

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİ İÇEREN
METAL ORGANİK KAFES BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ONUR YÜCETÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Figen KURTULUŞ(Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Çiğdem HOPA(Eş Danışman)
Prof. Dr. Halil GÜLER
Dr. Öğretim Görevlisi Nurcan DEDEOĞLU

BALIKESİR, OCAK-2025

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Bazı Nadir Toprak Elementlerini İçeren Metal Organik Kafes Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

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

Onur Yüçetürk

ÖZET

**BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİ İÇEREN METAL ORGANİK KAFES
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ONUR YÜCETÜRK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. FİGEN KURTULUŞ)
(EŞ DANIŞMAN:PROF. DR. ÇİĞDEM HOPA)
BALIKESİR, OCAK - 2025**

Bu derleme tez çalışmamızda, bazı nadir toprak elementlerini içeren metal organik kafes bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmaları ve yayımlanan makaleleri inceledik.

Orta kuvvette koordinasyon bağları ile bağlanan metal organik kafes bileşikleri ve nadir toprak elementlerinin tanımları, özellikleri, sentez yöntemleri, karakterizasyonları ve kullanım alanları ile ilgili literatürde yer alan genel bilgileri bu tezde özetledik. Metal Organik Kafes (MOF) Bileşiklerinin antibakteriyel, sensör, gaz depolama, arıtma ve katalizör olarak kullanıldığı alanlarda hangi özellikleriyle yer edindiğiyle ilgili çalışmaları bu tezde ortaya koymaya çalıştık.

ANAHTAR KELİMELER: MOF, nadir toprak elementleri, solvotermal sentez, karakterizasyon, sensör, biyomedikal, katalizör

ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL ORGANIC
FRAMEWORK COMPOUNDS CONTAINING SOME RARE EARTH ELEMENTS
MSC THESIS
ONUR YÜCETÜRK
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
(SUPERVISOR:PROF. DR. FİĞEN KURTULUŞ)
(CO-SUPERVISOR:PROF. DR. ÇİĞDEM HOPA)
BALIKESİR, JANUARY - 2025**

In this review thesis, we examined the studies and published articles on the synthesis and characterization of metal organic framework compounds containing some rare earth elements.

We summarized in this thesis the general information found in the literature regarding the definitions, properties, synthesis methods, characterizations, and applications of metal organic framework compounds and rare earth elements, which are bonded by medium-strength coordination bonds. We have attempted to present in this thesis the studies related to the properties of Metal Organic Framework (MOF) compounds in the fields where they are used as antibacterial agents, sensors, gas storage, purification and catalysts.

KEYWORDS:MOF, rare earth elements, solvothermal synthesis, characterization, sensor, biomedical, catalyst

Science Code / Codes : 20103

Page Number : 108

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Nadir Toprak Elementleri (NTE).....	1
1.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Özellikleri.....	2
1.1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları.....	2
1.1.2.1 Medikal Alanda Kullanımı	3
1.1.2.2 Uzay ve Savunma Alanında Kullanımı	4
1.1.2.3 Telekomünikasyon ve Lazer Alanında Kullanımı.....	4
1.1.2.4 Katalizör Alanında Kullanımı	5
1.1.2.5 Elektronik Alanında Kullanımı.....	5
1.1.2.6 Kalıcı Manyetik Alanında Kullanımı	5
1.1.3 Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesi.....	6
1.1.3.1 Yerçekimi İle Ayırma.....	6
1.1.3.2 Manyetik Ayırma.....	6
1.1.3.3 Elektrostatik Ayırma.....	7
1.1.3.4 Kimyasal Süzme.....	7
1.1.3.5 Flotasyon.....	7
1.2 Metal Organik Kafesler(MOF).....	7
1.2.1 Metal Organik Kafeslerin Kategorileri ve İsimlendirmeleri.....	10
1.2.2 MOF Sentez Yöntemleri.....	11
1.2.2.1 Solvotermal Sentez (ST).....	12
1.2.2.2 Elektro-Kimyasal Sentez.....	13
1.2.2.3 Sono-Kimyasal Sentez (SK).....	14
1.2.2.4 Mekano-Kimyasal Sentez.....	14
1.2.2.5 Mikrodalga Yöntem İle Sentez (MD).....	15
1.2.3 MOF' ların Fonksiyonlanması.....	15
1.2.4 MOF' ların Uygulama Alanları.....	17
1.2.4.1 Gaz Depolama ve Ayırma.....	17
1.2.4.2 Sensör.....	18
1.2.4.3 Biyomedikal.....	18
1.2.4.4 Kataliz.....	18
1.2.4.5 Adsorpsiyon.....	19
1.2.5 MOF' ların Karakterizasyonu.....	19
1.2.5.1 X-Işını Difraktometresi(XRD).....	20
1.2.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	20
1.2.5.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR).....	21

1.2.5.4 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümü.....	22
1.2.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım X-Işını Spektrofotometresi.....	22
2. ARAŞTIRMALAR, YAYINLAR VE MAKALELER	25
2.1 Bazı Metal İçeren MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	26
2.2 Nadir Toprak Metalleri İçeren (La, Ho, Tb) MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	44
2.2.1 Lantan İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	44
2.2.2 Terbiyum İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	60
2.2.3 Holmiyum İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi.....	82
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	95
4. KAYNAKLAR (IEEE)	97
ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Manyetik rezonans görüntüleme cihazı(MRG).....	4
Şekil 1.2:	Erbiyum katkılı fiber yükseltgeç.....	4
Şekil 1.3:	Rüzgar tribünü yapısı.....	6
Şekil 1.4:	Metal iyonu ve organik bağlıyıcılardan oluşan MOF yapısının şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.5:	Farklı metal düğümlerinden ve köprüleme ligandlarından kaynaklanan MOF' lar.....	9
Şekil 1.6:	Metal karboksilatlarda yaygın olarak kullanılan inorganik ikincil yapılar (SBU)' lar.....	10
Şekil 1.7:	Sık kullanılan MOF sentez yöntemleri.....	12
Şekil 1.8:	Otoklav reaktörü.....	12
Şekil 1.9:	Elektrokimya araştırmalarında kullanılan modern hücre düzeneği.....	13
Şekil 1.10:	Ultrasonik homojenizatör model(7x1 Kw ultrasonik güç).....	14
Şekil 1.11:	Elektromagnetik spektrum.....	15
Şekil 1.12:	Metal düğümlerin iki PSM yönteminin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.13:	MOF kullanım alanları:Gaz depolama,ayrılma,sensör,arıtma,katalizör, ilaç depolama vb.....	17
Şekil 1.14:	XRD cihazı.....	20
Şekil 1.15:	TGA cihazı.....	21
Şekil 1.16:	FTIR cihazı.....	21
Şekil 1.17:	Yüzey alanı ölçüm cihazı.....	22
Şekil 1.18:	SEM-EDX cihazı.....	23
Şekil 2.1:	CHMOF' un kırınım verileriyle simule edilen PXRD desenleri.....	27
Şekil 2.2:	CHMOF'un SEM ve TEM görüntüsü.....	27
Şekil 2.3:	CHMOF' un DLS verileri.....	28
Şekil 2.4:	CHMOF' un N ₂ sorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	28
Şekil 2.5:	CHMOF' un N ₂ sorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	29
Şekil 2.6:	808 NM NIR ışınımı altında farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerdeki CHMOF' un fototermal aktivitesi.....	30
Şekil 2.7:	Cu-MOF ile sentezlenen metal-organik nanoyapının FTIR spektrumu.....	31
Şekil 2.8:	Sonokimyasal yöntemle hazırlanan Cu-MOF' un XRD deseni.....	32
Şekil 2.9:	Sonokimyasal yöntemle sentezlenen Cu-MOF nanoyapısının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	32
Şekil 2.10:	Sonokimyasal yöntemle sentezlenen Cu-MOF' un farklı büyütmeledeki SEM görüntüleri.....	33
Şekil 2.11:	ZIF-8 için XRD desenleri.....	34
Şekil 2.12:	ZIF-8, a) ZIF-8C, b) ZIF-8B ve c) ZIF-8A' nın FTIR spektrumları.....	35
Şekil 2.13:	ZIF-8C' nin SEM görüntüsü.....	35
Şekil 2.14:	ZIF-8C' nin EDS spektrumları.....	36
Şekil 2.15:	ZIF-8C' nin kristal boyut dağılım grafiği.....	36
Şekil 2.16:	NCST-1' in 2B ağının görünümü.....	37
Şekil 2.17:	Farklı metal iyonları içeren sulu çözeltideki NCST-1' in söndürme yüzdesi..	39

Şekil 2.18: $[\text{Co}_3(\text{cpa})_2(\text{bimp})]_n(1)$ ve $[\text{Cd}_2(\text{cmp})(\text{bimp})_2]_n(2)$ komplekslerinin ortamları.....	40
Şekil 2.19: a) Kompleks 1' in kristal yapısındaki asimetric birim, b) cpa3 ligandları tarafından oluşturulan 1D zincir ve 2D katman, c) 1' in 3D çerçevesi, d) 1 için topoloji.....	41
Şekil 2.20: a) 2' nin koordinasyon ortamı, b) a eksenini boyunca elli 21 sarmal zincir, c) a eksenini boyunca cmp3 ve bmp ligandları oluşturulan 2B çerçevenin görünümü, d) 2' nin 3B sütun-katman çerçevesi.....	42
Şekil 2.21: Aynı konsantrasyonda Mn^{+2} içeren süspansiyona Fe^{+3} eklendiğinde floresansın bağıl yoğunluğu.....	43
Şekil 2.22: a) 2@Mn ⁺ süspansiyonları ve b) Farklı konsantrasyonlardaki Fe^{+3} sulu çözeltilerine daldırılmış kompleks 2' nin lüminesans spektrumları.....	43
Şekil 2.23: MOF-808 SEM görüntüleri.....	44
Şekil 2.24: La@MOF-808 SEM görüntüleri.....	45
Şekil 2.25: La@MOF-808 için FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 2.26: MOF-808 (kırmızı) ve La@MOF-808 (siyah) örnekleri için XRD desenleri.....	46
Şekil 2.27: MOF-808 (kırmızı) ve La@MOF-808 (siyah) örnekleri için TGA spektrumları.....	47
Şekil 2.28: La@MOF-808 (siyah) ve MOF-808 (kırmızı) numuneleri için toplam As (kare) ve As(III) (daire) giderme verimliliğinin değerlendirilmesi.....	48
Şekil 2.29: Toplam As (kare) ve As(III)' ün (daire) La@MOF-808 (siyah) ve MOF-808 (kırmızı) numuneleri için beş çevrim boyunca giderim verimliliğini gösteren yeniden kullanılabilirlik testi sonuçları.....	49
Şekil 2.30: HNU-96' daki La^{+3} ' nin koordinasyon modu.....	50
Şekil 2.31: HNU-96' nin c ekseninden yapısal sergilenmesi.....	51
Şekil 2.32: Farklı metal iyonlarının varlığında HNU-96' nin floresan emisyon spektrumları.....	51
Şekil 2.33: a) Farklı konsantrasyonlarda Al^{+3} eklenerek elde edilen HNU-96' nin floresan spektrumları, b) Farklı konsantrasyonlarda Al^{+3} eklendikten sonra HNU-96' nin bağıl floresan gücü.....	52
Şekil 2.34: Al^{+3} ile işlenmiş La-MOF' ta XPS çalışması.....	52
Şekil 2.35: La-MOF' un algılanmasından önce ve sonra IR spektrumları.....	53
Şekil 2.36: Al^{+3} ile işlenmiş La-MOF' un SEM görüntüleri ve haritalama element analizi.....	53
Şekil 2.37: (1)' deki La(III) atomlarının %30 olasılıkla koordinasyon ortamı elipsoid....	55
Şekil 2.38: 1D La(III) zincir görünümüyle 3D ağ motifi.....	55
Şekil 2.39: (2)' deki La(III) atomlarının %30 olasılıkla koordinasyon ortamı elipsoid....	56
Şekil 2.40: 1D La(III) zincir görünümüyle 3D ağ motifi.....	56
Şekil 2.41: Oda sıcaklığında ligand H_2L ve 1,2 için katı UV-vis absorpsiyon spektrumları.....	57
Şekil 2.42: Ligand H_2L ve 1,2' nin oda sıcaklığında katı haldeki emisyon spektrumları..	57
Şekil 2.43: (1) için farklı organik çözücülerdeki emisyon spektrumları ve yoğunlukları..	58
Şekil 2.44: (2) için farklı organik çözücülerdeki emisyon spektrumları ve yoğunlukları..	58
Şekil 2.45: (1)(a) ve (2)(b) varlığında ayrışma reaksiyonu sırasında RhB çözeltisini UV-vis emilim spektrumları.....	59
Şekil 2.46: (1 ve 2) kullanılarak UV ışınımı altında RhB çözeltisinin fotodegradasyonu..	59

Şekil 2.47: Tb-MOF kristal yapısı.....	61
Şekil 2.48: FT-IR spektrumları.....	61
Şekil 2.49: TGA-DTG eğrisi.....	62
Şekil 2.50: SEM ve element haritalaması.....	62
Şekil 2.51: Tb-MOF' un XRD deseni.....	63
Şekil 2.52: 306 nm uyarım dalga boyunda elde edilen Tb-MOF' un bağıl emisyon spektrumu.....	63
Şekil 2.53: a) Farklı analitlerde (1 mM) Tb-MOF' un floresan spektrumları, b) Farklı analitler için 545 nm' de Tb-MOF' ların floresan yoğunluğu histogramları....	64
Şekil 2.54: Farklı TC konsantrasyonlarının (0-60 mM) bağlı Tb-MOF emisyon spektrumları.....	64
Şekil 2.55: a) Sentezlenmiş $[Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O.2Me_2NH_2].G$, b) Tb@MOF, c) Eu@MOF, d) Tb:Eu@MOF (5:1) SEM görüntüleri.....	66
Şekil 2.56: Tb:Eu@MOF' un EDX spektrumları (5:1).....	66
Şekil 2.57: Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (6:1, 5:1, 4:1) uyarım spektrumları.....	67
Şekil 2.58: Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (6:1, 5:1, 4:1) emisyon spektrumları..	67
Şekil 2.59: Çeşitli PA konsantrasyonlarında etanolde (10 mg/ml) dağıtılmış Tb:Eu@MOF' un (6:1, 5:1, 4:1) I_{543nm}/I_{616nm} eğriler.....	68
Şekil 2.60: PA eklenmeden önce (sol) ve sonra (sağ) Tb:Eu@MOF (5:1) süspansiyonunun görüntüleri.....	69
Şekil 2.61: Tb:Eu@MOF (5:1) için 543 nm' de Tb:Eu@MOF süspansiyonuna damla damla PA eklenerek emisyon yoğunluğunun izlenmesi.....	69
Şekil 2.62: Tb-MOF' un SEM görüntüleri.....	70
Şekil 2.63: Tb-MOF' un TEM görüntüleri.....	71
Şekil 2.64: Tb-MOF' un ve H ₃ CPDA' nın FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 2.65: Tb-MOF' un PXRD desenleri.....	72
Şekil 2.66: Tb-MOF' un emisyon spektrumları.....	72
Şekil 2.67: pH=2-13 olan farklı sulu çözeltilerde Tb-MOF' un floresan yoğunluğu.....	73
Şekil 2.68: Tb-MOF' un floresan değişim haritası.....	73
Şekil 2.69: TA konsantrasyonunun artmasıyla Tb-MOF' un emisyon spektrumları.....	74
Şekil 2.70: Farklı maddeler içeren sulu çözeltilerde dağılmış Tb-MOF' un floresan spektrumları.....	74
Şekil 2.71: Akıllı telefon destekli algılama sistemi kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki TA' nın tespit edilen floresan görüntüleri.....	75
Şekil 2.72: Tb-MOF' un koordinasyon deseni.....	76
Şekil 2.73: 1,10-phen, Tb-MOF ve H ₄ btec' in kızılötesi spektrumları.....	77
Şekil 2.74: Tb-MOF' un SEM görüntüsü.....	77
Şekil 2.75: Tb-MOF' un XPS tam spektrum analizi.....	77
Şekil 2.76: Tb-MOF' un uyarılma ve emisyon spektrumları.....	78
Şekil 2.77: Tb-MOF' un floresan kontur haritası.....	78
Şekil 2.78: Farklı Tb-MOF konsantrasyonları altında floresan yoğunluğunun zamanla ilişkisi.....	79
Şekil 2.79: OTC ile reaksiyondan önce ve sonra Tb-MOF' un XRD desenleri.....	79
Şekil 2.80: OTC eklenmeden önce ve sonra Tb-MOF çözeltisinin floresan ömrü.....	80
Şekil 2.81: OTC' nin UV absorpsiyon spektrumu (kırmızı çizgi) ve Tb-MOF' un floresan uyarım spektrumu.....	80
Şekil 2.82: Tb-MOF, OTC ve Tb-MOF+OTC' nin UV absorpsiyon spektrumu.....	81

Şekil 2.83: Tb-MOF' un OTC ve inorganik interferanslara floresan tepkisi.....	81
Şekil 2.84: Tb-MOF' un döngü sayısı ve floresan yoğunluğu arasındaki ilişki.....	82
Şekil 2.85: Ho(III) iyonunun koordinasyon ortamı.....	83
Şekil 2.86: Tb(III) iyonlarının koordinasyon ortamı.....	83
Şekil 2.87: Kompleks (1) FT-IR spektrumları (Farklı sıcaklıklardaki).....	84
Şekil 2.88: Kompleks (2) FT-IR spektrumları (Farklı sıcaklıklardaki).....	84
Şekil 2.89: 1 (a) ve 2 (b)' nin argon atmosferinde ölçülen eşleştirilmiş TG/DTG-DTA-EGA eğrileri.....	85
Şekil 2.90: 30 OC' de gerçekleştirilen 2 numaralı örnekte azot, metan ve karbondioksitin aşırı alım adsorpsiyon izotermi.....	86
Şekil 2.91: Bileşiğin H atomlarının moleküler yapıya açıklık getirmek amacıyla çıkarılması sonucu elde edilen kristal düzeni.....	87
Şekil 2.92: Bileşik' deki 2-stp ligandının koordinasyon modu.....	88
Şekil 2.93: Odasıcaklığında katı örneklerdeki kompleks (1)' in emisyon spektrumu.....	89
Şekil 2.94: Sentezlenen MOF yapısının 650 nm ile 900 nm arasındaki emisyon spektrumunun büyütülmüş bir görüntüsü.....	90
Şekil 2.95: Sentezlenen MOF yapısının NIR bölgesindeki karşılık gelen emisyon spektrumları.....	90
Şekil 2.96: Kısmi atom numaralandırma şemasına sahip sentezlenen molekülün asimetric birimi.....	91
Şekil 2.97: Holmiyum merkezleri tarafından başlıklı üçgen prizma geometrisi	91
Şekil 2.98: Holmiyum 1D zincirleri.....	92
Şekil 2.99: Sentezlenmiş MOF için TGA eğrisi.....	93
Şekil 2.100 : Sentezlenen MOF' un (mavi çizgi) ve DMF uzaklaştırıldıktan sonraki FTIR spektrumları.....	93
Şekil 2.101: Simule edilmiş tek kristal verilerinin (siyah), sentezlenmiş MOF' un (kırmızı) ve ısıtılmış numunenin (mavi) PXRD desenlerinin karşılaştırılması.....	94

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Bazı kimyasal özellikleri ile NTE' ler.....	2
Tablo 1.2: NTE' lerin örnek kullanım alanları	3
Tablo 1.3: Bazı MOF çeşitleri ve kısaltmaları	11
Tablo 1.4: Biyoanalit tespiti için gerekli MOF/MOF kompozitleri	18
Tablo 2.1: NCST-1 için kristalografik veriler ve rafine etme parametresi.....	38
Tablo 2.2: NCST-1 için seçilen bağ uzunlukları ve açıları.....	38
Tablo 2.3: Bazı H ₂ O ₂ sensörlerinin elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması..	39

SEMBOL LİSTESİ

BET	: Katı Malzemelerin Belirli Yüzey Alanlarını ve Gözenek Boyutu Dağılımlarını Belirleme İçin Kullanılan Analitik Teknik
CDT	: Kemodinamik Terapi
DLS	: Dinamik Işık Saçılması
FTIR	: Fournier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
GCE	: Cam Karbon Elektrot Üzerine Kaplama Yöntemi
GOD	: Glikoz Oksidaz
IR	: Kızılötesi Işınım
LED	: İnorganik Işık Yayan Diyot
LİMS	: Düşük Magnetizma
LMC	: Liganttan Metale Yük Aktarımı
MIC	: Minimum inhibitör Konsantrasyonu
MIC-B	: Biyofil Büyümesi İçin Minimum İnhibitör Konsantrasyonu
MOF	: Metal Organik Kafes
MRC	: Minimum Bakterisidal Konsantrasyonu
MRG	: Magnetik Rezonans Görüntüleme Cihazı
NCST	: Kuzey Çin Bilim ve Teknoloji Üniversitesi
NTE	: Nadir Toprak Elementi
PDT	: Fotodinamik Terapi
PHRR	: Tepe Isı Salınım Oranı
PPT	: Fototermal Terapi
PSM	: Sentetik Sonrası Modifikasyon
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılım X-Işını Spektrofotometresi
TEA	: Trietilamin
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THR	: Toplam Isı Salınımı
TPHRR	: Tepe Isı Salınım Süresi
TTI	: Tutuşma Süresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraktometresi

ÖNSÖZ

Tez yazım aşamamda bilgi, birikim ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli danışmanım Prof. Dr. Figen KURTULUŞ' a ve yine çok değerli eş danışmanım Prof. Dr. Çiğdem HOPA' ya ayrı ayrı teşekkür ederim.

Balıkesir, 2025

Onur YÜCETÜRK

1. GİRİŞ

Tezin giriş bölümünde son yıllarda üzerinde birçok çalışma yapılan ve sayıları gittikçe artan makaleler yayımlanan nadir toprak elementleri ve metal organik kafes bileşiklerinin tanımları, yapıları, özellikleri ve uygulama alanları ile ilgili genel bilgiler verildi. MOF' larla ilgili olarak özellikle son 10 yılda yayımlanmış olan 100' ün üzerinde literatür verisi taranarak son yıllarda bu bileşiklerin sentezinde ve karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve tekniklerle deney koşulları ve sonuçları hakkında detaylı bilgi verilmeye çalışılmıştır.

1.1 Nadir Toprak Elementleri (NTE)

Ülkelerin teknoloji alanında ilerleyebilmesi, yaşanan rekabette önemli rol alabilmesi için değeri oldukça fazla olan teknolojik cihazlarını yenilemesi son derece önemlidir. Nadir toprak elementleri gibi önemli hammaddelerin aranması, çıkarılması, işlenmesi gibi çalışmalar hayati öneme sahiptir. Bu nedenle hayati öneme sahip maddelerin korunması da ilerideki teknolojik gelişmeler için son derece önemli olacaktır. Korozyon, aşınma ve yüksek sıcaklıklar gibi durumlara karşı dirençli olan nadir toprak elementleri çok farklı sektörlerde kullanılmaları nedeniyle hayati öneme sahip maddeler olarak nitelendirilmektelerdir [1].

NTE' lerin ilk ortaya çıkarılışı 18.yüzyılda Dushyantha ve arkadaşları tarafından İsveç' de olmuştur. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) NTE' leri 15 lantanit ile skandiyum (Sc) ve itriyumun (Y) dahil olduğu 17 metalin genel adı olarak açıklamıştır. Bazı özelliklerine dayanarak NTE' ler hafif ve ağır NTE' ler olarak ikiye ayrılırlar. Bunlardan ağır NTE' ler gadolinyum (Gd), terbiyum (Tb), disprozyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb), lütesyum (Lu), skandiyum (Sc) ve itriyum (Y) iken hafif NTE' ler lantan (La), seryum (Ce), prasediyum (Pr), neodyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm) ve evropiyumdur (Eu) [2].

Tablo 1.1: Bazı kimyasal özellikleri ile NTE' ler

Element	Atom numarası	Simge	Kaynama noktası °C	Atom ağırlığı	Yoğunluk gr/cm ³
Lutesyum	71	Lu	3395	174,97	9.841
Tulyum	69	Tm	1947	168.93	9.321
Lantan	57	La	3457	138.90	6.146
Skandiyum	21	Sc	2831	44.95	2.989
Samaryum	62	Sm	1791	150.30	7.520
Neodimyum	60	Nd	3068	144.24	7.008
Evropiyum	63	Eu	1597	151.96	5.244
Disporsiyum	66	Dy	2562	162.50	8.551
Erbium	68	Er	2863	167.26	9.066
Prometyum	61	Pm	-	145.00	7.264
Gadolinyum	64	Gd	3266	157.25	7.901
Seryum	58	Ce	3426	140.11	8.160
Praseodim	61	Pm	3515	140.90	6.773
Holmiyum	67	Ho	2695	164.93	8.795
Terbiyum	65	Tb	3223	158.92	8.230
İterbiyum	70	Yb	1194	173.04	6.966
İtriyum	39	Y	3338	88.90	4.469

1.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin (NTE) Özellikleri

Parlak demir grisi renge sahip olan NTE' lerin kendilerine özgü optik ve magnetik özellikleri bulunmaktadır. Şekillendirilmesi ve kolay tepkimeye girebilmesi NTE' lere özgü en önemli özelliklerdir. Lantanitler, 57-71 atom numarası aralığında bulunmaktadır ve atom numaraları arttıkça iyonlaşma enerjileri de artmaktadır. İyon halinde birçok lantanitin kendilerine has renkleri mevcuttur [3].

Nadir toprak elementleri genel olarak üç değerliklidir ancak farklı değerliklere sahip NTE' lerde bulunmaktadır. Doğada yaklaşık olarak 160 mineralde bulunmaktadırlar. Bu minerallerden başlıcaları basnasit, lateritton, monazit, loparitdir [4]. 57-64 atom numarasına sahip elementler hafif, 65-71 arasına sahip elementler ise ağır NTE' ler olarak adlandırılmaktadır. Ancak geçişkenlik özelliğinden dolayı skandiyum ve lantanyum bu sınıflandırmaya girmez [5].

1.1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Son yıllarda nadir toprak elementlerine olan ilgi, kendilerine özgü ve farklı üstün yönlerinden dolayı gittikçe artmaktadır. Çevre kirliliğinde meydana gelen artış, enerji

alanındaki beklentiler, son yıllarda yeni elementler üzerine çalışmaların artmasına sebebiyet vermiştir [6].

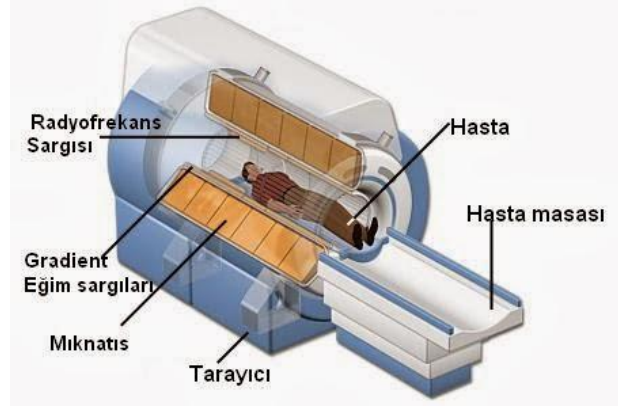
Nadir toprak elementleri, savunma sanayinden cep telefonlarına, bataryalardan modern tıp cihazlarına, seramik ve cam üretiminden optik malzemelere, televizyonlardan rüzgar tribünlerine kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Tablo 1.2: NTE'lerin Örnek Kullanım Alanları

NTE İsmi	NTE Sembolü	Örnek Kullanım Alanı
Neodimyum	Nd	Lazerler, Mıknatıslar
Samaryum	Sm	Nötron yakalama
Erbiyum	Er	Lazerler
Lutesyum	Lu	Pet dedektörleri
Tulyum	Tm	X-Ray Makina
Seryum	Ce	Çatlama katalizörü
Gadolinyum	Gd	Bilgisayar hafızaları
Terbiyum	Tb	Floresan lambalar
Holmiyum	Ho	Lazerler
Prometyum	Pm	Nükleer piller
İtriyum	Y	Mikrodalga filtreleri
İterbiyum	Yb	Kimyasal indirgenler
Lantan	La	Kamera lensleri
Evropyum	Eu	NMR üniteleri
Disprosyum	Dy	Mıknatıslar
Prasedmiyum	Pr	Karbon ark aydınlatma
Skandiyum	Sc	Havacılık

1.1.2.1 Medikal Alanda Kullanımı

Lantanitler, böbrek diyalizi, karşıt ajan, cerrahi vb. alanlarda kullanılan birçok malzemede oldukça sık kullanılmaktadırlar. Örneğin lantanit grubu elementlerden olan gadolonyum elementi, pozitron emisyon tomografisi, x-ışınları ve görüntüleme gibi tıbbi cihazlarda kullanılmaktadır [7].



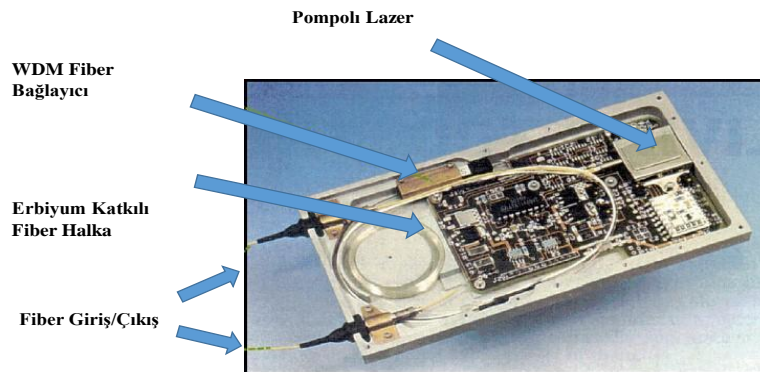
Şekil 1.1: Magnetik rezonans görüntüleme cihazı (MRG)
(<https://www.biyomedikalbilgi.com/mr-cihazı-nedir/>)

1.1.2.2 Uzay ve Savunma Alanında Kullanımı

Nadir toprak elementlerinden üretilen mıknatıslar özellikle havacılık ve savunma sanayinde çok önemli roller almaktadırlar. Örneğin Samaryum elementi ile elde edilen mıknatıslar sert koşullar da özelliklerini koruyabilmektedirler. Samaryum ile elde edilen mıknatıslar elektronik harp alanında dalga tüplü amplifikatörlerde kullanılmaktadırlar [8]. Er, Y, Ho gibi NTE' ler diyot pompalı kızılötesi lazerlerinde, yüksek lazer performansı elde etmek için kullanılırlar [9].

1.1.2.3 Telekomünikasyon ve Lazer Alanında Kullanımı

Kablosuz ağ sistemleri günümüze kadar 1G' den 4G' ye kadar ilerlemiş durumdadır. Son yıllarda ise 5G ilerlemiş kablosuz iletişim üzerinde çalışmalar gittikçe yaygınlaşmıştır. Erbiyum gibi nadir toprak elementi katkılı lazerler, Gb/s seviyesinde veri akışı sağlamak için küçük hücre kulelerinde kullanılırlar [10].



Şekil 1.2: Erbiyum katkılı fiber yükselteç

1.1.2.4 Katalizör Alanında Kullanımı

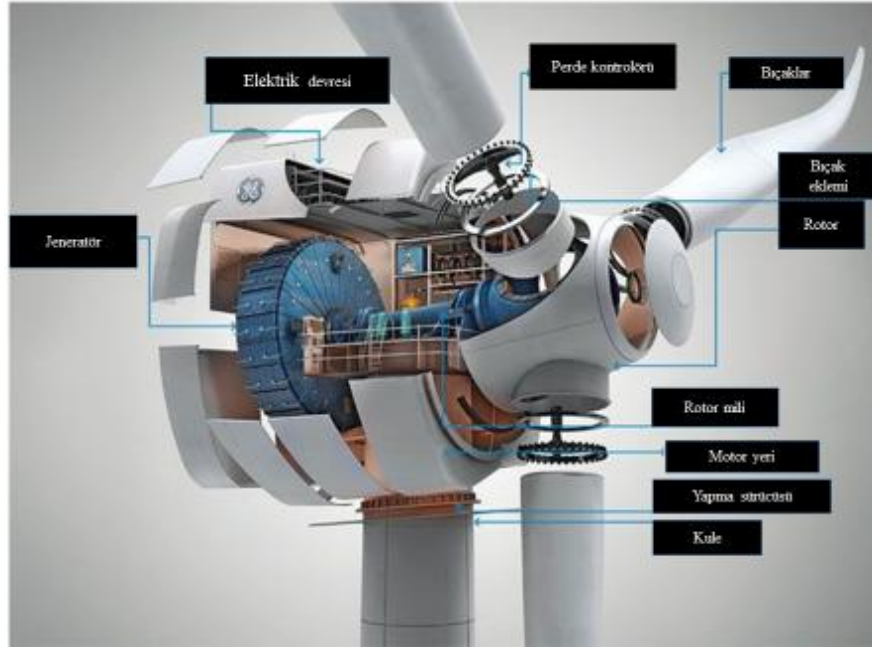
Lantan elementi nadir toprak elementleri içerisinde egzoz emisyonunda kullanılan katalizörlerden birisidir. La_2O_3 maliyetinin azlığı ve çabuk temin edilebilirliği sayesinde katalizör olarak sıkça kullanılmaktadır [11].

1.1.2.5 Elektronik Alanında Kullanımı

Lantanit katkılı malzemeler, lüminansı iyi şekilde biraraya getirebilmesinden dolayı sensörler, lazerler, fotokromik tepkimeler için son derece önemlidir. Ekranlardaki ışığı değiştirmesinde ve farklılaştırmasındaki üstün yönünden dolayı televizyonlar içerisinde kullanılan inorganik ışık yayan diyotların(LED) gelişmesinde aktif olarak kullanılmaktadır [12].

1.1.2.6 Kalıcı Mıknatıs Alanında Kullanımı

Son yıllarda dünyadaki tüm devletler çevreci, maliyeti düşük olan alternatif enerji kaynakları üzerine yatırımlarını gittikçe artırmaktadırlar. Özellikle rüzgar türbünleri üzerine çalışmalar her geçen gün önem kazanmaktadır. Türbünlerde yer alan kalıcı mıknatısların ana bileşimlerini nadir toprak elementi bazlı kalıcı mıknatıslar oluşturmaktadırlar. Bu nedenle bu türbünlerde kullanılan NdFeB mıknatıslarını geliştirmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle yaklaşık 3.5 Mw enerji sağlayan denizlerdeki türbünlerde NdFeB li mıknatıslar tercih edilmektedir. Türbün içerisindeki parça sayısını yarıya indirgeyen bu element bazlı jeneratörler, türbünlerin korunmasında ve verimliliğinin artırılmasında son derece önemlidir [13].



Şekil 1.3: Rüzgar tribünü yapısı (<https://tymagnets.com/tr/rüzgar-türbini-mıknatıslarının-tipik-manyetik-özellikleri/>)

1.1.3 Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesi

NTE' ler değerli ve karmaşık minerallerden oluşmaktadırlar. Bu durum kullanımlarını zorlu hale getirdiğinden, fiziksel ve kimyasal yollarla zenginleştirme işleminin devamlı olarak iyileştirilmesi gerekmektedir. NTE'lerin zenginleştirilmesinde 5 farklı yöntem kullanılmaktadır.

1.1.3.1 Yerçekimi ile Ayırma

Bu yöntem NTE'leri minerallerinden yoğunluklarına göre ayırmak için kullanılır. Birçok mineralin yoğunlukları $2,5-3,5 \text{ gcm}^{-3}$ aralığındayken NTE'lerin ise $2,9-7,2 \text{ gcm}^{-3}$ aralığındadır. Bundan dolayı ayrışmaları daha kolay olmaktadır. Özellikle monazit ve bastnasitin ayrıştırılırken denenmiştir [14]. Khanchi ve arkadaşları tarafından, yerçekimi tekniği kullanılarak %60'lık bastnaesit mineralinin öğütülmesi sonucunda, %40'lık birgeri kazanımının olduğunu çalışma sonucunda ortaya konmuştur. Tam olarak istenilen sonuçlar elde edilmese de maliyet bakımından bu teknik en sık kullanılan tekniktir [15].

1.1.3.2 Manyetik Ayırma

Farklı mıknatıslanma katsayılarına sahip NTE'lerin manyetik ayırıcıları kullanılarak birbirinden ayrılmasıdır. NTE'ler düşük manyetizmaya sahip oldukları için minerallerinden LIMS (düşük manyetizma) ile ayrıştırılabilirler [2].

1.1.3.3 Elektrostatik Ayırma

İyi iletkenliğe sahip minerallerden, NTE'leri iletkenlikleri arasındaki farklara dayanarak ayırma işleminde kullanılır. Büyük cevherlerin ayrılması işlemi sonrası, ksenotim iletken olmamasından dolayı ayrılmazken daha iletken olan ilmenit ayrılır [16].

1.1.3.4 Kimyasal Süzme

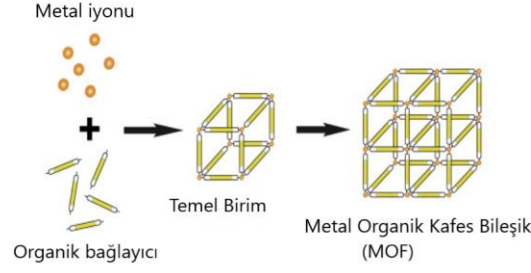
NaCl ve amonyum sülfat çözeltilerinde NTE mineralleri rahatlıkla ilk etapta çözülür ve hemen arkasından süzme-çökeltme işlemleri yapılabilir. Nadir toprak elementleri için gerçekleştirilen süzme yöntemleri devamlı daha iyi hale getirilmiştir. Havuz ve yığında süzmenin yanında, yerinde süzme işlemi de denenmektedir [17].

1.1.3.5 Flotasyon

Flotasyon işlemi son yıllarda NTE'ler için kullanılan ayırma yöntemlerinden biri olmuştur. Yoğunlukları ve manyetizmaları ile bastnazit ve monazit, flotasyon ile ayrılır. NTE'ler reaktifler yardımıyla yüzey özellikleri farklı diğer minerallerden ayrılır [2].

1.2 Metal Organik Kafesler (MOF)

2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin bir türü olan MOF'ların varlığı 1950'li yıllarda yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Metal organik çerçeveler üzerine ilk çalışmaları Robson, Yaghi, Lee ve çalışma arkadaşlarından oluşan ekipler öncülük etmiştir. Bu çalışmalar diğer bilim adamları için yol gösterici olmuş ve yapılan çalışmalar yıllar içinde gittikçe artmıştır. MOF'lar, çeşitli bağlayıcı/köprü yapıcı gruplar ile inorganik yapı birimlerinin bağlanması ile oluşan gözenekli koordinasyon polimeridir [18]. MOF'lar hem inorganik hem de organik birimler içerir. Organik birimler (bağlayıcı/köprü yapıcı ligandlar) karboksilatlar, anyonlar ve/veya heterosiklik bileşiklerdir. İnorganik birimler, metal iyonu ya da SBU (Secondary building units-İkincil yapı birimleri) denilen küme yapılarıdır (Şekil 1.4) [19].



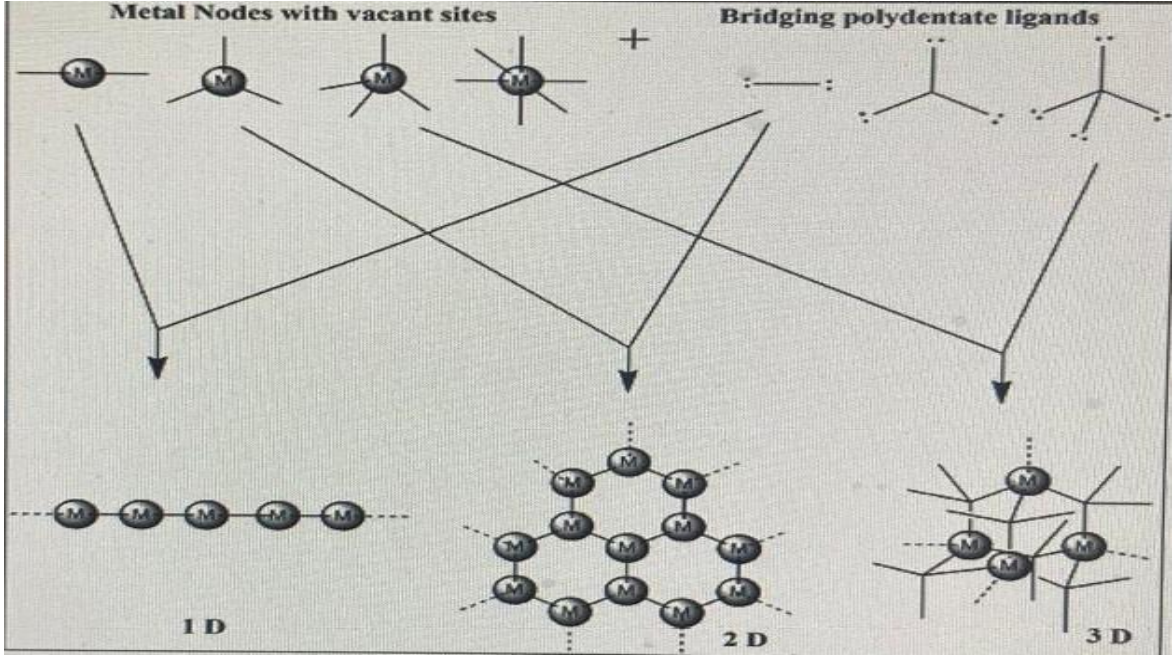
Şekil 1.4: Metal iyonu ve organik bağlayıcıdan oluşan MOF yapısının şematik gösterimi

MOF' lar koordinasyon polimerlerinin bir alt kümesidir. IUPAC' a göre MOF' ların temel farkı potansiyel boşluklar içermesidir [19].

Metal organik çerçevelerdeki boşluklar ve bu gözeneklerin hacimleri yarı sert organik ligandlarla ve metal içeren yapı birimlerinin bağlanabilme potansiyelinden ve geometrilerinden kaynaklanmaktadır. MOF' ları benzersiz kılan özelliklerinin gelişmesi, kataliz, depolama, algılama, iyonik iletim gibi alanlarda fazlası ile kullanımına yol açmıştır [20,21].

MOF' ların organik bağlayıcıları ve gözeneklerinin sahip olduğu boyutlar gibi yapı özellikleri üzerinde değişiklikler yapılabilir ve büyük kristal yapılar, yüksek yoğunluklu bölgeler ve iyi derece stabilite sağlanabilir [22].

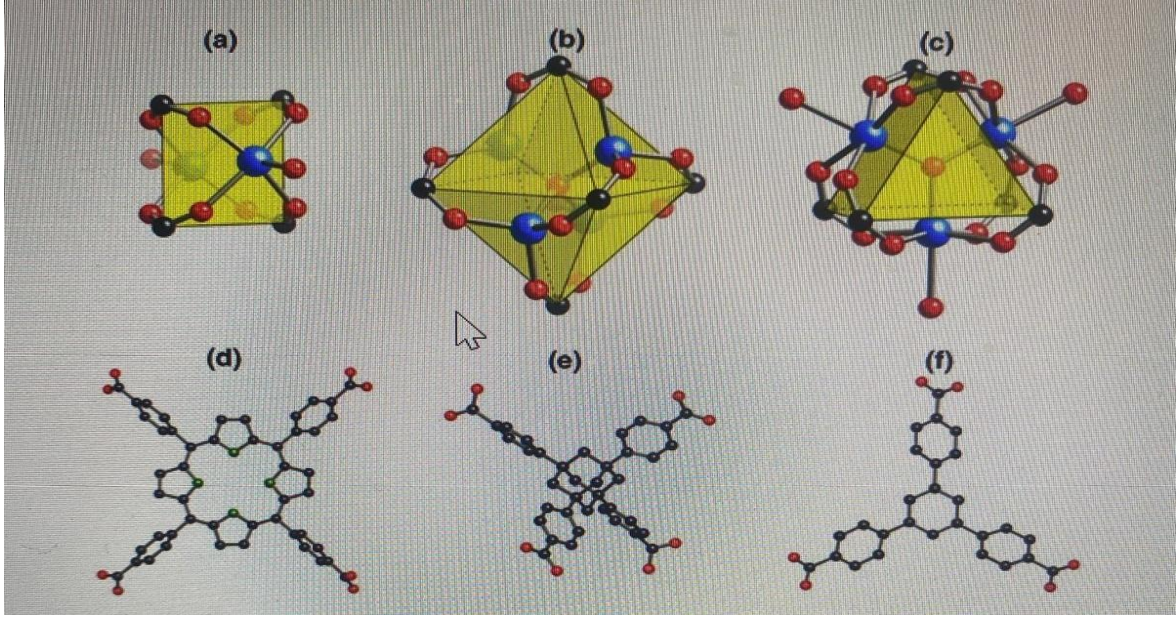
Oktahedron (altı nokta), kare düzlem (dört nokta), üçgen düzlem (üç nokta) ve üçgen prizma (altı nokta) gibi çeşitli uzatma yerlerine sahip SBU şekillerinde MOF yapıları gözlemlenmektedir (Şekil 1.5.). Köprü ligandlar(tetratopik, multitopik vs.) çok sayıda kararsız alandan oluşan metal iyonları ile reaksiyona girerler. Sonuç olarak oligomerik veya polimerik yapılar oluştururlar. Geniş boşluklu MOF yapılarında organik bağlayıcıları doğru seçmek burada çok önemli bir noktadır. Geniş gözenek büyüklüğüne sahip olunması, birçok işlevsellikle yüzey yapısının farklı fonksiyonlara değiştirilmesine olanak sağlar ve büyük MOF' ların oluşmasına olanak sağlar [23].



Şekil 1.5: Farklı metal düğümlerinden ve köprüleme ligandlarından kaynaklanan MOF' lar

Ancak MOF' ların termodinamik kararlılığını belirleyen en önemli etken ligand ve metaller arasındaki bağ kuvvetleridir. Bağlar arasındaki yük yoğunluğunun fazla olması, MOF'un yapısının kararlılığını en iyi şekilde ortaya koyan etkidir. Koordinasyon ortamı ve ligandlar değişmediğinde, güçlü koordinasyon bağı oluşturanlar yüksek değerli metal iyonlarıdır ve bu sayede daha kararlı metal çerçeveleri oluşturabilmektedirler [24]. Genel olarak, yüksek gözeneklilik özelliğine sahip katılar, sentetik kimya ile üretilmişlerdir. İstedığımız özellikteki molekül yapıları birbirine bağlayarak, yeni malzemeler üretmenin en basit yoludur. Yapıları son derece sağlam olan gözenekli yapı iskeletlerini üretmek için, esnek olmayan inorganik kısımlarla, katı organik kısımları birleştirerek inşa etmek mümkündür. Ayrıca yapı taşları ve aralarındaki bağlanma türleri de yapılarda ki önemli hususlardan bir tanesidir.

Son yıllarda metal iyonları içeren çok sayıda katı tanımlanmıştır. Metal organik çerçeveler, zeolitler, koordinasyon polimerleri ve hibrit organik analogları olarak isimlendirilmişlerdir. Burada tanımlanan metalik organik çerçevenin güçlü modifikasyon özelliğine ve sağlamlık özelliği veren güçlü bağlanma özelliklerine sahip olması gerekir. MOF sentezi, istenen katıda nihai modüllerin nasıl bir araya getirileceğine dair önemli veriler içermektedir. Metal karboksilat MOF' larında genellikle kullanılan SBU' lar aşağıda şekilde gösterilmiştir (Şekil 1.6.) [25].



Şekil 1.6: Metal karboksilatlarda yaygın olarak kullanılan inorganik ikincil yapılar (SBU)'lar şunları içerir: (a) iki terminal ligandlı kare kürek çarkı, (b) oktahedral 'bazik çinko asetat' kümesi ve (c) üç terminal ligandlı üçgen prizma okso-merkezli trimer.

Organik SBU'ların örnekleri arasında (d) kare tetrakis(4-karboksifenil)porfirin, (e) tetrahedral adamantan-1,3,5,7-tetrakarboksilik asit ve (f) trigonal 1,3,5-tris(4-karboksifenil) benzenin konjugat bazları bulunur.

1.2.1 Metal Organik Çerçevelerin Kategorileri ve İsimlendirmeleri

"MOF", metal organik çerçevelerin kısaltmasıdır ve genellikle bileşikler grubunun genel adı olarak kullanılır; ardışık sayılarla takip edildiğinde, bireysel bir metal organik çerçeveyi ifade eder. Yapılarının incelenmesi ve kendilerine has özellikleri, IRMOF-1, IRMOF-16 (izoretiküler metal-organik çerçeveler) gibi aynı simetrik yapıya sahip MOF'ların tasarlanmasını sağlayabilmektedir.

Çinli ve Rus araştırmacılar çalışmalarında sıklıkla, belirli bir bileşime sahip ''metal-organik koordinasyon polimerleri'' terimini kullanmışlardır. Sentezlenen MOF'ların birçoğu UiO, MIL, HKUST, LIC, vb. gibi keşfedilme yerlerine göre ayrılmışlardır.

MOF'ların bir diğer ailesiyse zeolitlerdir. Fe, Co, Cu, Zn gibi metal iyonları, azot atomlarından oluşan tetrahedronlarla çevrelenmişlerdir. Ayrıca farklı işlevselliklere sahip olabilen imidazol halkaları aracılığıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Bu yöntem

kullanılarak elde edilen MOF' lar, ZIF (zeolit imidazol çerçevesi) kısaltmasıyla beraber isimlendirilirler.

Ayrıca MOF' ların isimlendirmeleri, araştırma gruplarının sınıflandırılmasıyla beraber CPL, F-MOF-1 ve MOP-1 şeklinde de yapılabilmektedir [21].

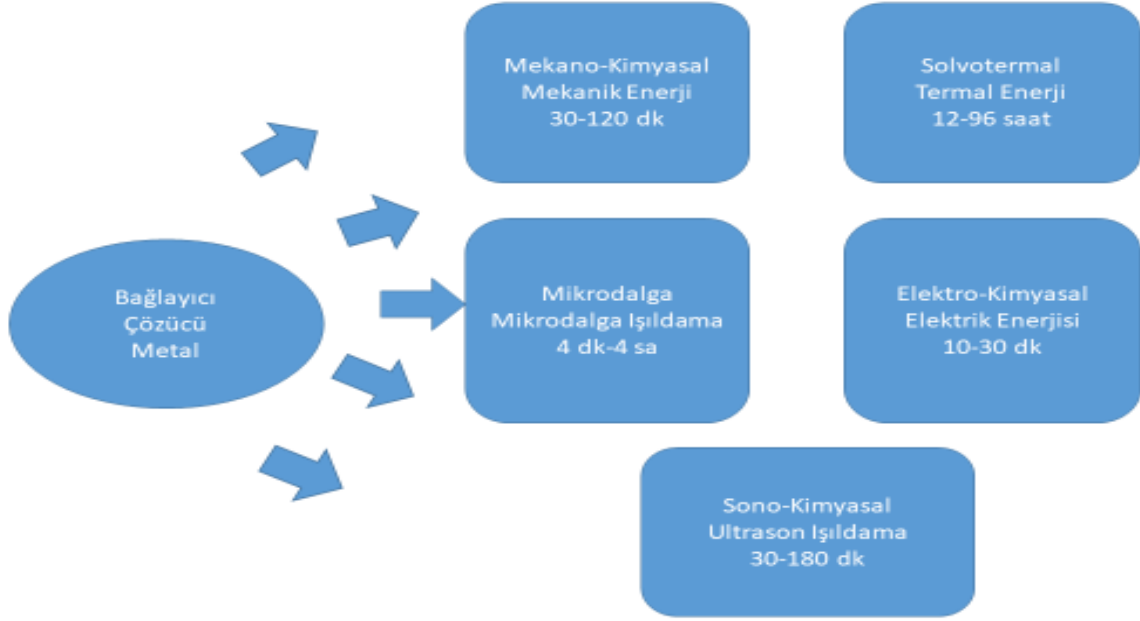
Tablo 1.3: Bazı MOF çeşitleri ve kısaltmaları [21]

Kısaltma	Formül	Kısaltma açıklımı
MOF-253	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{BDC})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4](\text{DMF})_3$	
MOF-177	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$	Metal-Organik Çerçeveler
MOF-74	Zn_2DOT	
IRMOF-1(MOF-5)	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot 7\text{DEF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	İzoretiküler MOF' lar
IRMOF-16	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{TPDC})_3 \cdot 17\text{DEF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
MIL-53(Al)	$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$	Lavoisier enstitüsü malzemeleri
MIL-101	$\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F} \cdot (\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

1.2.2 MOF Sentez Yöntemleri

MOF' ların sentezinde iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar sıvı faz sentezi ve katı faz sentezidir. En çok kullanılan yöntem sıvı faz sentez yöntemidir. Sıvı faz yönteminde çözücü, metal tuzu ve bir bağlayıcı bulunur. Bu yöntemde ki en önemli etkenler, ısıtma sıcaklığının süresi, kullanılan çözücü pH' si ve kullanılan uygunluktaki çözücü ve çözünenlerdir [26].

Şekil 1.7' de gösterildiği gibi yıllar içerisinde çok farklı bilim adamları MOF' ların sentezleri hakkında birçok araştırmalar yapmışlardır. Ürün verimliliğini artırmak için, uygun sentez yöntemlerinin seçimi ve kristallerin boyutlarını kontrol etmek önemlidir. Solvotermal yöntemler, sonokimyasal yöntemler, mekano-kimyasal yöntemler, elektrokimyasal yöntemler sentez yöntemlerinden bazılarıdır [27].



Şekil 1.7: Sık kullanılan MOF sentez yöntemleri [28]

1.2.2.1 Solvotermal Sentez (ST)

MOF' ların sentezlenmesinde uygulama sıklığı ve kontrol etkinliği olan yöntemler geliştirilmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklıkta kullanılan solvotermal sentez, doğa için temiz olması nedeni ile en çok kullanılan yöntem olmuştur. Bu yöntemin en büyük avantajı sentezlenme esnasında MOF yapısını ve morfolojisini kontrol altında tutması olmuştur.



Şekil 1.8: Otoklav reaktör (<https://www.machinetools.com/tr/for-sale/626984-across-international-sr-200e-dot-220-otoklav-reaktor-ve-isitma-kapları>)

Safaei ve arkadaşları tarafından bu yöntem ile yüksek kristallikte MOF'lar elde edilebileceği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Reaksiyon sırasında çevre koşullar değiştirilerek elde edilen maddelerin şeklinin ve boyutlarının değişebileceği anlaşılmıştır [29]. Cr-PTDTA-HIna MOF, 2 mm $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1 mm Na_4PTC ve 0,5 mm izonikotinic asitin 25 mL damıtılmış su ve 5 mL DMF ile karıştırılması ve 24 saat boyunca 170°C 'de bir otoklava tabi tutulmasıyla solvotermal olarak sentezi gerçekleştirilmiştir [30].

1.2.2.2 Elektro-Kimyasal Sentez

Elektrokimyasal yöntem günümüzde sanayi ölçekli MOF üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Çok hızlı reaksiyon gerçekleşmesi ve düşük sıcaklıklarda MOF'ların elde edilmesi solvotermal yöntemle kıyasla en büyük farkıdır. Bu yöntem ile sentez voltajı kolaylıkla ayarlanabildiği için sentez konusunda kolaylıklar sunmaktadır [31].



Şekil 1.9: Elektrokimya araştırmalarında kullanılan modern hücre düzeneği
(<https://hunitek.hacettepe.edu.tr/elektrokimyasalanaliz>)

Elektrokimyasal yöntemlerde endüstriyel üretimde avantaj sağlayan katı madde elde etme olasılığının daha fazla olduğu ortaya konmuştur. Cu ve Zn iyonları içeren organik yapılu kafes bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler yüksek gözenek yapılarına sahiptir [32]. Joaristi ve arkadaşları bu yöntemle ZIF-8, MIL-53 (Al) ve HKUST-1 gibi MOF'ların ortaya çıkmasına öncülük etmişlerdir [33].

1.2.2.3 Sono-kimyasal Sentez (SK)

Diğer sentez yöntemlerine kıyasla ultrasonlar ile büyük miktarlardaki enerjiden yararlanılarak mikrodalga ve benzeri sentez yöntemlerine göre daha hızlı reaksiyon süreleri ile enerjiyi verimli kullanarak MOF sentezinde kullanılmaktadır. Ultrasonlar ile reaksiyonlarda kimyasal ve fiziksel değişiklikler gerçekleşir. Sonokimyasal yöntemde sentez sırasındaki farklı malzemelerin sentezlenmesi için kimyasal değişiklikler yaratılabileceği ortaya konmuştur [34].

Sono-kimyasal yöntem ile Son ve arkadaşları MOF-5 kristallerinin sentezini 20-24 saatte 5-25 µm boyutlarında gerçekleştirmişlerdir [35].



Şekil 1.10: Ultrasonik homojenizatör model (7x1 Kw Ultrasonikgüç)

(https://www.hielscher.com/tr/sonochem_01.htm)

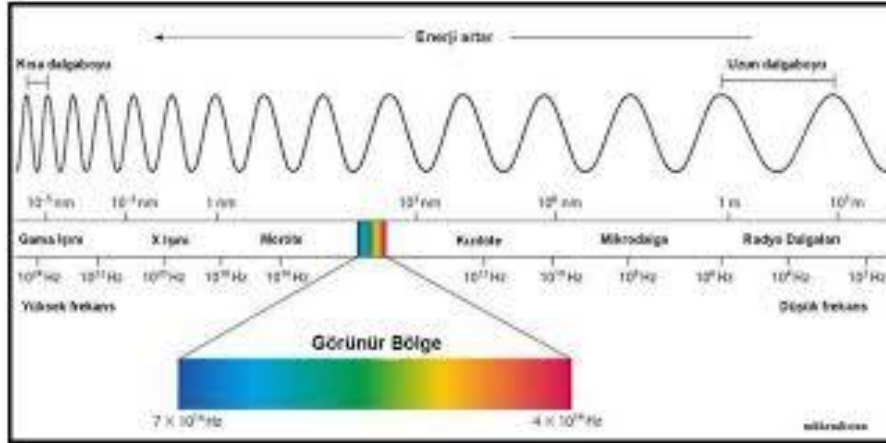
1.2.2.4 Mekano-Kimyasal Sentez

Mekano-kimyasal sentez, daha kısa sürede yok denecek kadar az miktarda çözücü kullanılarak MOF sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Sıvı destekli (LAG), iyon-sıvı (İLAG) ve temiz öğütme mekano-kimyasal sentez yönteminin çeşitleridir. Bu yöntemin MOF' ların sentezinde ile 15 dk' dan 1,5 saate kadar zaman avantajı sağladığı ortaya konmuştur. Gao ve arkadaşları'nın gerçekleştirdikleri deneyde 20 dk' da 20 g'a kadar MOF-Zn-atz-ipa sentezinin sağlandığını bildirmişlerdir [36].

Pichon ve arkadaşları 15 dk 30 Hz hızda bilyalı değirmende bakır asetat ve izoikotinic asit kullanarak mekano-kimyasal yöntemle ilk MOF sentezini gerçekleştirmişlerdir [37]. Luo ve arkadaşları çözücü olmadan UİO-66'nın mekanokimyasal yöntemle sentezlenmesini sağlamışlardır. Ayrıca Cu, Ni, Pd metallerinin implantasyonunu ortaya koymuşlardır [38].

1.2.2.5 Mikrodalga Yöntem ile Sentez (MD)

Mikrodalga sentez, kısa işlem süresi, düşük enerji kullanımı, kendiliğinden oluşan reaksiyonlara neden olması ile sık kullanılan bir yöntemdir. Mikrodalgalar 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığına, sahip reaksiyonların hızlanmasını sağlayan elektromagnetik dalgalardır (Şekil 1.11). Mikrodalgalar ile reaktantların direk olarak ısıtılması mikrodalgaların kullanıldığı sentez yöntemini diğer yöntemlerden ayıran en önemli özelliktir [39].



Şekil 1.11: Elektromagnetik spektrum

Mikrodalga fırınlar tarihte ilk kez 1950'lerde tanıtıldı. Ancak kimya sektörüne uygulamaları ise 1980'lerde görülmeye başlandı (Gerling1987). İncelenen malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak dielektriksel özellikleri, mikrodalgalar ile etkileşimi belirlerler [40].

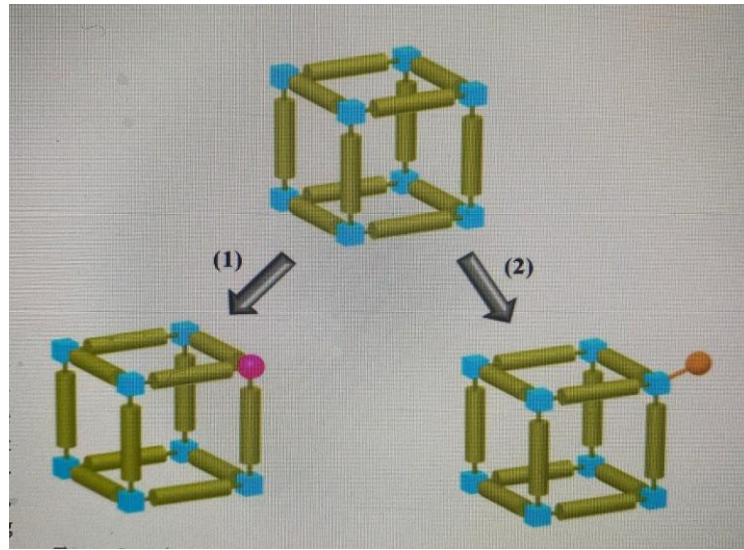
Mikrodalga yöntem ile ilk MOF sentezinin yapılması IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3 maddeleri ile Masel ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Dietilformamid çözeltisi ile çok kısa sürelerde parçacık boyutu çok küçük olan MOF kristalleri elde edilmiştir [41]. Nano boyutlu MOF'lerden, daha önceden 2 dk gibi kısa zamanda ve %95'lik verimle elde edilen MOF-5, ürünü trietilamin (TEA) ile birlikte ultrason ve mikrodalga yöntemleri ile tekrar sentezlendi. Nanoboyutlu MOF-5'in kristal yapısı elde edildi [42].

1.2.3 MOF'ların Fonksiyonlanması

Son yıllardaki çalışmalar ağırlıklı olarak temel sentez çalışmalarının yanında farklı uygulamalar için tasarlanmış MOF formlarının bulunmasına yönelmiştir. Moleküler ayırma için MOF kökenli membranlar incelenmeye başlanmıştır. Daha kaliteli MOF'ların

tasarımları için MOF' ların yapılarının işlevselleştirilmesi gerekmektedir. Sentez sonrası modifikasyon (PSM) ve yerinde modifikasyon MOF yapılarına işlevsellik katmanın en etkili iki yoludur [43].

Özellikle PSM (sentez sonrası modifikasyon)' nin ana yapıya yeni işlevler kazandırmak için güçlü yöntemler olduğu ortaya konmuştur. PSM yöntemleri de kendi içerisinde ayrılmaktadır. Bunlar kovalent modifikasyon, kapsülleme, hibridizasyon ve koordinatif dönüşümdür. Bu yaklaşımlar MOF' ların yapısal kararlılığını artırmaktadırlar (Şekil 1.12) [44]. PSM yöntemi ilk olarak Hoskins ve Robson tarafından önerilmiştir [45].



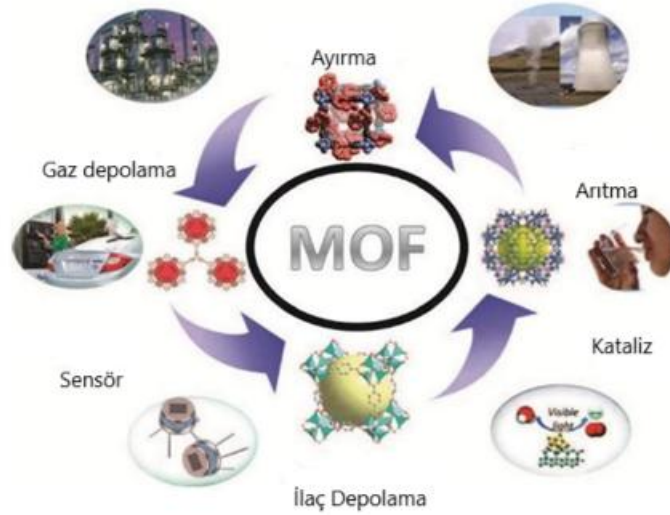
Şekil 1.12: Metal düğümlerin iki PSM yöntemiyle şematik gösterimi:

- 1) Metal düğümler üzerine metal iyonlarının ilavesi ve 2) Moleküler katalizörlerin koordinasyon bağları yoluyla MOF' ların doymamış bölgelerine bağlanması.

İnorganik ve organik bağlayıcıların işlevlerinin artırılması ve çeşitlendirilmesi yoluyla MOF' lar daki gözenekler esnek şekilde tasarlanabilmektedir. MOF' lar zeolitler, silikalar gibi işlevlerini değiştirecek malzemeler ile kaplanarak, dayanıklılık, fotoelektrik gibi ekstra özellikler kazanabilirler [46]. Kabir Opayemi ve arkadaşları Fischer-Tropsch kataliz yöntemini kullanmışlardır. Bu sentez yolu kullanılarak ana MOF' lardan kobalt ve demir türevli FTS katalizörleri tasarlamışlardır [47]. Mikrodalga yöntemi ile Hasan ve arkadaşları SO₃H-MIL-101-Cr MOF yapısını oleik asit esterleşmesinde kullanmışlardır [48].

1.2.4 MOF' ların Uygulama Alanları

Metal organik çerçeveler kendilerine özgü ve farklı özellikleri sayesinde önemli alanlarda araştırma konusu olmuşlardır. Bu sayede birçok farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu alanlardaki kullanımlarının artırılması için yeni birçok çalışma yapılmaktadır. MOF' ların depolama, sensör, ayırma, kataliz, biyomedikal gibi alanlarda kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: MOF kullanım alanları [47]

1.2.4.1 Gaz Depolama ve Ayırma

Gözenekli yapılarından dolayı MOF' lar gaz depolama ve ayırmada fazlasıyla kullanılmaktadır. Ayarlanabilir yapılarından dolayı CH_4 , H_2 , C_2H_2 gibi gazların depolanması çalışmaları yapılmaktadır.

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Zn-MOF' dan türetilmiş karbonun gözenekliliğini incelemişler. Bu gözenekliliğin gaz alımındaki boyut etkisini ele almışlardır. Zn-MOF' den elde edilen CS-1000, 273 K ve 1 bar' da $129 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ' lik yüksek CO_2 tutulumu, 77 K ve 1 bar' da $241,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ' lik yüksek H_2 tutulumu, 273 K ve 1 bar' da $58,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ' lik yüksek CH_4 tutulumu gösterdiğini çalışmalarda ortaya koymuşlardır [49].Yapılan çalışmalar sonucunda özellikle HKUST-1, NU-125, NU-111 gibi MOF' ların farklı ve büyük gaz depolamada önemli MOF' lardan olduğu anlaşılmıştır [50].

1.2.4.2 Sensör

MOF' lar sensörlerde yeni fırsatlar yaratan malzeme gruplarıdır. Yapısal gözenekliliği, ayarlanabilirliği ve geometrileri sensörler için benzersiz ve aranılan özellikleri olmuşlardır. B.Mohanty ve arkadaşları (2024) elektrokimyasal ve optik biyosensörlere odaklanmışlardır. Lantanit metali tabanlı MOF'lara çalışmalarında yer vermişlerdir. Biyosensörler, bir elementi tespit etmek için kullanılan malzemelerdir. MOF' lar, grafen' ler bunlardan bazılarıdır. MOF içerikli sensörler, hedef ürünü kendine çeken, değişken gözenekliliğe ve kovalent olmayan etkileşimlere sahiptir [51]. Tablo 1.4' de sensörler için kullanılan bazı MOF' lar gösterilmiştir.

Tablo 1.4: Biyoanalit tespiti için gerekli MOF/MOF kompozitleri [51]

MOF	Bioanalit	Doğrusal aralık
Cu(bpy) ₂ (otf) ₂ (Cu-MOF)	Glikoz	101 –102 and 102 –103 µM
Luminal-H ₂ O ₂ - HKUST-1	DA	0.010–0.70 µM
Rh6G@NU-1000-CMCD	Kolesterol	0–108 µM
Zr-MOF-Eu ³⁺	Bilirubin	0–15 µM

Sensörlerin çalışma prensipleri, sensörlerdeki algılayıcı kısımların (elektromagnetik, optik) farklılaşmasına dayanmaktadır [52].

1.2.4.3 Biyomedikal

MOF' lar biyosensörler için tasarlandığında tümör biyobelirteçleri, mikroRna, canlı kanser hücrelerini algılamada üstün rol oynamışlardır. MOF tabanlı malzemeler biyosensör veya biyo-görüntüleme alanlarında rol almakla kalmayıp ilaç dağıtımı için de fazlasıyla kullanılmaktadır. MOF'ların ligandları ve metal kümeleri, hastalık tedavisi veya görüntülemedeki kullanımda avantaj sağlamaktadır. Kong ve arkadaşları BUT-88 materyalini tetra-karbazolil okta-karboksilat ürününden sentezleyerek floresan tanı tekniğinde MikroRna-21' i tespit etmek için çalışmalarında kullanmışlardır [53].

1.2.4.4 Kataliz

MOF' lar gözeneklerinin ayarlanabilirliği, fonksiyonel gruplarının çeşitliliği gibi özelliklerinden dolayı katalizör olarak kullanılmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplara sahip MOF' ların elde edilmesi katalitik reaksiyonların verimini etkili olarak değiştirecektir. MOF' lar, yüksek seçicilik ve kararlılık gibi özelliklere sahip homojen olmayan ve tam

tersine homojen özellik gösteren katalizörlerin özelliklerini bir araya getiren katalizör çeşitleridir. MOF' lar, bağlı ligandları, metal iyonları ve metal nanopartikülleri ile çok fazlı katalizi gerçekleştirirler. Shaabani ve arkadaşları (2017) UİO-66' yı, azot içeren yapıların sentezi için lewis asidi katalizörü olarak kullanmışlardır. Jiang ve arkadaşları Al merkezli MOF USTC-253 katalizörünü sentezlediler [54]. Glikoz oksidaz (GOD), H₂O₂ (hidrojen peroksit) gibi ürünlerin glikozdan oluşturulmasını kataliz etmekteki aldığı rol nedeniyle fermentasyon ürünlerinde ve ilaç sektöründe fazlasıyla kullanılan bir katalizördür. MOF, GOD' un immobilizasyonu için değil, H₂O₂' nin kötü etkilerini azaltmak için de kullanılan katalizördür. GOD' un birçok deneme sonrasında %56' lara varan oranlarda aktivitesinin korunduğu ortaya kondu [55].

Chen ve arkadaşları, aktif olan MOF' lardaki bölgeleri kataliz için ilk kez kullanmışlardır [56]. ZIF-8 ile oleik asitin metanol esterleşmesini sağlayan Zhou ve arkadaşları metil-oleat elde etmişlerdir. Sonuç olarak çalışmalarında ZIF-8' in katalitik durumunda değişiklik sağlamadığını bildirmişlerdir [57].

1.2.4.5 Adsorpsiyon

Uygunsuz atık su yönetimi çevre için son derece zararlıdır. Atık sudaki floresan boyası ölüme, üremeye ve sudaki canlı ölümlerine neden olabilir. Çevrede uzun süre kalan bu kimyasalın etkilerini azaltmak için suyun arındırılması gerekmektedir. Adsorpsiyon da bu yollardan biridir. Alshammari ve arkadaşları (2024) Al/Th-MOF ile sudan floresan boyasının ayrılması işlemi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon sonrası yüzey alanı 2273,8 m²/g' dan 1678,9 m²/g' a düşmüştür. Çalışmalarında H-H bağlanması, elektrostatik çekim gibi etkileri birleştirdiklerinde FS boyasının etkin bir şekilde uzaklaştığını ortaya koymuşlardır [58].

Mikrodalga cihaz kullanarak Li ve arkadaşları MOF-808 ile sudaki arsenik giderimini sağladılar. As' nin alüminyum oksit gibi maddelere kıyasla daha absorbe edici bir etki gösterdiğini ortaya koymuşlardır [59].

1.2.5 MOF' ların Karakterizasyonu

Farklı çalışmalar sonucunda elde edilen MOF' ların özelliklerini tespit etmek amacıyla çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu sağlanmıştır. X-ışını difraktometresi (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR),

Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü, Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım X-ışını spektrofotometresi (SEM-EDX) gibi yöntemler en sık kullanılan tekniklerdir.

1.2.5.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı ile maddelerin kristalitesi belirlenmektedir. Madde üzerine yönlendirilen x-ışınları maddenin sahip olduğu kristallik nedeni ile farklı yönlere kırılmaktadır. Bu ışınlar her madde için kendine özgü bir spektrum vermektedir [60]. Farklı yapıları açıklamak, kristal ve amorf arasındaki ayrımı yapmak ve kristallik yüzdesini tahmin etmek için bu teknik çok önemlidir. Kırınım pikleri açıklandıktan sonra Scherrer denklemi ile kristal boyutu hesaplanır [28].



Şekil 1.14: XRD cihazı (anton-paar.com/tr-tr/ueruenler/grup/xrd/)

1.2.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

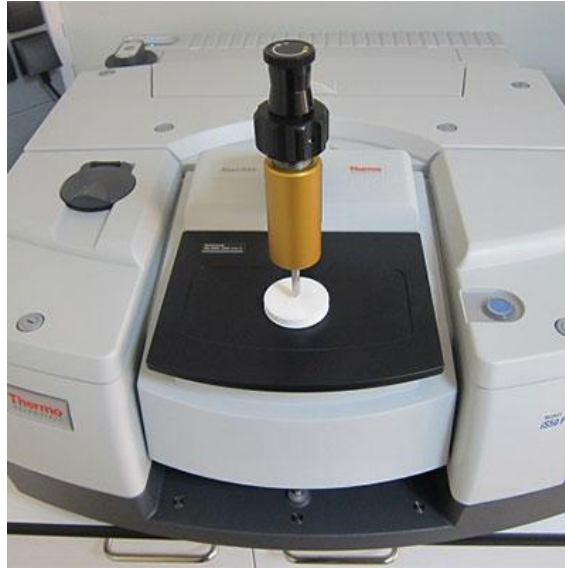
Malzemelerin kütlelerindeki değişiklikleri ortam sıcaklığına bağlı olarak ölçme işlemidir. Bu teknik MOF' un gözenek hacmini belirlemede yararlıdır. TGA ile N₂ ya da O₂ ortamında yapılan analizler, MOF' un alt bileşenlerinin tespitinde önemlidir [28].



Şekil 1.15: TGA cihazı (detuam.sbu.edu.tr/cihazlar/termogravimetrik-analiz-cihazı-tga/)

1.2.5.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR)

Elde edilen malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılan tekniklerden birisi olan FTIR ile yaklaşık $4000-6000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki alanda maddenin niteliğine göre belirli dalga boyundaki ışınların absorplanması sonucu bunlara ait bandlar gözlenir.



Şekil 1.16: FTIR cihazı (<https://www.laboratuvar.com/gida-analizleri/ambalaj-testleri/yapi-tayini-herbiri-icin-ftir>)

Çalışmadaki materyalin açıklanmasında bilgisayar veri tabanındaki standart bir spektrumla malzemenin spektrumu karşılaştırılarak buradaki eşleşmeler yardımıyla malzemenin bileşenleri tespit edilir. Parmak izi bölgesine denk gelen dalga boyu $1500-400\text{ cm}^{-1}$ ken, $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları ise fonksiyonel gruplara denk gelmektedir. Fazlar arası geçiş ve yapısal bozulmaları tespit etmede bu teknik çok önemlidir [61].

1.2.5.4 Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümü

Yüzey alanın ölçümü için kullanılan teknikler adsorpsiyona (fiziksel) dayanmaktadır. Yüzey ölçümü için kullanılan en önemli yöntem S. Brunauer, E. Teller, P. Emmet teorisine dayanan BET yöntemidir. Düzgün yüzeyler için oluşturulan BET (Brunauer-Emmet-Teller) denklemi, zeolitler gibi gözenekli malzemelere uyarlanmıştır. Hugh Mclaughlin ve arkadaşları $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ CO_2 ve $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ N_2 adsorpsiyon ölçümlerini Micrometrics cihazı ile çalışmışlardır [62].



Şekil 1.17: Yüzey alanı ölçüm cihazı

<https://mathiaspeguet.fr/master/18389860/Laboratuvar-Uygulama-ve-Ara-t-rma-Merkezi.htm>

Yüzey alanı ölçüm cihazı ile gözenek hacmi ve büyüklüğü ile yüzey alanı(langmuir) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ölçülmüştür.

1.2.5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım X-Işını Spektrofotometresi (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklı olarak gönderilen elektronlar ile numunenin yüzeyi üzerinden görüntü elde eden bir mikroskoptur. Madde üzerindeki atomlar ile elektronların fiziksel etkileşim ile ortaya çıkan sinyallerin incelenmesi esasına dayanmaktadır. SEM üzerinde bir dedektör bulunur ve bu dedektör, numunene üzerindeki

bir noktanın kantitatif ve kalitatif olarak bileşenlerinin belirlenmesini sağlayan enerji dağılım-x ışını spektrofotometresi (EDX) detektörüdür.



Şekil 1.18: SEM-EDX cihazı (<https://daytam.atauni.edu.tr/altyapi/malzeme-sentezi-ve-karakterizasyonu/ileri-goruntuleme-laboratuvari/taramali-elektron-mikroskopu-sem/>)

SEM ile sentezlenen MOF' ların parçacık boyutunun belirlenmesi, dağılımı MOF' ların kullanım alanları için büyük önem arz etmektedir. EDX ile numunedeki metal-ligand oranı hakkında bilgi edinilmektedir.

2. ARAŞTIRMALAR, YAYINLAR VE MAKALELER

Metal-organik çerçeveler (MOF), farklı metal kümeleri ve çok dişli organik ligandlar arasında koordinasyon bağı ile inşa edilen ileri düzeydeki gözenekli kristal malzemelerdir. Çoğu MOF malzemesi, sistematik olarak düzenlenmiş gözeneklerle sayısız mekansal topoloji ağı olasılığına sahip üstün bir kristal mimarisi sergiler [63]. Benzersiz özellikleri, gözeneklilik, çok büyük yüzey hacmi oranları ve ayarlanabilir geometri yardımıyla, MOF' ların, hidrojen üretimi, elektrokataliz, çevresel arıtma, gaz adsorpsiyonu ve depolama, ayırıştırma, biyosensör, optoelektronik, elektromanyetik algılama, yakıt hücreleri ve biyomedikal gibi çeşitli uygulamalarda çok yönlü uygulanabilirliklerinin olduğu kanıtlanmıştır. Bu değerli özellikleri ve faydaları göz önüne alınarak, porozite sağlamak ve aktif fonksiyonel alanları genişletilerek, yeni kristal MOF' lar tasarlanmıştır. Özellikle, MOF malzemelerinin sentezi için, bol bulunması, düşük maliyeti ve koordinasyon sayıları (KS = 4, 6, 8 veya 12) göz önünde bulundurularak geçiş metallere yapı taşları olarak kullanılmasına odaklanılmıştır [63].

MOF bazlı malzemeler üzerine yapılan araştırmalar son on yılda hızlı bir tempoda yürütülmüş olmasına rağmen, nadir toprak elementlerinin (NTE) (örneğin, lantanit (Ln) serisi) aktif olarak kullanımı ve kristal NTE bazlı MOF' ların sentezi sınırlı ölçüde gerçekleştirilmiştir. Bu, NTE ile ilgili bazı sınırlayıcı faktörden kaynaklanmaktadır. Bu faktörler 2-12 arasında geniş koordinasyon sayısı aralıklarının olması (4f elektronlarının eksik dolu kabuğu nedeniyle), serbest iyon formlarının yüksek maliyetleri ve toksite endişeleri (Gd^{+3}) olmasıdır [64,65]. Bununla birlikte, tıbbi uygulamalar için lüminesans NTE-MOF' ların modüler tasarımı üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda belirgin bir şekilde artmıştır. Literatür verilerine göre, NTE-MOF' ların geometrisinin modüler tasarımı alternatif ligandlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Temelde, Nadir toprak metal katyonlarının yapı taşları olarak dahil edilmesi, benzersiz elektronik, optik, lüminesans ve manyetik özelliklere sahip spesifik lüminesans NTE-MOF' ları oluşturmak için etkili bir seçenektir. Bu, NTE atomlarının 4f elektronlarının etrafındaki dolu $5s^25p^6$ orbitallerinin doğasını koruyarak yansıtmalıdır. Buna göre, nadir toprak elementlerinin belirgin elektronik özellikleri, dış ortam koşulları (ligantlar) tarafından çok fazla değiştirilmeyecek gibi görünmektedir [63]. Özellikle, NTE-MOF' ların bu özelliklerinin, biyomedikal (biyogörüntüleme ve ilaç dağıtım) ve algılama

alanlarında belirli avantajlar sunacağı görülmektedir [66]. Benzer şekilde, birçok ilaç molekülünün kontrollü salınımında rol alacağı umudu edilmektedir [63]. Ancak, NTE-MOF' ların bu tür uygulamalar için submikron veya nanoskala aralığına ölçeklendirilmesi gerektiği bilinmelidir.

Biyomedikal alanda, geniş dış yüzey alanına sahip NTE-MOF' ların nanotaşıyıcı olarak kullanımı kanıtlanmıştır. Bu nedenle, NTE-MOF yüzey alanının ayarlanması, biyomedikal uygulamalarda toksite seviyelerini ve biyolojik aktiviteyi kontrol etmek için seçenek olabilir. Özellikle, nanometre ölçeğindeki NTE-MOF' ların böbrek/dalak temizleme sisteminde kullanımı uygun görülmektedir [67]. Bu nedenle, nanoskalada NTE-MOF' ların tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu, birçok biyomedikal uygulamada son derece önemli bir konu haline gelmiştir [68,69].

Yüksek kuantum verimlerine sahip lüminesans NTE-MOF' ları sentezlemek, nadir toprak metal iyonlarının (Ln^{+3}) yüksek koordinasyon sayısı ve esnek koordinasyon geometrisi nedeniyle bazı sentez yöntemleri ile zordur [70,71]. Ayrıca, Ln^{+3} metal merkezli triplet uyarılmış durum lüminesansı, çözücü moleküllerinin oksijen veya azot grupları ile koordinasyondan sonra söndürülebilir. Bu nedenle, NTE-MOF' ların sentezine odaklanan araştırmaların sayısı, lüminesans verimlerini arttırmaya yardımcı olmak için sürekli olarak artmaktadır.

Yüksek kuantum verimlerine sahip luminesans NTE-MOF' ları tasarlamak, NTE (veya Ln^{+3}) metal iyonlarının yüksek koordinasyon sayısı ve esnek koordinasyon geometrisi nedeniyle, basit sentez stratejileri (solvotermal yöntem gibi) ile zordur [70,71]. Ayrıca, Ln^{3+} metal merkezli üçlü uyarılmış durum luminesansı, çözücü moleküllerin oksijen veya azot grupları ile koordinasyondan sonra sönmünebilir. Bu nedenle, bu soğurma grupları NTE-MOF' ların kuantum veriminde önemli bir azalmaya yol açabilir [63].

NTE-MOF' ların modüle edilmiş sentezine odaklanan araştırmaların sayısı, luminesans/kuantum verimlerini arttırmaya yardımcı olmak için sürekli olarak artmaktadır. NTE iyonlarının NTE-MOF yapısını düzenlemede bütünleyici bir rol oynadığı belirlenmiştir. NTE-MOF' ların geometrileri, koordine inorganik yapısal birimler ve ligandların sterik etkileri tarafından kontrol edilir. Bu nedenle NTE-metal düğümlerinin

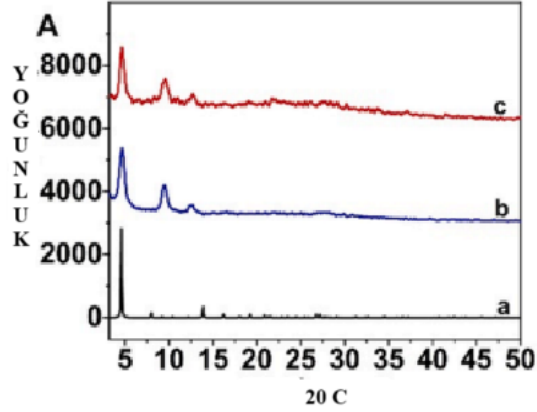
seçimi RE-MOF' ların topolojik özelliklerini ayarlamak için kritik olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada, son yıllarda kullanım alanı ve araştırma sayısı gittikçe artan MOF (Cu, Zn, Co, Cd) içeren ve NTE-MOF' ların (Ho, La, Tb) içeren sentezi, karakterizasyonu, luminesans, biyomedikal vb. özellikleri üzerine yayınlanmış makaleler incelenecektir. Amacımız, aynı zamanda birçok NTE-MOF' un sentezi ve son modifikasyon stratejileri hakkında genel bir bakış açısı sağlamaktır. Yayınların derlenmesiyle hazırlanan bu çalışmanın, NTE-MOF' ların çok yönlü uygulanabilirliklerinin genişletilmesine katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

2.1. Bazı Metal İçeren MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanabilirliğinin İncelenmesi

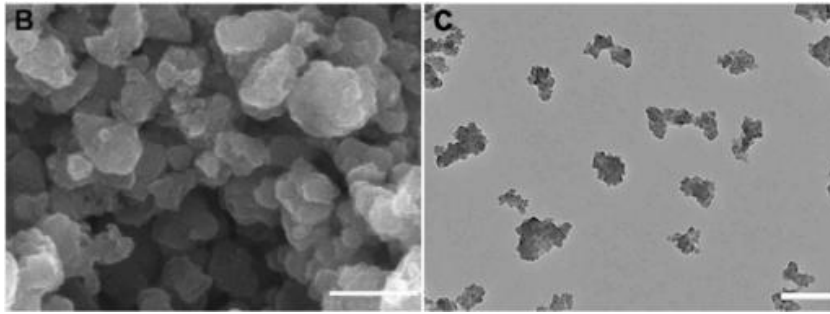
Pnömoni, sepsis gibi hastalıkların ana kaynağı bakteriyel enfeksiyonlardır. Ölümcül sonuçlara neden olan bu hastalıkların tedavisi için antibiyotikler en önemli malzemelerdir. Hastalıkların bu tarz antibiyotiklere karşı direnç geliştirmesi ile beraber fototermal terapi (PTT) ve fotodinamik terapi (PDT) gibi antibakteriyel yollar üzerine çalışmalara yapılmaktadır. Ancak bu gibi antibakteriyel yöntemlerin bazı dezavantajlarının olması nedeniyle MOF' lar yeni nesil antibakteriyel ajan olarak görülmeye başlanmışlardır. Bu nedenle, yeni antibakteriyellerin keşfi için kemodinamik terapi (CDT) performansına sahip MOF' lar üzerine yapılan çalışmalar önemli hale gelmiştir.

G. Gao ve arkadaşları çalışmalarında, ilk kez PTT ve CDT ile bakterileri etkili bir şekilde öldürmek için yakın kızılötesi fotoaktif MOF' u (CHMOF) sentezlemişlerdir [72]. CHMOF' u, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitriphenil ligandını kullanarak elde etmişlerdir. Sentezledikleri CHMOF, ultrasonik işlemle antibakteriyel tedavide daha etkili olan nanopartiküllere dönüştürülmüştür [73]. Şekil 2.1' de G. Gao ve arkadaşları tarafından sentezlenen ürünün toz X-ışını kırınımı (XRD) deseni verilmiştir.



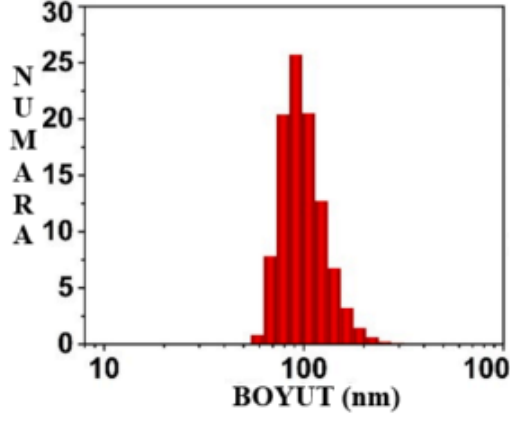
Şekil 2.1: CHMOF' un kırınım verileriyle simule edilen PXRD desenleri

4.7, 9.5 ve 12.5°' deki kırınım piklerinin varlığıyla CHMOF' yu başarılı sentezlendiklerini ve saf fazı oluşturduklarını doğrulamışlardır. Her bakır iyonu iki farklı 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitriphenil ligandına dört karboksilat oksijen atomu ile koordine olduğunu, 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitriphenil ligandının, hidroksil grupları ile üç komşu Cu iyonunu birbirine bağlayarak sonsuz bir 2D konjuge düzlem oluşturduğunu bildirmişlerdir. 2,3,6,7,10,11-hekzahidroksitriphenil ligandına ve CHMOF' a ait FT-IR spektrumlarını inceleyerek, CHMOF' un spektrumunda 3000~ 3500 cm^{-1} aralığında -OH grubuna ait karakteristik pikin ve 1000 cm^{-1} ' deki C-OH gerilme titreşim pikinin kaybolması, O atomları ile Cu iyonları arasında koordinasyon olduğunu göstermiştir [74]. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi CHMOF' un morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile gözlemlenmiştir.



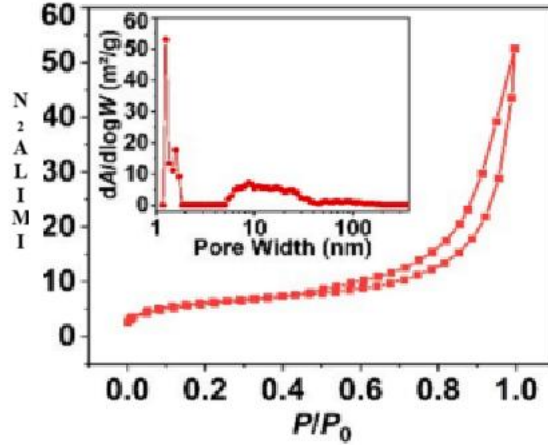
Şekil 2.2: CHMOF' un SEM ve TEM görüntüsü

Şekil 2.2' de verilen görüntülerden, CHMOF' un yaklaşık 100-200 nm boyutunda lameller yapıda bir yapı sergilediğini bildirmişlerdir. Şekil 2.3' deki dinamik ışık saçılması (DLS) verileriyle, CHMOF' un ortalama hidratlı parçacık boyutunun 141 nm olduğunu göstermişlerdir.



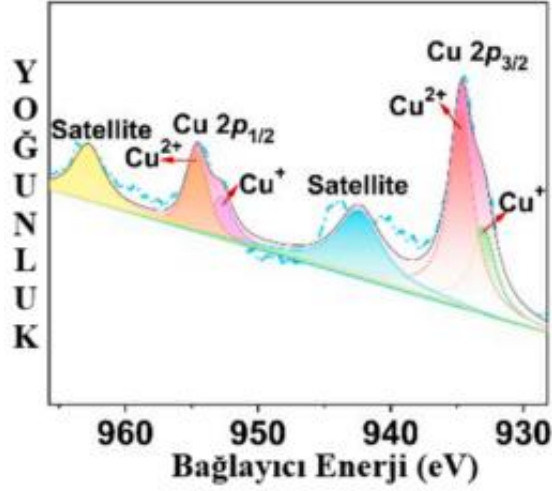
Şekil 2.3: CHMOF' un DLS verileri

CHMOF' un, Şekil 2.4' te verilen 77 K' de N₂ adsorpsiyon izoterminden elde edilen Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanının 21.2871 m².g⁻¹, ortalama gözenek boyutunun yaklaşık 3.98 nm bulunduğu bildirilmiştir.



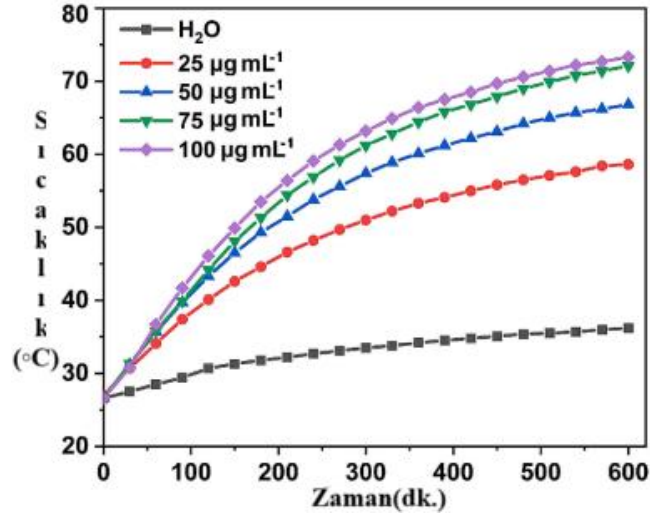
Şekil 2.4: CHMOF' un N₂ sorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrileri

Yüksek özgül yüzey alanı ve büyük gözenek boyutu, daha fazla metal aktif alanı ile fenton reaksiyonu için faydalı olduğu belirtilmiştir. Metal aktif merkezlerin değerlik durumlarını X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlemişlerdir. Şekil 2.5' de gösterildiği gibi, 954.7 eV ve 934.7 eV' deki zirveler sırasıyla Cu²⁺ nın 2p^{1/2} ve 2p^{3/2}, sine, 952.7 eV ve 933 eV' de gözlenen iki zirve, Cu⁺ için 2p^{1/2} ve 2p^{3/2}, ye atfedilmiştir [75,76].



Şekil 2.5: CHMOF' un N₂ sorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılım eğrileri

Bu nedenle, CHMOF çerçevesinde bulunan karışık değerlik durumlarına sahip bakır yerlerini (Cu⁺/Cu²⁺) göstermişlerdir. Daha ileri antibakteriyel uygulamaları için, CHMOF' un stabilitesi araştırılmıştır. CHMOF görünür ve yakın kızılötesi bölgelerde belirgin bir absorpsiyona sahiptir, fototermal performansı 808 nm NIR lazer ışınımı altında değerlendirilmiştir. Konsantrasyona bağlı sıcaklık değişiklikleri, Şekil 2.6' da gösterildiği gibi, 808 nm NIR lazer ışınımı altında 10 dakikada elde edildiği, CHMOF konsantrasyonu arttıkça, CHMOF çözeltisinin sıcaklığının kademeli olarak arttığı bildirilmiştir. CHMOF çözeltisinin sıcaklığı 10 dakika içinde 26.8' den 73.3 °C' ye yükseldiği ve malzemenin mükemmel fototermal performansa sahip olduğunu gösterdiği anlamına geldiği belirtilmiştir. CHMOF' un fototermal dönüşüm verimliliğini %28,84 olarak hesaplamışlardır bu da CHMOF' un gerçekten mükemmel fototermal özelliklere sahip olduğu anlamına geldiğini ifade etmişlerdir.



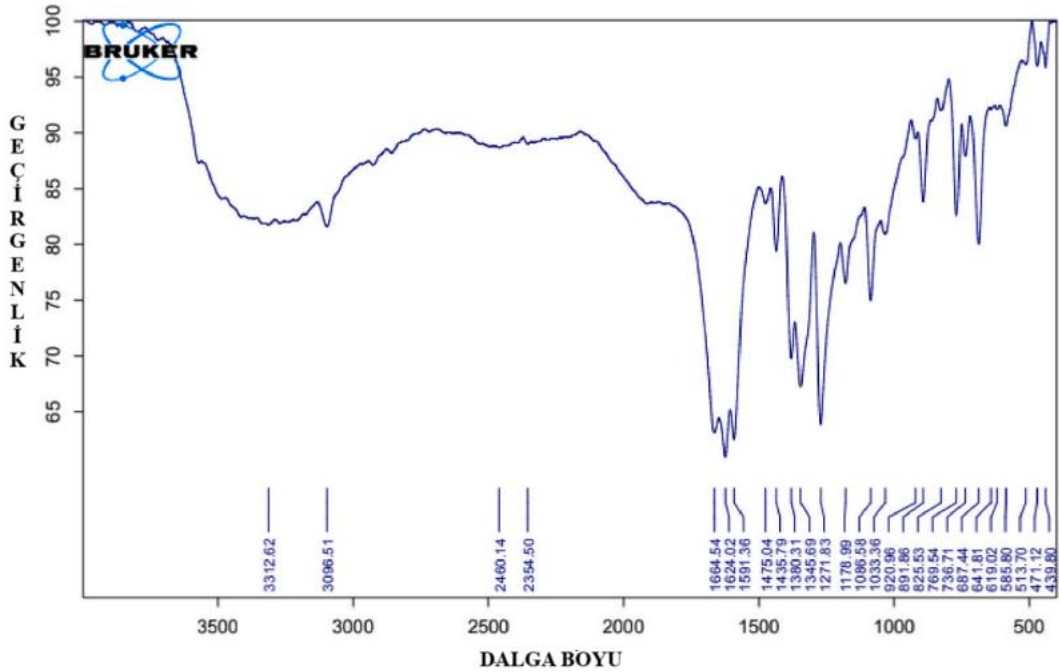
Şekil 2.6: 808 NM NIR ışınımı altında farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerdeki CHMOF' un fototermal aktivitesi

Sonuç olarak, G. Gao ve arkadaşları, sentezledikleri CHMOF' un 808 nm yakın kızılötesi uyarımda ve Cu⁺/Cu²⁺ bölgelerinde antibakteriyel özellik gösterdiğini, in vitro bakteriyel test sonrası Escherichia Coli' ye karşı %99,9 performans gösterdiğini ve birçok antibakteriyele kıyasla daha iyi bir performans ortaya koyduğunu çalışmalarında raporlamışlardır. Bu çalışma sonrası MOF' ların antibakteriyel olarak kullanılmasının önemini vurgulayarak üzerinde daha fazla durulması gereken malzeme grubu olduklarını açıklamışlardır [72].

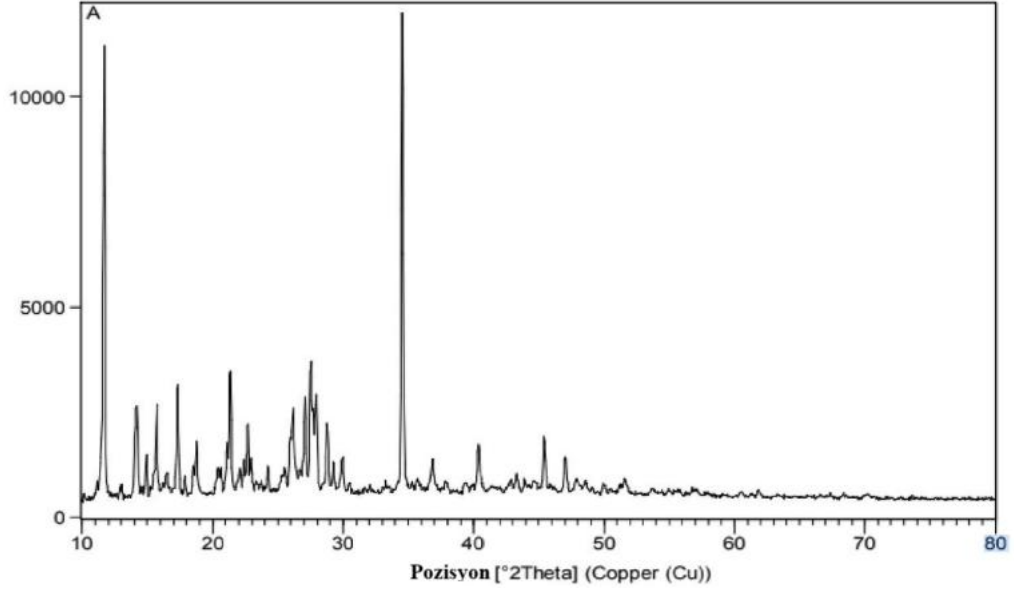
D. Afzali ve arkadaşları, Cu-MOF' u sonokimyasal destekli yöntemle üretmişler ve ilgili analizlerle karakterize etmişlerdir [77]. Cu-MOF' un antibakteriyel etkileri, minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC), minimum bakterisidal konsantrasyon (MBC) ve biyofilm büyümesi için minimal inhibitör konsantrasyonu (MIC-B) olmak üzere üç şekilde değerlendirdiklerini bildirmişlerdir.

CuSO₄.5H₂O ve 2,6-dikarboksilikasit piridinin sulu çözeltilerinden 1:1 oranında hazırlamışlardır. İki çözelti karıştırılmış ve ultrasonik prob kullanılarak (40 °C sıcaklık ve 175W güçte) 21 dakika boyunca ultrasonik işleme tabii tutulmuştur. Çözeltinin oda sıcaklığında 4 gün bekletilerek, çözücünün buharlaşmasıyla, mavi kristalli Cu-MOF' u sentezlediklerini bildirmişlerdir.

D. Afzali ve arkadaşları tarafından sentezlenen Cu-MOF nanoyapılarının FT-IR spektrumu Şekil 2.7’ te verilmiştir. 3312 cm^{-1} aralığında görülen pikin, yapıda koordine suyun varlığını, 3096 cm^{-1} bölgesindeki piklerin, aromatik C–H bağlarıyla ilgili titreşimlere karşılık geldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, 2460 ve 2354 cm^{-1} ’ de gözlemlenen piklerin, iyonize olmuş bağlayıcı ile ilgili COO gruplarının varlığını, 447–619 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon bantlarının Cu–O bağının oluşumunu ve 641 cm^{-1} ’ deki titreşimlerin, metal ve ligand içindeki azot arasında Cu–N bağının oluşumunu gösterdiği bildirilmiştir [78-79]. Şekil 2.8’ te verilen X-ışını kırınımı (XRD) deseninden Cu-MOF nanoyapılarının, yüksek saflıkta kristallendiği görülmektedir. Debye Scherer denklemini ($D = 0.9 \lambda/\beta \cos \theta$) kullanarak, kristal boyutunu 48 nm olarak hesaplamışlardır.

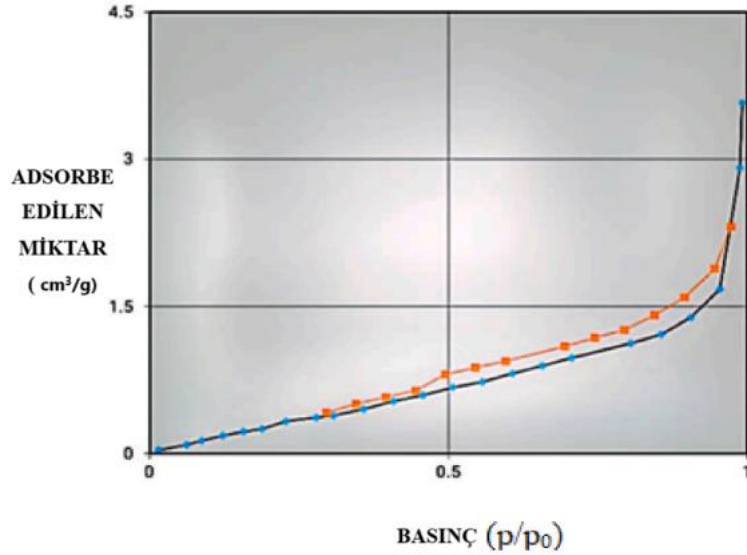


Şekil 2.7: Cu-MOF ile sentezlenen metal-organik nanoyapının FTIR spektrumu



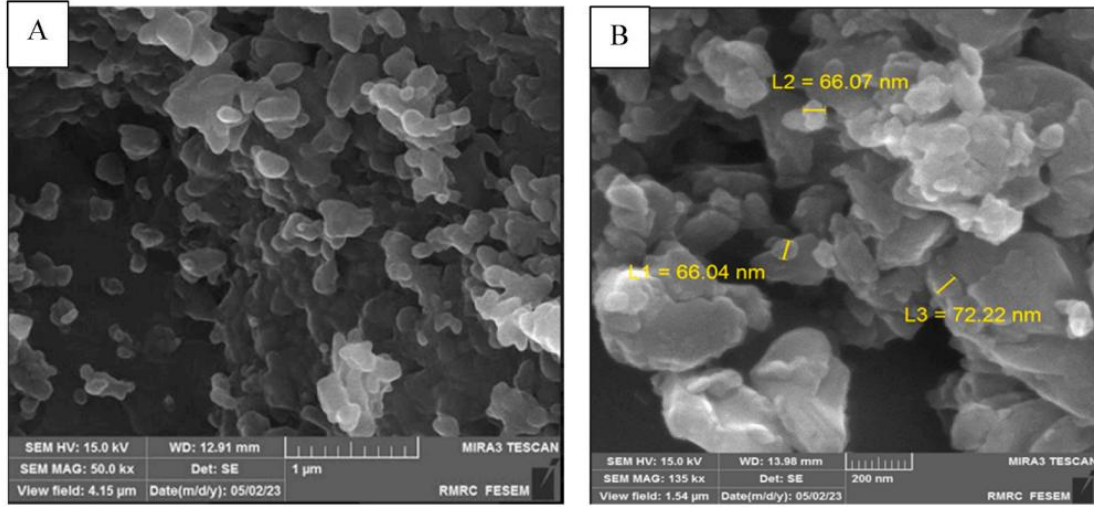
Şekil 2.8: Sonokimyasal yöntemle hazırlanan Cu-MOF' un XRD deseni

Şekil 2.9' da verilen Cu-MOF nanoyapıları için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden, sentezlenen örneklerin gözenek boyutunun, ortalama 10 nm çapında olduğu belirtilmiştir. Nanoyapıların gözenek boyutu dağılımının, moleküllerin gözenek duvarı boyunca yüzey etkileşimine neden olduğu, bunun da Cu-MOF nanoyapılarının antibakteriyel yeteneğini önemli ölçüde etkilediği ifade edilmiştir.



Şekil 2.9: Sonokimyasal yöntemle sentezlenen Cu-MOF nanoyapısının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 2.10 a ve b' de sonokimyasal destekli yöntemle sentezlenen Cu-MOF nanoyapısının sırasıyla 50 kx ve 135 kx büyütme ile SEM görüntüsü verilmiştir.



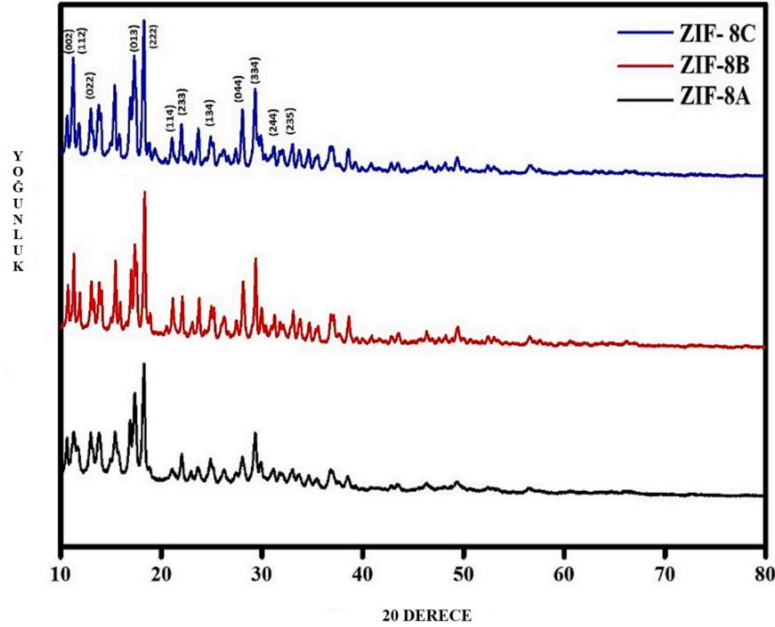
Şekil 2.10: Sonokimyasal yöntemle sentezlenen Cu-MOF' un farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

D. Afzali ve arkadaşları bu görüntülerin, sonokimyasal destekli işlemin, küresel morfolojiye ve ortalama 65 nm parçacık boyutuna sahip bakır bazlı MOF' un sentezini etkilediğini, antibakteriyel özellikler için uygun durum sağlandığını belirtmişlerdir. Cu-MOF' un, belirli konsantrasyonlarda test edilen tüm bakterilerin büyümesini önleme özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC) değerlerini 30–100 ppm aralığında gözlemlemişlerdir. Ayrıca, bu nanoyapının bakterileri tamamen öldüremediği keşfedilmiştir. MIC-B analizleriyle, bakteriyel biyofilm büyümesinin Cu-MOF konsantrasyonu arttıkça azaldığını göstermişlerdir [77].

B. Nanda ve arkadaşları, metal ile ligandı farklı molar oranlarında (1:3, 1:1, 3:1) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine (10 mL deiyonize suya NaOH eklenerek pH=8' e ayarlandıktan sonra), 2-Metilimidazoliyum çözeltisini damla damla ekleyerek 30 dakika karıştırmışlar, 15 dakika 10.000 rpm' de santrifüjleme sonrasında beyaz renkli ZIF-8 nanoparçacıklarını elde etmişlerdir [80]. ZIF-8 nanoparçacıklarının tozu 60 °C' de vakumda kurutulmuş ve elde edilen ZN-MOF' lar sırasıyla ZIF-8A, ZIF-8B ve ZIF-8C olarak adlandırılmıştır.

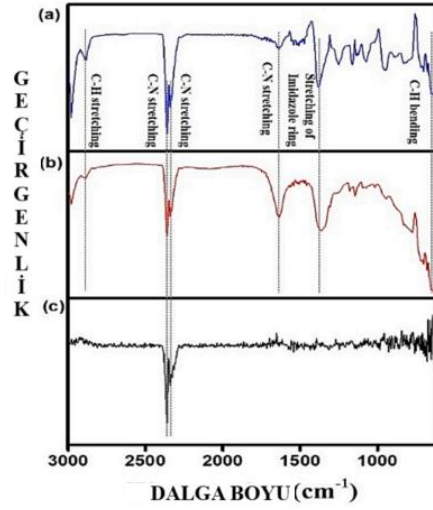
Şekil 2.11' de ZIF-8A, ZIF-8B ve ZIF-8C' nin, Bragg açısı 2θ ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$) aralığında X-ışınları kırınımı desenleri verilmiştir. Sentezlenen ZIF-8' in deseninden, yüksek

kristallinite yapı sergilediği görülmüştür. Ayrıca, ZIF-8A < ZIF-8B < ZIF-8C zirvelerinin yoğunluğunda kademeli bir artış olduğu, bununda, ZIF-8C' deki artan metal konsantrasyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir [81].



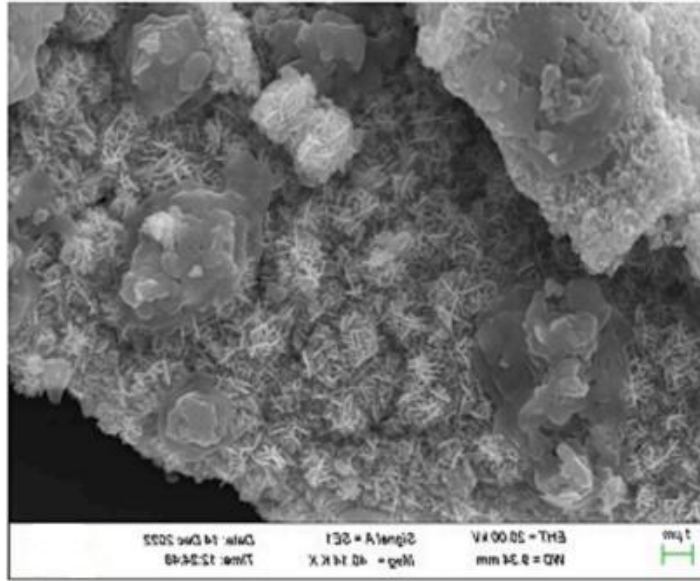
Şekil 2.11: ZIF-8 için XRD desenleri

ZIF-8 için, Şekil 2.12' de verilen Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumunda, 1584 cm^{-1} , 2340 cm^{-1} ve 2360 cm^{-1} ' deki bantlar, H-MIM' deki C-N bağlanmasının gerilme modunu gösterdiği, 600 ile 1500 cm^{-1} arasındaki karakteristik piklerin, imidazol halkalarının gerilme ve bükülme modlarına karşılık geldiği bildirilmiştir [82]. İmidazol halkasının gerilme titreşiminin, 1423 cm^{-1} ' de, 694.3 cm^{-1} ' deki pik $\text{sp}^2\text{ C-H}$ bükülmesine ait olduğu ve 2929 cm^{-1} ' deki bandın HMIM ligandının aromatik halkasındaki, C-H uzamasından kaynaklandığı ifade edilmiştir [82,83].

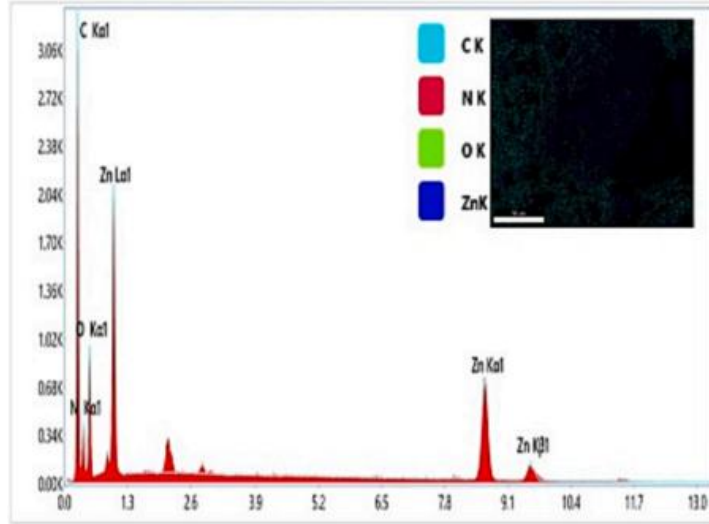


Şekil 2.12: ZIF-8, a) ZIF-8C, b) ZIF-8B ve c) ZIF-8A' nin FTIR spektrumları

ZIF-8C' nin Şekil 2.13' deki taramalı elektron mikroskobu görüntüsünden büyük tanecik benzeri yapı oluşturduğu, Şekil 2.14' deki EDS ve renk haritalamasından, ilgili bileşenlerin sentezlenmiş ZIF-8C yapısına dahil olduğu ve C, N ve Zn elementlerinin dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

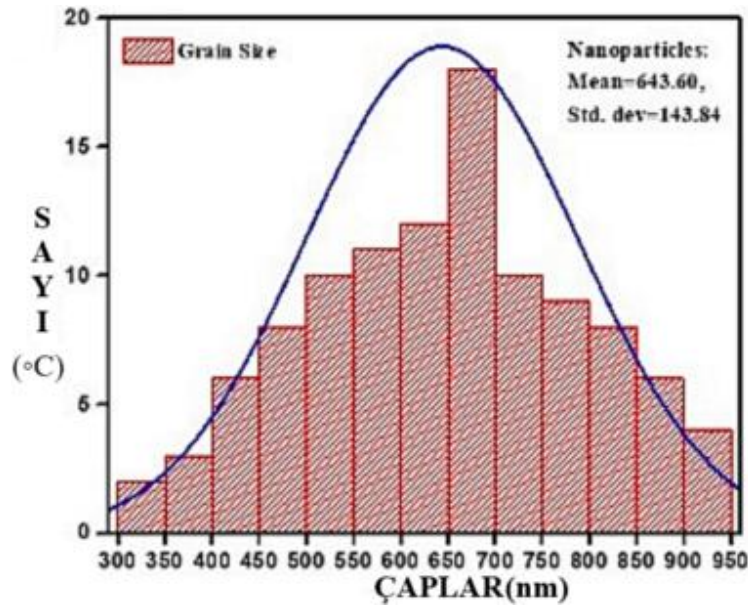


Şekil 2.13: ZIF-8C' nin SEM görüntüsü



Şekil 2.14: ZIF-8C' nin EDS spektrumları

Şekil 2.15' den, ZIF-8C' nin parçacık boyutu ortalama değeri 643.60 nm ve standart sapması 143.84 nm bulunmuştur.

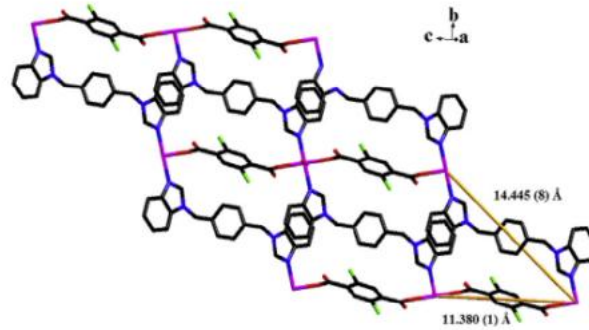


Şekil 2.15: ZIF-8C' nin kristal boyut dağılım grafiği

B. Nanda ve arkadaşları, gram-pozitif bakterilere (*S. aureus*) ve gram-negatif bakterilere (*E. coli*) karşı etkinliklerini, üç örnek alarak değerlendirmişlerdir. MIC testinin sonuçlarına göre ZIF-8C' nin ZIF-8A ve ZIF-8B' den daha etkili bir geniş spektrumlu antibakteriyel ajan olabileceğini bildirmişlerdir. ZIF-8C' de daha fazla Zn^{2+} iyonunun salınması nedeniyle, sitomembranı daha fazla zarara uğratma potansiyeline sahip olduğu, bunun da hücre içi içeriklerin dışarı akmasına ve bakterilerin apoptoz yapmasına neden olduğu ve örneğin antibakteriyel etkisinden sorumlu mekanizma olacağı sonucuna ulaşmışlardır [80].

MOF' lar yeni işlevsel bir malzeme sınıfı olmakla beraber elektrokatalizör, elektrokimyasal sensör gibi uygulama alanlarında fazlasıyla kullanılmaktadır. MOF' ların yapılarının oluşmaları için N-donör liganları çok büyük önem kazanmıştır. Oksitleyici bir ürün olan hidrojen peroksit çevre için koruyucu bir ürün iken, insan vücudu için ise son derece sakıncalı bir üründür. Hidrojen peroksitlerin tespiti için ise enzim bazlı sensörler kullanılmaktadır. Enzim içerikli sensörler sıcaklık ve pH gibi çevre bazlı etkenlerden etkilenmektedirler. Bu nedenle sensörlerin kullanılabilirliği çevre etkenlerinden fazlasıyla etkilenirler. Çevre etkenlerden etkilenme oranı düşük olan ve aynı zamanda hidrojen peroksitin uzaklaştırılmasını sağlayan enzim içermeyen sensörler üzerine çalışmalar devamlı artmaktadır. Hidrojen peroksitle beraber demir, civa, gümüş gibi istenmeyen elementlerin de ortamdaki uzaklaştırılması son derece önem kazanmaktadır.

Q. Xiao ve arkadaşları, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' nun 1,4-bis(benzimidazol-1-ilmetil)-benzen (L) ve 2,5-diklorotereftalik asit (H_2DCTP) ile $[\text{Co}(\text{DCTP})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (NCST-1, NCST = Kuzey Çin Bilim ve Teknoloji Üniversitesi) elde etmişlerdir. Elde ettikleri ürün Co(II)-MOF' tur [84].



Şekil 2.16: NCST-1' in 2B Ağının Görünümü

Deneylerinde hidrotermal sentezi kullanmışlardır. Pembe renkli NCST-1' in 2B ağının görünümü Şekil 2.16' da, tek kristal X-ışını kırınım verileri ve parametreleri Tablo 2.1' de ve bağ uzunluğu ile açılarının önemli bir kısmı Tablo 2.2' de listelenmiştir.

Tablo 2.1: NCST-1 için kriptalografik veriler ve rafine etme parametresi

NCST-1	
Kimyasal formül	$C_{30}H_{24}Cl_2CoN_4O_6$
Formül ağırlığı	666.36
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	P_1
a (Å)	7.4512(7)
b (Å)	9.8599(8)
c (Å)	10.0421(8)
α ($^\circ$)	84.212 (2)
β ($^\circ$)	79.661(2)
γ ($^\circ$)	74.992(2)
v (Å ³)	699.89(10)
Z	1
D_{calcd} (g/m ³)	1.581
Sonuç R1,wR2 (I>2 σ (I))	0.0326,0.0766

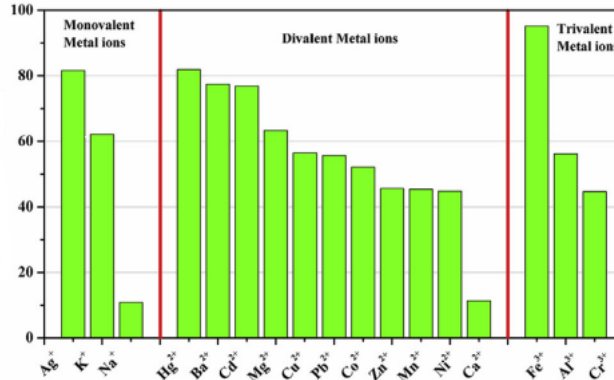
Tablo 2.2: NCST-1 için seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları ($^\circ$)

Parametre	Değer	Parametre	Değer
Co(1)-O(1)	2.099(1)	Co(1)-O(1W)	2.166(1)
Co(1)-N(1)	2.109(2)		
O(1)-Co(1)-O(1W)	91.16(5)	O(1)-Co(1)-O(1W)A	88.84(5)
O(1)-Co(1)-N(1)	86.21(5)	O(1)-Co(1)-N(1)A	93.79(5)
O(1W)-Co(1)-N(1)	95.56(6)	O(1W)-Co(1)-N(1)A	84.44(6)
Co(II)-MOF için simetri kodları A=1-x, 1-y, 1-z			

NCST-1' in IR spektrumundan, güçlü ve geniş 3442 cm^{-1} ' lik gerilme absorpsiyon bandının, hidrojen bağından kaynaklanan titreşimli O-H grubuna bağlı olduğunu, 1587 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} bulunan piklerin, DCTP2 ligandında bulunan karboksilat grubunun anti-simetrik ve simetrik gerilme titreşiminden kaynaklandığını bildirmişlerdir. 1514 cm^{-1} ' de bulunan bant, benzimidazolün C=N gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [85].

NCST-1' in kristalinin morfolojik yapısının 2 μm ' lik pul şeklinde olduğu bildirilmiştir. Lüminesans MOF' lar genişletilmiş uygulamalar için büyük ilgi gördüğünden, NCST-1 ve ligand L' nin luminesans özelliklerini katı halde incelemiştir. Ligandın katı halde, 301 nm' de ($\lambda_{\text{ex}}=275$ nm) $\pi^* \rightarrow \pi$ veya $\pi^* \rightarrow n$ elektronik geçişlerinden kaynaklanan maksimum yoğunluk gösterdiği, NCST-1' in maksimum zirvesinin katı halde 351 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 289$ nm) olduğu bildirilmiştir [86]. Liganttan metale yük aktarımı (LMCT) geçişinin olduğu ifade edilmiştir [87].

Q. Xiao ve arkadaşları, testler sonucunda 133 °C' ye kadar dayanıklı olduğunu belirledikleri NCST-1' e dayalı olarak hidrojen peroksidi algılamak için enzim olmayan elektrokatalitik sensör geliştirdiklerini bildirmişlerdir, bu sensör, cam karbon elektrot üzerine kaplama yöntemiyle uygulanmıştır (GCE) [87]. Modifiye edilmiş sensörün, H₂O₂ indirgeme işlemi için genişletilmiş bir lineer aralık (5 µM–7 mM, 7 mM–18 mM), hızlı bir yanıt süresi (3s), yüksek bir hassasiyet (52.55 µA mM⁻¹ cm²) ve alkalın çözeltide düşük bir algılama limiti (6.86 µM) sergilediği bulunmuştur. Rapor ettikleri bu makaledeki NCST-1 sensörünün demir, gümüş, civa gibi elementleri' de tespit etmede önemli rol aldığını savunmuşlardır. Çalışma sonucunda Şekil 2.17' deki verilere göre NCST-1 en yüksek floresan söndürme veriminin %95,2 ile Fe⁺³ iyonu üzerinde olduğunu, en düşük floresan söndürme verimliliğinin ise %10,9 ile Na⁺ iyonu üzerinde olduğunu saptamışlardır. Ancak sonuçlarda da görüleceği gibi en yüksek üç seçiciliğin Fe⁺³, Hg⁺² ve Ag⁺ üzerine olduğu raporlanmıştır.



Şekil 2.17: Farklı Metal İyonları İçeren Sulu Çözeltideki NCST-1' in Söndürme Yüzdesi

Tablo 2.3: Bazı H₂O₂ sensörlerinin elektrokimyasal performanslarının karşılaştırılması

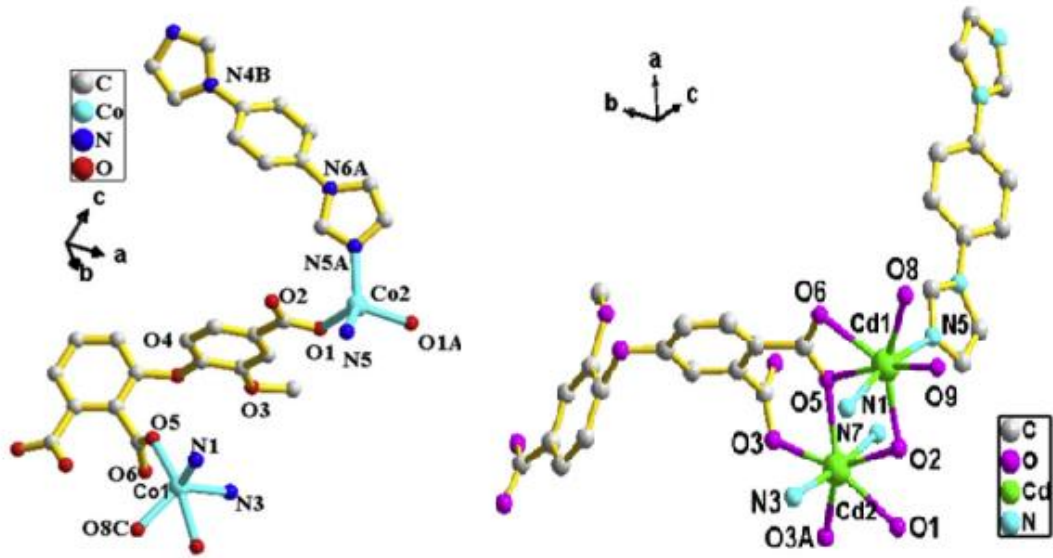
Elektrot malzemeleri	Doğrusal aralık(M)	Hassasiyet(IA mM 1 cm ²)
Co/DOBDC-CPE	1-823	-
Ni(II)-MOF/CNT ₅ /GCE	10-51600	116,13
Cu-MOF/AB-2%/GCE	0,05-3	5,56
CS-SGO@HKUST-1/GCE	1-860/860-5600	135,4/277,4
NCST-1/GCE	5-7000/7000-18000	52,55

Diğer MOF sensörleri ile kıyaslandığında NCST-1' in yüksek hassasiyet göstermediği ortaya kinsa bile NCST-1' in kendine özgü yapısı, geniş aralıkta banda sahip olması ve

tepki süresinin kısa olması gibi üstün özellikleri ile üzerinde daha çok çalışması ve geliştirilebilmesi gereken bir MOF olduğu sonucuna varılmıştır [84].

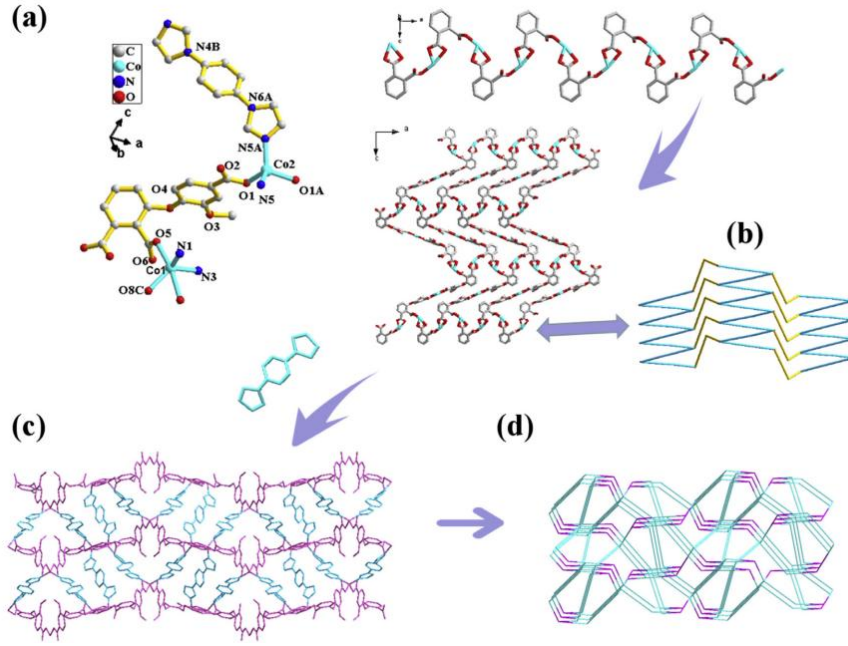
Fe^{+3} elementlerinin insan sağlığından çevreye verdikleri zarara kadar ki kötü etkilerinden dolayı uzaklaştırılmaları gerekmektedir ve bu nedenle floresan kemosensörlerde bu MOF türleri fazlasıyla tercih edilmektedir.

Bu sebeple, L. Han ve arkadaşları, çalışmalarında Co(II) ve Cd(II) iyonlarını kullanarak, hidrotermal sentez yöntemiyle, $[Co_3(cpa)_2(bimp)_3]_n$ (kompleks1) ve $[Cd_2(cmp)(bimp)_2]_n$ (kompleks2) Şekil 2.18’ de verilen 3D yapılarını elde etmişlerdir [88].



Şekil 2.18: $[Co_3(cpa)_2(bimp)_3]_n$ (1) ve $[Cd_2(cmp)(bimp)_2]_n$ (2) komplekslerinin koordinasyon ortamları

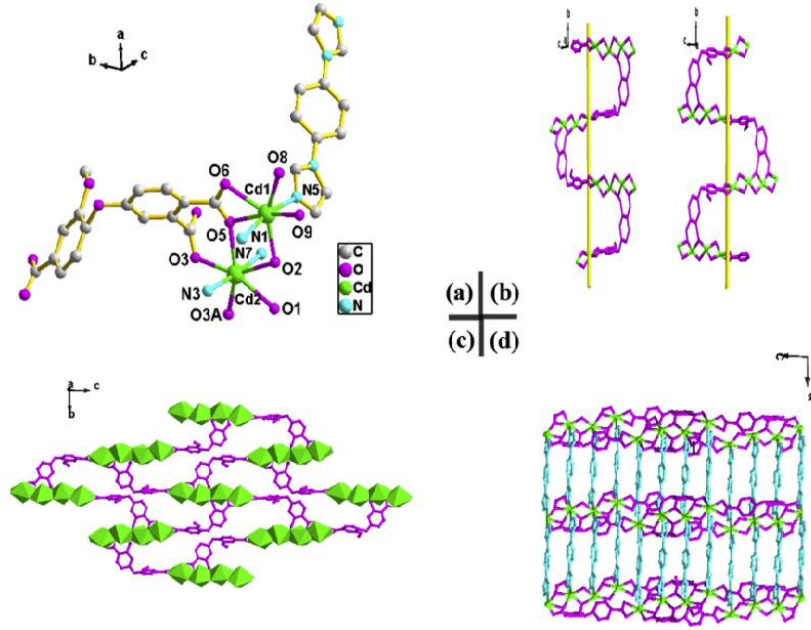
Kompleks1’ in x-ışını kristalografik analizinden, Pbcn uzay grubuna sahip ortorombik sistemde kristallendiğini bulmuşlardır. Şekil 2.19a’ da gösterilen kristal yapıyı aşağıdaki gibi açıklamışlardır.



Şekil 2.19: a) Kompleks 1' in kristal yapısındaki asimetric birim, b) cpa3 ligandları tarafından oluşturulan 1D zincir ve 2D katman, c) 1' in 3D çerçevesi, d) 1 için topoloji

Co1, trigonal bipiramid geometrisinde iki karboksilik asit ligandı tarafından sağlanan üç oksijen atomu ve azot içeren ligandan sağlanan iki azot atomu ile beş koordinelidir. Dört koordineli Co2' de, iki oksijen atomu karboksilik asit ligandlarından türetilmiştir ve iki azot atomu bimp ligandı tarafından sağlanmıştır. Her iki CoAO mesafesi (1.972(2)–2.314(2) Å) ve CoAN mesafesi (2.018(3)–2.031(3) Å) normal aralıklar içindedir. H3cpa ligantındaki bitişik iki karboksilik asit grubu, Co1' i bağlayarak bir boyutlu "zigzag" zinciri oluşturur ve bir boyutlu zincir, Co2 ve karboksilik asit aracılığıyla iki boyutlu bir katman oluşturmak üzere köprülenir.

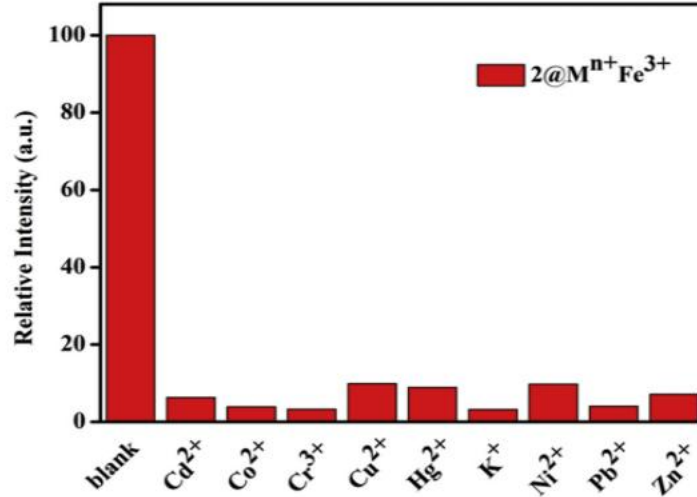
Kompleks2' nin x-ışını kristalografik analiz sonuçlarına göre, monoklinik C2/c uzay grubuna ait olduğu bildirilmiştir. Kompleks2' nin metal merkezi iyonunun koordinatif ortamı Şekil 2.20' de gösterilmiştir.



Şekil 2.20: a) 2' nin koordinasyon ortamı, b) a eksenini boyunca elli 21 sarmal zincir, c) a eksenini boyunca cmp3 ve bmp ligandları tarafından oluşturulan 2B çerçevenin görünümü, d) 2' nin 3B sütun-katman çerçevesi

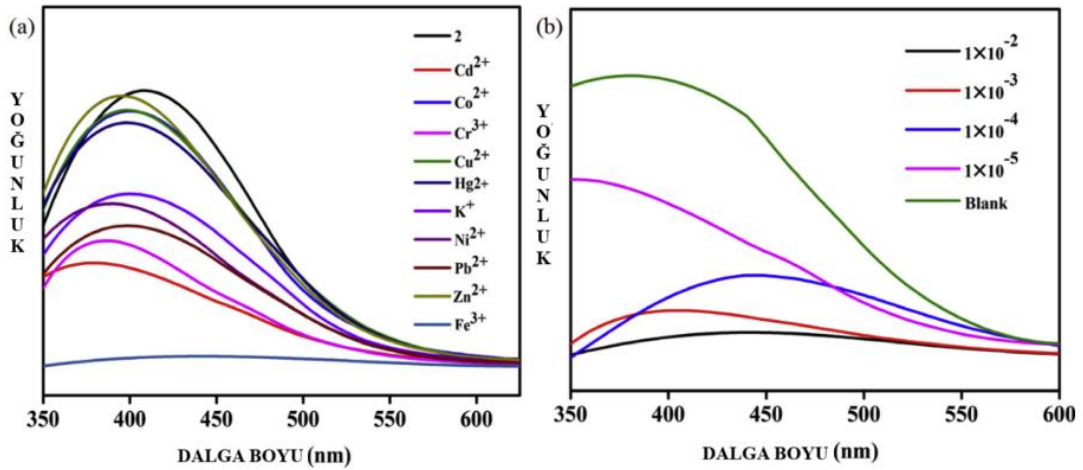
Kompleks 1 ve 2' nin saflıklarını kanıtlamak için PXRD testleri yapılmıştır. Deneysel değerler simüle edilmiş değerlerle uyumlu olduğundan, saflığın çok yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Kompleks 1 ve 2' nin stabilitesini daha fazla değerlendirmek için, termal analizler oda sıcaklığından 800 C' ye kadar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kompleks1, 360 °C' ye kadar stabil kalmıştır, 363–446 °C arasındaki %43,0 ağırlık kaybı esas olarak bimp kaybından kaynaklandığı bildirilmiştir. 846 °C öncesinde %45.3' lük azalma, H₃cpa' nın parçalanmasına, yapının da çökmesine neden olduğu belirtilmiştir. Kompleks2, 225–386 °C aralığında bimp' in kaybı nedeniyle ağırlığını %40,9, kaybettiği ve 680 °C öncesi organik karboksilik asit ligandlarının kaybını ağırlığın azaldığı görülmüştür.

L. Han ve arkadaşları, [Cd₂(cmp)(bimp)₂]_n(2) kompleksi ile Fe⁺³ iyonunun tespitini sağlamışlardır [88]. Floresan yoğunluğunun artmasının, metal iyonlarının yoğunluğu ile bağlantılı olduğunu açıklamışlardır. Çalışmalarında termogravimetrik analiz yöntemini seçmişlerdir. Elde ettikleri bu kompleks ürünün floresan yoğunluğunun Fe⁺³ iyonunun konstarasyonundan dolayı azaldığını belirtmişlerdir (Şekil 2.21). Bunun nedeninin Fe⁺³ iyonunun bu komplekse lüminesans söndürme tekniği ile aşırı seçici davranarak bağlanmasından dolayı olduğunu ortaya koymuşlardır



Şekil 2.21: Aynı konsantrasyonda Mnⁿ⁺ içeren süspansiyona Fe³⁺ eklendiğinde floresansın bağıl yoğunluğu

Çalışmalarında hem Fe³⁺ iyonunun hem de [Cd₂(cmp)(bimp)₂]_n(2)'nin emilim spektrumunun 335 nm olduğunu tespit etmişlerdir. Şekil 2.22' den MOF' un yapısında değişiklik olmadığı ve lüminesansında azalmaya yol açtığını ve çalışma sonucunda sönmeye sonuçlandığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.22: a) 2@Mnⁿ⁺ süspansiyonları ve b) Farklı konsantrasyonlarda Fe³⁺ sulu çözeltilerine daldırılmış kompleks 2' nin lüminesans spektrumları

Sonuç olarak metal iyonlarının konsantrasyonlarının bu çalışmadaki konu edinen komplekslerdeki floresan yoğunluğuna gittikçe azaltarak etki ettiği ve [Cd₂(cmp)(bimp)₂]_n(2)' nin Fe³⁺ iyonlarının tespiti için önemli bir metal organik çerçeve olduğunu raporlamışlardır [88].

2.2. Nadir Toprak Metalleri İçeren (Ln: La, Ho, Tb) MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

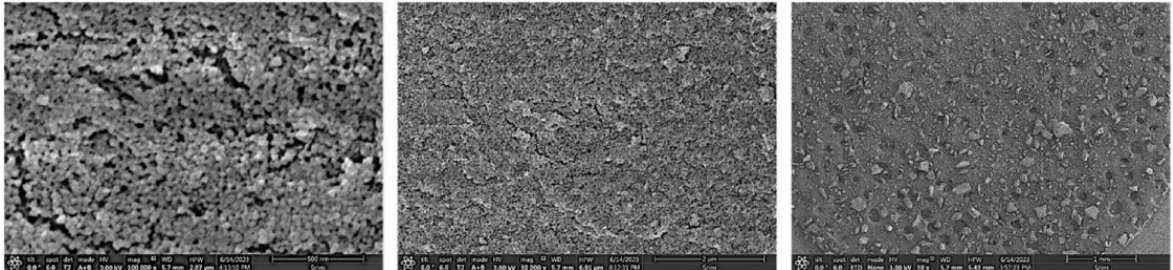
2.2.1. Lantan İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Arsenik gibi ağır metaller doğada bulunan su kirleticileridirler, doğada fazlası ile bulunduğu hem insan sağlığına hem de doğaya önemli bir tehdit oluşturmaktadırlar [89]. Arsenik gibi ağır metaller adsorpsiyon yöntemiyle %99 oranında uzaklaştırılabilirler ve aktif karbonlar bu oranın artırılmasında önemli rol oynarlar [90]. Geniş yüzey alanları, ayarlanabilir gözenekli yapıları gibi özellikleri ile yeni tasarlanan MOF yapıları sudaki arsenik gibi su kirleticilerinin uzaklaştırılmasında önemli rol oynayan malzeme grubu haline gelmişlerdir [91]. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda kendine özgü özellikleri ve arseniğe olan afinitesi nedeniyle Lantana olan ilgi her geçen gün artmaktadır [92].

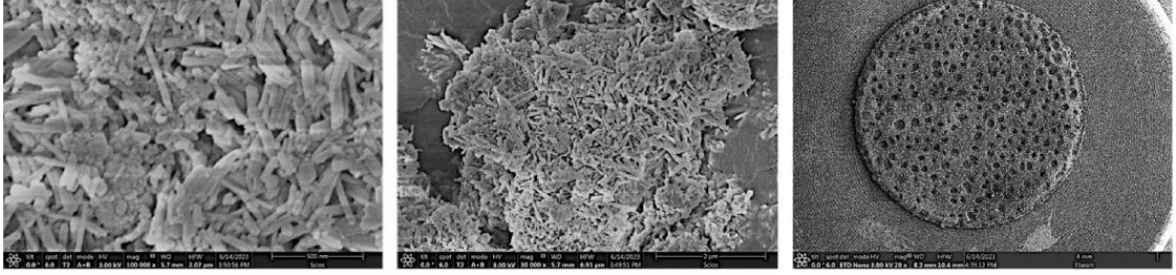
Nawaz ve arkadaşları, çalışmalarında La@MOF-808 ve MOF-808' i solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ürünlerin karakterizasyonlarını ATR-FTIR, XRD ve TGA teknikleri ile yapmışlardır. Sentezledikleri ürünleri, arsenik adsorplama süreçlerini ölçümlemek için kullanmışlardır. Nawaz ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bu çalışma arseniğin uzaklaştırılması için La@MOF-808' in kullanımını araştıran ilk çalışma olmuştur.

1.82 g zirkonyum oksiklorür, 1.12 g trimesik asit karışımı 50 ml DMF ve 50 ml trimesik asit içerisinde çözündürülmesi sağlandıktan sonra çözelti üzerine, 1.25 g lantan oksit eklenerek 1 saat boyunca 100 °C' de ısıtılmıştır. Daha sonra 40 °C' de 10 saat boyunca ultrasonik dalga altında bırakılmıştır. Elde edilen ürün 12 saat boyunca 90 °C' de fırınlanarak MOF yapıları elde edilmiştir.

Her iki örneğin SEM görüntüleri Şekil 2.23 ve Şekil 2.24' te verilmiştir.



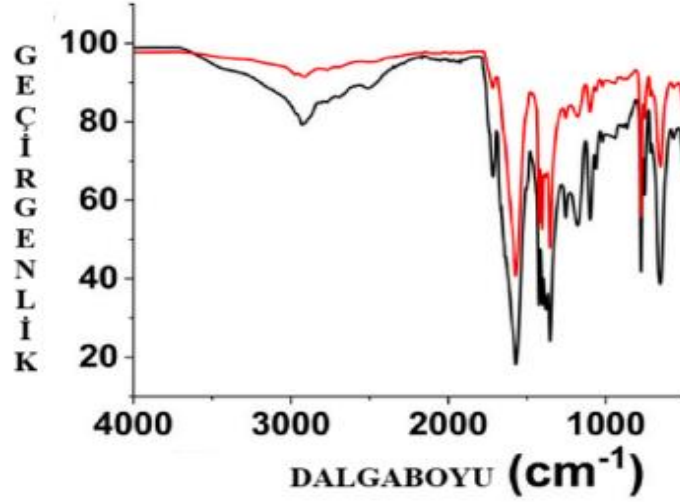
Şekil 2.23: MOF-808 SEM görüntüleri



Şekil 2.24: La@MOF-808 SEM görüntüleri

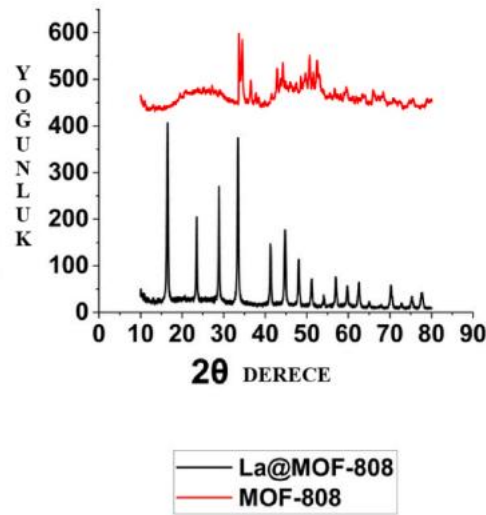
SEM görüntülerinde belirgin farklılıkların olduğu görülmüştür. MOF-808' in yapısında çatlaklar görünürken, La@MOF-808' in çubuk şeklinde çok iyi derece kristal yapıda olduğu görülmektedir. Yapının EDX haritalama analizi gerçekleştirildiğinde ise %36.34, %3.57 ve %1.28 oranında oksijen, zirkonyum ve lantan yapısında olduğu anlaşılmıştır. Bu verilerde yapı içerisindeki elementlerin uniform olarak dağıldıklarını kanıtlamaktadır. Ayrıca, analiz oksijen ve lantan elementleri arasında iyi bir dağılım olduğunu lantanın MOF yapısına doğru ve başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir.

500-3500 cm^{-1} aralığında FT-IR analizi yapılarak, yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi sağlanılmıştır. Şekil 2.25' te La@MOF' un FT-IR spektrumu verilmiştir. MOF-808 için, 2912 cm^{-1} ' de C-H, 1716 cm^{-1} ' de C-O, 1572 cm^{-1} ' de N-H bağları, 1423 cm^{-1} ' de karboksilik asit, 777-1188 cm^{-1} ' de alkil halojenürler ve aminler olmak üzere tüm fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. La@MOF-808 içinse, 2927 cm^{-1} ' de C-H, 1715 cm^{-1} ' de C-O, 1571 cm^{-1} ' de N-H bağları, 1423 cm^{-1} ' de karboksilik asitler ve 776-1178 cm^{-1} ' de alkil halojenürler ve aminler olmak üzere tüm fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. Sonuç olarak lantan metalinin MOF-808' e eklenmesiyle beraber fonksiyonel gruplarda ölçülen değerlerin farklılaştığını, moleküllerin bozulduğunu veya yer değiştirdiğini gözlemlemişlerdir [93].



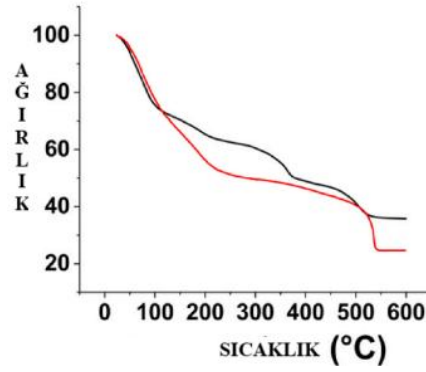
Şekil 2.25: La@MOF-808 için FT-IR spektrumları

MOF-808 ve La@MOF-808 için XRD desenleri Şekil 2.26' de verilmiştir. MOF-808' un yüksek difraksiyon pikleri istenen kristal yapıda olduğunu göstermektedir. La@MOF-808 örneği, 16.49° , 23.51° , 28.86° ve 33.33° 2θ açılarında ve 425.11, 209.72, 274.49 ve 383.56 yoğunluklarında (a.u.) pikler verdiği görülmüştür. Bu XRD desenlerinden La@MOF-808' in diğer yapıya kıyasla daha güçlü olduğu, lantan eklendiğinde yapıya hızlı bir şekilde dağılım gösterdiği ve kristal yapısının bozulmadığı anlaşılmıştır.



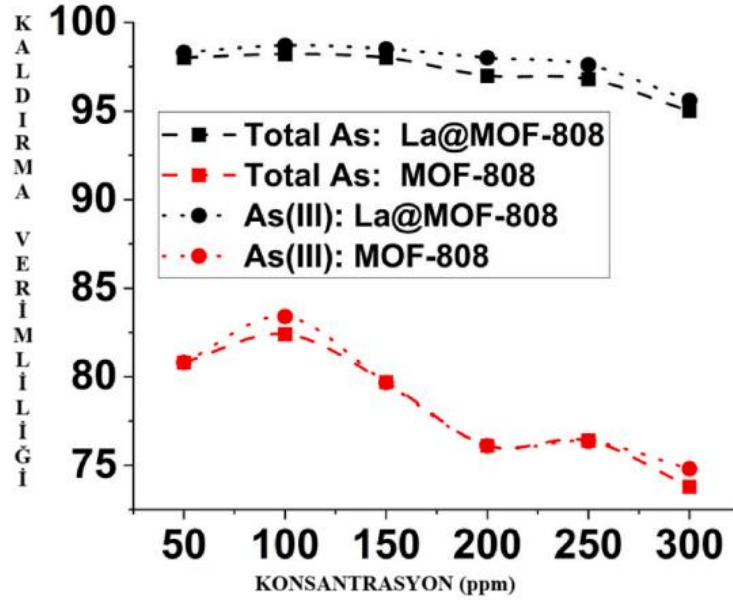
Şekil 2.26: MOF-808 (kırmızı) ve La@MOF-808 (siyah) örnekleri için XRD desenleri

Nawaz ve arkadaşları çalışmanın devamında TGA analizini gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.27’ de verilen TGA sonuçlarına göre kütle kaybı ve termal davranışlar arasında her iki ürün içinde farklılıklar olduğunu açıklamışlardır. MOF-808 için 0–251 °C (%51.1) ve 252–538 °C (%26) arasında iki kütle kaybı, La@MOF-808 için, 0–137 °C (29.7 %), 138–367 °C (20 %), ve 368–541 °C (17 %) arasında üç farklı kütle kaybı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu kayıplar, farklı sıcaklıklarda yapının ne kadar ayrışma tepkimesine girebileceğini göstermektedir. Yapıda bulunan lantan elementinin daha yüksek sıcaklıklarda yapının stabilitesini koruyabileceğini ve kütle kaybını azaltacağını belirtmişlerdir.



Şekil 2.27: MOF-808 (kırmızı) ve La@MOF-808 (siyah) örnekleri için TGA spektrumları

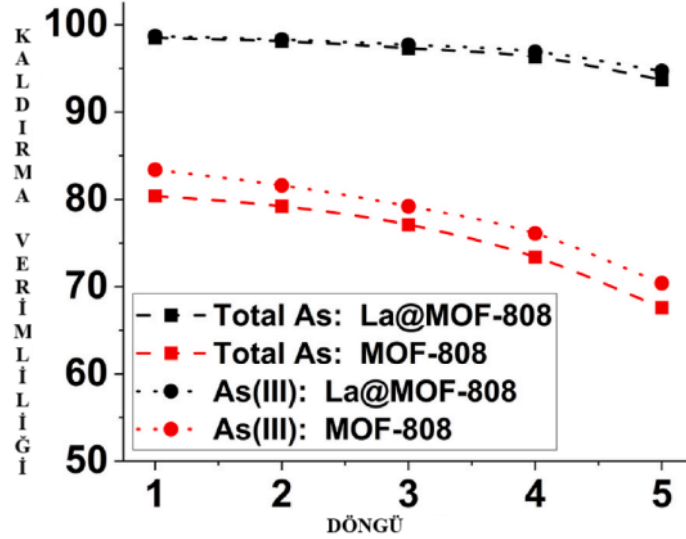
Sentez ve karakterizasyon çalışmalarının sonrasında, arsenik giderme verimliliğinin ölçümlenebilmesi için, adsorpsiyon kapasitesi deneyleri gerçekleştirmişlerdir. La@MOF-808 (100 ppm konsantrasyonunda) için ölçüm gerçekleştirildiğinde %98.7 arsenik giderme verimliliğine ulaşıldığı belirtilmiştir. Şekil 2.28’ te ürünlerin arsenik giderme verimlilikleri verilmiştir.



Şekil 2.28: La@MOF-808 (siyah) ve MOF-808 (kırmızı) numuneleri için toplam As (kare) ve As(III) (daire) giderme verimliliğinin değerlendirilmesi

MOF-808 için değerlendirme yapıldığında, giderme verimliliğinin daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca çözücünün konsantrasyonu artırıldıkça giderme verimliliğinin arttığı belirtilmiştir. MOF-808 için As adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 229.7 mg.g^{-1} ve 239.1 mg.g^{-1} , La@MOF-808 için As adsorpsiyon kapasitesiyse sırasıyla 282.9 mg.g^{-1} ve 283.5 mg.g^{-1} olarak ölçülmüştür. La@MOF-808' in adsorpsiyon kapasiteleri lantan eklenmesiyle dahada artabileceği bildirilmiştir.

La@MOF-808 için yeniden kullanılabilirlik ölçümleri gerçekleştirildiğinde iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Şekil 2.29' da La@MOF-808' in MOF-808' e kıyasla daha yüksek bir giderme oranının olduğu görülmektedir. Çalışmaların sonucunda La@MOF-808' in orijinal yapısında değişiklik olmadığı belirtilmiştir.



Şekil 2.29: Toplam As (kare) ve As(III)'ün (daire) La@MOF-808 (siyah) ve MOF-808 (kırmızı) numuneleri için beş çevrim boyunca giderim verimliliğini gösteren yeniden kullanılabilirlik testi sonuçları

Sonuç olarak Nawaz ve arkadaşları çalışmalarında arsenik giderimi sağlayabilmek için solvotermal yöntemle La@MOF-808' i sentezlemişlerdir. As için 307.7 mg.g^{-1} ve As(III) için 325.7 mg.g^{-1} değerlerinde adsorpsiyon kapasitesine ulaşabildiğini saptamışlardır. Elde ettikleri ürün için XRD, FT-IR ve TGA ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Tekrar eden döngülerde yapının bozulmadığını, birçok absorbana kıyasla daha yüksek verimlilik sergilediğini ve arsenik giderimi için önemli bir malzeme olabileceğini raporlamışlardır [94].

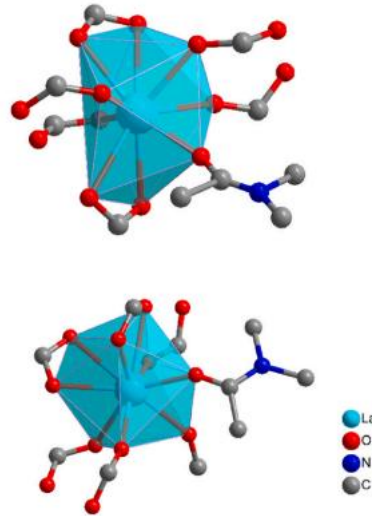
Dünyada en çok bulunan metalik elementlerden birisi alüminyumdur. Ancak sahip olduğu toksisite özelliğinin yüksek olmasından dolayı çevre ve insan sağlığı için büyük bir tehdittir. Fazla alüminyum toksisitesine maruz kalan insanlarda sinir sisteminin büyük zararlar görmesinden dolayı parkinson gibi önemli hastalıklara yol açabilmektedir [95,96].

Al^{+3} elementin neden olduğu zararlardan dolayı Al^{+3} ' un tespiti sensörlerin geliştirilmesi çalışmaları yapılmaya devam etmektedir [97]. Özellikle yüksek hassasiyet gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle floresan algılama yöntemi Al^{+3} tespitinde fazlasıyla kullanılmaktadır. Ayrıca yapısal düzenleme ve çeşitliliği bakımından MOF' larda floresan algılama alanında son yıllarda fazlasıyla kullanılabilir duruma gelmiştir [98]. Al^{+3} tespiti

alanında çalışmalarını gerçekleştiren Mang ve arkadaşları Eu-MOF tespit probunu bildirirlerken, Chad ve arkadaşlarıysa düşük tespit limitine sahip elde ettikleri Co-MOF' unu bildirmişlerdir [99,100].

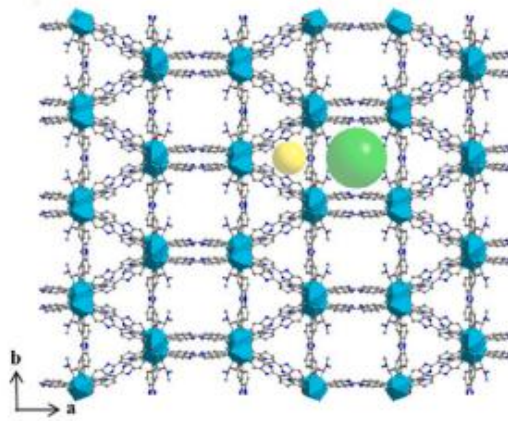
Peng ve arkadaşları çalışmalarında, Al^{+3} tespiti için floresan probu geliştirebilmek için La-MOF (HNU-96)' nın sentezini gerçekleştirmişlerdir [101]. 64.9 mg $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ile 28.2 mg H_2CBC ve 6 ml' lik $V_{H_2O}:V_{DMA} = 1:3$ çözeltisi' nin $95 ^\circ C$ ' de 3 gün boyunca karışımını sağlamışlardır. Oda sıcaklığında soğumaya bıraktıktan sonra sarı iğne şeklinde kristallerini elde etmişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmalarda HNU-96' nın dalga boyunun 333 nm olduğunu ve 353-646 nm' lik emisyon spektrumlarına sahip olduğunu açıklamışlardır.

Şekil 2.30' dan görülebileceği gibi kristal yapısının belirlenebilmesi için X-ışını kırınım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. HNU-96' nın kristallerinin $C2/c$ uzay grubunda olduğunu, yapıda iki La^{+3} , üç CBC2-ligandı ve iki DMA molekülünün bulunduğu belirlemişlerdir.



Şekil 2.30: HNU-96' daki La^{+3} nin koordinasyon modu

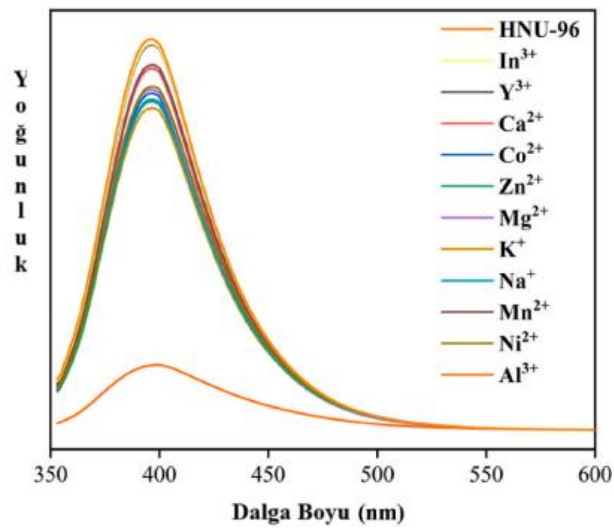
Şekil 2.31' e göre 3D yapının oluşabilmesi için CBC2- ligandlarının genişlediği ve La^{+3} metal zincirlerine bağlandıkları açıklanmıştır. Kare ve üçgen kanalların boyutlarının 3.1 \AA ve 5.6 \AA olduğu tespit edilmiştir. Boşluk hacminin %43,7' sinin $6782,7 \text{ \AA}^3$ e eşdeğer olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.31: NU-96' nın c ekseninden yapısal sergilenmesi

HNU-96' nın termal stabilitesini ölçmek için termogravimetrik analizini gerçekleştirmişlerdir. 380 °C' de %28.58 ile ilk ağırlık kaybını yaşadığı, sıcaklığın 450 °C' ye çıktığında ise yapının bozulmaya başladığı anlaşılmıştır. Kalıntı miktarının ise %12.33 olduğu raporlanmıştır. HNU-96' nın katı hal floresan ömrünün 1.3 us ve kuantum veriminin %2.29 olduğunu anlaşılmıştır.

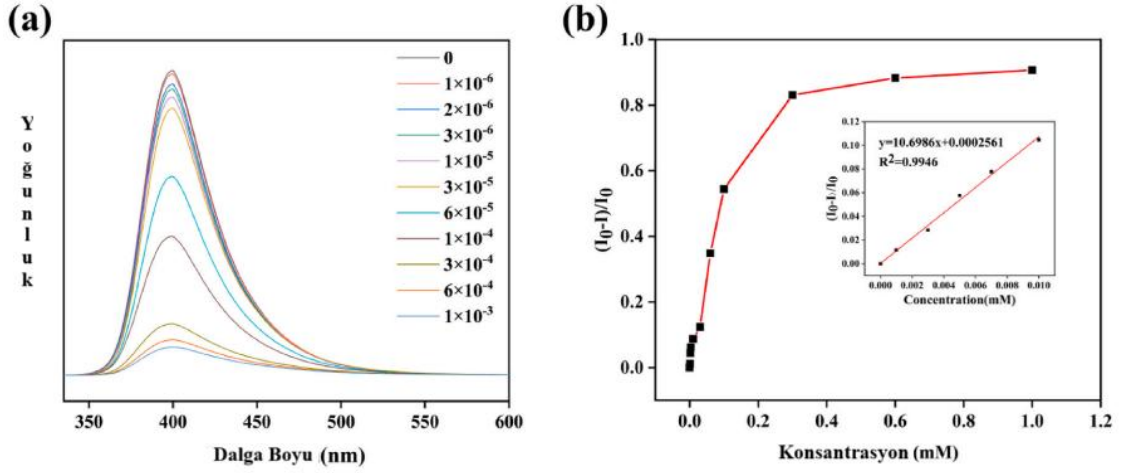
Çalışmalarının devamında HNU-96 süspansiyonun çeşitli metal iyonları üzerindeki lüminesans yoğunlukları ölçümlenmiştir, Şekil 2.32' de görülebileceği gibi HNU-96' nın birçok katyon üzerinde az bir etkisinin olduğu ancak Al^{3+} üzerindeyse önemli bir etki gösterdiğini belirlemiştir.



Şekil 2.32: Farklı metal iyonlarının varlığında HNU-96' nın floresan emisyon spektrumları

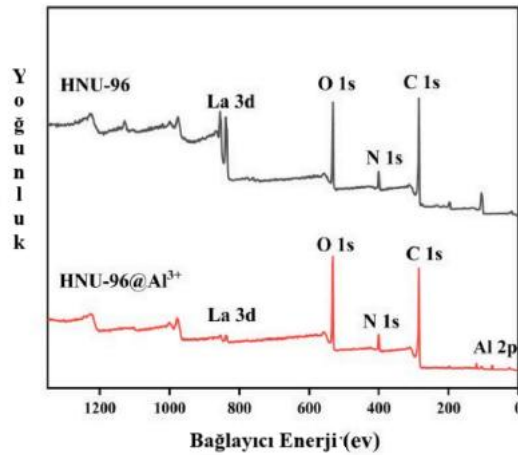
Bu veriler' le, Al^{+3} tespitinde HNU-96' ın önemli bir lüminesans prob olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Al^{+3} tespitinde HNU-96' nın duyarlılığını araştırabilmek için Al^{+3} konsantrasyonu 10^{-6} M' dan 10^{-3} M' a yükselmişlerdir. Sonuç olarak HNU-96' nın emisyon yoğunluğunda belirgin bir azalma tespit ederek HNU-96' nın tespit sınırı (LOD)' nın 2.3×10^{-6} M olarak hesaplamışlardır. HNU-96' nın floresan spektrumu Şekil 2.33' de verilmiştir.



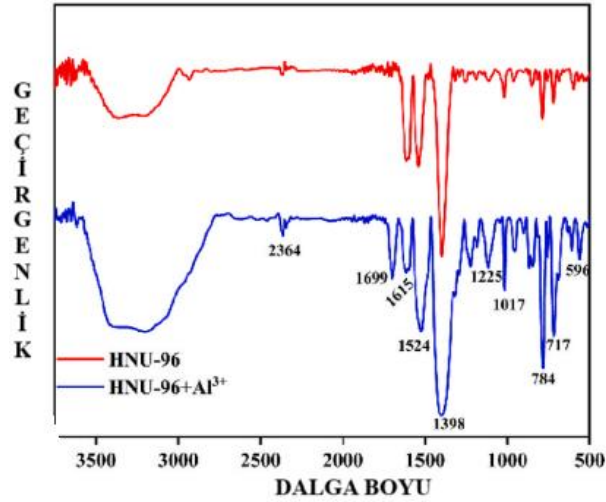
Şekil 2.33: (a) Farklı konsantrasyonlarda Al^{+3} eklenecek elde edilen HNU-96' nın floresan spektrumları; (b) Farklı konsantrasyonlarda Al^{+3} eklendikten sonra HNU-96' nın bağlı floresan gücü

İyon değişimleri ve zayıf etkileşimlerin olasılığının ortaya kabilmesi için XPS ölçümleri yapılmıştır. Kristallerin Al^{+3} ile ıslatılmasından önce ve sonra x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. XPS ölçümleri Şekil 2.34' te verilmiştir.



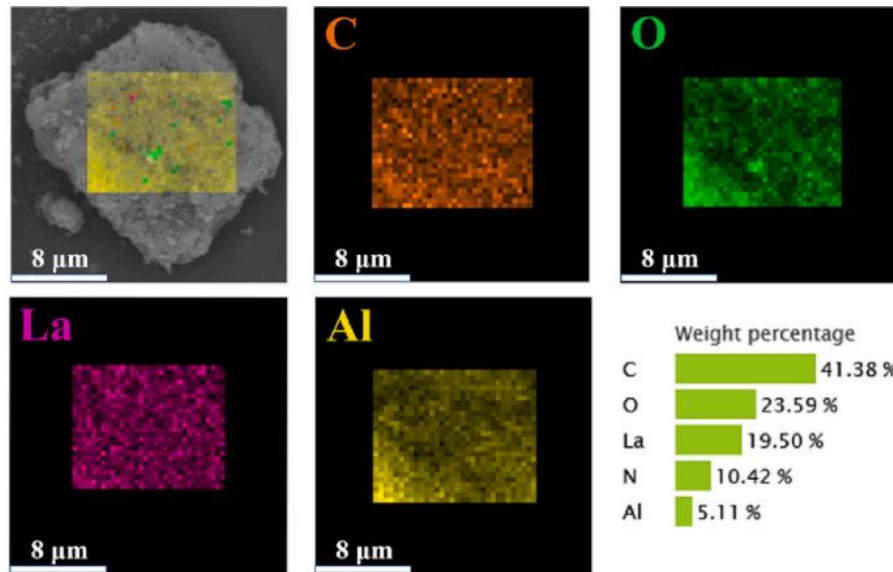
Şekil 2.34: Al^{+3} ile işlenmiş La-MOF' ta XPS çalışması

XPS deneylerinden sonra ıslatılmış kristaller üzerinde kızılötesi spektroskopisi yapılarak yapının formu daha iyi gözlemlenmiştir. Şekil 2.35’ te verilen IR spektrumunda 1699 cm^{-1} ’ lik orijinal olmayan bir pikin belirdiği saptanmıştır. Bu aralıkta belirgenleşen yeni pikin orijinalde tam koordineli olan oksijenin bazı serbest karbonil grupları üretmesini gösteren belirgin bir karbonil pikini temsil ettiği, pikin oluşmasından oksijen, La^{+3} ve Al^{+3} arasında iyon değişiminin gerçekleştiği sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.35: La-MOF’ un algılanmasından önce ve sonra IR spektrumları

Çalışmalarının sonundaysa gerçekleşen iyon değişiminin miktarını analiz etmek için Şekil 2.36’ de verilen elementel haritalama analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.36: Al^{+3} ile işlenmiş La-MOF’ un SEM görüntüleri ve haritalama element analizi

EDS ve SEM sonuçlarından Al^{+3} ile ıslatılmış HNU-96' nın kurutulduğunda da Al^{+3} içermeye devam ettiği ancak La^{+3} ün miktarının azalmaya başladığı anlaşılmıştır.

Sonuç olarak Peng ve arkadaşları hidrotermal yolla $\{[La_2(CBC)_3 \cdot 2DMA] \cdot 5DMA\}_n$ formülüne sahip La-MOF sentezlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmalarda HNU-96' nın düşük algılama sınırına sahip Al^{+3} tespitini gerçekleştirebilen floresan sensör olduğunu raporlamışlardır. HNU-96' da La^{+3} ve Al^{+3} arasında ki iyon değişimi nedeniyle sönme gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlardan dolayı HNU-96' nın iyi bir floresan sensör olarak kullanılabilceğini belirtmişlerdir [101].

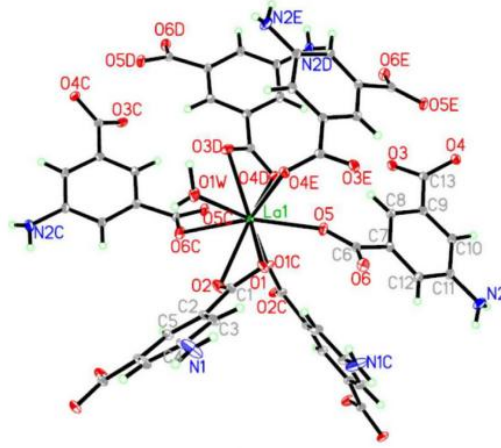
Son yıllarda yayınlanan araştırmalarda floresan sensörler için en uygun malzemelerin elektron açısından zengin aromatik floresan ligandlardan sentezlenen MOF' lar olduğu ortaya konmuştur [102].

Wang ve arkadaşları çalışmalarında, 5-aminoisofthalik asit (H_2L) bazlı $La(L)_{1.5}(H_2O)_n$ (1) ve $\{[La(L)(Ox)_{0.5}(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ (2) yapılarını solvo/hidrotermal yolla sentezlemişlerdir [103]. Karakterizasyonlarını gerçekleştirerek fotodegradasyonunu araştırmışlardır.

18.1 mg H_2L ve 43.3 mg $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ karışımı 4 ml suda çözülmüştür. 160 $^{\circ}C$ ' lik otoklavda ısıtılmıştır. 2 gün oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak $[La(L)_{1.5}(H_2O)]_n$ (1) kristalleri elde edilmiştir.

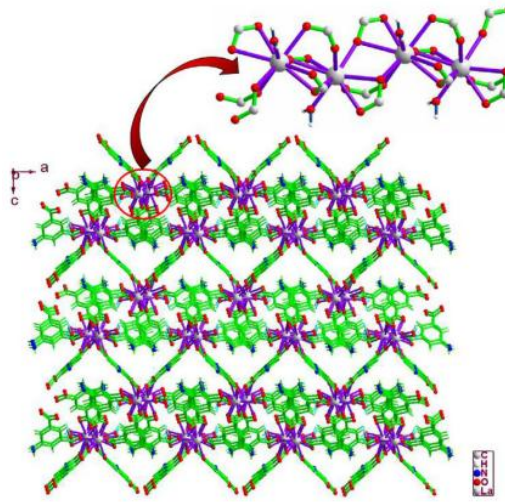
Diğer taraftan 18.1 mg H_2L ve 43.3 mg $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ karışımı 0.05 ml' lik nitrik asit, 1 ml DMF ve 1 ml H_2O içerisinde çözündürülmüştür. 85 $^{\circ}C$ ' de otoklavda ısıtılmıştır. 2 gün oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak $\{[La(L)(Ox)_{0.5}(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ (2) kristalleri elde edilmiştir.

X-ışını kırınım analiz sonuçları incelendiğinde (1)' de elde edilen bileşiğin üçgen prizma geometrisine sahip olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.37' de görüldüğü gibi her asimetrik birim 1 La^{+3} iyonu 3 karboksilat O atomu, iki farklı L ligandına sahip olduğu görülmektedir.



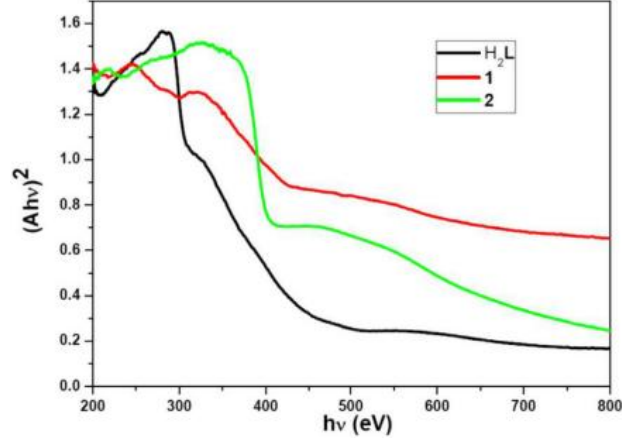
Şekil 2.37: (1)' deki La (III) atomlarının %30 olasılıkla koordinasyon ortamı elipsoid

Ayrıca iki tane La iyonu birbirine bağlanarak 1D zinciri oluşturduktan sonra L ligandları tarafından köprülenerek 2D yapıyı ve L ligandları aracılığıyla köprüleme yoluyla 3D yapıyı oluşturduğu Şekil 2.38' den görülmektedir.



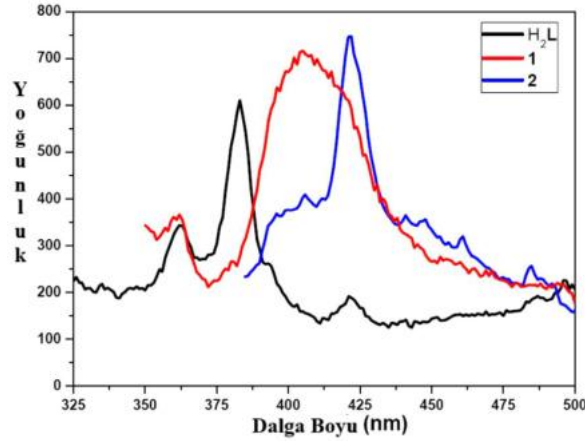
Şekil 2.38: 1D La (III) zincir görünümüyle 3D ağ motifi

İkinci olarak sentezlenen bileşiğin (2) monoklinik uzay grubunda C2/c olarak kristallendiği saptanmıştır ve Şekil 2.39' dan görülebildiği gibi her La(III) iyonu dört farklı L ligandı, beş karboksilat O atomu ile köprüleşerek kapalı kare antiprizmatik geometriye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.41: Oda sıcaklığında ligand H₂L ve 1, 2 için katı UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Çalışmalarının devamında, H₂L ve her iki bileşik için Şekil 2.42’ den görülebileceği gibi oda sıcaklığında floresan spektrumları ölçümleri yapmışlardır.

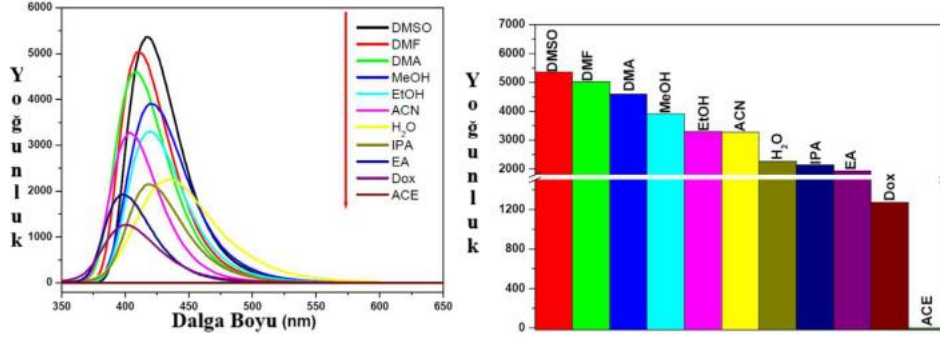


Şekil 2.42: Ligand H₂L ve 1, 2’ nin oda sıcaklığında katı haldeki emisyon spektrumları

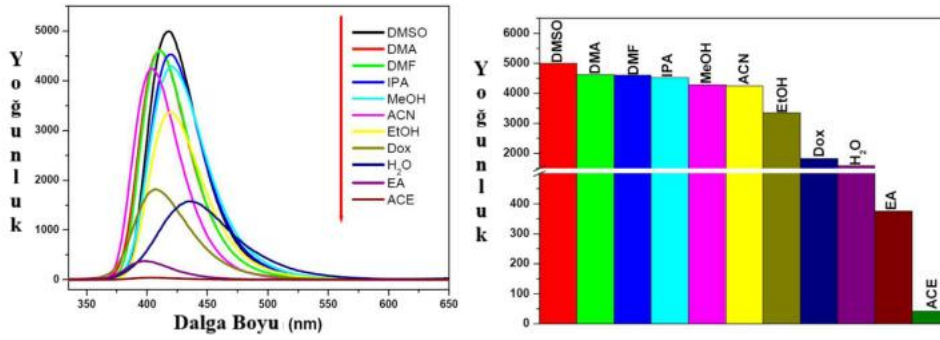
Bileşik (1) 370 nm’ de uyarıldığında 405 nm, bileşik (2) 338 nm’ de uyarıldığında 422 nm, H₂L 280 nm’ de uyarıldığında 383 nm’ de emisyon bantları verdikleri görülmüştür.

Wang ve arkadaşları çalışmanın devamında her iki bileşik için farklı moleküllerin algılanmasını belirlemek amacıyla incelemeler gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaya aseton (ACE), asetonitril (ACN), N,N-dimetilasetamid (DMA), N,N-dimetilformamit (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), 1,4-dioksan (Dox), etanol (EtOH), etil asetat (EA), H₂O, izopropanol (IPA) ve metanol (MeOH) dahil edilmiştir. Ölçümlerden önce (1) ve (2) bileşiklerinin, farklı süspansiyonlarda homojen şekilde dağılımı sağlanmıştır ve her

çözeltiye 30 dakika boyunca ultrasonik olarak işlendikten sonra 1 gün dinlenmeye bırakılmıştır. Şekil 2.43 ve Şekil 2.44’ da görüleceği gibi emisyon ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 2.43: 1 için farklı organik çözücülerdeki emisyon spektrumları ve yoğunlukları

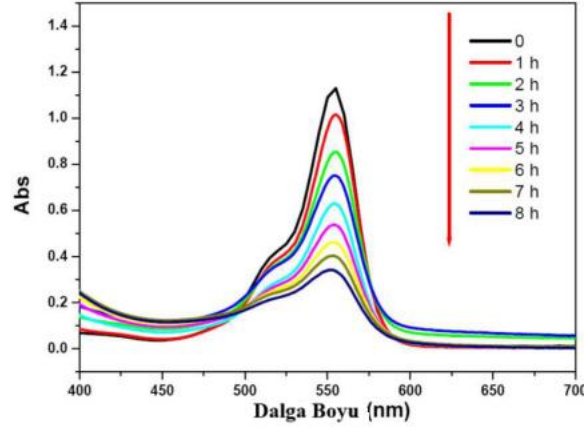


Şekil 2.44: 2 için farklı organik çözücülerdeki emisyon spektrumları ve yoğunlukları

(1) için, floresan yoğunluklarının sıralamasının $DMSO > DMF > DMA > MeOH > EtOH > ACN > H_2O > IPA > EA > Dox > ACE$ şeklinde olduğu anlaşılmıştır, ancak bileşik (2) için $DMSO > DMA > DMF > IPA > MeOH > ACN > EtOH > Dox > H_2O > EA > ACE$ şekliyle (1) bileşiğine kıyasla daha farklı olduğu anlaşılmıştır. En önemli belirgin değişiklik ise ACE’ de gerçekleşmiştir ve en fazla sönmüleme etkisini göstermiştir. Bu gözlem sayesinde insan sağlığına çok zararlı olan ACE tespiti ve uzaklaştırılması için önemli bir veri elde edilmiştir.

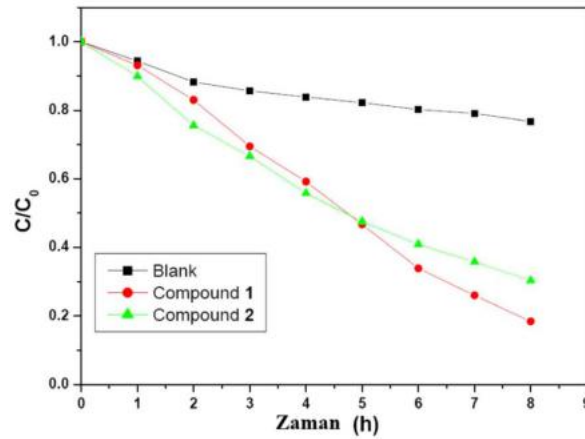
Çalışmalarının sonunda sentezlenen (1) ve (2) bileşiği için UV ışınımı altında 350 W Xe lambası ile RhB’ nin model kirletici olarak kullanılarak fotodegradasyon özellikleri ele alınmıştır. 20 mg’ lık örnek 50 mL RhB çözeltisine eklenerek 30 dakika karıştırıldıktan

sonra UV ışınlarına tutulmuştur. Elde edilen karışım UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilmiştir.



Şekil 2.45: 1 (a) ve 2 (b) varlığında ayrışma reaksiyonu sırasında RhB çözeltisinin UV-Vis emilim spektrumları

Şekil 2.45' den görüldüğü gibi RhB' nin yaklaşık 555 nm' deki karakteristik absorpsiyonlarının (1) ve (2)' nin varlığında UV ışığı altında önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 2.46: (1) ve (2) kullanılarak UV ışınımı altında RhB çözeltisinin fotodegradasyonu (siyah eğri herhangi bir katalizör olmadan kontrol deneyidir)

Şekil 2.46' den RhB' nin UV ışığına 8 saat maruz kaldığında (1) ve (2) için sırasıyla %81.6, %69.7 oranlarında parçalanma hızlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Çalışmalar sonunda her iki bileşiğinde PXRD analizlerini incelediklerinde desenlerinin değişmediğini ve fotodegradasyon esnasında kararlı olduklarını anlamışlardır.

Wang ve arkadaşları sonuç olarak iki La-MOF sentezini başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Her iki bileşiğinde fotodegradasyonu sonucunda, aseton (ACE) algılamada floresan sensörler olarak yüksek hassasiyetler sergilediklerini raporlamışlardır. Ve iki ürününde sensörler için uygun malzemeler olduklarını açıklamışlardır [103].

2.2.2 Terbiyum İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Antibiyotikler hem insan sağlığı hem de hayvan sağlığı için fazlasıyla kullanılmaktadır ve bu nedenden ötürü antibiyotik kalıntıları oluşmaktadır. Ortaya çıkan antibiyotik kalıntıları insan sağlığına zarar vermektedir [104]. En çok kullanılan antibiyotik türlerinden biri tetrasiklidir ve kalıntıları insanlarda antibiyotik direncini artırmak gibi yan etkiler ortaya çıkarabilmektedir [105]. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda özellikle sularda tetrasiklin kalıntılarının bulunduğu belirlenmiştir ve su kalitesini artırmak, antibiyotik direncinin oluşmasını engellemek için tetrasiklin tespiti ve uzaklaştırılması son derece önem kazanmıştır [106].

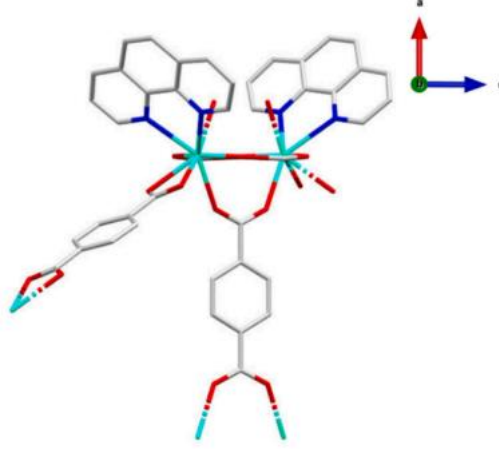
Geniş ve ayarlanabilir gözenekli yüzey yapısına sahip olan MOF' lar kirleticileri tespit etme ve yok etme konusunda önemli malzemeler grubudur. Son yıllarda özellikle terbiyum gibi nadir toprak elementi katkılı MOF' lar lüminesans özellikleri sayesinde floresan algılama yöntemi için önemli hale gelmiştir [107,108].

Burcu Kabak çalışmasında, solvotermal yöntem kullanılarak Tb-MOF sentezini gerçekleştirmişlerdir. UV-vis spektrofotometresi, SEM-EDX, FT-IR, PXRD, TGA analizleriyle Tb-MOF ürününün karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir [109].

Çalışmalarının başlangıcında 0.083 g 1,4-benzenedikarboksilik asit, 0.45 g $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.2 g 1,10-fenantrolin monohidrat karışımı, 4 ml H_2O ve 16 ml DMF' den oluşan karışım içerisinde 30 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra otoklavda 72 saat $120^\circ C$ ' de bekletilmiştir. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 12 saat boyunca $70^\circ C$ ' de kurumaya bırakılmıştır ve sonuç olarak Tb-MOF kristallerini elde etmişlerdir.

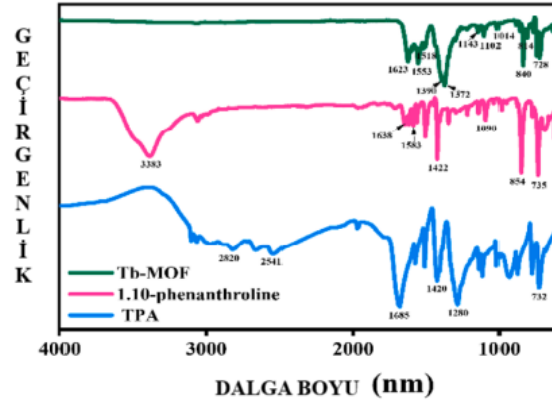
Sentezledikleri Tb-MOF' un x-ışını kırınım analizi sonucunda, monoklinik sistemde C2/c uzay grubunda kristallendiğini bulmuşlardır. Elde ettikleri yapının oktoedral koordinasyon geometrisine sahip olduğu, Şekil 2.47' den görülebildiği gibi Tb-O bağ

uzunlukları 2.287(3) Å ile 2.417(3) Å aralığında O-Tb-O bağ açıları 74.06(13)° ile 144.12(13)° arasında ölçülmüştür.



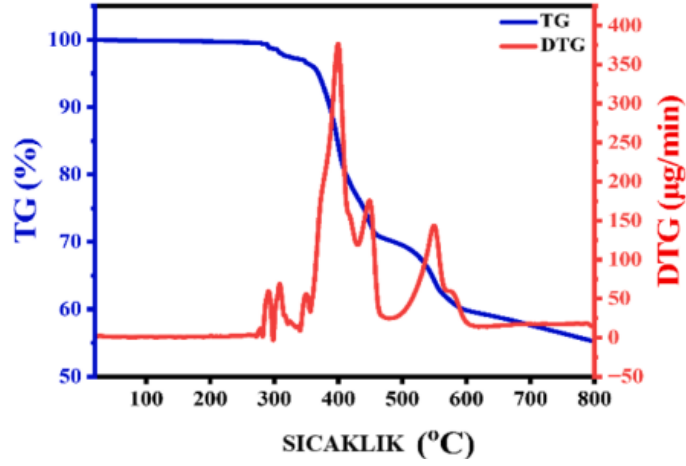
Şekil 2.47: Tb-MOF kristal yapısı

FT-IR ölçümleri 500 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Şekil 2.48’ te verilen FT-IR spektrumundan 1685 cm⁻¹’ de olması gereken C=O bandının olmadığı ve başlangıçta fenantrolinde 1583 cm⁻¹ olan C=N gerilme bandının ana yapıda 1553 cm⁻¹’ e indiği gözlemlenmiştir.



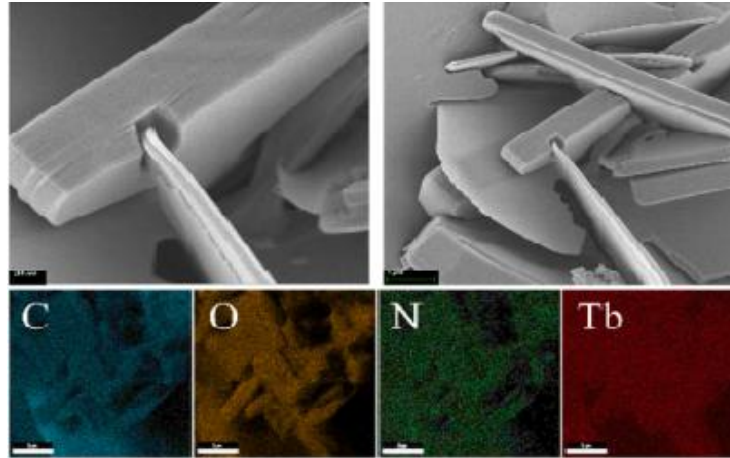
Şekil 2.48: FTIR spektrumları

Yapının termal stabilitesini araştırabilmek için termogravimetrik (TGA) ölçümleri gerçekleştirilmiştir, Şekil 2.49’ dan Tb-MOF’ un 300 °C’ ye kadar yapısını koruduğu anlaşılmıştır. Yapıda 300-460 °C, 460-800 °C aralıklarında kütle kayıpları gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunlardan ilkinin 1,10-fenantrolin ligantının çerçeve yapısının bozulmasından, diğer kaybınsa TPA ligantının parçalanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.



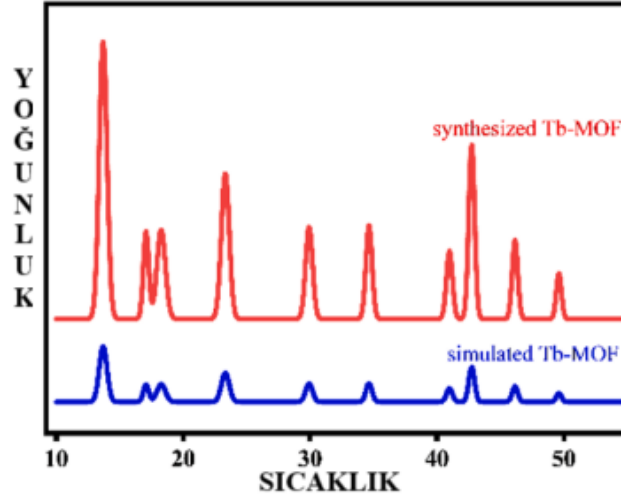
Şekil 2.49: TGA-DTG eğrisi

Elde ettikleri MOF yapısının yüzey morfolojisinin tayini için SEM analizini gerçekleştirmişlerdir, Şekil 2.50’ den düzgün çubuk şeklinde yapıya sahip olduğu ve homojen dağılım gösterdiği doğrulanmıştır. Yapıda EDS ölçümleri sonrasında C (45.04%), N (4.67%), O (20.70%) ve Tb (29.59%) varlıklarının olduğu belirlenmiştir.



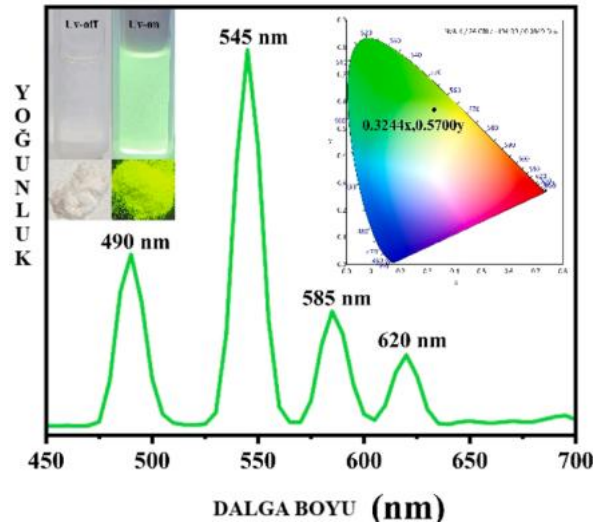
Şekil 2.50: SEM ve Element haritalaması

Çalışmalarının devamında oda sıcaklığında PXRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD deseni Şekil 2.51’ de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda Tb-MOF’ un ortalama kristal boyutunun 32.44 Å olduğu, yüzey alanının ise 480 m²/g olduğu raporlanmıştır.



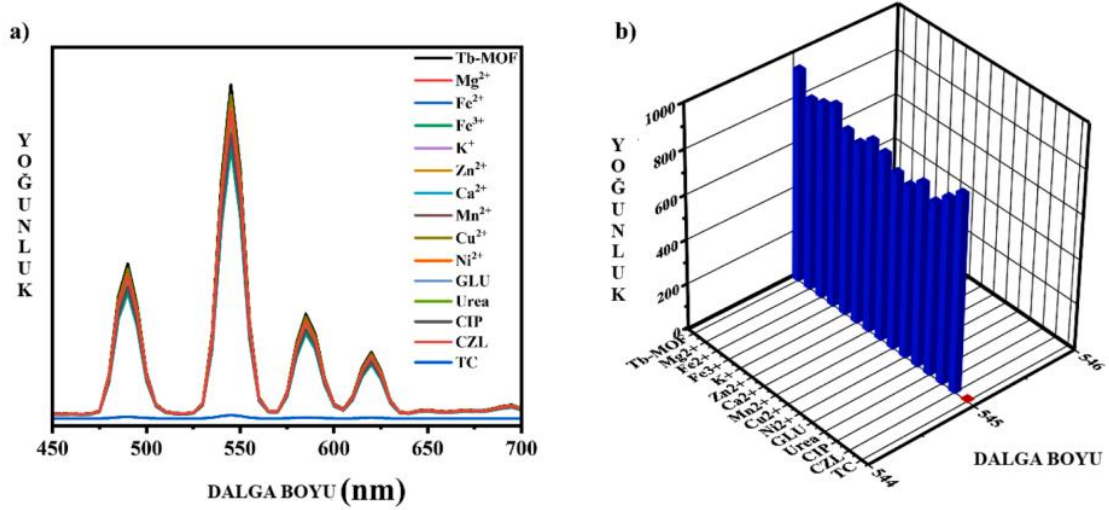
Şekil 2.51: Tb-MOF' un XRD deseni

Floresans spektrofotometresi kullanılarak Tb-MOF' un floresans özellikleri incelenmiştir. 306 nm' de uyarıldığında 490 nm, 545 nm, 585 nm ve 620 nm' de belirgin zirveler gösterdiği Şekil 2.52' den belirlenmiştir.



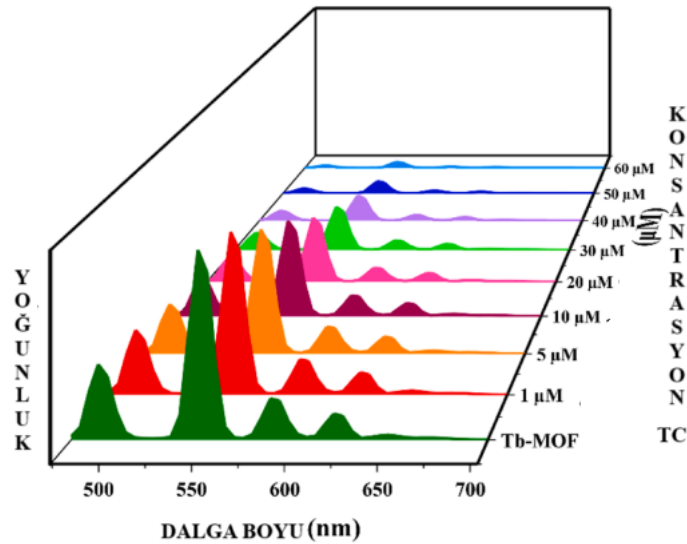
Şekil 2.52: 306 nm uyarım dalga boyunda elde edilen Tb-MOF' un bağıl emisyon spektrumu

Tb-MOF' un lüminesans davranışlarını inceleyebilmek için içerisinde çeşitli analizörlerin bulunduğu süspansiyon hazırlanmıştır. 306 nm' de flüoresan spektrumları gözlemlenmiştir ancak 585 nm' de tepe noktasındaki yoğunlukta değişim olduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen analizlerde Tb-MOF' un, Fe^{+3} , Fe^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , GLU, üre, CIP veya CZL gibi analizörlerden etkilenmediği ancak TC' nin floresan yoğunluğunda azalma (%99.7) olduğu Şekil 2.53' ten görülmüştür.



Şekil 2.53: (a) Farklı analitlerde (1 mM) Tb-MOF' un floresan spektrumları, (b) Farklı analitler için 545 nm' de Tb-MOF' ların floresan yoğunluğu histogramları

Çalışmanın devamında 0-60 μM ' ye kadar değişen konsantrasyonlarda 4 ml Tc^{+4} mg Tb-MOF ile birleştirilerek süspansiyon çözeltileri hazırlanmıştır. 20 μM ' de yoğunlukta %40' lık azalma ve 60 μM ' de %3 kadar sönmeme etkisi gösterdiği Şekil 2.54' de gösterilmiştir. Yapılan ölçümlerde LOD 0.0245 μM (11 ng.mL^{-1}) ve LOQ 0.0818 μM (33 ng.mL^{-1}) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.54: Farklı TC konsantrasyonlarına (0–60 μM) bağlı Tb-MOF emisyon spektrumları

Sonuç olarak Burcu Kabak çalışmasında tetrasiklin (TC) tespiti ve çıkarılması için 1,4-benzenedikarboksilik asit, 1,10-fenantrolin organik ligandları ve metal merkezi olarak Tb metalini kullanarak güçlü floresan özelliklere sahip bir Tb-MOF' un sentezini

gerçekleştirmiştir. Sentezledikleri Tb-MOF' un 0.0245 μM ' lik tespit sınırına ve 545 nm' de çok yoğun bir floresan emisyonuna sahip olduğunu ayrıca yüksek hassaslıkta ve seçicilikte olduğunu bildirmiştir. Tb-MOF' un tetrasiklin tespiti için umut vadeden bir malzeme sınıfı olduğunu raporlamışlardır [109].

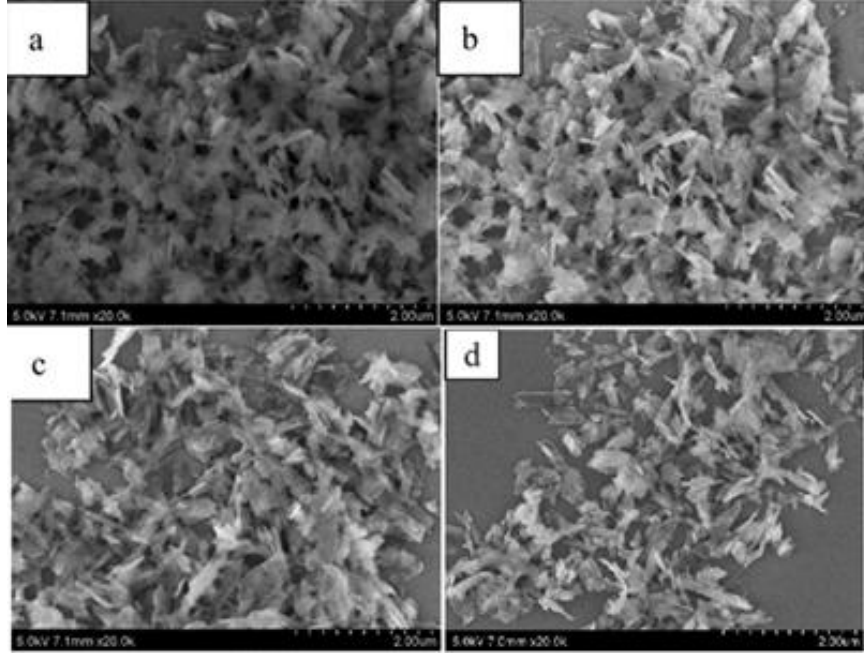
2,4,6-trinitrofenol (PA) aromatik bir bileşik olmakla beraber yüksek konsantrasyonlarına maruz kalındığında tüm canlılar için bir tehdit oluşturmaktadır. Örneğin insanlarda solunum yolu enfeksiyonu, dermatit gibi tehlikeli yan etkilere neden olabilmektedir ve kararlı bir yapıda olmasından dolayı parçalanması oldukça zordur [110,111].

Qiao ve çalışma arkadaşları, PA' nın tespit edilebilmesi için $\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2[\text{Me}_2\text{NH}_2] \cdot \text{G}$ ' yi (ad = adenine, BPDC = 4,4'-bifenil dikarboksilik asit, G = DMF ve su) destek matris olarak ve iki nadir toprak iyonu, Tb(III) ve Eu(III)' yi katkı olarak kullanarak kompozit bir MOF yapısı olan Tb:Eu@MOF yapısını sentezlemişlerdir [112].

Çalışmalarında adenin (0.25 mmol), BPDC (0.5 mmol), çinko asetat dihidrat (0.75 mmol), DMF (27 mL) ve deiyonize su (2 mL) karışımını ultrasonik bir banyoya tabi tuttuktan sonra otoklavda 130 $^{\circ}\text{C}$ ' de 2 gün boyunca ısıtmışlardır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış daha sonra 60 $^{\circ}\text{C}$ ' de iki gün boyunca kurutarak nanokristalleri elde etmişlerdir. $[\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{NH}_2] \cdot \text{G}$ ' ye kation değişim işlemi ile Ln(III) iyonları (Tb(III), Eu(III) ve Tb(III)/Eu(III)) katkılayarak istenen MOF yapılarını elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Yapıların karakterizasyonu için XRD, SEM, EDX gibi yapısal analiz yöntemleri kullanılmıştır. XRD analizi sonrasında Ln iyonlarının yapıya eklendikten sonra $[\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{NH}_2] \cdot \text{G}$ ' nin çerçeve yapısını koruduğu 2 θ bölgesinde 4 $^{\circ}$ -25 $^{\circ}$ arasında 14 XRD pikinin izlendiği ve MOF yapılarının başarılı bir şekilde elde edildiği bildirilmiştir.

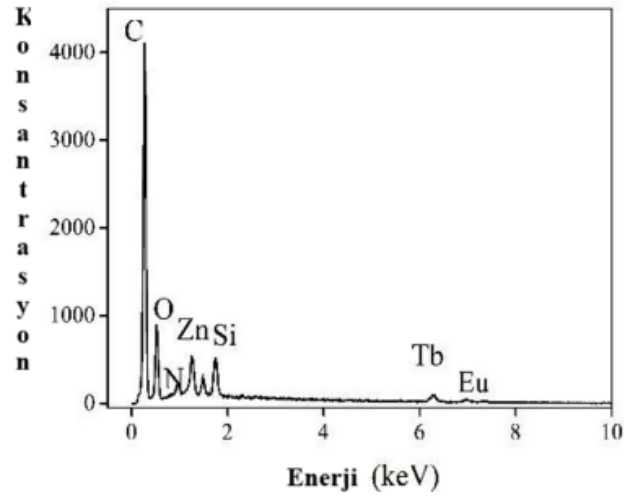
Elde edilen yapıların morfolojileri için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. $[\text{Zn}_8(\text{ad})_4(\text{BPDC})_6\text{O} \cdot 2\text{Me}_2\text{NH}_2] \cdot \text{G}$, Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (5:1) yapılarının SEM görüntüleri Şekil 2.55' de görülmektedir.



Şekil 2.55: a) Sentezlenmiş $[Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O.2Me_2NH_2] \cdot G$, b) Tb@MOF, c) Eu@MOF ve d) Tb:Eu@MOF (5:1) SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden sentezlenen yapılar arasında ayırıcı bir morfoloji olmadığı anlaşılmıştır. Tb(III), Eu(III) veya Tb(III)/Eu(III) yapılarının pullu nanokristal yapısında olduğu görülmüştür.

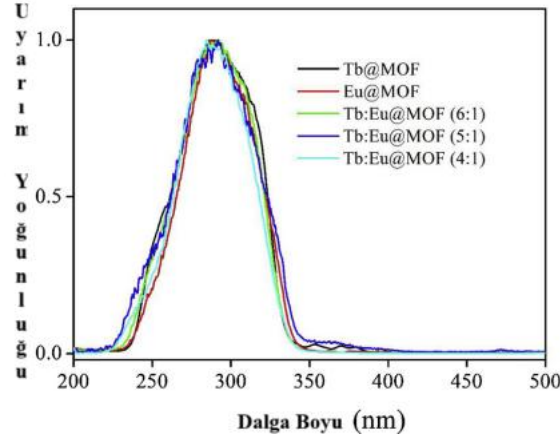
Tb(III)/Eu(III) katkılanmış Ln@MOF malzemelerinin yapılarını doğrulayabilmek için alınan EDX spektrumu Şekil 2.56’ da verilmiştir. Yapının sentezlenme sonrası iyon değişimlerinden etkilenmeden korunduğu belirlenmiştir.



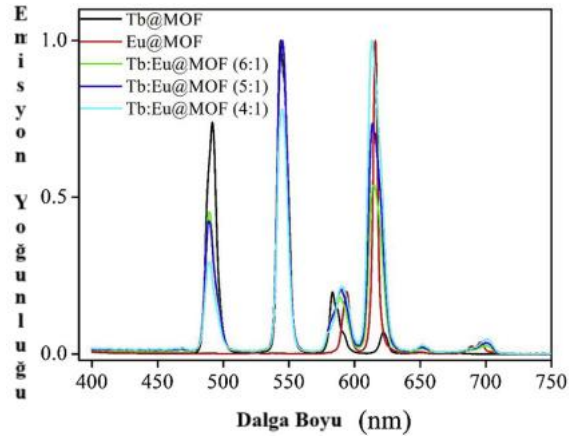
Şekil 2.56: Tb:Eu@MOF’ un EDX spektrumu (5:1)

[Zn₈(ad)₄(BPDC)₆O.2Me₂NH₂].G, Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (5:1) yapılarının yüzey alanları sırasıyla 912.4 m².g⁻¹, 733.8 m².g⁻¹, 705.1 m².g⁻¹, 723.4 m².g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca gözenek boyutlarının da sırasıyla 1.89 nm, 1.82 nm, 1.80 nm, 1.81 nm olarak hesaplandıkları belirtilmiştir.

Çalışmalarında Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (5:1) için uyarım spektrumları ve emisyon spektrumları incelenmiştir.



Şekil 2.57: Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (6:1, 5:1, 4:1) uyarım spektrumları



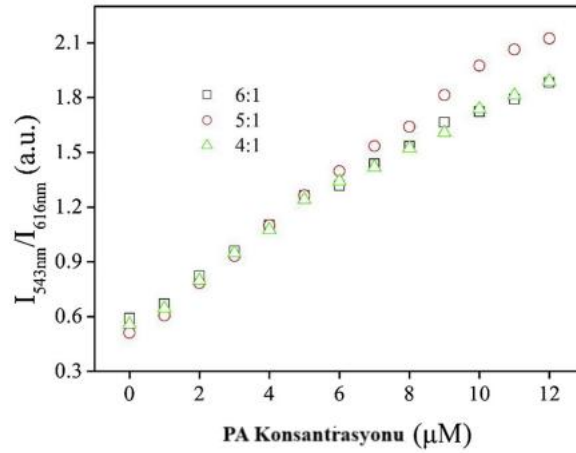
Şekil 2.58: Tb@MOF, Eu@MOF, Tb:Eu@MOF (6:1, 5:1, 4:1) emisyon spektrumları

Şekil 2.57' de verilen uyarım spektrumları incelendiğinde üç örnek içinde uyarım bandının 292 nm' de maksimum pik verdiği gözlemlenmiştir. Şekil 2.58' de verilen emisyon spektrumları incelendiğindeyse Tb@MOF için sırasıyla 491 nm, 543 nm, 584 nm ve 620 nm' de, Eu@MOF içinde sırasıyla 593 nm, 616 nm, 652 nm ve 697 nm' lere dört emisyon bandının oluştuğunu gözlemlemiştir. Tb emisyon yoğunluğunun,

Tb(III)/Eu(III)' nun katkılama konsantrasyonu ile orantılı olarak azaldığı, Eu emisyon yoğunluğunun ise arttığı belirlenmiştir.

Tb:Eu@MOF örneklerinde Tb(III)' dan Eu(III)' ye enerji transferi incelendiğinde, PA' nın enerji transferini engellediğinde Tb emisyonunun güçlü hale geleceği Eu emisyonunun ise azalacağı ve böylece optik algılama için oranlı sinyaller oluşturulabileceği anlaşılmıştır.

Tb:Eu@MOF' un 543 nm (I_{543nm}) ve 616 nm (I_{616nm}) değerlerindeki emisyon yoğunluğu değerleri seçilerek ve PA konsantrasyonu 0' dan 12 μ M' ye çıkarıldığında tüm örnekler için doğrusal çalışma eğrileri Şekil 2.59' da değerlendirilmiştir.

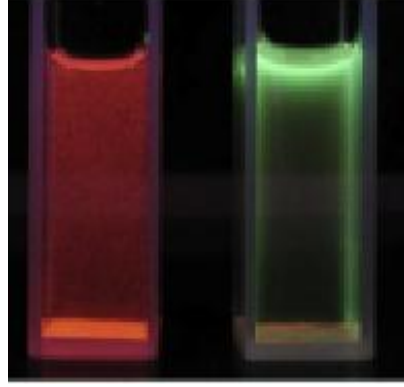


Şekil 2.59: Çeşitli PA konsantrasyonlarında etanolde (10 mg/mL) dağıtılmış Tb:Eu@MOF' un (6:1, 5:1, 4:1) I_{543nm}/I_{616nm} eğrileri

Elde ettikleri eğriler yardımıyla tespit sınırının (LOD) hesaplanmasını gerçekleştirmişlerdir. Tb:Eu@MOF (6:1), Tb:Eu@MOF (5:1) ve Tb:Eu@MOF (4:1) için LOD değerlerini sırasıyla 0.93 μ M, 0.87 μ M ve 0.91 μ M olarak hesaplamışlardır. Sentezlenen üç MOF için çalışma eğrisinin 12 μ M' den aşağıya doğru eğilim gösterdiği ancak Tb:Eu@MOF örnekleri için optimum katkı konsantrasyonunun 5:1 hassasiyetinin diğerlerinden fazla olmasından dolayı çalışmaların 5:1 üzerinde ilerlemesi gerektiği belirlenmiştir.

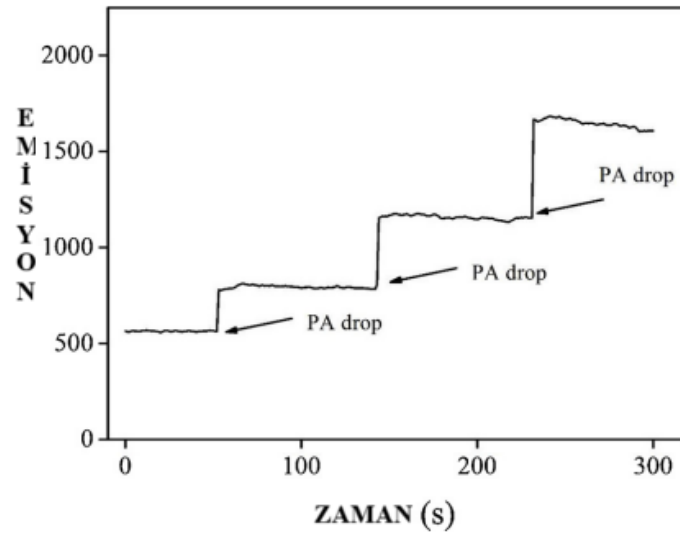
PA konsantrasyonu arttığında Tb emisyon bantlarının arttığı, Eu emisyon bantlarının ise azaldığı gözlemlenmiş olup, bu gözlemler sonundaysa orantılı floresan algılama

sinyallerinin ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Şekil 2.60' dan Tb:Eu@MOF(5:1) kırmızı süspansiyonunun PA tespiti sırasında yeşile dönüştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 2.60: PA eklenmeden önce (sol) ve sonra (sağ) Tb:Eu@MOF(5:1) süspansiyonunun görüntüleri

PA ve Tb:Eu@MOF arasındaki emisyon değişiminin incelenebilmesi için 543 nm' de PA damla damla süspansiyona damlatılmıştır. Sonuç olarak her damla sonunda Tb emisyon yoğunluğu artmış ve belirgin hale gelmiştir. Bu gözlem sonunda Şekil 2.61' den görüldüğü gibi Tb:Eu@MOF' unun PA' ya hızlı ve etkili bir şekilde karşılık verdiği anlaşılmıştır.



Şekil 2.61: Tb:Eu@MOF (5:1) için 543 nm' de Tb:Eu@MOF süspansiyonuna damla damla PA eklenerek emisyon yoğunluğunun izlenmesi

Sonuç olarak Qiao ve arkadaşları çalışmalarında, $[Zn_8(ad)_4(BPDC)_6O.2Me_2NH_2].G$ çerçevesi ve iki nadir toprak iyonunu kullanarak PA tespiti için kompozit MOF malzemesini sentezlemişlerdir. PA yokluğunda Tb:Eu@ MOF için zayıf olan Tb emisyonu PA eklenmesiyle artmıştır, aksine PA yokluğunda güçlü olan Eu emisyonu PA

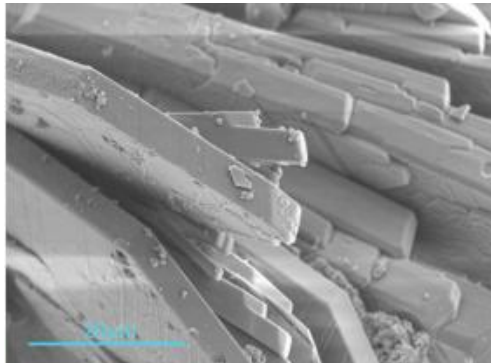
eklenmesiyle azalmıştır. PA' nın tespiti için 0.87 μM kadar düşük bir tespit sınırı ile bu malzeme grubunun iyi bir seçiciliğe sahip olduğu raporlanmıştır [112].

Deri tabaklama preparatları, kauçuk koagulanları, et oksidanları olarak kullanılabilen tanik asit (TA) bitki kökenli bir polifenol' dür [113]. Tanik asit antibakteriyel ve antiviral özelliklerinden dolayı günlük yaşamda kullanılabilir ve bu sayede örneğin kardiyovasküler koruma sağlamaktadır [114]. Ancak aşırı tüketimi, insan sağlığı üzerinde proteinlerin besin değerlerini azaltabilmesi, ishal, kusma gibi zararlı yan etkilerin oluşmasına neden olabilir [115]. Bu gibi sebeplerden dolayı TA' nın tespit ve uzaklaştırılması son derece önem kazanmıştır.

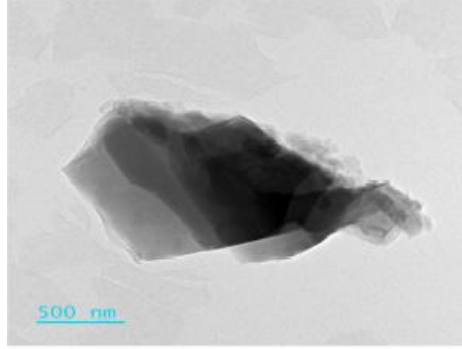
Xu ve arkadaşları çalışmalarında, TA tespiti için 4-(4-karboksifenil)-2,6-piridin dikarboksilik asidi (H_3CPDA)' ni ligand olarak kullanarak Tb-MOF sentezini solvotermal yöntem kullanarak gerçekleştirmişlerdir [116].

Çalışmalarında 0.024 g $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.029 g H_3CPDA ' yi 40 ml HCl ve 15 ml H_2O karışımında çözerek, otoklavda 48 saat 120 $^\circ\text{C}$ ısıtarak kristallerin oluşumu sağlamışlardır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldığında %60 verime sahip renksiz Tb-MOF kristallerini elde edilmiştir. Toz X-ışını kırınımı (PXRD), TGA, FT-IR ve UV-vis ölçümleri gerçekleştirilerek karakterizasyon ölçümleri tamamlanmıştır.

Tb-MOF' un yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile analizi yapılmıştır Şekil 2.62 ve 2.63' de SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. SEM analizleri sonucunda Tb-MOF' un ortalama kalınlığının 5 μm olduğu bulunmuş ve TEM görüntüleriyle doğrulanmıştır.

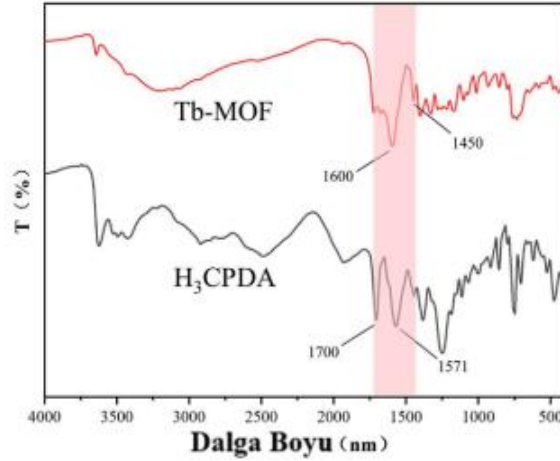


Şekil 2.62: Tb-MOF' un SEM görüntüleri



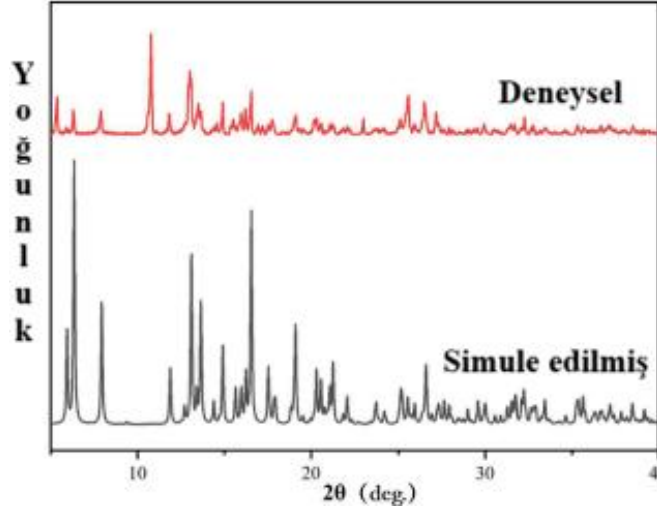
Şekil 2.63: Tb-MOF' un TEM görüntüleri

Sentezini gerçekleştirdikleri Tb-MOF' un ve ligand' ın (H₃CPDA) FT-IR spektrumları Şekil 2.64' de verilmiştir. H₃CPDA ligandın da 1571 cm⁻¹' deki C = N' nin gerilme titreşim bandının Tb-MOF' ta 1450 cm⁻¹' de kırmızıya kaydığı, Tb-MOF' ta 1600 cm⁻¹' deki C = O karakteristik bandının H₃CPDA' ya göre maviye kaydığı görülmektedir.



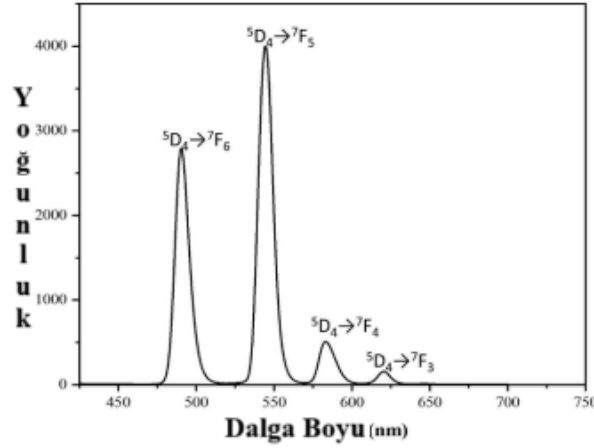
Şekil 2.64: Tb-MOF' un ve H₃CPDA' nın FT-IR spektrumları

Tb-MOF' un yapısının doğrulanabilmesi için Şekil 2.65' te verilen PXRD desenleri incelenmiştir. Ana difraksiyon piklerinin 5° ile 40° arasında yoğunlaştığı ve 5.36°, 6.30°, 7.88°, 11.80°, 13.10°, 14.90°, 16.50°, 17.70°, 19.10° ve 26.50° 2θ değerlerinde on tane karakteristik pikin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca koordine su molekülüne karşılık gelen 100 ile 200 °C arasındaki sıcaklıklarda, %2.22' lik başlangıç kütle kaybı oluştuğunu belirlemişlerdir.



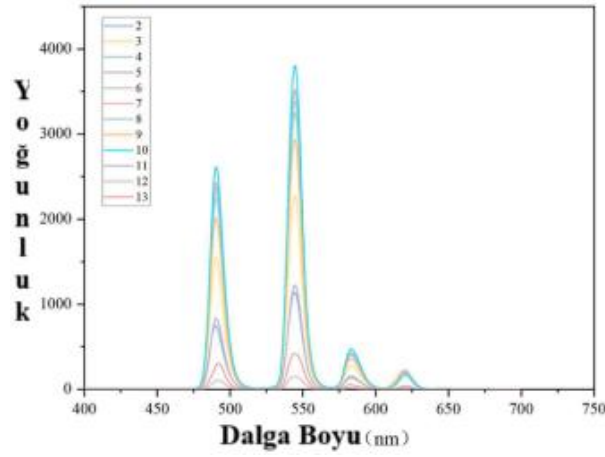
Şekil 2.65: Tb-MOF' un PXRD desenleri

Tb-MOF' un emisyon spektrumları Şekil 2.66' da verilmiştir. En güçlü emisyon pikinin 544 nm' de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Daha sonra oluşan karakteristik piklerin sırasıyla 490, 583 ve 620 nm' de gerçekleştiği görülmüştür.



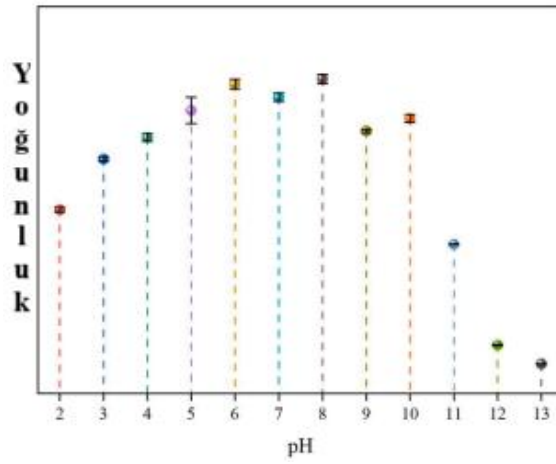
Şekil 2.66: Tb-MOF' un emisyon spektrumları

Lüminesans stabilitesi floresan problemleri için son derece önemlidir. Bu nedenle Tb-MOF' un farklı pH' larda lüminesans davranışları incelenmiştir. 3 mg Tb-MOF örneği 3 ml' lik farklı pH' lardaki su içerisinde bir gün bekletilmiştir. Şekil 2.67' de verilen sonuçlar incelendiğinde pH seviyesinin 4-10 arasında kaldığında floresan yoğunluğunun sabit kaldığı ancak diğer her türlü durumda değişimler olduğu gözlemlenmiştir.



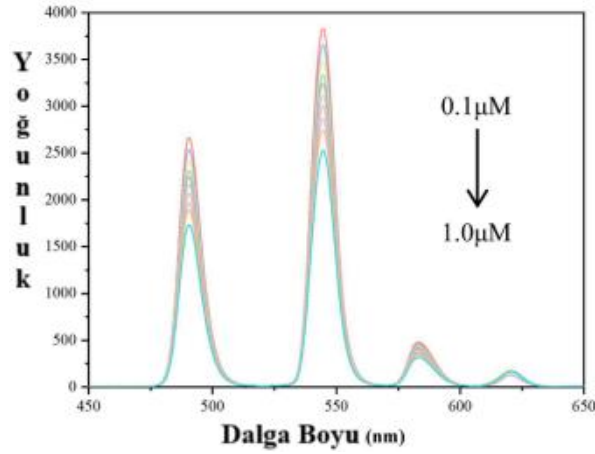
Şekil 2.67: pH = 2–13 olan farklı sulu çözeltilerde Tb-MOF’ un floresan yoğunluğu

Şekil 2.68’ te verilen floresan değişim haritası incelediklerinde, Tb-MOF’ un belirtilen pH aralığında yeşil ışık yaydığını belirlemişlerdir.



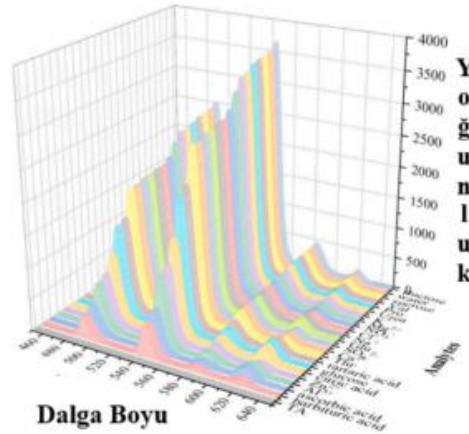
Şekil 2.68: Tb-MOF’ un floresan değişim haritası

Tb-MOF kullanılarak TA’ nın tespitindeki etkinliği değerlendirildiğinde, TA konsantrasyonu 100 Mm’ ye ulaştığında Tb-MOF’ da sönmenin gerçekleştiği belirlenmiştir. Özellikle TA konsantrasyonun Tb-MOF’ un sönümlenmesi ile ters orantılı olduğu açıklanmış olup, LOD değeri 1.4 nM olarak hesaplanmıştır. TA konsantrasyonuna bağlı Tb-MOF’ un emisyon spektrumu Şekil 2.69’ da verilmiştir.



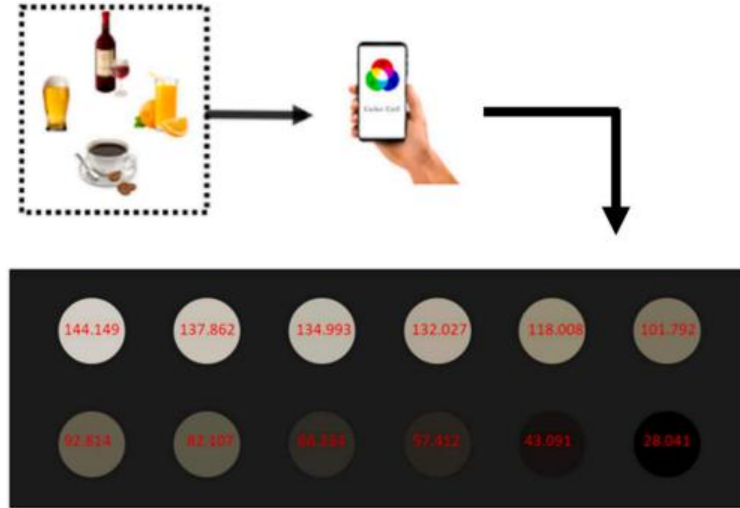
Şekil 2.69: TA konsantrasyonunun artmasıyla Tb-MOF' un emisyon spektrumları

Tb-MOF' un TA' ya karşı olan seçiciliğini değerlendirebilmek için K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , sitrik asit, tartarik asit, valin, prolin, treonin gibi çeşitli maddeler süspansiyona eklenmiştir. Birçok maddenin Tb-MOF üzerinde çok az bir etki gösterdiği, sadece TA' nın tamamen söndürme etkisi yarattığını Şekil 2.70' den gözlemlemiştir.



Şekil 2.70: Farklı maddeler içeren sulu çözeltilerde dağılmış Tb-MOF' un floresan spektrumları ($\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$)

Çalışmalarının sonunda TA' yı tespit etmek için, akıllı telefonla desteklenen floresan şeridini kullanmışlardır. Çeşitli TA konsantrasyonlarında Tb-MOF sensörünün LOD değerini $0.13 \mu\text{M}$ olarak hesaplamışlardır. Floresan görüntüleri Şekil 2.71' de verilmiştir.



Şekil 2.71: Akıllı telefon destekli algılama sistemi kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki TA' nın tespit edilen floresan görüntüleri

Xu ve arkadaşları çalışmalarında, TA tespiti için akıllı telefon destekli bir sensör olan Tb-MOF sentezini gerçekleştirmişlerdir. Tb-MOF' un floresansının TA varlığında yüksek miktarda sönümlendiği gözlemlenmiştir. Gerçek örnekler üzerinde çalışıldığında TA tespitinin başarı ile sonuçlandığı ve %98,70 ile %102,22 arasında geri kazanım sağlandığını rapor etmişlerdir.. Bu sonuçlar çerçevesinde, Tb bazlı MOF' ların gıda ve içeceklerde TA tespiti için gelecek vadede malzemeler olduğunu belirtmişlerdir [116].

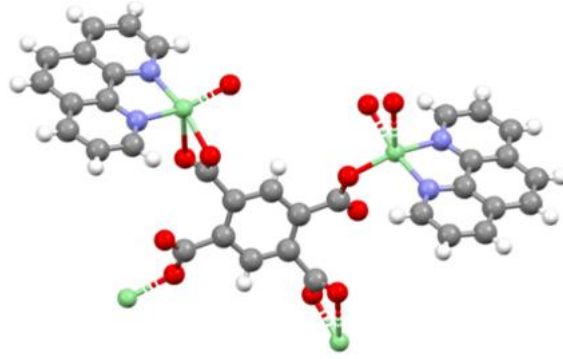
Tetrasiklin grubunun bir üyesi olan oksitetrasiklin hidroklorür (OTC), geniş spektrumlu bir antibiyotik grubudur. OTC' ler protein sentezini durdurarak bakterilerin çoğalmalarını ve büyümelerini durdurmaktadırlar [117,118]. OTC' ler yüksek antibakteriyel özelliklere sahip olmasının yanında maliyet açısından etkin olması sebebiyle insan ve hayvan sağlığı için en sık kullanılan antibiyotiklerdendir [119]. Doğada parçalanması zor olan OTC' ler besin zinciri ile insan vücuduna girerek alerjik reaksiyonlara ve bakteriyel enfeksiyonlara neden olabilmektedirler [120]. Bu nedenlerden ötürü OTC konsantrasyonunu belirlemek önemli hale gelmiştir.

Zhang ve arkadaşları çalışmalarında, 1,2,4,5-fenilenotetrakarboksilik asit (H₄btec) ve 1,10-fenanthrolin (1,10-phen) organik ligandları ile lüminesan merkez olarak Tb iyonunu kullanarak OTC tespiti için önemli olan Tb-MOF' unu solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir [121].

223 mg terbiyum nitrat heksahidrat, 120 mg 1,2,4,5-feniltetrakarbonsilikasit, 80 mg 1,10-fenantrolin ve 40 mg sodyum hidoksit karışımının 50 ml' lik su ve etanol karışımında 1 saat süreyle çözünmesini sağlamışlardır. Daha sonra otoklavda 48 saat boyunca 140 °C' de ısıtmışlar ve oda sıcaklığında soğumaya bıraktıktan sonra 60 °C' de kurumasını sağlayarak Tb-MOF kristallerini sentezlemeyi başarmışlardır.

Sentezledikleri malzemenin, XRD, FT-IR, SEM ve EDS analizlerini gerçekleştirerek karakterizasyonunu tamamlamışlardır.

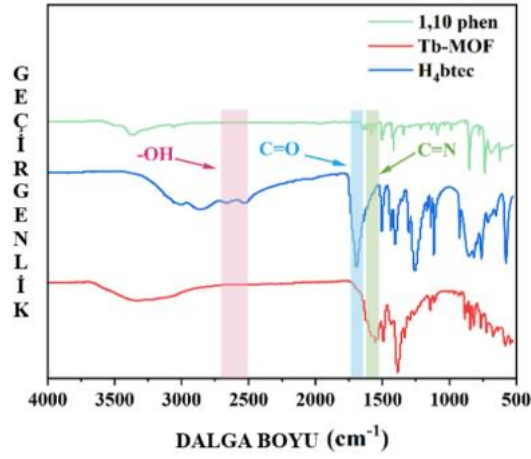
Sentezledikleri Tb-MOF malzemesinde metal atomu ve ligandlar arasındaki bağlantıyı belirleyebilmek için XRD analizini gerçekleştirmişlerdir. Tb-MOF' un Şekil 2.72 XRD sonucu verilmiştir.



Şekil 2.72: Tb-MOF' un koordinasyon deseni (O kırmızı atom, C gri atom, Tb yeşil atom, N mor atom ve H beyaz atom)

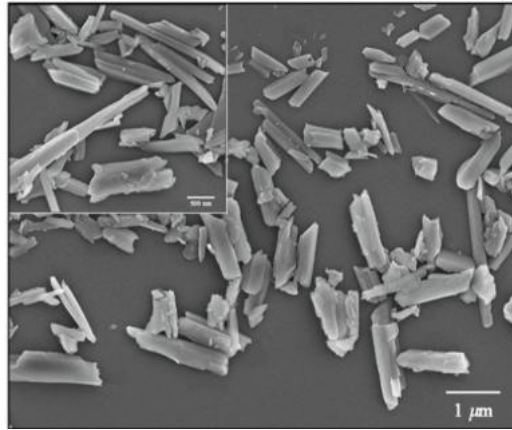
Her bir Tb metalinin, 1,10-fenantrolin iki azot atomu ve iki karboksilat grubuyla çevrelendiğini ve sentezin başarı ile gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir.

Tb-MOF' un kızılötesi spektrum analizlerini yapmışlar ve Şekil 2.73' den görüldüğü gibi , -OH gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklı 2500-2700 cm^{-1} de, C = O' nun simetrik gerilme titreşiminden kaynaklı 1680-1700 cm^{-1} de absorpsiyon bandlarını gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca sentez işlemi tamamlandıktan sonra C = N bandının 1590 cm^{-1} de kaybolduğu, 1340 cm^{-1} deyse C-N gerilme titreşiminin oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

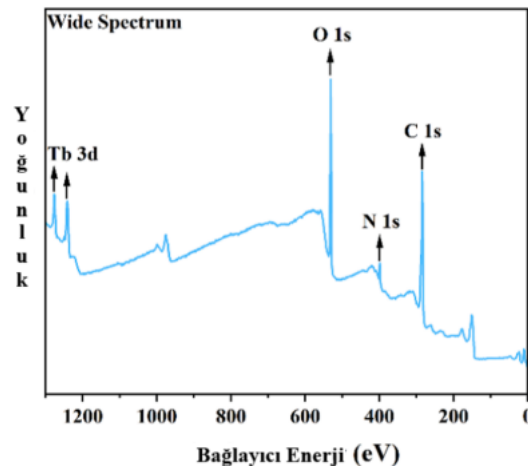


Şekil 2.73: 1,10-phen, Tb-MOF ve H₄btec' in kızılötesi spektrumları

Şekil 2.74 SEM görüntüsü ve Şekil 2.75' te verilen XPS tam spektrum analizleri sonucunda Tb-MOF' un çubuk şeklinde bir yapı gösterdiği ve yapısında C, O, N ve Tb' nin bulunduğunu ve yapının doğruluğunu kanıtlamışlardır.

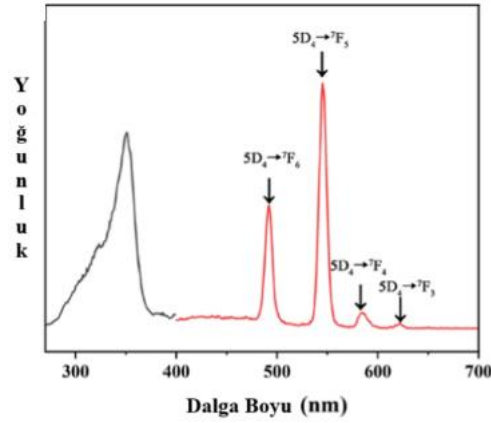


Şekil 2.74: Tb-MOF' un SEM görüntüsü



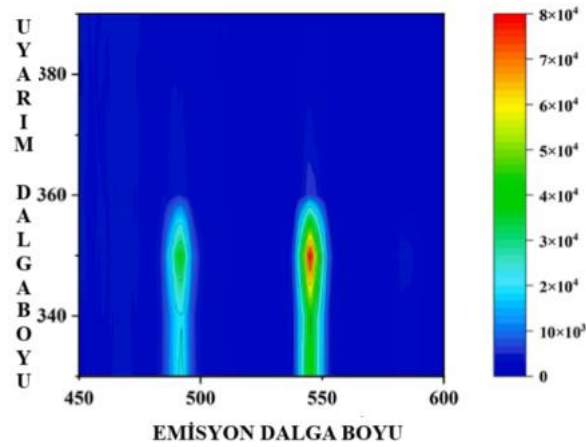
Şekil 2.75: Tb-MOF' un XPS Tam Spektrum Analizi

Tb-MOF için uyarım ve emisyon spektrumları incelenmiştir (Şekil 2.76).



Şekil 2.76: Tb-MOF' un uyarılma ve emisyon spektrumları

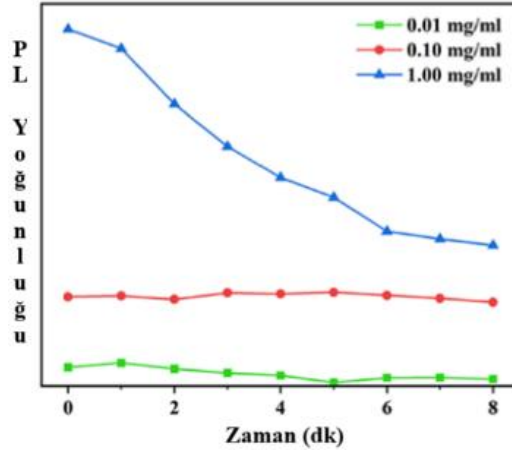
Şekil 2.76' dan uyarılma spektrumunun maksimum 350 nm' de bulunduğunu ve floresans emisyon spektrumlarının 498 nm, 545 nm, 593 nm ve 626 nm' lere pikler verdiğini bulmuşlardır. Şekil 2.77' de verilen Tb-MOF' un 3D floresans spektrumlarından 545 nm' de emisyon dalga boyunun ve 350 nm' de uyarım dalga boyunun en güçlü noktalarda olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 2.77: Tb-MOF' un floresan kontur haritası

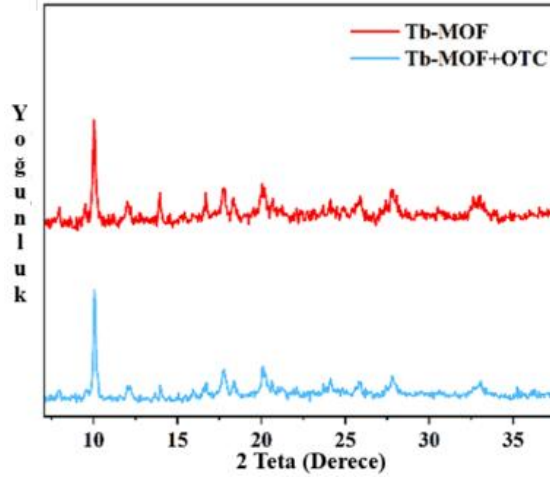
Sentezlenen Tb-MOF tespit probunun farklı konsantrasyonlardaki bulundurulduğu süre içerisindeki floresans yoğunluğuna bakıldığında, konsantrasyon 1.00 mg/mL olduğunda floresans yoğunluğunda değişimler gerçekleştiği, 0.01 mg/mL konsantrasyonunda çok zayıf olduğu ve 0.1 mg/mL' deyse floresans yoğunluğu ve stabilitesinin son derece iyi olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.78' de verilen farklı konsantrasyonlardaki yoğunluğu

incelendiğinde, özellikle sulu ortamlarda OTC konsantrasyonunu tespit etmede Tb-MOF' un bir floresans prob olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşımlardır.



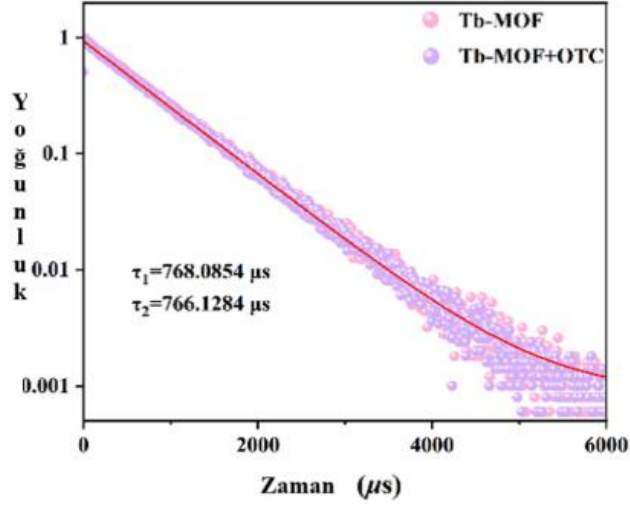
Şekil 2.78: Farklı Tb-MOF konsantrasyonları altında floresan yoğunluğunun zamanla ilişkisi

Çalışmanın devamında OTC' nin floresans söndürme mekanizmasını araştırmak amacıyla, OTC tespiti öncesi ve sonrasındaki Tb-MOF' un x-ışını kırınımı (XRD) desenleri incelenmiştir, Şekil 2.79' te XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinin OTC tespitinden önce ve sonra değişmediği ve Tb-MOF yapısında çökme gerçekleşmediği anlaşılmıştır.



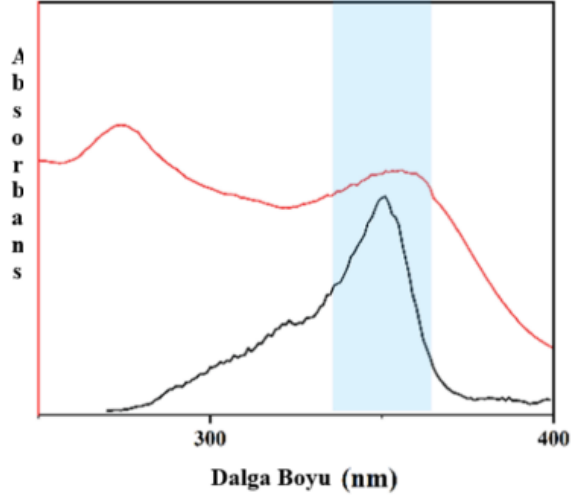
Şekil 2.79: OTC ile reaksiyondan önce ve sonra Tb-MOF' un XRD desenleri

OTC' li ve OTC' siz çözeltiler için Tb-MOF' un zamanla çözülmüş floresans spektrumları Şekil 2.80' de verilmiştir. Bu yöntem sönümleme mekanizmasının açıklamadaki en etkin yoldur. Ölçümler sonunda, OTC içeren Tb-MOF' un floresans ömrü 766.1284 μ s' iken OTC içermeyen Tb-MOF' un floresans ömrü 768.0854 μ s olarak hesaplanmıştır. OTC eklenmesinin, Tb-MOF' un floresans ömrünü değiştirmedeği sonucuna varılmıştır.

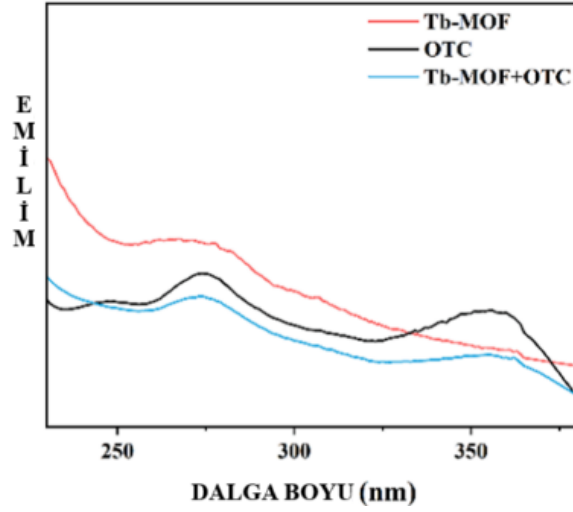


Şekil 2.80: OTC eklenmeden önce ve sonra Tb-MOF çözeltisinin floresan ömrü

OTC' nin UV absorpsiyon spektrumu ve Tb-MOF' un floresans uyarım spektrumu Şekil 2.81' de, Tb-MOF, OTC ve Tb-MOF+OTC' nin UV absorpsiyon spektrumlarında Şekil 2.82' de verilmiştir. Ortak grafik analizleri gerçekleştirildiğinde Tb-MOF' daki sönmülmeye rekabetçi absorpsiyonun neden olduğu gözlemlenmiştir.

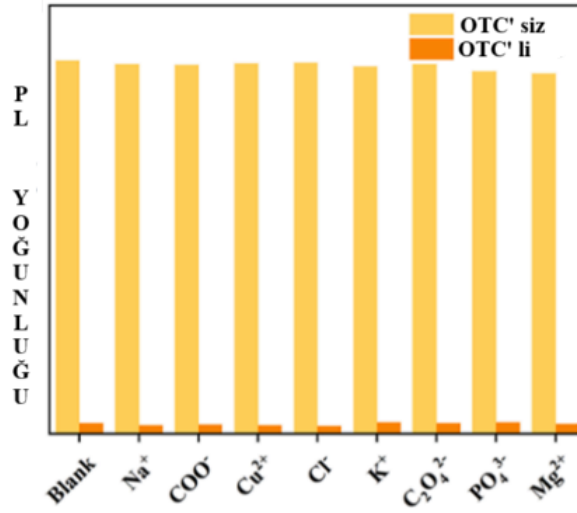


Şekil 2.81: OTC' nin UV absorpsiyon spektrumu (kırmızı çizgi) ve Tb-MOF' un floresans uyarım spektrumları



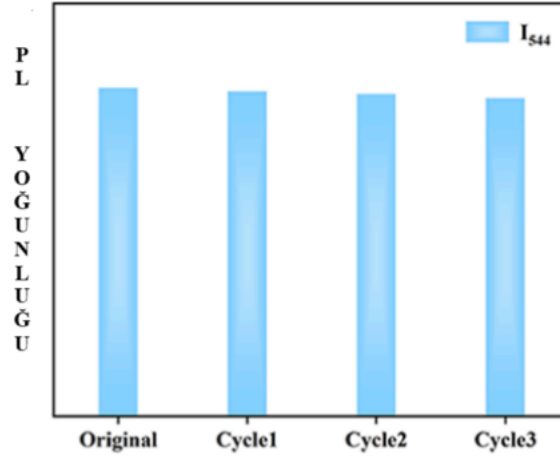
Şekil 2.82: Tb-MOF, OTC ve Tb-MOF+OTC' nin UV absorpsiyon spektrumu

Tb-MOF' un OTC seçiciliğini değerlendirmek için Na^+ , COO^- , Cu^{+2} , Cl^- , K^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} ve Mg^{+2} gibi müdahalele maddeleri seçilerek farklı süspansiyonlar hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 2.83' de verilmiştir. Tb-MOF' un floresan yoğunluğu sadece OTC' nin azattığı ve Tb-MOF' un OTC tespitinde önemli bir malzeme olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.83: Tb-MOF' un OTC ve inorganik interferanslara floresan tepkisi

Ayrıca son olarak üç döngü yenileme deneyi sonrası Tb-MOF' un performansı test edilmiştir. Şekil 2.84' ten Floresan yoğunluğunun değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.84: Tb-MOF' un döngü sayısı ve floresan yoğunluğu arasındaki ilişki

Sonuç olarak Zhang ve arkadaşları OTC tespiti için Tb-MOF floresans sensörünü başarı ile sentezlemişlerdir. Algılama limitinin $0.12 \mu\text{M}$ ' e kadar indiği, mükemmel hassasiyet ve seçiciliğe sahip Tb-MOF' un OTC tespiti esnasında çökmediği, döngü yenileme evrelerinde floresans yoğunluğunun değişmediğini gözlemleyerek elde ettikleri Tb-MOF' un karakterizasyonunu bu çalışmada başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Ve bu çalışma ile Tb bazlı MOF' ların OTC tespitinde iyi bir floresans sensör görevi görebileceğini ve daha fazla araştırması gereken malzeme grubu olduklarını raporlamışlardır [121].

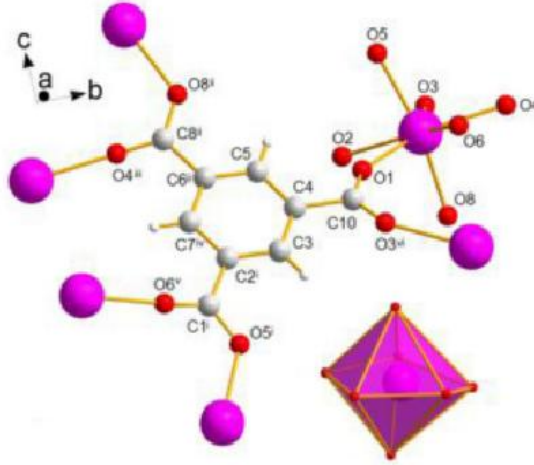
2.2.3. Holmiyum İçeren Bazı MOF' ların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Almasi ve arkadaşları, Ho(III) ve Tm(III) iyonları ile beraber çalışarak, $\{[\text{Ho}(6\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (1) ve $\{[\text{Tm}(6\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}\}_n$ ürünlerini, solvotermal yöntem kullanarak sentezlemeyi başarmışlardır [122].

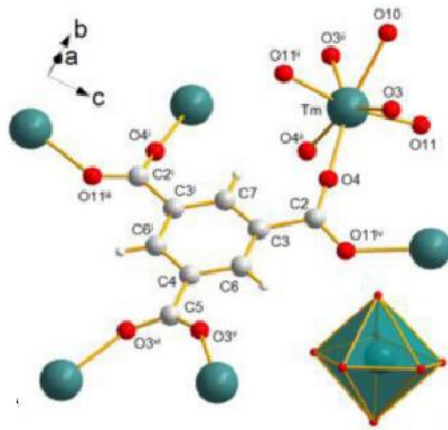
50 mg Ln $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln(III) = Ho, Tm) ve 10 mg H_3BTC (0.0476 mmol), 3 ml DMF, 3 ml etanol karışımını 2.4 ml suda 80°C ' de 12 saat karıştırarak ısıtılmasını sağlamışlardır. Oda sıcaklığında soğumaya bıraktıktan sonra DMF ile yıkama gerçekleştirerek kompleks 1 ve 2' nin kristallerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri her iki ürününde %98' lik verimliliğe ulaştıkları anlaşılmıştır.

Uv-vis spektrumları incelendiğinde her iki ürün için de 300-900 nm' lik dalga boyu aralığında olduklarını bildirmişlerdir. Çalışmalarında 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C' lik sıcaklıklarda FT-IR spektrumları kaydedilmiştir.

Tetragonal kristal sistemde, $P4_3$ (1) ve $P4_122$ (2) uzay grubunda yüksek saflıkta kristallenmişlerdir. Her iki kompleksinde X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 2.85 ve Şekil 2.86' de verilmiştir.



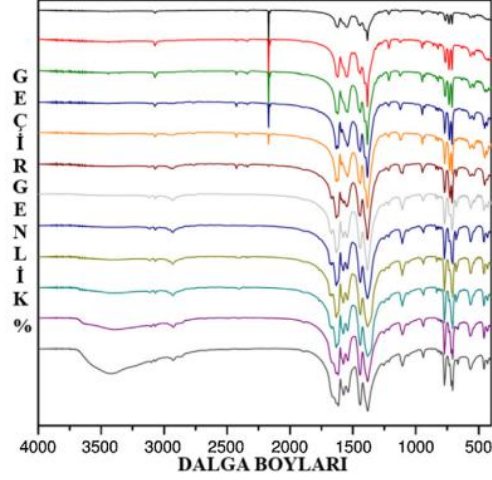
Şekil 2.85: Ho(III) iyonunun koordinasyon ortamı



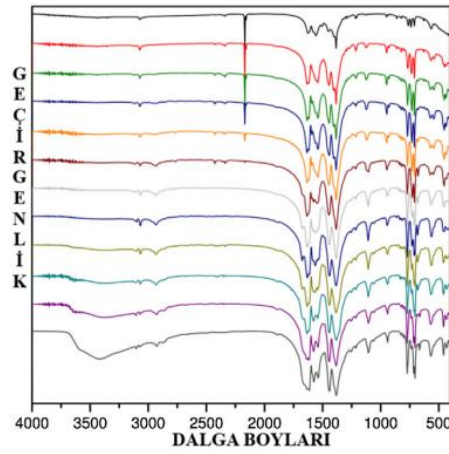
Şekil 2.86: Tb(III) iyonlarının koordinasyon ortamı

Tek kristal X-ışınımı sonucunda, $6.7 \times 6.7 \text{Å}^2$ boyutlarında 1D kanallara sahip 3D çubuk-paketleme yapıları gösterdiği ortaya konmuştur. Elde edilen yapıların birim hücresinin %47 oranında çözücü erişilebilir boşluklar bulundurduğu raporlanmıştır.

Sentezledikleri bileşiklerde, BTC3-, DMF ve su moleküllerinin varlığını doğrulamak için IR spektroskopisi (FT-IR) ile karakterizasyonunu sağlamışlardır. Kompleks (1)' nin Şekil 2.87 ve Kompleks (2)' nin Şekil 2.88' de FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 2.87: Kompleks (1) FT-IR Spektrumları (Farklı sıcaklıklardaki)

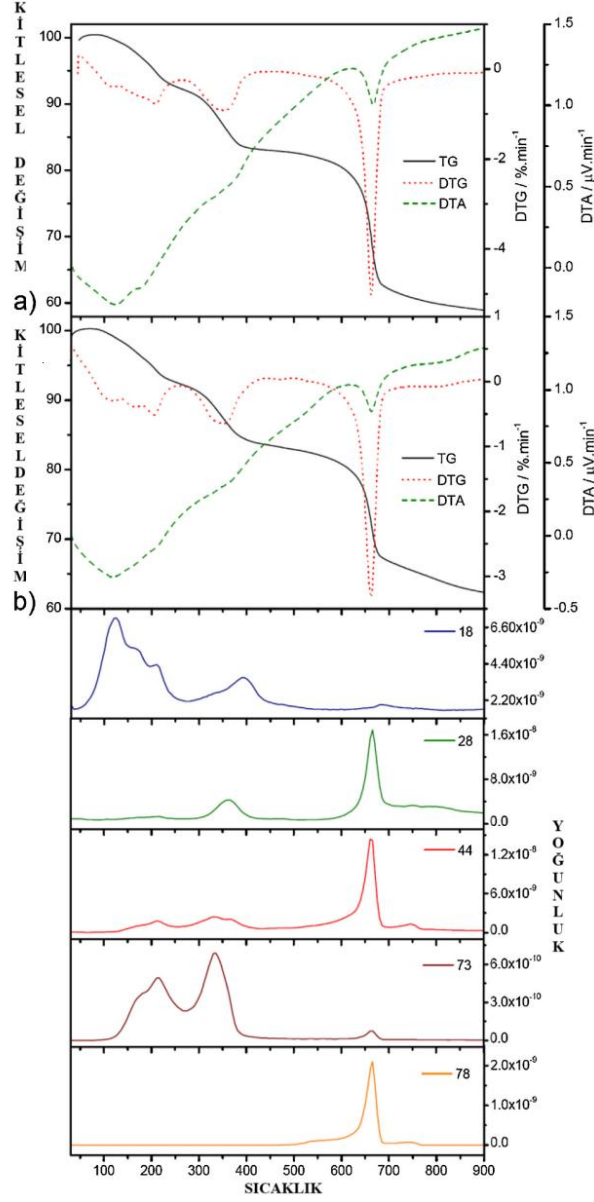


Şekil 2.88: Kompleks (2) FT-IR Spektrumları (Farklı sıcaklıklardaki)

Çalışma sırasında her iki bileşiğinde FT-IR spektrumlarının benzer oldukları görülmüştür ve inceleme sonucunda koordine su moleküllerinin 3415 cm⁻¹' de minimuma sahip geniş bir absorpsiyon bandı sergilediği, DMF' li kanallarda 1660 cm⁻¹' de merkezlenen karbonil grubunun çok yoğun bandına karşılık gelen absorpsiyon bandı sergilediği, . BTC3- anyonun 3102 cm⁻¹ ve 3071 cm⁻¹' de zayıf absorpsiyon bantları sergileyerek karakterize oldukları belirtilmiştir. Her iki şekilde görülebileceği gibi iki kompleksde 150 °C' ye ısıtıldıklarında OH bantlarının iki bileşikte de azaldığı ve su moleküllerinin salındığı, 400

0°C ' de DMF titreşimlerinin azalmaya başladığı, 600°C ' ye kadar ısıtıldığında da BTC3– için karakteristik bantlarında azalmalar olduğu belirlenmiştir.

Alması ve arkadaşları bileşiklerin termal stabilitesini tahmin edebilmek için çalışmalarının devamında termogravimetrik analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Her iki bileşiginde Şekil 2.89' de TG/DTG–DTA–EGA eğrilerini verilmiştir.

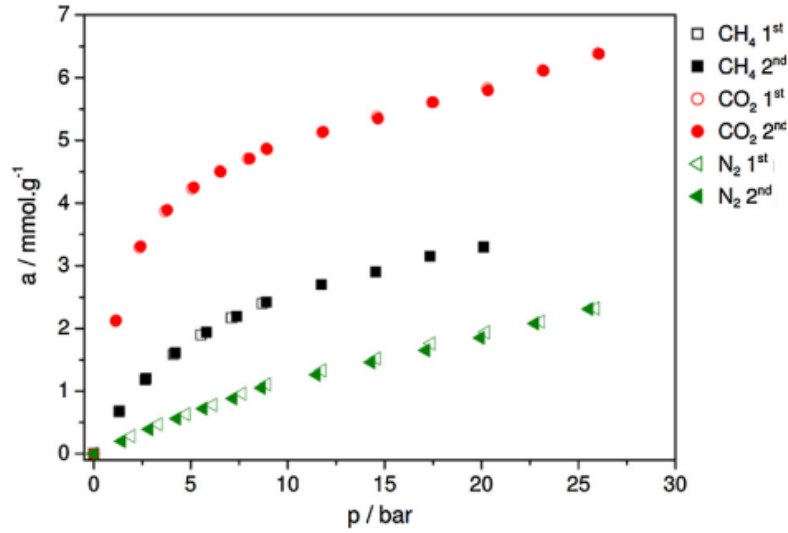


Şekil 2.89: 1 (a) ve 2 (b)' nin argon atmosferinde ölçülen eşleştirilmiş TG/DTG-DTA-EGA eğrileri

Desolvasyon sürecinin $80-400^{\circ}\text{C}$ ' de olduğunu ve kompleks (1) için %17.4 ve kompleks (2) için %17.8 ağırlık kayıplarının olduğunu belirlenmiştir.

-196 °C’ de her iki kompleksinde gözenekliliğini kontrol etmek için adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. p/p0 aralığında 0.05–0.2 olan adsorpsiyon verileri ele alınarak BET yüzey alanları kompleks (1) için 600 m².g⁻¹ ve kompleks (2) için 590 m².g⁻¹ sonuçları elde edilmiştir.

Çalışmalarının sonunda elde ettikleri yapının adsorpsiyon ölçümleri için yüksek basınçta, karbondioksit, azot ve metan prob molekülleri seçilerek sonuçlar ele alınmıştır. Şekil 2.90’ da kompleks (2)’ ye karşılık gelen alım adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Ölçümler sonucunda, kompleks (2)’ nin gazlar tarafından doygun hale getirilmediği belirtilmiştir. Kinetik parametrelerini CH₄ (3.8Å)>N₂ (3.64Å)>CO₂ (3.3Å) şeklinde, adsorpsiyon kapasitelerini 20 bar’ da CH₄ için 3,3 mmol.g⁻¹ (5,03 kütlece%), N₂ için 2,32 mmol.g⁻¹ (6,10 kütlece%), 30 °C ve 26 bar’ da CO₂ için 6,39 mmol.g⁻¹ (21,95 kütlece%) olarak hesaplamışlardır.



Şekil 2.90: 30 °C’ de gerçekleştirilen 2 numaralı örnekte azot, metan ve karbondioksitin aşırı alım adsorpsiyon izotermi

Sonuç olarak Alması ve arkadaşları, her iki bileşiminde atmosfer basıncı altında yüksek miktarlarda CO₂ absorbe ettiğini belirtmişlerdir. Elde edilen MOF’ ların adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça 20 °C’ de %7’ iken 0 °C’ de %12 olduğunu açıklamışlardır. Özellikle kompleks (2)’ nin metan ve azot olarak kıyaslandığında CO₂’ nin 2-3 kat daha yüksek adsorpsiyon gösterdiğini raporlamışlardır [122].

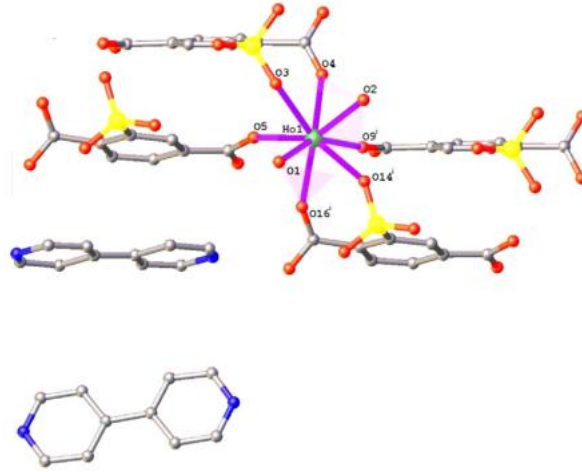
Holmiyum(III) komplekslerinin radyatif olmayan deaktivasyona duyarlı olmaları nedeniyle emisyonları çok azdır. Araştırmalar sonucunda, Ho(III) komplekslerinin NIR bölgelerindeki

kullanımlarını anlamlı hale getiren katı hal fotolüminesans özellikleri üzerine birkaç çalışma mevcut olduğu bildirilmiştir [123,124].

Burak Çoban ve arkadaşları, çalışmalarında $\{[\text{Ho}(\text{2-stp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2 \cdot (4,40\text{-bipy})_{1/2} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})\}_n$, 1, (2-stp=2-sülfotereflat anyonu ve 4,40-bipy=4,40-bipiridin), 1 kompleksini hidrotermal yolla sentelemişlerdir. Yapı karakterizasyonlarını ve NIR bölgelerindeki fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir [125].

0.0379 g $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0268 g 2-NaH₂stp ve 0.0156 g 4,4'-bipy karışımı 8 ml su içerisinde 140 °C' de 5 gün boyunca paslanmaz çelik otoklavda ısıtılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra turuncu renkte elde edilen kristaller süzülerek MOF bileşiğin sentezini gerçekleştirmişlerdir.

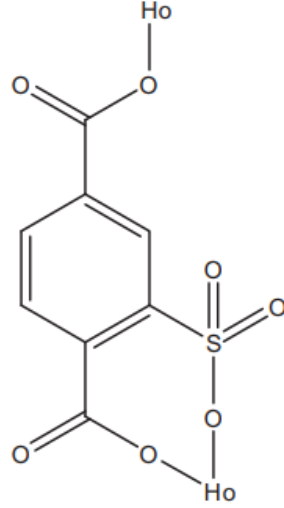
X-ışını kristal yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin bir Ho(III) atomu, iki 2-stp ligandı, iki H₂O molekülü, iki kafes 4,40-bipy molekülü ve beş kafes H₂O molekülünden oluştuğunu açıklamışlardır. Şekil 2.91' den görülebileceği gibi Ho–O bağ uzunlukları'nın 2.269(7)–2.433(7) Å aralığında olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.91: Bileşiğin H atomlarının moleküler yapıya açıklık getirmek amacıyla çıkarılması sonucu elde edilen kristal düzeni

Zincir şeklinde oluşan yapıda iki Ho(III) iyonu, 2-stp ligandının iki bidentat karboksilat grubu ve bir monodentat sülfona grubu ile bağlanması ile meydana gelmektedir ve zincir içerisindeki Ho(III) iyonları arası mesafenin 9.040 Å olduğunu kanıtlamışlardır.

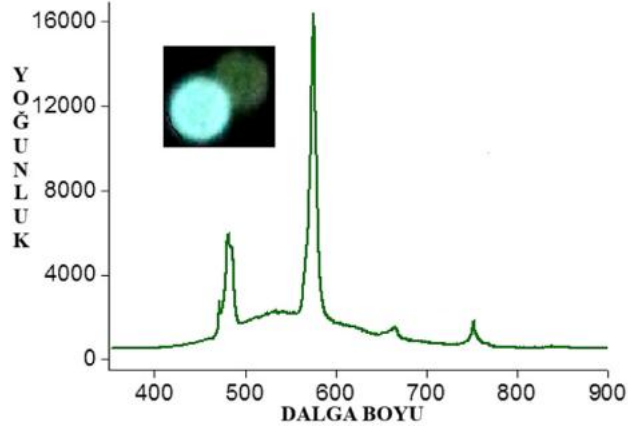
Sentezlenen bileşğin IR spektrumları, serbest ligandları (2-stp ve 4,40-bipy) spektrumlarıyla kıyaslanarak analiz yapılmıştır Şekil 2.92’ de bileşikteki 2-stp ligandının koordinasyon modu verilmiştir.



Şekil 2.92: Bileşik’ deki 2-stp ligandının koordinasyon modu

Koordine su moleküllerinin m(O-H) titreşimlerinin varlığını, 3460 cm⁻¹’ deki geniş bandlar göstermektedirler [126]. M_{as} (COO) titreşiminin 1575 cm⁻¹’ de güçlü band gösterdiği noktada, karboksilik grupların M_{sx} (COO) titreşiminin 1396 cm⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Arasındaki fark 179 cm⁻¹’ dir. Aradaki fark Ho(III) iyonlarına karboksilik asit gruplarının şelat modunda bağlandığını göstermiştir [127].

Burak Çoban ve arkadaşları sentezledikleri yapının katı hal lüminesans özelliklerini Şekil 2.93’ de görülebileceği gibi, 4,40-bipyd ve serbest 2-stp ligandları ve λ=349 nm uyarılma üzerinde NIR bölgesinde araştırmışlardır.

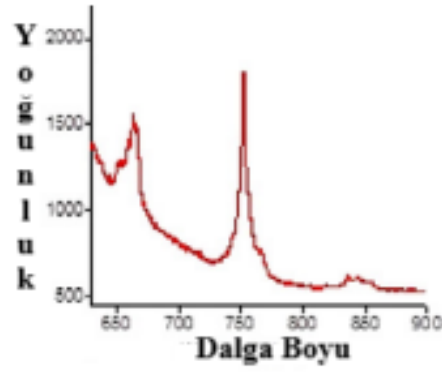


Şekil 2.93: Oda sıcaklığında ($\lambda = 349$ nm) katı örneklerdeki kompleks 1' in emisyon spektrumu

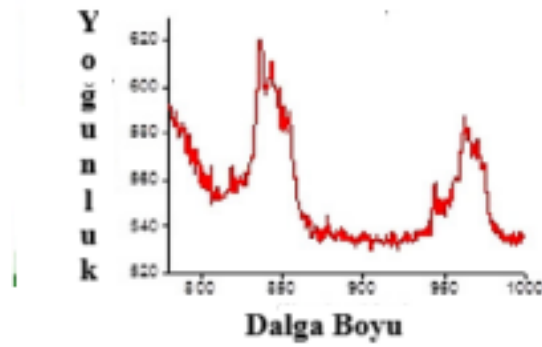
Lantanit bazlı MOF' ları dar güçlü emisyon bantları göstermekteyken kromoforlar geniş emisyon bantları göstermektedirler. Serbest 2-stp ligandları $\lambda = 349, 510, 558$ nm' de geniş emisyon bandı gösterirken, 4,40-bipyd ligandları $\lambda = 500$ nm' de geniş emisyon bantları açıklanmıştır.

Spektrumlardaki güçlü dar bantların fazla olması, sentezlenen yapıdaki Ho(III) iyonlarının karakteristik emisyon bantlarını belirtmektedir. Emisyon bantlarındaki geçişler incelendiğinde 575 nm' deki ($^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$) dar emisyon bandındaki geçişin, 485 nm' deki geçişinden ($^5F_3 \rightarrow ^5I_8$) çok daha yoğun olduğu anlaşılmıştır. Emisyon bantları arasındaki bu gözlemin ana nedeni, Ho(III) iyonlarının yapı içerisinde birbirlerine ters olmamasından kaynaklandığı bildirilmiştir [128].

Zayıf geçişlerin 660 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$)-752 nm ($^5S_2 + ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$)' de gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca Şekil 2.94 ve 2.95' den görülebileceği gibi NIR bölgesinde 940-980 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_7$) ve 820-860 nm ($^5I_5 \rightarrow ^5I_8$)' lerde iki zayıf emisyon bandının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.94: Sentezlenen MOF yapısının 650 nm ile 900 nm arasındaki emisyon spektrumunun büyütülmüş bir görünümünü



Şekil 2.95: Sentezlenen MOF yapısının NIR bölgesindeki karşılık gelen emisyon spektrumları

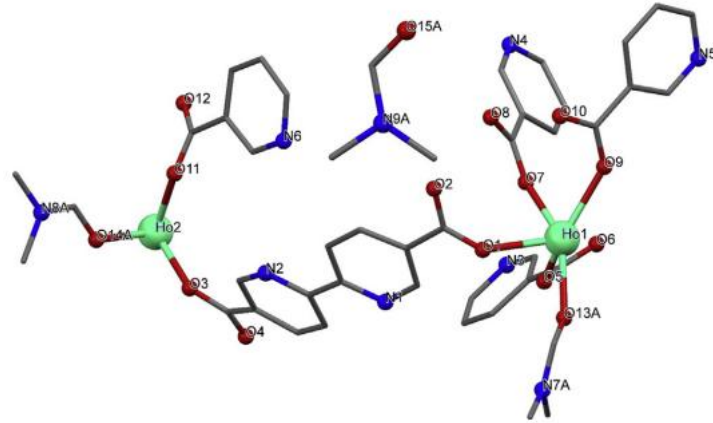
Burak Çoban ve arkadaşları, çalışmalarının sonucunda sentezledikleri yapının UV ile uyarılması sonrasında Ho(III) atomuna enerji transferinin başladığında NIR bölgesinde güçlü katı hal emisyonları sergilediğini bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar çerçevesinde $\{[\text{Ho}(\text{2-stp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (4,40\text{-bipy})_{1/2} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})\}_n$ kompleksinin yoğun yeşil ışık yayan malzemelerin yapısında kullanılabileceğini ve bu özelliğinden dolayı tıbbi teşhis, optik iletişim gibi uygulama alanlarında önemli bir potansiyel malzeme olabileceğini raporlamışlardır [125].

Vizuet ve arkadaşları, çalışmalarında daha önce kullanılmamış olan 2,20-bipiridin-5,50-dikarboksilik asit (H_2bpdc) ligand' ını kullanarak 3D $\{[\text{Ho}_2(\text{bpdc})_3(\text{DMF})_2]_2(\text{DMF})\}_n$ bileşiğini solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir [129].

H_2bpdc ' nin ligand grubu olarak kullanılmasının en önemli nedeni, bipiridin halkalarında ki azot atomlarının bağlanma noktaları oluşturmalarıdır [130].

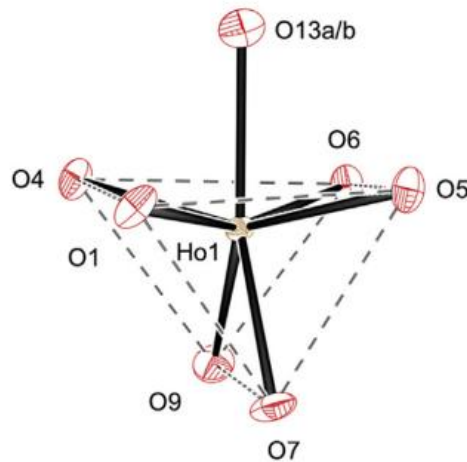
Vizuet ve arkadaşları 0.0375 g $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.0366 g H_2bpdc karışımını 20 ml DMF içerisinde çözdükten sonra üzerine 0.15 ml HCl çözeltisi ekleyerek 12 saat boyunca 120°C ' de paslanmaz otoklavda ısıtmışlardır. Oda sıcaklığında soğumaya bıraktıktan sonra elde ettikleri kristalleri 80°C ' de kurutmuşlardır. Sentezledikleri yapını tek kristal analizi ile kristal yapısını belirledikten sonra, FT-IR, TGA ve PXRD ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir.

Şekil 2.96' dan görüldüğü gibi sentezledikleri yapının P1 uzay grubuna ait triklin sistemde kristallendiği belirlenmiştir. Merkezdeki Ho1 ve Ho2, 1 koordine ve 1 koordine olmamış DMF molekülü içerdiği görülmüştür.



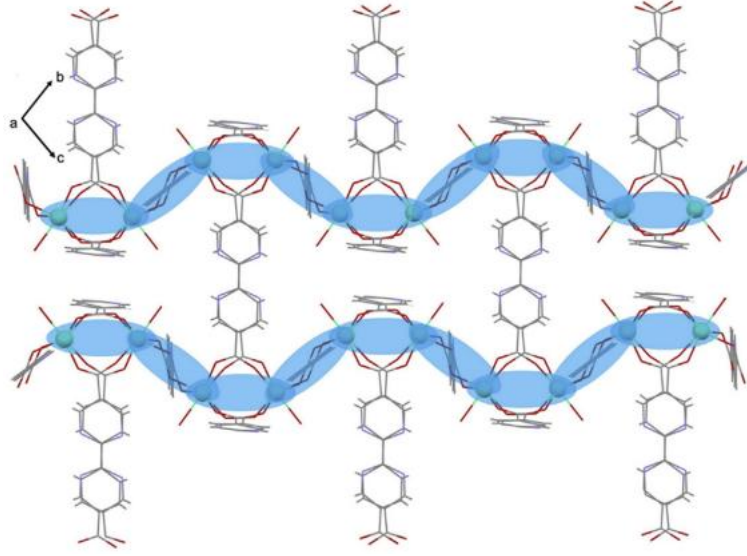
Şekil 2.96: Kısmi atom numaralandırma şemasına sahip sentezlenen molekülün asimetric birimi

Şekil 2.97' de her iki Ho(III) merkezinin kapalı üçgen geometrisi' ni benimsediği ve 7 koordinatlı bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir.



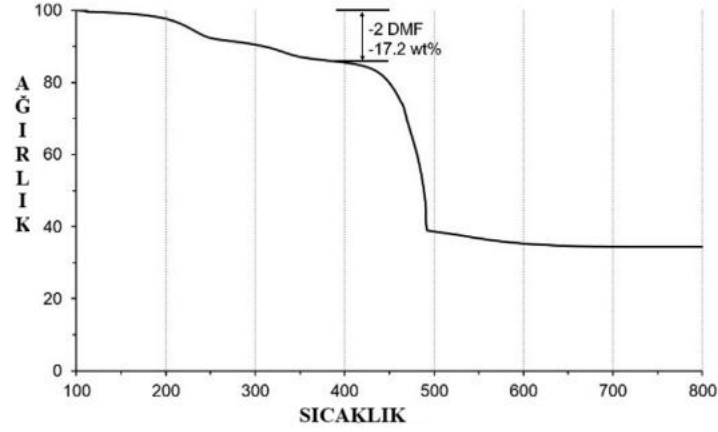
Şekil 2.97: Holmiyum merkezleri tarafından başlıklı üçgen prizma geometrisi benimsenmiştir

Şekil 2.98’ den görüldüğü gibi yapıdaki Ho(III) merkezlerinin dalga benzeri bir araya gelerek 1D zincirleri oluşturduğu ve Ho1–Ho1–Ho2–Ho2 merkezlerinin bc düzlemi boyunca sıralandığı kristal yapı tayini ile açıklanmıştır. Holmiyum atomik yerleri, metal merkezleri arasındaki atomik mesafeleri 4.897 (2) Å (Ho1...Ho1) ve 5.161 (2) Å (Ho2...Ho2) olan iki bpdc bağlayıcı ile köprülenirken, eşdeğer olmayan holmiyum yerleri, atomik mesafesi 4.256 (2) Å (Ho1Ho2) olan dört bpdc bağlayıcı ile bağlandığı belirlenmiştir.



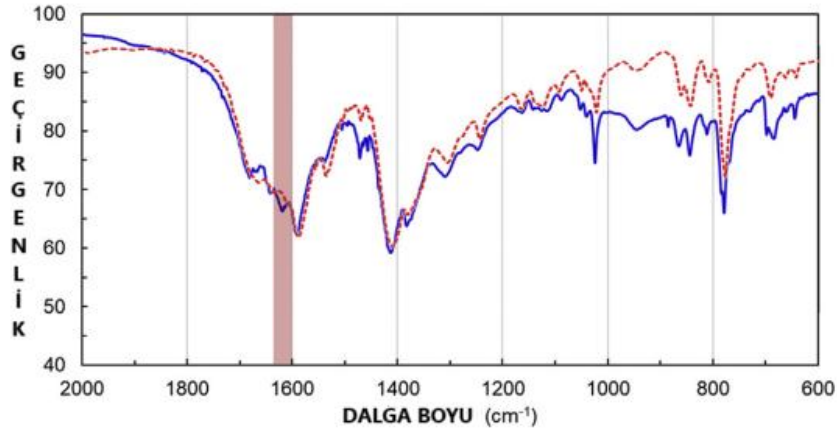
Şekil 2.98: Holmiyum 1D zincirleri

Sentezlenmiş MOF’ a ait TGA eğrisi Şekil 2.99’ da verilmiştir. Termogravimetrik (TGA) analiz eğrisinden, çözücü kaybının %17 ile tek kristal analiziyle eşdeğer olduğu anlaşılmıştır. 180 °C’ de başlayan DMF’ nin yapıdan ayrılması işleminin 350 °C’ de tamamen tamamlandığı ve 500 °C’ de MOF çerçevesinin tamamen bozulduğu rapor edilmiştir. Ayrıca yapının %33 ağırlıkça Ho165 içerdiği anlaşılmıştır.



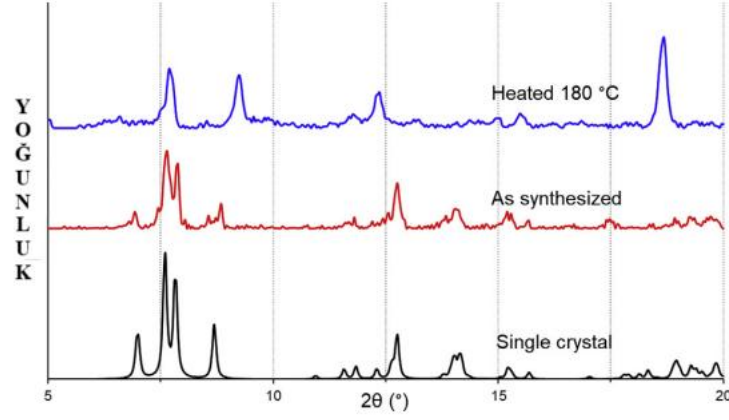
Şekil 2.99: Sentezlenmiş MOF için TGA eğrisi

Şekil 2.100’ de verilen FT-IR spektrumundan ligandlar ve karboksilat grupları arasındaki simetrik gerilme bandının $1390-1410\text{ cm}^{-1}$ aralığında güçlü ve geniş bir bant sergilediği belirlenmiştir. DMF moleküllerinin, $-\text{CH}=\text{O}$ ile gerilme bandının 1618 cm^{-1} ’ de gerçekleştiği ve ısıtma sonrası bandın ortadan kalkarak çözücünün ortamdan uzaklaştığı belirtilmiştir.



Şekil 2.100: Sentezlenen MOF’ un (mavi çizgi) ve DMF uzaklaştırıldıktan sonraki FTIR spektrumları

Çalışmada sentzedikleri ürünün stabilitesi ve saflığını doğrulamak için oda sıcaklığı ve $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de PXRD karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.101’ de hem ısıtma öncesi hemde ısıtma sonrası tek kristal difraksiyon desenlerinin karşılaştırılmasını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.101: Simüle edilmiş tek kristal verilerinin (siyah), sentezlenmiş MOF'un (kırmızı) ve ısıtılmış numunenin (mavi) PXRd desenlerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak Vizuet ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Ho bazlı MOF' u solvotermal yöntemle elde etmişlerdir. Sentezledikleri ürünün ağırlıkça %33 holmiyum içeriğine sahip olduğunu ve N-donör sitelerinin varlığından dolayı radyoterapi alanında önemli bir malzeme grubu olabileceğini raporlamışlardır. Ayrıca yapıda gerçekleşen çökmenin radyoterapide kullanılmasının önüne geçemeyeceği kadar az olduğunu açıklamışlardır [129].

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu derleme tez çalışmasında, bazı geçiş metalleri ile Lantan, Holmiyum ve Terbiyum gibi nadir toprak elementlerini içeren metal organik çerçeve bileşikler üzerine son yıllarda yayımlanmış olan bilimsel makaleler incelenmiştir. Özellikle nadir toprak elementi içeren metal organik çerçevelerin sentezleri, özellikleri, karakterizasyonları ve uygulama alanları hakkında detaylı bilgi verilerek bundan sonra bu alanda yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Özellikle son 10 yılda yayımlanmış olan bazı makaleleri incelediğimizde sentez sonrası elde edilen MOF yapılarının doğru aydınlatılabilmesi, kristalinitelerinin belirlenebilmesi, kristal boyutlarının tespit edilebilmesi ve özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı karakterizasyon yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir. Bunlar arasında en sık kullanılan analiz yöntemleri X-ışını difraktometresi (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR), Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü, Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım X-ışını spektrofotometresidir (SEM-EDX). MOF yapılarının kristalinitelerinin tespiti ve kristallik boyutunun ölçümü için XRD, alt bileşenlerinin ve kütle kayıplarının tespiti için TGA analizi, gözenek hacmi ve boyutlarının ölçümü için yüzey alanı analizi, fonksiyonel grupların ve bağlanma modlarının tespiti için FTIR, yüzey morfolojisinin ve parçacık boyutunun tespiti için SEM-EDX analizleri kullanılmıştır.

Literatürde sentezlenmiş olan MOF' ların uygulama alanlarını incelediğimizde Ho-MOF' ların biyomedikal, optik ve radyolojik görüntüleme, La-MOF' ların doğada ve gıdalarda bulunan Al, Ar, Pb, Hg gibi ağır metallerin tespit ve uzaklaştırılmasında, optik alanında ve alev geciktirici alanında, Tb-MOF' ların doğada kalıntıları bulunan antibiyotiklerin tespit ve uzaklaştırılmasında, insan terinin pH ölçümünde, tanik asit tespit ve uzaklaştırılmasında floresan prob olarak kullanılması ile ilgili uygulamalar dikkat çekicidir.

Bilimsel çevrede her geçen gün MOF' lar üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Elde edilen sonuçlar ışığında farklı özelliklere sahip MOF' ların elde edilmesiyle birlikte bu bileşiklere olan ilgi gittikçe daha çok artmaktadır. Devam eden çalışmalarla birlikte farklı yöntemler geliştirilerek bu malzemelerin istenilen işlevleri artırabilir veya hibrit malzemelerle birlikte yeni işlevlerin ortaya çıkmasına neden olabilir. Bu sayede

malzemelerin geliştirilmiş performansların yanı sıra, daha büyük stabilite ve azaltılmış maliyet gibi avantajlar elde edilebilir. Örneğin, bazı MOF hibritleri, değerli metaller yerine bol miktarda bulunan metallerin kullanılmasına olanak tanıyarak aynı tür kataliz işleminin daha iyi sonuçlarla gerçekleştirilmesi sağlanabilir. Artan verimlilikle birlikte MOF' ların yeni teknolojilere uygulanabilirlikleri artabilir, ancak bu alan hala başlangıç aşamasındadır. Günümüzde yaygın kullanılan malzemelerin zayıf yönlerini azaltmak amacıyla ideal malzeme kombinasyonlarını bulmak üzere bu alanda daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Bu alandaki gelecekteki çalışmalar, daha düşük maliyete sahip sentetik yollar geliştirmeye ve verimliliği artırmaya odaklanabilir.

MOF çalışmalarının geleceğinin umut verici olduğu açıkça görülmektedir çünkü bu alanda devam eden çalışmalarla birlikte her geçen gün farklı uygulama alanları ve elde edilen malzemelerin özelliklerini geliştirme yolları keşfedilmektedir. Gelişim potansiyeli yüksek olan uygulama alanlarından birisi enerji depolamadır, çünkü daha yüksek yüzey alanına sahip ve farklı gözenekliliklerde MOF' lar tasarlanarak pillerin ve süperkapasitörlerin performansları artırılabilir. Ayrıca, MOF' ların belirli çevre kirleticilere olan yüksek seçicilikleri sayesinde, tuzdan arındırma ve kirletici giderme gibi su arıtma uygulamaları için potansiyelleri vardır. MOF' lar ayrıca kanser tedavisi ve görüntüleme gibi biyomedikal uygulamalar için de yüksek potansiyele sahiptir, çünkü hedefleme ligandları veya görüntüleme ajanları ile işlevselleştirilerek daha yüksek özgüllük ve hassasiyet elde edilebilir. Toksik gazları tespit etmek veya hava kalitesini izlemek gibi gaz algılama uygulamalarda yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip MOF' lar tasarlanarak özelleştirilebilir. MOF' lar, belirli uygulamalar için kolaylıkla özelleştirilebildiklerinden daha farklı endüstriyel uygulamalar için de potansiyele sahiptirler. Tüm bunlardan yola çıkarak, MOF' ların enerji, çevre ve sağlık hizmetleri gibi kritik toplumsal zorluklara çözüm olma potansiyellerinden dolayı önümüzdeki yıllar için umut verici bir araştırma alanı olmaya devam edeceği kanısındayız.

4. KAYNAKLAR (IEEE)

- [1]O. Celep, E. Yazıcı, H. Deveci “Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi” GÜFBED/GUSTJ (2021) 11(1):264-280
- [2]Z. Shuai, Y. Zhu, P. Gao, Y. Han “Rare earth elements resources and beneficiation: A review” Minerals Eng., 218, 2024, 109011
- [3]M. Şahinler, Y. Akgök, M. Arslan, Haluk Ergin, “Dünyada ve Türkiyede Nadir Toprak Elementleri”, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
- [4]Nadir toprak ve stratejik metaller enstitüsü, Germany
- [5]Nadir toprak elementleri raporu, T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı
- [6]S. H. Ali “Social and environmental impact of the rare earth industries” Resources, 3(1) , 123-134, 2014
- [7]E. C. Giese “Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine” Clin Med Rep, 2018
- [8]Y. Q. Guo, Li, Luo , Feng, W.C. , Liang “Structure and magnetic characteristics of novel SmCo-based hard magnetic alloys” Journal of magnetism and magnetic materials, 2006
- [9]G. Y. Chen, Y. Liu, Z. G. Zhang, B. Aghahadi, G. Somesfalen “Four photon upconversion induced by infrared diode laser excitation in rare-earth-ion-doped Y₂O₃ nanocrystals “ Chem. P.Letters 448, 2007
- [10]S. E. Soltanian, Alavi, Amiri, I.S. , Khalily, Supa’At ,”Towards 5G: A photonic based millimeter wave signal generation for applying in 5G Access fronthaul” Scientific reports, 2016
- [11]A. R. Jha “Rare earth materials:properties and applications”London:CRC press,2014
- [12]P. Escribano, B. Julian-Lopez, P. Arago, E. Cordoncillo, B. Viana, “Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials”Journal of materials chem., 18(1), 2008
- [13]N. Aslan, Y. Say,”Nadir toprak elementlerinin uygulama alanları” Journal of Engin. Science, 8-1, 2022
- [14]T. McNulty, N. Hazen, S. Park ,”Processing the ores of rare-earth elements”MRS Bull, 47, 2022

- [15]K. A. Rıza, S. Hassan, A. Sheida, F. Javad ,’’Preconcentration of rare-earth elements from iranian monazite ore by spiral separator using multi-response optimization method’’ *Inter. Jou. Of Min. Sicence and Tech.*, 24, 2014, 117-121
- [16]N. Krishnamurthy, Gupta ‘’Extractive metallurgy of rare earth’’*International Materials Reviews*, 37, 197, 1992
- [17]T. Jun, Y. Jingqun, C. Ruan, R. Guohua, J. Mintao, O. Kexian, ‘’Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate soltuion’’ *Hydrometallurgy*, 101, 2010
- [18]S. M. J. Rogge et al. ‘’Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts’’, *Chem. Soc. Rev.* , vol.46, no.11, pp.3134-3184,2017
- [19]S. R. Batten et al.’’Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013),’’*Pure Appl.Chem.*, vol. 85, no.8, pp. 1715-1724, 2013
- [20]J. Annamalai et al.’’Synthesis of various dimesional metal organic frameworks(MOFs) and their hybrid composites for emerging applications-A review’’ 134184 – 2022
- [21]M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A.Omidi, and M. Khatami,’’A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications,’’ *Trends Anal. Chem.*, vol.118,pp.401-425, 2019
- [22]M. Moharramnejad et al.’’MOF as nanoscale drug delivery devices: Synthesis and recent progress in biomedical applications’’ 104285 – 2023
- [23]Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs)
<https://www.researchgate.net/publication/309172403>
- [24]S. Biswas, T. Ahnfeldt, and N. Stock,’’New functionalized flexible Al-MIL-53-X(X=-Cl,-Br,-CH₃,-NO₂,-(OH)₂) solids: Syntheses, characterization, sorption and breathin behavior’’, *Inorg. Chem.*, vol.50, no.19, pp.9518-9526, 2011
- [25]J. Rowsell, O. Yaghi ‘’Metal Organic Frameworks: a new class of porous materials’’ *Microporous and Mesoporous Materials*, 73 (2004), 3-14
- [26]M. Dehghanakar, R. HMTShirazi, T. Mohammadi ‘’Synthesis and modification methods of metal-organic frameworks and their application in modification of polymeric ultrafiltration membranes:A review’’ *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (2023), 109954
- [27]R. Wang, J. Gao et al. ‘’Metal organic frameworks and their composites: Design, synthesis, properties, and energy storage applications’’ *Chemical Engineering Journal*, 496(2024), 154294

- [28]J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Penas-Garzon, A. Gomez-Aviles, J. J. Rodriguez and C. Belver "A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification ". *Catalysts*, vol. 9, no. 1, 2019
- [29]Z. A. Sandhu, U. Farwa et al. "Sustainability and photocatalytic performance of MOFs: Synthesis strategies and structural insights" *Journal of Cleaner Production* 470(2024); 143263
- [30]A. Adawiah, W. Oktavia et al."Synthesis metal-organic framework(MOFs) Cr-PTC-Hlna Modulated Isonicotinic Acid for Methylene blue Photocatalytic degradation" *Bulletin of Chemical Reaction Engineering* 17(2) 2022, 383393
- [31]T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D. E. De Vos, H. Terryn and J. F. M. Denayer , "Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh" *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 158, pp. 209-213, 2012
- [32]U. Mueller et al., "Method for Electrochemical production of a crystalline porous metal, Organic Skeleton Material" 2005
- [33]A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, F. Kaptejn and J. Gascon, "Electrochemical synthesis of some archetypical Zn^{+2} , Cu^{+2} , and Al^{+3} metal organic frameworks ", *Cryst. Growth Des.* , vol.12, no. 7, pp.3489-3498, 2012
- [34]C. Vaitsis, E. Kanellou, P. Pandis, I. Papamichael, G.Sourkokouni, A. Zorpas "Sonochemical synthesis of zinc adipate metal-organic framework(MOF) for the electrochemical reduction of CO₂: MOF and circular economy potential" *Sustianable Chemistry and Pharmacy* 29 (2022), 100786
- [35]W. J. Son, J. Kim, J. Kim, W. S. Ahn "Sonochemical synthesis of MOF-5" *Chem Commun.*, no.47, pp.6336-6338, 2008.
- [36]L. Sondermann, Q. Smith, T. Strothmann, A.Vollrath "Mechanochemical synthesis and application of mixed-metal copper-ruthenium HKUST-1-metal-organicframeworks in the electrocatalytic oxygen evolution reaction" *Royal society of chemistry* vol.1, Issue 3, 2024, pages 296-307
- [37]A. Pichon and S. I. James , "An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical condtions – Insights and trends " , *CrystEngComm*, vol.10, no.12, pp.1839-1847, 2008
- [38]W. Luo, Y. Xu , Y. Zhao et al."In situ-grown active transition metal-functionalized MOF via solvent-free mechanochemical conditions as effective catalyst for the preparation of carbamates from organic azides with amines and anilies" *Molecular*

Catalysis, 556(2024), 113910

- [39]M. M. Mahmoud, "Microwave –assisted fast synthesis of MOF-801" Next Materials, 6(2025), 100316
- [40]E. Mateev, A. İrfan, A. Mateev, M. Georgieva "Microwave-assisted organic synthesis of pyrroles (review)" Pharmacia, vol.71, 2024, pages 1-10
- [41]R. I. Masel, Z. Ni. "Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis" J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no.38, pp. 12394-12395, 2006
- [42]E. Burgaz, A. Erciyas, M. Andac, O. Andac "Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5(MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods" Inorganica Chimica, Acta 485, 2019, 118-124
- [43]T. Chen, Dan Zhao "Post-synthetic modification of metal-organic framework-based membranes for enhanced molecular separation" Coordination Chemistry Reviews, 491, 2023, 215259
- [44]H. Lin, Y. Xu, B. Wang, D. Li, T. Zhou "Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Applications" Small Structures, 2022, 2100176
- [45]B. F. Hoskins and R. Robson, "Design and Construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ structures and the synthesis and structure of the diamond –related frameworks" J. Am. Chem. Soc., vol. 112, no. 4, pp. 1546-1554, 1990
- [46]C. Xu, R. Fang, R. Luque, I. Chen, Y. Li "Functional metal-organic frameworks for catalytic applications" Coord. Chem. Rev., vol. 388, pp. 268-292, 2019
- [47]K. Opayemi Otun, X. Liu, D. Hildebrandt "Metal-organic framework(MOF)-derived catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: Recent progress and future perspective" Journal of Energy Chemistry, vol. 51, 2020, pages 230-245
- [48]Z. Hasan, J. W. Jun, and S.H. Jung "Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): An efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol" Chem. Eng. J., vol. 278, pp. 265-271, 2014
- [49]S. Chen, Y. Li, L. Mi "Porous carbon derived from metalorganic framework for gas store and separation: the size effect" Inorganic Chem., 118, 2020, 107999

- [50]Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazıcı, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim ‘‘Metan stroge in metal –organic frameworks: Current Records, Surprise findings and challenges ‘’ J.Am.Chem.Soc.,vol.135, pp.11887-11894, 2013
- [51]B. Mohanty, S. Kumari, P. Yadav, P. Kanoo, A. Chakraborty ‘‘Metal-organic frameworks(MOFs) and MOF composites based biosensors’’Coordination Chem. Rev.519(2024), 216102
- [52]P. Falcaro, et. al. ‘‘Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs’’,Coord. Chem.Rev. , vol.307, pp.237-254, 2016
- [53]N. Nguyen, T. Nguyen, S. Ge, R. Liew, D.Nguyen, T. Tran ,’’Recent progress and changelles of MOF-based nanocomposites in bioimaging, biosensing and biocarriers for drug delivery’’ Nanosclae Advances,vol.6,Issue 7,2024,pages.1800-1821
- [54]Y. Zhang, X. Yu, Y. Hou, C. Liu, G.Xie ‘‘Current research status of MOF materials for catalysis applications’’ Molecular Catalysis 555(2024), 113851
- [55]Y. Rao, W. Zhuang, J. Liu, T. Tang ‘‘DNA flexible chain modified MOFs as a versatile platform for chemoenzymatic cascade reactions in glucose catalysis’’ Enzyme and microbial technology,173(2024),110352
- [56]B. Chen et al.’’Cu 2 (ATC), 6H 2 O : Design of Open Metal Sites in Porous Metal-Organic Crystals (ATC :’’ J. Am. Chem. Soc., vol. 122, no. Table 1, pp. 11559–11560, 2000
- [57]K. Zhou and S. Chaemchuen ,’’Metal-organic framework as catalyst in esterification of Oleic Acid for biodiesel production’’Int.J.Enviro.Sci.Dev.,vol.8,no.4,pp.251-254,2016
- [58]N. Alshammari, J. Alnawsari, A. Alotaibi, O. Alshammari, M. Abomuti, N. Elsayed’’Efficient adsorption of fluorescein dye form aqueous solutions by Al/Th-MOF bimetal-organic frameworks:Adsorption isotherm, kinetics, DFT, computationand optimization via Box-Behnken design’’ Process Safety and Enviro.Pro. 190, (2024), 353-371
- [59]Z. Q. Li, J. C. Yang, K. W. Sui and N. Yin’’Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal’’Mater. Lett. Vol.160, pp.412-414, 2015
- [60]Ç. Galın, ‘‘Synthesis and characterization of Fe(IRON) , Co(Cobalt) , Ni(Nickel) containing metal organic frameworks(MOFs)’’ B.S., Chemistry, Boğaziçi University, 2019
- [61]C. Geçgel ‘‘Fonksiyonelleştirilmiş metal organik kafes yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve katalitik etkileri’’ Doktora Tezi,Mersin Üni.,2020.
- [62]H. Mclaughlin, F. Shields, J. Jagiello, G.Thiele ‘‘Analytical Options for Biochar

- Adsorption and Surface Area” in US Biochar Conference session on Char Characterization, 2012
- [63]S. Younis, N. Bhardwaj, S. Bhardwaj, K. Kim, A. Deep, “ Rare earth metal-organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties and biomedical applications” *Coordination Chemistry Reviews*, 429, 2021, 213620
- [64]H. Zou, L. Wang, C. Zeng, X. Gao, Q. Wang, S. Zhong, “Rare-earth coordination polymer micro/nanomaterials: preparation, properties and applications” *Front. Mater. Sci.* 12, 2018, 327-347
- [65]L. M. Aguirre-Diaz, N. Snejkó, M. Iglesias, F. Sanchez, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, “Efficient rare-earth-based coordination polymers as green photocatalysts for the synthesis of imines at room temperature” *Inorg. Chem.*, 57, 2018, 6883-6892
- [66]Y. Cui, B. Chen, G. Qian, “Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications” *Coord. Chem. Rev.*, 273-274, 2014, 76-86
- [67]M. Gimenez-Marques, T. Hidalgo, C. Serre, P. Horcajada, “Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications” *Coord. Chem. Rev.*, 307, 2016, 342-360
- [68]Z. Wang, X. Gao, Z. Wang, “Multifunctional NaLnF₄@MOF-Ln nanocomposites with dual-mode luminescence for drug delivery and cell imaging” *Nanomaterials*, 9, 2019, 1274
- [69]X. Zhang, F. Zhong, J. Liu, H. Xu, J. Gao, S. Xu, “A new three-dimensional metal-organic framework based on dinuclear rare earth cluster and olsalazine” *Zeitschrift Für. Anorg. Und Allg. Chemie.*, 645, 2019, 1267-1270
- [70]A. Escudero, A. Becerro, C. Carrillo-Carrion, N. Nunez, M. Zyuzin, M. Laguna, D. Gonzalez-Mancebo, M. Ocana, W. Parak, “Rare earth based nanostructured materials: Synthesis, functionalization, properties and bioimaging and biosensing applications” *Nanophotonics*, 6, 2017, 881-921
- [71]D. Kukkar, K. Vellingiri, H. Kim, A. Deep, “Recent progress in biological and chemical sensing by luminescent metal-organic frameworks” *Sens. Actuat. B. Chem.*, 273, 2018, 1346-1370
- [72]G. Gao, S. Luo, Y. Zhao, W. Zhang, M. Li, Y. Cao, Y. Ma, X. Xia, “A metal-organic framework with chemodynamic performance self-synergistic efficient near-infrared photothermal activities for in vivo antibacterial application” *Chemical Engineering Journal*, 500, 2024, 157416
- [73]Y. Liu, L. M. Liu, X. Chen, Y. Liu, Y. Han, Y. Cui, “Single-Crystalline ultrathin 2D

- porous nanosheets of chiral metal-organic frameworks” *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 2021, 3509-3518
- [74]Y. Chen, Q. Zhu, K. Fan, Y. Gu, M. Sun, Z. Li, C. Zhang, Y. Wu, Q. Wang, S. Xu, J. Ma, “Successive storage of cations and anions by ligands d-Conjugated coordination polymers enabling robust sodium-ion batteries” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 2021, 18769-18776
- [75]R. M. Stolz, A. Mahdavi-Shakib, B. Frederick, K. Mirica, “Host-Guest interactions and redox activity in layered conductive metal-organic frameworks” *Chem. Mater.*, 32, 2020, 7639-7652
- [76]L. Mendecki, K. Mirica, “Conductive metal-organic frameworks as Ion-to-Electron transducers in potentiometric sensors” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 2018, 19248-19257
- [77]N. Abaszahed, D. Afzali, G. Sargazi, A. Golpaegani, “Sonochemical-assisted method for efficient synthesis of Cu-MOF and evaluating its antibacterial properties” *Heliyon*, 10, 2024, e31024
- [78]K. Stehfest, M. Boese, G. Kerns, A. Piry, C. Wilhelm, “Fourier transform infrared spectroscopy as a new tool to determine rosmarinic acid in situ” *J. Plant Physiol.*, 161, 2004, 151-156
- [79]T. Kolokoto, N. Moloto, J. Van Wyk, “Elucidating the Effect of Precursor Decomposition Time on the Structural and Optical Properties of copper(I) Nitride Nanocubes, 2020.
- [80]A. Subhadarshini, B. Nanda, “Facile fabrication of ZIF-8 MOF through varied molar ratio: A novel antibacterial agent against multidrug resistance bacteria” *Materials Today: Proceedings*
- [81]P. V. Baptista, M. P. McCusker, A. Carvalho, D. Ferreira, N. Mohan, M. Martins, “Nano-strategies to fight multidrug resistant bacteria-A battle of Titans-” *Front. Microbiol.*, 9, 2018, 1441
- [82]J. Abdi, “Synthesis of Ag-doped ZIF-8 photocatalyst with excellent performance for dye degradation and antibacterial activity” *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp.*, 604, 2020, 125330
- [83]A. Gupta, S. Mumtaz, C. Li, I. Hussain, V. Rotello, “Combating antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials” *Chem. Soc. Rev.*, 48, 2019, 415-427
- [84]Q. Xiao, D. Liu, Y. Wei, G. Cui, “A new multifunctional two-dimensional cobalt(II) metal-organic framework for electrochemical detection of hydrogen peroxide,

- luminescent sensing of metal ions and photocatalysis” *Polyhedron*, 158, 2019, 342-351
- [85]X. L. Wang, R. Zhang, X. Wang, H. Lin, G. Liu, H. X. Zhang, *Dalton Trans*, 46, 2017, 1965
- [86]J. X. Li, Z. B. Qin, Y. H. Li, G. H. Cui, *Ultrason Sonochem*, 48, 2018, 127
- [87]X. Shen, B. Yan, J. Mater, *Chem. C* 3, 2015, 7038
- [88]L. Han, M. Edris, K. Shang, D. Hu. L. Zhi, X. Yao, Y. Yang, J. Liu , “Co(II) and Cd(II) metal-organic frameworks with a linear 1,4-di(1H-imidazol-1-yl) benzene and V-shaped polycarboxylate acid ligands: Synthesis, magnetic property and discriminating Fe⁺³ ion in aqueous solution” *Polyhedron*, 159, 2019, 78-83
- [89]P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Richards,”Arsenic in Asia. Arsenic Pollution: A Global Synthesis”, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 2009, pp. 318–386
- [90]L. Hao, M. Liu, N. Wang, G. Li,”A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents”, *RSC Adv.* 8 (2018) 39545–39560,
- [91]H. Ehzari, M. Amiri, M. Safari, M. Samimi,”Zn-based metal-organic frameworks and p-aminobenzoic acid for electrochemical sensing of copper ions in milk and milk powder samples”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (2022) 4364–4377
- [92]R. S. S. Wu, K.H. Lam, J.M.N. Lee, T.C. Lau,”Removal of phosphate from water by a highly selective la(iii)-chelex resin”, *Chemosphere* 69 (2007) 289–294
- [93]S. Su, R. Zhang, J. Rao, J. Yu, X. Jiang, S. Wang, X. Yang,”Fabrication of lanthanum-modified mof-808 for phosphate and arsenic(v) removal from wastewater”, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022), 108527
- [94]H. Nawaz, M.İbrahim, A. Mahmood, G. Kotchey, D. Sanchez , “An efficient synthesis and characterization of La@MOF-808: A promising strategy for effective arsenic ion removal from water” *Heliyon*, 9, 2023, e21572
- [95]Y. Yang, G. Ren, W. Yang, X. Qin, D. Gu, Z. Liang, D.-Y. Guo, Q. Pan,”A new MOFbased fluorescent sensor for the detection of nitrofurantoin antibiotics”, *Polyhedron* 194 (2021) 114923,
- [96]S. P. Pandey, A.M. Desai, P.K. Singh,”A molecular rotor based ratiometric detection scheme for aluminium ions in water”, *J. Photochem. Photobiol., A* 433 (2022) 114145
- [97]C. Wang, G. Ren, Q. Tan, G. Che, J. Luo, M. Li, Q. Zhou, D.-Y. Guo, Q. Pan, “Detection of organic arsenic based on acid-base stable coordination polymer”, *Spectrochim. Acta* 299 (2023) 122812

- [98]W. Yang, H. Li, P. Li, L. Xie, Y. Liu, Z. Cao, C. Tian, C.-A. Wang, Z. Xie, "Facile synthesis of co nanoparticles embedded in N-doped carbon nanotubes/graphitic nanosheets as bifunctional electrocatalysts for electrocatalytic water splitting", *Molecules* 28 (2023) 6709,
- [99]S. Meng, J. Liu, Y. Yang, S. Mao, Z. Li, Lanthanide MOFs based portable fluorescence sensing platform: quantitative and visual detection of ciprofloxacin and Al³⁺, *Sci. Total Environ.* (2024) 171115
- [100]S. Chand, G. Verma, A. Pal, S.C. Pal, S. Ma, M.C. Das, Porous anionic Co (II) metalorganic framework, with a high density of amino groups, as a superior luminescent sensor for turn-on Al (III) detection, *Chem. Eur J.* 27 (2021) 11804–11810
- [101]D. Peng, W. Lin, H. Pan, X. Zhi, Q. Zhou, L. Yi, F. Wang, G. Ren, Q. Pen , "Fluorescence detection of Al³⁺ and mechanism exploration based on La-MOF" *Journal of solid state chemistry*, 339, 2024, 124946.
- [102]W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, P. Song, K. Han, L. Chi, J. Shao, J. Zhao, "Tuning the emission properties of cyclometalated platinum(II) complexes by intramolecular electron-sink/arylethynylated ligands and its application for enhanced luminescent oxygen sensing", *J. Mater. Chem.*, 20, 2010, 9775
- [103]J. Wang, P. Si, J. Yang, S. Zhao, P. Li, B. Li, S. Wang, M. Lu, S. Yu, "La(III)-based MOFs with 5-aminoisophthalic acid for optical detection and degradation of organic molecules in water" *Polyhedron*, 162, 2019, 255-262
- [104]X. Quan, J. Zhang, L. Yin, W. Zuo, Y. Tian, "Selective adsorption of tetracycline by β -CD-immobilized sodium alginate aerogel coupled with ultrafiltration for reclaimed water", *Chin. J. Chem. Eng.* 68 (2024) 27–34
- [105]X. Zhang, D. Zhen, F. Liu, R. Chen, Q. Peng, Z. Wang, "An achieved strategy for magnetic biochar for removal of tetracyclines and fluoroquinolones: Adsorption and mechanism studies", *Bioresour. Technol.* 369 (2023) 128440
- [106]Y. Zhao, H. Hao, H. Wang, L. Sun, N. Zhang, X. Zhang, J. Liang, "Antibiotic quantitative fluorescence chemical sensor based on Zn-MOF aggregation-induced emission characteristics", *Microchem. J.* 190 (2023) 108626
- [107]H. M. Chai, Y.Y. Wei, X.H. Sun, W.Q. Bai, Y.X. Ren, L.J. Gao, "Syntheses, structures of three Ln-MOFs (Ln=La, Ce, Dy), fluorescent sensing Fe³⁺ and MnO₄⁻ of La-MOF film, and magnetic properties of Dy-MOF", *J. Mol. Struct.* 1296 (2024) 136894

- [108]J. M. Li, R. Huo, X. Li, H.L. Sun, "Lanthanide-organic frameworks constructed from 2,7-naphthalenedisulfonate and 1H-Imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline: synthesis, structure, and luminescence with near-visible light excitation and magnetic properties", *Inorg. Chem.* 58 (2019) 9855–9865
- [109]B. Kabak, "Synthesis and application of Tb-MOF for efficient fluorescence detection and removal of tetracycline from aqueous environments" *Journal of Molecular Structure*, 1322, 2025, 140348
- [110]M. J. Li, Z.F. Chen, Y.W.W. Yam, et al., "Multifunctional ruthenium(II) polypyridine complex-based core-shell magnetic silica nanocomposites: magnetism, luminescence, and electrochemiluminescence", *ACS Nano* 2 (5) (2008) 905–912.
- [111]J. P. Yang, Y.H. Deng, Q.L. Wu, et al., "Mesoporous silica encapsulating upconversion luminescence rare-earth fluoride nanorods for secondary excitation", *Langmuir* 26 (11) (2010) 8850–8856
- [112]X. Qiao, Y. Han, D. Tia, Z. Yang, J. Li, S. Zhao, "MOF matrix doped with rare earth ions to realize ratiometric fluorescent sensing of 2,4,6-trinitrophenol: Synthesis, Characterization and performance" *Sensors and Actuators B: Chemical* 286, 2019, 1-8
- [113]J. S. Camara, B.R. Albuquerque, J. Aguiar, R.C.G. Correa, J.L. Goncalves, D. Granato, J.A.M. Pereira, L. Barros, I.C.F.R. Ferreira, "Food bioactive compounds and emerging techniques for their extraction: polyphenols as a case study" , *Foods*, 10, 2021, 37
- [114]P. Rai, S. Mehrotra, S.K. Sharma, "Development of a paper-based chromogenic strip and electrochemical sensor for the detection of tannic acid in beverages", *Lwt-Food Sci. Technol.*, 169, 2022, 113999.
- [115]X. Zhu, J. Yu, Y. Yan, W. Song, X. Hai, "One-pot alkali cutting-assisted synthesis of fluorescence tunable amino-functionalized graphene quantum dots as a multifunctional nanosensor for sensing of pH and tannic acid", *Talanta*, 236, 2022, 122874.
- [116]X. Xu, W. Li, B. Jing, J. Wang, C.Sun, "A highly selective and sensitive Tb-MOF sensor for the fluorescence detection of tannic acid in beverages" *Microchemical Journal*, 202, 2024, 110845
- [117]C. Zhang, X. Xie, S. Feng, W. Lei, M. Xia, F. Wang, H. Wang, "Sensitive fluorescent detection and micromechanism of Mn-doped CuS probe for

- oxytetracycline hydrochloride”, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 284, 2023, 121768.
- [118]Z. Yang, X. Sun, Y. Zhang, et al., “Preparation of nitrogen - sulfur co-doped carbon points and detection of terramycin in milk”, *Applied chemistry*, 39, 2022, 1382–1390
- [119]H. Chen, J. Peng, L. Yu, H. Chen, M. Sun, Z. Sun, R. Ni, K.A. Alamry, H.M. Marwani, S. Wang, “Calcium ions turn on the fluorescence of oxytetracycline for sensitive and selective detection”, *J Fluoresc* 30 (2020) 463–470.
- [120]L. Guo, Z. Xie, X. Bian, X. Lin, W. Zhang, X. Liu, G. Chen, “Determination of oxytetracycline by flow injection with chemiluminescence detection”, *Luminescence*, 20, 2005, 129–134.
- [121]C. Zhang, K. Lu, L. Li, W. Lei, M. Xia, F. Wang, “A water-stabilized Tb-MOF can be used as a sensitive and selective fluorescence sensor for the detection of oxytetracycline hydrochloride” *Spechtrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*” 304, 2024, 123379
- [122]M. Almasi, V. Zelenak, J. Kuchar, S. Bourrely, P. Llewellyn, “New members of MOF-76 family containing Ho(III) and Tm(III) ions: Characterization, stability and gas adsorption properties” *Colloids and surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 496, 2016, 114-124
- [123]S. Dang, L.-N. Sun, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, G.-L. Zheng, Y.-F. Bi, H.-D. Guo, Z.-Y. Guo, J. Feng, “Syntheses, crystal structures and near-infrared luminescent properties of Holmium (Ho) and praseodymium (Pr) ternary complexes” 11, 2008, 531-534
- [124]Y. X. Chi, T.S. Liu, J. Jin, G.N. Zhang, S.Y. Niu, “Synthesis, structures and near-infrared luminescence properties of Ho⁺³ and Yb⁺³ coordination complexes” *Journal of physics and chemistry of solids*, 74, 2013, 1745-1750
- [125]B. Coban, U. Erkarlan, G. Oylumluoglu, M. Aygun, H. Kara , “Hydrothermal synthesis, crystal structure and photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer” *Inorganica Chimica Acta*, 447, 2016, 87-91
- [126]Q.-Y. Liu, L. Xu, “Novel structure evolution of lanthanide-SIP coordination polymers (NaH₂SIP) from a 1D chain to a 3D network as a consequence of the lanthanide contraction effect”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 2005, 3458-3466

- [127]X. Li, Y. Lu, Y. Bing, M. Zha, "Synthesis, photoluminescent, and magnetic properties of two lanthanide sulfosalicylate complexes" *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42, 2012, 698-704
- [128]B. Blasse, G. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, New York, 1994.
- [129]J. P. Vizuet, A. Lewis, G. McCandless, K. Balkus Jr., "Synthesis and characterization of holmium 2,2'-5,5'-dicarboxylate MOF: Towards the construction of a suitable holmium carrier" *Polyhedron*, 159, 2019, 12-17
- [130]C. Wang, Z. Xie, K.E. deKrafft, W. Lin, "Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2011, 13445.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Onur YÜCETÜRK
Doğum tarihi ve yeri :03.06.1988-Eskişehir
e-posta :onur__yuceturk10@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Anorganik Kimya	2024
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2010
Lise	Bandırma Şehir Mehmet Gönenç Lisesi	2005