

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALLENDİRİLMİŞ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE VANİLİN ÜRETİMİNDE
KULLANILMASI

ŞAFAK CAM

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. SELÇUK DEMİR
TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. FATİH YILMAZ
PROF. DR. İRFAN ACAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE 2019

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALLENDİRİLMİŞ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE VANİLİN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

Doç. Dr. Selçuk DEMİR danışmanlığında Şafak CAM tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/07/2019 tarihinde Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

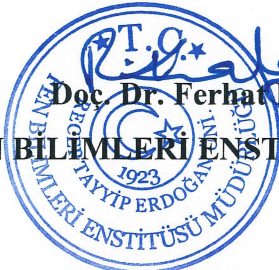
İmzası

Başkan : Prof. Dr. Fatih YILMAZ

Üye : Prof. Dr. İrfan ACAR

Üye : Doç. Dr. Selçuk DEMİR

(Handwritten signatures of Prof. Dr. Fatih YILMAZ, Prof. Dr. İrfan ACAR, and Doç. Dr. Selçuk DEMİR)


Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

“Metallendirilmiş Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Vanilin Üretiminde Kullanılması” isimli bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda “Yüksek Lisans Tezi” olarak hazırlanmıştır.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca sahip olduğu donanım ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, beni büyük bir sabır, hoşgörü ve özveriyle dinleyen, beni hiç geri çevirmeyen, yanında çalışmaktan mutluluk duyduğum saygıdeğer hocam Doç. Dr. Selçuk DEMİR’e teşekkürü bir borç bilirim..

Kataliz çalışmalarımnda HPLC analizlerimi yürüten değerli hocam Doç. Dr. Emine Akyüz TURUMTAY’a, ayrıca desteklerini her daim hissettiğim yanlarına gittiğimde hiç geri çevrilmediğim, kendileriyle bir aile gibi olduğumuz değerli hocalarım Prof. Dr. Fatih YILMAZ’a, Doç. Dr. H. Türker AKÇAY’a, Dr. Öğr. Üyesi Kaan KARAOĞLU’na, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa EMİRİK’e teşekkürlerimi sunarım. FTIR analizlerimdeki yardımlarından dolayı değerli hocalarım Günay Kaya KANTAR ve Gülay AKYÜZ’e ve tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim. Tez çalışmamda analizlerime olan yardımları ve hoşgörüleri yaklaşımlarıyla bana yardımcı olan Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanları Dr. Öğr. Üyeleri; Tuba BAYAZIT, Esra DEMİR, Murat ŞİRİN, Adem DEMİR ve Soner TOKÇALAR’a teşekkür ederim. Yüksek lisans hayatımca yanımda olan arkadaşlarımdan öte gördüğüm Nuray BİLGİN, Zehra ÖZÇİFÇİ, Amine DEMİREL, Betül AYDIN, Ayşe ÇİLİNGİR, Şifanur ÇAKMAKER ve Emsal BAYKAN’a ayrıca Sinem USTA, Hanife TURAN, Merve Ç. DEMİRCİ’ye çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayalimi gerçekleştirmeme imkân sağlayan, her zaman varlıklarını yanımda hissettiğim, bana koşulsuz inanan ve güvenen babam Abdullah CAM, annem Bağda CAM, ablam Yaşanur ERGÜL, abim Caner CAM ve kardeşim Bilal CAM’a candan sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca beni yetiştiren büyüten onlarla ayrı bir aile kurduğum babaannem Maya CAM, amcalarım Zekeriya CAM, Alırıza CAM, yengelerim Sunay CAM, Hanife CAM ve kardeş gibi gördüğüm kuzenlerime teşekkür ederim..

Şafak CAM

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Metallendirilmiş Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Vanilin Üretiminde Kullanılması” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 11/07/2019



Şafak CAM

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

ÖZET

METALLENDİRİLMİŞ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE VANİLİN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Şafak CAM

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

Tarımsal atıklar yenilenebilir hammadde kaynaklarındandır ve bu atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi küresel ısınmayla birlikte daha bir önem kazanmıştır. Bilindiği üzere Rize ve çevre illerin en önemli tarımsal ürünü çaydır ve çay üretimi sırasında her yıl yaklaşık 30 000 ton fabrika çay atığı ortaya çıkmaktadır. Amaca yönelik sentezlenebilmeleri ve kullanım alanlarının çeşitliliği ile öne çıkan bir malzeme türü olan metal-organik kafes yapılar (MOFs) bilim dünyasının hızla gelişen malzemeleri arasındadır. Benzen-1,4'-dikarboksilik asidin zirkonyum (IV) metal iyonlarıyla verdiği tepkime sonucu hazırlanabilen yüksek kimyasal ve ısısal kararlılığa sahip UiO-66 (UiO= University of Oslo) tipi metal-organik kafes yapılar bu malzemeler arasında üretim ve kullanım kolaylığı yönüyle tercih edilmektedir. Tez kapsamında UiO-66 tipi yeni metal-organik kafes yapılar hazırlandı ve sentez sonrası metallendirilerek demir, bakır, demir+bakır içeren kafes yapılara dönüştürüldü. Sentezlenen kafes yapılar elementel analiz, ICP, fourier transform Infrared (FTIR) spektroskopisi, termik analiz (TG), X-Işınları toz kırınımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) gibi çeşitli yöntemler ile karakterize edildi. Yüzey alanları ve gözeneklilik özellikleri belirlendi. Hazırlanan metal-organik kafes yapılar lignin model bileşik olarak seçilen ferulik asitin ve çay atığından elde edilen ligninin vaniline dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldı. Sonuçlar yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC ile kontrol edildi.

2019, 94 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metal-Organik Kafes Yapı, Ferulik Asit, Kataliz, Çay Atığı, Lignin.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIZED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND THEIR USE IN THE PRODUCTION OF VANILLIN

Şafak CAM

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

Agricultural wastes are renewable raw material sources and conversion of these wastes to high value added products has gained more importance with global warming. As it is known, tea is the most important agricultural product of Rize and the surrounding provinces and approximately 30 000 tons of factory tea waste is produced each year during tea production. Metal-organic frameworks (MOFs) which are the rapidly developing materials of the scientific world because of diversity of their application areas and tailored structures. UiO-66 (UiO = University of Oslo) type metal-organic frameworks which have high chemical and thermal stability can be prepared by the reaction of benzene-1,4'-dicarboxylic acid with zirconium (IV) metal ions are preferred in terms of production and ease of use among these materials. In this thesis, UiO-66 type new metal-organic frameworks were prepared and transformed into the iron, copper or iron+copper containing metal-organic frameworks via post-synthetic metallation. The synthesized metal-organic frameworks were characterized by various methods such as elemental analysis, ICP, fourier transform Infrared (FTIR) spectroscopy, thermal analysis (TG), X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Further, their surface areas and porosity properties were determined. The prepared metal-organic frameworks were used as catalysts in vanillin conversion reactions of ferulic acid which selected as lignin model compound and lignin obtained from tea waste. Results were checked by high performance liquid chromatography, HPLC.

2019, 94 pages

Keywords: Metal-Organic Framework, Ferulic acid, Catalysis, Tea Waste, Lignin.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri.....	2
1.2.1. Aktif Karbon.....	3
1.2.2. Zeolitler	4
1.2.3. Metal-Organik Kafes Yapılar	5
1.2.3.1. Metal Organik Kafes Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	7
1.2.3.2. Metal Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları	9
1.3. Çay Bitkisi Hakkında Genel Bilgiler	12
1.4. Lignin ve Özellikleri.....	13
1.5. Vanilya ve Vanilin.....	15
1.5.1. Vanilya ile Vanilin Arasındaki Farklar	17
1.5.2. Vanilin Üretimi.....	17
1.6. Literatür Özeti.....	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1. Kullanılan Kimyasallar	32
2.2. Kullanılan Cihazlar	32
2.3. DeneySEL Teknikler	34
2.3.1. FTIR Spektroskopisi	34
2.3.2. XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi)	35
2.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	35
2.3.4. EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi).....	35
2.3.5. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları	36
2.3.6. Termik Analiz.....	37

2.3.7.	Elementel Analiz	38
2.3.8.	HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi).....	38
2.3.9.	ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi)	39
2.4.	Çalışmanın Amacı	40
2.5.	Deneyisel Çalışmalar	40
2.5.1.	UiO-66 Tipi Kafes Yapıların Sentezi	40
2.5.1.1.	UiO-66 Kafes Yapısının Sentezi	40
2.5.1.2.	UiO-66-Fe Kafes Yapısının Sentezi	41
2.5.1.3.	UiO-66-Cu Kafes Yapısının Sentezi	41
2.5.1.4.	UiO-66-FeCu Kafes Yapısının Sentezi	42
2.5.2.	UiO-66-İ Tipi Kafes Yapıların Sentezi	44
2.5.2.1.	UiO-66-İ Kafes Yapısının Sentezi	44
2.5.2.2.	UiO-66-İ-Fe Kafes Yapısının Sentezi	44
2.5.2.3.	UiO-66-İ-Cu Kafes Yapısının Sentezi.....	45
2.5.2.4.	UiO-66-İ-FeCu Kafes Yapısının Sentezi.....	45
2.5.3.	Ham Çay Atığının Bileşenlerine Ayrıştırılması	47
2.5.4.	Kataliz Çalışmaları	48
2.5.4.1.	Ferulik Asidin Vaniline Dönüştürülmesi.....	48
2.5.4.2.	Ligninin Vaniline Dönüştürülmesi	49
3.	BULGULAR	51
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	71
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	71
4.2.	Kataliz Sonuçları	75
5.	ÖNERİLER	86
	KAYNAKLAR	87
	ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Gözenekli malzemelerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 2. Gözenekli malzeme örnekleri a) kemik, b) aktif karbon.....	3
Şekil 3. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	4
Şekil 4. MOF-5 Kafes yapı örneği.....	6
Şekil 5. Metal-organik kafes yapıların sentez basamakları.	8
Şekil 6. Metal-organik kafes yapıların kullanım alanları.	9
Şekil 7. CuI birimleri içeren lüminesans özellikli kafes yapılar.....	11
Şekil 8. Çay çiçeği ve çay yaprağı görselleri.....	12
Şekil 9. Lignine glikozit bağıyla bağlanan aromatik alkol ünitelerinin şematik gösterimi.	13
Şekil 10. Alternatif lignin yapıları.	14
Şekil 11. Vanilya çubuğu.....	15
Şekil 12. Vanilinin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 13. Vanilin üretiminde kullanılan bazı bileşenler.	18
Şekil 14. Yıllara göre yayın sayısı.....	19
Şekil 15. Bpy fonksiyonel gurubu içeren bazı ligantlar ve onlardan oluşan Zr kafes yapılar ..	20
Şekil 16. Cu(II)-BTC kristalinin üç boyutlu yapısı (a); BTC'nin bağlanma şekilleri (b).....	21
Şekil 17. Zif-8'in sentezi (a), Zif-8'in kristal yapısı (b), Üç boyutlu görünümü (c).	22
Şekil 18. UiO-66, UiO-67 ve UiO-68 kafes yapılar.	22
Şekil 19. Au@UiO-66 hazırlanma reaksiyonları.....	24
Şekil 20. Cu/UiO-66 tipi kafes yapının hazırlanma reaksiyonu (a, b, c) ve CO oksidasyonundaki kararlılığı (d).....	25
Şekil 21. UiO-67(bpy) kafes yapıların kullanım alanları	26
Şekil 22. UiO tipi kafes yapıların hazırlanmasında kullanılan BDC ve BPDC türevlerinden bazıları.....	26
Şekil 23. UiO-66 kristal yapı ve bileşenleri	28
Şekil 24. UiO-66 kafes yapı zerine çeşitli monokarboksilik asitlerin etkisi	29
Şekil 25. Zirkonyum metal kümenin, $[Zr_6(O)_4(OH)_8(H_2O)_4]$, Ni ile metalleme basamakları.....	30
Şekil 26. NU-1000 kafes yapının şematik gösterimi	31
Şekil 27. NU-1000 kafes yapı ve metallenme reaksiyonu (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn)....	31
Şekil 28. UiO-66 Kafes yapılarının sentez reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	43

Şekil 29. UiO-66-İ Tipi kafes yapılarının sentez reaksiyonlarının şematik gösterimi. ..	46
Şekil 30. Fabrika çay atığının bileşenlerine ayrıştırılmasının şematik gösterimi.	48
Şekil 31. UiO-66 kafes yapılarının PXRD desenleri; UiO-66, UiO-66/Cu, UiO-66/Fe ve UiO-66/FeCu	54
Şekil 32. UiO-66-İ kafes yapılarının PXRD desenleri; UiO-66,UiO-66-İ- Cu, UiO-66-İ-Fe ve UiO-66-İ-FeCu.	54
Şekil 34. UiO-66-Fe kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	55
Şekil 33. UiO-66 kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	55
Şekil 35. UiO-66-Cu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	56
Şekil 36. UiO-66-FeCu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	56
Şekil 37. UiO-66-İ kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	57
Şekil 38. UiO-66-İ-Fe kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	57
Şekil 39. UiO-66-İ-Cu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	58
Şekil 40. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	58
Şekil 41. UiO-66 kafes yapısının SEM görüntüleri.	59
Şekil 42. UiO-66-Fe kafes yapısının SEM görüntüleri.	59
Şekil 43. UiO-66-Fe kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	60
Şekil 44. UiO-66-Cu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.	60
Şekil 45. UiO-66-Cu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	60
Şekil 46. UiO-66-FeCu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.	61
Şekil 47. UiO-66-FeCu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	61
Şekil 48. UiO-66-İ kafes yapısına ait SEM görüntüleri.	62
Şekil 49. UiO-66-İ-Fe kafes yapısının SEM görüntüleri.	62
Şekil 50. UiO-66-İ-Fe kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	63
Şekil 51. UiO-66-İ-Cu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.	63
Şekil 52. UiO-66-İ-Cu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	63
Şekil 53. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.	64
Şekil 54. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.	64
Şekil 55. UiO-66-Fe kafes yapısının EDS görüntüleri.	65
Şekil 56. UiO-66-Cu kafes yapısının ve termik analiz sonrası EDS görüntüleri.	65
Şekil 57. UiO-66-FeCu kafes yapısının EDS görüntüleri.	66
Şekil 58. UiO-66-İ-Fe kafes yapısının EDS görüntüleri.	66
Şekil 59. UiO-66-İ-Cu kafes yapısının EDS görüntüleri.	67
Şekil 60. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısının EDS görüntüleri.	67

Şekil 61. UiO-66 kafes yapısının TG eğrileri; UiO-66, UiO-66-Cu, UiO-66-Fe ve UiO-66-FeCu.....	68
Şekil 62. UiO-66-İ kafes yapısının TG eğrileri; UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu.....	68
Şekil 63. H ₂ BDC molekülü ve UiO-66 kafes yapısına ait IR spektrumları.	69
Şekil 64. UiO-66 kafes yapılarının FTIR spektrumları; UiO-66, UiO-66-Cu.....	69
Şekil 65. UiO-66-İ kafes yapılarının FTIR spektrumları; UiO-66-İ, UiO-66-İ-Cu, UiO-66-İ-Fe ve UiO-66-İ-FeCu.	70
Şekil 66. Ham çay atığından elde edilen ligninlerin FTIR spektrumları.....	70
Şekil 67. Hazırlanan kafes yapıların metalleme reaksiyonu.....	71
Şekil 68. Standart fenolik bileşik karışımından oluşan 10 ppm çözeltinin 280 nm de HPLC-DAD kromatogramı.	83

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Vanilinin fiziksel özellikleri.	16
Tablo 2. Hazırlanan kafes yapıların elementel analiz ve ICP sonuçları.	53
Tablo 3. Metal tuzlarının vanilin verimine etkileri.	77
Tablo 4. En iyi katalizörü belirleme denemelerinin sonuçları	78
Tablo 5. Kataliz reaksiyonlarında kullanılacak katalizör için miktar ve reaksiyon sıcaklık tayini sonuçları.....	79
Tablo 6. Kataliz reaksiyonlarında kullanılacak H ₂ O ₂ miktar tayini sonuçları.	80
Tablo 7. Kataliz reaksiyonlarında katalizleme süresi takibi sonuçları.....	81
Tablo 8. <0,075 mm tanecik boyutlu ham çay atığından elde edilen lignin değerleri...82	
Tablo 9. HPLC-DAD yönteminin validasyon ve kalibrasyon değerleri.	83
Tablo 10. Çay atığı lignininden elde edilen vanilin miktarları.	84
Tablo 11. Ligninin bazik hidrolizi sonucu elde edilen bileşikler.....	85

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

MOF	Metal-Organik Kafes Yapı
DMF	N,N-Dimetilformamit
H ₂ BDC	Tereftalik asit
İPA	İzo-propil alkol
MeCN	Asetonitril
EtOH	Etanol
UiO	University of Oslo
UiO-66	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5(OH)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$
UiO-66/Fe	$Zr_6O_4(OH)_{3,5}(C_8H_4O_4)_5(OH)_2O_{2,5}(FeCl)_4,5 \cdot 3H_2O$
UiO-66/Cu	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5(OH)_{0,7}(H_2O)_{0,7}(OH)_{2,6}(Cu)_{1,3} \cdot H_2O$
UiO-66/FeCu	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5(OH)_{0,6}(H_2O)_{0,6}(OH)_{2,8}(FeCl_2)_{1,2}(CuCl)_{0,2} \cdot 2H_2O$
UiO-66-İ	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5,4(HCOO)_{0,4}(OH)_{0,8}(H_2O)_{0,8} \cdot 2H_2O$
UiO-66-İ/Fe	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5,4(HCOO)_{0,4}(OH)_{0,45}(H_2O)_{0,45}(FeCl_2)_{0,35}(OH)_{0,7} \cdot 4H_2O$
UiO-66-İ/Cu	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5,4(HCOO)_{0,4}(CH_3COO)_{0,6}Cu_{3,4} \cdot 4H_2O$
UiO-66-İ/FeCu	$Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_5,4(HCOO)_{0,4}(OH)_{0,35}(H_2O)_{0,35}(FeCl_2)_{0,15}(OH)_{0,9}(CuCl)_{0,3} \cdot 3H_2O$
BET	Branuer-Emmett-Teller
PXRD	Toz X-Işını Kırınımı
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
IR	Infrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TG/DTA	Termogravimetri/ Diferansiyel Termik Analiz
HPLC-DAD	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi
Lç	Çay Atığından Elde Edilen Lignin
Lç*	Ekstraksiyon Yapılmış Çay Atığından Elde Edilen Lignin
°C	Santigrat Derece
m ² /g	Metrekare/gram
mmol/gram	Milimol/gram
mL	Mililitre

µL	Mikrolitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
C	Karbon
H	Hidrojen
O	Oksijen
Fe	Demir
Cu	Bakır
Cl	Klor
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Zengin ve gelişmiş sentez kimyası, deneysel ve teorik analizler için spesifik yöntemlere sahip, kendilerine özgü yüksek yüzey alanları, termal kararlılıkları ile gaz ayırma, depolama ve kataliz gibi bir çok kullanım alanına sahip metal-organik kafes yapılar son yılların hızla gelişen gözenekli polimer sınıfını oluşturarak literatürde yer almıştır. Metal-organik kafes yapılar (**Metal-Organic Frameworks, MOFs**) bilim dünyasına 1990'lı yıllarda Prof. Yaghi ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır. Organik moleküllerin sadece yapı yönlendirici kimyasallar değil aynı zamanda kafes yapının içerisinde yer alabilen moleküller olduklarını dikkate alan zeolit ve benzeri malzemelerin senteziyle oldukça ilgili olan bilim insanları organik ve inorganik bileşikleri bir araya getirerek hibrit bir malzeme sınıfı oluşturmuşlardır (Walsh ve Hendon, 2015). Ayarlanabilir yapıları ile gözenekli malzeme sınıfının önemli bir üyesi olan metal-organik kafes yapıların endüstriyel öneme sahip en önemli kullanım alanlarından biri de katalizdir. Katalizörlerin tepkimede meydana getirdiği değişimlere kataliz denir. Katalizörler birçok kimyasal dönüşümün hızlı gerçekleşmesinde etkili olduğu için endüstriyel üretimde verim ve maliyeti önemli derecede etkilerler (Sezgin, 2006). MOF'ların gözenekleri katalitik uygulamalar için kullanılabilir. Kafes yapıların en büyük avantajlarından biri de malzemenin aktif sitelerinin kararlı kristal yapı nedeniyle çok az değişmesidir. MOF'larda şekil ve boyut seçici katalitik uygulamalar, aktif metal merkezinin varlığına ve yapının gözenekliliğine bağlıdır.

Tarımsal atıklar değerlendirilerek farklı ürünlere dönüştürülebilmekte, değerli kimyasallar elde edilebilmektedir. İçtiğimiz çay sofralarımıza gelmeden önce fabrikalarda birçok işleme tabi tutulmakta ve bu işlemler sonrasında tonlarca fabrika çay atığı ortaya çıkmaktadır. Çay atığı kimyasal bileşiminde selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedir. Kağıt endüstrisinin de bir yan ürünü olan lignin, aromatik bir bileşik olan vanilin gibi değerli bir kimyasalın sentetik yolla elde edilebildiği ham madde kaynaklarındandır. Farklı tarımsal atık ligninlerinden de çeşitli yöntemler ile vanilin gibi fenolik bileşikler üretilebilse de çay atıklarının bu yönde değerlendirilmesi yönünde bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada benzen-1,4-dikarboksilik asit (H_2BDC) kullanılarak, yüzey alanları yaklaşık $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ olan UiO-66 tipi zirkonyum-metal organik kafes yapılar sentezlenmiştir. Hazırlanan kafes yapılar Fe, Cu ve (Fe+Cu) tuzlarıyla metallendirilerek ilk olarak ferulik asitin vaniline dönüşüm reaksiyonunu gerçekleştirme yetenekleri incelenmiştir. Sonrasında ise katma değeri düşük bir malzeme olarak değerlendirilen fabrika çay atığının katma değeri yüksek, gıda ve kozmetik sektöründe oldukça aranan aromatik bir ürün olan vaniline dönüşüm reaksiyonunda katalizleme yetenekleri incelenmiştir.

1.2. Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri

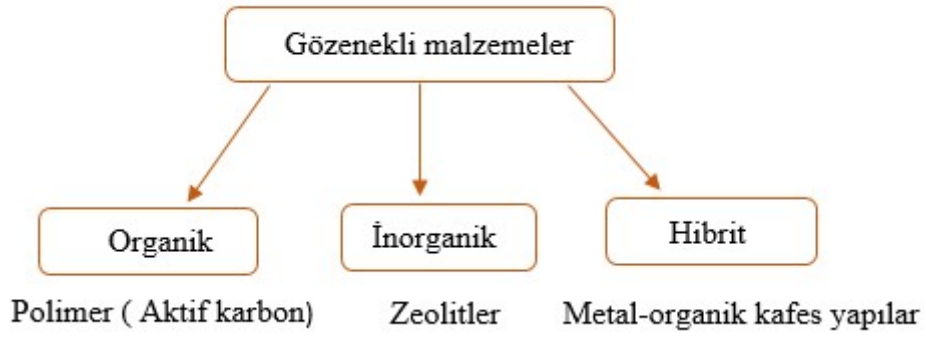
Bir malzemeden konuk moleküllerin uzaklaştırılması ile malzemede gözenekler (oyuk, açıklık, kanal, boşluk vb.) meydana gelir. Böyle malzemeler gözenekli malzemeler olarak nitelendirilir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) gözenek tiplerini, gözenek yarıçaplarına göre üç sınıfta toplamıştır (Patrick, 1995). Bunlar;

Makro Gözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)

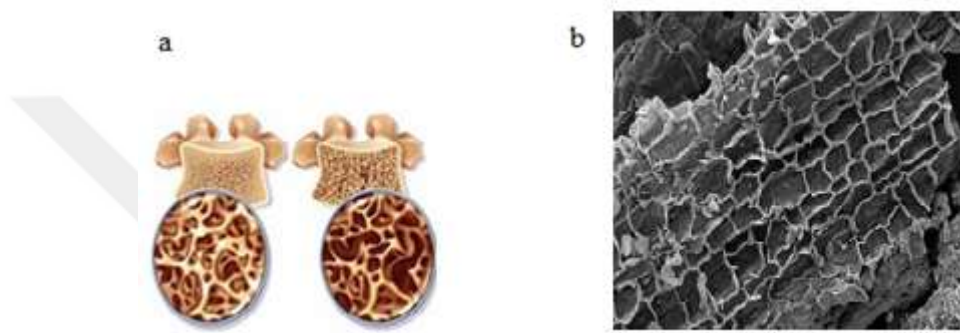
Mezo Gözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)

Mikro Gözenekler ($r < 2 \text{ nm}$) şeklindedir.

Gözenekli malzemeler adsorpsiyon, membran, sensör ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptirler. Gözenekli malzemelerin üretimleri kullanım alanına ve istenilen gözenek boyutuna göre farklı yöntemlerle sağlanabilir. Gözenekli malzemeler nanometreden-milimetreye gözenek boyutlarına göre düzenli veya düzensiz gözenek yapılarına sahiptirler. Kimyasal bileşimlerine göre gözenekli malzemeler organik, inorganik ve hibrit olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 1). Şekil 2’de gözenekli malzemelere örnekler verilmiştir.



Şekil 1. Gözenekli malzemelerin sınıflandırılması.

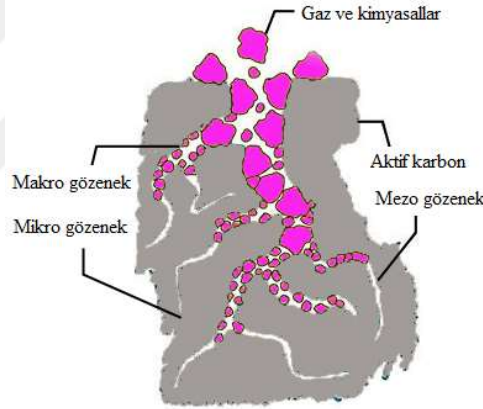


Şekil 2. Gözenekli malzeme örnekleri a) kemik, b) aktif karbon.

1.2.1. Aktif Karbon

Aktif karbonlar yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon işlemlerinden sonra yüzey alanları ve gözenek hacimlerindeki artış ile yüksek poroziteye ulaşmış, amorf yapılı, karbon bakımından oldukça zengin organik sınıf gözenekli malzemelerdendir (Bansal ve Goyal, 2005). Aktif karbonun bileşiminde %87-97 oranlarında karbon ve diğer yüzdelik kısmında ise oksijen, hidrojen, azot ve kükürt bulunmaktadır. Ayrıca aktif karbon kullanılan ham madde ile üretim aşamasında etkileştirilen kimyasal reaktiflerin içeriğine göre farklı elementleri de yapısında barındırabilir (Yiğit, 2017). Aktif karbon endüstride oldukça yaygın kullanılan adsorbentlerden biridir. Turba, linyit, odun, mangal kömürü gibi maddelerin yanı sıra yağlı tohumların (mısır, zeytin, pamuk, kanola vb.) fabrikasyonundan elde edilen küspeler, çeşitli meyve çekirdekleri (üzüm, kiraz, vişne, hurma, kayısı vb.), mısır koçanı, bitki sapları, çeşitli kuruyemiş (fındık, fıstık, ceviz, badem vb.), çay çalısı ve fabrika çay atığı gibi birçok tarımsal kökenli ham maddelerden de farklı işlemler sonucunda insan sağlığına zarar vermeden aktif karbonlar elde edilebilir (Ionnidou ve

Zabaniotou, 2007). Aktif karbonlar karmaşık şebeke şeklindeki gözenekleriyle oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler. İç yüzeyi çoğunlukla Branauer-Emmett-Teller (BET) metoduyla 77 K’de ölçülerek m^2/g olarak ifade edilir. Yüzey alanı belirlenirken genellikle N_2 gazı kullanılır. Bir diğer yöntem ise yaklaşık $(10-25) ^\circ C$ ’de karbondioksit adsorpsiyonuna dayanır. Karbondioksit aktif karbonun tüm yüzeyine ulaşabildiğinden daha yüksek yüzeylerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Gürdal ve Yalçın, 1992). Aktif karbonların toplam iç yüzey alanları genellikle $300-1500 m^2/g$ arasındadır (Genç, 2005). Aktif karbonların spesifik yüzey alanları ve adsorplama kapasitesi oldukça önemlidir. Kirlilik oluşturan faktörler aktif karbonun yüzeyine tutunduğundan bu kirliliklerin giderilmesi yüzey alanlarının büyüklüğünü doğrudan etkilemektedirler. Aktif karbonlarda toplam yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da bir o kadar fazladır. Şekil 3’te aktif karbonun yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3. Aktif karbonun gözenek yapısı (Karaman, 2010).

Aktif karbonlar; atık su arıtımı, adsorpsiyon prosesleri, çözeltilerin ve gazların saflaştırılması, istenmeyen tat, koku ve renk giderimi, solunum cihazları ve gaz maskeleri, uçucu çözücülerin geri kazanılması, katalizör ve katalizör destek maddesi, nükleer biyolojik kimyasal (NCB) koruyucu elbise ve filtreler gibi birçok alanda spesifik özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.2. Zeolitler

Zeolit ‘kaynayan taş’ demektir. Isıtıldığında bünyesinde barındırdığı suyun patlama ile etrafına saçılmasından dolayı bu ismi almıştır. İnorganik gözenekli malzeme

sınıfını oluşturan zeolitler iskelet yapılarında alüminyum, silis ve oksijen gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral konumda bağlanmışlardır (Gülen vd., 2012). Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinen zeolitlerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi çeşitli yöntemlerin gelişmesi ile 1930'larda aydınlatılmıştır. Yapısındaki Si/Al oranları, içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki farklılıklara rağmen (M^+ , M^{+2}) $O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ formülü ile gösterilebilirler. M^+ ; çoğunlukla alkali bir katyon olup Na^+ veya K^+ , bazen de Li^+ 'dır. M^{+2} ise toprak alkali bir katyon olup Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olabilir (DPT, 1996).

Yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahip organik sınıf gözenekli malzemelerden olan aktif karbonların gözenek yapısı değişkenlik göstermesine rağmen zeolitler belirli bir gözenek yapısına sahiptirler. Kullanımı son yıllarda hızla artan zeolitler endüstrinin önemli ham madde kaynaklarındandır. Zeolitler, tarım ve hayvancılık, madencilik, inşaat, kâğıt sanayisi ve temizlik gibi birçok alanda kullanılır. İyon değişimi ve adsorpsiyon yapabilmelerinin yanı sıra katalizör olarak da kullanılabilirler.

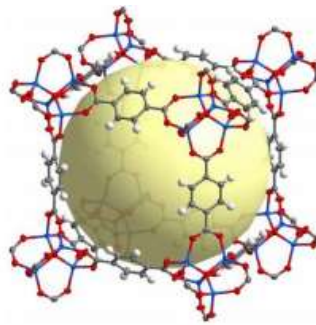
Aktif karbon gibi organik, zeolit gibi inorganik gözenekli malzemelerin kendilerine özgü özellikleri ile kullanım alanlarının çeşitliliğindeki potansiyel avantajlar her iki gözenek sınıfını da içeren hibrit malzeme sınıfının sentezlenmesine zemin oluşturmuştur. Bu malzeme sınıfına metal-organik kafes yapı denmiştir (Jiang vd., 2013).

1.2.3. Metal-Organik Kafes Yapılar

Metal-organik kafesler, metal iyonlarının (M^+) poli-fonksiyonel organik moleküllere (ligant, L) bağlanmasıyla meydana gelen kristal yapıda, gözenekli, üç boyutlu koordinasyon bileşikleridir (Loera-Serna vd., 2012). MOF'lar organik ve inorganik gözenekli malzemelerin bazı özelliklerini birleştiren yüksek yüzey alanına sahip, ayarlanabilir gözenek boyutu, yapısal çeşitlilik gibi bir takım özelliklere sahip bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadırlar (Phan vd., 2012). Burada kullanılan metal iyonlarının

koordinasyon sayısı ve organik moleküllerin de simetrisi önemli parametrelerdir. Metal oksitlerin uzun, sert, organik gruplarla birbirine bağlandığı mikro gözenekli metal-organik kafes yapılar içerdikleri organik bileşenlerden dolayı polimerler ile uyumsuzluk yaşamamakta ve böylece zeolitlere üstünlük sağlamaktadırlar. Yüksek saflık ve kalitede sentezlenebilen metal-organik kafes yapıların diğer gözenekli malzemelere göre avantajı kafes yapının sentezinde kullanılan ligantların ve metal iyonlarının belirli koşullarda seçilip birleştirilmesinden ileri gelmektedir. Yüksek iç yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve ayarlanabilir gözenek boyutları kafes yapıların kullanım alanlarını çeşitlendirmiştir (Demirci, 2018).

Metal-organik kafes yapıların yapısal çeşitliliği elektro aktif madde olarak, gaz depolama ve kataliz gibi çeşitli kullanım alanları ile son zamanlarda bilim dünyasını araştırmaya teşvik etmiştir. Konu ile ilgili birçok çalışma literatürde yer almıştır. Yüksek gözenek yapısı ile metal-organik kafes yapılar organik ve inorganik bileşiklerin, katı hal kimyası ve fiziği, manyetizma, ferroelektriklik ve elektrokromizim dahil elektronik yapı değişikliklerinde yararlanılan hibrit bir malzeme sınıfı olmuştur. Yüksek performans ve uygulama alanının çeşitliliği ile bilinen HKUST-1, NU-11, PCN-14 ve NOTT-115 olarak adlandırılan kafes yapılar organik ve inorganik kafes yapılara örnektir (Walsh ve Hendon, 2015). Metal-organik kafes yapıların bir çoğunun 1 gramının yüzey alanı bir futbol sahasının alanından daha büyüktür (Furukawa vd., 2013).



Şekil 4. MOF-5 Kafes yapı örneği (Rowsell ve Yaghi, 2004).

Metal-organik kafes yapıların önemli özelliklerini özetleyecek olursak;

- ✓ Kararlıdırlar,
- ✓ Düzenlidirler,

- ✓ Yüksek yüzey alanlarına sahiptirler,
- ✓ Kristal haldedirler.

Bu özellikler bileşiğin yapısını kesin olarak açıklayabilmemize, atomların birbirleri ile ilişkilerini, nasıl bağlandıklarını net görmemize olanak sağlamaktadırlar (Demir, 2014).

1.2.3.1. Metal Organik Kafes Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu

Metal iyonları ile organik bağlayıcıların koordinasyonu sonrası oluşan gözenekli metal-organik kafes yapılar genellikle belirli bir pH, sıcaklık ve basınç altında metal tuzlarının ve ligantların bir çözücü içerisinde etkileştirilmesi ile sentezlenir. Bu yöntemin yanı sıra daha kısa sürede kararlı ve gözenekli MOF'lar hazırlayabilmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Metal-organik kafes yapıların sentez yöntemleri; solvotermal, mikrodalga, ses dalgaları, elektrokimyasal, mekanik, iyonik sıvı, mikro akışkan ve kuru jel olarak sekiz başlık altında toplanabilir (Dey vd., 2013). Metal-organik kafes yapılar yaygın olarak solvotermal ve hidrotermal yöntemler ile sentezlenmektedir. Burada kafes yapı hazırlanırken başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisinde, belirlenen sıcaklık ve sürede ısıtılır. Bu yöntemde çözücü olarak su kullanılırsa hidrotermal, alkol veya başka bir organik çözücü kullanılırsa solvotermal yöntem olarak adlandırılır.

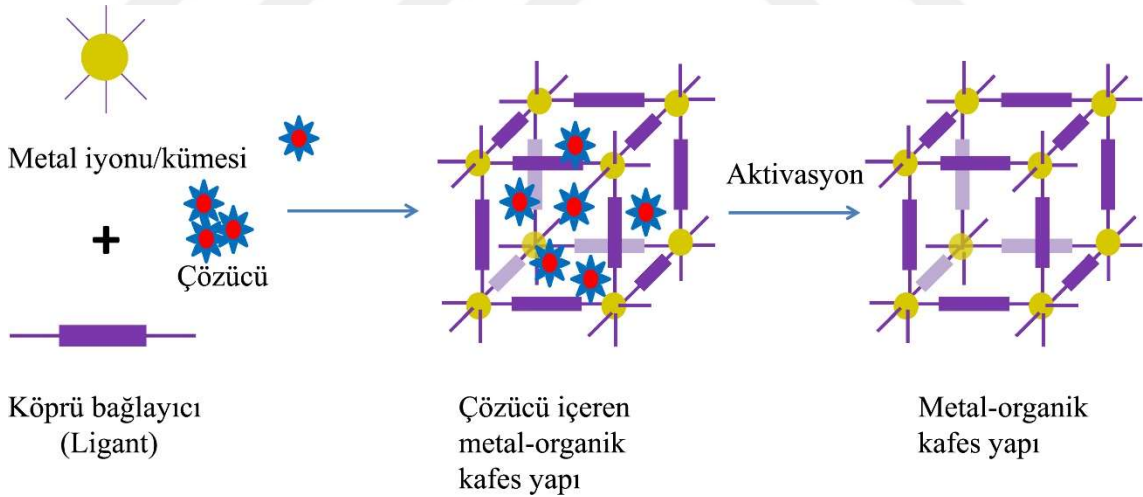
MOF karakterizasyonu için yüksek kalitede tek kristal elde etmektir. İri kristaller elde etmek için reaksiyonun yavaş ilerlemesi gerekir. Sentezle birlikte kristal oluşması gerekir çünkü sentezden sonra oluşan kristal tekrar çözünmez. Sentezde DEF, DMF gibi çözücüler kullanılır. Bu çözücüler sıcaklık arttıkça yavaşça bozunur ve sonucunda formik asit ve dimetilamin oluşur. Dimetilamin baz kaynağıdır ve karboksilik asidin protonlarını koparır ve oluşan negatif yüklü karboksilat iyonları metallerle koordinasyon bileşiği oluşturur. Reaksiyonun yavaş ilerlemesiyle kristal oluşur. Eğer reaksiyon hızlı olursa mikro kristaller oluşur. Ayrıca reaksiyon ortamına doğrudan baz eklenirse reaksiyon yine hızlı ilerler ve tek kristal oluşamayabilir (Demir, 2014).

Mikrodalga ve ultrasonik sentez yöntemiyle kafes yapı hazırlanması diğer yöntemlere göre daha yenidir. Bu yöntemlerde mikrodalga ve ultrasonik dalgalar enerji

kaynağı olarak kullanılır. Mikrodalga yöntemde reaksiyonlar diğer yöntemlere nazaran daha kısa sürede gerçekleşebilir (Stock ve Biswas, 2012). Mikrodalga yöntem Jae Yong Choi ve arkadaşları tarafından 2006 yılında MOF-5 sentezlemek için kullanılmıştır. Bu yöntemde hazırlanan sentez çözeltisi mikrodalga fırın içine yerleştirilmiş ve istenen sıcaklığa çıkılmıştır. Kısa bir süre kristal oluşumu gözlenmiş ve kristaller toplanmıştır.

Elektrokimyasal yöntemde nitrat, perklorat veya klorür gibi iletken tuzlar kullanılır. 2012 yılında Van Assche ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada HKUST-1 kafes yapısını bu yöntem ile sentezlemiş, elektrot olarak bakır elek kullanmıştır. Sentez çözeltisine daldırılan bakır elek üzerinde HKUST-1 toplanmaktadır.

Mekanokimyasal yöntem ile de MOF'lar sentezlenir. Bunun için başlangıç maddeleri mekanik olarak öğütülerek (mikro boyutta) toz haline getirilir ve bu tozların karışımları hazırlanarak reaksiyonlar gerçekleştirilir. Şekil 5'de metal-organik kafes yapıların sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



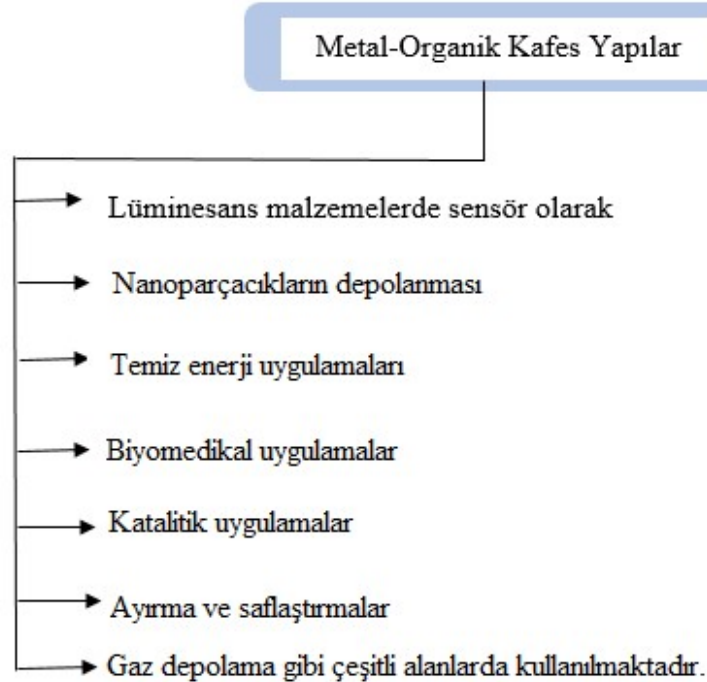
Şekil 5. Metal-organik kafes yapıların sentez basamakları.

Hazırlanan metal-organik kafes yapıların karakterizasyonları için kafes yapının kararlılığının belirlenmesinde ve termik davranışlarının araştırılmasında sıcaklığın bir fonksiyonu olan termogravimetrik analiz (TGA), C, H ve N içeriklerini belirleyici elementel analiz, X-ışını kırınım deseni ile moleküller arası karşılaştırma yapılabilen ve fazların saflığını belirlemede yardımcı olan tek kristal XRD ve toz kristal PXRD

analizleri, kafes yapıların yüzey morfolojilerinin incelenmesinde yararlanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-Işını mikroskopisi (EDS), organik grupların temel titreşim frekanslarının belirlenmesi ile molekülde meydana gelen veya gelmeyen bağlanmaları ve bağlanma şeklinin belirlenmesinde yardımcı olan FTIR analizleri, katı ve sıvı çok sayıda örneklerde bulunan elementlerin niteliksel, niceliksel ya da yarı niceliksel ölçülmesine olanak sağlayan ICP analizleri ve yüzey alanlarının, gözenek hacim ve boyutlarının çoğunlukla $N_{2(g)}$ gazı bazı özel durumlarda argon gazı kullanılarak belirlenmesi gibi yöntemlerden yararlanılabilir.

1.2.3.2. Metal Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları

Bilim dünyasının hızla gelişen ve gözenekli malzeme sınıfının önemli bir bölümünü oluşturan metal-organik kafes yapılar, kendilerine özgü yüksek yüzey alanları, termal kararlılıkları ile gaz ayırma, depolama ve kataliz gibi alanlarda organik ve inorganik adsorbanlar ile karşılaştırılabilir bir performans sergilerler. Şekil 6'da metal-organik kafes yapıların kullanım alanları özetlenmiştir.



Şekil 6. Metal-organik kafes yapıların kullanım alanları.

Alışlagelmiş ayırma işlemlerine nispeten yüksek seçicilik, enerji tasarrufu ve ortalama maliyet/performans oranı gibi avantajları ile metal-organik kafesler gaz ayırma

işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilirler. Literatüre baktığımızda CO₂ ve CH₄ gazlarının yüksek oranda tutunduğu ve CO₂/CH₄ ve CH₄/NH₂ gaz karışımları için kafes yapıların yüksek adsorpsiyon seçicilik özelliği gösterdiği raporlanmıştır (Yang vd., 2012). Metal-organik kafes yapılar kullanılarak elek özelliğine sahip membranların hazırlanmasına dair birçok çalışma yapılmaktadır. Gözenek boyutu, kararlılık ve adsorpsiyon kapasitesi MOF katkılı membranların hazırlanmasında ayırt edici özelliklerdendir (Huang vd., 2014). İyi bir membran geçirgenlik ve seçicilik özellikleriyle değerlendirilir. Seçicilik ne kadar iyi olursa elde etmek istediğimiz ürün de bir o kadar saf olur.

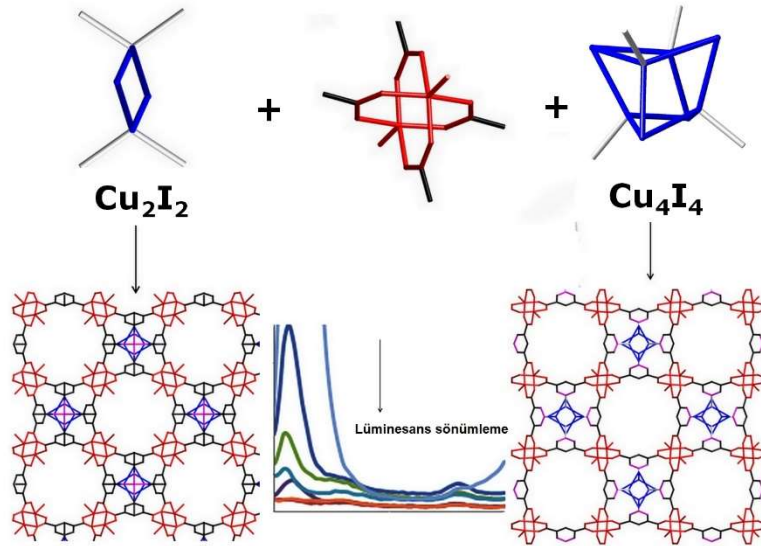
Mühendisliğe uygun fonksiyonel grupları ile metal-organik kafes yapılar düşük yoğunluk, yüksek yüzey alanları ile CO₂, H₂ ve CH₄ gibi gazların depolanmasında kullanılabilirler. Hidrojen depolanmasında zeolitler, karbon nanotüpler, metal hidrürler ve metal-organik kafes yapılar tercih edilmektedir. Bu malzemeleri kendi aralarında değerlendirdiğimizde ise metal-hidrürler yüksek sıcaklıkta depolama sağlarken, karbon nanotüpler yüksek maliyetli olduğundan her kullanım için uygun değildir. Böylece daha verimli ve sürekli kullanılabilir bir depolama malzemesi olarak metal-organik kafes yapılar göze çarpmaktadır (Xiao ve Yuan, 2009).

MOF'lar tıpta, biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Hastalıkların teşhis yöntemlerinde yapılan ilerlemelere karşın tedavilerinde bu kadar mesafe alınamamıştır. MOF'lar; ilaç alım sürelerinin uzatılmasında, dozajın azaltılmasında, ilaç yan etkilerinin azaltılmasında, belirli dağılım alanlarının seçilmesinde (tümörler), famako kinetiğin optimize edilmesinde kullanılabilir. Madrid'deki Complutense Üniversitesinde ağrı kesici ve iltihap giderici Ibuprofen adlı ilacın metal-organik kafes yapıya adsorbe edilerek ilacın birkaç gün içerisinde yavaş yavaş taşınmasına (salınımına) dair bir çalışma gerçekleştirmiştir (Bilgin, 2017).

Çeşitli sentez yöntemleri ile hazırladığımız, elde ettiğimiz ürünlere %100 saf diyemeyiz. Bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan optimum şartların sağlanmaması, hassas olmayan tartımlardan kaynaklanan hatalar vb. istenilen ürün yanında bazı safsızlıkların oluşmasına yol açar ve bu safsızlıklar ürünün kirlenmesine neden olur. Maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden faydalanarak safsızlık

içeren bileşenler ayırma ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulur. Metal-organik kafes yapılar ayırma ve saflaştırma alanlarında da kullanılmaktadır. Mohammadnejadl ve arkadaşları 2018 yılında herbisitlerin tarımda yaygın olarak kullanılmasının toprağın, yüzey ve yer altı sularının doğasını değiştirdiğini ve bu herbisit kalıntılarının insan ve hayvan sağlığına zararlı etkileri olduğunu görerek araştırma içerisine girmişlerdir. Bitkiler, hayvanlar, çevresel faktörler, içme suyu, gıda ve sulardaki kirlilikleri gidermek için HKUST-1 (Bakır (II) benzen-1, 3, 5-trikarboksilat), metal-organik kafes yapısını kullanmışlardır.

Metal-organik kafes yapılar lüminesans özelliklerinden dolayı da lüminesans sensör olarak kullanılabilir. Lüminesans diğer bir ifade ile ışıldama olarak da bilinir ve maddelerin, sıcaklığı yükseltilmeksizin elektromanyetik ışınım salınımıdır. Işıldama akkor cisimlerin ışık salması olgusundan tamamen farklıdır. Örneğin neon lambalarında, flüoresans lambalarda, televizyon, radar ve radyoskop ekranlarında, saat ekranlarında, ateş böceği ve kandil böceği gibi bazı canlılardaki lüminal ve lüsiferin türünden organik maddelerde, yıldırım ve kutup ışığı gibi bazı doğal olaylarda gözlenir. Lantanit metal iyonları, koordinasyon çeşitliği sağlaması ve parlama özellikleri nedeniyle MOF sentezinde çoğunlukla kullanılmaktadır. Kullanılan metal özelliği lüminesans özellik gösteriyorsa hazırlanan kafes yapı da lüminesans özellik gösterebilir.



Şekil 7. CuI birimleri içeren lüminesans özellikli kafes yapılar.

1.3. ay Bitkisi Hakkında Genel Bilgiler

Türkiye’de çay bitkisinin yetiştirilmesine ait ilk ciddi girişim 1888 yılında yapılmıştır. ay fidanlarının Ticaret Nazırı Esbaki İsmail Paşa aracılığıyla in’den getirildiği kaynaklarda yer almaktadır. Türkiye’de çayın yetiştirilip işlenmesine Zihni Derin öncülük etmiş, doğu karadeniz bölgesine yerleşmesini ise Ali Rıza Erten sağlamıştır.

ay bitkisi *Camellia sinensis* olarak adlandırılmaktadır. ay bitkisi doğada büyümeye bırakıldığı zaman bir ağaç görünümünü alır. Gövdesi koyu esmer renktedir. Gövde ve dallar üzerinde çok sayıda belirsiz tomurcuk gözleri bulunur. ay bitkisi uzun ömürlü bir bitki olup, doğada birkaç asır yaşadığı belirlenmiştir. ay bitkisinde ekonomik verim yaşı genellikle 50 yıl olarak bulunmuştur.

İçtiğimiz ay, çay bitkisinin yeşil körpe yaprakları işlenerek yapılır. Genel kural olarak çay üretimi için sürgün ucundan koparılmış iki yaprak ve bir tomurcuğun kullanılması önerilir ve istenir. ay bitkisinde yaprak genel olarak geniş elips şeklindeyir. Yaşlı yapraklar periyodik olarak dökülür. Bu dökülme kültür diplerinde gövde uzadıķa, alttan yukarı doğru oluşur.



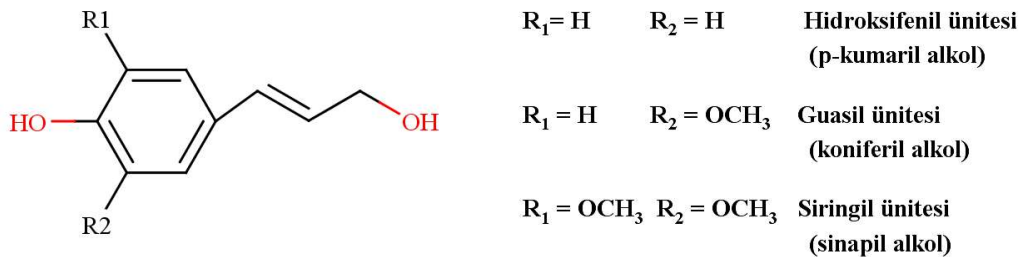
şekil 8. ay çiçeği ve çay yaprağı görselleri.

Türkiye, ay bitkisi üreticiliğinde lider ülkelerden biridir. ÇAYKUR tarafından hazırlanan ay Sektörü Raporu’na göre Türkiye, ay tarım alanlarının genişliği bakımından, dünyada üretici ülkeler arasında 7. sırada, kuru çay üretimi yönünden 5. sırada, yıllık kişi başına tüketim bakımından ise 1. sırada yer almaktadır (URL-4). ÇAYKUR ve özel sektör yıllık yaklaşık 1,100.000 ton yaş çay almakta ve bundan 200,000 ton kuru çay üretmektedir. Kuru ay üretimi sırasında ise 30,000 ton/yıl fabrika çay atığı elde kalmaktadır (Yağmur vd., 2008).

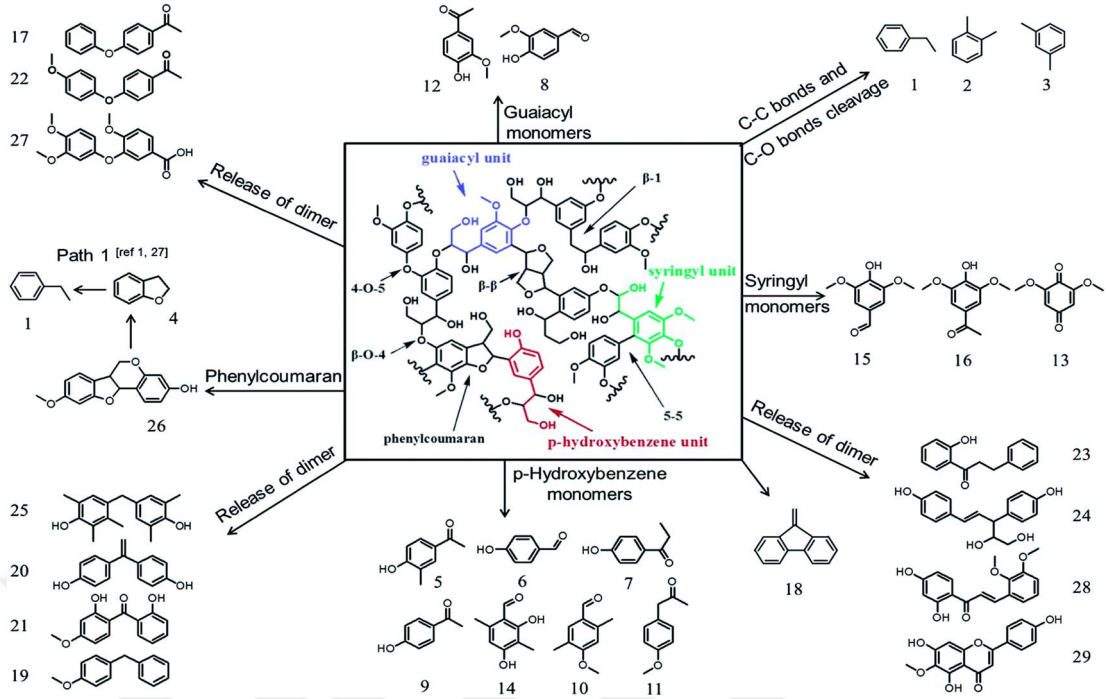
1.4. Lignin ve Özellikleri

Selüloz; bütün bitki, ot ve ağaçların temel yapı taşıdır. Selülozun en önemli görevi bitkilere sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Doğada en çok bulunan biyolojik materyallerin başında gelen selüloz bir biyopolimerdir. Doğada saf halde bulunmaz. Odunun ağırlıkça %40'ını, ketenin %60-85'ini, pamuk liflerinin %85-90'ını selüloz oluşturur.

Lignin, odunun nitrik asit ve alkali çözeltileriyle reaksiyonu sonucu 1838 yılında Anselme Payne tarafından keşfedilmiştir. Bu deneylerle Payne, selüloz denilen çözünmeyen bir fraksiyonla, çözünebilen bir fraksiyon elde etmiştir. Bu çözünebilen kısım daha sonra Schulze tarafından **lignin** olarak adlandırılmıştır. Lignin, bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan bileşen olarak bilinir. Lignin selülozdan sonra yeryüzünde bitkiler üzerinde en fazla bulunan doğal amorf polimerdir. Lignin kompleks yapılı bir glukozittir. Üç aromatik bileşiğin (glukan, galaktan, ksilan) araban gibi karbonhidratlara glikozit bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu üç aromatik bileşik, hidroksifenil ünitesi içeren propenol (*p*-kumaril alkol), guasil ünitesi içeren propenol (koniferil alkol) ve siringil ünitesi içeren propenol (sinapil alkol)dür. İğne yapraklı ağaç odunları lignininden esas itibari ile “guasil” kalıntısı taşıyan parçalanma ürünleri elde edilmesine karşın, yapraklı ağaç odunu lignininden yukarıdaki ürünlerin yanı sıra aynı seri içinde “siringil” kalıntısı taşıyan ürünler de elde edilmektedir (Büyükdere Kangal, 2011). Kompleks bir polimerik yapıda olan lignin için net bir yapı belirlenememekle birlikte, alternatif yapılar sunulmaktadır (Şekil 12).



Şekil 9. Lignine glikozit bağıyla bağlanan aromatik alkol ünitelerinin şematik gösterimi.



Şekil 10. Alternatif lignin yapıları.

Odunsu bitkilerden lignini alırken, her bitkinin türüne ve özelliklerine ve dolayısıyla içerdiği ligninin türlerine göre farklı ayırma ve saflaştırma yöntemleri uygulanır. Bu nedenle lignin eldesinde kullanılan bitki kaynağı, ligninin bitkiden ayrılmasında ve arıtımında kullanılan yöntemler, ligninin farklı yapıya ve özelliklere sahip olmasına neden olur. Ele geçen lignin ürünlerinin farklı kimyasal bileşimi (molekül ağırlığı, yapısındaki fonksiyonel gruplar, karbonhidrat içeriği, inorganik maddeler) nedeniyle her lignin ürününe özel bir ad verilmiştir ve bu adlar malzemeleri tanımlarken kullanılır. Lignin ürünleri analitik ve endüstriyel lignin başlıkları altında iki sınıfa ayrılarak incelenmiştir. **Analitik ligninler** bitkilerden laboratuvar ortamında ayrılarak elde edilmektedirler. Analitik ligninler de kendi aralarında; esmer lignin, selülozik enzim lignin, dioksan asidoliz lignin, öğütülmüş odun lignini ve periodat lignin olmak üzere altı alt bölüme ayrılmaktadır. **Endüstriyel ligninler** ise hammadde olarak odunsu malzemenin kullanıldığı kâğıt, lif ve lignoselülozik etanol endüstrisi tarafından üretilen ligninlerdir. Endüstriyel ligninler; hidroliz lignin, kraft lignin, organosolv lignin ve buhar patlaması lignin gibi alt bölümlerden oluşmaktadır.

1.5. Vanilya ve Vanilin

Vanilya, salepgiller familyasından birçok tropikal ülkelerde yetiştirilen, tırmanıcı gövdeli bir bitki türüdür. Yaprakları sapsız, yassı ve etlidir. Meyveleri 15–20 cm uzunlukta, iki uca doğru incelmış, parlak siyahımsı renkli bir kapsüldür. Kokusu özel ve tadı acıdır. Asıl olarak bir bağ bitkisidir.

Vanilya ekolojik olarak Güney Amerika'nın kuzeydoğusunda Meksika'nın Atlantik okyanusuna bakan bölgelerde yetiştirilmektedir. Önceleri tapınaklarda Meksikalılar tarafından koku vermek veya kötü ruhları uzak tutmak için, sonraları ise içeceklere tat vermek amacı ile kullanılmıştır. Doğal ortamında vanilya bitkisi Karayipler'den ekvatorun pasifik kıyılarına kadar kendisine yerleşim alanı bulmuştur. Dünya üzerinde yaklaşık 150 vanilya türü vardır. Ancak, Bourbon, Tahiti ve Hint vanilyası ticari olarak yetiştirilmektedir. Avrupa'da vanilyanın tanınması ise Amerika kıtasının keşfinden sonra 1520 yılında kakao bitkisi ile beraber İspanyollar tarafından getirilmesi ile başlamıştır. Ancak tüm çabalara rağmen çok uzun bir süre Meksika dışında yetiştirilememiştir. Vanilyanın polenizasyonunun 1837 yılında, o yöreye özgün bir arı cinsi tarafından gerçekleştirildiği anlaşılmış ve bundan dört yıl sonra Bourbon adalarında yaşayan Edmond Albuis tarafından elle polenize etme yöntemi bulunmuştur.

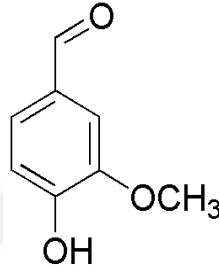


Şekil 11. Vanilya çubuğu.

Vanilya; pasta, çikolata, dondurma, şekerleme, kahve, kakao, kola ve likör gibi pek çok ürüne tat katmak için kullanılır. Vanilya, mide ve sinir sistemi üzerinde uyarıcı etkilere sahiptir. Koku verici olarak gıda ve parfüm sanayinde kullanılmaktadır. Ülkemizde ise vanilyanın belki de en fazla kullanıldığı alan dondurma ve sütlü tatlılardır. Ayrıca kozmetik sektörü de vanilyanın yoğun kullanıldığı alanlardan biridir

(URL-2). Diğer taraftan, evlerde kullanılan vanilya genellikle doğal kaynaktan elde edilmiş vanilya değildir. Evlerde ve gıda endüstrisinde, tat ve aroma verici olarak kullanılan vanilya çoğunlukla sentetik yolla üretilmektedir.

Vanilin ise selüloz ile birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını sağlayan, kağıt endüstrisinin de yan ürünü olan ligninden kimyasal yolla elde edilen, sentetik bir gıda katkısıdır.



Şekil 12. Vanilinin kimyasal yapısı

Vanilya türlerinin karakteristik maddesi aromatik karakterli *p*-vanilin maddesidir. Vanilinin diğer doğal bir türevi olan *o*-vanilin, 3-metoksisalisilaldehit, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksi-*m*-anisilaldehit gibi isimlerle de bilinir. *o*-Vanilin bazı bitki ekstrelerinde ve bitkilerin uçucu yağlarında bulunan doğal bir bileşiktir (Çavuşoğlu, 2014). *o*-Vanilinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bunun yanında etil alkol, asetonitril, metanol gibi organik çözücülerde iyi çözünen açık sarı renkli bir maddedir. Erime noktası ise 40–42 °C olup gözlere, solunum sistemine ve cilt üzerine zararlı etkileri olduğundan solunmamalı ve cilde temas ettirilmemelidir. *o*-Vanilinin, çok fazla cilde temas ettirilmesi durumunda tahriş edici etkiye neden olduğu bildirilmektedir. Tablo 1’de vanilinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Vanilinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül formülü	$C_3H_8O_3$
Kimyasal yapısı	$(CH_3O)C_6H_3(OH)CHO$
Fiziksel durumu	Beyaz ya da açık sarı
Erime Noktası	81-83 °C
Kaynama noktası	285 °C, 760 mmHg
Molar kütlesi	152,15 g/mol
Kokusu	Floral, hoş
Asitlik (pKa)	7,781
Bazlık (pKb)	6,216
Su çözünürlüğü	1 g/100 ml
Yoğunluk	1,056 g/L
Buhar basıncı	$2,2 \times 10^{-3}$ mmHg

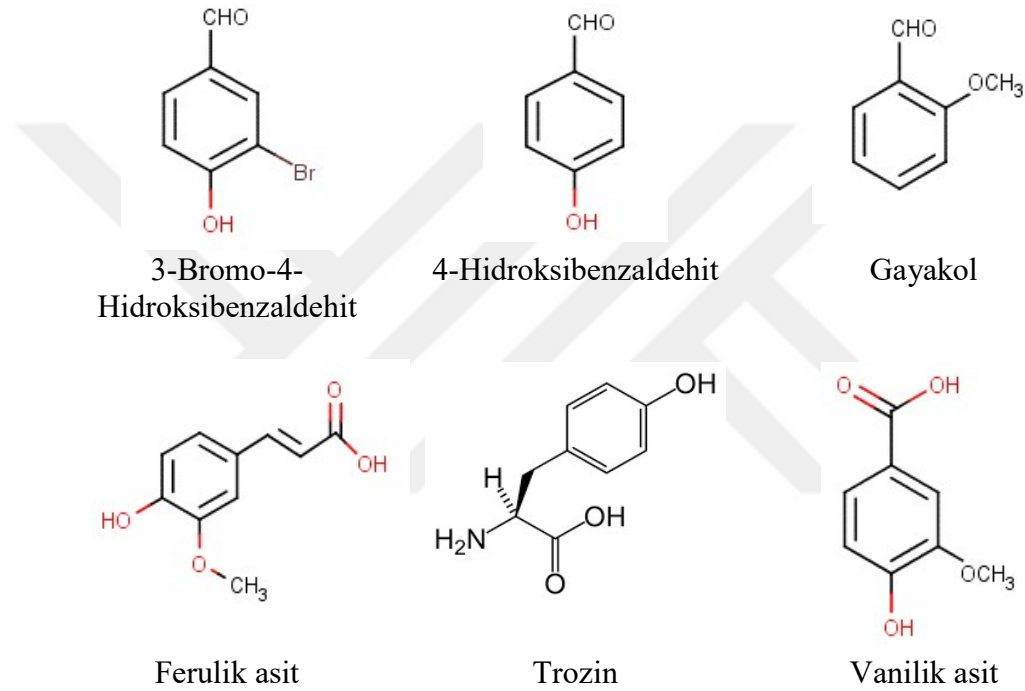
1.5.1. Vanilya ile Vanilin Arasındaki Farklar

- ✓ Vanilin; $C_8H_8O_3$ moleküler formüllü organik bir bileşik, fenollü bir aldehittir.
- ✓ İşlevsel grupları aldehit, eter ve fenolü kapsamaktadır.
- ✓ Vanilin, vanilya tohumunun özünü oluşturan ana bileşendir. Orkide, kavrulmuş kahve ve Kızıl Çin Çamı'nda bulunmaktadır. Zaman zaman yapay vanilin doğal vanilinin yerine gıdalarda, içeceklerde ve ilaçlarda tatlandırıcı olarak da kullanılmaktadır. Etil vanilinle birlikte vanilin gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Metoksi grup ($-O-CH_3$) yerine etoksi grup ($-O-CH_2CH_3$) içermesi yönüyle vanilinden farklılaşmaktadır.
- ✓ Vanilin aslında bir anlamda taklit vanilyadır.
- ✓ Vanilin kimyasal yolla elde edilen sentetik bir gıda katkısıdır.
- ✓ Vanilya son derece pahalı, vanilin ise oldukça ekonomiktir (URL-3).

1.5.2. Vanilin Üretimi

Vanilin, vanilya orkidelerinin tohum zarflarından hazırlanan bir aroma esansı olup, vanilya tanelerinin ezilmesiyle veya alkol-su karışımı ile ekstrakte edilen

karışımlardan safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir. Vanilinin ilk ticari sentezi, bugün kolaylıkla elde edilebilen doğal öjenoldan başlamıştır. Ayrıca vanilin gayakol ya da kâğıt endüstrisinde yan ürün olarak kullanılan ligninden de elde edilir. Bunların dışında vanilin; 4-hidroksibenzaldehit, 3-bromo-4-hidroksibenzaldehit, ferulik asit, trozin ve vanilik asit gibi birçok bileşenden sentetik olarak elde edilebilir (Şekil 13).



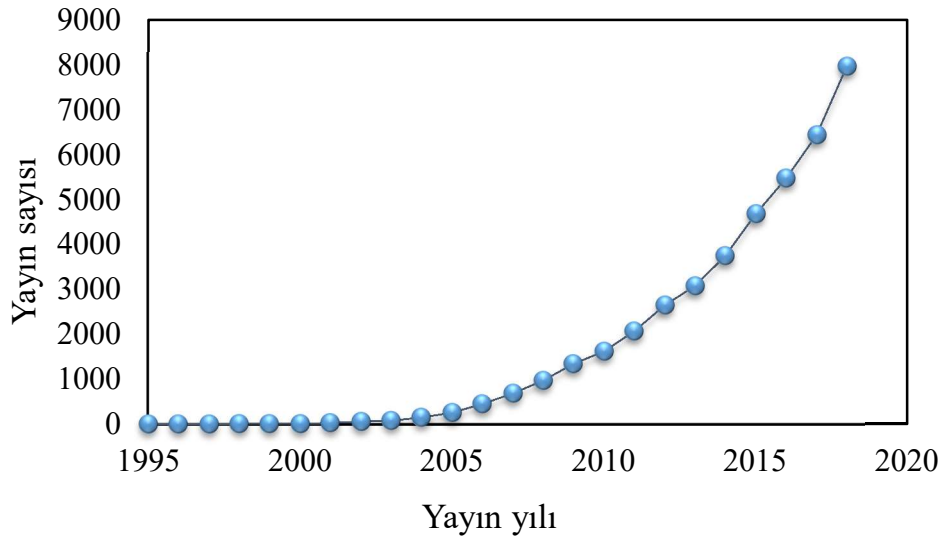
Şekil 13. Vanilin üretiminde kullanılan bazı bileşenler.

1.6. Literatür Özeti

Metal-organik kafes yapılar (MOF) gözenekli kristal malzemelerin genel adıdır. Gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP) olarak da adlandırılmaktadırlar. Metal yapı taşlarının organik köprü bağlayıcılarla birleştirildiği üç boyutlu, yüksek yüzey alanlı, gözenekli ve kristal malzemelerdir (Furukawa vd., 2013).

$\text{Cu}(4,4'\text{-bipiridin})_{1,5}\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,25}$ formülüne sahip ilk kafes yapının Omar Yaghi ve arkadaşları tarafından rapor edilmesinden sonra (Yaghi ve Li, 1995) kafes yapılar bilim dünyasının yoğun ilgisini üzerine çeken güncel araştırma konularından biri

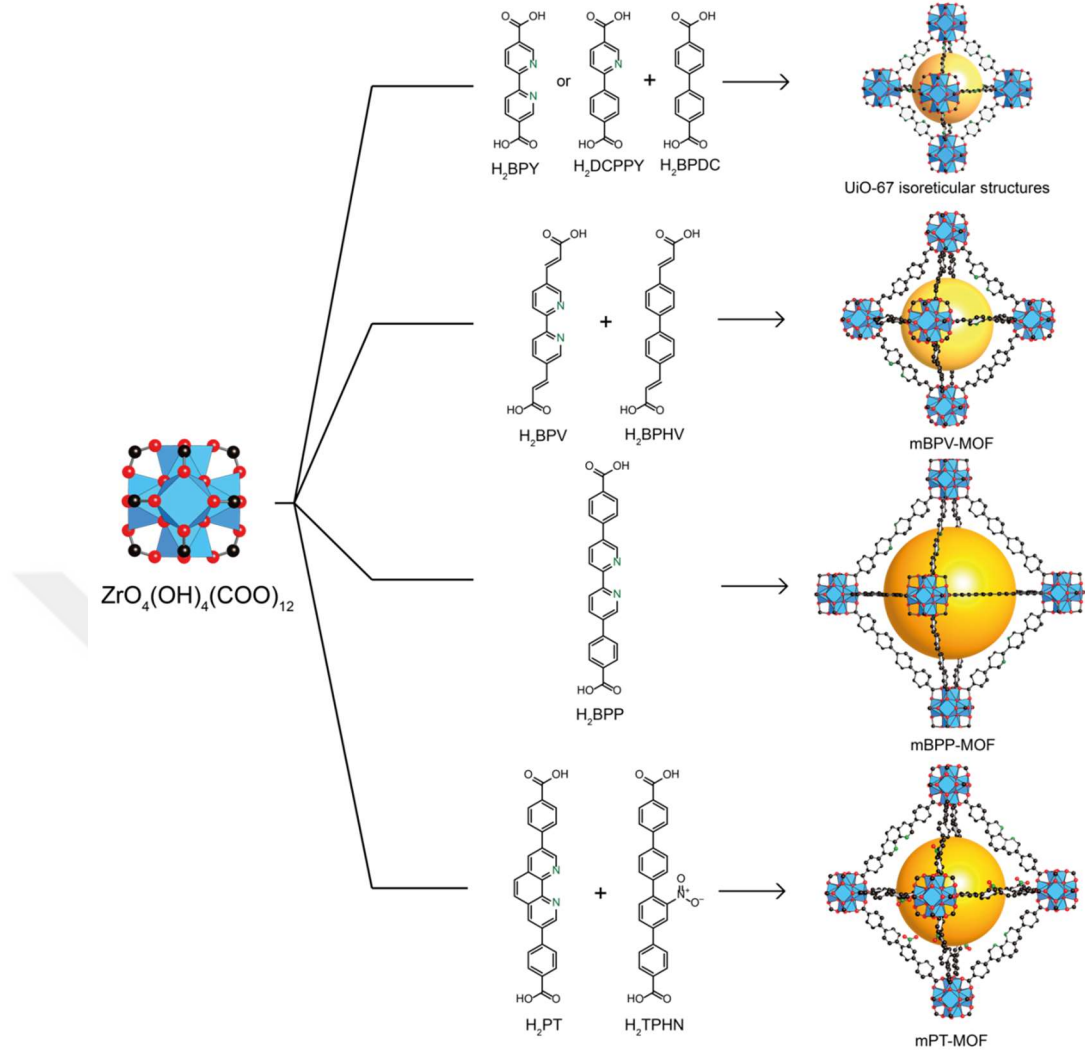
olmuştur. Yayımlanan makale sayısı hızla artarak 2018 yılında 8000'lere ulaşmıştır (Şekil 14).



Şekil 14. Yıllara göre yayın sayısı (“metal-organic framework*” anahtar kelimesi ile yapılan Web of Science tarama sonucu, Mart 2019).

MOF’larla yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmakta ve çeşitlenmektedir. Literatürde binlerce MOF kristali mevcuttur (Hu vd., 2010). Metal-organik kafes yapılar çok farklı kullanım alanlarına sahiptirler. İlk çalışmalar gaz depolama (hidrojen, karbondioksit vb.) yoğunlaşmışken sonraları çok farklı uygulamalar rapor edilmiştir (Furukawa vd., 2013; Tu vd., 2018). Güneş pili uygulamaları (Nevruzoğlu vd., 2016), katalitik uygulamalar (Demir vd., 2017; He vd., 2014; Tu vd., 2018), ayırma ve saflaştırma işlemleri (Biswas vd., 2013; Tokalioğlu vd., 2017; Bozbiyik vd., 2014), lüminesans algılama (Demir vd., 2016; Xiaoxiong vd., 2019), biyomedikal uygulamalar (Keskin ve Kızılel, 2011; Zhao vd., 2019) bunlara örnek olarak verilebilir.

Metal-organik kafes yapıların artan bir ilgiyle çalışılmasının ana nedeni onların kristal mühendisliğine uygun bir mantıkla çalışmaya imkân sağlamasıdır. Metal-organik kafes yapıların yüzey alanları bir futbol sahasından daha büyük olabilmektedir. Örneğin yüzey alanı 7140 m²/g olan bir kafes yapı 2012 yılında Farha ve ark. tarafından rapor edilmiştir (Farha vd., 2012). Şekil 15’te zirkonyum kafes yapıların hazırlandığı ligantlardan bazıları ve elde edilen kafes yapılar gösterilmiştir.

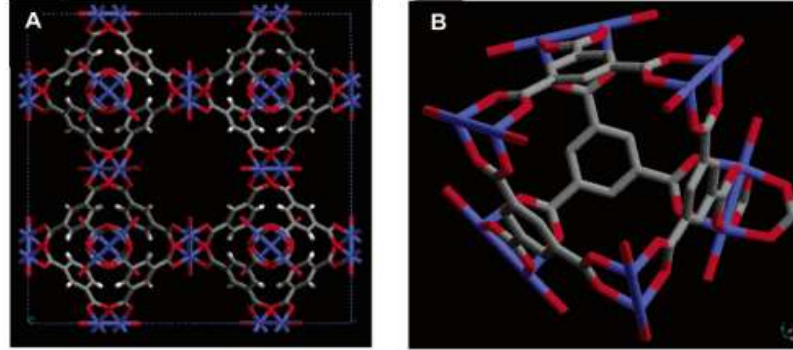


Şekil 15. Bpy fonksiyonel grubu içeren bazı ligantlar ve onlardan oluşan Zr kafes yapılar (Tu vd., 2018).

Üzerinde çokça araştırma yapılan önemli kafes yapılardan bazıları MOF-5, UiO-66, HKUST-1 ve ZIF-8 olarak adlandırılan kafes yapılardır. MOF-5 kafes yapı çinko metali ve 1,4-benzen dikarboksilik asit (tereftalik asit) kullanılarak hazırlanmıştır (Eddaoudi vd., 2000). BET yüzey alanı sentez şartlarına bağlı olarak 1500-3000 m²/g arasında değişebilmektedir.

HKUST-1 metal-organik kafes yapısı ilk kez 1999 yılında Chui ve arkadaşları tarafından Cu(II) iyonları ve 1,3,5-benzen trikarboksilik asit (BTC) kullanılarak elde edilmiştir (Chui vd., 1999; Vishnyakov vd., 2003) (Şekil 16). Kübik bir kafes yapı olan HKUST-1 yüksek performans ve uygulama alanının çeşitliliği ile bilinen MOF'lardan biridir. Yüksek yüzey alanına sahip, (200-7000) m², geniş gözenek hacmi, (~0,70 cm³/g⁻¹), iyi bir termal kararlılık (350 °C' ye kadar) gibi özelliklere sahip olması nedeniyle termal

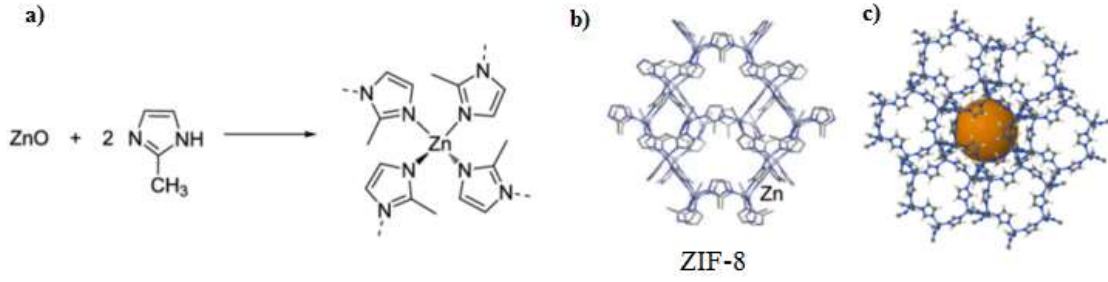
desorpsiyon esaslı çalışmalarda da Cu-BTC kafes yapısı kullanılmaktadır (Mohammadnejadl vd., 2018).



Şekil 16. Cu(II)-BTC kristalinin üç boyutlu yapısı (a); BTC' nin bağlanma şekilleri (b) (Vishnyakov vd., 2003).

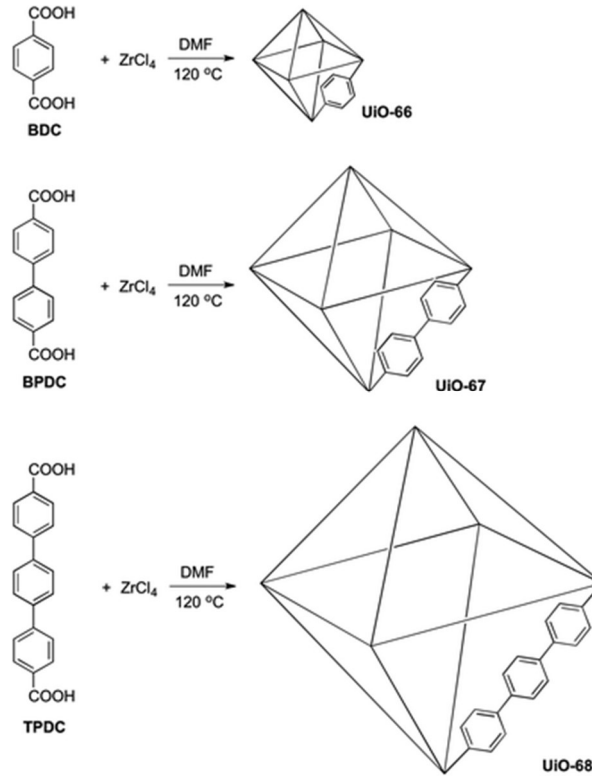
Lin ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada bakır bazlı HKUST-1 metal organik kafes yapının hidrojen depolama kapasitesini araştırmışlardır. HKUST-1 metal-organik kafes yapısının spesifik yüzey alanı $1055 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

Metal-organik kafes yapıların hazırlanmasında en çok tercih edilen gruplar karboksilat ve piridil bazlı bileşiklerdir. Huang ve arkadaşları, imidazolat ligantının 2-pozisyonunda bir metil veya etil sübstütüentinin eklenmesinin kimyasal ve termal kararlılığa sahip zeolit tipi MOF'ların oluşumuna yol açtığını keşfetmişlerdir. ZIF (Zeolitik İmidazolat Kafesler) olarak bilinen bu malzemelerde iki değerli metal iyonları (Zn, Co), beş üyeli imidazol halkalarının azot atomlarına koordine olmasıyla üç boyutlu koordinasyon bileşiği yani kafes yapı oluşur. 2-metilimidazol kullanılarak genel formülü $[(\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_\infty]$ olan MOF elde edilmiştir. Bu yapı düzenli zeolitik bir yapıya sahiptir ve Park ve arkadaşlarının bir çalışmasında ZIF-8 olarak adlandırılmıştır. ZIF-8, hidrojenin metandan veya daha büyük moleküllerden geri kazanımında, etan-propan, etilen-propilen ve etilenin ayrıştırılmasında ümit verici bir performans sergilemiştir (Butova vd., 2017). Butova ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle ZIF-8, Metal-organik kafes yapısı için BET metoduna göre yüzey alanını $1340 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlemişlerdir. Bu ZIF-8 yüksek I_2 tutma kapasitesine sahiptir.



Şekil 17. Zif-8'in sentezi (a), Zif-8'in kristal yapısı (b), Üç boyutlu görünümü (c) (Katneis vd., 2015).

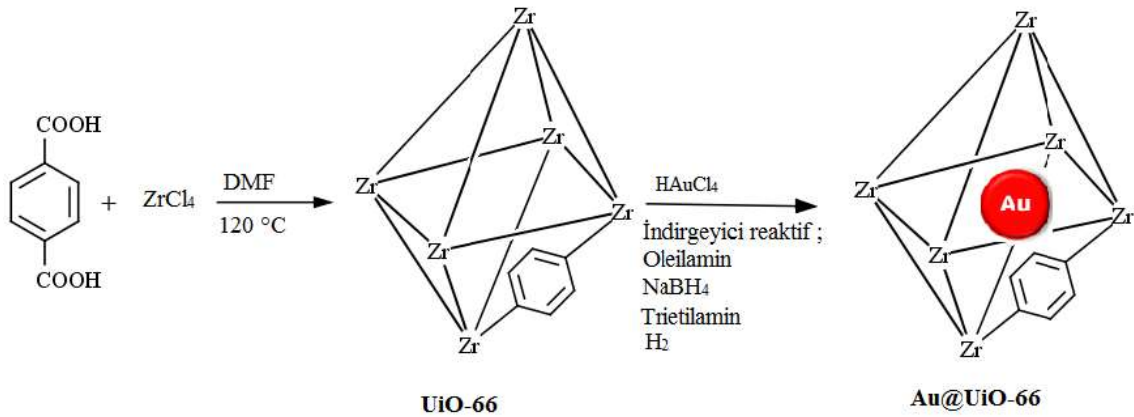
UiO tipi kafes yapılar (UiO: University of Oslo) yüksek kimyasal ve termik kararlılıklarından dolayı aktif olarak çalışılan kafes yapı grubudur (Zou ve Liu; 2019). Cavka ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır (Cavka vd., 2008). $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümeleri ve bunları birbirine bağlayan dikarboksilat anyonlarından oluşurlar. Zirkonyum metal iyonları ve benzen-1,4-dikarboksilik asit (BDC) kullanılarak hazırlanan kafes yapı UiO-66 olarak adlandırılırken, benzen halka sayısı bir artırılarak (bifenil-4,4'-dikarboksilik asit, BPDC) hazırlanan kafes yapı UiO-67, benzen halka sayısı iki artırılarak (p-terfenil-4,4'-dikarboksilik asit) hazırlanan kafes yapı UiO-68 olarak tanımlanmıştır (Cavka vd., 2008) (Şekil 18).



Şekil 18. UiO-66, UiO-67 ve UiO-68 kafes yapıları.

Pratik ve endüstriyel kullanım açısından termik ve kimyasal kararlılık çok önemlidir. Zirkonyum oksijenle kararlı bileşikler oluşturabildiğinden, zirkonyum kafes yapılar, özellikle UiO-66, üzerine olan çalışmalar büyük ilgi çekmektedir. Mevcut durumda UiO-66 üç farklı şekilde fonksiyonel hale getirilmektedir. Bunlardan ilki kafes yapının gözeneklerinin kullanılmasıdır. İkincisi ise organik bağlayıcının benzen üzerine bir R grubu eklenmesiyle aktifleştirilmesidir. Bir diğeri ise son birkaç yıldır üzerinde çalışılmaya başlanan $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümelerinin fonksiyonel hale getirilmesidir.

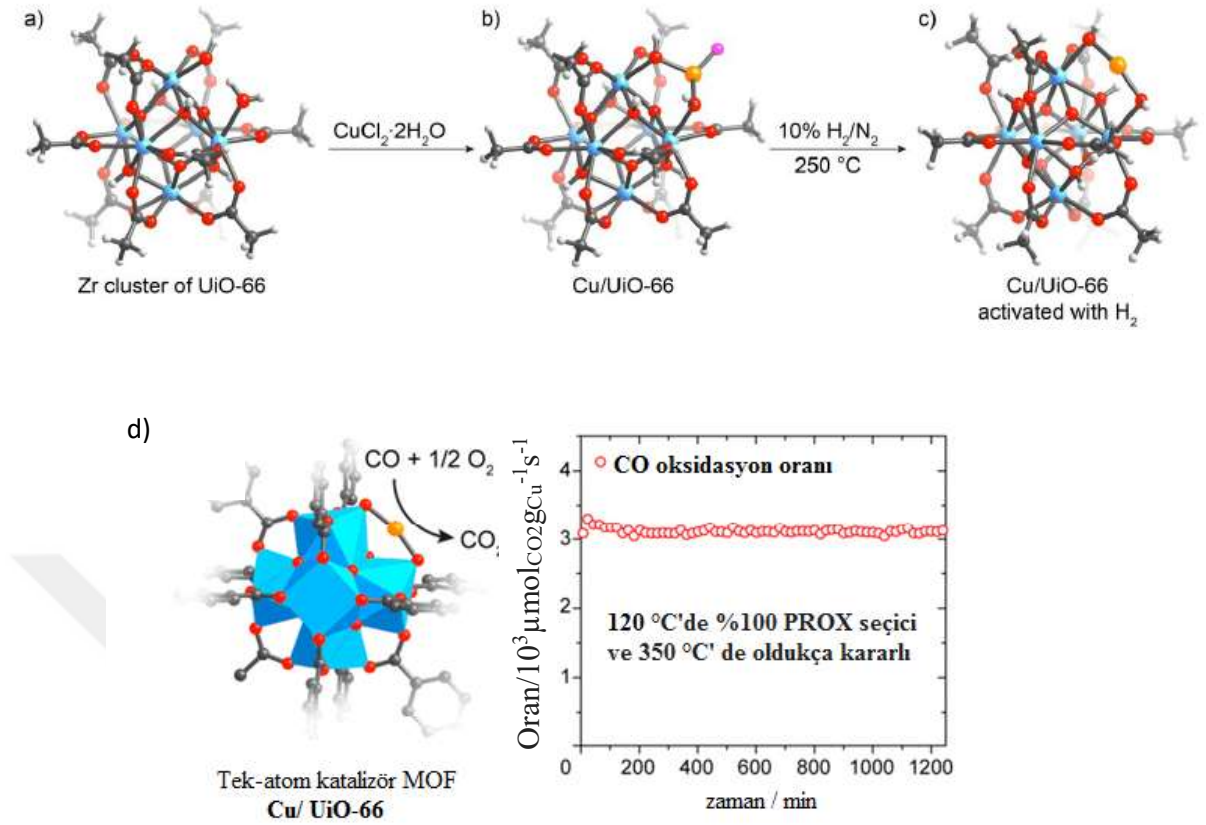
a) Kafes yapının gözeneklerinin kullanılması: Gözenekler gaz depolama ve ayırma/saflaştırma işlemleri için doğrudan kullanılabilir. Bunun yanında gözeneklere metal nanopartiküller depolanarak farklı reaksiyonları katalizleyebilecek katalizörler hazırlanabilmektedir. Bu bağlamda UiO-66 ve UiO-67 temelinde çok farklı katalizörler hazırlanmış ve katalitik reaksiyonlarda başarıyla kullanılmıştır. Örneğin Leus ve arkadaşları katalizör olarak kullanmak üzere gözeneklerinde altın nanopartiküller içeren Au@UiO-66 kafes yapıyı hazırlayarak karakterize etmişlerdir. Bu işlem için UiO-66 kafes yapı, altın nanopartik öncülü olarak $HAuCl_4$ çözeltisi ile karıştırılmış ve sonrasında $NaBH_4$, trietilamin ve hidrojen gibi reaktiflerle indirgenmiştir. Altın nanopartiküller UiO-66 içerisinde birbirine yakın boyutlu olarak homojen bir şekilde dağılmıştır. Elde edilen Au@UiO-66 kafes yapı benzil alkol ve benzil aminin oksidasyonunda kullanılmıştır. Katalizör bu reaksiyonlar için yüksek verim ve seçiciliğe sahiptir (Leus vd., 2015) (Şekil 4). Wu ve arkadaşları yine Au@UiO-66 kafes yapıyı hazırlamış ve karbonmonoksitin oksidasyonunda kullanmışlardır. Kafes yapı gözeneklerindeki $HAuCl_4$, oleilamin ile indirgenmiştir. Elde edilen altın nanopartiküller 1-3 nm çapa sahip olup UiO-66 gözeneklerinde homojen olarak dağılmıştır. Buna bağlı olarak da söz konusu tepkime için yüksek aktiviteye sahiptirler (Wu vd.,2013) (Şekil 19).



Şekil 19. Au@UiO-66 hazırlanma reaksiyonları.

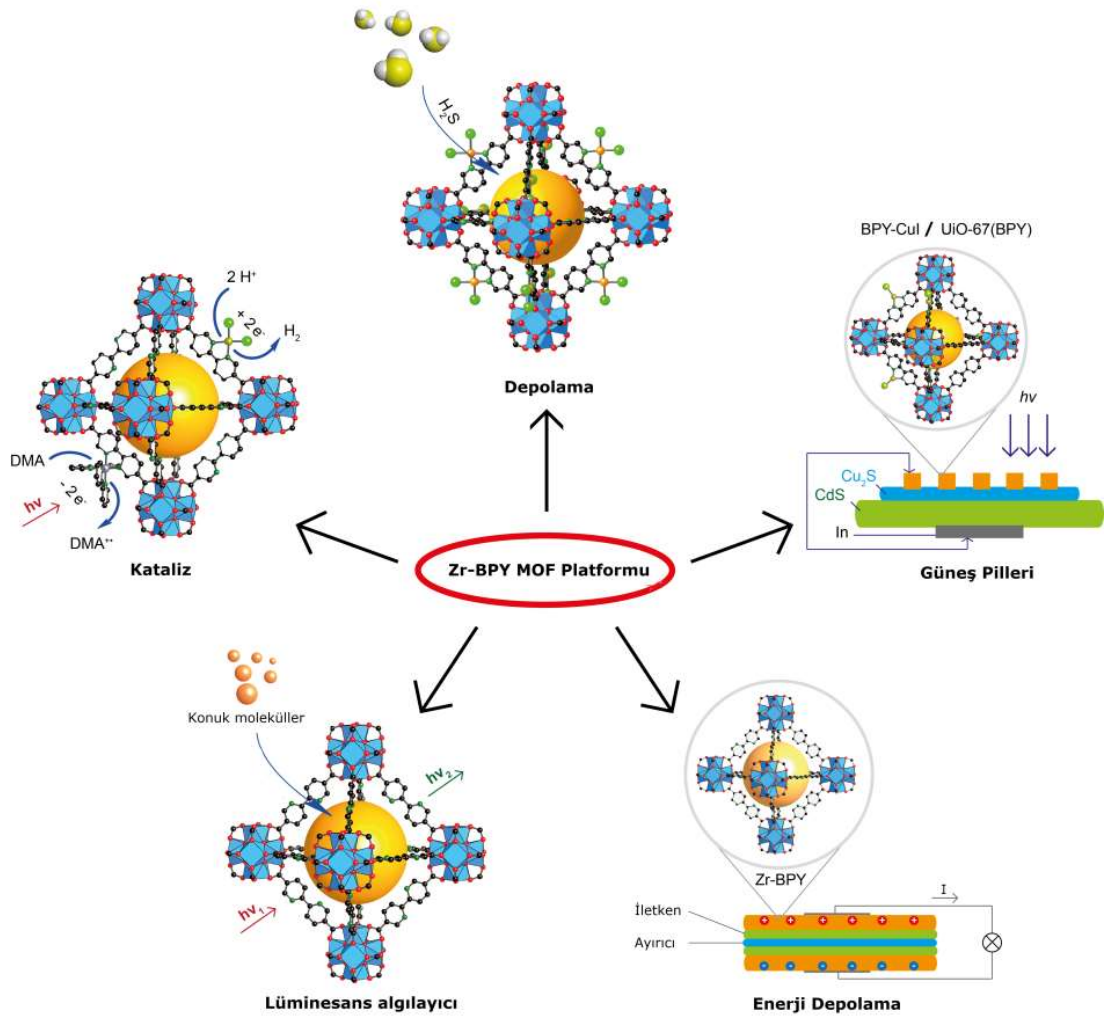
Atomik olarak dağıtılmış aktif metal merkezler içeren tek-atom katalizörler, homojen ve heterojen katalizörler arasında yer almakta olup benzersiz geometrik ve elektronik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri ile tek-atom katalizörler bilim dünyasında ilgi görmektedir. Yaghi ve arkadaşları UiO-66 kafes yapının, zirkonyum oksit metal kümelerindeki $-\text{OH}/\text{OH}_2$ gruplarına Cu atomlarının koordinasyonu ile tek-atom bir katalizör olan Cu/UiO-66'yı hazırlamışlardır. Bu katalizör ile iki önemli reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlardan biri CO'nun yükseltgenmesi bir diğeri ise hidrojen bakımından zengin gaz karışımlarından CO'nun seçici oksidasyon ile giderilmesidir. Sentezlenen katalizör, gerçekçi reaksiyon şartları altında kararlı olup yüksek aktiviteye sahiptir. Katalizör aktivesinin atomik olarak dağılmış pozitif yüklü Cu türleriyle ilişkili olduğu deneysel olarak doğrulanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ve deneysel sonuçlar Cu atomlarının Zr oksit kümelerindeki kusurlu bölgelerde bulunan $-\text{OH}/\text{OH}_2$ gruplarından bağlandığını göstermiştir (Yaghi vd., 2019).

Gözeneklerine Pt nanopartiküllerin depolandığı Pt@UiO-66 kafes yapı görünür ışık altında fotokatalitik olarak hidrojen üretebilmektedir (He vd., 2014). Xiao ve arkadaşları ise gözeneklerinde ve yüzeyinde Pt nanopartikülleri içeren iki farklı UiO-66-NH₂ metal-organik kafes yapı sentezlemiştir. Gözeneklerinde platin nanopartiküller bulunduran kafes yapının fotokatalitik etkinliği daha fazladır (Xiao vd., 2016).



Şekil 20. Cu/UIO-66 tipi kafes yapının hazırlanma reaksiyonu(a, b, c) ve CO oksidasyonundaki kararlılığı (d) (Yaghi vd., 2019).

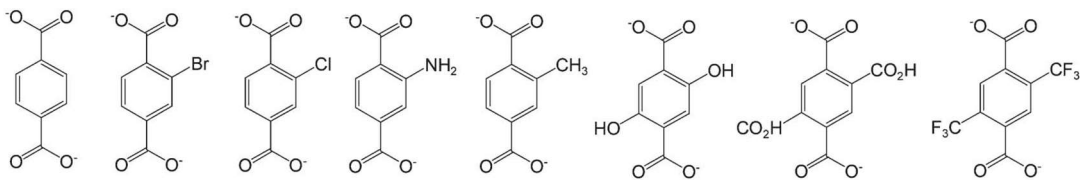
UiO-67 sentezinde kullanılan bifenil-4,4'-dikarboksilik asit (bpH_2), 2,2'-bipiridin-5,5-dikarboksilik asit (bpyH_2) ile değiştirildiğinde, kristal yapıda serbest 2,2'-bipiridin koordinasyon noktaları (serbest Lewis bazik uçlar) içeren UiO-67(bpy) kafes yapı elde edilebilmektedir (Li vd., 2014). Bu yeni kafes yapının önemi daha sonra gerçekleştirilen çalışmalarla ortaya çıkmıştır (Tu vd., 2018) (Şekil 21). Serbest 2,2'-bipiridin koordinasyon noktaları içeren UiO-67(bpy) veya bpH_2 ve bpyH_2 karışımı kullanılarak hazırlanan karışık ligantlı UiO-67 kafes yapılar (UiO-67(bp/bpy)) organik dönüşümler, metal nanopartiküllerin hazırlanması, biyolojik öneme sahip türlerin depolanması gibi farklı amaçlarla kullanılmıştır (Wang., 2011; Usta, 2016; Demir vd., 2017; Li vd., 2016; Bilgin, 2017) (Şekil 21). Örneğin Lin ve arkadaşlarının $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})\text{OH}_2]^{2+}$ kompleksi ile katkıladıkları UiO-67 kafes yapı, suyun elektrokimyasal oksidasyonunu gerçekleştiren bir katalizöre dönüşmüştür. (Lin vd., 2017).



Şekil 21. UiO-67(bpy) kafes yapıların kullanım alanları (Tu vd., 2018).

b) Kafes yapının içerdiği benzen halkasının türevlendirilmesi:

UiO-66 ve 67 sentezinde kullanılan BDC ve BPDC yerine bu dikarboksilik asitlerin türevleri kullanılarak (Şekil 22) hazırlanan UiO kafes yapılar benzer kristal yapıya sahip olmakla birlikte farklı kimyasal özellikler sergilemektedir (Bai vd., 2017; Biswas ve Van Der Voort, 2013; Zou ve Liu, 2019; Zhang vd., 2016; Cirujano vd., 2015).

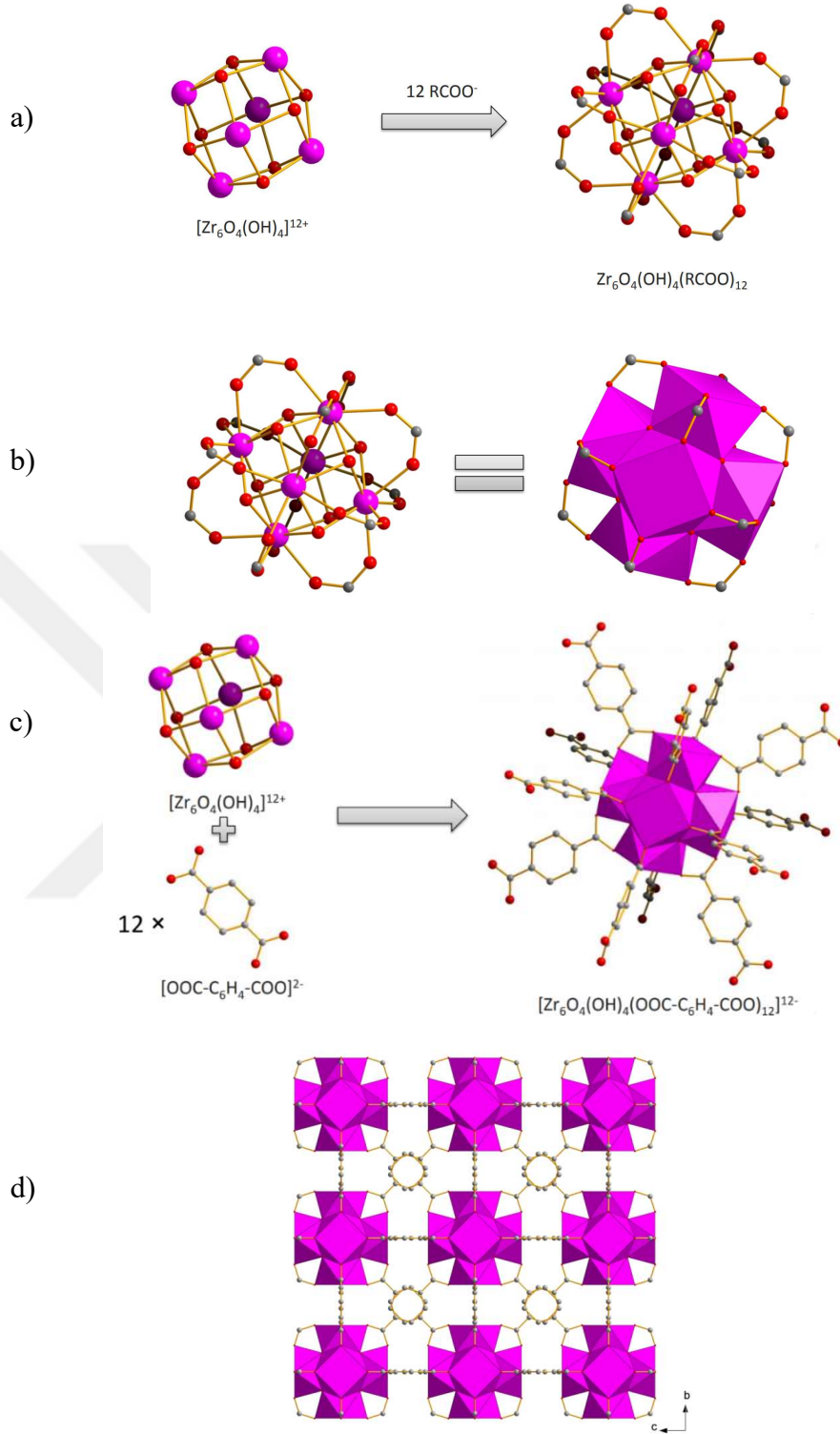


BDC BDC-Br BDC-Cl BDC-NH₂ BDC-CH₃ BDC-(OH)₂ BDC-(CO₂H)₂ BDC-(CF₃)₂
Şekil 22. UiO tipi kafes yapıların hazırlanmasında kullanılan BDC ve BPDC türevlerinden bazıları.

c) Kafes yapının içerdği Zr6 metal kümesinin türevlendirilmesi:

Zr6 metal kümesi kullanılarak kafes yapılara farklı özellikler kazandırılması veya özelliklerinin iyileştirilmesi yeni çalışılmaya başlanan bir konudur. İdeal şartlarda $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümeleri 12 karboksilat köprüsü ile üç boyutlu bir örgü oluşturmaktadır (Şekil 23). $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$ yapı birimlerinin sahip olduğu pozitif yükü dengelemek için 12- yüke ihtiyaç bulunmaktadır ve altı tane dikarboksilat anyonu gerekir. Sonuçta $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OOC-C_6H_4-COO^-)_6]_n$ birimleri gözenekli kafes yapıyı oluşturur. Fakat sentez şartlarına bağlı olarak altı yerine daha az sayıda dikarboksilat ligantı yapıda bulunabilmekte ve yük dengliği için gerekli negatif yükler suyun iyonlaşmasıyla oluşan hidroksit anyonları tarafından karşılanmaktadır. Diğer taraftan sentez sırasında asetik asit veya formik asit gibi mono karboksilik asitler kullanıldıysa onlar da asetat veya format olarak Zr6 metal kümeye koordine olabilmektedir. Aynı zamanda hidroksit anyonları yanında H_2O molekülleri de yapıya dahil olmaktadır.

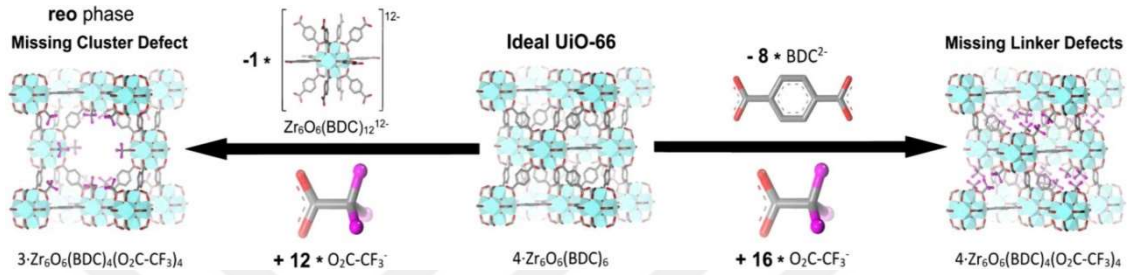




Şekil 23. UiO-66 kafes yapı ve bileşenleri. (URL-1). Zr₆ metal kümesi (a), Zr₆ metal kümenin polihedron gösterimi (b), UiO-66 kristal yapısı (c), Üç boyutlu gösterimi (d).

Shearer ve arkadaşları UiO-66 kafes yapıların sentezinde modülatör olarak sıklıkla kullanılan monokarboksilik asitlerin kafes yapı üzerine olan etkisini detaylı bir

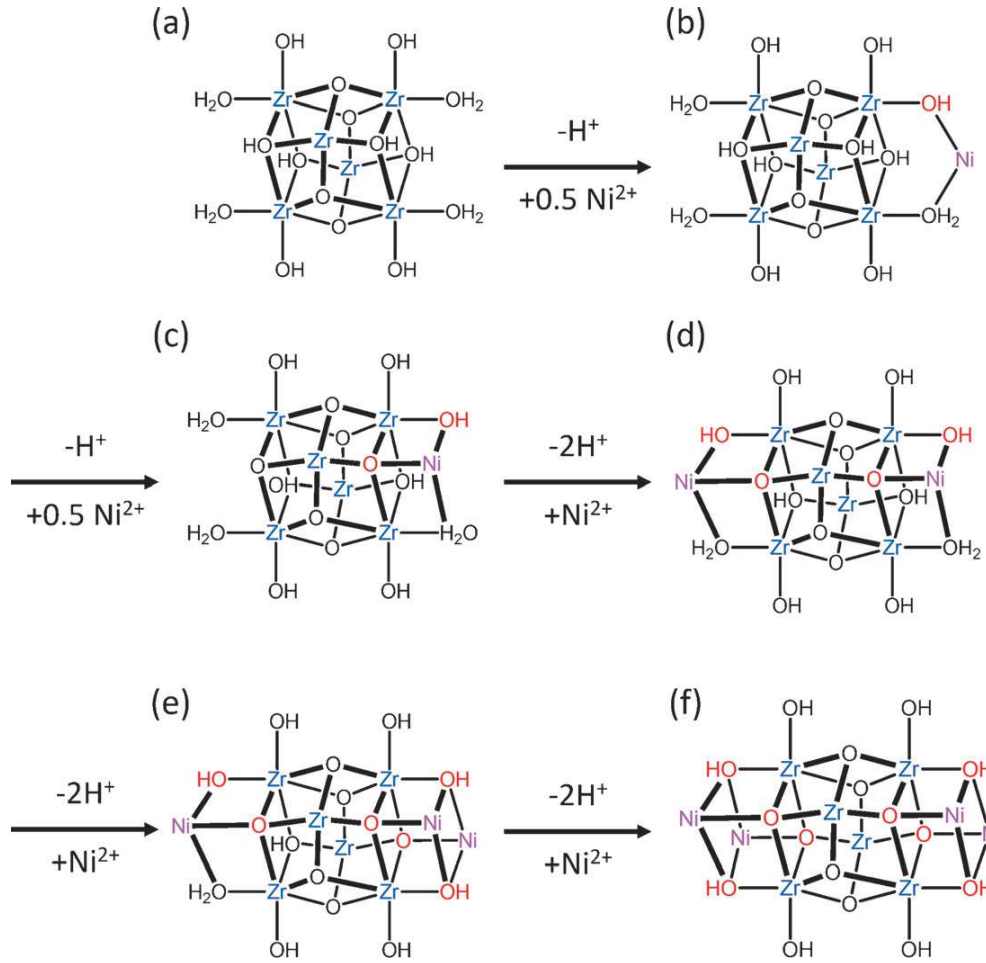
şekilde incelemişlerdir (Shearer vd., 2016) (Şekil 24). Elde edilen bulgulara göre kullanılan asidin türü ve miktarına bağlı olarak kristal yapıda Zr metal küme eksikliğinden kaynaklanan kristal kusuru oluşabilmektedir. Oluşan kristal kusuruna bağlı olarak malzeme bileşimi ve kafes yapı gözeneklilik özellikleri ayarlanabilmektedir. Bu çalışmaya göre, hazırlanan UiO-66 kafes yapıların BET yüzey alanları 1175-1777 m²/g arasında değişmektedir.



Şekil 24. UiO-66 kafes yapı zerine çeşitli monokarboksilik asitlerin etkisi (Shearer vd., 2016).

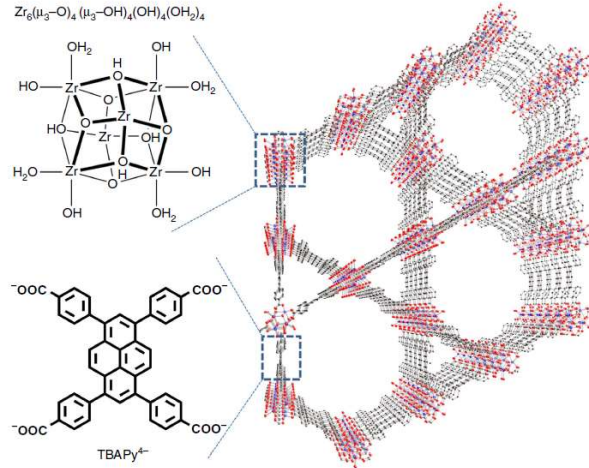
Diğer bir çalışma ise $[Zr_6(O)_4(OH)_8(H_2O)_4]$ metal kümesi üzerindeki $-OH/H_2O$ ligantlarının kullanılmasıyla sentez sonrası ekstra metal iyonlarının yapıya dahil edilmesidir. Bu yolla V, Co, Ni gibi metal iyonlarıyla sentez sonrası metalleme yapılabilmiştir. Bu yöndeki ilk çalışmalardan biri vanadyum metal iyonlarının UiO-66 kafes yapının Zr6 metal kümesinde bulunan $-OH$ ligantlarının deprotonasyonu ile hazırlanmasıdır (Nguyen vd., 2014). Elde edilen bu yeni kafes yapı sikloheksenin benzene dönüşümünü yüksek seçicilikle katalizlemektedir.

Diğer bir önemli çalışma ise Yuan ve arkadaşları tarafından X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada UiO serisindeki 12 koordinasyonlu zirkonyum metal kümesi yerine 8 koordinasyonlu $[Zr_6(O)_4(OH)_8(H_2O)_4]$ yapı birimlerine sahip PCN-700 kafes yapı kullanılmıştır. PCN-700 sentez sonrası metalleme işlemine uygun sekiz $-OH/H_2O$ uç ligantlarına sahiptir. Ayrıca köprü ligant olarak kullanılan 2,2'-dimethylbiphenyl-4,4'-dikarboksilik asit molekülü sayesinde yapısal olarak esnektir. DMF içindeki kobalt veya nikel geçiş metal tuzları tek kristal olarak hazırlanmış PCN-700 ile 85 °C'de 48 saat ısıtılmıştır. Farklı zamanlarda oluşan ürünler X-ışınları cihazında analiz edilerek tepkime ara ürünleri de karakterize edilebilmiştir. Zr6 metal kümenin Ni ile metalleme tepkimesi Şekil 25'te görülmektedir (Yuan vd., 2015).

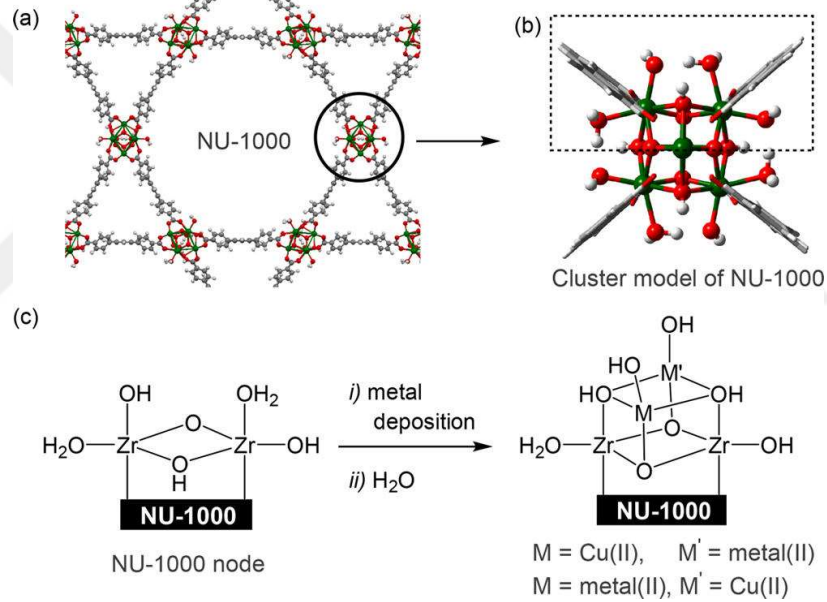


Şekil 25. Zirkonyum metal kümenin, $[Zr_6(O)_4(OH)_8(H_2O)_4]$, Ni ile metalleme basamakları (Yuan vd. 2015). Deprotonlanmaya uğrayan ligant kırmızı ile gösterilmiştir.

Benzer şekilde Li ve arkadaşları NU-1000 olarak adlandırılan bir zirkonyum MOF üzerinde Ni ve kobalt ile metalleme işlemlerini gerçekleştirmişlerdir (Li vd., 2016, 2017). NU-1000 kafes yapısı $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(OH_2)_4$ metal kümeleri ve 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoik asit)piren ligantının oluşturduğu mezo gözenekli bir kafes yapıdır (Şekil 26) (Hod vd., 2015). Li ve arkadaşları NU-1000 kafes yapısının zirkonyum metal kümelerini metalleterek hazırladıkları bu yeni katalizörleri katalitik reaksiyonlarda başarı ile kullanmışlardır. Diğer taraftan Pahls ve arkadaşları da teorik olarak NU-1000 kafes yapıdaki zirkonyum metal kümelerini iki farklı metalle metallemiş ve özelliklerini incelemiştir (Şekil 27) (Pahls vd., 2017).



Şekil 26. NU-1000 kafes yapının şematik gösterimi (Hod vd., 2015).



Şekil 27. NU-1000 kafes yapı ve metallenme reaksiyonu ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), (Pahls vd. 2017). NU-1000 Kafes yapısı (a), Zr₆ birimleri (b), Metallenme reaksiyonu (c).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasallar

ZrCl ₄	Merck Schuchardt OHG
H ₂ BDC	Merck Schuchardt OHG
DMF	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
Formik Asit	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
HCl	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
Aseton	Isolab D97877 Wertheim, Germany
FeCl ₂ ·4H ₂ O	VWR Internatiol bvba Geldenaaksebaan 464
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Merck Schuchardt OHG
CuCl ₂	Merck Schuchardt OHG
Toluen	Sigma-Aldrich D-89555 Steinheim
Etanol/Mutlak Etanol	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
NaOH	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
H ₂ O ₂	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
İzopropil alkol	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
Asetonitril	Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany
Destile su/Ultra destile su	Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ Metal-organik kafes yapıların XRD analizleri Rigaku marka Smart model cihazla 4-50° aralığında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yaptırıldı.
- ✓ Metal-organik kafes yapıların SEM analizleri JEOL marka JSM-6610 model cihazla ve EDS analizleri OXFORD INSTRUMENTS INCA X-ACT marka 51-ADD0013 model cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yaptırıldı.
- ✓ Fabrika ham çay atığından elde ettiğimiz lignin ve metal-organik kafes yapıların (C, H ve N) içerikleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazıyla belirlendi.

- ✓ Yüzey alanı ölçümlerinden önce gözeneklerden çözücü uzaklaştırılması işlemi için Quantachrome Instruments Flovac Degasser Sample Preparation Unit cihazı kullanıldı.
- ✓ Kafes yapıların yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri Quantachrome AUTOSORB IQ2 ve Nova 4200e model cihazıyla yapıldı.
- ✓ Lignin ve kafes yapıların FTIR spektrumları ATR ile Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirildi.
- ✓ Nem tayinleri Nüve MF 120 model kül fırını ile Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda yapıldı.
- ✓ Santrifüj işlemleri için Elektro-mag marka M815 M Bench Top Centrifuge cihazı kullanıldı.
- ✓ pH ayarlamaları HI 221 model Calibration Check Microprocessor pH Meter cihazla yapıldı.
- ✓ Fabrika çay atığından elde edilen lignin LABCONO marka liyafilizatörle Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında kurutuldu.
- ✓ Termik analiz ölçümleri SII marka TG/DTA termik analizörlü A6 6300 model cihazla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirildi. Termik analiz eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda kaydedilmiştir:

Isıtma hızı	: 5 °C/dk
Kullanılan kroze	: Alümina kroze
Atmosfer	: Dinamik hava atmosferi
Gaz akış hızı	: 200 cc/dk
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık aralığı	: 25-800 °C

- ✓ ICP analizleri ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında yaptırılmıştır.
- ✓ HPLC analizlerinin tamamı Akyüz Turumtay ve arkadaşlarının (2016) geliştirdikleri sistem modifiye edilerek Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapıldı. Yürütülen tüm örneklerin analizleri için ters faz (150mm×4,6mm i.d×5µm pd) Fortis marka kolon kullanıldı. Gradient elüsyonu vanilik asit, vanilin, p-kumarik asit ve ferulik asit

standartlarının uygun çözünürlükte ayrılmasını sağlayacak şekilde uygulandı. Bu yöntemde kullanılan çözücüler A: Suda % 2 AA, B: Suda % 70 Asetonitril içermektedir. Gradient sistemi % 90 A mobil fazı ile başlayıp kademeli olarak B mobil fazı yüzdesinin artması ve sonrasında başlangıç düzeyine geri dönecek şekilde ayarlandı. Böylece yüksek polarite ve düşük pH' dan düşük polarite ve yüksek pH' ya doğru gradient elüsyon çalışıldı. 30 dakikalık analiz süresinde akış hızı 1,0 mL/dk olup enjeksiyon hacmi 25 µL olarak seçildi. Analizler için 254-280-315-370 nm deki kromatogramlar 200-400nm aralığında elde edildi. Kolon sıcaklığı kolon fırınında 30 °C' ye, otomatik örnekleyicinin sıcaklığı 20 °C'ye ayarlandı.

HPLC-DAD yönteminin kalibrasyon için, standart karışımının 1,25; 2,5; 5; 10; 20 ve 40 mg/L konsantrasyonlarına karşı HPLC-DAD kromatogramlarından elde edilen pik alanları kullanılarak regresyon grafiği elde edildi. Yöntemin validasyonu için tekrarlanabilirlik ve tayin limitleri belirlendi. Bunun için 1,25 mg/L standart karışımının 7 tekrarlı analizi yapıldı. %95 güven seviyesinde tayin sınırı (LOD) için pik alanlarının standart sapmalarının 3 katının kalibrasyon eğimine oranı kullanılarak mg/L biriminde LOD değerleri elde edildi. Kantitatif tayin sınırlarında (LOQ) ise %95 güven seviyesinde pik alanlarının standart sapmalarının 10 katının kalibrasyon eğimine oranı kullanılarak mg/L biriminde LOQ değerleri elde edildi.

2.3. Deneysel Teknikler

2.3.1. FTIR Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas alarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. IR spektroskopisinde elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki uyarılma enerjilerinden yararlanılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun 780-1000 nm aralığı infrared alan olup bunun 0,78-2,5 µ arasında kalan bölge yakın IR, 2,5-15 µ (dalga sayısı cinsinden ifade edilirse; 4000-667 cm⁻¹) arasında kalan bölge organik kimyada yararlanılan IR bölgesi ve 15-1000 µ (1 mm) arasındaki bölge ise uzak IR olarak bilinir.

FTIR spektroskopisi cihazı tüm fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanır. Yapı aydınlatmada en çok 450-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı kullanılmaktadır.

2.3.2. XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi)

X-Işını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazının kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-Işınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numune yapısını bozmaz ve çok az miktardaki numunelerle bile analiz imkanı sağlar. X-Işını kırınım cihazı oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kristal malzemelerin, ince film ve polimerlerin nitel ve nicel incelemelerinde, jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında, metal ve alaşım analizlerinde, seramik ve çimento sanayisinde, ilaç endüstrisinde belli bir malzeme içindeki polifomların ve safsızlıkların tespit edilmesinde ve arkeolojide tarihi yapıları oluşturan malzemelerin tayinlerinde kullanılabilir.

2.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyinin taratılarak görüntü elde edilen bir elektron mikroskobu türüdür. SEM’ de görüntü tarama sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun alıcılar ile toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirilmesinden sonra katot ışınları tüpünün ekrana aktarılması ile elde edilir. SEM ile seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin morfolojisi, şekil ve boyutları hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

2.3.4. EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numunelerin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Genellikle SEM veya TEM gibi görüntüleme cihazlarıyla birlikte kullanılır. Bu yöntem ile berilyumdan ağır elementler tayin edilebilir ve numuneye genellikle (5-20) keV enerji değerinde bir

elektron demeti gönderilir. Bu demetler numuneye çarptığında numunedeki elementlerin karakteristik X-ışınları spektrumları elde edilir.

2.3.5. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları

Metal-organik kafes yapıların en önemli fiziksel özelliklerinden birisi yüzey alanlarıdır. Gözenekli malzemelerin mikro, mezo ve makro gözenek gibi farklı gözenek yapılarına sahip olmaları nedeniyle gözeneklilik ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Üç boyutlu koordinasyon bileşiklerinden olan metal-organik kafes yapıların yüzey özellikleri BET (Branauer-Emmett-Teller) denklemine göre hesaplanarak belirlenmektedir. BET metodu özellikle mikro ve mezo boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde (katalizörler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit ilaç hammaddeleri, metalurjik tozlar, aşındırıcılar ve polimerler) fiziksel adsorbsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yöntem, numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanmaktadır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda absorplanan miktarlar aynıdır ve burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda bir diz (B noktası), tek tabaka kapasitesine eşit olur (Gregg ve Sing, 1982; Ruthven, 1984). BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0,05-0,30$ aralığında) güvenilirdir ve katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en çok kullanılan metottur (Branauer vd., 1938). BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonu açıklayabildiğinden Langmuir İzotermine göre daha kullanışlıdır.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla şöyle verilmiştir:

- Adsorbentin yüzeyi homojen olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar ve yüzeyde serbestçe hareket edemezler.

- Tabakalarda adsorplanmış her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonuna olanak sağlar.
- Tabakalardaki moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin enerjileri birbiriyle aynı olup birinci tabakadan farklıdır (Noll vd., 1992).

Gazlar için BET izoterm eşitliği;

$$W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right] = \left[\frac{1}{W_m C} \right] + \left[\frac{(C - 1)}{(W_m C)} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \text{ şeklindedir.}$$

Burada P_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı; W_m , tek tabaka kapasitesi; C , adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir (Brunauer vd., 1938).

Yüzey karakterizasyon cihazlarında yüzey alanları N_2 , CO_2 ve He gibi gazlardan biri kullanılarak ölçülmektedir. Analiz ile; BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, iç ve dış yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacimleri, izoterm tipi ve gözenek boyut dağılımı gibi numunelerin yüzey özelliklerine dair araştırmalar yapılabilir. Tez kapsamında hazırladığımız UiO-66 tipi metal-organik kafes yapıların yüzey alanları da BET metodu kullanılarak 77 K'deki sıvı azot sıcaklığında, N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak belirlenmiştir.

2.3.6. Termik Analiz

Termik analiz yöntemi, kontrollü sıcaklık programı uygulanarak maddelerin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Ölçümler azot, hava ve oksijen gibi çeşitli atmosferler altında gerçekleştirilmektedir. Yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren TG (Termogravimetri), DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve DTG (Diferansiyel Termogravimetri)'dir. Termogravimetrik analizde örnek sıcaklığı 1200 °C sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak kaydedilir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine “termogram” denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

2.3.7. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı yaklaşık 1000 °C yüksek sıcaklıkta mg düzeyinde tartılan katı, sıvı veya gaz örneklerde organik bileşiği yüksek saflıktaki oksijen gazı (O₂) ile yakılarak içerdiği karbon (C), hidrojen (H), kükürt (S) ve azot (N) elementlerini yüzdesel olarak tayin eden bir analiz yöntemidir. Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2 mg) örnek kullanılarak eş zamanlı analiz yapılabilir. Cihaz; kromatografi kolonu, adsorpsiyon filtreleri, reaktörler ve oto örnekleyici olarak dört kısımdan oluşmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı kullanılmaktadır. Elementel analiz cihazı ile petrokimya endüstrisi (yağlar ve türevleri), endüstriyel kimya (polimer), çevre (toprak, sediment, su), ilaçlar ve protein analizi gibi homojen olan tüm organik bileşiklerin mikro analizi yapılabilmektedir.

Elementel analiz bize bir bileşiğin kapalı formülünü bulmakta yardımcı olur. Kendilerine ağırlığı bilinen bir örnek verildiğinde bunu yakar ve açığa çıkan gazları karbon, azot, hidrojen ve bazen de azot ve oksijen içeren kolonlarda tutar ve ilk verilen maddenin kütlesi ile kolonlarda tutulan elementlerin kütleleri arasındaki oranı yüzde olarak verir.

2.3.8. HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), hareketli fazın sıvı olduğu yüksek basınç altında hareketli faz ile sabit faz arasında maddelerin dağılma esasına dayanan bir saflaştırma yöntemidir. Bileşenler ilk olarak çözünür ve yüksek basınç altında kromatografi kolonundan geçmeye zorlanır. Başlangıçta basınç, modern sıvı kromatografisinin temel kriteri olarak düşünülmekteydi ve “Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi” olarak adlandırılmaktaydı. Ama günümüzde bu terim geçersiz sayılmaktadır. Çünkü yüksek performans sadece basıncın değil birçok faktörün birleşmesiyle ortaya çıkmaktadır. Bu faktörler; dar bir dağılım aralığında çok küçük partiküllerin kullanılması, gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek basınçta kolon paketleme, doğru-düşük hacimli örnek enjektörleri, duyarlı dedektörler ve iyi pompalama sistemi kullanımı olarak sınıflandırılabilir. Bu nedenle “Yüksek

Performanslı Sıvı Kromatografisi” terimi kullanılmaktadır. Duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uygulanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasında kullanılmasından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. HPLC’nin yaygın olarak kullanılma nedenlerinden biri de birçok bilim dalının, toplumun ve sanayinin ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilir olmasındandır. Amino asitler, proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar, ilaçlar ve pestisitler bu tip bileşiklere örnek olarak verilebilir. HPLC ünitesi; pompa, degazör, oto örnekleyici ve kolon fırınından oluşmaktadır. Balda şeker analizi (glukoz, früktoz, sukroz), meyve sularında HMF analizleri, kuru yemişlerde (antep fıstığı, ceviz, badem, kayısı çekirdeği, ay çekirdeği, kabak çekirdeği vb.), aflatoksin analizleri (B1, B2, G1 ve G2), fenolik madde analizleri vb. yapılabilmektedir.

2.3.9. ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi)

Endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP), katı ve sıvı örneklerde bulunan çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru bir şekilde, niteliksel, niceliksel veya yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir. Teknik elektromanyetik indüksiyonla bir RF güç kaynağı vasıtasıyla kuartz tüp içinde üretilen 10000 K sıcaklığındaki argon plazmaya beslenen analiz edilecek çözeltide bulunan elementlerin iyonize edilmesi, iyonize elementlerin atomlarının yaydıkları emisyonun belirlenmesi ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1 ile 2 dakika arasında değişen sürelerde ölçülür. Optik sistemin uzunluğu ve hareket kesinliği cihazın hassasiyetini etkileyen en önemli faktörlerdir. ICP analiz yöntemi ile çevre, gıda, su ve atık su, mineral, toprak, metalürjik örnekler ve biyolojik sıvılarda bulunan elementlerin ppb seviyede kimyasal analizleri mümkündür.

2.4. Çalışmanın Amacı

Çalışmamızda öncelikle Rize ve çevre illerinin en önemli tarımsal ürünlerinden biri olan çayın üretimi sırasında ortaya çıkan fabrika çay atıklarının değerlendirilmesine farklı bir yaklaşımda bulunmak hedeflenmiştir. Bu bağlamda katma değeri düşük bir malzeme olan çay atığının katma değeri yüksek, gıda ve kozmetik sektöründe oldukça ilgi gören vaniline dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Metal-organik kafes yapılar, uygulama alanlarının çeşitliliği ile son yıllarda büyük ilgi çeken gözenekli malzeme sınıfıdır. Çalışmamız kapsamında yüksek kimyasal ve ısısal kararlılığa sahip UiO-66 tipi metal-organik kafes yapıların sentezlenmesi ve vanilinin üretiminde katalizör olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla vaniline üretiminde kullanılacak reaksiyon şartlarının belirlenmesi için optimizasyonda kullanılmak üzere ferulik asit seçilmiştir. Belirlenen reaksiyon şartları fabrika çay atığından elde edilen ligninin vaniline dönüşüm reaksiyonlarına uygulanmıştır.

2.5. Deneysel Çalışmalar

Literatür kısmında da belirtildiği gibi ideal şartlarda $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümeleri 12 karboksilat köprüsü (altı tane dikarboksilat anyonu) ile $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(\mu_3-OOC-C_6H_4-COO^-)_6]$ birimlerinin üç boyutlu düzenlenmesi sonucu UiO-66 kafes yapıyı oluşturur (Şekil 23). Fakat sentez şartlarına bağlı olarak 6 yerine daha düşük sayıda BDC^{2-} iyonu yapıya dahil olduğunda ortaya çıkan koordinasyon boşlukları su, hidroksit veya diğer monokarboksilat anyonları tarafından tamamlanır. Tez çalışmamızda 6 sayısına yakın BDC^{2-} iyonuna sahip olan kafes yapı ideal olarak adlandırılmış ve UiO-66-İ ile gösterilmiştir.

2.5.1. UiO-66 Tipi Kafes Yapıların Sentezi

2.5.1.1. UiO-66 Kafes Yapısının Sentezi

(3,70 mmol; 0,86 g) $ZrCl_4$ 60 mL DMF içerisinde tamamen çözünene kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Üzerine 0,2 mL saf su ve 5 mL formik asit ilave edildi ve yaklaşık 70 °C’ de 30 dk karıştırıldı. Karışım 75 °C etüvde 1 saat bekletildi. (3,70

mmol; 0,62 g) H₂BDC 40 mL DMF’de berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldı. Zr çözeltisi etüvden alındı. Ligant çözeltisi yavaş yavaş metal çözeltisi üzerine eklendi. Karışım 15 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı. Cam şişelere bölünerek 120 °C etüvde 48 saat bekletildi. 48 saat sonunda numuneler etüvden alınarak teflon filtre ile vakum altında süzüldü. 70 °C’de DMF içinde 1’er gün aralıklar ile 3 gün yıkama yapıldı. Gözeneklerinde bulunan çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması için kafes yapı 200 °C’de 24 saat ısıtıldı (Isıtma işlemi 80 °C ve 120 °C’de basamaklı olarak gerçekleştirildi). 120 °C’de 17 saat vakum altında degaz yapılarak kafes yapı diğer analizler için hazırlandı.

2.5.1.2. UiO-66-Fe Kafes Yapısının Sentezi

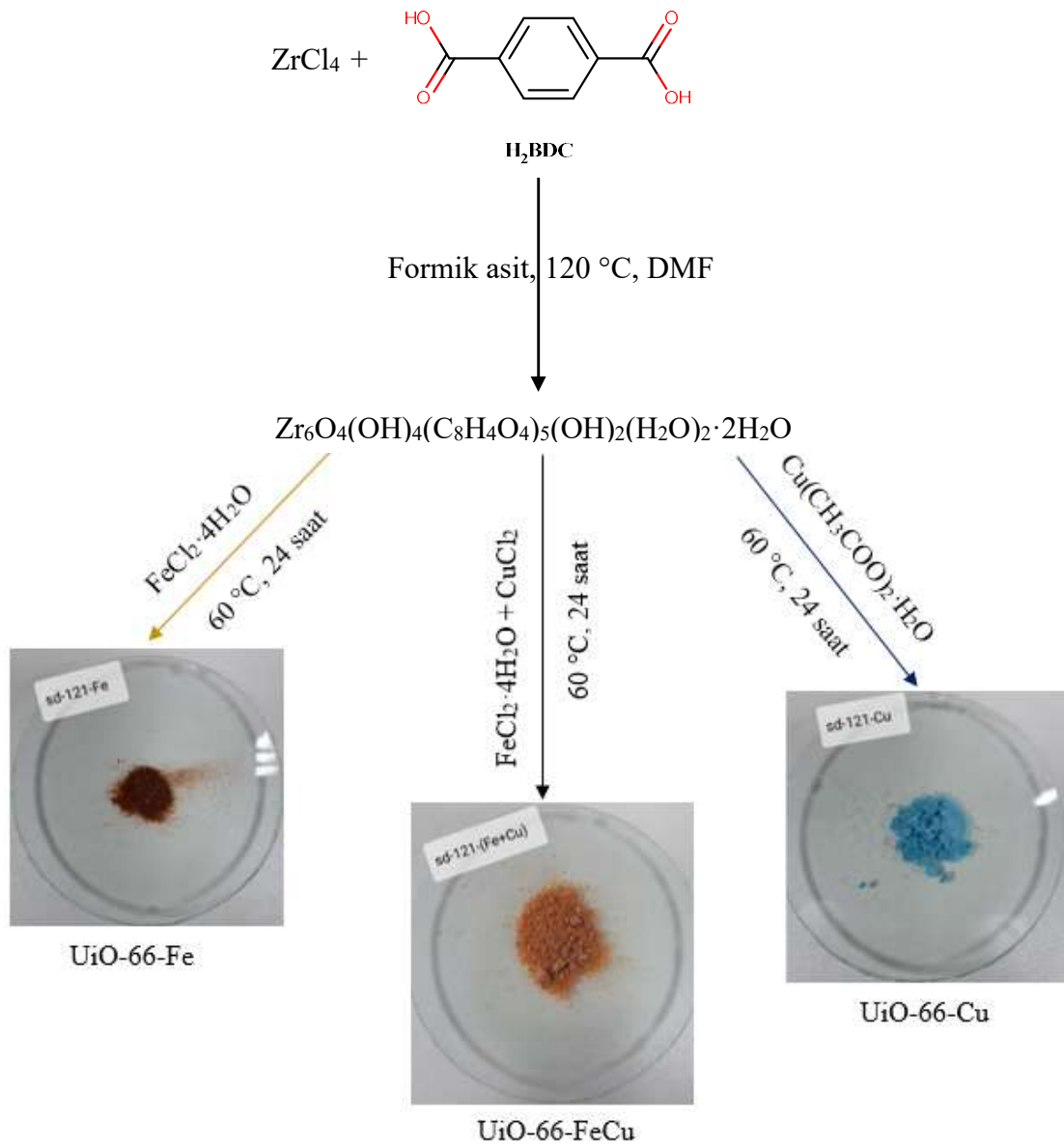
(0,50 mmol; 99,41 mg) FeCl₂·4H₂O 10 mL DMF’ de çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66: Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)₅(OH)₂(H₂O)₂·2H₂O) ilave edildi. 45 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı, soğutularak vakum altında süzüldü. Oluşan renkli çökelek 60 °C etüvde DMF içerisinde 2-3 saat aralıklar ile çözelti berrak olana kadar yıkandı. Elde edilen ürün aseton içerisine alındı. 1 gün aralıklar ile 3 gün aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C’de 14 saat vakum altında degaz yapılarak analizler için hazırlandı.

2.5.1.3. UiO-66-Cu Kafes Yapısının Sentezi

(0,50 mmol; 100,00 mg) Cu(CH₃COO)₂·H₂O 10 mL DMF’ de çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66: Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)₅(OH)₂(H₂O)₂·2H₂O) ilave edildi. 45 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı, soğutularak vakum altında süzüldü. Oluşan renkli çökelek 60 °C etüvde DMF içerisinde 2-3 saat aralıklar ile çözelti berrak olana kadar yıkandı. Yıkama işlemi 3 kez tekrarlandı. Elde edilen ürün aseton içerisine alındı. 1 gün aralıklar ile 3 gün aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C’de 14 saat vakum altında degaz yapılarak diğer analizler için hazırlandı.

2.5.1.4. UiO-66-FeCu Kafes Yapısının Sentezi

(0,03 mmol; 5,00 mg) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,03 mmol; 3,36 mg) CuCl_2 10 mL DMF’ de tamamen çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84,00 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) numunesi ilave edildi. Ultrasonik banyoda 30 dk karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı. Vakum altında teflon filtre ile süzüldü. Oluşan renkli çökelek DMF içerisinde 60 °C’de tekrar yıkandı. Ardından süzülerek aynı miktardaki Fe ve Cu çözeltileri içinde 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda numune süzüldü. Reaksiyona girmeyen metal tuzlarının yapıdan uzaklaştırılması için 60 °C’de 2’şer saat aralıklar ile DMF içerisinde tekrar yıkama yapıldı. Bu işleme çözelti berrak olana kadar devam edildi. Daha sonra elde edilen ürün aseton içine alındı ve 1 gün aralıklar ile 3 gün boyunca aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C’de 14 saat vakum altında degaz yapılarak diğer analizler için hazırlandı.



Şekil 28. UiO-66 Kafes yapılarının sentez reaksiyonlarının şematik gösterimi.

2.5.2. UiO-66-İ Tipi Kafes Yapıların Sentezi

2.5.2.1. UiO-66-İ Kafes Yapısının Sentezi

(8,11 mmol; 1,89 g) $ZrCl_4$ 30 mL DMF içerisinde tamamen çözünene kadar ultrasonik banyoda karıştırıldı. Üzerine 1,36 mL HCl (%37'lik) ilave edildi. Yaklaşık 70 °C' de 90 dk karıştırıldı. (16,19 mmol; 2,69 g) H_2BDC 20 mL DMF'de tamamen çözündükten sonra yavaş yavaş Zr çözeltisine ilave edildi. Karışım tamamen berrak oluncaya kadar karıştırıldı. Teflonlara bölünerek çelik reaktörler içerisinde 220 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra numuneler etüvden alındı. Soğutulduktan sonra teflon filtre ile vakum altında süzüldü. Oluşan ürün 40 mL DMF içerisinde 24 saat bekletildi ve daha sonra 2'şer saat aralıklar ile DMF içerisinde yıkamaya devam edildi. Bu işlem toplam 4 kez tekrarlandı. Son olarak elde ettiğimiz kafes yapı vakum altında süzülerek 55 °C'de kurutuldu.

UiO-66 ideal yapısı 5 °C/dk olacak şekilde tüp fırınında 200 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 10 dk bekletildi. Daha sonra fırın 270 °C'ye 3°C/dk olacak şekilde ısıtılıp 70 saat bekletildi. 120 °C'de 3 saat vakum altında degaz yapılarak kafes yapı diğer analizler için hazırlandı.

2.5.2.2. UiO-66-İ-Fe Kafes Yapısının Sentezi

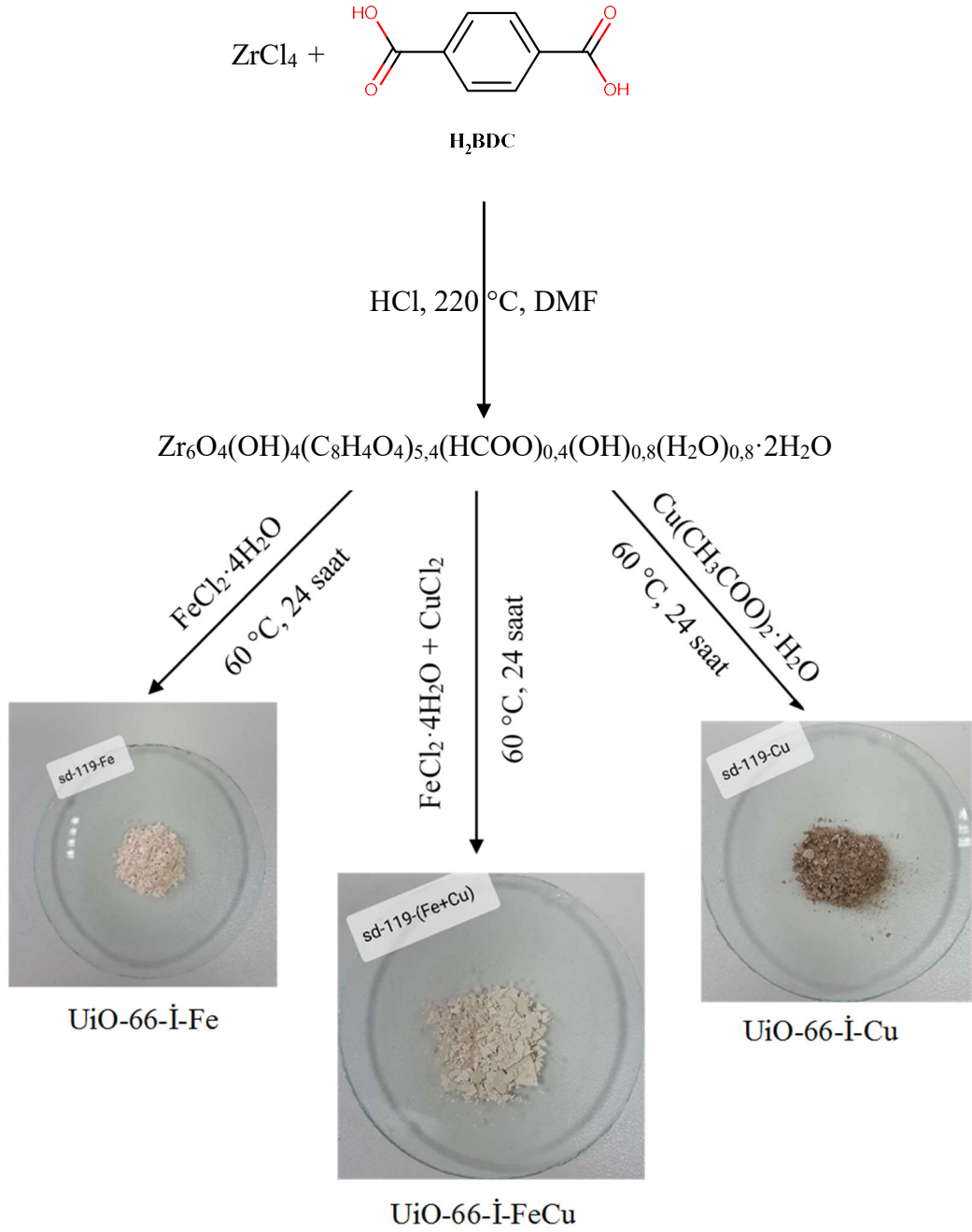
(0,500 mmol; 99,405 mg) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 10 mL DMF'de çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66-İdeal; $Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4)_{5,4}(HCOO)_{0,4}(OH)_{0,8}(H_2O)_{0,8} \cdot 2H_2O$) numunesi ilave edildi. 30 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı, soğutularak vakum altında süzüldü. Oluşan renkli çökelek 60 °C etüvde DMF içerisinde 2-3 saat aralıklar ile çözelti berrak oluncaya kadar yıkandı. Yıkama işlemi 3 kez tekrarlandı. Elde edilen ürün aseton içerisine alındı. 1 gün aralıklar ile 3 gün aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C'de 14 saat vakum altında degaz yapılarak diğer analizler için hazırlandı.

2.5.2.3. UiO-66-İ-Cu Kafes Yapısının Sentezi

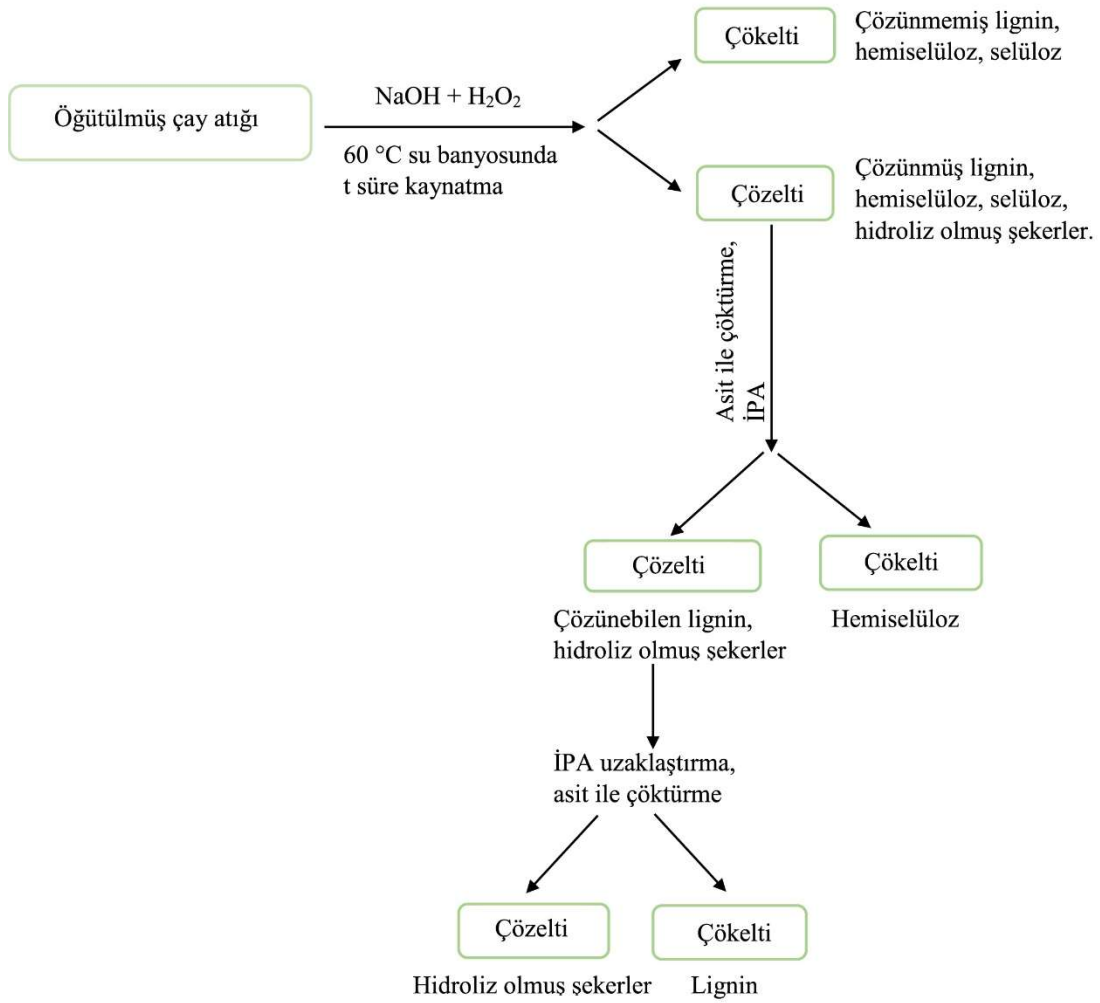
(0,50 mmol; 100,0 mg) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 mL DMF' de çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84,00 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66-İdeal: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{OH})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{0,8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) numunesi ilave edildi. 30 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı, soğutularak vakum altında süzülde. Oluşan renkli çökelek 60 °C etüvde DMF içerisinde 2-3 saat aralıklar ile çözelti berrak oluncaya kadar yıkandı. Yıkama işlemi 3 kez tekrarlandı. Elde edilen ürün aseton içerisinde alındı. 1 gün aralıklar ile 3 gün aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C'de 14 saat vakum altında degaz yapılarak diğer analizler için hazırlandı.

2.5.2.4. UiO-66-İ-FeCu Kafes Yapısının Sentezi

(0,025 mmol; 5,000 mg) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,025 mmol; 3,36 mg) CuCl_2 10 mL DMF' de tamamen çözüldü. Üzerine (0,05 mmol; 84,00 mg) aktive edilmiş MOF (UiO-66-İdeal: $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{OH})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{0,8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) numunesi ilave edildi. Ultrasonik banyoda 30 dk karıştırıldı. Oluşan karışım 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda numune etüvden alındı. Vakum altında süzülde. Oluşan renkli çökelek DMF içerisinde 60 °C'de tekrar yıkandı. Ardından süzülerek aynı miktardaki Fe ve Cu çözeltileri içinde 60 °C etüvde 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda numune süzülde. Reaksiyona girmeyen metal tuzlarının yapıdan uzaklaştırılması için 60 °C'de 2'şer saat aralıklar ile DMF içerisinde tekrar yıkama yapıldı. Bu işleme çözelti berrak oluncaya kadar devam edildi. Daha sonra elde edilen ürün aseton içine alındı ve 1 gün aralıklar ile 3 gün boyunca aseton ile çözücü değişimi yapıldı. Numune 120 °C'de 14 saat vakum altında degaz yapılarak diğer analizler için hazırlandı.



Şekil 29. UiO-66-İ Tipi kafes yapılarının sentez reaksiyonlarının şematik gösterimi.



Şekil 30. Fabrika çay atığının bileşenlerine ayrıştırılmasının şematik gösterimi.

2.5.4. Kataliz Çalışmaları

2.5.4.1. Ferulik Asidin Vaniline Dönüştürülmesi

(0,257 mmol; 50 mg) ferulik asit ($C_{10}H_{10}O_4$), 30 mL mutlak etanolde çözüldü. Üzerine 500 μ L H_2O_2 (%30'luk), 25 μ L MeCN ilave edildi. Daha sonra çözeltiliye 120 °C'de aktive edilmiş MOF ilave edilerek 2 saat yağ banyosunda reflaks yapıldı. Oda şartlarına soğutuldu ve teflon filtre ile süzülerek kullanılan katalizör çözeltiliden ayrıldı. Süzüntü balon jojeye alındı, hacim mutlak etanol ile 25 mL'ye tamamlandı. Örnek HPLC' de yürütülmeden önce 1/10 seyreltme faktörüyle (500 μ L ultra destile su + 400 μ L mutlak etanol + 100 μ L örnek) seyreltilerek analize hazırlandı.

Bu işlemler ferulik asitten vanilin üretimi reaksiyonunda optimum şartların belirlenebilmesi için; başlangıç tuzlarında, tüm katalizörlerde, en iyi katalizör şartlarının (miktar, reaksiyon sıcaklığı, H₂O₂ miktarı, reaksiyon süresi) belirlenmesinde aynı şekilde uygulanmıştır. Hazırlanan örneklerin analizleri bekletilmeden yapıldı.

2.5.4.2. Ligninin Vaniline Dönüştürülmesi

Bileşenlerine ayrıştırılan ham çay atığından elde edilen ligninin oksidasyon reaksiyonları model bileşik olarak seçilen ferulik asitin vaniline dönüştürülmesinde belirlenen optimum şartlar ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kataliz sırasında < 0,075 mm tanecik boyutlu ham çay atığından elde edilen lignin kullanıldı. Reaksiyonlar ekstraksiyon yapılmış ve ekstraksiyon yapılmamış lignin örnekleri için hem reflaks sıcaklığında hem de 120 °C’de çelik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir (50 mg lignin, mutlak etanol, 500 µL H₂O₂ (%30’luk), 25 µL MeCN, 120 °C’de aktive edilmiş UiO-66-İ-Cu). Reaksiyon sonrası örneklerden katalizör süzülerek ayrıldı ve net hacim belirlendi. Örnekler HPLC’ de yürütülmeden önce 1/2 seyreltme faktörüyle (250 µL ultra destile su + 250 µL örnek) seyreltilerek analize hazırlandı. Analiz sonuçlarına göre ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş lignin örneklerinden elde edilen % vanilin değerleri ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış lignin örneklerinden elde edilen % vanilin değerlerine göre daha yüksek olduğundan çalışmamızın diğer aşamalarında ekstraksiyon yapılmış lignin örnekleri kullanıldı.

Vanilin verimleri; [NaOH (2M)], [NaOH (2M) + UiO-66-İ-Cu], [asetik asit + UiO-66-İ-Cu], [NaOH (2M) + askorbik asit (100 mg) + UiO-66-İ-Cu], [Nitrobenzen (0,250 µL) + UiO-66-İ-Cu] ortamlarında ve son olarak lignin örneğine bazik hidroliz uygulanarak test edildi. Bazik hidroliz 2 basamakta gerçekleştirildi. Bunun için ilk basamakta; 50 mg lignin, 8 mL mutlak etanol, 8 mL 4N NaOH, 500 µL H₂O₂ (%30’luk), 25 µL MeCN ortamında 120 °C etüvde çelik reaktörde 2 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda örnek etüvden alınarak oda şartlarına soğutuldu. Süzülmeden önce çözelti ortamı 1 M HCl çözeltisi ile nötralleştirildi. Süzüldü ve kuruluğa kadar evapore edildi. Örnek etil asetat ile yıkandı (6*4 mL) ve her yıkama sonrası santrifüj yapıldı. Toplam ekstrakt evapore edilerek etil asetat ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan katı mutlak etanol ile çözünerek alındı. Hidroliz ürünlerini belirleyebilmek için örnekler (1/2

seyreltme faktörüyle) seyreltilerek analiz edildi. İkinci basamakta ise ilk basamaktan elde edilen örnek üzerine 500 µL H₂O₂ (%30'luk), 25 µL MeCN ve aktive edilmiş UiO-66-İ-Cu ilave edilerek çelik reaktörler 120 °C etüvde 2 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda örnek oda şartlarına soğutularak süzöldü ve katalizör çözeltiden ayrılarak net hacim belirlendi. 1/2 seyreltme faktörüyle seyreltilerek HPLC'de yürütöldü. Vanilin ve hidroliz ürünleri belirlendi.



3. BULGULAR

“Metallendirilmiş Metal-Organik Kafes Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Vanilin Üretiminde Kullanılması” isimli tez çalışmamız kapsamında başlangıçta benzen 1,4’-dikarboksilik asitin zirkonyum (IV) metaliyle koordine olduğu UiO-66 ve UiO-66-ideal tipi kafes yapılar hazırlanmıştır. Daha sonra bu kafes yapılar Fe, Cu ve FeCu ile metallendirilerek altı yeni zirkonyum metal-organik kafes yapı sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin; enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-Işınları toz kırınımı (PXRD), termik analiz, elementel analiz ve ICP gibi çeşitli yöntemler ile karakterizasyonları yapılmıştır. BET metoduyla 77 K’deki sıvı azot ortamında, N₂ gazı adsorpsiyonuna dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmıştır. Bileşiklerin FTIR spektrumları ATR tekniği kaydedilerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz (C, H) ve ICP (Zr, Fe, Cu) sonuçları Tablo 2’ de verilmiştir.

Hazırlanan kafes yapıların PXRD desenleri Şekil 31-32’de verilmiştir.

Şekil 33-36’da sırasıyla UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu ve UiO-66-FeCu adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilirken, Şekil 37-40’da ise sırasıyla UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir.

Şekil 41-47’de UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu kafes yapıların SEM görüntüleri, Şekil 48-54’te UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Hazırlanan kafes yapıların EDS görüntüleri Şekil 55-60’da görülmektedir.

UiO-66-Fe, UiO-66-Cu ve UiO-66-FeCu kafes yapılarının 800 °C’ye dinamik hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 61’de, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarının TG eğrileri ise Şekil 62’de gösterilmiştir.

Şekil 63-64'te ise hazırlanan kafes yapılara ait FTIR spektrumları verilmiştir. Ham çay atığından elde edilen ligninlere ait FTIR spektrumları ise Şekil 65'tedir.

Şekil 66'da standart fenolik bileşik karışımından oluşan 10 ppm çözeltinin 280 nm de HPLC-DAD kromatogram sonuçları görülmektedir.

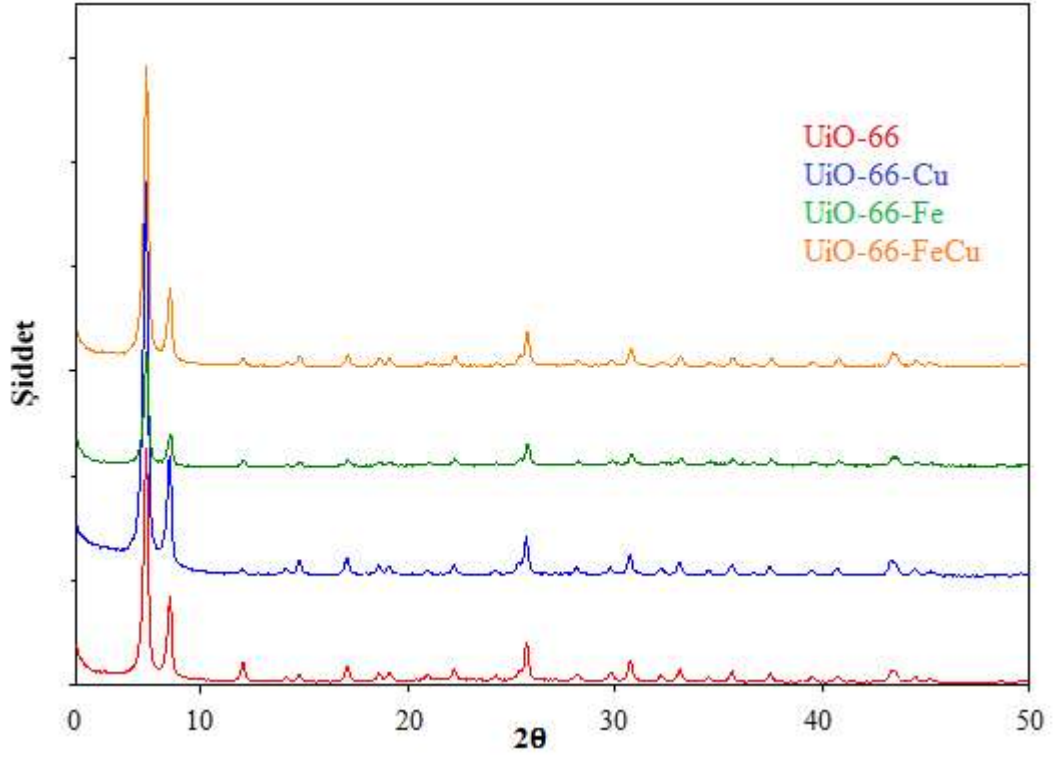
Ham çay atığından elde edilen ligninin vaniline dönüşüm reaksiyonlarında optimum şartların belirlenmesinde model bileşik ferulik asit üzerinden gerçekleştirilen kataliz çalışmalarının sonuçları Tablo 3-7'da belirtilmiştir. Tablo 8'de <0,075 mm tanecik boyutlu ham çay atığından elde edilen % lignin değerleri, Tablo 9'da HPLC-DAD yönteminin validasyon ve kalibrasyon değerleri verilmiştir.

Katalizör olarak kullanılan UiO-66-İ-Cu kafes yapının lignin oksidasyonundaki sonuçları ise Tablo 10-11'de belirtilmiştir.

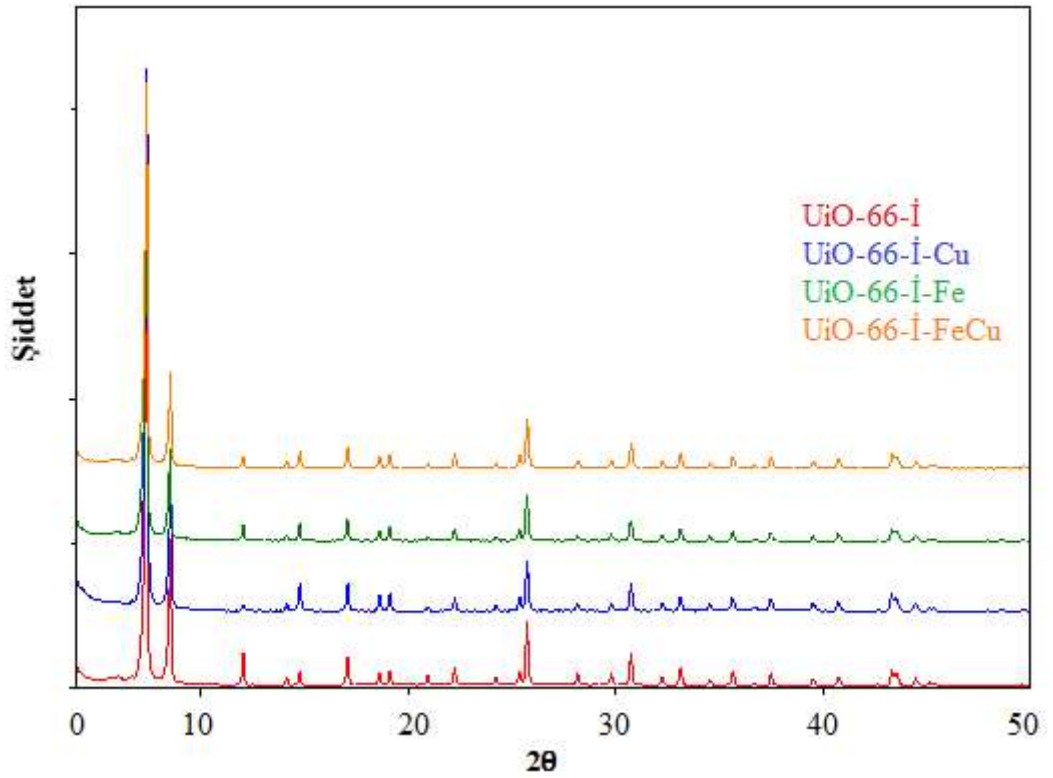
Tablo 2. Hazırlanan kafes yapıların elementel analiz ve ICP sonuçları.

Numunenin Adı Molekül formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	İçerik (%)				
		C	H	Zr	Fe	Cu
UiO-66; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1605,32	29,94 (29,93)	2,07 (2,13)	29±1 (34,09)	-	-
UiO-66/Fe; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{3,5}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_2\text{O}_{2,5}(\text{FeCl})_{4,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2029,90	21,52 (23,67)	2,39 (1,56)	21±1 (26,96)	12,40±0,1 (12,38)	-
UiO-66/Cu; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}(\text{OH})_{2,6}(\text{Cu})_{1,3} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1690,74	28,79 (28,42)	2,01 (1,91)	27±1 (32,37)	-	4,90±0,1 (4,89)
UiO-66/FeCu; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_{0,6}(\text{H}_2\text{O})_{0,6}(\text{OH})_{2,8}(\text{FeCl}_2)_{1,2}(\text{CuCl})_{0,2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1775,95	26,43 (27,05)	2,52 (1,85)	24±1 (30,82)	3,70±0,1 (3,77)	0,65±0,01 (0,72)
UiO-66-İ; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{OH})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{0,8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1646,92	31,95 (31,80)	3,19 (1,98)	29±1 (33,23)	-	-
UiO-66-İ/Fe; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{OH})_{0,45}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}(\text{FeCl}_2)_{0,35}(\text{OH})_{0,7} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1726,97	30,65 (30,32)	2,52 (2,10)	27±0,1 (31,69)	1,04±0,01 (1,13)	-
UiO-66-İ/Cu; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{CH}_3\text{COO})\text{O}_{1,6}\text{Cu}_{3,4} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1955,59	27,40 (28,01)	1,95 (1,91)	25±1 (27,99)	-	10,80±2 (11,05)
UiO-66-İ/FeCu; $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{5,4}(\text{HCOO})_{0,4}(\text{OH})_{0,35}(\text{H}_2\text{O})_{0,35}(\text{FeCl}_2)_{0,15}(\text{OH})_{0,9}(\text{CuCl})_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1713,21	28,99 (30,57)	2,47 (2,00)	26±1 (31,95)	0,46±0,01 (0,49)	1,09±0,03 (1,11)

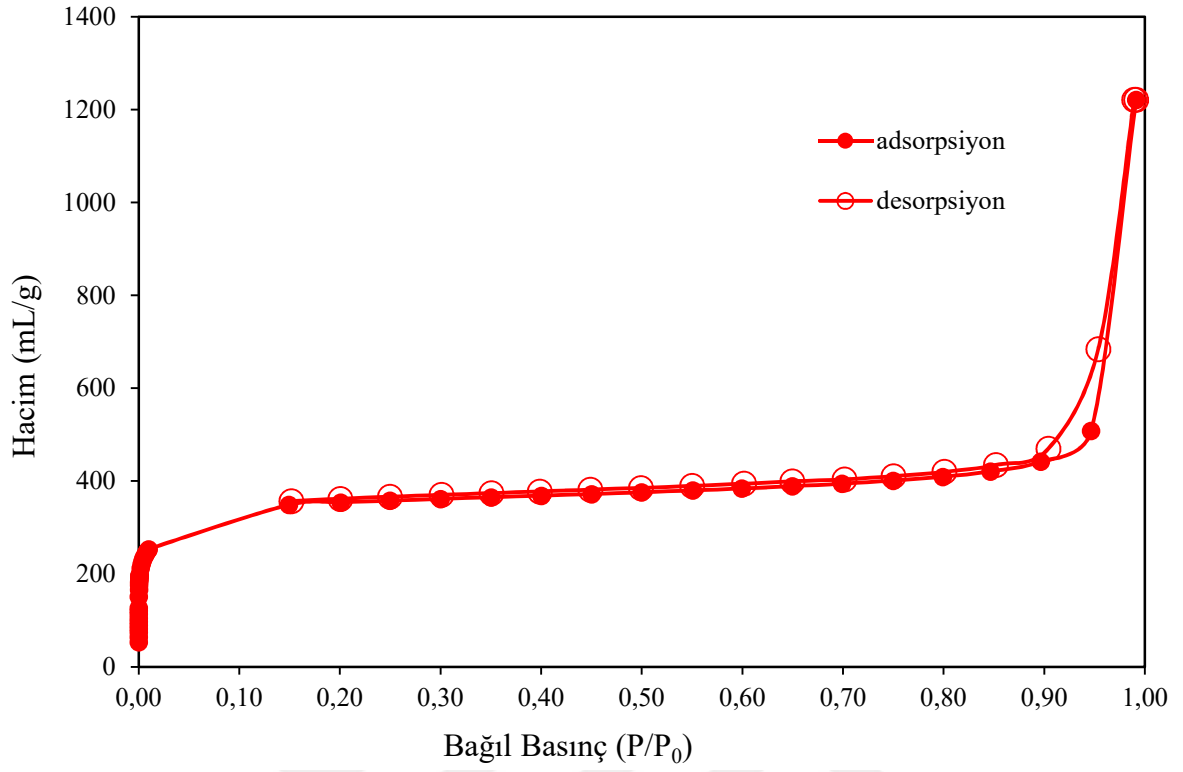
*Parantez içerisinde verilen değerler teorik değerlerdi



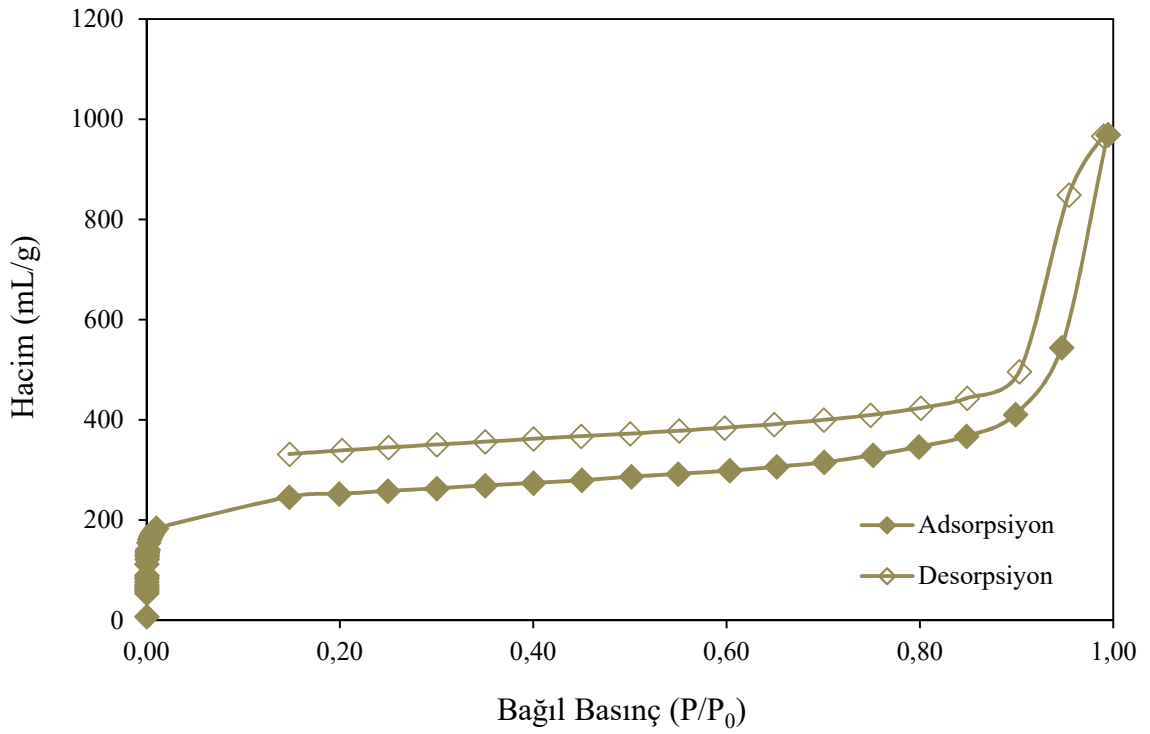
Şekil 31. UiO-66 kafes yapılarının PXRD desenleri; UiO-66 (kırmızı), UiO-66/Cu (mavi), UiO-66/Fe (yeşil) ve UiO-66/FeCu (turuncu).



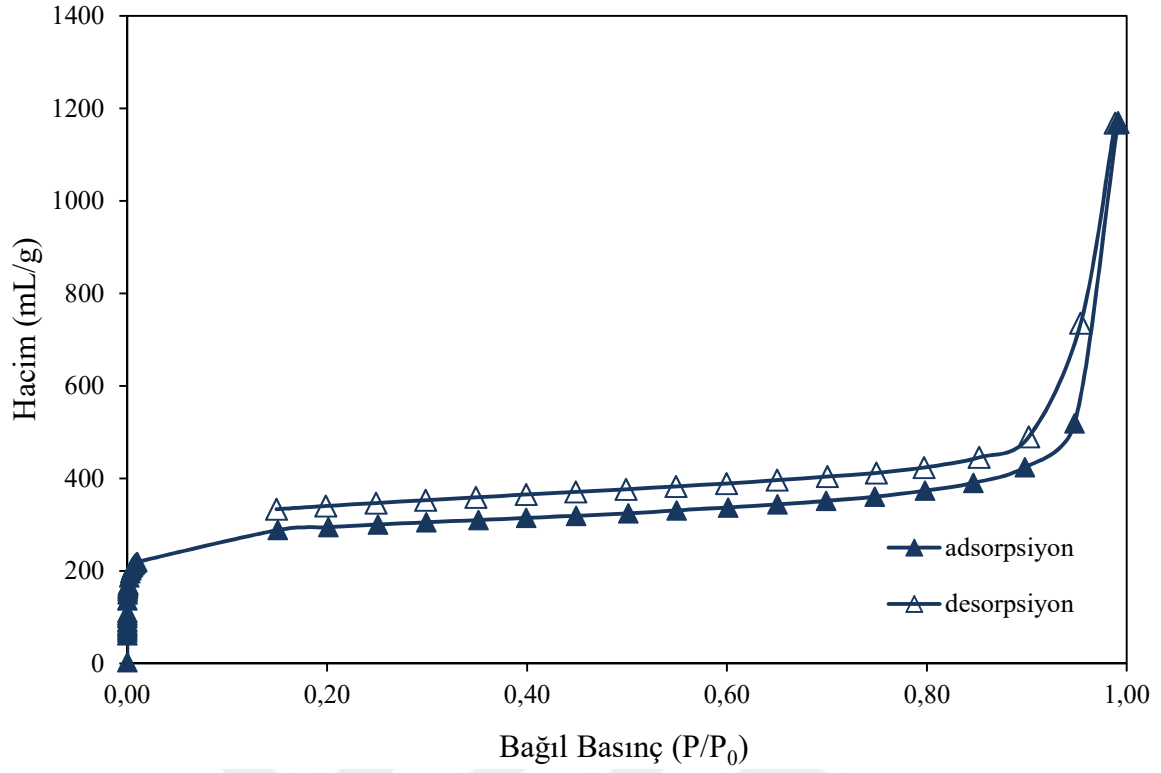
Şekil 32. UiO-66-I kafes yapılarının PXRD desenleri; UiO-66 (kırmızı),UiO-66-I- Cu (mavi), UiO-66-I-Fe (yeşil) ve UiO-66-I-FeCu (turuncu).



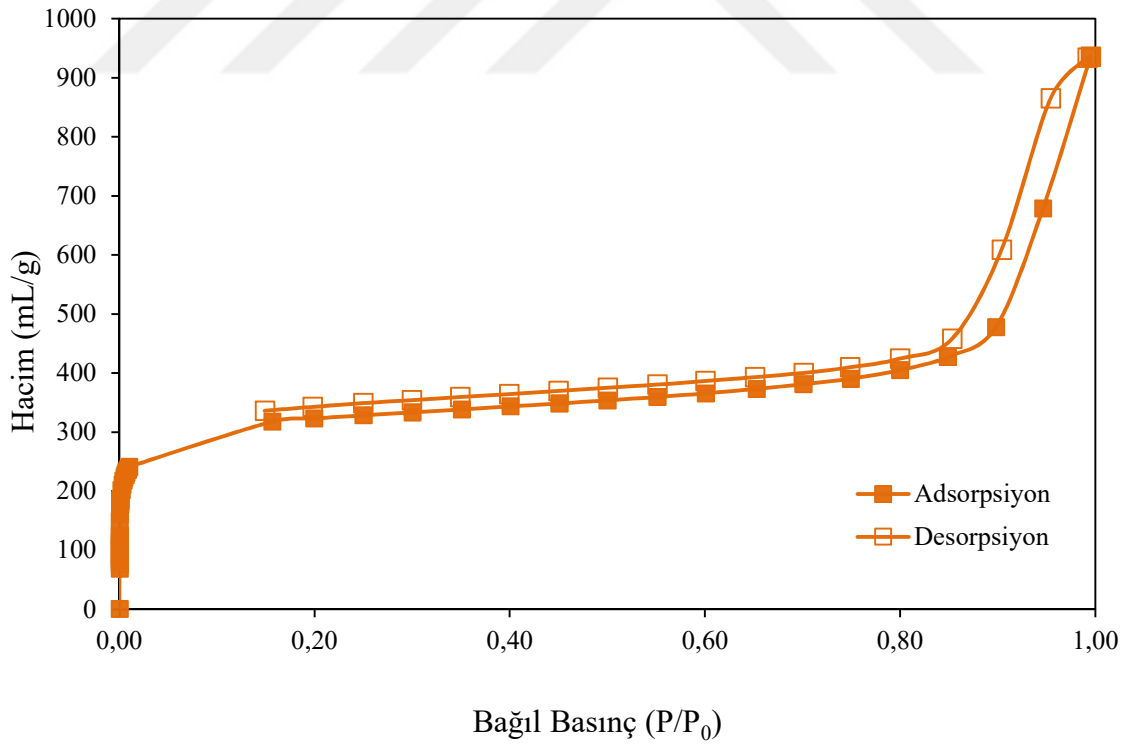
Şekil 33. UiO-66 kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.



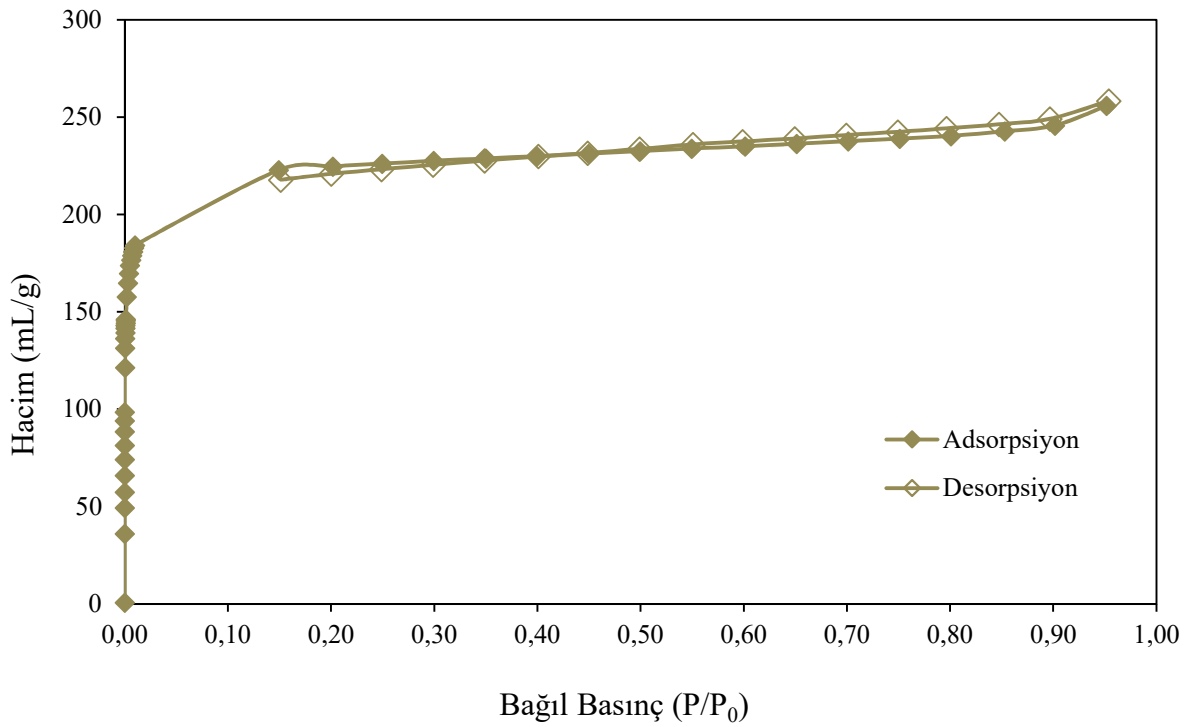
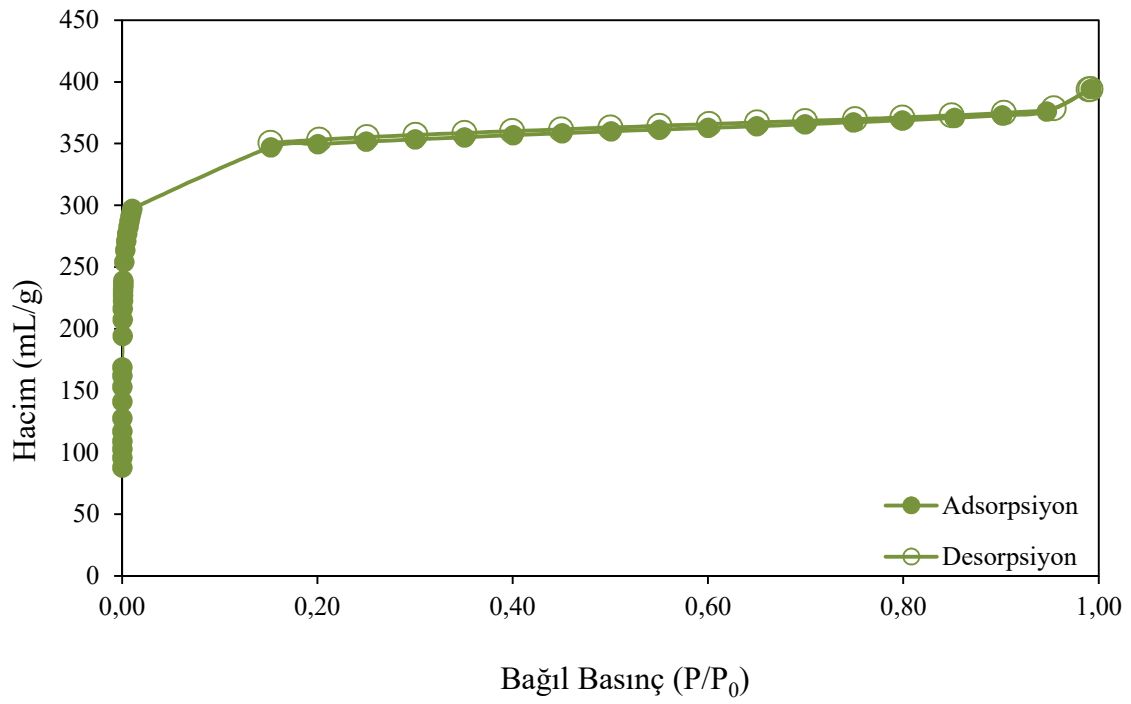
Şekil 34. UiO-66-Fe kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.

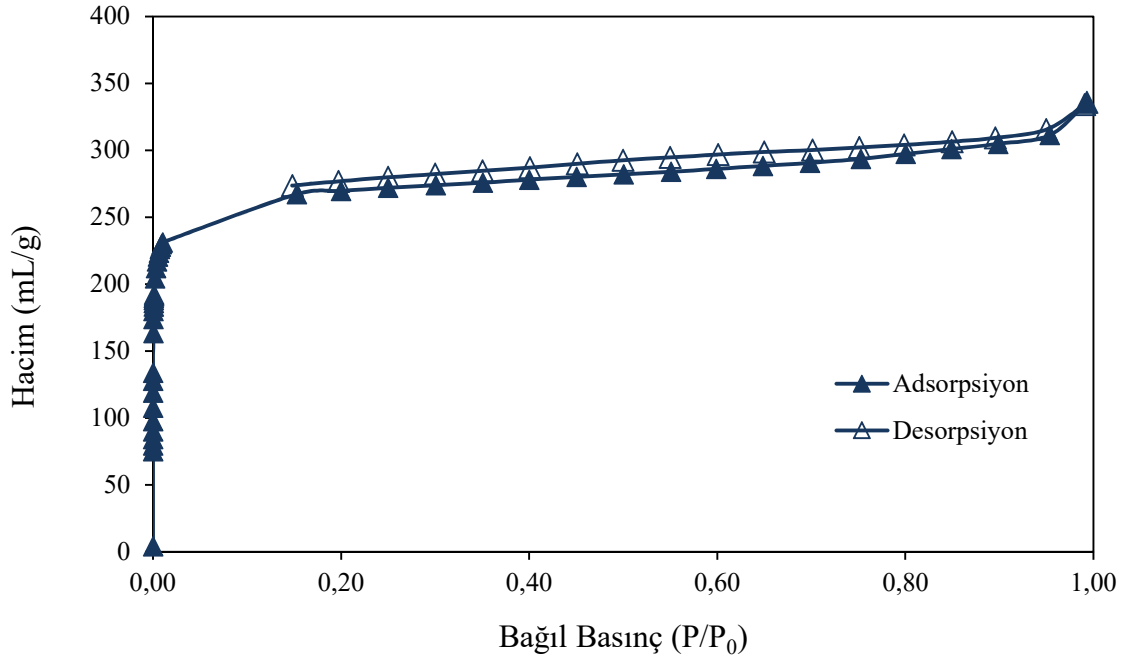


Şekil 35. UiO-66-Cu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.

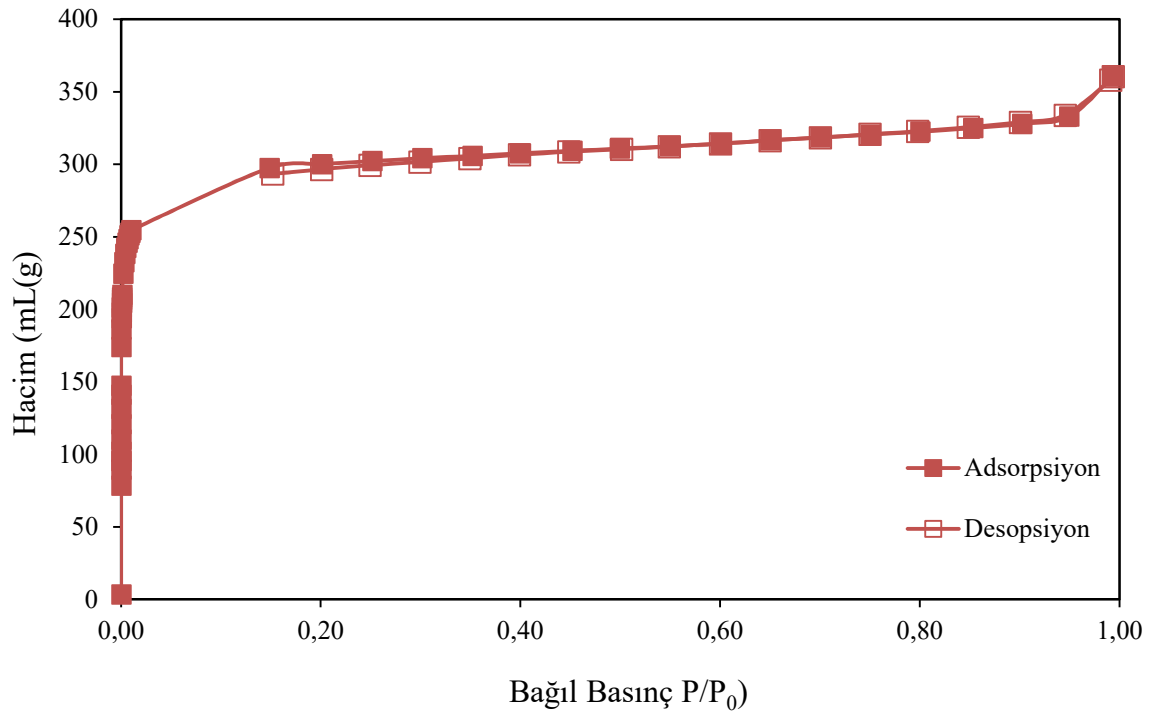


Şekil 36. UiO-66-FeCu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.

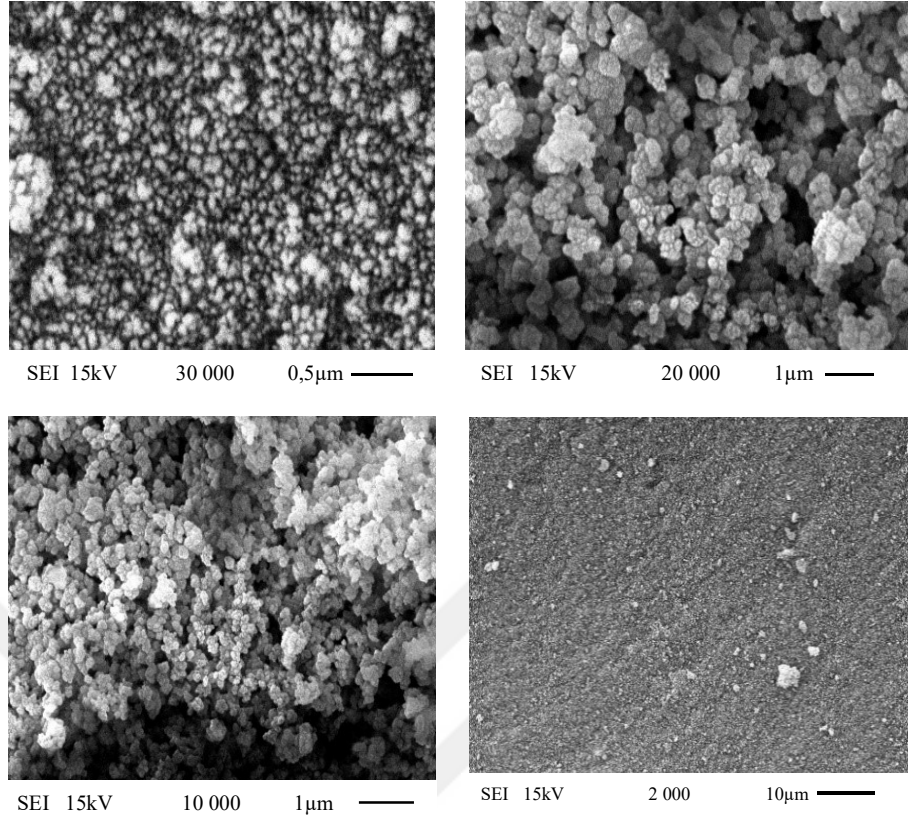




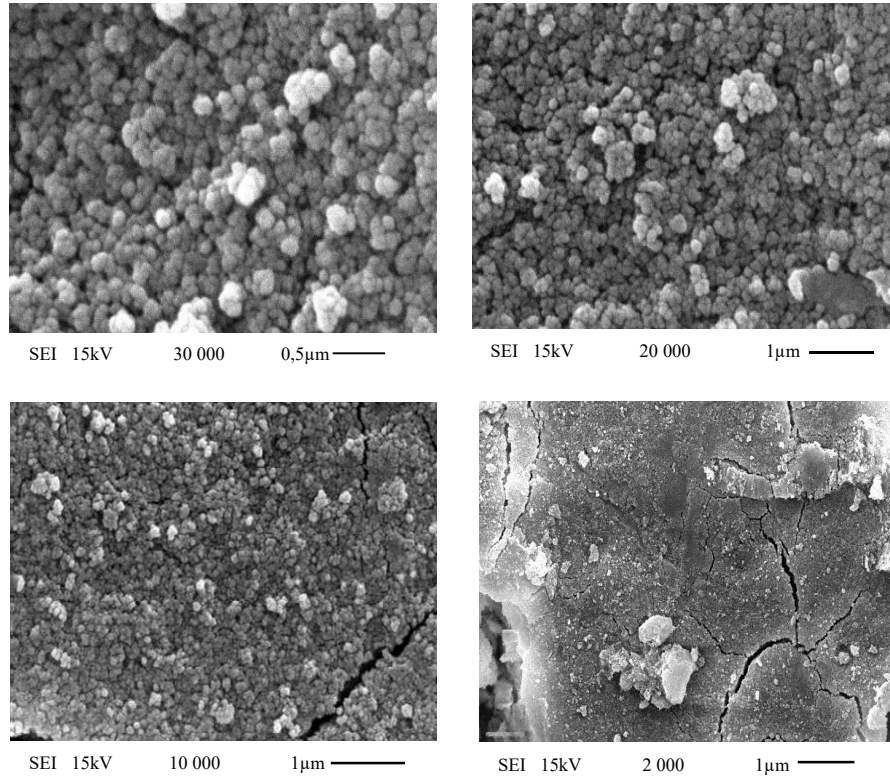
Şekil 39. UiO-66-İ-Cu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



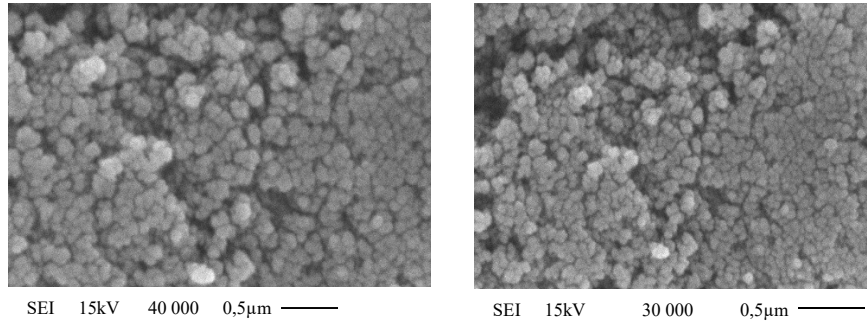
Şekil 40. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısına ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



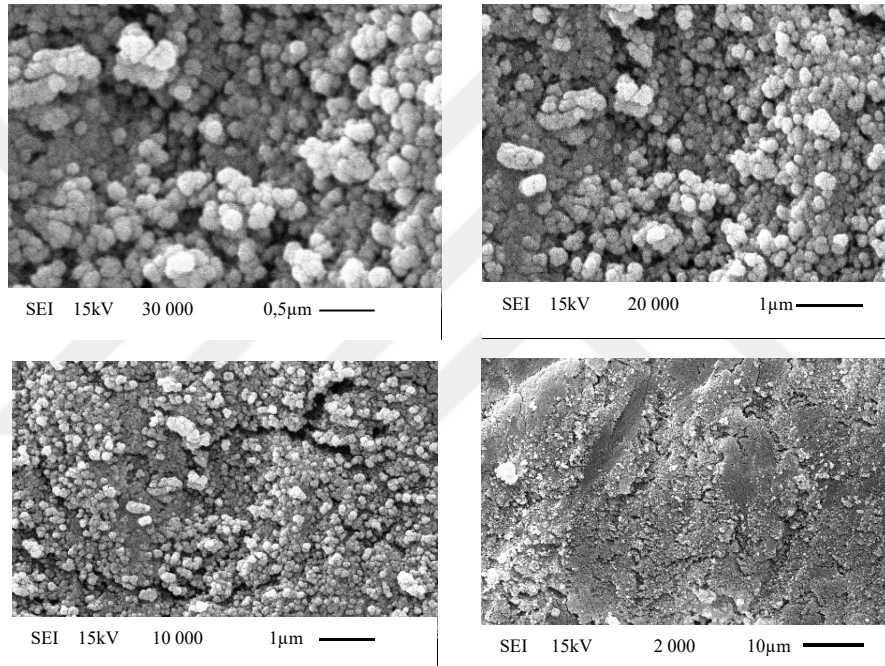
Şekil 41. UiO-66 kafes yapısının SEM görüntüleri.



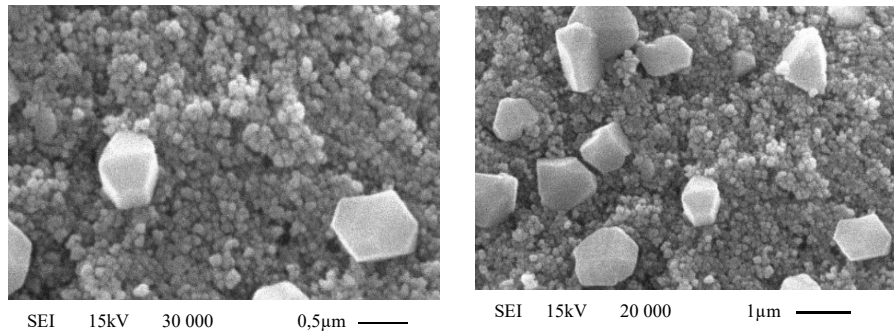
Şekil 42. UiO-66-Fe kafes yapısının SEM görüntüleri.



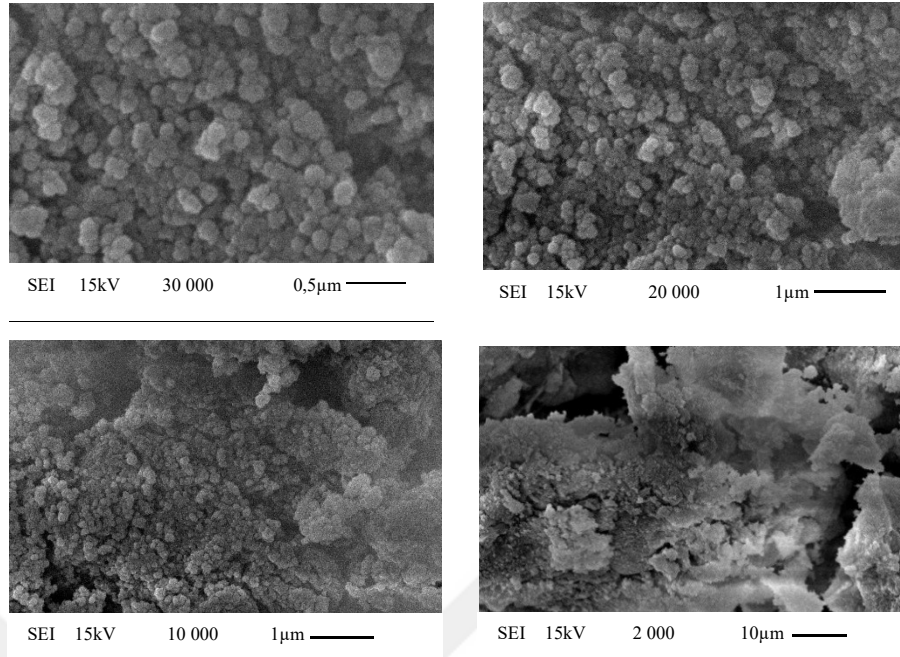
Şekil 43. UiO-66-Fe kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



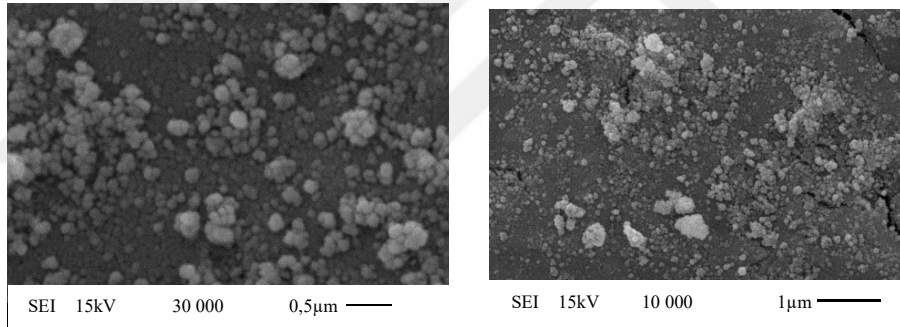
Şekil 44. UiO-66-Cu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.



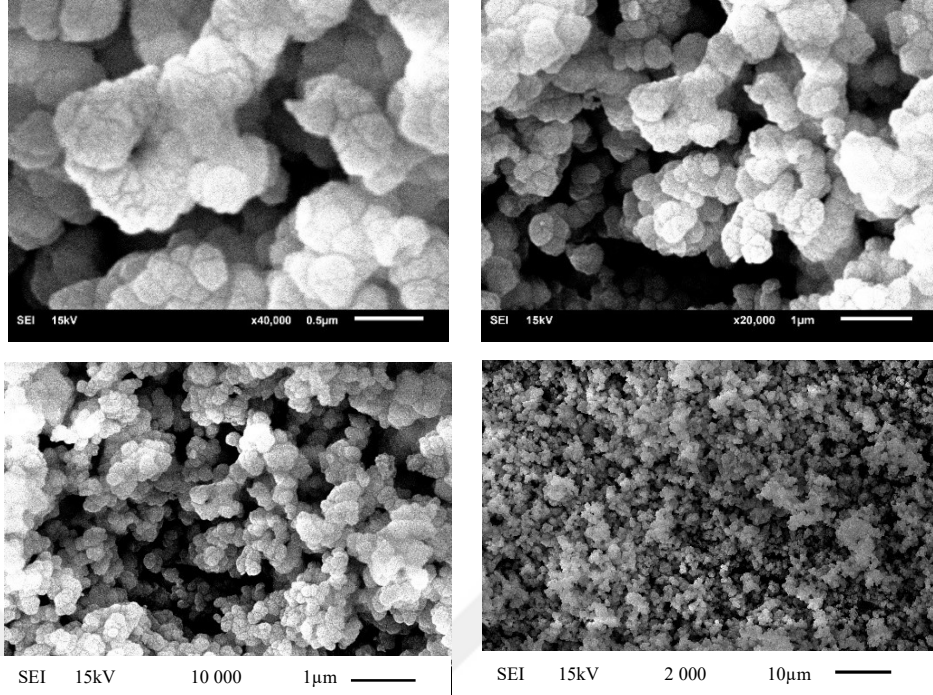
Şekil 45. UiO-66-Cu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



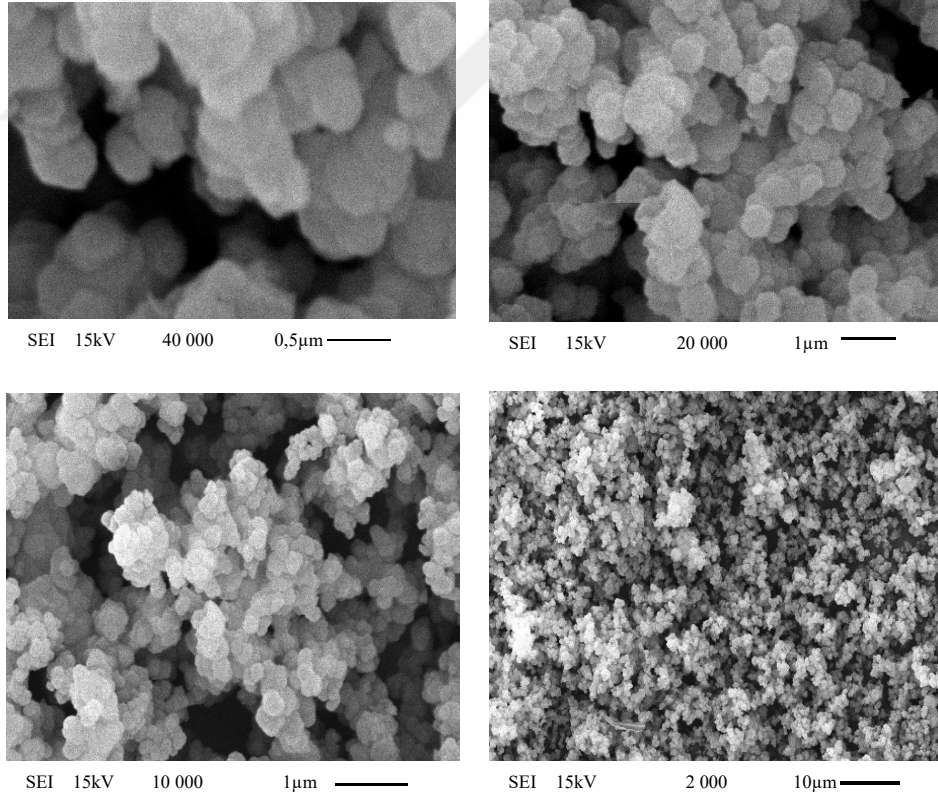
Şekil 46. UiO-66-FeCu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.



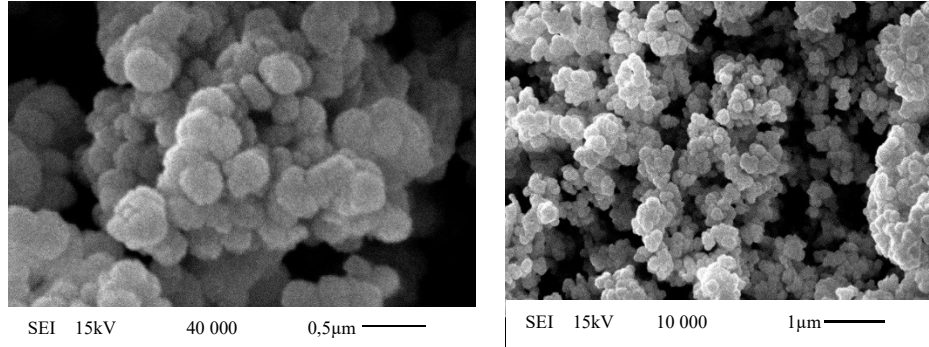
Şekil 47. UiO-66-FeCu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



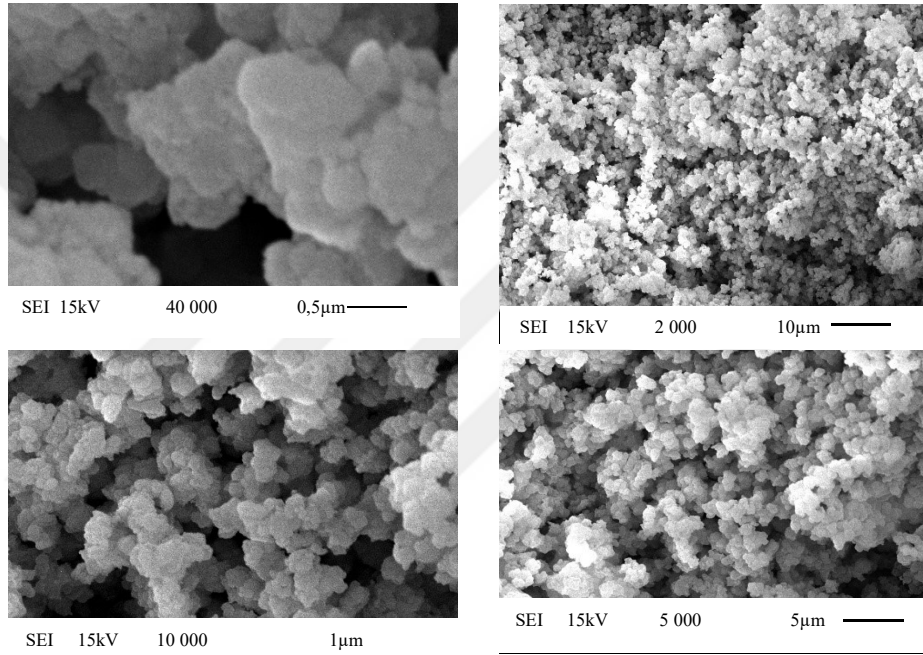
Şekil 48. UiO-66-İ kafes yapısına ait SEM görüntüleri.



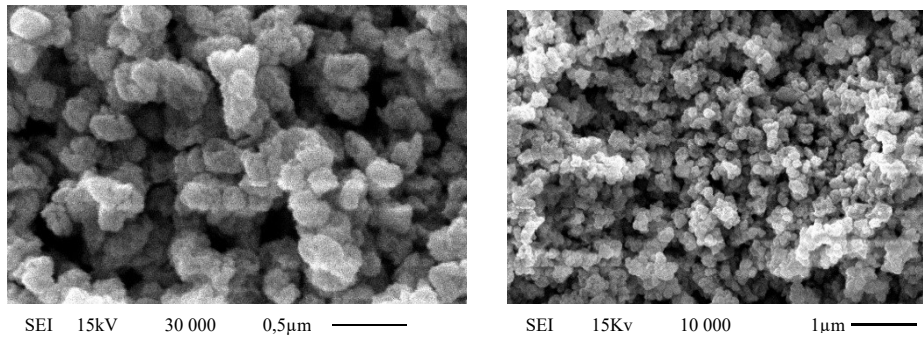
Şekil 49. UiO-66-İ-Fe kafes yapısının SEM görüntüleri.



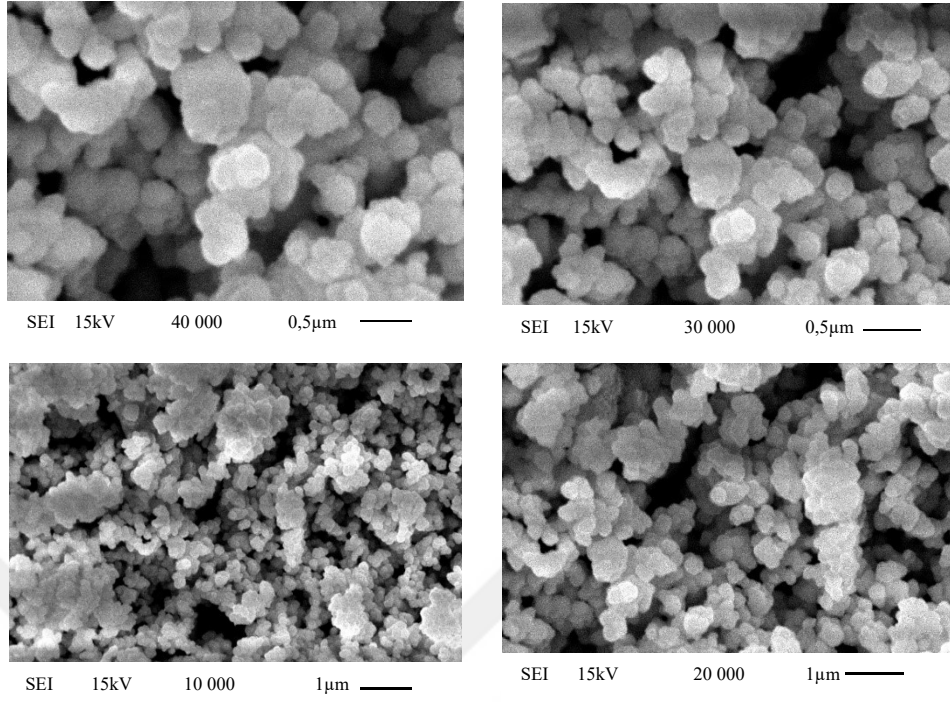
Şekil 50. UiO-66-İ-Fe kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



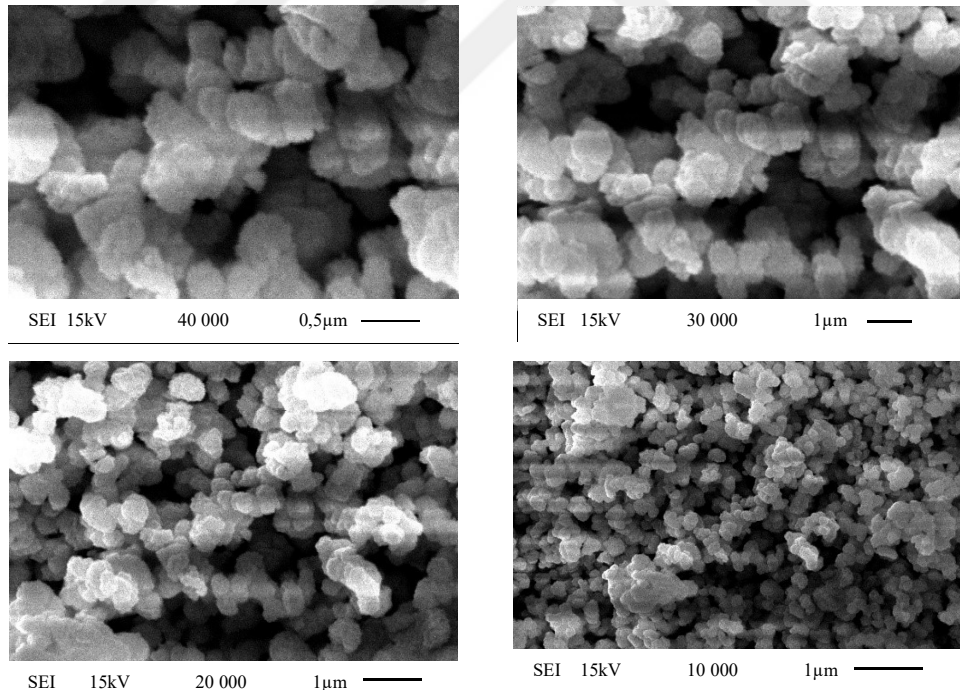
Şekil 51. UiO-66-İ-Cu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.



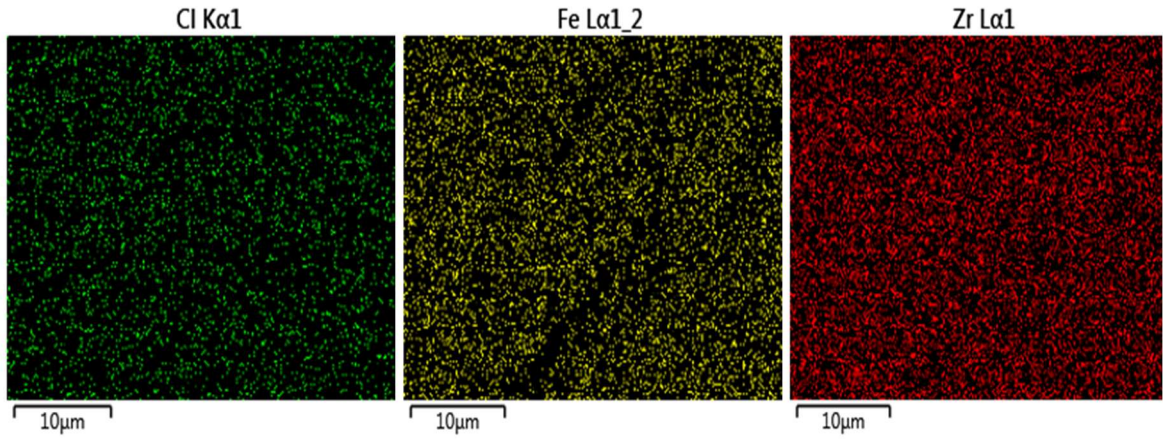
Şekil 52. UiO-66-İ-Cu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



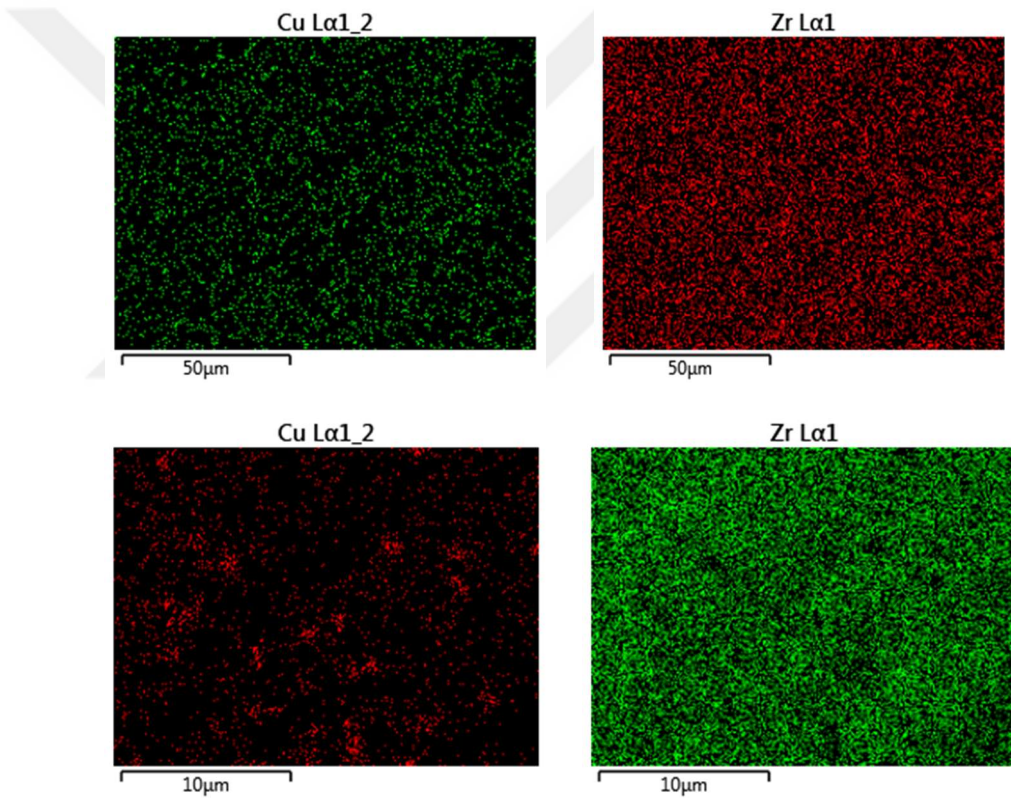
Şekil 53. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısına ait SEM görüntüleri.



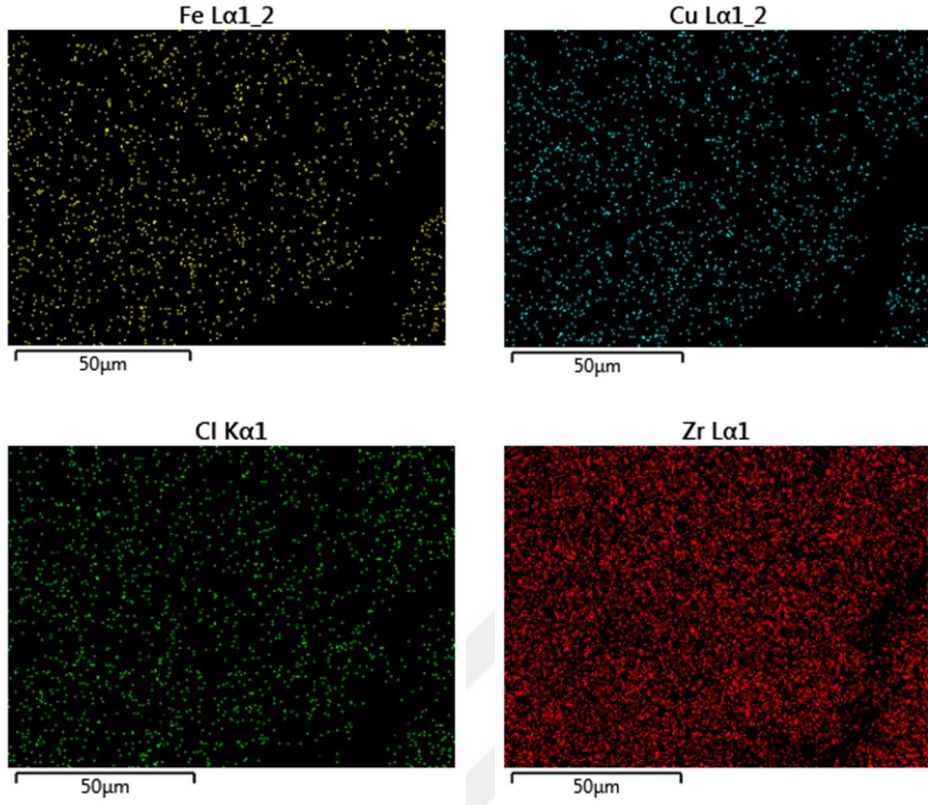
Şekil 54. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısının termik analiz sonrası SEM görüntüleri.



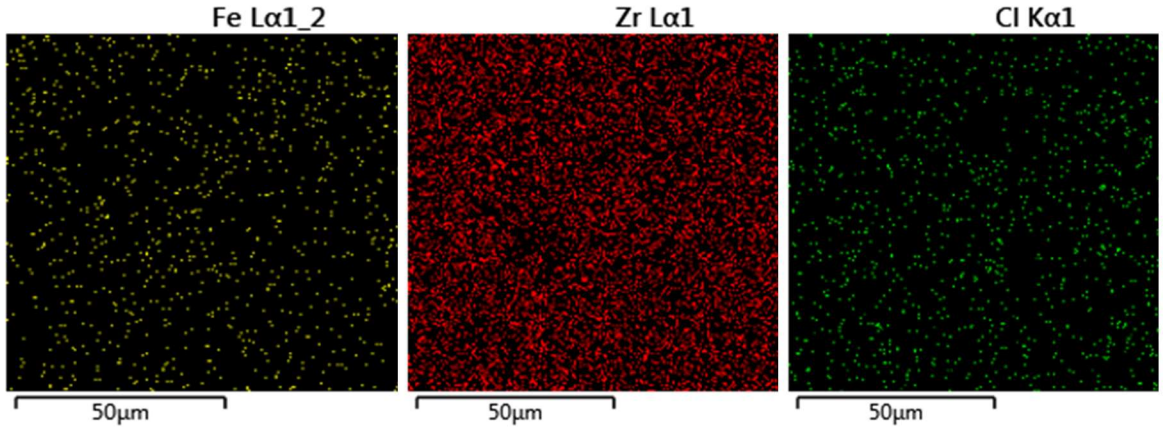
Şekil 55. UiO-66-Fe kafes yapısının EDS görüntüleri.



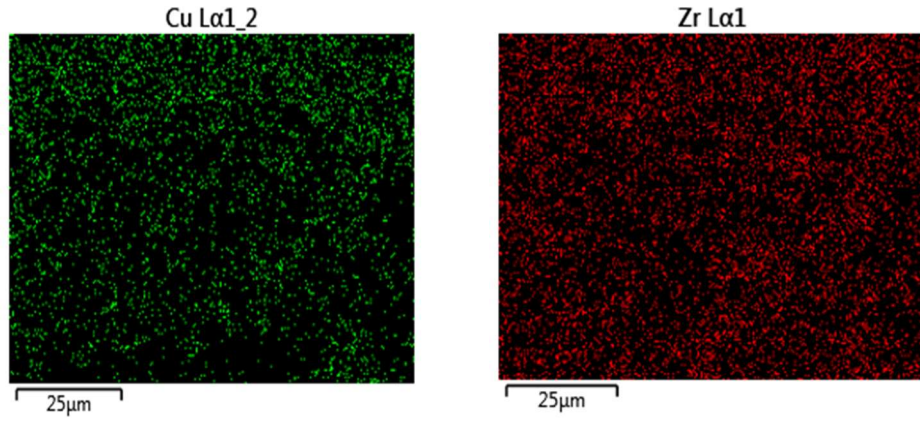
Şekil 56. UiO-66-Cu kafes yapısının ve termik analiz sonrası EDS görüntüleri.



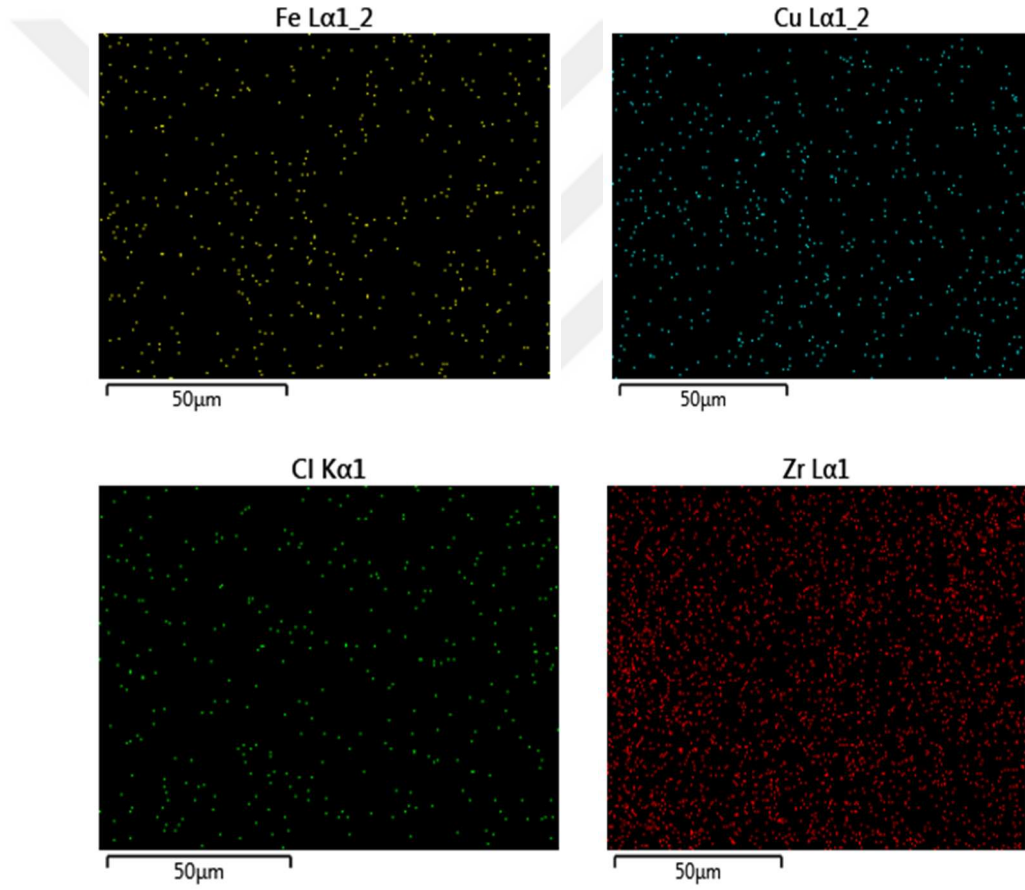
Şekil 57. UiO-66-FeCu kafes yapısının EDS görüntüleri.



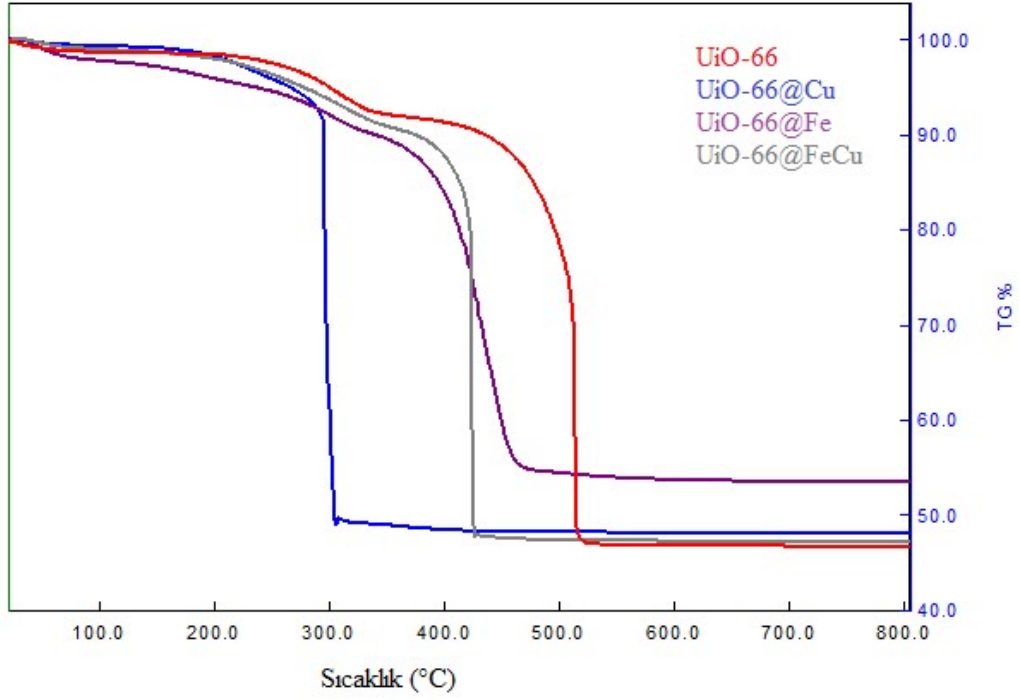
Şekil 58. UiO-66-I-Fe kafes yapısının EDS görüntüleri.



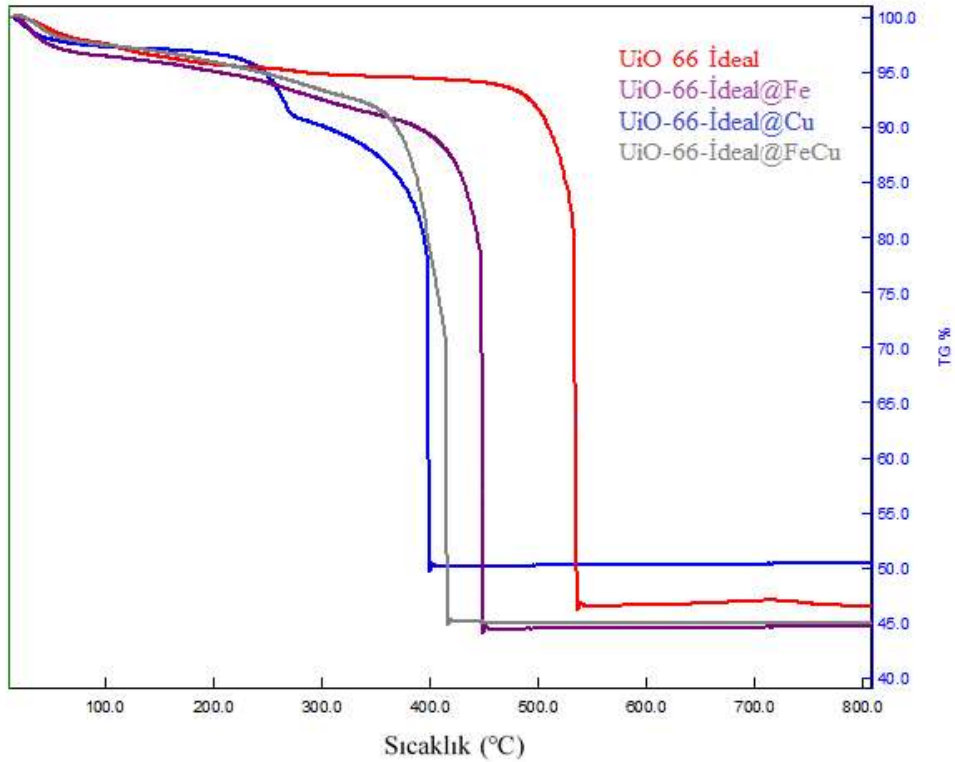
Şekil 59. UiO-66-İ-Cu kafes yapısının EDS görüntüleri



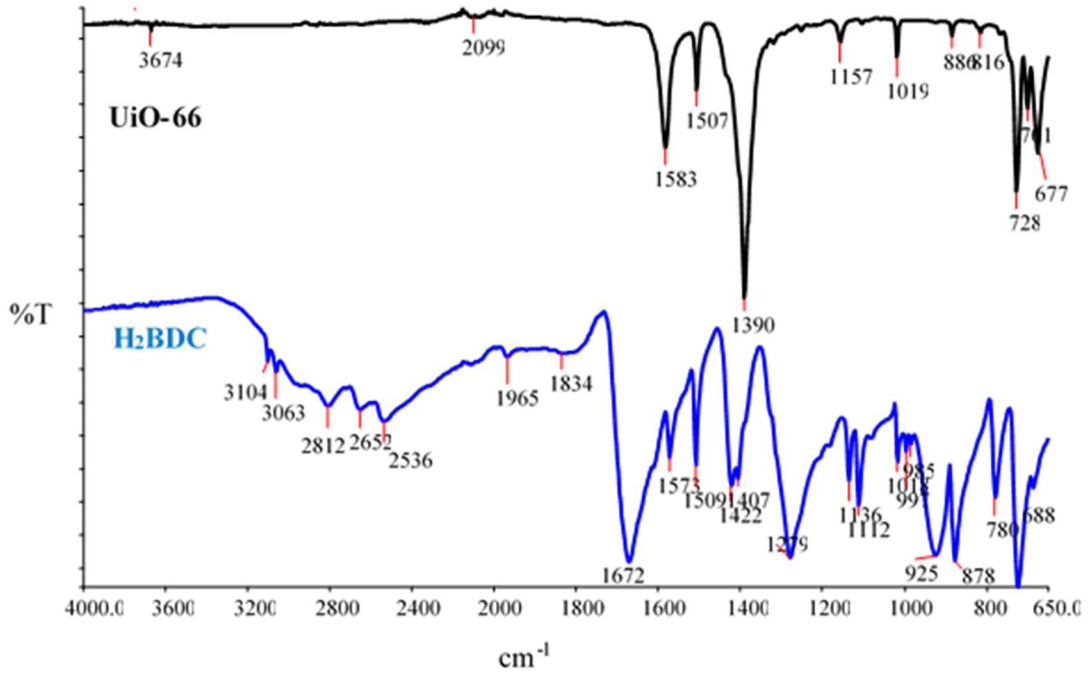
Şekil 60. UiO-66-İ-FeCu kafes yapısının EDS görüntüleri.



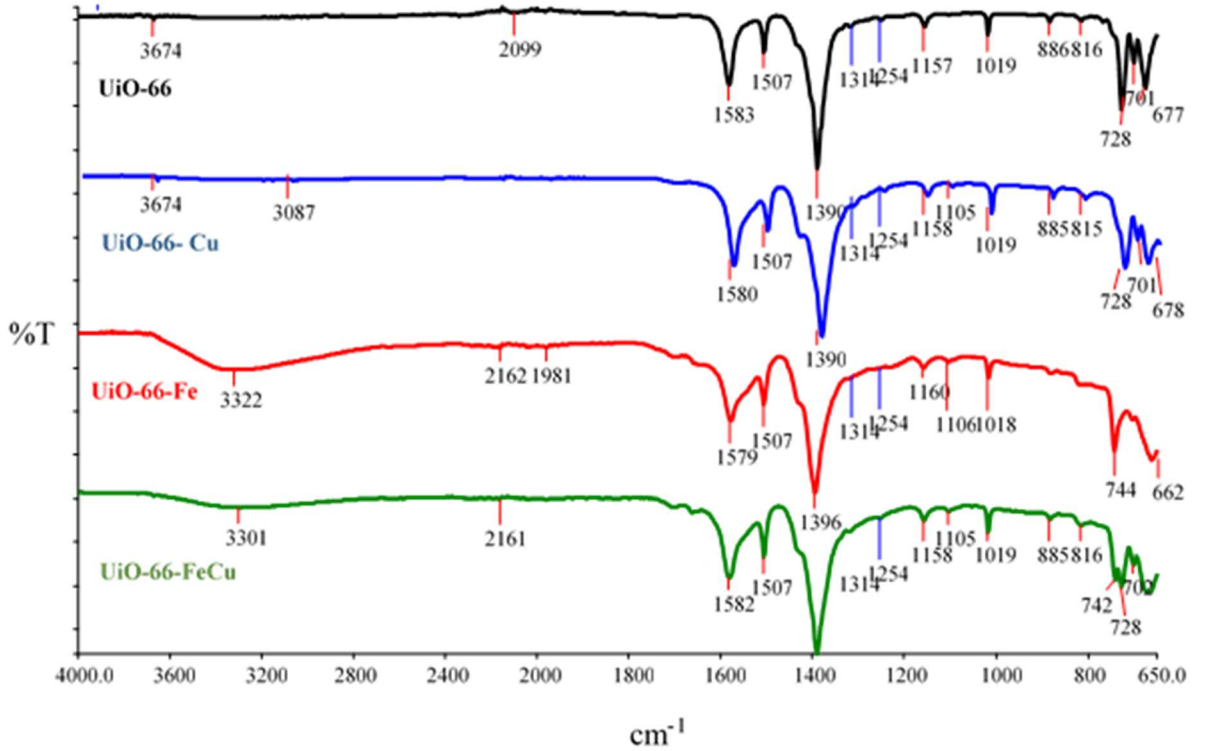
Şekil 61. UiO-66 kafes yapısının TG eğrileri; UiO-66 (kırmızı), UiO-66-Cu (mavi), UiO-66-Fe (mor) ve UiO-66-FeCu (gri)



Şekil 62. UiO-66-İ kafes yapısının TG eğrileri; UiO-66-İ (kırmızı), UiO-66-İ-Fe (mor), UiO-66-İ-Cu (mavi) ve UiO-66-İ-FeCu (gri).



Şekil 63. H₂BDC molekülü (mavi) ve UiO-66 kafes yapısına ait (siyah) IR spektrumları.



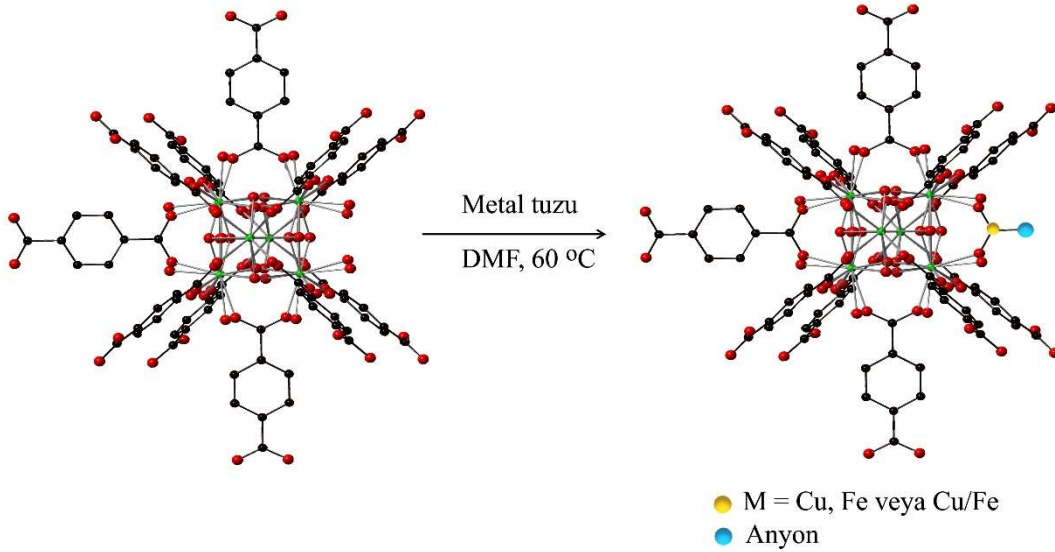
Şekil 64. UiO-66 kafes yapılarının FTIR spektrumları; UiO-66 (siyah), UiO-66-Cu (mavi), UiO-66-Fe (kırmızı) ve UiO-66-FeCu (yeşil).

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

4.1. Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

ZrCl₄ ve H₂BDC molekülünün DMF içindeki çözeltilerinin reaksiyonu sonucu Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)₅(OH)₂(H₂O)₂·2H₂O (UiO-66) ve Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)_{5,4}(HCOO)_{0,4}(OH)_{0,8}(H₂O)_{0,8}·2H₂O (UiO-66-İ) formülü ile gösterilen kafes yapılar hazırlanmıştır.

Hazırlanan UiO-66 kafes yapılar Cu(CH₃COO)₂·H₂O, FeCl₂·4H₂O ve [FeCl₂·4H₂O +CuCl₂] tuzları ile DMF içinde metallendirilmiştir. Metallendirme sonunda molekül formülleri Tablo 2’de gösterilen UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu olarak adlandırılan kafes yapılar elde edilmiştir. Metalleme reaksiyonu Şekil 67’de verilmiştir.



Şekil 67. Hazırlanan kafes yapıların metalleme reaksiyonu.

Tablo 2’deki elementel analiz (C, H) ve ICP sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile uyumludur. Ayrıca önerilen molekül formülleri termik analiz sonuçlarının ile de uygunluk göstermektedir.

ICP sonuçlarına göre sentez sonrası metallendirilmiş kafes yapılar % 0,5-12,40 aralığında Fe, % 0,7-10,8 aralığında Cu içermektedir. UiO-66-FeCu ve UiO-66-İ-FeCu

kafes yapıların metal içerikleri UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-i-Fe ve UiO-66-İ-Cu kafes yapılarının metal içeriklerinden daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni UiO-66-FeCu ve UiO-66-İ-FeCu metalleme reaksiyonları sırasında kullanılan metal tuzu çözelti oranlarının 2,5 kat daha düşük tutulmasıdır.

Hazırlanan kafes yapıların PXRD desenleri Şekil 31-32’de verilmiştir. PXRD desenlerinden de gözleendiği üzere UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılar birbirleri ile benzerlik göstermektedir. Teorik UiO-66 kafes yapısının PXRD desenlerine ait ana pikler 7,40; 8,51; 12,09; 14,18; 14,80; 17,08; 18,68; 19,12; 25,77 2 θ değerlerinde gelmektedir. Hazırlanan UiO-66 kafes yapısında PXRD ana pikleri 7,36; 8,50; 12,06; 14,10; 14,74; 17,08; 18,59; 19,08; 25,71 2 θ değerlerinde gözlenmiştir. Bu pikler UiO-66-İ kafes yapısında ise 7,36; 8,51; 12,03; 14,14; 14,77; 17,08; 18,61; 19,10; 25,72 2 θ değerlerinde gelmektedir. Kırınım desenlerinin birbiriyle uyumlu olması kafes yapıların uygun şekilde hazırlandığını göstermektedir. Kafes yapılar Fe ve Cu tuzlarıyla metallendirildiğinde de pikler korunmaktadır. Piklerin korunması sentez sonrası metallendirme işlemleri sonucu kristal yapının değişikliğe uğramadığını doğrulamaktadır.

Hazırlanan kafes yapıların yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi edinmek için düşük sıcaklık gaz adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Şekil 33 ve 37’de UiO-66 ve UiO-66-İ kafes yapılarının N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu kafes yapıların 77 K’de alınan azot adsorpsiyon izotermi mikro gözenekli malzemeler için karakteristik olan tip-I şeklindedir. UiO-66 için ve BET yüzey alanı 1305 m²/g, UiO-66-İ için ise 1282 m²/g olarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri sırasıyla 1,89 ve 0,61 cm³ g⁻¹ dır. Mikro gözenek hacmi DFT yöntemine göre 0,50 ve 0,48 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzey alanları ve gözenek hacimleri literatür ile uyumludur (Shearer vd., 2016).

UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarının 77 K’de kaydedilen N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 34-36 ve Şekil 38-40’da görülmektedir. UiO-66 kafes yapının 1305 m²/g olan BET yüzey alanı, kafes yapının Fe, Cu ve FeCu ile metallendirme sonrası sırasıyla 922, 1073, 1174 m²/g’a düşmektedir. UiO-66-İ kafes yapının 1282 m²/g olan BET yüzey

alanı ise Fe, Cu ve FeCu ile metallendirme sonrası sırasıyla 827, 1038, 1104 m²/g'a düşmektedir. BET yüzey alanlarının azalması kafes yapıların başarılı bir şekilde metallendirildiğini göstermektedir. UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu kafes yapılarının mikro gözenek hacimleri her üç kafes yapı için de 0,43 cm³/g olarak hesaplanmıştır. UiO-66-İ-Fe için mikro gözenek hacmi 0,31 cm³/g, UiO-66-İ-Cu için 0,38 cm³/g ve UiO-66-İ-FeCu için ise 0,41 cm³/g olarak hesaplanmıştır.

UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapıların saflığı, yüzey morfolojisi, tanecik şekil ve boyutları ile ilgili bilgi edinmek için 40000, 30000, 20000, 10000, 5000 ve 2000 yakınlaştırma oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Fe termik analiz sonrası, UiO-66-Cu, UiO-66-Cu termik analiz sonrası, UiO-66-FeCu, UiO-66-FeCu termik analiz sonrası, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Fe termik analiz sonrası, UiO-66-İ-Cu, UiO-66-İ-Cu termik analiz sonrası, UiO-66-İ-FeCu ve UiO-66-İ-FeCu termik analiz sonrası SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 41-54'te verilmiştir. SEM görüntüleri kafes yapıların tek bir faz olarak hazırlandığını göstermektedir. Yalnız hazırlanan UiO-66-İ-Cu kafes yapısının 800 °C'ye dinamik hava atmosferinde yakılması sonrasındaki SEM görüntülerinde Cu yoğunluklu farklı bir faz gözlemlenmiştir.

UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarıdaki elementlerin varlığı ve metallendirilme reaksiyonu sonunda metal iyonlarının kafes yapıda homojen olarak dağılıp dağılmadığını belirlemek için EDS görüntüleri alınmıştır. Kafes yapıların EDS görüntüleri Şekil 55-60'da verilmiştir. Elde edilen görüntüler kafes yapılarda mevcut olması gereken elementlerin varlığını doğrulamıştır. Bu elementlerin kafes yapılarda homojen şekilde dağıldığı, herhangi bir fiziksel karışımın olmadığı anlaşılmaktadır. Sadece UiO-66-İ-Cu kafes yapısının 800 °C'ye dinamik hava atmosferinde yakılması sonrasındaki EDS görüntülerinde Cu yoğunluklu farklı bir faz gözlemlenmiştir.

UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu kafes yapılarının TG eğrileri Şekil 61-62'de verilmiştir. Kafes yapıların TG eğrilerinde gözlenen 25-200 °C aralığındaki kütle kaybı kafes yapılarda bulunan hidrat sularının uzaklaşmasına aittir. Deneysel kütle kayıpları UiO-66, UiO-66-

Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu için sırasıyla 1,5; 2,5; 0,9; 1,4; 4,0; 3,8; 2,9 ve 2,6 olup hesaplanan değerler ile (2,2; 2,6; 1,1; 2,0; 4,2; 4,2; 3,6 ve 3,2) uyum içindedir. Kafes yapılarının termal bozunmaları metal oksit oluşumuyla tamamlanmaktadır. ZrO_2 , (ZrO_2+CuO) , $(ZrO_2+Fe_2O_3)$ ve $(ZrO_2+Fe_2O_3+CuO)$ oluşumu için hesaplanan değerler UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu için sırasıyla % 46,65; 53,50; 49,84; 47,92 olup deneysel değerler (% 46,70; 53,50; 48,10; 47,20) ile uyumludur. Aynı şekilde hesaplanan değerler UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu, UiO-66-İ-FeCu için sırasıyla % 44,89; 44,42; 50,40; 45,24 olup deneysel değerler (% 46,50; 46,05; 50,40; 45,00) ile uyumludur.

Hazırlanan kafes yapıların (UiO-66, UiO-66-Fe, UiO-66-Cu, UiO-66-FeCu, UiO-66-İ, UiO-66-İ-Fe, UiO-66-İ-Cu ve UiO-66-İ-FeCu) ATR yöntemiyle alınan FTIR spektrumları Şekil 63-65'te verilmiştir. H_2BDC molekülüne ait aromatik C-H gerilme titreşimleri 3063 cm^{-1} bölgesinde gözlenmektedir. H_2BDC molekülünün FTIR spektrumunda $3200-2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen geniş bant karboksilik asitin varlığını göstermektedir. Kafes yapı oluşumuyla birlikte bu yayvan pikin kaybolması karboksilik asit yapısının karboksilat formuna dönüştüğünü gösterir. H_2BDC molekülünün karbonil gerilme titreşim piki 1672 cm^{-1} 'de gelirken bu pik UiO-66 ve UiO-66-İ kafes yapılarında zirkonyum iyonlarına koordinasyondan dolayı düşük dalga sayısına kaymaktadır. Karboksilat anyonundan kaynaklanan ν_{as} (asimetrik) gerilme titreşimi UiO-66 ve UiO-66-İ için sırasıyla 1583 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. ν_s (simetrik) gerilme titreşimleri ise her iki kafes yapı için de 1390 cm^{-1} 'de gelmektedir. Metallendirilmiş kafes yapılarda da ν_{as} ve ν_s gerilme titreşimleri aynı bölgede gözlenmektedir. Liganndan kaynaklanan aromatik C-H gerilme titreşimleri ise 3094 cm^{-1} 'de mevcuttur. FTIR spektrumları kafes yapıların metallendirme reaksiyonları sonrasında kristal yapılarında bir değişiklik olmadığını ve yapılarının aynı kaldığını teyit etmektedir.

Şekil 66'da ekstraksiyon yapılmış ve ekstraksiyon yapılmamış ham çay atıklarından 30 ve 180 dakika reaksiyon sürelerinde elde edilen lignin bileşenlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. $3287-3290\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülen geniş pikler, fenolik ve alifatik yapılardaki hidroksil gruplarını göstermektedir. 2920 ve 2850 cm^{-1} civarlarındaki pikler çoğunlukla alifatik C-H gruplarından kaynaklanan gerilmelerdir.

1720 cm^{-1} civarı pik konjuge olmayan keton ve karboksil $\text{C}=\text{O}$ gerilmelerine karşılık gelirken, 1642 cm^{-1} civarındaki pik ise aromatik halkalarla konjuge karbonil $\text{C}=\text{O}$ gerilmeleriyle ilişkilidir. 1515 ve 1454 cm^{-1} civarındaki pikler lignindeki aromatik iskelet titreşimlerini göstermektedir. Alifatik CH_3 içerisindeki $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 1370-1380 cm^{-1} civarında zayıf bir pik vermektedir (Büyükdere Kangal, 2011).

4.2. Kataliz Sonuçları

Fabrika çay atığından ayrıştırılan ligninden vanilin üretmek için kataliz çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünler DAD dedektörlü HPLC cihazı ile tayin edilmiştir. Ligninlerin belli bir formülleri olmadığından ve deneysel çalışmalar sırasındaki belirsizlikleri en aza indirmek için ferulik asit başlangıç maddesi olarak seçilmiş ve ön denemeler ferulik asit üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan kafes yapılardan hangisinin ferulik asidin vaniline dönüşüm reaksiyonunu katalizleme yeteneğinin yüksek olduğunu ve optimizasyon deneylerinde kullanılacağını belirlemek üzere yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Ön deneme sonuçlarına göre UiO-66 ve UiO-66-İ kafes yapılarının ferulik asidi vaniline dönüştürme verimleri % 0,10 ve % 0,98'dir. Sentez sonrası metalleme ile birlikte vanilin dönüşüm verimi artmaktadır. Yapılan tarama sonucuna göre UiO-66-İ-Cu kafes yapısının reaksiyon verimi % 4,05 ile en yüksek değerdedir. Metalleme ile reaksiyon verimlerinin artması kafes yapılara bağlanan metal iyonlarının katalitik aktifliklerine bağlanmıştır.

Ön deneme sonucu en yüksek vanilin verimini sağlayan UiO-66-İ-Cu kafes yapı için reaktif oranlarının verime etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4-7'da verilmiştir. Aynı şartlarda başlangıç maddesi olan ZrCl_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve CuCl_2 için reaksiyon verimi sırasıyla % 1,12, % 3,53, % 2,70 ve % 1,23 bulunmuştur (Tablo 3). UiO-66 ve UiO-66-İ kafes yapılar tek başına katalizör olarak kullanıldığında da reaksiyon % 0,5 gibi çok düşük oranlarda gerçekleşmektedir. Tek başına $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ise % 2,9 gibi bir oranla aynı dönüşümü sağlayabilmektedir. Fakat aynı şartlarda UiO-66-İ-Cu için verim % 4,05 ile en yüksek değerdedir. Bakır ve demir tuzunun dönüşüm oranının diğer başlangıç maddelerine göre nispeten yüksek olması onların katalitik aktifliklerinin yüksek olmasına bağlanmıştır. Ayrıca hazırlanan

kafes yapılar reaksiyon ortamında çözünmediklerinden tepkime heterojen kataliz olarak gerçekleşmektedir. Bakır ve demir tuzları ise reaksiyon ortamında çözünmekte ve dönüşüm aynı fazda olmaktadır. Bu da verimi arttırmaktadır. Fakat homojen reaksiyonlarda katalizörün geri kazanımı ve reaksiyon ortamından uzaklaştırılması zorluklara neden olmaktadır. Dönüşümün heterojen olduğu ve katalizörün çözünmediği durumlarda basit filtrasyon ile katalizör kolaylıkla reaksiyon ortamından saflaştırılabilmektedir. Bunun yanında H₂O₂ miktarı iki katına çıkarıldığında reaksiyon verimi de % 3,53'den % 5,03'e yükselmektedir. Fakat H₂O₂ miktarı iki katına çıkartılarak gerçekleştirilen kataliz sonrası elde edilen katalizörün tekrar kullanılabilirliği test edildiğinde, vanilin veriminin düştüğü gözlenmiştir. 500 µL H₂O₂ kullanıldığında verim % 0,97 iken, 750 µL H₂O₂ kullanıldığında vanilin verimi % 0,47'ye gerilemektedir. Bu yüzden hem tekrar kullanıldığında vanilin verimini düşürdüğünden hem de katalizör olarak kullandığımız MOF'un fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirme riski taşıdığından H₂O₂ miktarı optimum olarak 500 µL olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın azalması ile birlikte reaksiyon verimi düşmektedir. Çalışılan şartlarda katalizör miktarının değiştirilmesinin reaksiyon verimine etkisi yoktur. Dolayısıyla çalışmalarımızda en az katalizör miktarı tercih edilmiştir. Sonuç olarak ferulik asitten vanilin dönüşüm reaksiyonu için optimum şartlar 50 mg ferulik asit için; Mutlak etanolde, 500 µL H₂O₂, 25 µL MeCN, 2,91 mg aktive edilmiş UiO-66-İ-Cu varlığında, reflaks sıcaklığında 2 saat olarak belirlenmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik denemeleri de yapılmıştır. Buna göre katalizör kullanım sayısı arttıkça vanilin veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 3. Metal tuzlarının vanilin verimine etkileri.

Başlangıç tuzları		Kullanılan kimyasal reaktifler					Reaksiyon sıcaklığı (T) (°C)	Reaksiyon süresi (saat)	Vanilin Verim (%)	Kalan Ferulikasit (%)
Kullanılan tuzu	metal	Kullanılan miktar (mg)	Ferulik asit (mg)	Mutlak etanol (mL)	H ₂ O ₂ (%30) (µL)	MeCN (µL)				
ZrCl ₄		4,06	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	1,63	41,81
ZrCl ₄		2,03	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	1,12	9,76
CuCl ₂		2,40	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	1,12	58,06
CuCl ₂		1,20	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	1,23	53,30
FeCl ₂ ·4H ₂ O		3,50	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	3,50	6,41
FeCl ₂ ·4H ₂ O		1,75	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	2,70	2,52
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O		3,47	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	5,04	20,17
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O		1,74	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	3,53	23,46

Tablo 4. Kataliz reaksiyonlarında kullanılacak en iyi katalizörü belirleme denemelerinin sonuçları.

Katalizör		Kullanılan kimyasal reaktifler				Reaksiyon sıcaklığı (T) (°C)	Reaksiyon süresi (saat)	Vanilin Verim (%)	Kalan Ferulikasit (%)
Katalizör adı	Kullanılan miktar (mg)	Ferulik asit (mg)	Mutlak etanol (mL)	H ₂ O ₂ (%30) (μL)	MeCN (μL)				
Katalizörsüz	-	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	0,04	86,39
UiO-66-İ	5,00	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	0,10	83,93
UiO-66-İ-Fe	5,13	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	0,88	75,12
UiO-66-İ-Cu	5,82	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	4,05	21,79
UiO-66-İ-FeCu	5,18	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	1,64	36,10
UiO-66	5,00	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	0,98	76,96
UiO-66-Fe	6,60	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	3,10	47,47
UiO-66-Cu	5,10	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	3,21	48,15
UiO-66-FeCu	5,30	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	3,26	5,10
UiO-66-İ-Cu _{gk}	3,57	50	30	500	25	K.N _{EtOH}	2	0,61	20,43

Tablo 5. Kataliz reaksiyonlarında kullanılacak katalizör için miktar ve reaksiyon sıcaklık tayini sonuçları.

Katalizör		Kullanılan kimyasal reaktifler							
Katalizör adı	Kullanılan miktar (mg)	Ferulik asit (mg)	Mutlak etanol (mL)	H ₂ O ₂ (%30) (μL)	MeCN (μL)	Reaksiyon süresi (saat)	Reaksiyon sıcaklığı (T) (°C)	Vanilin Verim (%)	Kalan Ferulikasit (%)
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	3,53	23,40
UiO-66-İ-Cu	5,82	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	3,59	20,06
UiO-66-İ-Cu	8,73	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	3,51	18,93
UiO-66-İ-Cu	11,64	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	3,46	18,75
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	2	30 °C	-	80,44
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	2	55°C	0,30	84,51
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	2	70°C	2,25	53,42

Tablo 6. Kataliz reaksiyonlarında kullanılacak H₂O₂ miktar tayini sonuçları.

Katalizör		Kullanılan kimyasal reaktifler							
Katalizör adı	Kullanılan miktar (mg)	Ferulik asit (mg)	Mutlak etanol (mL)	H ₂ O ₂ (%30) (μL)	MeCN (μL)	Reaksiyon süresi (saat)	Reaksiyon sıcaklığı (T) (°C)	Vanilin Verim (%)	Kalan Ferulikasit (%)
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	250	25	2	K.N _{EtOH}	1,69	42,21
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	3,53	23,40
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	750	25	2	K.N _{EtOH}	4,64	29,30
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	1000	25	2	K.N _{EtOH}	5,03	18,85
UiO-66-İ-Cu _{gk}	1,8	50	30	500	25	2	K.N _{EtOH}	0,97	60,96
UiO-66-İ-Cu _{gk}	1,6	50	30	750	25	2	K.N _{EtOH}	0,47	70,69

UiO-66-İ-Cu_{gk} (500-750) μL H₂O₂ kullanılarak gerçekleştirilen kataliz reaksiyonlarından kalan katalizörlerdir.

Tablo 7. Kataliz reaksiyonlarında katalizleme süresi takibi sonuçları.

Katalizör		Kullanılan kimyasal reaktifler							
Katalizör adı	Kullanılan miktar (mg)	Ferulik asit (mg)	Mutlak etanol (mL)	H ₂ O ₂ (%30) (μL)	MeCN (μL)	Reaksiyon süresi (saat)	Reaksiyon sıcaklığı (T) (°C)	Vanilin Verim (%)	Kalan Ferulikasit (%)
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	30	K.N _{EtOH}	1,77	39,43
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	90	K.N _{EtOH}	3,18	16,53
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	120	K.N _{EtOH}	4,58	12,45
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	150	K.N _{EtOH}	3,55	13,87
UiO-66-İ-Cu	2,91	50	30	500	25	180	K.N _{EtOH}	2,80	6,20

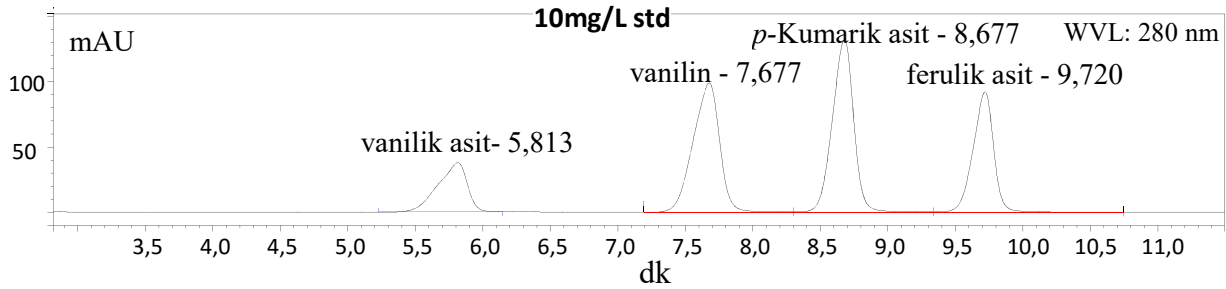
Tablo 8. <0,075 mm tanecik boyutlu ham çay atığından elde edilen % lignin değerleri.

Deney Adı	Çay Atığı (g/L)	NaOH (mol/L)	H ₂ O ₂ (mol/L)	NaOH/Çay (mmol/g)	H ₂ O ₂ /Çay (mmol/g)	Zaman (dakika)	Sıcaklık (°C)	%Verim Lignin	%Verim Hemiseliloz
Lç-1	3,75	0,67	0,27	18	7,21	180	60	6,40	13,34
Lç-2	3,75	0,67	0,27	18	7,21	30	60	4,53	17,23
Lç-1*	3,75	0,67	0,27	18	7,21	180	60	4,73	15,76
Lç-2*	3,75	0,67	0,27	18	7,21	30	60	3,14	8,06
Lç-1-a	3,75	0,83	0,27	18	7,21	180	60	5,34	13,80
Lç-1-b	3,75	0,5	0,27	18	7,21	180	60	4,83	12,72
Lç-1-c	3,75	0,67	0,35	18	7,21	180	60	5,00	15,00
Lç-1-d	3,75	0,67	0,79	18	7,21	180	60	4,00	12,00

Lç-1* ve Lç-2* örnekleri ekstraksiyon işlemi uygulanmış çay atığı kullanılarak elde edilen lignin bileşenidir.

Son olarak fabrika çay atığından ayrıştırılan ligninden belirlenen şartlarda vanilin elde edip edemeyeceğimiz test edilmiştir. Öğütülen çay atığı; <(0,075 mm) (200 mesh>), (0,075-0,150 mm) (200 mesh), (0,150-0,210 mm) (100 mesh), 0,210 mm > (70 mesh) ve (0,425-0,150 mm) şeklinde gruplara ayrıştırılarak boyutlandırma yapılmış ve her boyuttaki çay atığından lignin ayrıştırılmıştır. Bu gruplar içerisinde en yüksek % lignin değeri <0,075 mm boyutundaki çay atığından elde edilmiştir. Kataliz çalışmalarımızda da <0,075 mm boyutundan elde edilen lignin kullanılmıştır. Tablo 8’de bu gruptaki % lignin sonuçları verilmiştir.

Kataliz çalışmaları öncesinde vanilik asit, vanilin, *p*-kumarik asit ve ferulik asit standartları kullanılarak HPLC ayırma parametreleri geliştirildi (Şekil 67). Her bir fenolik bileşik standardının artan konsantrasyonuna karşı doğrusal olarak artan pik alanları elde edildi ($R^2 > 0,999$) (Tablo 9). Yöntemin kantitatif tayin limitleri en yüksek vanilin için 0,569 mg/L olarak hesaplandı ve bu değer örneklerdeki vanilin dönüşümünün belirlenmesi için yeterli bir değerdir. Alıkonma zamanlarının bağıl standart sapması en yüksek vanilik asit için % 0,576 iken pik alanlarının bağıl standart sapması en yüksek vanilin için % 3,598 dir. Geliştirilen bu yöntem kullanılarak örneklerde vanilin dönüşüm oranı belirlendi.



Şekil 68. Standart fenolik bileşik karışımından oluşan 10 ppm çözeltinin 280 nm de HPLC-DAD kromatogramı.

Tablo 9. HPLC-DAD yönteminin validasyon ve kalibrasyon değerleri.

RT (dakika)	Bileşik Adı	R ²	CV (RT)	CV (Alan)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
5,98	Vanilik asit	0,9996	0,576	2,395	0,110	0,366
7,83	Vanillin	0,9993	0,271	3,598	0,171	0,569
8,94	<i>p</i> -Kumarik asit	0,9995	0,187	2,620	0,122	0,405
9,90	Ferulik asit	0,9994	0,131	2,803	0,131	0,437

Deneme sonuçlarına göre az miktarda da olsa fabrika çay atığı lignininden vanilin elde edilebilmiştir. Vanilin verimini farklı ortamlarda test etmeye çalıştığımızda reaksiyon ortamına katalizör ilave etmeden yaptığımız çalışmalarda vanilin verimi % 0,005 iken reaksiyon ortamına katalizör (UiO-66-İ-Cu), ilave ettiğimizde bu değer % 0,054'lere çıkabilmektedir (Tablo 10).

Tablo 10. Çay atığı lignininden elde edilen vanilin miktarları.

Kullanılan lignin, Lignin + diğer reaktifler	Lignin miktarı (mg)	Vanilin Verim (%)	Ferulik Asit (%)
Lç-1	50	0,024	0,078
Lç-1*	50	0,030	0,073
Lç-1-R	50	0,027	0,076
Lç-1*-R	50	0,016	0,030
Lç-1*+NaOH	50	0,005	0,002
Lç-1*+NaOH+UiO-66-İ-Cu	50	0,054	0,001
Lç-1*+Asetik asit+UiO-66-İ-Cu	50	0,039	0,008
Lç-1*+Nitrobenzen+UiO-66-İ-Cu	50	0,042	0,024
Lç-1*+NaOH+askorbik asit+UiO-66-İ-Cu	50	0,009	0,001

Vanilin yanında vanilik asit, ferulik asit, net olarak tanımlayamadığımız vanilin türevi moleküller ve *p*-hidroksibenzoik asit gibi ürünlerin de elde edilebildiği gözlenmiştir. Ham çay atığından elde edilen lignin bileşeninin iki basamaklı olarak gerçekleştirilen bazik hidroliz reaksiyonu sonucu birinci ve ikinci basamakta elde edilen vanilin ve yan ürünler için dönüşüm miktarların (%) verimleri Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. Ligninin bazik hidrolizi sonucu elde edilen bileşikler.

1.Basamak Ürünleri	RT (dk)	Verim (%)	2. Basamak Ürünleri	RT (dk)	Verim (%)
Vanilin	7,65	0,070	Vanilin	7,64	0,035
Vanilik asit	5,79	0,104	Vanilik asit	5,78	0,047
Vanilin türevi	8,93	0,010	Vanilin türevi	8,88	0,004
<i>p</i> - kumarik asit	8,57	0,031	<i>p</i> - kumarik asit	8,62	0,004
<i>p</i> -hidroksibenzoik asit	4,80	0,027	<i>p</i> -hidroksibenzoik asit	4,79	0,046
<i>p</i> -kumarik asit türevi	10,0	0,001	<i>p</i> - kumarik asit türevi	10,00	-
Ferulik asit	9,69	0,66	Ferulik asit	9,69	0,004

(-; görülmedi).

5. ÖNERİLER

1. Hazırladığımız UiO-66, UiO-66-Cu, UiO-66-Fe ve UiO-66-FeCu kafes yapıları yüksek kimyasal ve termik kararlılığa sahip olduklarından çeşitli saflaştırma/ayırma işlemlerinde kullanılabilirlikleri araştırılabilir.
2. Metallendirilmiş UiO-66-Cu, UiO-66-Fe ve UiO-66-FeCu kafes yapıların CO₂, H₂ ve CH₄ gibi gazları depolama özellikleri araştırılabilir.
3. UiO-66 tipi yeni metal-organik kafes yapılar hazırlanarak farklı metallerle (Co, Ni, Mn, Zn, Cr, V vb.) sentez sonrası metallendirilebilir.
4. Hazırlanan metallendirilmiş yeni kafes yapıların ferulik asitin vaniline dönüşüm reaksiyonunu katalizleme etkinlikleri araştırılabilir.
5. Farklı tip metal-organik kafes yapılar hazırlanıp ferulik asitin vaniline dönüşüm reaksiyonunu katalizleme etkinliği araştırılabilir.
6. Hazırlanacak kafes yapıların lignin oksidasyonuna etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Mageed, A.M., Rungtaweeworanit, B., Parlinska-Wojtan, M., Pei, X., Yaghi, O.M. and Behm, R.J., 2019.** Highly Active and Stable Single-Atom Cu Catalysts Supported by a Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 13, 5201-5210.
- Bai, Y., Dou, Y., Xie, L.H., Rutledge, W., Li, J.R. and Zhou, H.C., 2016.** Zr-based metal– organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications. *Chemical Society Reviews*, 45 2327-2367.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005.** Activated Carbon Adsorption. CRC Press Taylor&Francis Group, ISBN: 9780824753443, 520 s.
- Bilgin, N., 2017.** Bipiridin lewis bazı içeren zirkonyum metal-organik kafes yapıların sentez, karakterizasyon ve gaz adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Rize, Türkiye, 65 s., 5, 7, 11.
- Biswas, S. and Van Der Voort, P., 2013.** A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: Characterisation, stability and CO₂ adsorption properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 2154-2160.
- Biswas, S., Zhang, J., Li, Z., Liu, Y.-., Grzywa, M., Sun, L., Volkmer, D. and Van Der Voort, P., 2013.** Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks. *Dalton Transactions*, 42, 13, 4730-4737.
- Bozbiyik, B., Duerinck, T., Lannoeye, J., De Vos, D.E., Baron, G.V. and Denayer, J.F.M., 2014.** Adsorption and separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183, 143-149.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319.
- Butova, V.V., Budynk, A.P., Bulanova, E.A., Lamberti, C. and Soldatov, A.V., 2017.** Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. *Solid State Sciences*, 69, 13-21.
- Büyükdere Kangal, B., 2011.** Doğal Atık Materyal Lignininden Yüzey Aktif Madde Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 75 s, 33, 43.
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K.P.J., 2008.** A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13850.

- Cirujano, F.G., Corma, A. and Llabrés I Xamena, F.X., 2015.** Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today*, 257, 213-220.
- Çavuşoğlu, M., 2014.** Vanilinin 4-aminomorfolin Schiff Bazı Türevi ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sitotoksik Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Kilis, Türkiye, 69 s., 1.
- Demir, S., 2014.** Metal Organik Kafes Yapılar Ders Notları, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Rize, Türkiye.
- Demir, S., Çepni, H.M., Bilgin, N., Holyńska, M. and Yilmaz, F., 2016.** Metal-organic frameworks based on copper(I) iodide and pyridine-3,5-dicarboxylic acid: synthesis, crystal structures and luminescent properties. *Polyhedron*, 115, 236-241.
- Demir, S., Usta, S., Tamar, H. and Ulusoy, M., 2017.** Solvent free utilization and selective coupling of epichlorohydrin with carbon dioxide over zirconium metal-organic framework, *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 251-257.
- Demirci Ç. M., 2018.** Bazı yeni bakır esaslı Metal-Organik Kafes yapıların sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Rize, Türkiye. 62 s, 2.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Arijit Mallick, A. and Banerjee, R., 2013.** Crystalline metal organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B*, 70, 1-8.
- DPT, 1996.** Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1, DPT, Ankara.
- Eddaoudi, M., Li, H. and Yaghi, O.M., 2000.** Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (7), 1391-1397.
- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.O. and Hupp, J.T., 2012.** Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 15016-15021.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., 2013.** The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 342, 1230444.
- Genç, N. 2005/2.** Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater Genel bakış, Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB MMO, Zonguldak, 307-318.

- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982.** Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, New York.
- Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S., 2012.** Zeolitler ve kullanım alanları. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 2(1), 63-68.
- Gürdal, G.ve Yalçın, M.N., 1992.** Kömürde gaz birikmesini kontrol eden parametreler, Türkiye 8.Kömür Kongresi.
- He, J., Wang, J., Chen, Y., Zhang, J., Duan, D., Wang, Y. and Yan, Z., 2014.** A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. Chemical Communications, 50, 7063-7066.
- Hendon, H. and Walsh, A., 2015.** Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1. Chemical Science, 6, 3674-3683.
- Hod, I., Deria, P., Bury, W., Mondloch, J. E., Kung, C.W., So, M., Sampson, M.D., Peters, A.W., Kubiak, C.P., Farha, O.K. and Hupp, J.T., 2015.** A porous proton-relaying metal-organic framework material that accelerates electrochemical hydrogen evolution. Nature Communications, 6, 8304.
- Hoi, J.Y., Kim, J., Jhung, S.H., Kim, H.K., Chang, J.S. and Chae, H.K., 2006.** Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5, Bulletin of Korean Chemical Society, 27, 10.
- Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H. and Hu, Y., 2010.** Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 12605–12612.
- Huang, A., Chen, Y., Liu, Q., Wang, N., Jiang, J. and Caro, J., 2014.** Synthesis of highly hydrophobic and permselective metal-organic framework Zn(BDC)(TED)_{0.5} membranes for H₂/CO₂ separation. Journal of Membrane Science, 454, 126-132.
- Huang, X-C., Lin, Y-Y., Zhang Dr, J-P. and Chen, X-M., 2006.** Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies. Angewandte Chemie-International Edition, 118(10), 1587-1589.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., 2007.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 1966–2005.
- Karaman, İ., 2010.** Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 134 s., 17.

- Katsenis, A.D., Puškarić, A., Štrukil, V., Mottillo, C., Julien, P.A., Užarević, K., Pham, M.-H., Do, T.-O., Kimber, S.A.J., Lazić, P., Magdysyuk, O., Dinnebier, R.E., Halasz, I. and Frišić, T., 2015.** In situ x-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal-organic framework. *Nature Communications*, 23, 6, 6662.
- Leus, K., Concepcion, P., Vandichel, M., Meledina, M., Grirrane, A., Esquivel, D., Turner, S., Poelman, S., Waroquier, M., Speybroeck, V.V., Tendeloo, G.V., Garcia, H. and Van Der Voort, P., 2015.** Au@UiO-66: a base free oxidation catalyst. *RSC Advances*, 5, 22334-22342.
- Li, L., Tang, S., Wang, C., Lv, X., Jiang, M., Wu, H. and Zhao, X., 2014.** High gas storage capacities and stepwise adsorption in a UIO type metal-organic framework incorporating Lewis basic bipyridyl sites. *Chemical Communications*, 50, 2304-2307.
- Li, X., Van Zeeland, R., Maligal-Ganesh, R.V., Pei, Y., Power, G., Stanley, L. and Huang, W., 2016.** Impact of linker engineering on the catalytic activity of metal-organic frameworks containing Pd(II)-bipyridine complexes. *ACS Catalysis*, 6 (9), 6324-6328.
- Li, Z., Peters, A.W., Bernales, V., Ortuño, M.A., Schweitzer, N.M., DeStefano, M. R., Gallington, L.C., Platero-Prats, A.E., Chapman, K.W., Cramer, C.J., Gagliardi, L., Hupp, J.T. and Farha, O.K., 2017.** Metal–Organic Framework Supported Cobalt Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane at Low Temperature. *ACS Central Science*, 3, 31–38.
- Li, Z., Schweitzer, N.M., League, A.B., Bernales, V., Peters, A.W., Getsoian, A.B., Wang, T.C., Miller, J.T., Vjunov, A., Fulton, J.L., Lercher, J.A., Cramer, C.J., Gagliardi, L., Hupp, J.T. and Farha, O.K., 2016.** Sintering-Resistant Single-Site Nickel Catalyst Supported by Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138, 1977–1982.
- Lin, K.S., Adhikari, A.K., Ku, C.N., Chiang, C.L. and Kuo, H. 2012.** Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 13865-13877.
- Lin, S., Galvan, Y.P., Maza, W.A., Epley, C.C., Zhu, J., Kessinger, M.C., Pushkar, Y. and Morris, J.A., 2017.** Electrochemical water oxidation by a catalyst-modified metal-organic framework thin film. *ChemSusChem*, 10, 514-522.
- Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M.A., López-Núñez, M.L., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H.I. and Flores, J., 2012.** Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 113–120.
- Mohammadnejad, M., Gudarzil, Z., Geranmayeh, S. and Mahdavi, V., 2018.** HKUST-1 metal-organic framework for dispersive solid phase extraction of 2-methyl-

- 4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) prior to its determination by ion mobility spectrometry. *Microchimica Acta*, 185, 495
- Nevruzoglu, V., Demir, S., Karaca, G., Tomakin, M., Bilgin, N. and Yilmaz, F., 2016.** Improving the stability of solar cells using metal-organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 7930-7935.
- Nguyen, H.G.T., Schweitzer, N.M., Chang, C.Y., Drake, T.L., So, M.C., Stair, P.C., Farha, O.K., Hupp, J.T. and Nguyen, S.T., 2014.** Vanadium-Node-Functionalized UiO-66: A Thermally Stable MOF-Supported Catalyst for the Gas-Phase Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexene. *ACS Catalysis*, 4, 2496–2500.
- Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W., 1992.** Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis publishers, 347.
- Pahls, D.R., Ortuño, M.A., Winegar, P.H., Cramer, C.J. and Gagliardi, L., 2017.** Computational Screening of Bimetal-Functionalized Zr_6O_8 MOF Nodes for Methane C–H Bond Activation. *Inorganic Chemistry* 56 (15), 8739-8743.
- Park, K., Cote, A., Cho, J., Huang, R., Uribe-Roma, F., Chae, H. and Yaghi, O., 2006.** Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103(27), 10186-10191.
- Patrick, J.W., 1995.** Porosity in Carbons. Edward Arnold, London.
- Phan, N.T.S., Nguyen, T.T., Luu, Q.H. and Nguyen, L.T.L., 2012.** Paal–Knorr reaction catalyzed by metal–organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 178–185.
- Rowsell, J.L.C. and Yaghi, O.M., 2004.** Metal–organic frameworks: a new class of porous materials *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Seda Keskin and Seda Kızılel, 2011.** Biomedical applications of metal organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (4), 1799–1812.
- Sezgin, İ.V., 2006.** Lignin İçin Model Bir Bileşik Olan 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Demir Porfirin Katalizörlüğünde Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, 67s, 12.
- Shearer, G.C., Chavan, S., Bordiga, S., Svelle, S., Olsbye, U. and Lillerud K.P., 2016.** Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chemistry of Materials*, 28 (11), 3749-3761.
- Stock, N. and Biswas, S., 2012.** Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical*

Reviews, 112, 933-969. treatment. Journal of Engineering and Natural Sciences, 101-116.

Tokalioglu S., Yavuz E., Demir S. and Patat S., 2017. Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples. Food Chemistry, 237, 707-715.

Tu T.N., Nguyen M.V., Nguyen H.L., Yuliarto B., Cordova K.E. and Demir S., 2018. Designing bipyridine-functionalized zirconium metal-organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. Coordination Chemistry Reviews, 364, 33-50.

URL-1, 2017. <http://www.caykur.gov.tr/Pages/Yayinlar/YayinDetay.aspx?ItemType=5& ItemId=401> (23 Mayıs, 2019).

URL-2, 2019. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Vanilya> (23 Mayıs, 2019).

URL-3, 2019. <http://www.yemekmutfak.com/beslenme-diyet/1/68/vanilya> (23 Mayıs, 2019).

URL-4, 2019. Metal-organic frameworks: behind the scenes, https://www.ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/icb/van-bokhoven-group-dam/coursework/Catalysis/2018/MOFCaseStudy_UiO-66.pdf, (28 Mart 2019).

Usta, S., 2016. Bazı yeni metal-organik kafes yapıların sentez, karakterizasyon ve kataliz uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 81 s., 1.

Van Assche, T.R.C., Desmet, G., Ameloot, R., De Vos, D.E., Terryn , H. and Denayer, J.F.M., 2012. Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh. Microporous and Mesoporous Materials, 158, 209–213.

Vishnyakov, A., Ravikovitch, P I., Neimark, A.V., Bullov, M. and Wanng, O.M. 2003. Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC MetalOrganik-Framework. Journal of the American Chemical Society, 3(6), 713-718.

Wang, C., Xie, Z., DeKrafft, K.E. and Lin, W., 2011. Doping metal–organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. Journal of the American Chemical Society, 133, 13445-13454.

Wu, R., Qian, X., Zhou, K., Liu, H., Yadian, B., Wei, J., Zhu, H. and Huang Y., 2013. Highly dispersed Au nanoparticles immobilized on Zr-based metal–organic frameworks as heterostructured catalyst for CO oxidation. Journal of Materials Chemistry A, 1, 14294-14299.

- Xiao, B. and Yuan, Q., 2009.** Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Particuology*, 7, 129-140.
- Xiao, J.D., Shang, Q., Xiong, Y., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S.H. and Jiang, H.L., 2016.** Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: the platinum location matters. *Angewandte Chemie-International Edition*, 55 (32), 9389-9393.
- Xiaoxiong, Z., Wenjun, Z., Cuiliu, L., Xiaohong, Q. and Chengyu, Z. 2019.** Eu³⁺-Postdoped UiO-66-Type Metal–Organic Framework as a Luminescent Sensor for Hg²⁺ Detection in Aqueous Media. *Inorganic Chemistry* 58 (6), 3910-3915.
- Yaghi, O.M. and Li, H., 1995.** Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (41), 10401-10402.
- Yağmur, E., Ozmak, M. and Aktaş, Z., 2008.** A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea By Chemical Activation With Microwave Energy, *Fuel*, 87 (15-16), 3278-3285.
- Yang, J., Yu, Q., Zhao, Q., Liang, J., Dong, J. and Li, J., 2012.** Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161, 154–159.
- Yiğit, H., 2017.** Ayçiçeği küspesinden hidrotermal karbonizasyon ve NaOH aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Samsun, Türkiye, 60 s, 22.
- Yuan, S., Chen, Y.P., Qin, J., Lu, W., Wang, X., Zhang, Q., Bosch, M., Liu, T.F., Lian, X. and Zhou, H.C. 2015.** Cooperative Cluster Metalation and Ligand Migration in Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie-International Edition*, 54, 14696–14700.
- Zhang, X., Shen, B., Zhu, S., Xu, H. and Tian, L. 2016.** UiO-66 and its Br-modified derivatives for elemental mercury removal. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 556-563.
- Zhao, X., Zhang, Z., Cai, X., Ding, B., Sun, C., Liu, G., Hu, C., Shao, S., and Pang, M. 2019.** Postsynthetic Ligand Exchange of Metal–Organic Framework for Photodynamic Therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (8), 7884-7892.
- Zou, D. and Liu, D. 2019.** Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66. *Materials Today Chemistry*, 12, 139-165.

ÖZGEÇMİŞ

Şafak CAM, 28/10/1992 Kars/Akyaka doğumlu. İlköğretimini 2006 yılında İstanbul/Büyükdere'de tamamladı. Ortaöğretimini 2010 yılında İstanbul Cahit Zarifoğlu Lisesinde tamamladı. 31/09/2010 tarihinde başladığı lisans eğitimini 31/07/2014 tarihinde Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2014 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

Bilimsel çalışmaları ve yayınları

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler:

- 1- **Oymak, T., Tokaloğlu, Ş., Cam, Ş., and Demir, S., 2019.** Determination of color additive tartrazine (E 102) in food samples after dispersive solid phase extraction with a zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-(Zr)-(COOH)₂), Food Chemistry, İncelemede.
- 2- **Bal, D., Nevruzoğlu, V., Dokumacı, M. and Cam, Ş., 2019.** Synthesis and characterization of activated carbon produced from waste human hair mass using chemical activation, Carbon Letters, İncelemede.

Patentler

- 1- **Demir, S. ve Cam, Ş.** Çay atığından aktif karbon üretim yöntemi. Türk Patent Başvurusu, GE-197575, 2019, İncelemede.

Hakemli kongre/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

- 1- **Oymak, T., Tokaloğlu, Ş., Cam, Ş., and Demir, S., 2018.** Pre-concentration of tartrazine by zirconium metal-organic framework adsorbent prior to spectrophotometric determination. 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC), İstanbul, Türkiye, 9-11 Mayıs, 200-200.