (Yang ve Yang, 2023).

GKP'lerin gözeneklerinde ilaç molekülleri yüklenmekte ve kontrollü salınım sağlanmaktadır. Ayrıca, biyo-uyumlu metal merkezleri (örn. Fe, Zn) seçilerek tıbbi uygulamalara uygun malzemeler üretmek mümkündür (Singh vd., 2021). Bazı GKP'ler, iyonik sıvıları veya elektrolitleri depolayabilmekte, lityum-iyon piller veya süperkapasitörler için özgün çözümler sunabilmektedir (Nobakht vd., 2024). Ayrıca “akıllı GKP'ler”, ışık, ısı, basınç ya da gaz varlığında gözenek boyutunu değiştirebilen ya da kimyasal reaksiyonları katalize edebilen niteliktedir (Férey, 2008; Zha vd., 2024). Bütün bu özellikleri sayesinde, GKP'ler çok disiplinli araştırmaların ilgi odağı olmuş ve hâlen de hızla genişleyen bir literatüre konu olmaktadır.

2.2. Boyarmadde Kirliliği ve Arıtım Yöntemleri

2.2.1. Boyarmadde Kirliliğinin Genel Çerçevesi

Endüstrileşme ile birlikte tekstil, kâğıt, gıda, deri ve plastik gibi sektörlerde kullanılan boyarmaddeler, çevre kirliliğinin önemli bir bileşenini oluşturmaya başlamıştır (Li vd., 2016). Boyalar, genellikle yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip organik

yapılar içermektedir. Bu özellik, atık sulara karışıklarında bu maddelerin biyolojik olarak zor parçalanmasına ve ekosistemleri olumsuz etkilemesine yol açmaktadır (Qu vd., 2018). Boyarmaddeler, sucul ortamlarda ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi engeller ve çözünmüş oksijen seviyelerini düşürür; bu da su ekosistemi için toksik etkilere zemin hazırlar (He vd., 2014). Ek olarak, bazı boyaların parçalanma ürünleri kansere ve mutasyona neden olabilecek düzeyde zararlıdır (Hao vd., 2018).

Kentsel arıtma tesisleri ya da endüstriyel atıksu arıtma tesisleri, genellikle boyarmaddelerin tam giderimi için yetersiz kalabilmektedir. Çünkü klasik yöntemlerin çoğu, yüksek enerji ya da kimyasal madde tüketimi gerektirmekte veya ikincil kirlilik yaratabilmektedir (Li vd., 2012). Bu nedenle, “ileri arıtma” tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. GKP gibi ileri malzemelerin devreye girdiği nokta da tam burada önem kazanır: Geniş gözenekli yapılar ve özgün yüzey kimyası aracılığıyla, sudaki boyarmaddeleri hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilen yeni nesil teknolojiler geliştirmek mümkündür (Jawad vd., 2021).

2.2.2. Boyarmadde Kirliliğinin Giderilmesinde Kullanılan Klasik Yöntemler

Boyarmadde kirliliğini ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri şeklinde sınıflandırılmaktadır (Li vd., 2016). Çöktürme, flotasyon, filtrasyon, membran prosesleri ve adsorpsiyon gibi yöntemleri içerir (Qu vd., 2018). Membran prosesleri (örneğin ters ozmoz, ultrafiltrasyon), yüksek verimli olsa da genellikle maliyetli ve işletme bakımından zordur (Li vd., 2012). Adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve ekonomik oluşu sayesinde öne çıkan bir yöntemdir. Koagülasyon-flokülasyon, ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri (UV/H₂O₂, fotokataliz, Fenton vb.), klorlama gibi teknikleri kapsar (He vd., 2014). Bu yöntemler bazı boyaları etkin biçimde parçalayabilse de, işletme maliyeti ve toksik yan ürün oluşumu gibi sorunlar yaratmaktadır (Hao vd., 2018). Bazı bakteriler veya mantarlar, boyarmaddeleri enzimatik yollarla parçalamaktadır (Batten vd., 2012). Ancak yüksek renklilik ve toksisite içeren endüstriyel atık sular, mikroorganizmaların etkinliğini kısıtlar. Bu nedenle biyolojik yöntemler her zaman istenilen verimi sağlayamamaktadır (Halder ve Ghoshal, 2018). Genel olarak, boyarmaddelerin gideriminde kolay uygulanabilir, yüksek verimli, düşük maliyetli

ve çevre dostu teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaç, özellikle son yirmi yılda adsorpsiyon ve adsorban malzeme geliştirme çalışmalarını ön plana çıkarmıştır.

2.2.3. Adsorpsiyonun Temel İlkeleri

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazdaki bir maddenin (adsorbat) katı bir yüzey tarafından tutunması işlemidir (Vittal, 2010). Bu süreç, fiziksel adsorpsiyon (van der Waals etkileşimleri) veya kimyasal adsorpsiyon (kovalent ya da koordine kovalent bağlar) şeklinde gerçekleşmektedir (Kitagawa vd., 2004). Boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, elektrostatik çekimler, π - π etkileşimleri, hidrojen bağları ve yüzeydeki fonksiyonel gruplarla oluşan kimyasal bağlar önem taşımaktadır (Rosi vd., 2005). Adsorpsiyon verimliliği, adsorbanın gözenek boyutu, yüzey alanı, yüzey kimyası ve adsorbat özellikleri (molekül boyutu, yük dağılımı, çözünürlük vb.) gibi parametrelere bağlıdır (Furukawa vd., 2013).

Geleneksel adsorbanlar arasında aktif karbon, silika jel, alümina ve bazı kil mineralleri öne çıkmaktadır (Ewis vd., 2022). Ancak bu malzemelerin yeniden kullanım zorluğu, dar gözenek boyutu veya kısıtlı seçicilik gibi dezavantajları olmaktadır (Teo ve Sun, 2006). GKP'ler, düzenli gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, yüzeyin organik fonksiyonlarla modifiye edilebilmesi gibi avantajlar nedeniyle, son dönemde boyarmadde adsorpsiyonunun en gözde adaylarından biri hâline gelmiştir (Baruah, 2022).

2.2.4. GKP'lerde Adsorpsiyon ve Boyarmadde Giderimi

Koordinasyon polimerlerinin boyalar üzerine adsorpsiyon mekanizması, literatürde giderek artan sayıda çalışma ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Li vd., 2016; Qu vd., 2018). Metal merkez ile boyarmadde arasındaki elektrostatik çekim, ligand yüzeyi ile organik boyar molekül arasındaki π - π etkileşimleri ve gözenek boşluklarının boyarmaddeyi hapsedebilecek boyut ve geometride olması, adsorpsiyon kapasitesini belirler (He vd., 2014). Örneğin Qu vd. (2018) tarafından raporlanan bir çalışmada, luminesans özellikli bir 2D Zn(II)-GKP üzerinde organik boyaların (metilen mavisi ve rodamin B) adsorpsiyonu incelenmiş ve yapıdaki çinko(II)-karboksilat köprülerinin kısmi yük dağılımı sayesinde katyonik boyaların seçici şekilde tutulduğu gösterilmiştir (Qu vd., 2018). Benzer şekilde Li vd. (2016), su arıtımında MOF tabanlı adsorbanların yüksek verimlilik sergilediğini,

özellikle mikrogözenekli ve mezogözenekli yapıların büyük organik molekülleri de tutabildiğini vurgulamıştır (Li vd., 2016). Ma vd. (2022) ise luminesans, amperometrik duyarlılık ve boya adsorpsiyonunu bir arada gösteren çok işlevli bir Zn(II) koordinasyon polimeri sentezleyerek, MOF malzemelerin çok yönlü potansiyelini ortaya koymuştur (Ma vd., 2022).

Sulu ortamdaki kararlılık da büyük önem taşımaktadır çünkü bazı GKP'ler, suyla etkileşimde bulunarak yapısal bütünlüklerini kısmen ya da tamamen kaybetmektedir (Yaghi vd., 2003; Coudert, 2015). Bu nedenle, seçilecek metal merkez ve ligand yapısı, suyla temasta stabilite sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır (Silva vd., 2015). Örneğin, Zr(IV) bazlı GKP'ler (UiO-66 türevleri) suya karşı oldukça kararlı bulunmuş; boyarmaddelerin gideriminde yüksek verim sergilemiştir (Schneemann vd., 2014). Benzer şekilde, Zn(II) veya Cu(II) bazlı GKP'lerde uygun ligand seçimleriyle su ortamında dayanıklı yapılar elde edilebilmektedir (He vd., 2014; Qu vd., 2018).

Tüm bu literatür bulguları, GKP'lerin adsorpsiyon potansiyelini ve geleneksel adsorbanlara göre sunduğu avantajları göstermesi bakımından önem taşımaktadır. GKP'lerin tekstil ve benzeri endüstrilerde boyarmadde giderimi için yaygın kullanım potansiyeli, hâlen araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Özellikle metilen mavisi gibi model boyalar üzerinden yürütülen sistematik çalışmalar, GKP'lerin gerçek atık sulara uygulanabilirliğini test etmekte ve bu malzemelerin stabilite, maliyet ve geri kazanım konularındaki eksikliklerinin giderilmesine ışık tutmaktadır.

2.3. Metilen Mavisi (MB) ve Çevresel Önemi

2.3.1. Metilen Mavisinin Tanımı ve Kimyasal Özellikleri

Metilen mavisi (MB), kimyasal formülü genellikle $C_{16}H_{18}N_3SCl$ şeklinde ifade edilen, katyonik bir boyarmaddedir (Ma vd., 2022). Genellikle mavi renkli ve suda iyi çözünen bu molekül, bakteriyel boyama tekniklerinden (örneğin mikrobiyolojik incelemelerdeki Gram boyama prosedürlerinde), tekstil endüstrisinden, kâğıt üretiminden ve diğer çeşitli kimyasal işlemlerden kaynaklanarak atık sulara karışabilmektedir (Li vd., 2016). MB, yapısındaki heterosiklik halka sistemi ve sülfonyum (S^+) yapısı nedeniyle yüksek stabiliteye sahiptir; bu nedenle atık su arıtımında diğer kirleticilerle kıyaslandığında

giderilmesi zor bir bileşen olarak dikkat çeker (Qu vd., 2018). Metilen mavisi, katyonik karakteri sebebiyle negatif yüklü yüzeylerle etkileşime girmeye yatkındır (He vd., 2014). Bu durum, adsorpsiyon mekanizmalarında yüzey yükü, ligand-metal koordinasyonu ve iyon değiştirme süreçlerini öne çıkarır. Yapıdaki π -konjugasyon, π - π etkileşimleri bakımından da önemlidir; bu, özellikle aromatik ligandlar veya aromatik halka sistemi içeren GKP yüzeyleriyle etkileşimi kuvvetlendirir (Hao vd., 2018).

2.3.2. Metilen Mavisinin Çevresel Etkileri

Metilen mavisi, düşük konsantrasyonlarda dahi suyu karakteristik mavi bir renge boyayarak ışık penetrasyonunu engeller ve fotosentetik organizmaların yaşamını tehdit eder (Li vd., 2016). Yüksek konsantrasyonlarda ise sucul canlılar için toksik etki gösterebilir; ayrıca, insanda göz ve cilt tahrişine neden olabilmektedir (Qu vd., 2018). MB'nin parçalanma ürünleri de yine toksisite içerebileceğinden, atık su ortamında kalıcı bir kirletici olarak değerlendirilir. Bu nedenle, tekstil ve diğer ilgili endüstrilerde açığa çıkan MB yüklü atık suların doğrudan alıcı ortamlara verilmesi, ciddi bir ekolojik tehdiye yol açmaktadır. Geleneksel arıtma teknikleri (koagülasyon, flokülasyon, klorlama, ozonlama vb.) MB giderimi için kısmen etkili olsa da, yüksek işletme maliyetleri veya zararlı yan ürün sorunları gibi güçlükler ortaya çıkabilmektedir (Hao vd., 2018). Bu nedenle, MB'nin güvenli şekilde giderilebilmesi için daha ekonomik, selektif ve ekolojik dengeyi bozmayacak teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır (Ma vd., 2022).

2.3.3. MB Gideriminde Adsorpsiyon ve GKP'lerin Rolü

Metilen mavisini gidermek amacıyla yaygın biçimde kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Aktif karbon, kil mineralleri, silika bazlı malzemeler, karbon nanotüpler ve polimerik adsorbanlar bu amaçla denenmiştir (Qu vd., 2018). Ancak literatürde, özellikle son on yılda GKP'lerin MB giderimi için dikkate değer avantajlar sunduğu vurgulanmaktadır (He vd., 2014). GKP'lerin boyarmaddelerle elektrostatik veya Van der Waals etkileşimlerine uygun oluşu sebebiyle GKP'lerle MB hem hızlı hem de yüksek kapasitede uzaklaştırılabilmektedir (Hao vd., 2018).

Örneğin, Qu vd. (2018), Zn(II) temelli 2D bir GKP ile MB adsorpsiyonunda %90'ların üzerinde giderim verimi rapor etmiş, adsorpsiyon izoterm ve kinetik

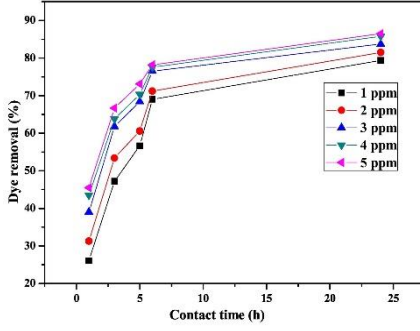
modellemelerin Langmuir ve yalancı ikinci dereceden modellere uyduğunu göstermiştir (Qu vd., 2018). Li vd. (2016) ise daha geniş bir literatür incelemesi yaparak, Zr(IV) ve Zn(II) tabanlı çeşitli GKP'lerin MB giderimindeki kapasite değerlerini karşılaştırmış; yüzey alanı ve gözenek hacmi büyük olanların daha yüksek kapasiteye ulaşabildiğini öne sürmüştür (Li vd., 2016).

Bir başka önemli konu ise, GKP'lerin su ortamında kararlı kalması meselesidir (Deria vd., 2015). Katyonik boyalarla etkileşim genellikle pH gibi parametrelerden etkilenmekte, çok asidik veya çok bazik koşullarda GKP iskeletinde kısmi çözünme veya yapı bozulması gerçekleşebilmektedir (Rosi vd., 2005). Bu nedenle, literatürde boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarında, pH ayarlarının genellikle 4–10 aralığında tutulduğu ve GKP'lerin stabilite sınırlarının test edildiği görülmektedir (Coudert, 2015; Silva vd., 2015).

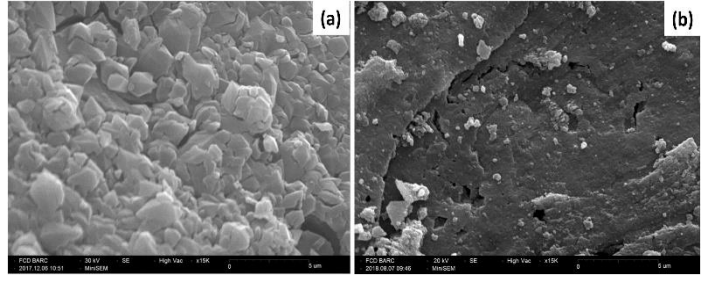
MB gideriminde, GKP'lerin adsorpsiyon kapasitesi (q, mg/g) ve adsorpsiyon verimi (%) gibi temel performans parametreleri sıkça rapor edilir (Qu vd., 2018). Kinetik açıdan yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modelleri, izoterm açısından ise Langmuir, Freundlich ve bazen Dubinin-Radushkevich (D–R) modelleri kullanılarak sistem dinamikleri analiz edilir (He vd., 2014). Düşük konsantrasyon aralıklarında (örneğin 10–50 mg/L MB) genellikle neredeyse tam giderim (%90 ve üzeri) elde edilebilmekte, daha yüksek konsantrasyonlarda ise GKP yüzeyinin doyunluğa ulaşması nedeniyle verim düşmektedir.

Koordinasyon polimerleri ile boyarmaddesi giderimde yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir;

Arora vd., demir-benzen dikarboksilat MOF (Fe-BDC MOF) sentezleyerek metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin gideriminde kullanmışlardır. 1-5 mg L⁻¹ derişiminde MB çözeltisi hazırlayarak pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve boyarmadde çözeltisi derişiminin adsorpsiyon sürecine etkileri araştırılmıştır. 50°C sıcaklıkta 5 mg L⁻¹ derişimdeki 10 mL MB çözeltisine 5 mg Fe-BDC MOF ilave ettikten 6 saat sonra % boyarmadde giderim değeri %92 olarak bulunmuştur. MOF'un yüzeyi ile MB'nin etkileşim davranışını ortaya koyabilmek amacıyla elde edilen verilerin çeşitli kinetik modellere uyumu incelenmiş olup yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin süreci en iyi tanımlayan model olduğu saptanmıştır (Şekil 2.1) (Arora vd., 2019).



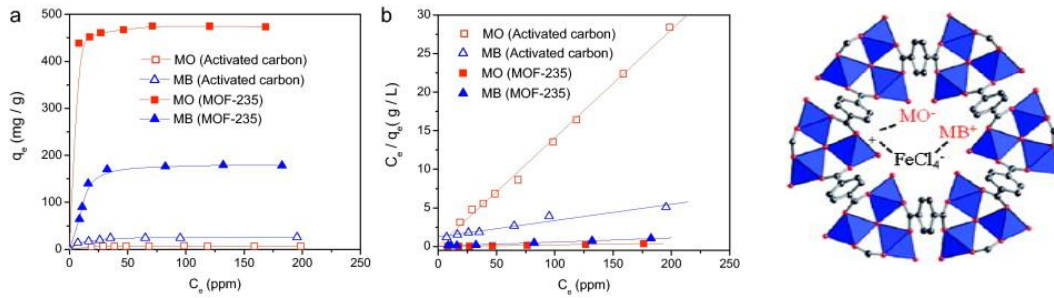
(1)



(2)

Şekil 2.1. (1) MB giderimine temas süresinin etkisi; Fe-BDC MOF'un adsorpsiyon (2) (a) öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüsü

Haque vd., demir tereftalat (MOF-235) ile metilen mavisi ve metil oranj boyarmaddelerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimini hedeflemiştir. Ayrıca metilen mavisi ve metil oranj için sentezlemiş oldukları MOF ile literatürde pek çok kirletici için oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla bilinen aktif karbonun bu boyarmaddeler için adsorpsiyon kapasitesini kıyaslamışlardır. Yalancı-ikinci dereceden kinetik modele göre metilen mavisi adsorpsiyonunda MOF-235 ve aktif karbon için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $187,0 \text{ mg g}^{-1}$ ve $26,0 \text{ mg g}^{-1}$, metil oranj için ise sırasıyla $477,0 \text{ mg g}^{-1}$ ve $26,0 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2). Sonuç olarak sentezlenen MOF yapısının belirtilen boyarmaddelerin gideriminde çok daha etkili olduğu ortaya koyulmuştur (Haque vd., 2011).

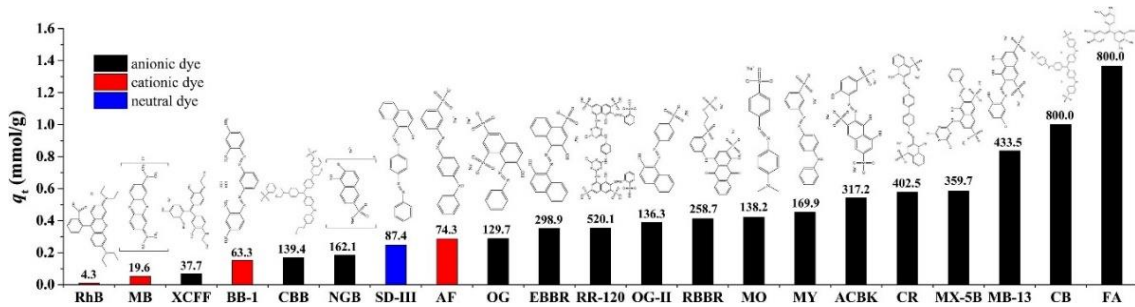


Şekil 2.2. (a) MO ve MB boyarmaddelerinin MOF-235 ve aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait (a) genel izoterm ve (b) Langmuir izoterm grafiği; (c) Boyarmaddeler ve MOF-235 arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşimin gösterimi.

Zhao vd., $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF'ları sentezleyerek elde ettikleri yapıları TEM, XRD, FT-IR, VSM, TGA, XPS ve BET analizleriyle karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları MOF'lar ile metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin adsorpsiyonu araştırılmış ve bulunan sonuçlar literatürdeki pek çok adsorban ile kıyaslanmıştır. MB gideriminde

oldukça etkili olduğu belirlenen $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yapılarının sırasıyla 248,00 mg g^{-1} ve 244,00 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir (Zhao vd., 2015).

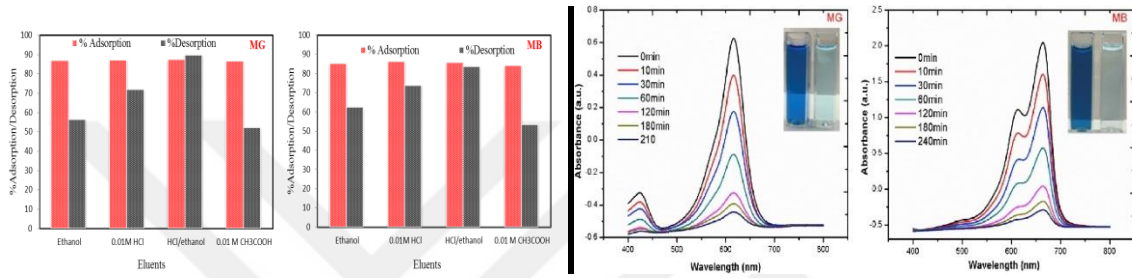
Du vd., elektrokimyasal birikim yöntemiyle ZIF-67 MOF yapısını sentezlemiştir. 1,0 μm partikül boyutuna sahip olan 5,00 mg ZIF-67, 4 çeşit katyonik (metilen mavisi (MB), rhodamin B (RhB), bazik kahverengi 1 (BB-1), akriflavin (AF)) 16 çeşit anyonik (Ksilen siyanol FF (XCFF), naftol yeşili B (NGB), coomassie Brilliant Blue R-250 (CBB), oranj G (OG), eriokrom mavi siyah R (EBBR), reaktif kırmızı 120 (RR-120), oranj II (OG-II), remazol Brilliant Blue R (RBBR), metil turuncusu (MO), metanil sarısı (MY), asit krom mavisi K (ACBK), kongo kırmızısı (CR), Kırmızı MX-5B (MX-5B), mordant mavisi 13 (MB-13), cotton Blue (CB), fuksin asit (FA)) ve 1 adet nötral (Sudan III (SD-III)) boyarmadde içeren 100 mg L^{-1} derişimindeki 40 mL çözeltiye ilave edilmiştir. Adsorbanın seçiciliğinin araştırıldığı bu çalışmada adsorbanın anyonik boyarmaddeleri sulu ortamdan çok daha etkili bir şekilde uzaklaştırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.3). Anyonik boyarmaddelerin yüksek adsorpsiyon miktarlarıyla sulu ortamdan giderilmesinin sebebi, bu kirleticilerin ZIF-67 ile arasında elektrostatik ve π - π etkileşimleri oluşturduğu şeklinde açıklanmıştır (Du vd., 2017).



Şekil 2.3. ZIF-67'nin 21 adet boyarmaddeye karşı sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi (Sütun üzerindeki sayısal değerler adsorbanın mg g^{-1} türünden adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir).

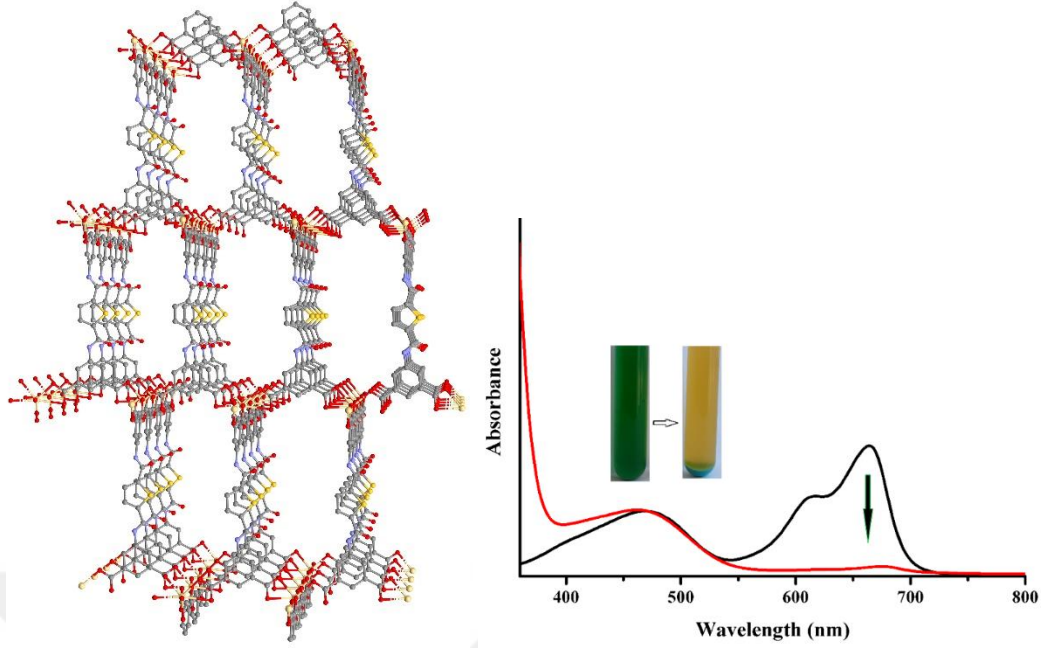
Algadami ve grubu manyetik nanopartiküllerin avantajlarıyla MOF'un yüksek adsorpsiyon kapasitesini birleştirerek manyetik bir MOF ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AMCA\text{-MIL-53(Al)}$) geliştirmişlerdir. Sulardaki metilen mavisi (MB) ve malahit yeşili (MG) boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanılan manyetik MOF FT-IR, TEM, XRD, BET analizleriyle karakterize edilmiştir. Adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla etanol, 0,01

M HCl, 0,01 M HCl/etanol ve 0,01 M CH₃COOH çözeltileri kullanılmış ve sonuç olarak, 0,01M HCl/etanol ile MB ve MG boyaları için sırasıyla %84 ve %90 gibi yüksek desorpsiyon verimine ulaşıldığı gözlenmiştir. 25-400 mg L⁻¹ aralığında değişen çözeltilerle 25, 35, 45 °C sıcaklıklarda izoterm çalışması gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin her iki boyarmadde için Langmuir izoterm modele uygun olduğu belirtilmiştir. MB ve MO için Fe₃O₄@AMCA-MIL-53(Al) kullanılarak elde edilen en yüksek adsorpsiyon miktarları sırasıyla 325,62 mg g⁻¹ ve 329,61 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.4) (Alqadami vd., 2018).



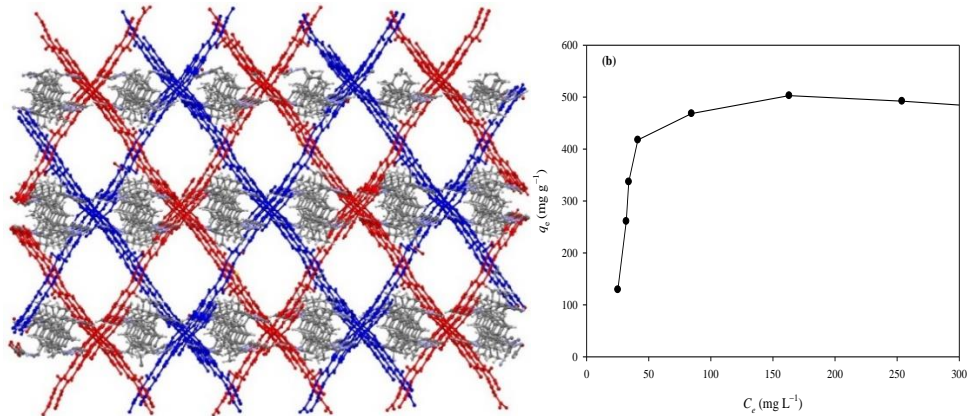
Şekil 2.4. Farklı çözeltiler kullanılarak elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon verimleri; Fe₃O₄@AMCA-MIL53(Al) nanokompozit varlığında MB ve MG boyarmaddelerinin süreye bağlı UV-vis spektrumları.

Şevik vd., yaptığı üç önemli çalışma, gözenekli anyonik koordinasyon polimerlerinin hem seçici boya adsorpsiyonu hem de luminesans temelli tayin uygulamaları açısından çok yönlü kullanılabileceğini güçlü biçimde göstermektedir. Şevik vd. (2023) tarafından sentezlenen ve karakterize edilen {[NH₂(CH₃)₂]₂[Cd(μ₄-TDBAT)]·3H₂O·DMF}_n formülüne sahip anyonik Cd(II)-MOF, 2-kat iç içe geçmiş bir yapı sergilemekte ve bu özgün mimarisi sayesinde, özellikle katyonik metilen mavisi (MB) boyasının seçici olarak yüksek miktarda adsorpsiyonunu sağlamıştır (Şekil 2.5). Ayrıca bileşik, yüksek miktarda (1004,12 mg g⁻¹) MB adsorbe etmiş ve MB-MO karışımından MB'yi ayırabilmiştir (Şekil 2.5). (Şevik vd., 2023).



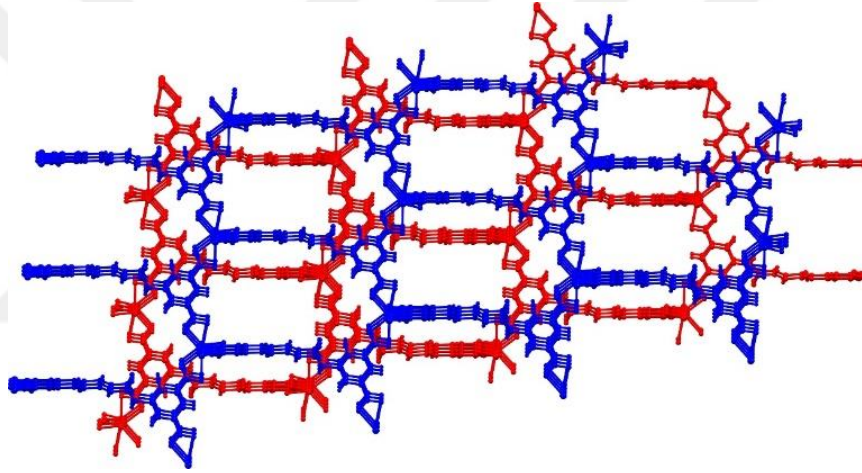
Şekil 2.5. Kompleksin 3D yapısı (b) Kompleksin MB-MO karışımını adsorplamadan önce ve sonraki UV spektrumu

Benzer şekilde, Kavak vd. (2024) tarafından geliştirilen $\{(\text{pbisoiXH}_2)_2[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-TDBAT})_2]\cdot\text{S}\}_n$ (ESOGU-2) yapılı Zn(II) bazlı anyonik MOF, 2-kat iç içe geçmiş 3D mimarisi ile dikkat çekmekte ve yüksek Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı ($1112,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sayesinde hem seçici CO_2 adsorpsiyonu hem de kationik boyaların giderimi konularında etkili performans sunmuştur (Şekil 2.6a). ESOGU-2 ayrıca geniş pH aralığında sulu ortama karşı stabil olmasıyla, pratik çevresel uygulamalara uygun bir aday olarak öne çıkmıştır (Kavak vd., 2024). Langmuir modeline göre ESOGU-2'nin hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) $494,10 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 2.6b).



Şekil 2.6. (a) ESOGU-2'nin iç içe geçmiş gözenekli yapısı (b) MV adsorpsiyonu için adsorpsiyonu izotermi

Alp Arici vd. (2024) tarafından yayımlanan bir diğer çalışmada ise $\{[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Cd}(\mu_4\text{-L})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.75\text{DMF}\}_n$ (L: (*E*)-5,5'-(fumaroilbis(azanediil))diizoftalat) yapısında suya dayanıklı ve 2-kat iç içe geçmiş bir Cd(II) koordinasyon polimeri sentezlenmiş, farklı yüklere ve moleküler boyutlara sahip dört boya türüyle etkileşimi test edilmiştir (Şekil 2.7). Bu çalışma, metilen mavisi gibi katyonik boyaların negatif yüklü iskelet yapısı tarafından elektrostatik çekim yoluyla yüksek verimlilikle uzaklaştırılabileceğini deneysel olarak doğrulamaktadır. Yapının kısa sürede (dakikalar içinde) gerçekleştirdiği yüksek miktardaki adsorpsiyon (1000 mg g^{-1} seviyelerine ulaşabilen) kapasitesi, adsorban malzeme olarak rekabetçi gücünü kanıtlamaktadır (Alp Arici vd., 2024). Yüksek MB gideriminden yola çıkarak tez kapsamında da bu ligand tercih edilmiştir.



Şekil 2.7. Kompleksin 2-kat iç içe geçmiş 3D+3D→3D iskelet yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde metal kaynağı olarak çinko(II) klorür Merck marka; organik ligandların sentezinde ise 2-isopropil imidazol, 1,4-bis(bromometil)benzen, 1,6-dibromohekzan, NaOH ve DMSO, fumaril klorür, 5-aminoisofthalik asit, HCl Sigma-aldrich marka kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

C, H ve N element analizleri, Leco Truespec Micro element analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları, 4000–650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında KBr peleti yöntemiyle Bruker Tensor 27 spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Termal analizler, kuru hava atmosferi altında ve 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında Perkin Elmer cihazı ile yapılmıştır. pH ölçümleri, Hanna marka bir pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı arayüzündeki yüzey yükünün belirlenmesi için Malvern Zeta Sizer Nano ZS zeta potansiyel analizörü kullanılmıştır. UV-Vis spektral ölçümleri ise Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Tek kristal X-ışını kırınım verileri, Mo-K α ışını kullanılarak Bruker APEX-II difraktometresi ile toplanmıştır. Elde edilen veriler, OLEX2 yazılımı üzerinden SHELXT-2015 programı kullanılarak çözülmüş; ardından SHELXL-2015 ile tüm hidrojen dışı atomlar, F² temelli tam matris en küçük kareler yöntemiyle anizotropik olarak rafine edilmiştir (Dolomanov vd, 2009; Sheldrick, 2015a; Sheldrick, 2015b). Topolojik analizler TOPOSPro programı ile gerçekleştirilmiştir (Blatov vd., 2014). Moleküler grafikler ise Mercury programı kullanılarak çizilmiştir (Macrae vd., 2008).

3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin sulu ortamdaki MB kirliliğine karşı etkinliğini araştırmak amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon

çalışmaları 100 mg L^{-1} , 20 mL MB çözeltisi içeren şişelerde gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamlarına $0,625 \text{ g L}^{-1}$ MS18 ve MS54 ayrı ayrı ilave edilerek elde edilen karışım 60 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından katı/sıvı faz basit süzme düzeneği kullanılarak ayrılmış ve sıvı fazdaki MB iyonları derişimi ($\lambda=664 \text{ nm}$) UV-spektrofotometre cihazı yardımıyla ölçülmüştür.

Adsorpsiyon sürecini etkileyen pH, adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç MB iyonları derişimi gibi parametreler detaylıca incelenmiş olup, en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. pH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla karışımın pH'sı farklı derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak 6,0-12,0 aralığında değiştirilmiştir. MS18 ve MS54 üzerine adsorplanan MB miktarlarından bu kirletici için ayrı ayrı en ideal pH değerleri bulunmuştur. Adsorpsiyona MS18 ve MS54 miktarlarının etkisini incelemek amacıyla, adsorbanlar $0,500-0,200 \text{ g L}^{-1}$ aralığında tartılarak 100 mg L^{-1} , 20 mL MB çözeltisine ilave edilmiştir. 60 dk süreyle gerçekleştirilen karıştırma işlemi sonunda boyarmadde derişimi analiz edilmiş ve her iki adsorpsiyon sistemi için en yüksek adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği adsorban miktarları hesaplanmıştır. MS18 ve MS54 kullanılarak sulu ortamdan MB boyarmaddesinin giderimi değişen sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilerek, adsorpsiyon sistemi üzerinde sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Su banyosu yardımıyla çözelti ortamları $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $45 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklara ayarlanmıştır. İstenen sıcaklık değeri elde edildikten sonra çözelti ortamlarına belirlenen en uygun adsorban miktarları ilave edilerek ortam ideal pH değerine ayarlanmıştır. Sürenin adsorpsiyona etkisini ortaya koyabilmek için 100 mg L^{-1} , 20 mL MB çözeltilerine optimum MS18 ve MS54 miktarları ayrı ayrı ilave edilmiş ve çözeltilerin pH değeri belirlenen ideal pH değerine ayarlandıktan sonra karışımlar $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1-90 dk aralığında karıştırılmıştır. Her bir sürenin sonunda karışım süzülerek ayrı ayrı toplanmıştır. Süzünteki MB iyonları derişimi ölçülerek elde edilen sonuçların Lagergren-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır.

Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeli, adsorpsiyon hızı ve adsorban yüzeyindeki boş bölgelerin sayısı arasındaki doğru orantı ile ifade edilir (Lagergren, 1898). Bu modele ait eşitlik (Eşitlik 3.1) aşağıdaki gibidir:

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (3.1)$$

Eşitlikte yer alan;

q_d : Dengedeki adsorplanan MB miktarını (mg g^{-1}),

q_t : t zamanındaki adsorpsiyon miktarını (mg g^{-1}),

k_1 : Hız sabitini (dk^{-1}),

t : Zamanı (dk.) göstermektedir. Hesaplanan $\ln(q_d - q_t)$ değerleri t 'ye karşılık grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $-k_1$ ve y eksenini kestiği nokta ise $\ln q_d$ 'yi vermektedir.

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele (Ho ve McKay, 1999) ait eşitlik aşağıda verilmektedir (Eşitlik 3.2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \quad (3.2)$$

Eşitlikteki;

k_2 : Hız sabitini ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$),

q_d : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}),

q_t : Herhangi bir t zamanında adsorplanan MB miktarını (mg g^{-1}) ifade etmektedir. Bu eşitlik kullanılarak t 'ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi $1/q_d$ 'yi, kesimi ise $1/k_2 q_d^2$ 'yi vermektedir.

Adsorpsiyon sürecinde difüzyonun etkin olabileceğini açıklamak için deneysel verilerin patikül içi difüzyon modeline uygunluğu araştırılmıştır (Weber ve Morris, 1963).

Bu modele ait eşitlik aşağıda gösterilmektedir (Eşitlik 3.3):

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3.3)$$

Eşitlikteki;

k_p : Tanecikler arası difüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$),

C : Kesim noktasını (mg g^{-1}) ifade etmektedir.

Deneysel olarak hesaplanan $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğri, dış kütle aktarımı, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon doygunluğundan oluşan üç doğrusal kısmı kapsamaktadır. Bu eğrinin 0 noktasından geçmesi, yüzeyde bir direnç olmadığını ve adsorpsiyon hızının partikül içindeki yayılma (difüzyon) ile belirlendiğini gösterir.

MS18 ve MS54'ün MB iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini tespit edebilmek amacıyla, 50-600 mg L⁻¹ aralığında MB çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerden 20'şer mL cam şişelere aktarıldıktan sonra belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Langmuir izoterm modeline göre (Langmuir, 1918), adsorplanacak madde ve adsorban arasında elektrostatik ve van der Waals etkileşimlerinin gerçekleştiği varsayılmaktadır. Adsorplanan madde adsorbanın tüm yüzeyini kaplayarak burada homojen bir tek tabaka oluşturmaktadır. Bu modele ait doğrusal eşitlik (Eşitlik 3.4) şöyledir:

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\text{maks}}} + \left(\frac{1}{q_{\text{maks}} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (3.4)$$

q_d : Dengedeki birim adsorban üzerine tutunan MB miktarını (mg g⁻¹),

q_{maks} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹),

C_d : Denge halindeki çözeltide kalan MB'nin derişimini (mg L⁻¹),

K_L : İzoterm sabitini (L mg⁻¹) ifade etmektedir.

Adsorpsiyonun istemli veya istemsiz, doğrusal veya tersinmez olduğu Eşitlik 3.5'ten hesaplanan boyutsuz R_L (dağılma) sabitiyle ortaya koyulmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3.5)$$

C_0 : MB'nin çözültideki başlangıç derişimini (mg L^{-1}) ifade etmektedir. $R_L > 1$ ise istemsiz, $R_L = 1$ ise doğrusal, $1 > R_L > 0$ ise istemli, $R_L = 0$ ise tersinmez adsorpsiyonu belirtmektedir.

Freundlich izoterm modeli (Freundlich, 1907), ideal olmayan ve tersinir şekilde gerçekleşen çok katmanlı adsorpsiyonu temel almaktadır. Bu modele göre, adsorban yüzeyinde sınırsız bağlanmak bölgeleri bulunmakta ve bu bölgelerin enerjileri birbirlerinden farklılık göstermektedir. Freundlich izoterm modeline göre adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşamadığından maksimum adsorpsiyon kapasitesinden de bahsedilememektedir. Bu modele ait doğrusal eşitlik (Eşitlik 3.6) aşağıda verilmektedir:

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.6)$$

Buradaki;

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabitini (L g^{-1}),

q_d : Dengedeki birim adsorban üzerine tutunan MB miktarını (mg g^{-1}),

C_d : Denge halindeki çözültide kalan maddenin derişimini (mg L^{-1}),

n : Freundlich sabitini göstermektedir. $\ln q_d$, $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, y eksenini kestiği nokta ise $\ln K_F$ 'yi vermektedir.

MS18 ve MS54'ün MB iyonları için sahip oldukları adsorpsiyon kapasiteleri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla belirlenmiştir (Eşitlik 3.7):

$$q_d = \frac{V \times (C_0 - C_d)}{m} \quad (3.7)$$

q_d : Birim MS18 ve MS54 üzerine dengede adsorplanan MB miktarı (mg g^{-1}),

V : Çözelti hacmi (L^{-1}),

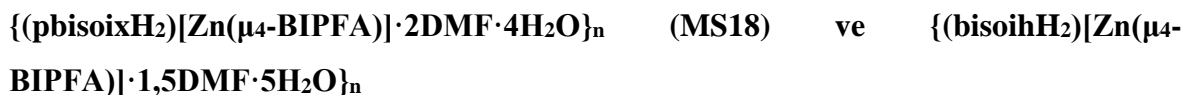
C_0 : Çözültideki MB boyarmaddesinin başlangıç derişimi (mg L^{-1}),

C_d : Dengedeki çözültide kalan MB iyonları derişimi (mg L^{-1}),

m : MS18 ve MS54 miktarları (g).

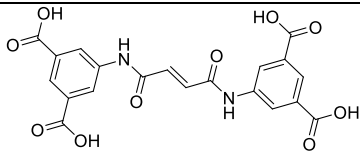
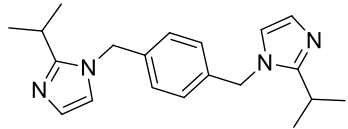
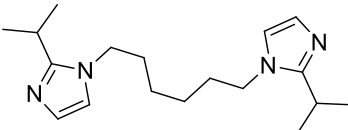
3.2.2. Ligandların ve GKP'lerin Sentezi

Ligandların sentezi literatürde var olan prosedüre göre yapılmıştır (Gourianov ve Kluger, 2003; Arici vd., 2016; Erer vd., 2015). Ligandların yapıları ve IUPAC isimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.



H₄BIPFA (0,044 g, 0,1 mmol), pbisoix (0,032 g, 0,1 mmol) veya bisoih (0,0302 g, 0,1 mmol) ve ZnCl₂ (0,028 g, 0,2 mmol), DMF:H₂O (9:3, v:v, mL) karışımı içinde oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, berrak bir çözelti elde etmek amacıyla karışıma 2 damla HNO₃ (6,0 M) ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, kapaklı 20 mL'lik bir şişeye alınarak 80 °C'de bir gün süreyle ısıtılmış ve renksiz iğne biçimli kristaller elde edilmiştir. Verim: MS18 için % 79, MS54 için % 49.

Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan ligandlar ve özellikleri

Ligandın Adı	Şekli	Molekül Kütlesi (g/mol)	Görüntüsü
(E)-5,5'-(fumaroilbis(azandiil))diizofthalik asit (H₄BIPFA)		442,33	katı
1,4-bis((2-isopropil-1H-imidazol-1-il)metil)benzen (pbisoix)		322,45	katı
1,6-bis(2-isopropil-1H-imidazol-1-il)heksan (bisoih)		302,46	yağimsı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GKP'lerin karakterizasyonları

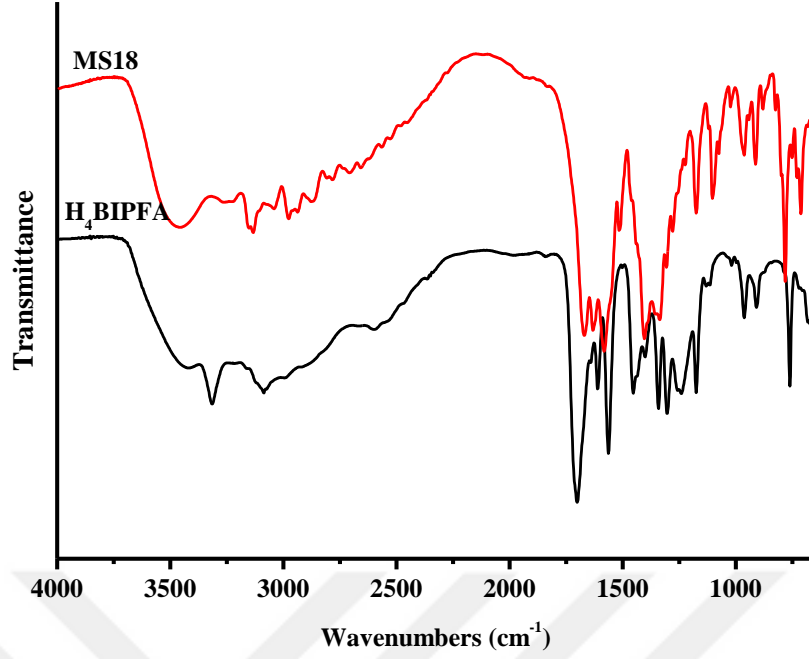
Komplekslerin karakterizasyonları çeşitli tekniklerle yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Elementel analiz sonuçlarına göre deneysel ve önerilen formülle elde edilen % C, H, N içereklili birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. MS18 ve MS54'ün teorik ve deneysel elementel analiz sonuçları*

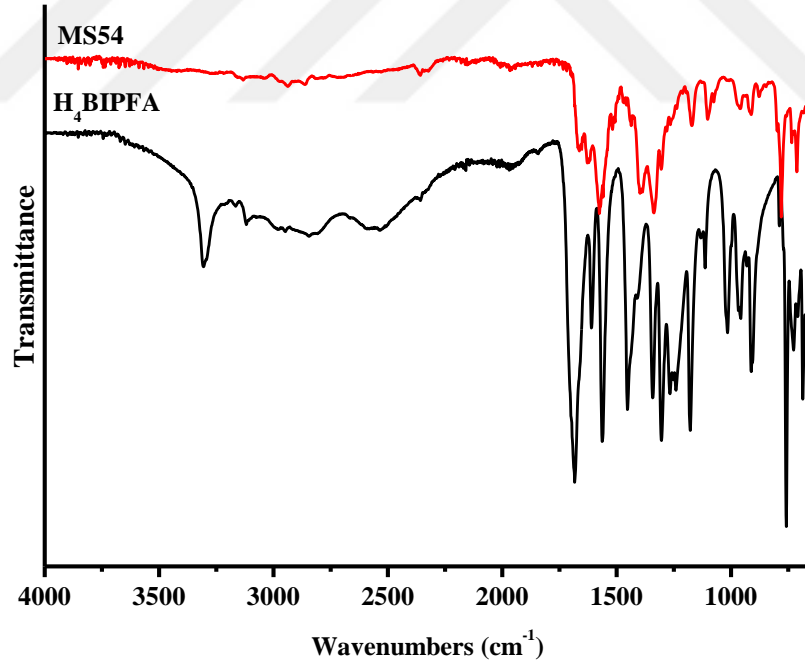
GKP'ler	MA (g/mol)	% C	% H	% N
MS18	1046,39	52,16 (52,80)	5,49 (5,78)	10,89 (10,71)
MS54	1007,87	50,14 (50,65)	6,47 (6,25)	9,98 (10,42)

*Parantez içerisindeki sonuçlar teorik verilerdir.

Komplekslerin FT-IR spektrumunda, yaklaşık 3460 cm^{-1} 'de gözlemlenen yayvan pik, su moleküllerine ait $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Komplekslerde $3151\text{--}2862\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen zayıf pikler ise aromatik ve alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. MS18 ve MS54'te, BIPFA ligandına ait deprotonlanmış karboksilat gruplarının asimetric ve simetric $\nu(\text{COO}^-)$ titreşimleri sırasıyla 1583 ve 1575 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, DMF molekülü veya BIPFA'nın amid grubuna ait karbonil gerilme titreşimleri 1668 ve 1662 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).



Şekil 4.1. H₄BIPFA ve MS18'e ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.2. H₄BIPFA ve MS54'e ait FT-IR spektrumları

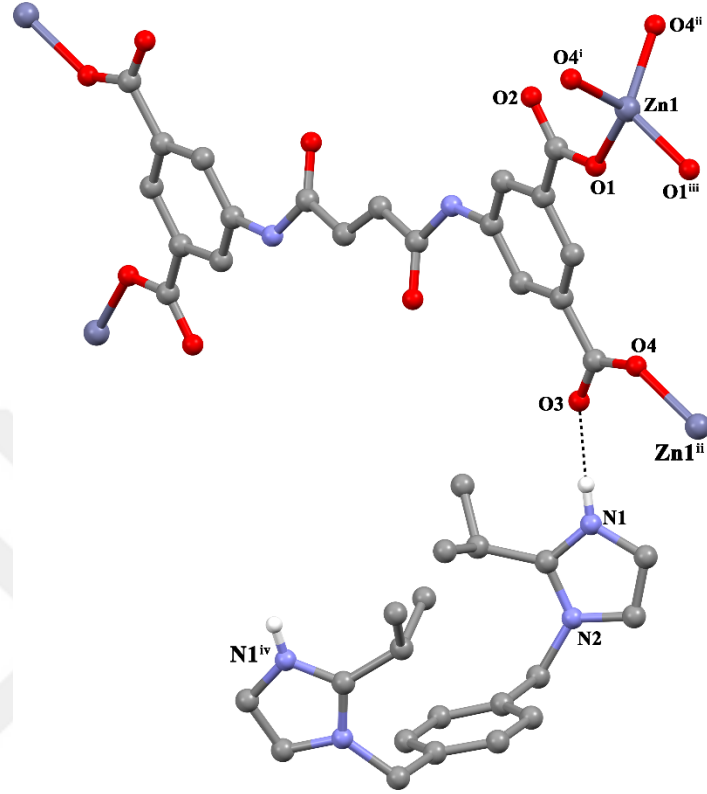
MS18 ve MS54'e ait kristal verileri Çizelge 4.2'de, seçilmiş bağ uzunluğu, açısı ve hidrojen bağ geometrileri ise Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Komplekslere ait kristal verileri

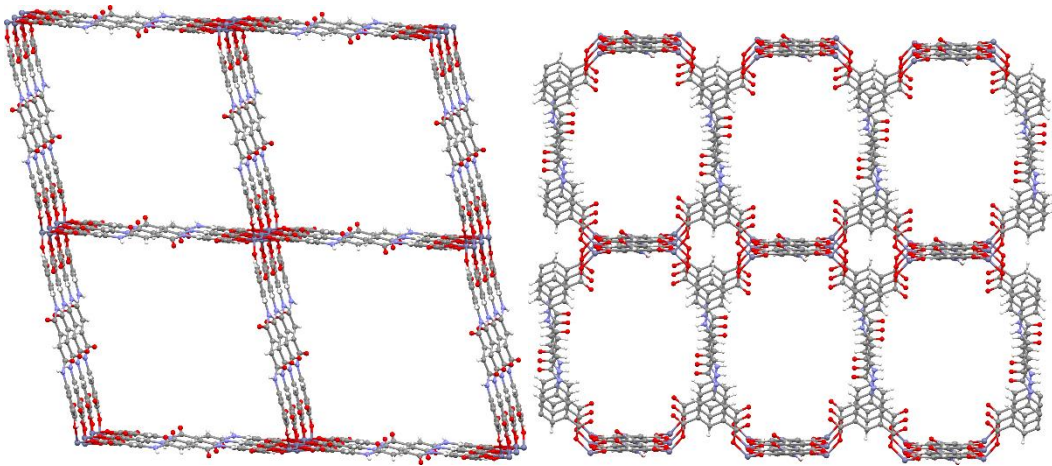
	MS18	MS54
Kapalı formülü	C ₄₀ H ₃₈ N ₆ O ₁₀ Zn	C ₃₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₀ Zn
Molekül Kütlesi	828,14	808,14
Kristal sistemi	Ortorombik	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Ccce</i>	<i>Pcca</i>
<i>a</i> (Å)	24,6085 (6)	31,144 (13)
<i>b</i> (Å)	29,9779 (7)	11,497 (4)
<i>c</i> (Å)	14,8573 (3)	15,073 (4)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	10960,4 (4)	5397 (3)
<i>Z</i>	8	4
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1,268	0,995
μ (mm ⁻¹)	1,22	0,5
Ölçülen yansımaya	148741	7648
Bağımsız yansımaya	5855	2439
<i>R_{int}</i>	0,097	0,077
<i>S</i>	1,07	1,08
<i>R1/wR2</i>	0,054/ 0,174	0,079/ 0,238
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	0,47/ -0,47	1,32/ -0,83

{(pbisoixH₂)[Zn(μ -4-BIPFA)]·2DMF·4H₂O}_n (MS18). Kristal yapısında görüldüğü gibi, Zn1 merkezinin atom numaralandırmasıyla birlikte koordinasyon çevresi Şekil 4.3'de sunulmuştur. MS18, *Ccce* uzay grubunda ortorombik sistemde kristallenmektedir. Bileşiğin asimetrik biriminde yarım çinko iyonu, yarım BIPFA, yarım protonlanmış pbisoixH₂ ligandları ve bir DMF ve dört su molekülü bulunmaktadır. Çinko iyonları, dört farklı BIPFA⁴⁻ ligandından gelen dört karboksilat oksijen atomuna koordine olmuş ve bozulmuş tetrahedral geometri sergilemiştir (Şekil 4.3). İki çinko iyonu, BIPFA⁴⁻'ın izoftalik karboksilat oksijen atomları tarafından köprülenerek 16 üyeli bir halka oluşturur. Dört çinko iyonu ise dört farklı BIPFA⁴⁻ ligandı ile bağlanarak 51 üyeli bir halka meydana getirir. 16 ve 51 üyeli halkaların birleşimi, kare ve dikdörtgen kanallar içeren anyonik, üç boyutlu gözenekli bir yapı oluşturur (Şekil 4.4). Anyonik iskeletin yük dengesi, pbisoix ligandının protonlanmasıyla sağlanmaktadır. Geniş kanallar nedeniyle, aynı birimlerin iç içe girmesi ile 2-kat iç içe geçmiş (3D+3D→3D) bir yapı gözlemlenmektedir (Şekil 4.5). Protonlanmış pbisoixH₂ ligandları, hidrojen bağları aracılığıyla bu iç içe geçmiş yapıyı stabilize eder. Yapıda iç içe geçme meydana gelmesine rağmen, çözücü molekülleri ve protonlanmış pbisoixH₂ ligandlarıyla dolu iki kare düzleme sahip kanallar bulunmaktadır (Şekil 4.5). Çözücü moleküller uzaklaştırıldıktan sonra PLATON analizine göre toplam potansiyel

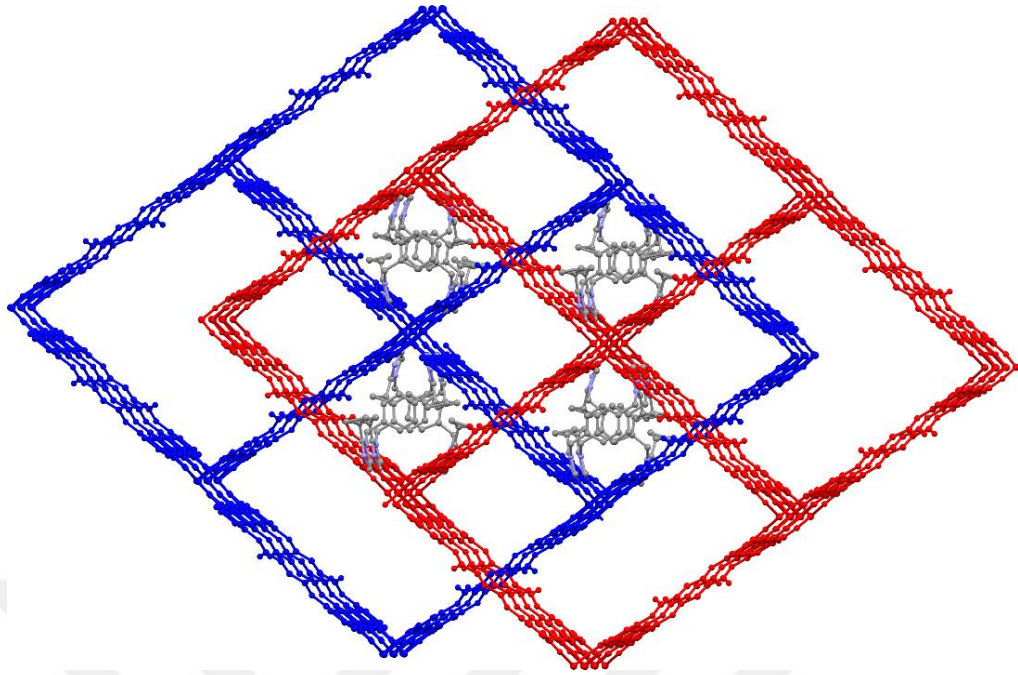
çözücü alan hacmi $3750,2 \text{ \AA}^3$ olup, bu değer birim hücre hacminin %34,2'ine karşılık gelmektedir. Bileşik, $4^2.8^4$ nokta sembolüne sahip pts topolojisi sergilemektedir (Şekil 4.6).



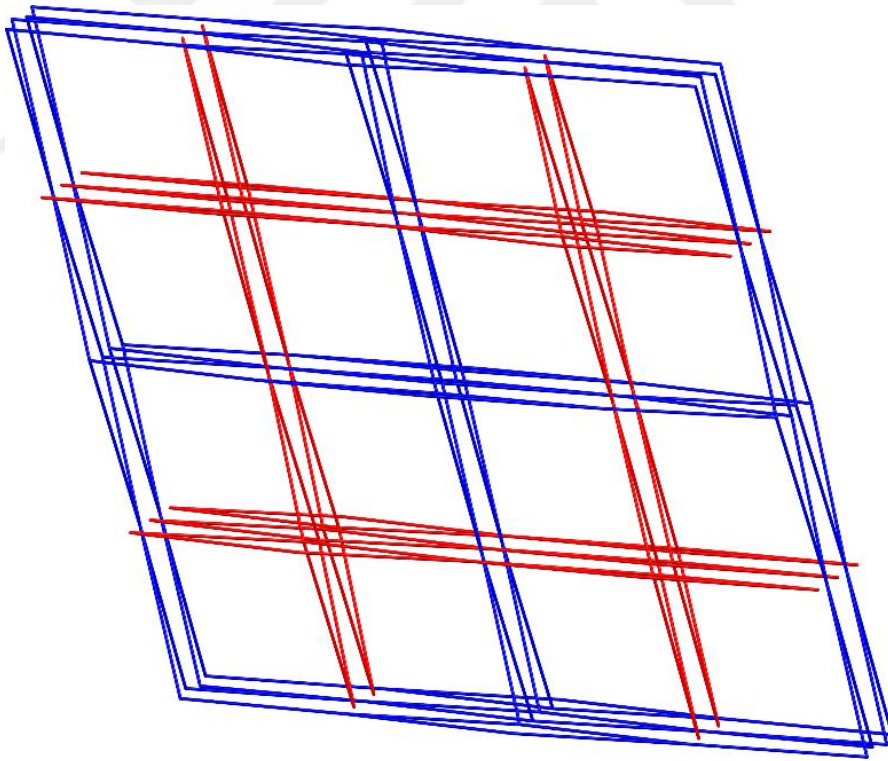
Şekil 4.3. Zn1 merkezinin koordinasyon çevresi



Şekil 4.4. 3D anyonik iskeletin paralelkenar ve dikdörtgen kanallı görüntüleri



Şekil 4.5. Kompleksin iki katlı iç içe geçmiş 3D+3D→3D yapısının görünümü



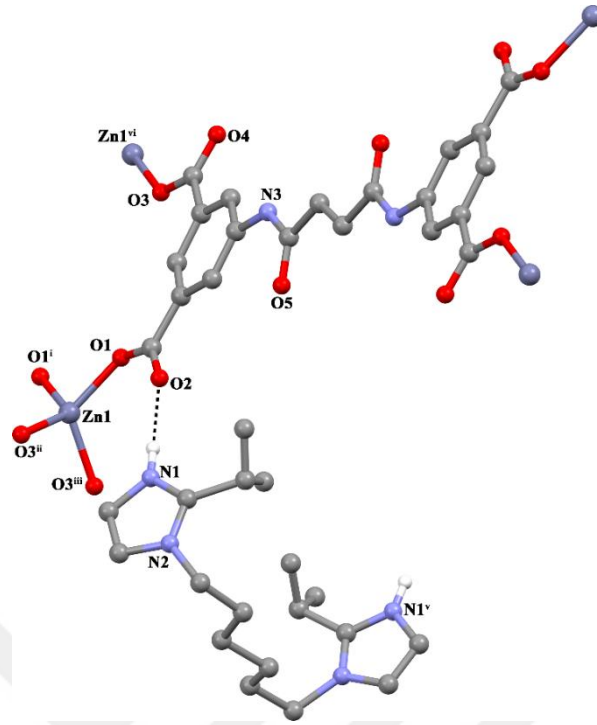
Şekil 4.6. MS18'in pts topolojisinin şematik gösterimi

Çizelge 4.3. MS18 kompleksi için bağ uzunluğu, açıları ve hidrojen bağ geometrileri (Å, °)

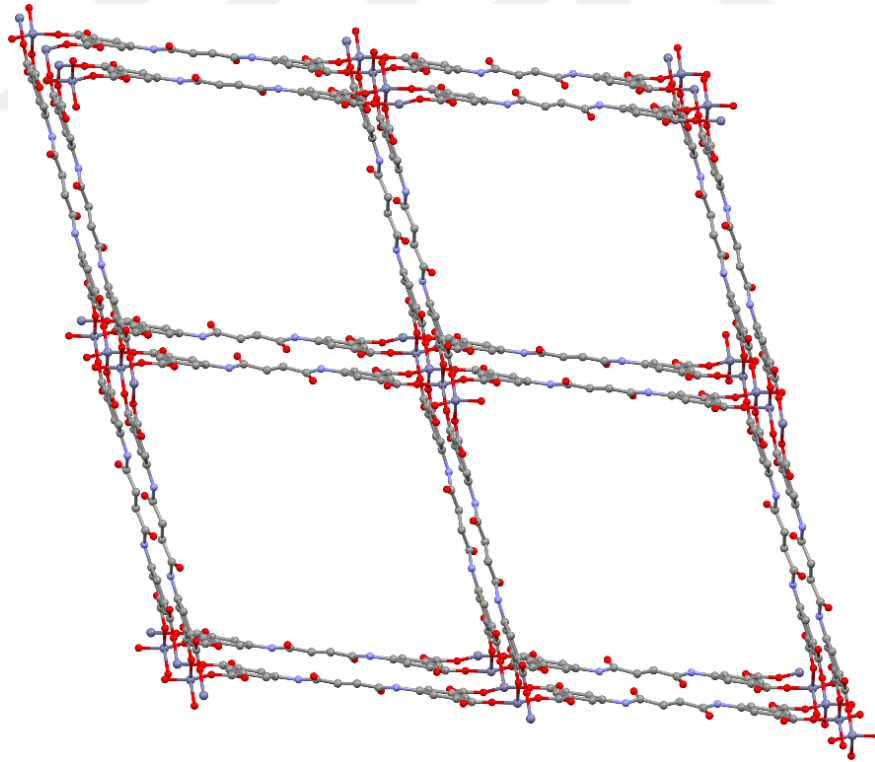
Bağ uzunlukları				
Zn1–O4 ⁱ	1,9431 (16)	Zn1–O1	1,9219 (16)	
Zn1–O4 ⁱⁱ	1,9431 (16)	Zn1–O1 ⁱⁱⁱ	1,9219 (16)	
Bağ açıları				
O4 ⁱ –Zn1–O4 ⁱⁱ	113,74 (12)	O1 ⁱⁱⁱ –Zn1–O4 ⁱ	92,70 (7)	
O1–Zn1–O4 ⁱ	118,68 (8)	O1–Zn1–O4 ⁱⁱ	92,70 (7)	
O1 ⁱⁱⁱ –Zn1–O4 ⁱⁱ	118,68 (8)	O1–Zn1–O1 ⁱⁱⁱ	122,34 (11)	
Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)				
<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
N1–H1···O3	0,86	1,81	2,667 (3)	175

Simetri kodları: *x*, $-y+1$, $z-1/2$; (ii) $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; (iii) $-x+1$, y , $-z+1/2$.

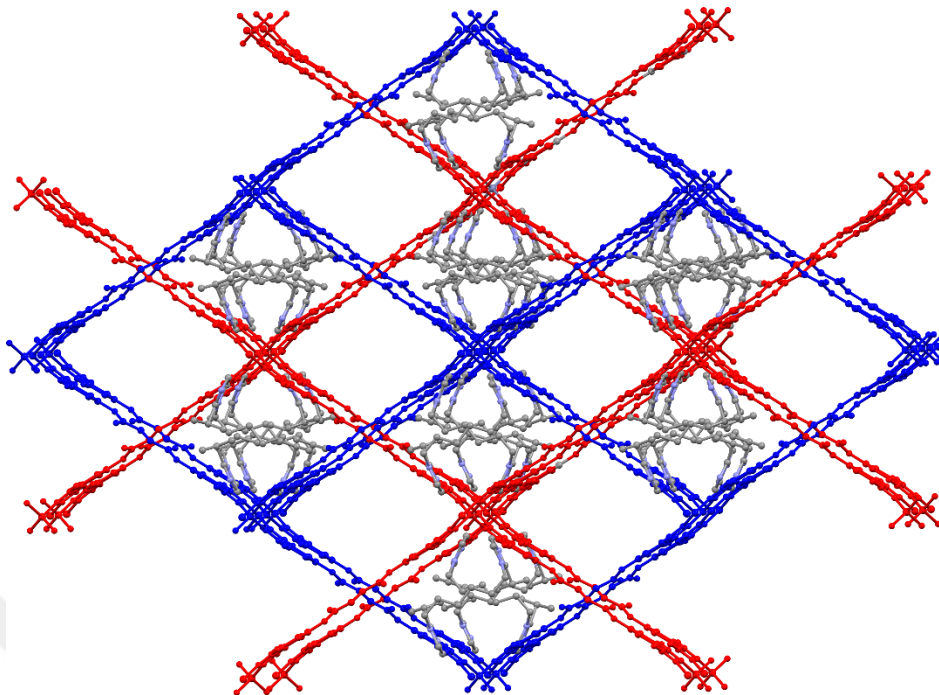
{(bisoihH₂)[Zn(μ₄-BIPFA)]·1.5DMF·5H₂O}_n (MS54). Bileşiğin yapısı, sentezde pbisoix yerine esnek bisoih kullanılması dışında MS18 kompleksi ile benzerdir. MS54, *Pcca* uzay grubuna sahip ortorombik sistemde kristallenmiştir. Asimetrik birim, yarım çinko iyonu, yarım BIPFA⁴⁻, yarım protonlanmış bisoih ligandları ve çözücü moleküller içermektedir (Şekil 4.7). Çözücü moleküllerdeki düzensizlikten dolayı Olex2 kullanılarak çözücü maskeleyme protokolü uygulanmıştır. Çözücü maskeleyme hesaplamalarına göre, birim hücrede bir boşluk başına 1954 Å³ hacimde 490 elektron bulunmuştur. Bu değer, asimetrik birim başına bir buçuk DMF ve beş su molekülünün varlığıyla tutarlıdır ve toplamda birim hücre başına 440 elektrona karşılık gelmektedir. Zn1 merkezi, dört farklı BIPFA⁴⁻ ligandı tarafından sağlanan dört oksijen atomunun koordinasyonu ile bozulmuş tetrahedral bir geometri sergilemiştir (Şekil 4.7). BIPFA⁴⁻ ligandları, dört çinko iyonuna monodentat olarak bağlanarak, 7,537···19,418 Å² (Zn···Zn mesafeleri) boyutlarında dikdörtgen kanallar ve 22,995···31,143 Å² (Zn···Zn mesafeleri) boyutlarında kare kanallar içeren anyonik bir 3D çerçeve oluşturur (Şekil 4.8). Protonlanmış bisoihH₂ ligandı, anyonik iskeletin yük dengesini sağlar. Anyonik çerçeveler birbirine girerek 2 katlı iç içe geçmiş 3D+3D→3D çerçeve yapısı oluşturmaktadır. (Şekil 4.8). İç içe geçme sonrasında, biri protonlanmış bisoihH₂ ligandı ile doldurulan, diğeri çözücü moleküllerle dolu iki gözenek gözlemlenmiştir (Şekil 4.9). Toplam potansiyel çözücü alan hacmi 1964,3 Å³ olup, birim hücre hacminin %36,4'ünü temsil etmektedir. Topolojik analiz, MS18 kompleksinde olduğu gibi bileşiğin 4².8⁴ nokta sembolüne sahip pts topolojisi sergilediğini göstermiştir.



Şekil 4.7. Zn1 merkezinin koordinasyon çevresi



Şekil 4.8. MS54 kompleksinin 3D anyonik iskeleti



Şekil 4.9. Gözeneklerden bir tanesinin protonlanmış bisoih₂ ligandı ile doldurulmuş 3D+3D→3D yapısı

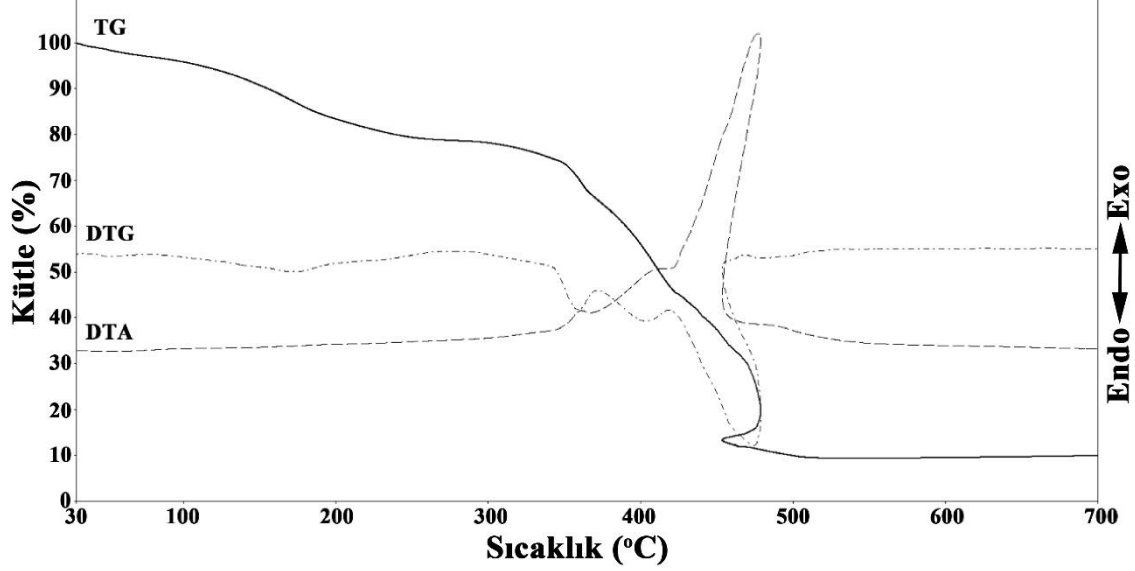
Çizelge 4.4. MS54 kompleksi için bağ uzunluğu, açıları ve hidrojen bağ geometrileri (Å, °)

Bağ uzunlukları				
Zn1–O1 ⁱ	1,925 (6)	Zn1–O3 ⁱⁱ	1,958 (6)	
Zn1–O1	1,925 (6)	Zn1–O3 ⁱⁱⁱ	1,958 (6)	
Bağ açıları				
O1 ⁱ –Zn1–O1	92,3 (4)	O1 ⁱ –Zn1–O3 ⁱⁱⁱ	120,2 (3)	
O1–Zn1–O3 ⁱⁱⁱ	118,6 (3)	O1–Zn1–O3 ⁱⁱ	120,2 (3)	
O1 ⁱ –Zn1–O3 ⁱⁱ	118,6 (3)	O3 ⁱⁱⁱ –Zn1–O3 ⁱⁱ	89,7 (4)	
Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)				
<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
N1–H1···O2	0,86	1,88	2,728 (14)	168

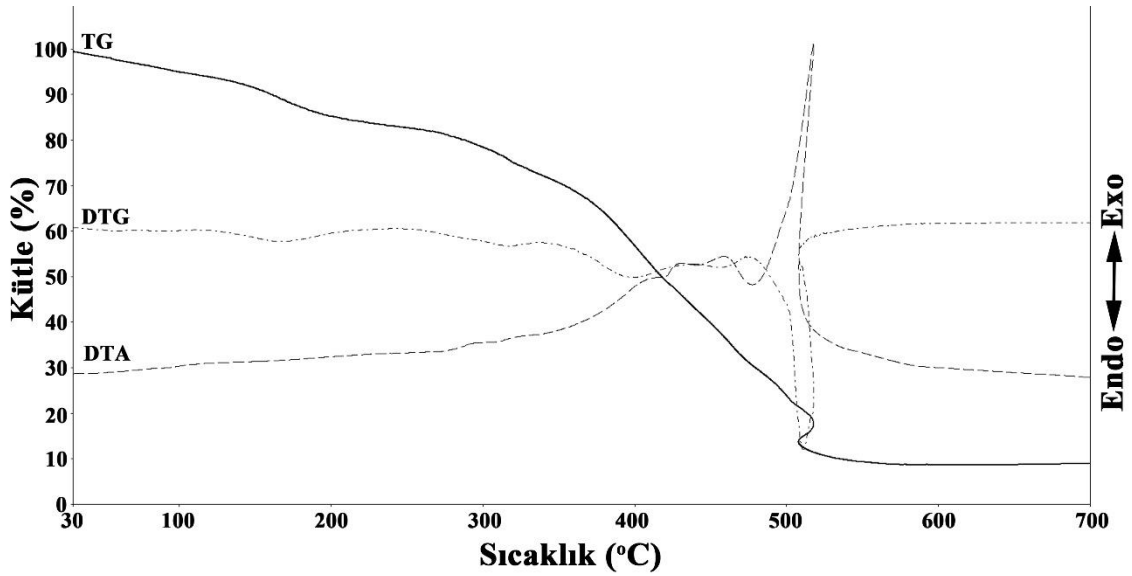
Simetri kodları: (i) $-x+3/2, -y+1, z$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $-x+3/2, y, z+1/2$.

Komplekslerin termal analiz eğrileri 30-700 °C sıcaklık aralığında kuru hava atmosferinde kaydedilmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). MS18 ve MS54 komplekslerinin TG analiz eğrilerinde ilk basamakta yapıdaki çözücü molekülleri (MS18’de iki DMF ve dört su ve MS54’de bir buçuk DMF ve beş su molekülüne karşılık gelir) uzaklaşmaktadır. (MS18

için den: % 21,25, teo: % 20,86; MS54 için den: % 17,35, teo: % 19,8). Bu basamaktan sonra kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde ekzotermik olarak parçalanır. Her iki komplekste de yapıda kalan son ürün ZnO'tir (MS18 için den: % 9,34, teo: % 7,74; MS54 için den: % 8,7, teo: % 8,04).



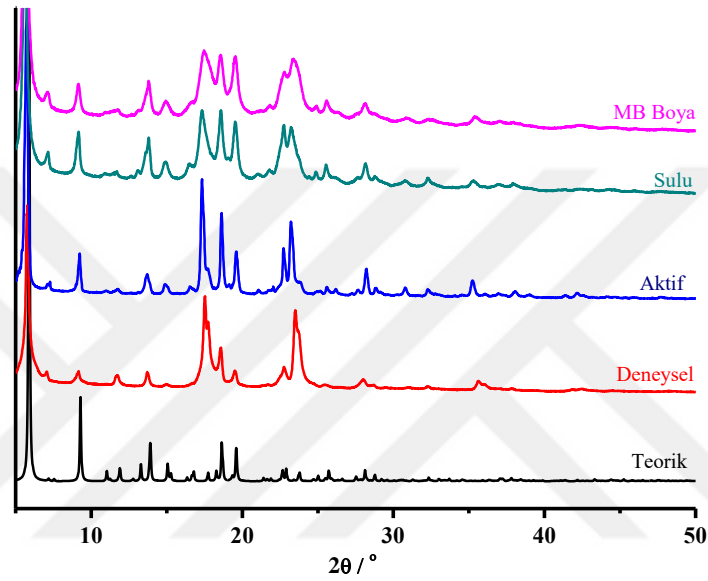
Şekil 4.10. MS18'in TG, DTA ve DTG eğrileri



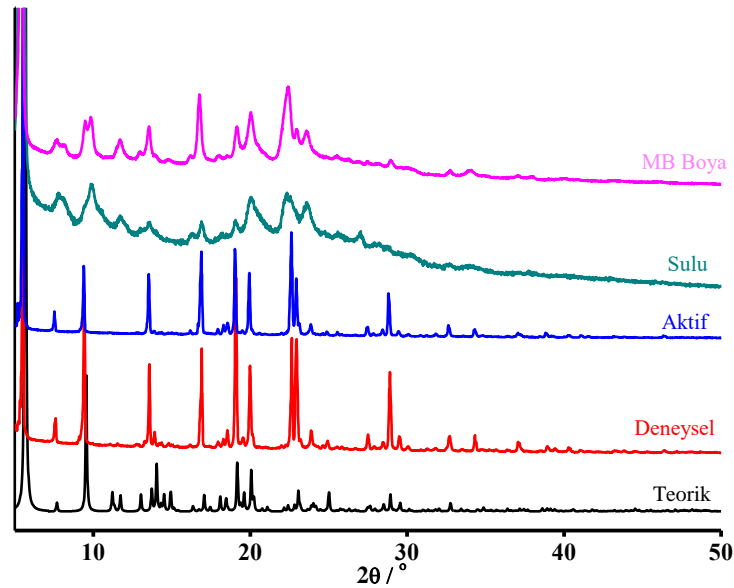
Şekil 4.11. MS54'ün TG, DTA ve DTG eğrileri

Komplekslerin toz XRD desenleri faz saflıklarını kontrol etmek için kaydedilmiştir. Şekil 4.12 ve 4.13'den görüldüğü gibi komplekslerin tek kristal verisinden simüle edilen toz XRD desenleri ile deneysel toz XRD desenlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu

görülmektedir. Bu da elde edilen tüm kristal yapının aynı faz saflığında olduğunu göstermiştir. Ayrıca komplekslerin sulu ortamda kararlılıklarını belirlemek için kompleksler sulu ortamda bekletilmiştir. Sonrasında süzülüp kurutulan katıların toz XRD desenleri kaydedilmiştir (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Suyu maruz bırakılmış komplekslerin toz XRD piklerinin komplekslerin ilk halleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak komplekslerin sulu ortamda da iskeletlerini koruduğu ve kararlılık sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. MS18 kompleksine ait toz XRD desenleri



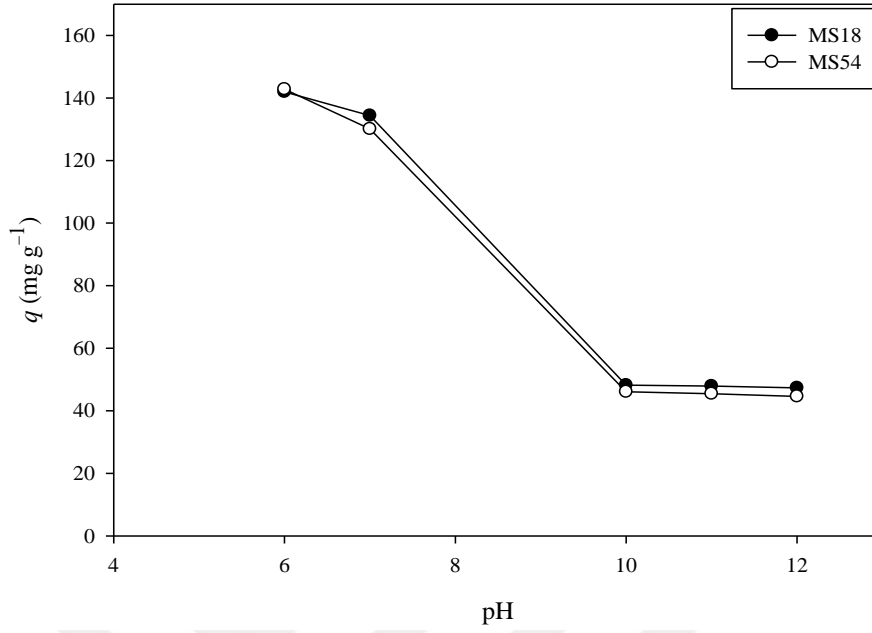
Şekil 4.13. MS54 kompleksine ait toz XRD desenleri

4.2. GKP'lerin Adsorpsiyon Performans Sonuçları

Sentezlenen GKP'lerin çevre kirliliği açısından önemli bir örnek olan metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonuna ilişkin sonuçlar tartışılmıştır. GKP'lerin gözenek boyutu, yüzey alanı, fonksiyonel grupları ve sulu ortamda kararlılığı, adsorpsiyon süreçlerini etkileyen en önemli parametrelerdir. Şekil 4.12 ve 4.13'ten görüldüğü gibi komplekslerin sulu ortamda kararlı oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca komplekslerin tek kristal XRD analiz sonucuna göre gözenekli ve anyonik iskelet yapıya sahip olduğu da tespit edilmiştir. Bu sebeple MS18 ve MS54'ün katyonik MB adsorpsiyonu için etkili bir adsorban olacağı düşünülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. MB boyarmaddesinin adsorpsiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon sürecine yön veren pH'nın, adsorban miktarının, sıcaklığın, temas süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin etkileri incelenmiştir.

4.2.1. pH'daki Değişimin Adsorpsiyona Etkisi

Çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon sürecini etkileyen başlıca parametrelerden biridir; çünkü yüzey yüklerini ve buna bağlı olarak fonksiyonel grupların yüklenme durumunu belirler. MS18 ve MS54 için uygun derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon çözelti ortamları pH 6,0-12,0 aralığına getirilmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü üzere, MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi MS18 için pH 6,0'da $141,95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, MS54 için pH 6,0'da $142,83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

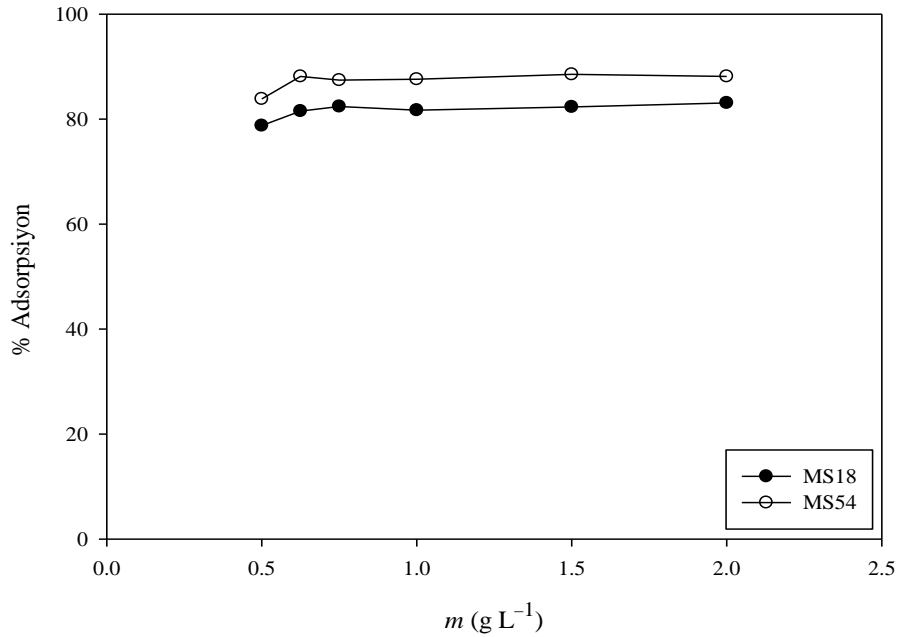


Şekil 4.14. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

MS18 ve MS54'ün deiyonize su ortamında ölçülen yüzey yükleri, zeta potansiyel ölçümleri aracılığıyla sırasıyla -35,2 mV ve -40,5 mV olarak belirlenmiştir. Bu negatif yüzey yükü, her iki GKP'nin katyonik MB boyarmaddesiyle elektrostatik olarak birbirini çekeceğini düşündürmektedir. Şekil 4.14'de pH 6,0'ın üzerine çıkıldıkça, adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma gözlemlenmiş ve bu düşüş pH 10,0 değerine kadar devam etmiştir. Bu azalma, yüzey yükü etkileşimindeki değişimlere ve yüksek pH değerlerinde derişimi artan hidroksit iyonlarının MB ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimi engellemesine bağlanabilmektedir.

4.2.2. MS18 ve MS54 Miktarlarındaki Değişimin Adsorpsiyona Etkisi

MS18 ve MS54 miktarlarındaki değişimin MB adsorpsiyonuna etkisine ait veriler Şekil 4.15'de gösterilmektedir.

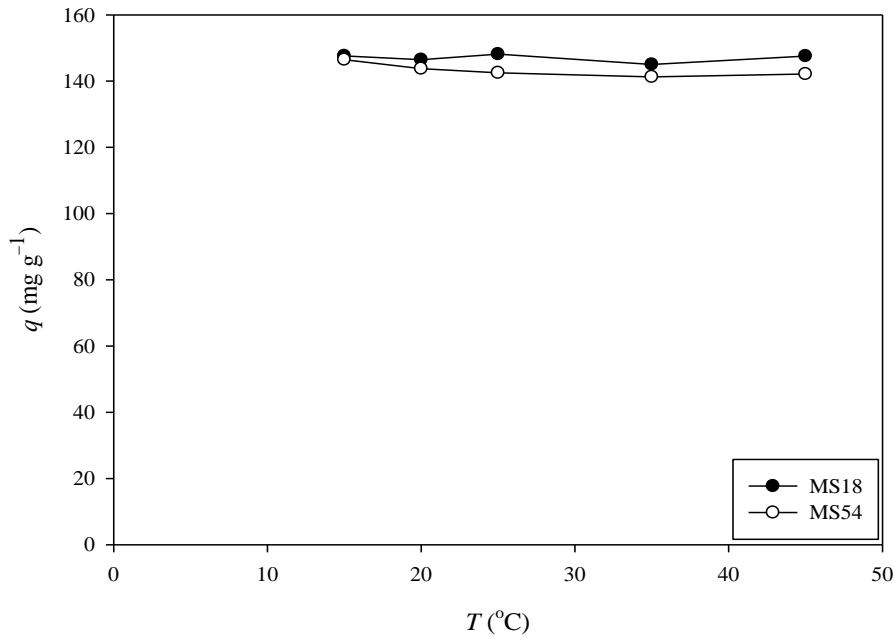


Şekil 4.15. MB adsorpsiyonuna MS18 ve MS54 miktarının etkisi

Şekil 4.15 incelendiğinde, MS18 ve MS54 miktarlarının $0,500 \text{ g L}^{-1}$ 'den $0,625 \text{ g L}^{-1}$ 'e yükselmesiyle birlikte MB adsorpsiyon verimlerinin de belirli bir değere kadar arttığı görülmüştür. Bu noktadan sonra adsorpsiyon dengeye gelmiş ve adsorban miktarlarındaki artışla adsorpsiyon verimlerinde herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Bunun durum, sulu ortamda bulunan MB derişiminin sabit olması nedeniyle fazla miktarda eklenen adsorbanın yüzeyinin tam olarak kullanılamamasından dolayı gözlenebildiği gibi yüksek adsorban miktarlarında parçacıklar arasında meydana gelen aglomerasyondan da kaynaklanabilir. Sonuç olarak, $0,625 \text{ g L}^{-1}$ MS18 ve MS54 kullanılarak gerçekleştirilen MB adsorpsiyonundan elde edilen adsorpsiyon verimleri sırasıyla %81,52 ve %88,12 olarak belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği en uygun adsorban miktarlarının düşük olması da sistemin önemli bir avantajı olarak görülmektedir.

4.2.3. Sıcaklık ve Temas Süresindeki Değişimin Adsorpsiyona Etkisi

MS18 ve MS54 kullanılarak sulu ortamdan MB boyarmaddesinin adsorpsiyonuna $15\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında değişen sıcaklık faktörünün etkisi Şekil 4.16'da sunulmaktadır.

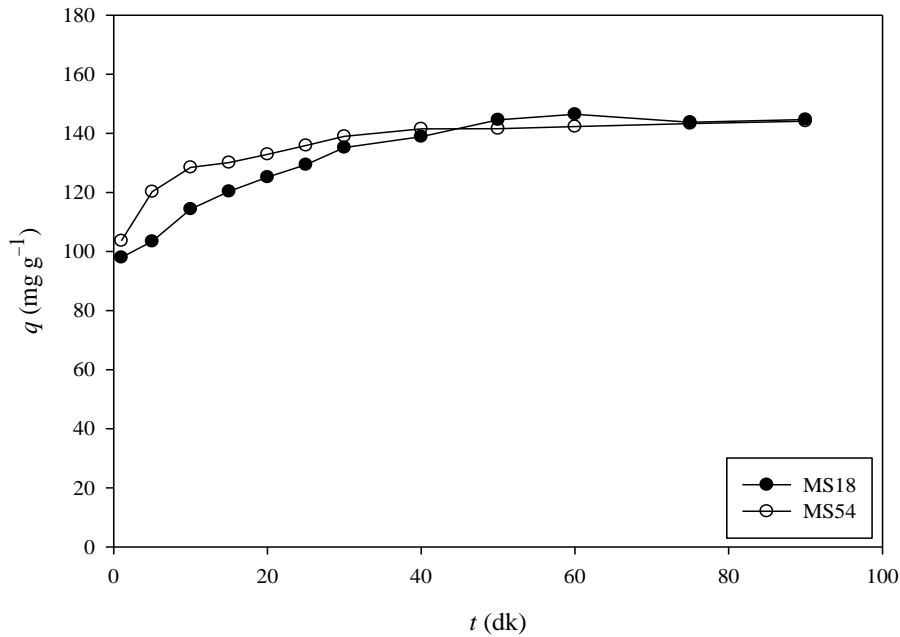


Şekil 4.16. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık 15–45 °C aralığında değiştirildiğinde, MB iyonları adsorpsiyon veriminin bu değişimden etkilenmediği görülmektedir (Şekil 4.16). Her iki GKP kullanılarak gerçekleştirilen MB adsorpsiyonu için optimum sıcaklık 20 °C olarak seçilmiş ve böylece adsorpsiyon ortamlarını istenen sıcaklığa getirmek için herhangi bir enerji harcamaya gerek olmaksızın yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır.

Temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyde 0,625 g L⁻¹ miktarındaki MS18 ve MS54, 100 mg L⁻¹, 20 mL MB boyarmadde çözeltilerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve karışım 1-90 dk aralığında karıştırılmıştır (Şekil 4.17).

Şekil 4.17'ye göre MS18 ve MS54 ile MB adsorpsiyonu için denge süresi 50 dk ve 40 dk olarak hesaplanmıştır. Bu veriler adsorpsiyonun kısa sürede dengeye ulaştığını göstermektedir. Temas süresinin kısa olması adsorpsiyon sisteminin önemli bir avantajı olarak öne çıkmaktadır, çünkü adsorpsiyonun hızı geliştirilen adsorbanın etkinliğini ortaya koymak için oldukça önemli bir etkidir (Asuquo vd., 2017).



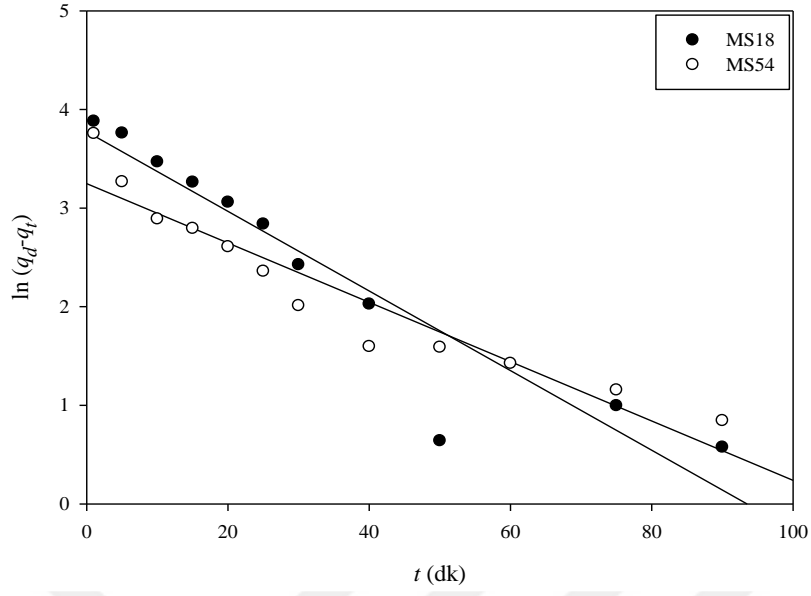
Şekil 4.17. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

4.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

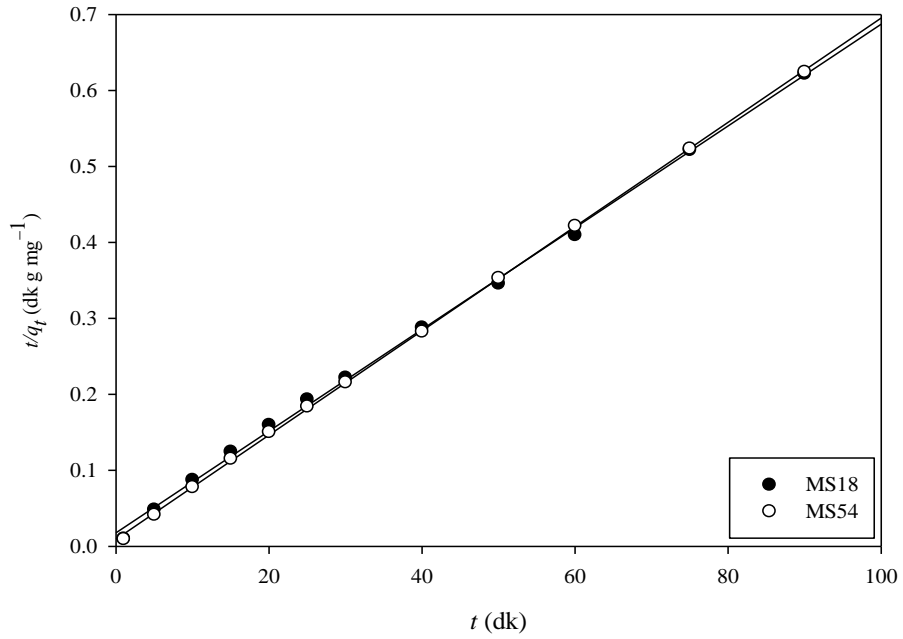
MS18 ve MS54 kullanılarak sulu ortamdan MB boyarmaddesinin giderimine yönelik elde edilen deneysel veriler; Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine göre analiz edilerek, adsorpsiyon sisteminin mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. MB adsorpsiyonuna ilişkin hesaplanan kinetik parametreler ve (r^2) değerleri Çizelge 4.5'te, söz konusu modellere ait grafik ise Şekil 4.18–4.20'de sunulmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, MB iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele en iyi uyumu gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde hız belirleyici basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler

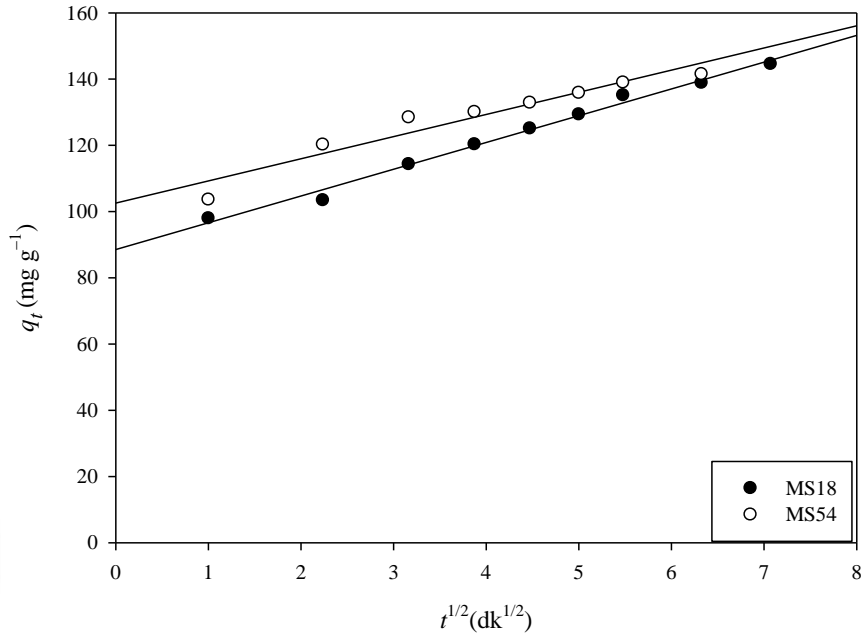
Adsorbant	Lagergren-birinci-dereceden			Yalancı-ikinci-dereceden			Partikül içi difüzyon		
	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
MS18	$4,04 \times 10^{-2}$	43,56	0,892	$2,50 \times 10^{-3}$	149,39	0,998	8,08	88,54	0,990
MS54	$3,01 \times 10^{-2}$	25,73	0,909	$5,07 \times 10^{-3}$	145,74	0,999	6,69	102,58	0,927



Şekil 4.18. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği



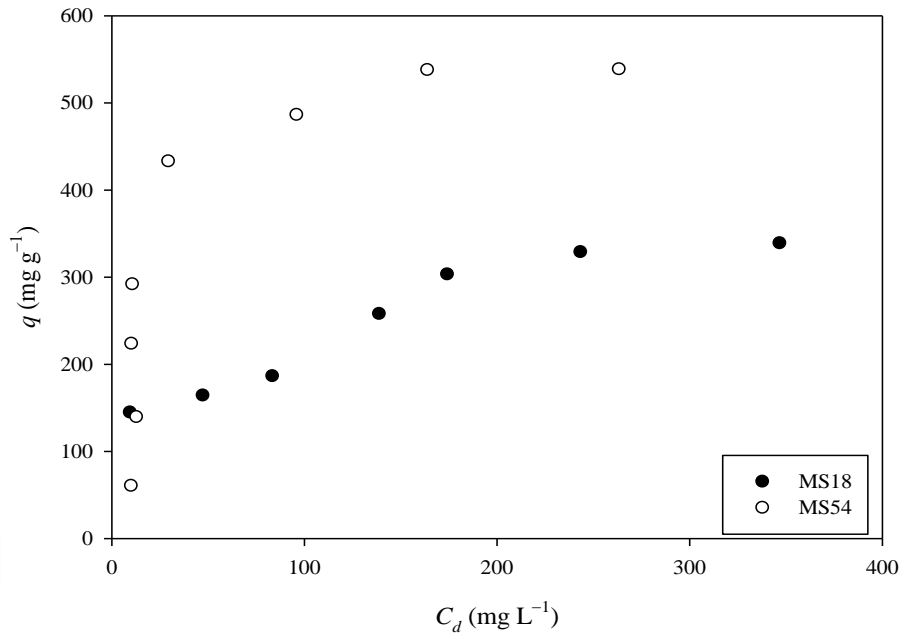
Şekil 4.19. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 4.20. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon grafiği

4.2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Farklı derişimlerdeki MB çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra çözeltideki MB iyonları derişimine karşı MS18 ve MS54'ün adsorpsiyon kapasiteleri grafiğe geçirilerek genel izoterm grafiği çizilmiştir (Şekil 4.21). Denge adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon sistemlerinin Langmuir (Şekil 4.22) ve Freundlich (Şekil 4.23) izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, elde edilen izoterm parametreleri ve r^2 değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.21. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait genel izoterm grafiği

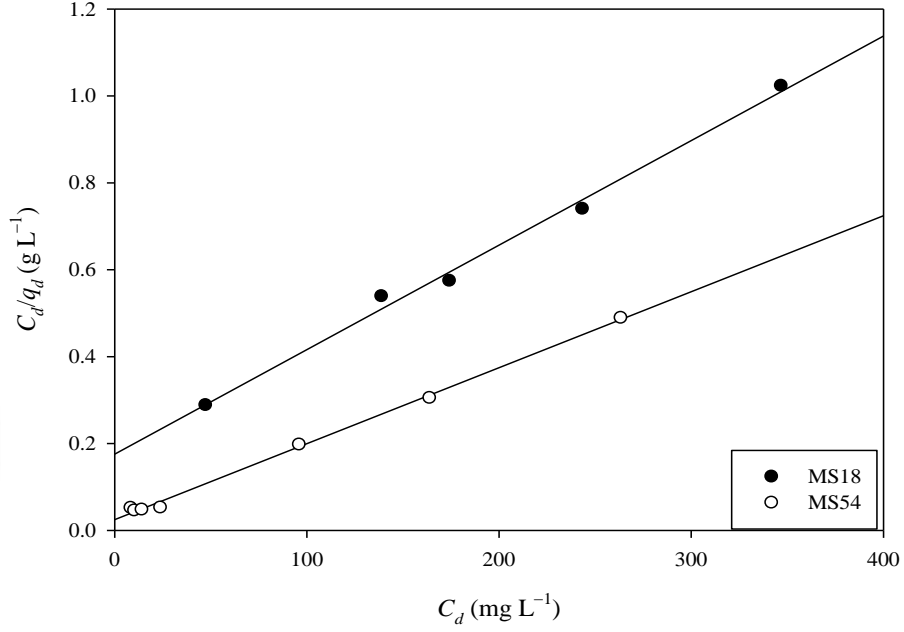
Çizelge 4.6. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonundan elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm model	MS18	MS54
Langmuir		
K_L (dm ³ mg ⁻¹)	0,422	0,125
q_{maks} (mg g ⁻¹)	415,78	571,94
R_L	$1,37 \times 10^{-2}$	$2,34 \times 10^{-2}$
r_L^2	0,994	0,998
Freundlich		
n	2,400	3,070
K_F (dm ³ g ⁻¹)	66,49	51,60
r_F^2	0,571	0,917

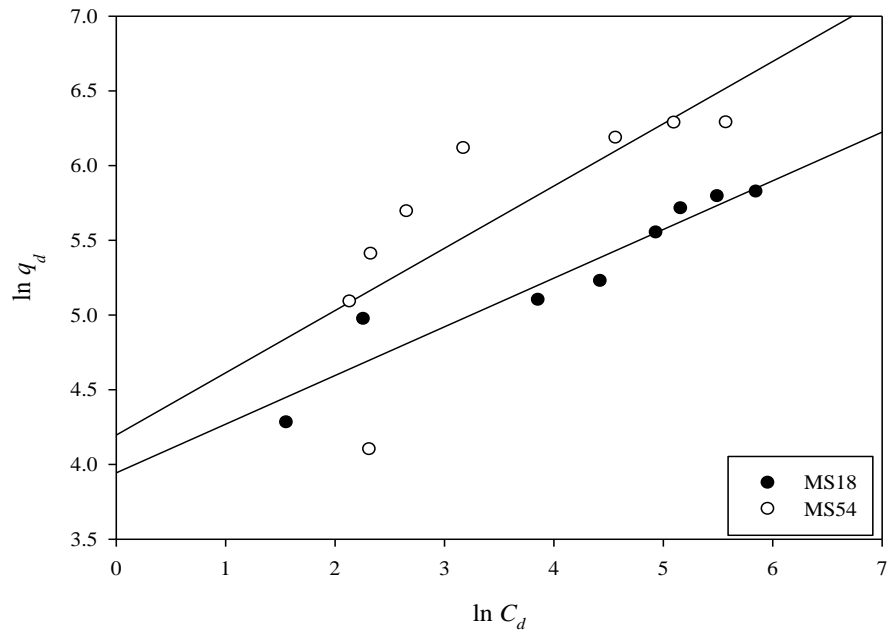
Çizelge 4.6'daki izoterm parametreleri incelendiğinde, en yüksek r^2 değerinin elde edildiği Langmuir izoterm modelinin her iki GKP'nin kullanıldığı MB giderimini en iyi açıklayan model olduğu görülmektedir.

DeneySEL verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu değerlendirilmiş, MS18 ve MS54'ün adsorpsiyon davranışlarının kirletici iyonlarının her iki adsorban yüzeyine homojen ve tek tabaka halinde bağlandığı Langmuir izoterm modeline

daha iyi uyum sağladığı ortaya koyulmuştur. MS18 ve MS54'ün MB giderimindeki tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 415,78 ve 571,94 mg g⁻¹ bulunmuştur.



Şekil 4.22. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.23. MS18 ve MS54 üzerine MB adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

MS18 ve MS54 kullanılarak MB boyarmaddesinin gideriminde Langmuir izoterm modelinden hesaplanan MS18 ve MS54'e ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri literatürdeki güncel çalışmalarla kıyaslandığında, elde edilen sonuçlara göre MS18 ve MS54'ün MB adsorpsiyonunda oldukça etkili adsorbanlar olduğu ortaya koyulmuştur (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Farklı MOF yapıları kullanılarak elde edilen MB adsorpsiyon miktarlarının kıyaslanması

Adsorban	Adsorpsiyon miktarı (mg g ⁻¹)	Kaynaklar
Ni-MOF/MXene (NM@MX)	1012,37	Najibikhah vd., 2025
MOF-199/CCF	659,6	Liang vd., 2024
ZnCrFeO ₄ /HKUST-1	32,46	Geranmayeh vd., 2024
UiO-66-NH ₂	549,6	Lv vd., 2024
ZIF-8-helezon şeritler	151,6	Li vd., 2023
CGZ-3 arojel	427,35	Fu vd., 2024
ZIF-8@B-CNF arojel	352,59	Wang vd., 2023
MIL-100(Fe)@SBA-15	38	Mahmoudi vd., 2020
MS18	415,78	Bu çalışma
MS54	571,94	

MS18 ve MS54 kullanılarak sulu ortamdan MB iyonlarının gideriminde Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon değerleri literatürde yer alan güncel çalışmalarla kıyaslanmıştır. Çizelge 4.7'den, adsorban olarak kullanılan her iki MOF yapısının MB boyarmaddesini sulu ortamdan etkili bir şekilde giderdiği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Tez kapsamında anyonik isleketeye sahip iç içe geçmiş GKP'ler sentezlenmiştir. Sentezlenen GKP'lerin yapıları çeşitli tekniklerle aydınlatılmıştır.
- Yapıların hem gözenekli olması hem de anyonik iskelete sahip olması sebebiyle katyonik boyaların uzaklaştırılmasında aktif rol oynayacağı belirlenmiştir.
- MS18 ve MS54 GKP'lerin sırasıyla maksimum MB boyarmadde tutma kapasiteleri 415,78 mg/g ve 571,94 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Adsorpsiyona değişen sıcaklığın herhangi bir etkisinin olmadığı ortaya konmuştur.
- Bu tez kapsamında verilerin bir kısmı 12. Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi (ICAR) kongresinde sunulmuştur.

“Şevik, M., ALP ARICI, T., ARICI, M., (2023). Gözenekli Koordinasyon Polimerleri ile sulu ortamdan Metilen Mavisi Boyarmaddesinin Giderimi, 12. Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi (ICAR), 19-20 Aralık 2023., Özet/Sözlü Sunum”

5.2. Öneriler

- BIPFA ligandı ile Zn(II) metal merkezi dışında diğer metallerde bileşiklerinin sentezi yapılarak hangi boyutta ve gözenekli olup olmayacağı belirlenebilir.
- Sentezlenen bu gözenekli malzemelerin yapılarındaki amid grupları sebebiyle gaz adsorpsiyon (CO₂) çalışmaları yapılabilir.
- Ayrıca floresans özellikleri incelenerek çeşitli analitlerin tayini için lüminesans temelli sensör çalışmalarında kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abuzalat, O., Tantawy, H., Mokhtar, M., & Baraka, A. (2022). *Nano-porous bimetallic organic frameworks (Fe/Co)-BDC, a breathing MOF for rapid and capacitive removal of Cr-oxyanions from water*. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102537.
- Alqadami, A. A., Naushad, M., Alothman, Z. A., & Ahamad, T. (2018). *Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: kinetics, isotherm and mechanism*. *Journal of Environmental Management*, 223, 29–36.
- Arici, M., Yesilel, O. Z., Tas, M., Demiral, H., & Erer, H. (2016). *Construction, structural diversity, and properties of seven Zn (II)-coordination polymers based on 3, 3', 5, 5'-azobenzenetetracarboxylic acid and flexible substitute bis (imidazole) linkers*. *Crystal Growth & Design*, 16(9), 5448–5459.
- Arici, T. A., Sevik, M., Kavak, E., Kavak, E., & Arici, M. (2024). *Efficient removal of methylene blue by water-stable anionic coordination polymer in aqueous media*. *CrystEngComm*, 26(32), 4387–4394.
- Arora, C., Soni, S., Sahu, S., Mittal, J., Kumar, P., & Bajpai, P. K. (2019). *Iron based metal organic framework for efficient removal of methylene blue dye from industrial waste*. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 343–352.
- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F., & Fan, X. (2017). *Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 679–698.
- Baruah, J. B. (2022). *Coordination polymers in adsorptive remediation of environmental contaminants*. *Coordination Chemistry Reviews*, 470, 214694.
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., & Kitagawa, S. (2012). *Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines*. *CrystEngComm*, 14, 3001–3004.
- Batten, S. R., Neville, S. M., & Turner, D. R. (2009). *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*. Royal Society of Chemistry.
- Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., & Proserpio, D. M. (2014). *Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro*. *Crystal Growth & Design*, 14(7), 3576–3586.
- Chen, B., Xiang, S., & Qian, G. (2010). *Metal–organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules*. *Accounts of Chemical Research*, 43(8), 1115–1124.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Coudert, F. X. (2015). *Responsive metal–organic frameworks and framework materials: Under pressure, taking the heat, in the spotlight, with friends*. *Chemistry of Materials*, 27(6), 1905–1916.
- Cui, Y., Zhang, J., He, H., Qian, G., & Chen, B. (2012). *Metal–organic frameworks as platforms for functional materials*. *Accounts of Chemical Research*, 49(3), 483–493.
- Deria, P., Mondloch, J. E., Tovar, T. M., & Farha, O. K. (2015). *Ultraporous, water stable, and modifiable MOFs for proton conductivity*. *Journal of the American Chemical Society*, 137(51), 15608–15611.
- 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(2), 339–341.
- Du, X.-D., Wang, C.-C., Liu, J.-G., Zhao, X.-D., Zhong, J., Li, Y.-X., Li, J., Wang, P. (2017). *Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: performance and mechanism*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 437–441.
- Duan, J., Higuchi, M., & Horike, S. (2015). *Coordination polymers with flexible and dynamic frameworks*. *Coordination Chemistry Reviews*, 288, 39–53.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2002). *Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage*. *Science*, 295(5554), 469–472.
- Erer, H., Yeşilel, O. Z., & Arici, M. (2015). *A Series of Zinc(II) 3D → 3D Interpenetrated Coordination Polymers Based On Thiophene-2,5-dicarboxylate and Bis(Imidazole) Derivative Linkers*. *Crystal Growth and Design*, 15(7), 3201–3211.
- Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., & El-Naas, M. H. (2022). *Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review*. *Applied Clay Science*, 229, 106686.
- Feng, L., Wang, K. Y., Lv, X. L., Yan, T. H., & Li, J. R. (2020). *Porous coordination polymers for gas storage and separation*. *Advanced Materials*, 32(2), 1901637.
- Férey, G. (2008). *Hybrid porous solids: past, present, future*. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191–214.
- Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., & Millange, F. (2005). *Crystallized frameworks with giant pores: Are there limits to the possible?* *Accounts of Chemical Research*, 38(4), 217–225.
- Freundlich, H. (1907). *Über die adsorption in lösungen*. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57(1), 385–470.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Fu, Y., Wang, Z., Tian, T., Li, G., Gu, J., Zhou, J., & Dong, S. (2024). *Preparation of carboxymethyl cellulose/graphene oxide/ZIF-8 aerogels for efficient methylene blue adsorption*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 696, 134338.
- Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S., & Ogura, K. (1994). *Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-bipyridine*. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 1151–1152.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). *The chemistry and applications of metal–organic frameworks*. *Science*, 341(6149), 1230444.
- Geranmayeh, S., Mastali, S., & Mohammadnejad, M. (2024). *Functionalized iron Oxide/MOF nanocomposite exhibiting excellent performance for methylene blue adsorption*. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112222.
- Gourianov, N., & Kluger, R. (2003). *Cross-linked bis-hemoglobins: connections and oxygen binding*. *Journal of the American Chemical Society*, 125(36), 10885–10892.
- Halder, A., & Ghoshal, D. (2018). *Structure and properties of dynamic metal-organic frameworks: A brief account of crystalline-to-crystalline and crystalline-to-amorphous transformations*. *CrystEngComm*, 20, 1331–1354.
- Hao, X. M., Qu, T. G., & Xu, Z. L. (2018). *A 3D porous coordination polymer transformed from a 1D nonporous coordination polymer for selectively sensing of diiodomethane*. *Journal of Solid State Chemistry*, 268, 62–66.
- Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2011). *Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)*. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 507–511.
- He, Y. P., Tan, Y. X., & Zhang, J. (2014). *An anionic MOF for separation of organic dyes via cationic-exchange and size-exclusion*. *Acta Chimica Sinica*, 72(12), 1228–1232.
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (1999). *Pseudo-second order model for sorption processes*. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.
- Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J. F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P. N., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P., & Gref, R. (2010). *Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging*. *Nature Materials*, 9(2), 172–178.
- Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., & Férey, G. (2006). *Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery*. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(36), 5974–5978.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Horike, S., Shimomura, S., & Kitagawa, S. (2009). *Soft porous crystals*. *Nature Chemistry*, 1, 695–704.
- Hu, Z., Deibert, B. J., & Li, J. (2014). *Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection*. *Chemical Society Reviews*, 43, 5815–5840.
- James, S. L., Xu, X. L., & Law, R. V. (2003). *Phosphine-based coordination cages and nanoporous coordination polymers*. *Macromolecular Symposia*, 196, 187-199.
- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., Syed-Hassan, S. S. A., ALothman, Z. A., & Khan, M. R. (2021). *High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: optimization and mechanism study*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 281–290.
- Kaskel, S. (2016). *The chemistry of metal–organic frameworks: Synthesis, characterization, and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kavak, E., Şevik, M., Değirmenci, G., Alp Arici, T., Özdemir, R., & Arici, M. (2024). *Multifunctional Anionic Zn (II)-MOF for Selective CO₂ Adsorption, Cationic Dye Removal, and Luminescence-Based pH Sensing*. *Crystal Growth & Design*, 24(6), 2415–2424
- Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. (2004). *Functional porous coordination polymers*. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
- Lagergren, S. (1898). *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I. (1918). *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). *Metal–organic frameworks for separations*. *Chemical Reviews*, 112(2), 869–932.
- Li, S. Q., Chen, Y. F., & Wang, B. (2016). *Water purification: Adsorption over metal-organic frameworks*. *Chinese Journal of Chemistry*, 34(2), 175-185.
- Li, S., Thiyagarajan, D., & Lee, B-K. (2023). *Efficient removal of methylene blue from aqueous solution by ZIF-8-decorated helicoidal electrospun polymer strips*. *Chemosphere*, 333, 138961.
- Li, X., Yang, J., & Yang, Y.-W. (2023). *Recent advances of stimuli-responsive viologen-based nanocomposites*. *Materials Chemistry Frontiers*, 7(8), 1463–1481.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Liang, Z., Liang, Y., Yu, P., & Wang, X. (2024). *Ultrasonic-assisted in situ synthesis of MOF-199 on the surface of carboxylated cellulose fibers for efficient adsorption of methylene blue*. RSC Advances, 14(21), 15095-15105.
- Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., & Su, C. Y. (2014). *Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis*. Chemical Society Reviews, 43, 6011–6061.
- Liu, L., Chen, L., Thummavichai, K., Ye, Z., Wang, Y., Fujita, T., & Wang, X. (2023). *Amino-functionalized MOF-on-MOF architectural nanocomplexes composed for radioactive-iodine efficient adsorption*. Chemical Engineering Journal, 474, 145858.
- Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., & Taulelle, F. (2004). *A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration*. Chemistry - A European Journal, 10, 1373–1382.
- Lv, S-W., Liu, J-M., Ma, H., Wang, Z-H., Li, C-Y., Zhao, N., & Wang, S. (2019). *Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs*. Microporous and Mesoporous Materials, 282, 179-182.
- Ma, J. X., Liu, X. D., & Wang, X. L. (2022). *A multi-functional Zn(II) coordination polymer with luminescence sensing, amperometric sensing, and dye adsorption performance*. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 43(1).
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor R., van de Streek, J., & Wood, P. A. (2008). *Mercury CSD 2.0—new features for the visualization and investigation of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography, 41(2), 466–470.
- Mahmoudi, F., Amini M. M., Sillanpää, M. (2020). *Hydrothermal synthesis of novel MIL-100(Fe)@SBA-15 composite material with high adsorption efficiency towards dye pollutants for wastewater remediation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 116, 303-313.
- Murray, L. J., Dincă, M., & Long, J. R. (2009). *Hydrogen storage in metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 38(5), 1294–1314.
- Najibikhah, P., Shayesteh H., & Rahbar-Kelishami, A. (2025). *Two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene/MOF composite for enhanced methylene blue adsorption*. Journal of Molecular Liquids, 127627.
- Nobakht, N., Etghani, S. A., Hosseini, M., & Aboutalebi, S. H. (2024). *Two-dimensional MOF-based materials: Preparations and applications as electrodes in Li-ion batteries*. Journal of Energy Chemistry, 97, 388-418.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2012). *Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets*. *Chemical Reviews*, 112, 675–702.
- Qu, T. G., Hao, X. M., & Guo, W. L. (2018). *A luminescent 2D zinc(II) metal-organic framework for selective sensing of Fe(III) ions and adsorption of organic dyes*. *Polyhedron*, 156, 208–217.
- Rosi, N. L., Kim, J., Eddaoudi, M., Chen, B., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2005). *Rod packings and metal–organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units*. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 1504–1518.
- Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2006). *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal–organic frameworks*. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4), 1304–1315.
- Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkowska, I., & Kaskel, S. (2014). *Flexible metal–organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 43, 6062–6096.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Crystal structure refinement with SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *SHELXT--Integrated space-group and crystal-structure determination*. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3–8.
- Silva, P., Vilela, S. M. F., Tomé, J. P. C., & Paz, F. A. A. (2015). *Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications*. *Chemical Society Reviews*, 44, 6774–6803.
- Singh, N., Qutub, S., & Khashab, N. M. (2021). *Biocompatibility and biodegradability of metal organic frameworks for biomedical applications*. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(30), 5925–5934.
- Stock, N., & Biswas, S. (2012). *Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites*. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969.
- Şevik, M., Sezdi, S. M., Kavak, E., Arici, T. A., & Arici, M. (2023). *Stable Two-Fold Interpenetrated Cd(II)-MOF for Selective Dye Adsorption and Luminescence Detection of Hydroxyl-Substituted Nitroaromatic Compounds*. *Crystal Growth & Design*, 23(7), 5163–5172.
- Teo, B. K., & Sun, X. H. (2006). *From top-down to bottom-up to hybrid nanotechnologies: Road to nanodevices*. *Journal of Cluster Science*, 17, 529–540.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Vittal, M. (2010). *One-dimensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications*. Chemical Reviews, 111(2), 688–764.
- Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). *Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs*. Nature, 453, 207–211.
- Wang, K., Yuan, S., Xu, W., Huo, D., Yang, Q., Hou, Q., Yu, D. (2023). *Preparation and Adsorption Properties of ZIF-8@B-CNF Composite Aerogel*. Acta Chimica Sinica, 81, 604-612.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the Sanitary Engineering Division, 89(2), 31–59.
- Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 423, 705–714.
- Zha, Q., Yao, Y., Yin, Z., Deng, Y., Li, Z., Xie, Y., Chen, Y., Yang, C., Luo, Y., Xue, M. (2024). *Facile construction of multifunctional 3D smart MOF-based polyurethane sponges with photocatalytic ability for efficient separation of oil-in-water emulsions and co-existing organic pollutant*. Chemical Engineering Journal, 490, 151747.
- Zhang, J. P., & Chen, X. M. (2008). *Optimized synthesis and anomalous crystal structures of metal–organic frameworks*. Journal of the American Chemical Society, 130(20), 7014–7015.
- Zhang, Y., Yu, X., Hou, Y., Liu, C., Xie, G., & Chen, X. (2024). *Current research status of MOF materials for catalysis applications*. Molecular Catalysis, 555, 113851.
- Zhang, Y. B., Furukawa, H., Ko, N., & Yaghi, O. M. (2014). *Functionality mapping of metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 43(16), 5982–5993.
- Zhang, M., Zhou, W., Pham, T., Forrest, K. A., Liu, W., He, Y., Wu, H., Yıldırım, T., Chen B., Space, B., Pan, Y., Zaworotko M. J. Bai, J. (2017). *Fine tuning of MOF-505 analogues to reduce low-pressure methane uptake and enhance methane working capacity*. Angewandte Chemie, 129(38), 11584–11588.
- Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., Meng, W., Wu, F., Giesy, J. P. (2015). *Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water*. Scientific Reports, 5(1), 11849.