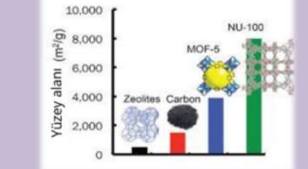
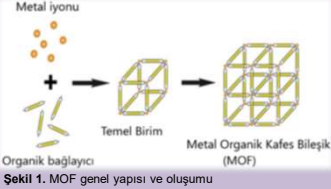


## METAL ORGANİK KAFES BİLEŞİK NEDİR ?

Gözenekli malzemelerinin yeni ve gelecek vaat eden bir sınıfı olan metal organik kafesler (MOF) organik ligandlarla bağlı metal katyonları veya metal kümelerinden oluşmaktadır (Şekil 1). 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.

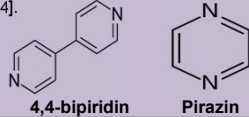


MOF'lar gözenekli koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılan kristal yapı malzemelerdir. Bu ileri malzemeler aynı süngerler gibi gözeneklerinde molekülleri tutabilir ve bırakabilirler. Ancak bu bileşikler diğer gözenekli malzemelere göre bilinen en yüksek yüzey alanına sahiptirler ayrıca ayarlanabilir gözenek boyutları, kontrol edilebilir kristal yapıları, yapısal çeşitlilikleri, esnek kafes yapılarının olması, olağanüstü termal ve kimyasal kararlılıkları, kiralılık ve manyetiklik gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle son yıllarda bilimsel çevrede oldukça dikkat çekmekte ve bu alanda yapılan çalışma ve yayınların sayısı dikkate değer şekilde artış göstermektedir [1,2].

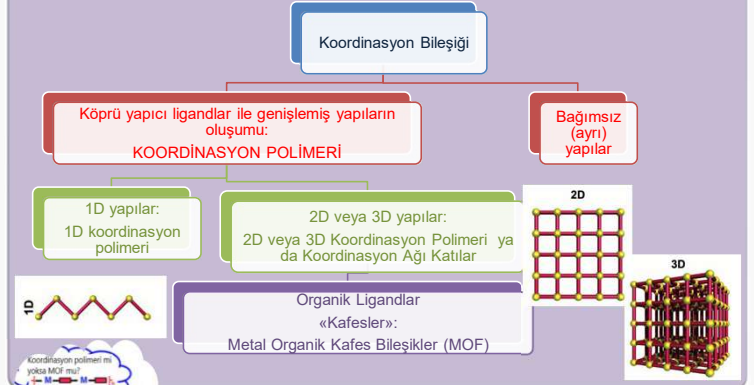
## ORGANİK BAĞLAYICI SEÇİMİ

MOF'ların yapısında; Şekil 1' de gösterildiği gibi metal iyonu ve organik bağlayıcılar bulunur. İstenilen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip MOF yapıları tasarlamak ve sentezlemek, ligantların kimyasal özelliklerinin yanı sıra yapısına ve bağlanan metallerin kimyasal özelliklerine bağlıdır. İçerisinde boşluk olan bileşikler sentezlemek neredeyse mümkün değildir. Çünkü doğa boşluk oluşturmaz. Diğer bir deyişle gözenekler her zaman bir çeşit konuk veya kalıp molekül(ler) (templates) tarafından işgal edilir. Bu nedenle uçucu veya kolay yer değiştirebilen uygun boyuttaki konuk moleküllerin seçimi çok önemlidir. Büyük köprüleyici organik ligantlar, göreceli olarak büyük mikrogözenekli yapıların elde edilmesinde kullanılır. Ancak bu tür ligantlar sıklıkla birbirine geçmeye (interpenetration) sebep olabilir. Bu tür durumlar zaman zaman kristal mühendisliğinde üstesinden gelinmesi gereken önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır [3,4].

Literatürde en çok kullanılan nötral ligantlara örnek olarak pirazin ve 4,4-bipiridin verilebilir.



## KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ İLE İLİŞKİSİ



## MOF SENTEZ YÖNTEMLERİ



Bu sentez yöntemi, yüksek kaynama noktalı çözücü sistemlerinde bir metal tuzu ile organik bağlayıcıların (köprü ligandları) karışımının ısıtılmasını içerir. Bu teknik genellikle, çoğu geleneksel prosedürde elde edilemeyen ince partikül tozları üretir.

Sonokimya, 20 kHz ve 10 MHz arasında yoğun ultrason radyasyonunun uygulanması nedeniyle moleküllerin kimyasal değişime uğradığı bir süreçtir. Sonokimyasal yöntemler, geleneksel hidrotermal yöntemlere kıyasla homojen çekirdeklenme merkezleri ve kristalizasyon süresinde önemli bir azalma oluşturabilir.

Bu teknik, bir metal tuzu, ligand ve çözücü çözeltisinin mikrodalgalarla (303K-373K) 4 dakika ila 4 saat arasında ısıtılmasını içerir. Aslında normal solvotermal prosedürle üretilenlere benzer nano boyutlu gözeneklere sahip MOF kristalleri üretmenin çok hızlı bir yöntemidir.

Mekanokimyasal sentez, MOF'ların mekanik kuvvet uygulayarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirme işlemi yoluyla üretildiği solventsiz bir işlemdir. Son zamanlarda, mekanik kimyasal sentezler, katı bir reaksiyon karışımına az miktarda çözücünün eklendiği Sıvı Destekli Öğütme (LAG) kullanılarak MOF'ların hızlı sentezi için verimli bir şekilde kullanılmıştır [5].

## UYGULAMA ALANLARI

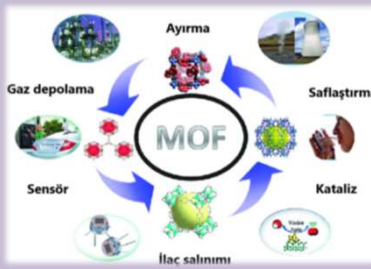
MOF'lar sahip oldukları geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi, esnek kafes yapısı ve manyetik özelliklerinden dolayı gaz depolama ve ayırma, kontrollü ilaç salınımı, kataliz, kirlenmelerin ayrılması ve medikal uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptirler.

### CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> Adsorpsiyonu

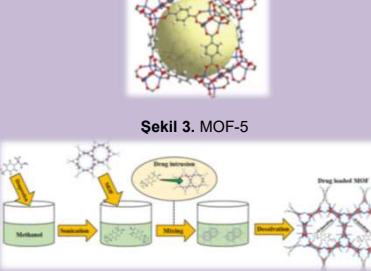
Büyük yüzey alanı ve düşük yoğunluklu malzemeler olan metal organik kafesler gaz depolama için en çok tercih edilen malzemeler olmaktadır. Günümüzde CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> adsorpsiyonunda MOF'lar tercih edilir. Hidrojenin bu yüzeyin en temiz enerji kaynağı olmaya aday olması ve karbondioksitin ise küresel ısınmanın sorumlusu olmasından dolayı MOF yapıları molekül depolama özellikleriyle hem enerji krizine, hem de iklim değişikliklerine bir çözüm olacaktır diye düşünülmektedir. Yağhi bu alanda en çok çalışma yapan popüler bilim insanlarından birisidir. Çalışmaları hidrojeni ve karbondioksiti en fazla tutacak MOF'ları geliştirmek üzerine yoğunlaşmıştır. Yağhi ve arkadaşları, Şekil 3'de şematik görünümü bulunan ve en çok bilinen MOF'lardan olan MOF-5'in 77K ve 90 bar basınç altında kütlece %5, IRMOF-20 (Iso-Reticular; Ağ Yapılı)'nin ise aynı şartlarda kütlece % 6,7 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir [3,4].

### Kontrollü İlaç Salınımı

MOF'ların gözenek boyutu, yapısı ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabilir olmaları, geniş bir kimyasal bileşim aralığına sahip olmaları (böylece biyomedikal uygulamada kullanılacak en uygun bileşiği seçmek için sayısız olanak sağlanmaları), geniş yüzey alanına sahip olmaları, farklı ilaç türlerinin kapsüllemesini sağlayan büyük gözenek boyutları gibi özelliklerinden dolayı kontrollü ilaç salınımında çok önemli bir yere sahiptir. Bunlara bir örnek olarak Madrid'deki Complutense Üniversitesinde, ağrı kesici ve ilihap giderici İbuprofen adlı ilacı MOFA emdirilip, daha sonra vücutta birkaç gün içinde yavaş yavaş salınması üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4). ABD'nin North Carolina Üniversitesi'nde Wenbin Lin yönetimindeki kimyagerler, cisplatin adlı kanser ilacını MOF a bağlayarak kanser hücrelerine iletmek için çalışmalar yürütmektedirler [3,4].



Şekil 3. MOF-5



Şekil 4. İbuprofen molekülünün MOF yapısına yüklenmesi

### Gaz Ayırma Teknolojilerinde Nanokompozit Membranlarda Dolgu Maddesi Olarak MOF Kullanımı

Polimer membranların gaz ayırmadaki en büyük dezavantajları gazlar arasındaki seçicilik ve geçirgenliği yeteri kadar sağlayamamasıdır. MOF/Polimer nanokompozit ile hazırlanan karışık matris membranlar, saf polimer membranlara kıyasla gaz ayırmada çok daha iyi sonuçlar vermektedir. MOF'ların sahip olduğu geniş gözenekli yapı, belli gaz molekülleri için yüksek yatkınlık ve iyi termal kararlılık gibi özellikler MOF'ların membranlarda kullanılmasını sağlamıştır. MOF'lar ayarlanabilir gözenek yapılarından, büyük yüzey alanlarından ve gaz karışımlarında gösterdikleri seçicilik performansından dolayı hibrit matris membranlar (MMM) için uygun nanopartikül haline gelmeye başlamıştır.

### Metan Depolayıcı Olarak Kullanılması ve Doğalgazda CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> Ayırma

En önemli fosil yakıtlardan birisi doğalgazdır. Doğalgaz içerisinde %75-90 oranında metan bulunmaktadır. Bundan dolayı metanın depolanması önemlidir. Fonksiyonel grubunda metil, etil ya da propil olan MOF'lar yüksek depolama kapasitesi göstermektedir. Açık metal bölgeleri metan ile bağlanma gücünü geliştirerek depolama kapasitesini artırabilir. Doğalgazın içindeki metanın karbondioksit biriktirebildiğinden boru hattı sorunları ortaya çıkabilir. CO<sub>2</sub> borularda korozyona sebep olur. Bu yüzden metandan karbondioksitin ayrılması çok önemlidir. Düşük yoğunluk, yüksek yüzey alanı, gözenekli ve ayarlanabilir yapıları sebebi ile MOF'lar depolama ve gazların ayrılması açısından umut vaat etmektedir [3].

### Katalizör Olarak MOF Kullanımı

MOF'ların sahip oldukları yüzey alanlarından dolayı katalizör olarak kullanımı da mevcuttur. MOF'ların zeolitlere ve fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silikalara göre en büyük avantajı katalitik olarak aktive edilmiş metallerle sentezlenebilir olması ve katalizör madde ile birlikte sentezlenebiliyor olmasıdır [3].

## KAYNAKLAR

- [1] Metal Organik Kafeslerde Bütan Ve İzobütan Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, EKİM 2015
- [2] Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes (Rho-zmf) Sentezi Ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Ayırma Amaçlı Karışık Matrisli Membran Hazırlamada Kullanım Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, HAZİRAN 2013
- [3] Metal Organik Kafes Yapılı Nanokristallerin Sentezi Ve Polimer Nanokompozitlerinin Hazırlanması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya – Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2017
- [4] Vanadyumun Karboksil Ve Amin Grupları İçeren Ligantlarla Oluşturduğu Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı HAZİRAN, 2012
- [5] Metal-organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview, Niger Delta University, OCAK 2017