T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROTEKNİK UYGULAMALAR İÇİN METAL - ORGANİK KAFES (MOF) YAPILI ENERJETİK MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AYHAN ÇOLAKEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROTEKNİK UYGULAMALAR İÇİN METAL - ORGANİK KAFES (MOF) YAPILI ENERJETİK MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AYHAN ÇOLAKEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF) BASED ENERGETIC MATERIALS FOR PYROTECHNIC APPLICATIONS

AYHAN ÇOLAKEL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/07/2016 tarih ve 2016/48 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayhan ÇOLAKEL'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT

ÜYE : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

ÜYE : Doç. Dr. Yunus ZORLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında piroteknikler olarak bilinen havaifişek, gaz bombası vb. türünde enerjetik malzemelerin daha önce uygulanmamış bir yöntemle sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yaklaşımda başlangıç malzemeleri katı halde MOF iskeletinde bir kafes içinde birbine bağlı bulunmaktadır, piroteknikler için önemli girdiler olan yakıt ve oksidanın yakın temasta kafes içinde bulunması sağlanarak, geleneksel fiziksel karıştırma metodlarının sebep olduğu üretim lotlarındaki tutarsızların önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde sentezlenen yeni tip malzemelerin yüksek güvenlikli olmalarının yanında daha basitçe üretim, depolama ve lojistik özellikleriyle de faydaları vardır. Bu çalışmada yeni kafes yapıların yakıt ve oksitleyici ajanlar içeren sistematik bir serisi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Oksitleyiciler ve yakıt olarak sırasıyla 1A grubu metal nitrat tuzları ve terefitalik asit türevleri (bağlayıcı olarak) seçilmiştir. Sentezlenen yeni maddelerin piroteknik etkileri yanma testi ve kalorimetre ile değerlendirilmiştir. Yapısal karakterizasyonu ise SXRD ve PXRD ile yapılmıştır. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar bu malzemelerin arzu edilen piroteknik malzeme özellikleri sergilediğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Piroteknikler, enerjetik malzemeler, Metal Organik Kafesler (MOF).

SUMMARY

A new approach to formulating pyrotechnic materials is presented whereby constituent ingredients are bound together in a solid-state lattice. This reduces the batch inconsistencies arising from the traditional approach of combining powders by ensuring the key ingredients are 'mixed' in appropriate quantities and are in intimate contact. Further benefits of these types of material are increased safety levels as well as simpler logistics, storage and manufacture. A systematic series of new frameworks comprising fuel and oxidiser agents (group 1 metal nodes & terephthalic acid derivatives as linkers) has been synthesised and structurally characterised. These new materials have been assessed for pyrotechnic effect by calorimetry and burn tests. Results obtained in this thesis indicate that these materials exhibit the desired pyrotechnic material properties.

Key Words: Pyrotechnics, energetic materials, Metal Organic Frameworks, MOF.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasınında her alanda her zaman çok büyük destek veren, olmasaydı tezimi bitiremem dediğim, her daim sonsuz saygı ve sevgi besleyeceğim danışmanım Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a,

Bu çalışmama başlamama vesile olan ve bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a,

Çalışmalarımın bir kısmını yürüttüğüm Southampton Üniversitesi'ndeki laboratuvar çalışmam boyunca yanımda olan, x-ışınları kırınımı, karakterizasyon teknikleri ve MOF konusunda eğitimler veren, ufkumu açan çok değerli hocam Simon J. COLES'a,

Literatür taramamda yol gösteren, laboratuvar denemelerimde benimle beraber olan, kristal yapı aydınlatma teknikleri konusunda yardımcı olan ve yazılımların kullanımında beni yönlendiren kız kardeşim olsa ancak bu kadar sevebileceğim doktora öğrencisi Lisa Helen BLAIR'e

GTÜ'de sentezlerimi karakterize etmemde büyük emek harcayan, beni yönlendiren kıymetli Doç. Dr. Yunus ZORLU hocama ve difraktrometrede emek harcayan sayın Sadık Metin CEYLAN'a,

Tez yazımında bilgisini esirgemeyen Arş. Gör. Burak TEKİN dostuma,

Ve göstermiş oldukları destek ve sabırlarından dolayı sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1.Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. PİROTEKNİKLER	2
2.1.Teknik Terimler	2
2.2. Periyodik Tablo ve Elementler	3
2.3. Piroteknik Reaksiyonun Kontrolü	3
2.4. Ekzotermik ve Endotermik Reaksiyonlar	3
2.5. Tipik Piroteknik Kompozisyonlar	4
2.6. Termal Enerji Dağılımı	4
2.7. Piroteknik Ürün Performansına Etki Eden Etmenler	5
2.7.1. Örnek Boyutu Etkisi	6
2.7.2. Alevlenme Zamanı	6
2.7.3. Bir Bileşenin Erimesinin Etkisi	6
2.8. Piroteknik Bir Kompozisyonun Yanması	7
2.9. Yanma Oranına Etki Eden Etmenler	8
2.9.1. Yakıt-Oksidan Oranının Etkisi	8
2.9.2 Bileşenleri Karıştırmanın Etkisi	9
2.9.3. Partikül Boyutu Etkisi	9
2.9.4. Partikül Şeklinin Etkisi	11
2.9.5. Katkı Maddelerinin Etkisi	11
2.9.6. Katalizörlerin Etkisi	12
2.9.7. Sıcaklığın Etkisi	13
2.9.8. Lokal Basıncın Etkisi	14

2.9.9. Fiziksel Formun Etkisi 15
2.9.10. Yükleme Basıncının Etkisi 16
2.9.11. Yüzey Alanının Etkisi 17
2.10. Yanma Oranının Kontrol Edilmesi 17
3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF) 20
3.1. Giriş 20
3.2. Arkaplan 21
3.4. MOF'un Moleküler Süngerimsi Yapısı 21
3.5. MOF'lar ve Uygulamaları 22
3.5.1. Gaz Depolama 22
3.5.2. Doğal Gazlı Araçlar 22
3.5.3. Asetilen Depolanması 23
3.5.4. Karbon Yakalama 23
3.5.5. Ayırmalar 24
3.5.6. Doğal Gaz İşleme 25
3.5.7. Hidrokarbonların Ayrılması 25
3.5.8. Gelişen Uygulamalar 26
3.5.8.1. İlaç Taşınımı ve Saklanması 26
3.5.8.2. Medikal Görüntüleme 28
3.5.8.3. Sensörler 28
3.5.8.4. Nanomühendislik Malzemeleri 29
4. KULLANILAN ANALİTİK TEKNİKLER 30
4.1. Tek Kristal X-Işını Kırınım Tekniği ve Veri Toplama (SXRD) 30
4.1.2. Kristal Seçimi ve X-Işını Difraktometresine Yerleştirme 30
4.1.3. Difraktometre 30
4.1.4. Veri Toplama 32
4.1.5. Yapısal Analiz 32
4.2. X-Işınları Toz Kırınım Analizi (PXRD) 33
4.3. Termal Analiz Metodları 33
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
5.1. Giriş 35
5.2. Farklı Sentetik Yaklaşımlar 37
5.2.1. Metot I 37
5.2.2. Metot II 38

5.3. Deneylerin Özeti 38
5.4. $NaNO_3$ Kompozisyonları 39
5.5. KNO_3 Kompozisyonları 44
5.5.1. KNO_3 Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – K-fBDC 47
5.5.1.1 SXRD Analizi 47
5.5.1.2. PXRD Analizi 49
5.5.1.3. Termal Analiz (DSC) 50
5.5.1.4. Yanma Testi 51
5.6. $RbNO_3$ Kompozisyonu 52
5.6.1 Rb Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – Rb-fBDC 54
5.6.1.1. SXRD Analizi 54
5.6.1.2. PXRD Analizi 56
5.6.1.3. Termal Analiz (DSC) 57
5.6.1.4. Yanma Testi 57
5.7. $CsNO_3$ Kompozisyonu 58
5.7.1. Cs Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – Cs-fBDC 59
5.7.1.1. SXRD Analizi 59
5.7.1.2. PXRD Analizi 61
5.7.1.3. Termal Analiz (DSC) 62
5.7.1.4. Yanma Testi 62
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 67
6.1. Eşyapısal fBDC Ürünleri 67
6.2. Proton Uzaklaştırıcı Ajan Etkisi 71
6.3. Uygulanan Metotlar Kıyası 73
6.4. Karışım Oranı Etkisi 74

KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 81
EKLER 82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
3D	:	Üç Boyutlu
Al	:	Alüminyum
C	:	Karbon
AdA	:	Adipik Asit
AltBDC	:	Fitalik Asit
AltfBDC	:	Tetraflorofitalik Asit
Atm	:	Atmosfer Basıncı
BDC	:	Terefitalik Asit
CCD	:	Charge-Coupled-Device
Cif	:	Kristalografik Bilgi Dosyası
CSD	:	Cambridge Yapı Bilgi Bankası
DHr	:	Reaksiyon Isısı
DMF	:	Dimetil Formamid
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
Ea	:	Aktivasyon Enerjisi
fAdA	:	Floro Adipik Asit
fBDC	:	2,3,5,6 Tetrafloroterefitalik Asit
Ffb	:	Enerji Geribildirim Fraksiyonu
FmA	:	Fumarik Asit
fScA	:	Floro Süksinik Asit
GLA	:	Glutarik Asit
ISA	:	İsonikotinat
isoBDC	:	İsofitalik Asit
isofBDC	:	Tetrafloroisofitalik Asit
KAT	:	VHF Viramaz 100 µm Odaklı Difraktometre
MaA	:	Maleik Asit
MeOH	:	Metil Alkol
MnA	:	Malonik Asit

MOF	:	Metal Organik Kafesler
MR	:	Manyetik Rezonans
OCC	:	Oxford Cyrosystem Cobra
OxA	:	Oksalik Asit
Pip	:	Tutucu
PmA	:	Pimelik Asit
PXRD	:	X-Işınları Toz Kırınım Analizi
PVC	:	Poli Vinil Klorür
ROS	:	VHF Viramaz 70 µm Odaklı Difraktometre
SbA	:	Suberik Asit
ScA	:	Süksinik Asit
SXRD	:	X-Işınları Tek Kristal Kırınım Analizi
Td	:	Ayrışma Sıcaklığı
Ti	:	Alevlenme Sıcaklığı
VDP	:	Voronoi Dirichlet Polyhedra

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2. 1:	Atom sayısı ve termal enerji ilişkisi grafiği.	5
2. 2:	Atom sayısı-termal enerji dağılımı ilişkisi grafiği.	5
2. 3:	Örnek boyutu-ısı ilişkisi grafiği.	6
2. 4:	Bir bileşenin erimesi-temas yüzeyi ilişkisi.	7
2. 5:	Yayılma modeli.	7
2. 6:	Yanma oranı yakıt miktarı ilişkisi grafiği.	8
2. 7:	Yanma oranı- tanecik fiziksel şekil türü ilişkisi grafiği.	9
2. 8:	Göreceli yanma oranı-Mg tanecik boyutu ilişkisi.	10
2. 9:	Yanma oranı-tanecik boyutu ilişkisi grafiği.	10
2. 10:	Kütle yanma oranı- Al partikül şekli ilişkisi grafiği.	11
2. 11:	Sıcaklık-alevlenme zamanı ilişkisi.	12
2. 12:	Potasyum dikromatlı karışımın yanma oranı grafiği.	13
2. 13:	Sıcaklık-alevlenme zamanı ilişkisi.	13
2. 14:	Yanma oranı-ortam sıcaklığı ilişkisi.	14
2. 15:	Basınç- alev şiddeti ilişkisi.	14
2. 16:	Basınç ve barut yanma oranı arası ilişki grafiği.	15
2. 17:	Yanma oranı- kompozisyonun fiziksel formu ilişkisi.	16
2. 18:	Yanma oranı - yükleme basıncı ilişkisi.	16
2. 19:	Yanma oranı-yüzey alanı ilişkisi.	17
2. 20:	Örnek sıcaklığı-ısıtma zamanı ilişkisi grafiği.	18
3.1:	Bazı MOF kafes bileşikleri .	20
3. 2:	MOF bileşenleri.	20
3. 3:	MOF'ların oluşumu ve ilaçların MOF' a yüklenmesi.	28
4. 1:	Rigaku VHF Varimax x ışını kırınım cihazı.	31
5. 1:	Na-AdA kompozisyonu.	41
5. 2:	Na-AdA-1:1- MeOH/Piridin, Na-AdA ve VITLOZ çak. PXRD gör.	41
5. 3:	Na-fBDC-1:1- MeOH/Piridin (berrak karışım).	42
5. 4:	Na-fBDC-1:1- MeOH/Pridin (berrak çözelti).	42
5. 5:	Na-OxA-1:1- MeOH/Piridin – gözlenen ve başlangıç maddeleri.	43

5. 6: Na-OxA-1:1- Piridin – göz. ve hesap. model çak. PXRD gör. 43
5. 7: Na-OxA DSC grafiği. 44
5. 8: K-OxA-1:1- MeOH/Piridin (bulanık karışım). 46
5. 9: K-OxA-1:1- KHOAXAL03 çakıştırılmış model PXRD görüntüsü. 47
5. 10: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali. 47
5. 11: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali. 48
5. 12: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali üç boyutlu iskelet yapısı. 49
5. 13: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali üç boyutlu iskelet yapısı. 49
5. 14: K-fBDC, metod I 1:1 (bulanık karışım). 50
5. 15: K-fBDC ürünü DSC verisi. 51
5. 16: K-fBDC yanma testi fotoğrafı. 52
5. 17: Rb-isoBDC-1:1- MeOH/Piridin (berrak çözelti). 53
5. 18: Rb-isoBDC- COXLEH hesaplanmış model çakıştırılmış görüntüsü. 54
5. 19: $Rb[C_8F_4O_4]$ kristali. 55
5. 20: $Rb[C_8F_4O_4]$ 3D kristali farklı eksenden görüntüsü. 55
5. 21: $Rb[C_8F_4O_4]$ 3D kristali başka bir açıdan görüntüsü. 56
5. 22: Rb-fBDC, Metot I 1:1 (berrak karışım). 56
5. 23: Rb-fBDC ürününe ait DSC termogramı. 57
5. 24: Rb-fBDC ürünü yanma testi fotoğrafı. 57
5. 25: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali. 60
5. 26: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali farklı bir eksenden görüntüsü. 60
5. 27: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali başka bir eksenden görüntüsü. 61
5. 28: Yeni Ürün / $CsNO_3$-fBDC-1:2- MeOH/Piridin. 61
5. 29: Cs-fBDC ürünü DSC termogramı. 62
5. 30: Cs-fBDC ürünü yanma testi fotoğrafı. 62
5. 31: Na-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması. 64
5. 32: K-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması. 64
5. 33: Rb-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması. 65
5. 34: Cs-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması. 65
5. 35: a) fBDC, b) isofBDC köprü ligandları. 66
6. 1: a) Rb-fBDC, b) Cs-fBDC 3D MOF kristal yapıları. 67
6. 2: Rb-fBDC / Cs-fBDC kristalleri üst üste çakışık görüntüsü. 68
6. 3: Cs-fBDC/ Rb-fBDC hesaplanmış üstüste PXRD taraması. 69
6. 4: Cs-fBDC/ Rb-fBDC gözlenen PXRD çakışık taraması. 70

6. 5: a) Rb-fBDC ürünü DSC termog., b) Cs-fBDC ürünü DSC termog. 70
6. 6: a) Rb-fBDC komp., b) Cs-fBDC komp. yanma testi fotoğrafı. 71
6. 7: Cs-GLA, Metod I 1:1, piridin yaklaşımı (berrak çözelti). 72
6. 8: Cs-GLA, Metod I 1:1, amonyak yaklaşımı (berrak çözelti). 72
6. 9: Na-ScA- 1:1- MeOH/Piridin (berrak çözelti). 73
6. 10: Rb-fBDC- 1:1 ve 2:1 oranında denemeler- MeOH/Piridin. 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2. 1:	Kontrol mekanizması- yanma oranı ilişkisi.	18
2. 2:	Transfer mekanizması-yüksek geribildirim mekanizması.	18
2. 3:	Bazı piroteknik malzeme katkı maddeleri örnekleri.	19
5. 1:	Kullanılan kimyasallar.	37
5. 2:	Kullanılan metotlar.	39
5. 3:	$NaNO_3$ deneyleri (bulanık karışımlar).	39
5. 4:	Ürün veren $NaNO_3$ deneyleri.	40
5. 5:	KNO_3 deneyleri (bulanık karışımlar).	45
5. 6:	Ürün veren KNO_3 deneyleri.	46
5. 7:	$RbNO_3$ deneyleri (bulanık karışım).	52
5. 8:	Ürün veren $RbNO_3$ deneyleri.	53
5. 9:	$CsNO_3$ deneyleri (bulanık karışımlar).	58
5. 10:	Ürün veren $CsNO_3$ deneyleri.	59
5. 11:	Bazı 1A grb. metal nitrat tuzları fbdc ve isofBDC ligandlarıyla deneyler.	63
6. 1:	1A grubu metalleri -fBDC tek kristal verileri.	69
6. 2:	Aynı kompozisyonların farklı iki metot ile uygulanması.	74

1. GİRİŞ

Piroteknik bir ürün, tek bir molekülden oluşan patlayıcılara zıt olarak katı halde fonksiyonel malzemelerin karışımıdır. Piroteknikler itici yakıtlar ve patlayıcılar arasında bir yerde kategorize edilen bir enerjetik malzeme grubudur. Ayrıca piroteknikler için kendi kendine yeten ve başlatıldıktan sonra kendi kendine devam eden ekzotermik reaksiyonlar dizisidir tanımı da uygundur. Bu başlatma anı ilk ısı verme olarak düşünülebilir. Bu reaksiyonlar ısı, ışık, gaz, duman ve ses üretir. Piroteknik ana ürünü havai fişekler olmakla birlikte oksijen mumları, patlayıcı cıvata ve bağlantı elemanları, otomotiv havayastığı komponentleri, sis / ses bombaları gibi çeşitli ürünleri de kapsar. Patlamalar, yanıp sönen ışık oyunları, duman, alevler, havai fişekler ya da diğer itici tahrik güçlü efektler eğlence sektöründe sıklıkla olan piroteknik özel efektler olarak bilinir. Modern piroteknikler üretim yöntemlerine göre ya da üretilen efektlere göre kategorilere ayrılmıştır.

Pirotekniklerin arzulanan etkiyi gösterebilmeleri için girdilerin stokiyometrik olarak ve hassas temas edecek şekilde karışması önemlidir.

Pirotekniklere uygulanan ve farklı piroteknik ürünler üretmek için uygulanan bir çok farklı kimya ilkesi ve yöntem vardır. Mesela periyodik tablonun kullanımı, tabiki elementlerin ve poliatomik iyonların, moleküler bileşiklerin, hidrokarbonların, sentetik bazı maddelerin kullanımı bunlara örnek olabilir. Ayrıca sentez ve dekompozisyon reaksiyonları, yer değiştirme reaksiyonları, reaksiyonun kontrolü, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar, asitler, bazlar, element oksitler de sıralanabilir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında alkali metal grubu elementlerinin MOF iskeletinde piroteknik ürün verebilme kapasitesi irdelenmiştir. $NaNO_3$, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$ gibi nitrat tuzları oksidan etkisi gözetilerek tercih edilmiştir. Yakıtlar da terefitalik asit, fitalik asit, isofitalik asit, oktafloroadipik asit, tetraflorosüksinik asit, hegzafloroglutarik asit, tetrafloroterefitalik asit, tetrafloroisofitalik asit, tetraflorofitalik asit, oksalik asit. (dihidrat), malonik asit, süksinik asit denenmiştir.

2. PİROTEKNİKLER

2.1. Teknik Terimler

Piroteknikler çalışma alanı bir teknik çalışanın kullandığı ve genelde halk arasında pek kullanılmayan birçok farklı terim içerir.

Piroteknik ürünler yakıt ve oksitleyicilerin fiziksel karışımıdır. Genellikle yüksek patlayıcı kapasitesine sahip kimyasallar değildir. Çoğunlukla nötralize ediciler, bağlayıcı dolgu maddeleri (binder), renklendirici ajanlar gibi katkı maddeleri içerirler.

Dolgu maddederi; toz haldeki kompozisyonu bir arada öbek halinde tutmak için kullanılırlar. Yaygın olarak kullanılan bir binder dekstrindir. Suda çözünür ve kompozisyon ile karışır. Sonra da kompozisyon yıldızlar halinde şekillenir. Oluşan yıldız formları kuruduğunda binderin etkisiyle bir arada tutunurlar.

Siyah toz*;* piroteknik dünyasında en yaygın kullanılan hızlı bir yanıcı kompozisyondur**.** Barut (gun powder) diye de adlandırılır. Bu kompozisyon, %75 potasyum nitrat , %10 sülfür ve % 15 kömür (charcoal) karışımıdır.

Kompozisyonlar*;* en az birer oksitleyici ve yakıt olmak üzere piroteknik kimyasalların karışımıdır. Farklı renkte ve efektte piroteknik ürünler elde etmek için farklı kimyasal karışımlar kullanılır.

Flaş toz; oksitleyici ve reaktif bir metalin çabukça yanan ve flaş halinde ışık oluşturan bir karışımıdır. En yaygın olan flaş toz ise ağırlıkça %70 potasyum perklorat / %30 siyah alüminyum karışımıdr.

Yüksek patlayıcılar; kompozisyonun ses hızından daha yüksek bir hızda etrafa saçıldığı bir piroteknik ürün türüdür. Yüksek patlayıcılar oksitleyici ve yakıtı aynı molekülde bulunur.

Oksidanlar (yükseltgen); kimyada negatif yüklü asıl elementlerdir ve pozitif yüklü elementlerle tepkimeye girerler. Piroteknikte oksidanlar ayrıca ısıtıldığında oksijen veren kimyasallardır.

İndirgenler; oksidanlarla tepkimeye giren yakıtlardır.

Çökeltme yöntemi; barut ve içeriğindekilerini daha hızlıca yakmak için uygulanan bir yöntemdir [1].

2.2. Periyodik Tablo ve Elementler

Piroteknikte en kullanışlı element alkali metaller grubunda bulunan potasyumdur. Lityumdan daha yaygın kullanılır ve sodyum gibi de sarı bir alev üretmez. Güçlü sodyum alev rengi diğer bileşenleri de etkiler, diğer içeriğin rengini de perdeler ve onların da tepkimeye zamanından önce girmesine neden olur.

Toprak alkali metalleri grubunda en yaygın kullanılan metaller magnezyum, stronsiyum ve baryumdur. Magnezyum parlak beyaz bir ışık elde etmek üzere kullanılır. Ayrıca flaş tozunda da kullanılır. Stronsiyum bileşikleri kırmızı ışık elde etmek için kullanılır. Lityum da aynı amaçla kullanılır; fakat, stronsiyuma göre daha pahalıdır ayrıca tercih edilme sebebi olacak bilinen bir avantajı da yoktur. Baryum bileşikleri yaygın olarak yeşil ışık üretmede kullanılır.

Bu tez çalışmasında alkali metal grubu elementlerinin MOF iskeletinde piroteknik ürün verebilme kapasitesi irdelenmiştir.

2.3. Piroteknik Reaksiyonun Kontrolü

Kimyasal reaksiyonun hızını yavaşlatmak sıklıkla ya oksidan ya yakıt ya da reaksiyondan bir kısım enerjiyi soğurabilecek ve hızı yavaşlatabilecek karbonatlı bir bileşik eklenerek yapılır. Daha az şiddetli bir etki oluşturulmak istendiğinde sodyum klorürün de patlayıcılarda kullanılmasının nedeni de aynı sebepledir. Reaksiyonun hızını değiştirmek için tek yol farklı oksidanlar kullanmak ya da karışıma özel bir yaklaşım uygulamaktır. Nitratlar en az enerjetik oksidanlardır ve nispeten kontrolü de kolaydır, perkloratlar sonra gelir ve kloratlar en kuvvetli oksidanlardandır, hızlı ve çabuk bir yanma sağlarlar. Bazen de katalizörler kullanılır. Reaksiyonun yanma oranını artırıcı en etkili adım da reaktiflerin çok iyi derecede karışmasını sağlamak ve temas yüzeyinin maksimuma artırılımasıdır. Piroteknikte partikül boyutu meş ya da mikron olarak kategorize edilir [2].

2.4. Ekzotermik ve Endotermik Reaksiyonlar

Piroteknik kimyasında endotermik bir reaksiyon yoktur. Bu sebeple reaksiyon denkleminde toplam çıktı ekzotermik reaksiyonlardan oluşur. Bununla birlikte

reaktifler süreçleri boyunca reaksiyonların başlatılması, kimyasalların bozunmaları için ısıya ihtiyaç duyarlar. Rekasiyonlar başlatıldığında çoğu piroteknik kompozisyondaki metal elementler sebest bırakılacak ve kendilerine özgü renkli ışıkları açığa çıkaracaktır ve renkli duman oluşturacaktır. Bu aşama devamlı olarak kendi içinde devam eder ve yakıtın da yanması için gerekli enerjiyi kendi içinden sağlar [3].

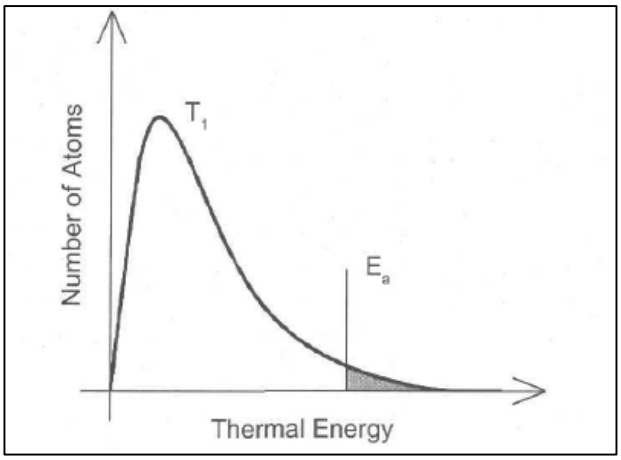
2.5. Tipik Piroteknik Kompozisyonlar

Piroteknikler eğlence sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir. Hatta kitleleri etkileyen spor-eğlence organizasyonlarında da tercih edilir. Piroteknik kompozisyonlara duman, renk, ses, kıvılcım eklemek için çeşitli girdiler vardır. Üretilecek efektin karakterini modifiye etmek için özel katkılar ve özel üretim metodları kullanılır. Hatta efekti bastırmak ve artırmak için de çeşitli eklentiler ve yöntemler vardır; örnek olarak potasyum perklorat, sodyum salisilat, sodyum benzoat içeren piroteknik bileşikleri sandviç şeklinde katmanlar dizmek verilebilir.
Pirotekniklerin kimyasal reaksiyonları –yukarıda söylendiği gibi- ekzotermiktir, ısı ve enerji açığa çıkarırılar, kendi kendine yeten ve devam eden reaksiyonlardır. (Atmosferik oksijene bağlı değillerdir). Bu yüzdendir ki piroteknik malzemeler genellikle diğer yüksek patlayıcılara göre çok daha yavaş tepkime verirler [4].

2.6. Termal Enerji Dağılımı

Verilen herhangi bir sıcaklıkta atomların sıfırdan başlayıp yüksek enerjilere kadar ulaşan termal enerjileri dağılım yetkinkinliği vardır. Böylelikle piroteknik kompozisyonlarıdaki birkaç atomun enerjisi aktivasyon enerjisini aşabilecek enerji seviyesine gelebilir.

Aktivasyon enerjisi (Ea), tepkimeyi başlatmak için geçilmesi gereken bir adımdır. Verilen herhangi bir sıcaklıkta, atomlar sıfırdan başlayıp daha yüksek enerjilere kadar ulaşan bir termal enerji dağılımına sahiptir. Nitekim bir piroteknik kompozisyon içindeki birkaç atom aktivasyon enerjisi Ea'yı geçen enerjiye sahiptir. Aktivasyon enerjisi reaksiyonun başlaması için gereklidir [5].

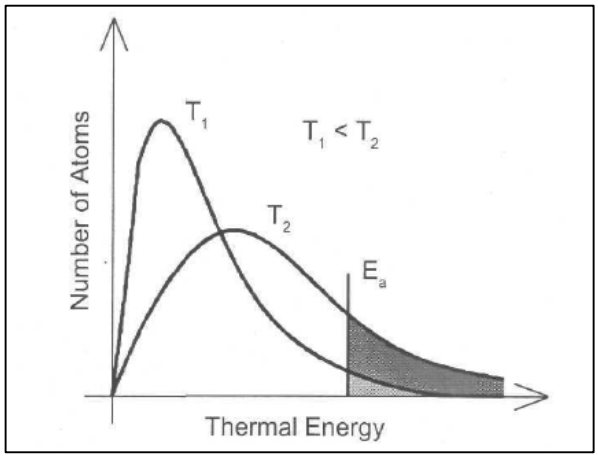


Şekil 2. 1: Atom sayısı ve termal enerji ilişkisi grafiği.

Şekil 2.1'de atom sayısı ve termal enerji ilişkisi grafiği gösterilmektedir. Atom sayısı, termal enerji artışı ile birlikte artmış ve bir pik yapmıştır. Sonra Aktivasyon enerjisine ulaşılmıştır [6].

2.7. Piroteknik Ürün Performansına Etki Eden Etmenler

Sıcaklık yükselkdikçe aktivasyon enerjisini geçen termal enerjili atomların sayısı artmaktadır.

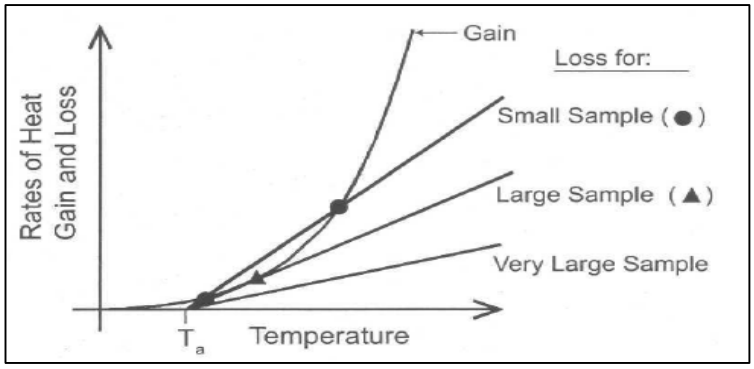


Şekil 2. 2: Atom sayısı-termal enerji dağılımı ilişkisi grafiği.

Sıcaklığın yükselmesinin etkisi, T_2 sıcaklığında oluşan reaksiyonun oranının T_1 sıcaklığında oluşandan çok daha fazla olmasıyla açıklanabilir (Şekil 2.2) [7].

2.7.1. Örnek Boyutu Etkisi

Kazanılan ısının oranı örnek boyutundan etkilenmemektedir. Bununla beraber termal yalıtım etkisiyle kaybedilen ısının oranı ise örnek boyutuna bağlıdır.



Şekil 2. 3: Örnek boyutu-ısı ilişkisi grafiği.

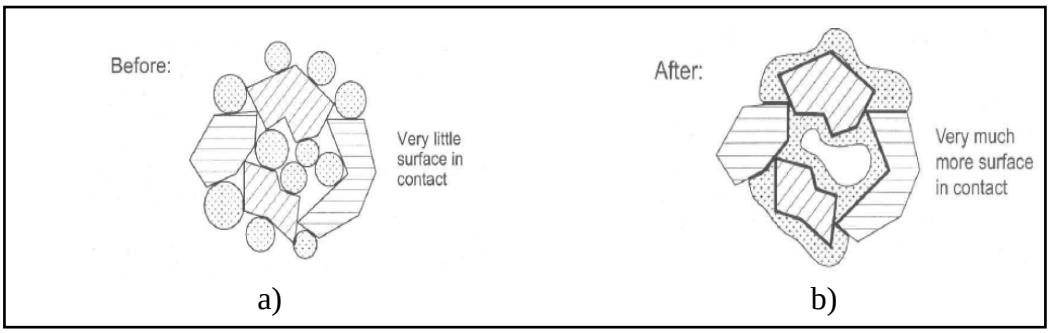
Eğer piroteknik bir malzeme yeteri kadar büyüklükteyse ya da yeterince yalıtılmışsa, kazanılan ısı oranı daima kaybedilen ısı oranından büyük olacaktır. Şekil 2.3'te gösterilen bu grafikte, örnek kendiliğinden alevlenmektedir. Böylece alevlenme zamanı belki çok uzun olacaktır ve ihtiyaç olan miktar da astronomik olarak çok fazla olacaktır [8].

2.7.2. Alevlenme Zamanı

Alevlenme zamanı da piroteknik bir kompozisyonda önemli bir karakteristik özelliktir. Alevlenme zamanı kısa olan kompozisyon daha etkili yanacaktır [6].

2.7.3. Bir Bileşenin Erimesinin Etkisi

Yakıt ve oksidanın her ikisinin de katı halde olduğu bir kompozisyonda göreceli olarak yüzeylerinin çok az bir kısmı fiziksel temas halindedir [6].

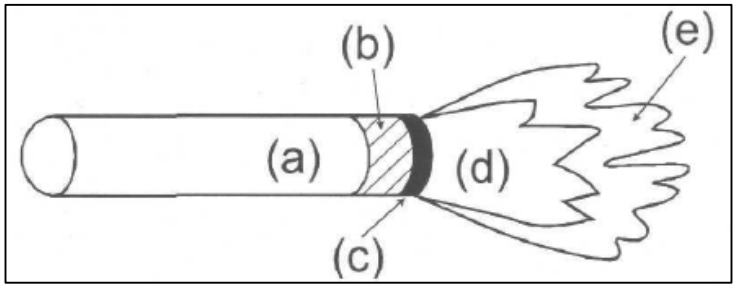


Şekil 2. 4**:** a) erimeden önce, b) erimeden sonra bir bileşenin temas yüzeyi ilişkisi.

Bir bileşenin erimesinin ardından, diğer bileşenlerin bu bileşen üzerinden akışı serbest hale gelmektedir. Böylece yakıt ve oksidanın atomları daha fazla fiziksel temas halinde bulunabilmektedir [9].

2.8. Piroteknik Bir Kompozisyonun Yanması

Yayılmanın bir modeli Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Piroteknik kompozisyon alevlenme sıcaklığında yanmaya başlar ve yanma tamamlanıncaya kadar devam eder. Yanma reaksiyonuna girmeden kalan bir kısım malzeme de kalabilir (Şekil 2.5) [6].



Şekil 2. 5: Yayılma modeli.

- a: Reaksiyona girmeden kalan piroteknik kompozisyon
- b: Serin-uç kısım
- c: Yoğunlaştırılmış fazda reaksiyon (en az bir akışkan faz)
- d: Gaz fazda reaksiyon (akışkan damlacıklar olabilir)
- e: Reaksiyon tamamlanıyor, yanan ürünler soğuyor.

2.9. Yanma Oranına Etki Eden Etmenler

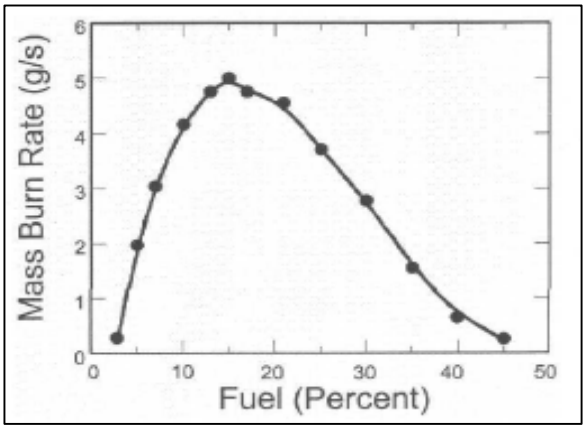
Pirotekniknik bir kompozisyonun yanma oranına aşağıda verilen maddeler etkilidir [6].

- Kimyasalların seçimi
- Yakıt- oksidan oranı
- Karışım derecesi
- Partikül sayısı ve boyutu
- Katkılar ve katalizör
- Sıcaklık, basınç ve sınırlandırma
- Fiziksel form ve konsolide etme (sağlamlaştırma)
- Geometri, kristal ve çevresel etmenler

2.9.1. Yakıt-Oksidan Oranının Etkisi

Tamamen yanma için istenilen bir şey olan ideal orandan farklı şekilde oranlandığında genellikle yanma oranı düşmektedir.

Şekil 2.6'de örnek olarak baryum/boron kromat karışımının (yakıt olarak) yanma oranına etkisi gösterilmektedir [10].

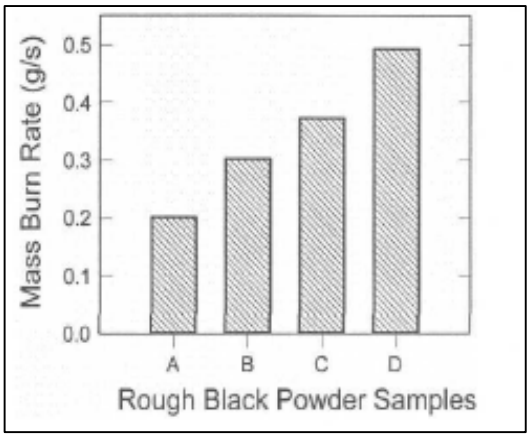


Şekil 2. 6: Yanma oranı yakıt miktarı ilişkisi grafiği.

Yakıt veya yükseltgenin (oksidan) fazlası enerji anlamında bir katkı sağlayamaz ve yanma oranı düşer. Bir diğer deyişle reaksiyon ısısı düşürülür.

2.9.2 Bileşenleri Karıştırmanın Etkisi

İyi bir karıştırma işlemi uygulanmazsa, malzeme piroteknik bir malzeme için ideal bir karışım olmayacaktır ve yanma oranı oldukça düşük olacaktır. Karıştıma işlemine devam edilip ideal bir seviyeye getirildiğinde yanma oranına maksimum seviyesine çıkabilecektir.



Şekil 2. 7: Yanma oranı- tanecik fiziksel şekil türü ilişkisi grafiği.

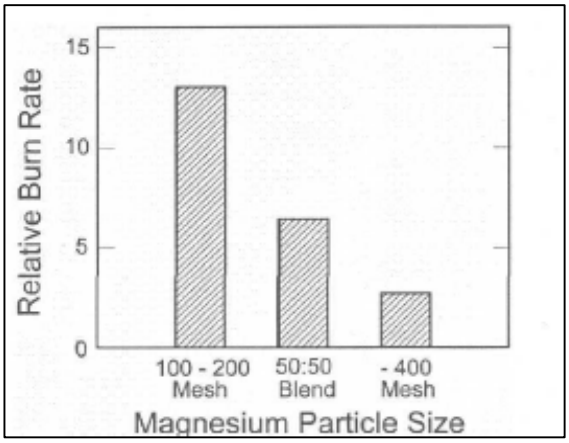
Yakıt ve oksidanın daha hassas bir şekilde temas halindeki karışımın prosesini gösteren grafik Şekil 2.7'de görülmektedir.

- A: 60 meş elekten birçok gez geçirilerek elde edilen kuru karışım
- B: Havan ve dibek ile bir süre ıslak karışım.
- C: 4 saat ıslak top ile öğütülmüş, kurutulmuş, 100 meşten geçirilmiş bir karışım.
- D: Bileşenlerden yakıt, kuru top ile 4 saat öğütülmüş, oksidan eklenmiş ve ıslak top ile 8 saat öğütülmüş, sonrasında kurutulmuş ve 100 meş elekten geçirilmiş bir karışım gösterilmektedir [11].

2.9.3. Partikül Boyutu Etkisi

Piroteknik kompozisyonda karışımdaki taneciklerin taneciklerin boyutu azaldığında kompozisyonun yanma oranı artmaktadır. Bunun sebebi de küçük

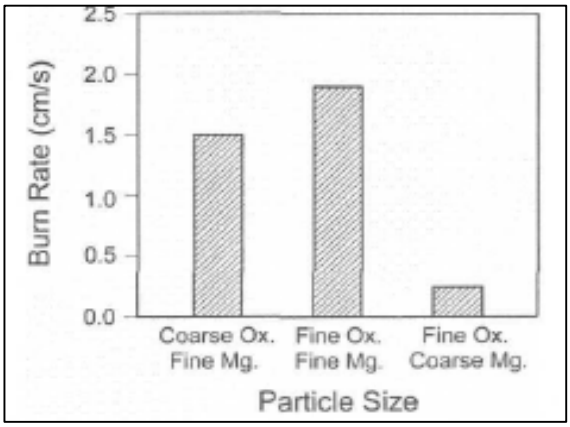
tanecik boyutlarındaki taneciklerin reaksiyon süresince daha kolayca ısıtılabilmiş ve yanma ısısına ulaşabilmiş olmasıdır. (ör. Ea düşer). Ayrıca ek olarak boyut düştüğünde taneciklerin yüzeyindeki atomların fraksiyonun arttığı da söylenebilir. Şekil 2.8'da örnek olarak farklı boyutlarda magnezyum partiküllerinin kullanıldığı kıvılcımların yanma zamanı grafiği görünmektedir [12].



Şekil 2. 8: Göreceli yanma oranı-Mg tanecik boyutu ilişkisi.

Şekil 2.9'daki grafikteki değerlere bir tanecik yüzeyinin kütleye oranı olduğu düşünülebilir. Büyük yüzeylerin kütleye oranının fazla olduğu küçük tanecikler daha reaktif taneciklerdir. Bir piroteknik kompozisyonda tanecik boyutu etkisi daha çok yakıtlar için önemlidir; oksidanlar alevlenme noktasına ulaşmadan önce erimeye başlarlar veya tamamen erirler.

Şekil 2.9'da stronsiyum nitrat (60%), magnezyum (25%), PVC (15%) karışımının yanma oranı grafiği gösterilmektedir.

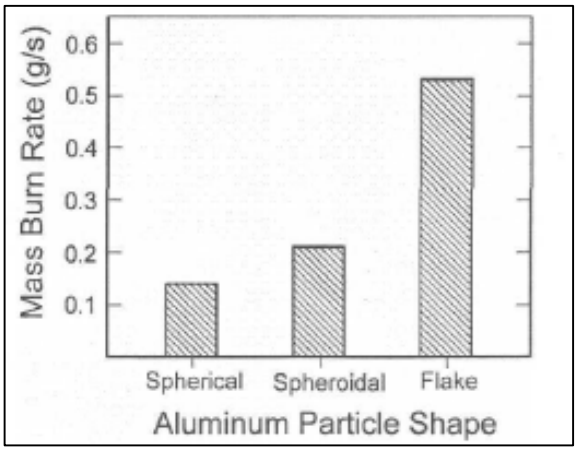


Şekil 2. 9: Yanma oranı-tanecik boyutu ilişkisi grafiği.

En uygun düzeyde bir magnesyumlu kompozisyon için elek boyutu 200-325 meşdir, kaba olanlar için 30-50 aralığındadır. İyi ve kaba oksidan için elek boyutu tasnif edilmedi.

2.9.4. Partikül Şeklinin Etkisi

Tanecik şekli de yanma oranını tanecik boyutu gibi aynı şekilde etki eder. Küresel tanecikler çabucak ısınmaz (göreceli olarak yüzeyin kütleye düşük bir oranı vardır). Şekil 2.10'de potasyum perklorat (64%), alüminyum ~20u (27%), 1 cm çaplı tüplere preslenmiş Al sakız (9%) karışımının yanma oranı grafiği gösterilmektedir [11].



Şekil 2. 10: Kütle yanma oranı- Al tanecik şekli ilişkisi grafiği.

Tanecik şekli de tıpkı tanecik boyutu gibi yakıtlar için önemli bir karakteristik özelliktir. Oksidanlar tutuşmadan önce erimeye başlamış olmaktadır [6].

2.9.5. Katkı Maddelerinin Etkisi

Piroteknik katkı maddesi özel bir piroteknik efekt elde etmek için kompozisyona eklenen malzemelerdir.
Örnekler katkı maddeleri ve kullanım amaçları aşağıda gösterilmiştir.

- $BaCO_3$; asit nötralizasyonunda kullanılır.
- $NaHCO_3$; parıltı-ışıltı geciktirmede kullanılır.

- PVC; klor verici olarak tercih edilir.
- $SrSO_4$; renk ajanı olarak seçilir.
- Dekstrin; dolgu maddesi olarak kullanılır.
- Su; dolgu maddesinin hidrasyonunda kullanılır.

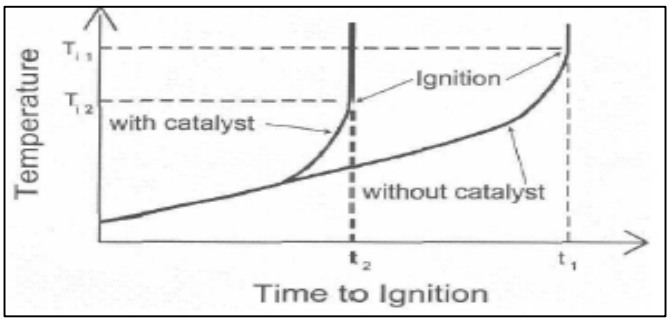
Birçok katkı maddesi aktivasyon enerjisini yükselterek (Ea) veya reaksiyon ısısını (ΔHr) düşürerek yanma oranını düşürür. Bununla beraber, bazı katkı maddeleri genellikle reaksiyon ısısını (ΔHr) yükselterek veya enerji geribildirimi fraksiyonunu (Ffb) yükselterek yanma oranını artırırlar [6].

2.9.6. Katalizörlerin Etkisi

Katalizör — reaksiyonda bitmeyen, tükenmeyen, reaksiyon verme oranını ve hızını pozitif yönde yükselten kimyasallardır. (Piroteknik katalizörler kompozisyonun yanarken ortaya çıkardığı yüksek sıcaklıktan dolayı tükenirler). Bazı katalizörler:

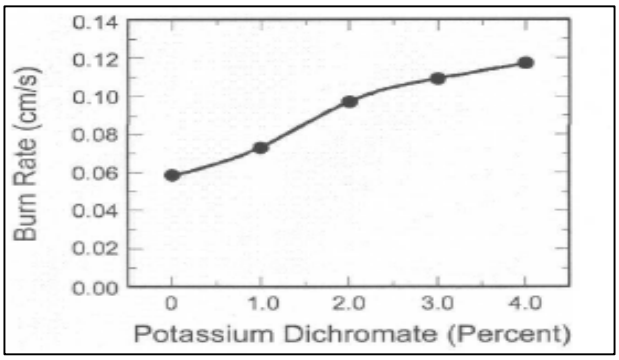
- MnO_2; mangan dioksit
- Fe_2O_3; demir(lll) oksit, kırmızı
- $K_2Cr_2O_7$; potasyum dikromat olarak verilebilir.

Yanma piroteknik katalizörleri oksidanın ayrışma sıcaklığını düşürerek aktivasyon enerjisini azaltıcı yönde etki gösterirler. Bu da kompozisyonun tutuşma sıcaklığını düşürür ve yanma oranını artırır, çünkü artık nispeten düşük tutuşma sıcaklığına ulaşmak için daha az bir zamana ihtiyaç olacaktır (Şekil 2.11) [11].



Şekil 2. 11: Sıcaklık-alevlenme zamanı ilişkisi.

Şekil 2.12'de potasyum dikromatlı karışımın yanma oranı grafiği gösterilmektedir. Normal olarak potasyum klorat 360 °C'de az bir miktar ayrışma ile erir. Fakat mangan dioksit eklendiğinde ise ayrışma sıcaklığı 70-100 °C'ye kadar düşürülür [13]. 4% potasyum dikromat eklenerek iki kat yanma oranına ulaşılabilir.

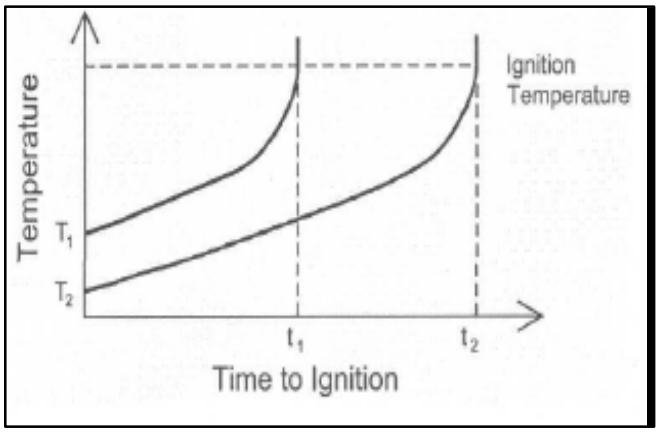


Şekil 2. 12**:** Potasyum dikromatlı karışımın yanma oranı grafiği.

2.9.7. Sıcaklığın Etkisi

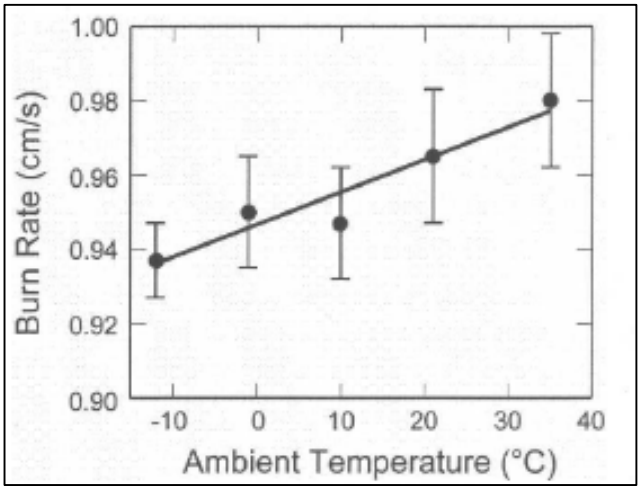
Atmosfer sıcaklığı çevre sıcaklığıdır, ayrıca reaksiyona girmemiş kompozisyonun da sıcaklığıdır.

Ortam sıcaklığı yükseldiğinde, aktivasyon enerjisi düşer; çünkü bir kompozisyonun kendi tutuşma sıcaklığına ulaşması için daha az bir enerji gerekmektedir. Böylece tutuşma sıcaklığına ulaşmak için daha az bir zaman gerektiğinden yanma oranı da yükselecektir (Şekil 2.13) [11].



Şekil 2. 13**:** Sıcaklık-alevlenme zamanı ilişkisi.

Şekil 2.14'de yanma oranı-ortam sıcaklığı ilişkisi grafiği gösterilmektedir. Hobi fitilleri çeşitli ortam sıcaklıklarında ateşlenmiş ve aşağıdaki grafik elde edilmiştir.

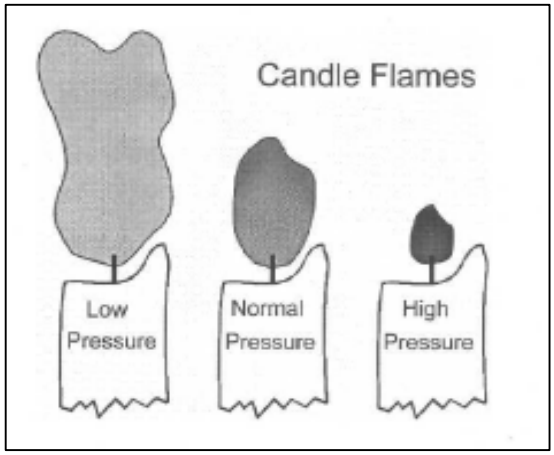


Şekil 2. 14**:** Yanma oranı-ortam sıcaklığı ilişkisi.

-10 °C'den + 35 °C'ye kadar olan 45 °C'lik bir sıcaklık aralığında fitil yanma oranının % 4.5 civarında arttığı gözlenmektedir.

2.9.8. Lokal Basıncın Etkisi

Ortam basıncındaki bir artış, alevlenme ve alev sıcaklığını yükseltir ve alev, yanan yüzey çevresinde görülür (Şekil 2.15) [6].



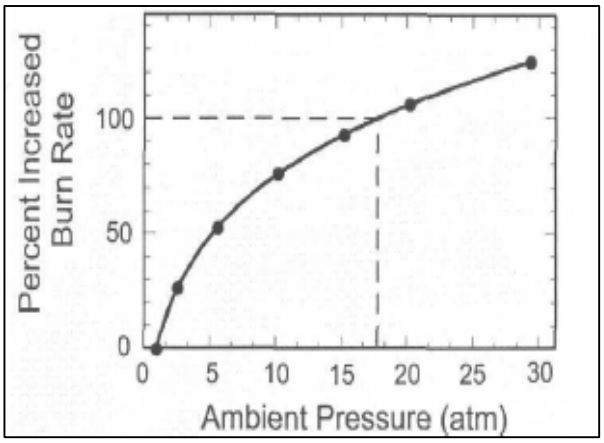
Şekil 2. 15**:** Basınç- alev şiddeti ilişkisi.

Alev daha sıcak yandığında ve bu olay yüzeye yakın gerçekleşiyorsa enerji geribildirim verimliliği yükselir ve yanma oranı yükselir. Yanma oranı, yanarken gaz oluşup oluşmaması birbiriyle etkileşim içindedir. Eğer kompozisyon yanarken gaz çıkışı da oluyorsa bu gaz ortamdaki basıncı artıracak ve yanma oranına da etki edecektir.

Termit (alüminyum ve demir oksidin karışımı)— hemen hemen hiç etkilenmez (gazsız).

Siyah toz (barut) — orta düzeyde etkilenir (% 40 gaz).

Şekil 2.16'de basınç ve siyah toz yanma oranı arasındaki fonksiyonel ilişki aşağıda gösterilmektedir [14].



Şekil 2. 16**:** Basınç ve barut yanma oranı arası ilişki grafiği.

Yanma oranı ve basınç arasındaki genel ilişki yanma oranı (Vieille) denklemiyle gösterilmektedir.

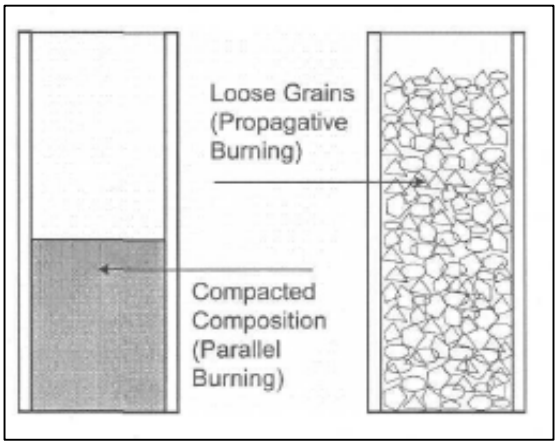
$$R = A.P^{B} \tag{2.1}$$

Yanma oranı (R), cm/s biriminde ve basınç (P), atmosfer basıncı olduğunda; siyah toz için A sabiti 1.21 ve B sabiti 0.24 olmaktadır [15].

2.9.9. Fiziksel Formun Etkisi

Genel olarak paralel ve yayılarak olmak üzere iki tip piroteknik yanma vardır. Eğer yayılmacı bir yanma şekli oluşursa aynı materyal çok daha büyük bir yanma oranıyla tükenecektir. Oluşan yanma tipi, kompozisyon yanarken gaz açığa çıkarıp

çıkarmadığına ve piroteknik malzeme kompozisyonun fiziksel formuna (sıkıştırılmış katı ya da gevşek granül) bağlıdır [11].

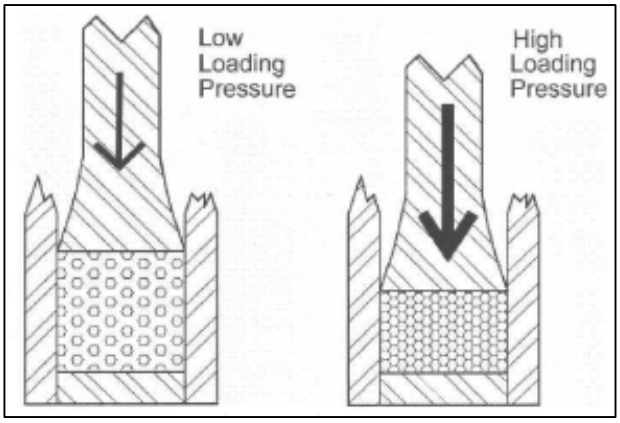


Şekil 2. 17**:** Yanma oranı- kompozisyonun fiziksel formu ilişkisi.

Sıkıştırılmış siyah tozun (barut) yanma oranı 0.5 cm/s civarındadır. Bununla beraber, granül siyah toz açıkta 60 cm/s yanma oranıyla yanar veya şekil 2.17'de gösterildiği gibi kapalı ortamda tutulursa 1000 cm/s oranıyla yanar.

2.9.10. Yükleme Basıncının Etkisi

Yükleme basıncı, piroteknik bir kompozisyona uygulanan sıkıştırmadır. Yükleme basıncını artırmak sıkıştırmayı artırır. Bu da termal iletkenliği artırır (Şekil 2.18) [11].



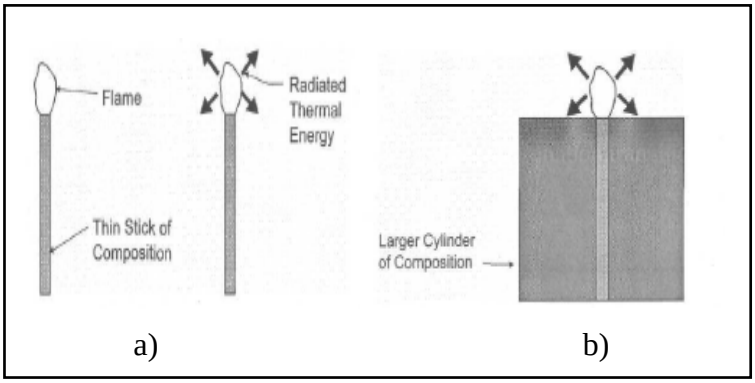
Şekil 2. 18**:** Yanma oranı - yükleme basıncı ilişkisi.

Yanma esnasında hiç gaz açığa çıkmadığında: Yükleme basıncındaki artışlar genellikle yanma oranını artıran termal iletkenliği artırır.

2.9.11. Yüzey Alanının Etkisi

Yanan yüzeyin büyüklüğü arttığında genelde yanma oranı da yükselir. Bunun sebebi de termal enerji veriminin yükselmesidir.

Şekil 2.19'de yanma oranı-yüzey alanı ilişkisi gösterilmektedir. Piroteknik bir kompozisyon kaplı ince bir çubuk düşünüldüğünde (a); parlama ile kendini gösteren enerji çevreye dağılır ve kaybolur (düşük geribildirim verimliliği) [6].



Şekil 2. 19: a), b) yanma oranı-yüzey alanı ilişkisi.

a); piroteknik bir kompozisyon kaplı ince bir çubuk düşünüldüğünde, b); daha kalınca bir çubuğa kaplanan piroteknik malzeme düşünüldüğündeki durumu göstermektedir.

Çubuğa kaplanan pirotekniğin daha kalınca olduğu bir denemede ise (b,c) yayılan enerjinin, kompozisyonun başka kısımları tarafından absorbe edildiği görülmüştür (yüksek geribildirim verimliliği).

2.10. Yanma Oranının Kontrol Edilmesi

Yanma oranı tablo 2.1'de gösterildiği şekilde kontrol edilebilir [6].

Tablo 2. 1: Kontrol mekanizması- yanma oranı ilişkisi.

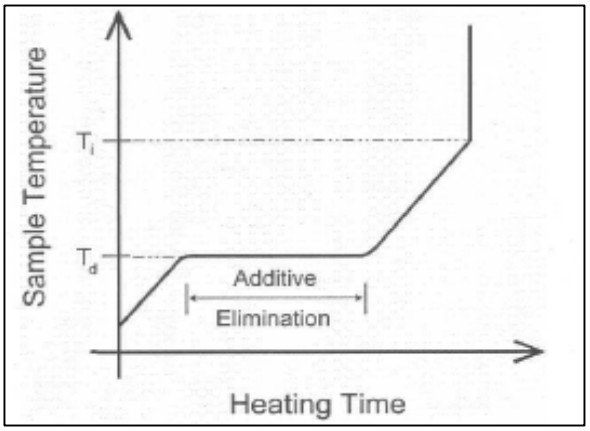
Kontrol mekanizması	**Yanma oranına etkisi**
E_a`yı düşürmek	Daha yüksek yanma oranı
ΔH_r `yı yükseltmek	Daha yüksek yanma oranı
Geri bildirimi artırmak	Daha yüksek yanma oranı
E_a` yı yükseltmek	Daha az yanma oranı
ΔH_r `yı düşürmek	Daha az yanma oranı
Geri bildirimi azaltmak	Daha az yanma oranı

Enerji geri bildiriminin etkinliğine etki eden bu etmenler, termal enerjiyi taşımak için direkt olarak üç mekanizmaya bağlıdır (Tablo 2.2) [6].

Tablo 2. 2: Transfer mekanizması-yüksek geribildirim mekanizması.

Transfer mekanizması	**Yüksek geribildirim verimliliği**
Konveksiyon	Birçok ateş yolu
Radyasyon	Siyah ya da koyu kompozisyonlar
İletim	Metal yakıtlar ve sıkıştırma

Bazı piroteknik katkılar aktivasyon enerjisini yükseltir. Ayrışma sırasında kompozisyon içindeki katkı maddeleri kompozisyondan enerji (ısı) tüketebilirler.



Şekil 2. 20: Örnek sıcaklığı-ısıtma zamanı ilişkisi grafiği.

Şekil 2.20'de örnek sıcaklığı-ısıtma zamanı ilişkisi grafiği gösterilmektedir. Örnek olarak vermek gerekirse, sodyum bikarbonat $NaHCO_3$, 270 °C'de ayrışır (Td) ve CO_2 gazı açığa çıkarır.

Öncül reaktif maddeler ıstıldığında, sıcaklık Td sıcaklığına kadar yükselir. Td'ye ulaşıldığında enerji tüketerek, sıcaklığı Td sıcaklığında tutacak şekilde ayrışma başlar. Sodyum bikarbonat tamamen ayrıştıktan sonra sıcaklık tutuşma sıcaklığına (Ti) doğru tekrar yükselişe geçer. Bazı piroteknik katkı maddeleri reaksiyon ısısını düşürür. Tablo 2.3'de bazı piroteknik malzeme katkı maddeleri ve yanma ısıları gösterilmektedir. Bazı katkı maddeleri yakıt veya oksidan olarak görev yapabilir; bununla beraber bu tip katkılar birincil yakıt ve oksidandan daha az enerji üretirler.

Tablo 2. 3: Bazı piroteknik malzeme katkı maddeleri örnekleri.

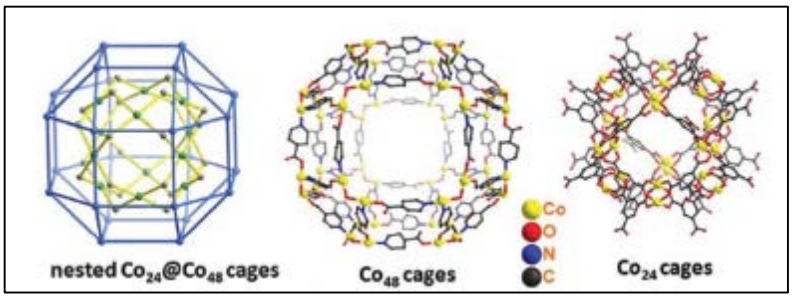
Yakıt	**Amaç**	**Yanma Isısı (kcal/g)**
C	Birincil Yakıt	7.8
Al	Birincil Yakıt	7.4
PVC	Renk Artırıcı	4.4
Dekstrin	Dolgu Maddesi	4.2

Bu katkıların varlığı yanma için toplam reaksiyon ısısını düşürür ve böylece genellikle yanma oranını düşürür.

3. METAL ORGANİK KAFESLER (MOF)

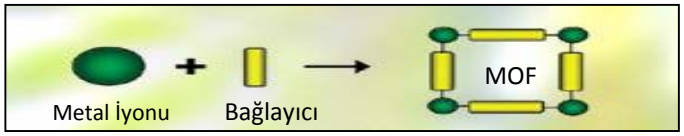
3.1. Giriş

Meta organik kafesler (MOF), ayrıca gözenekli koordinasyon polimerleri olarak da bilinirler. MOF'lar metal atomları ile fonksiyonel organik köprü ligandlardan oluşan gözenekli katı maddelerdir. Bu malzemeler sıklıkla iyi tanımlanmış mikro/mezo ve nano gözenekli üç boyutlu (3D) kafesler şeklinde kristallenirler. Bu tip kafes tersinir şekilde hidrojeni kriyojenik sıcaklıklarda adsorblama fırsatı sunar ve diğer gazların (CO_2, CH_4 vs.) depolanması, ayrılması uygulamaları için de etkili bir uygulanabilirliği vardır. Metal organik kafesler, nanoteknoloji alanında son on yılda ortaya çıkan en heyecan verici çalışmalar arasında yer almaktadır.



Şekil 3. 1: Bazı MOF kafes bileşikleri.

MOF'lar süngerimsi kristal bir yapıda olan, metal iyonu ve bağlayıcı ligand olarak bilinen organik köprü moleküllerden oluşan kafes yapılı malzemelerdir (Şekil 3.1) [16] . Seçilen metal ve bağlayıcının MOF'un karakteristik özelliğine ve kristal yapısına çok önemli etkileri vardır. MOF'lar iki anahtar nitelikleri ile genişçe bir endüstriyel alanda uygulama sahasına sahiptir, bu nitelikler; son derece geniş yüzey alanlarına sahip olmaları ve çok çeşitli değişken kristal yapılar verebilen yapılar olmalarıdır. Ayrıca MOF'lar mekanik ve termal olarak oldukça sağlamdırlar [17].



Şekil 3. 2**:** MOF bileşenleri.

Şekil 3.2'de MOF bileşenleri metal iyonu, bağlayıcı olarak gösterilmektedir. Bu iki ana bileşen birlikte bir MOF yapısı oluşturmaktadır [18] .

3.2. Arkaplan

MOF'lar doğada bulunan ve yapay olarak üretilebilen zeolit ailesinden gelen gözenekli kristal yapılardır. Zeolitler alüminasilikat malzemelerden yapılmaktadırlar.

3.3. MOF Sentez Yöntemleri

Solvo-termal teknikler; kristaller, metal nitrat çözeltisi gibi öncü bir metalin sıcak çözeltisinden büyütülür. Çözücü su ise yöntem hidro-termal adını alır.

Mekano-kimyasal metodlar, öğütme; bunlar gözeneksiz mekonokimyasal metodlar olmasına rağmen isonikotinat (ISA) eklenmesiyle 3D kristal yapılar elde edilebilmektedir. Ayrıca elektr0-kimyasal, sono-kimyasal, konvensiyonel yöntem de diğer sentez yöntemleridir.

Bu tez çalışmasında, Clegg - Russo metodu uygulanmıştır [19].

3.4. MOF'un Moleküler Süngerimsi Yapısı

MOF'lar bilinen materyaller içersinde en geniş yüzey alanına sahip malzemelerdir. Bir gram MOF materyali (bir bezelye tanesi kadar) kırk tenis kortu büyüklüğünde bir alan kadar yüzey alanına sahip olabilir. Çok düşük yığın hacmine sahiptirler, MOF materyallerinin çoğu boşluklardan oluşur ve bu gözenekli yapı onları son derece hafif yapar. Bu çapta geniş bir yüzey alanına sahip olması MOF'ları gazların depolanmasında iyi bir alternatif yapmaktadır. MOF materyalinde gaz moleküllerinin tutulabileceği çok sayıda gözenekler vardır, böylece metan, hidrojen, hidrojen gibi gazların depolanmasında idealdirler [17].

3.5. MOF'lar ve Uygulamaları

3.5.1. Gaz Depolama

Günümüzde fosil yakıtların yerine alternatif enerji kaynaklarının aranılması paralelde daha başka yardımcı alanlardaki çalışmalara da hız vermiştir. Bu sebeple hidrojen gazı ve doğal gaz gibi yakıtların da güvenli ve ucuz olarak taşınabilmesi için ciddi araştırmalar yapılmaktadır [20].

Son derece geniş yüzey alanına ve mikrogözeneklere sahip MOF'lar özellikle metan gazı absorpsiyonu ve depolanmasında önemli bir boşluğu kapatacak gibi gözükmektedir [21]. Metan gazı depolanması için seçilecek MOF gözenek çapı 0.76 nm üzerinde olmalıdır [22], [23]. Örnek olarak kullanılabilecek bir MOF bileşiği olan MIL-101, deniz seviyesinde 1 atm basınç altında uzun süre değişmeden, bozulmadan kalabilmektedir [24].

Büyük yüzey alanı karakteristiği MOF'ları fazlaca hacimde gazları bir sünger gibi emmesine olanak sağlamaktadır. Yukarıda söylendiği gibi bu olağanüstü özellikleri ile MOF'lar çok geniş kapasitede gaz depolama kapasitesine sahiptir. Gaz molekülleri MOF içine adsorblanıp hapsedildiğinde atmosferdeki serbest hallerinden daha az hacim kaplayacaklarından verilen bir basınçta MOF ile dolu bir tank boş bir tanktan daha fazla hacimde gaz tutabilecektir. MOF'ların bu gaz depolama özelliği tamamen tersinirdir ve hapsedilen gaz, uygun basınç koşullarında sadece tankın vanası açılarak serbest haline döndürülebilir. Bu yüzden bu teknolojinin metan, doğal gazı gibi "yeşil" yakıtların kullanımında etkileri çok önemlidir [25].

3.5.2. Doğal Gazlı Araçlar

Doğal gazlı, akışkan petrol gazlı (LPG, NGVs) araçlar benzinli/mazotlu araçlara göre birçok avantajlarından dolayı popüler olmuştur. Bu avantajlar:

Düşük yakıt maliyeti – doğal gaz/LPG, benzin fiyatının neredeyse yarı fiyatına satılmaktadır.

Düşük karbon emisyonu - % 30 oranında daha az karbon dioksit gazı üretir.

Daha az çevreyi kirliliği – büyük oranda azaltılmış parçacıklar ve NOx (Azot Oksit) emisyonu olarak verilebilir.

Düşük bakım masrafı, doğal gaz benzine göre daha temiz bir yanma sağlar. Bununla beraber doğal gazla çalışan araçların kullanımını kısıtlayacı önemli bir nokta ise gazı depolama ve tekrar doldurma işlemleri olmuştur. Tipik olarak doğal gaz 300 atm'ye kadar çok yüksek basınçta depolanır. Bu da özel dolum istasyonlarında enerji ve para sarfiyatıyla doldurulacak ağır silindirik çelik tanklara ihtiyaç doğurmaktadır.

MOF'lar buna daha düşük basınçlarda kütlece daha fazla kapasitede gaz depolayarak bir çözüm sunmaktadır. Bu da tanklar için sıkı gereklilikleri ortadan kaldırır ve böylece trasferi kolay daha hafif tanklar elde edilir. Düşük depolama basıncı manası bu ağır ve pahalı dolum altyapısına artık ihtiyaç olmayacağı ve evde bile tankların tekrar dolumuna imkan verebileceğidir [26].

3.5.3. Asetilen Depolanması

Asetilen plastik üretimi, müşteri ürünleri gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan kimyasallar için ve oksi-asetilen metal kesim tekniğinde kullanılan önemli bir hammaddedir. Tek başına Amerika yılda onbinlerce ton asetilen üretir; ama buradaki en dezavantajlardan birisi bu hammaddenin nakil işlemidir. Sadece atmosfer basıncının sadece iki katı basınlarda bile (2 atm) tehlikeli ve patlayıcıdır. Asetileni güvenli bir şekilde depolamak için silindirik tüpler hem gözenekli bir malzeme hem de aseton gibi bir solvent ile birlikte doldurulmalıdır.

MOF'lar muhtemel depolama kapasitesini artırır ve bu pazarı değiştirirecek, asetilen depolama zahmet ve maliyetini düşürecek potansiyelde yegane adaydır. Bu gazın depolanacağı düşük basınçlarda, MOF ile doldurulmuş bir teneke kutu, alışılagelmiş boş olandan iki yüz kat fazla hacimde asetilen tutabilir [27].

3.5.4. Karbon Yakalama

MOF'lar CO_2'yi diğer gazlardan son derece etkili olarak ayırabilirler. Bunun yanında güç santrallerinden karbon yakalamada son derece uygundur. Fosil yakıtlarının yanması sonucu açığa çıkan CO_2 gazının atmosferde keskin olarak artması günümüz medeniyetinin başetmek zorunda olduğu büyük çevresel problerden biridir. Önümüzdeki onyıllar boyu fosil yakıtlarının birincil enerji kaynağımız olacağı düşünüldüğünde jeopolitik ve ekonomik gerçekler gözetilerek

CO_2 emisyonunu düşürebilecek ciddi çabalar sarfedilmelidir. Böylece bu emisyonları kısıtlamak ve minimize etmek, özel olarak karbon yakalama ve tutma (CCS) adına küresel bir yönelim vardır. CCS, CO_2 gazını yakalama, sıkıştırma, uygun bir bölgeye trasfer etme ve güvenli olarak saklanabilicek derin jeolojik formasyonlara enjekte etme şeklindeki uygulamaları kapsar, CSS uygulanmazsa bu gaz atmosfere salınacaktır. CSS'de ilk adım CO_2'yi diğer gazlardan ayırmaktır. Bu ayrıma prosesinde kullanılan etkili bir yöntem amin ile yoğurmadır. Bu yöntem yoğun enerji sarfeden, toksik ürünler oluşturan ve çok da etkili olmayan bir yöntemdir.

MOF'lar bu probleme çevre dostu, etkili, daha fazla CO_2 yakalayabilen, tekrarlamak için daha az bir enerjiye ihtiyaç duyan, umut verici, alternatif bir çözüm sunmaktadır. MOF yapılarının hedeflenen isteğe göre tasarlanıp ayarlanabilmesi, bu malzemelerin uygulanacak bazı kendine özgü CO_2 yakalama uygulamalarında (son yanma, ön yanma ya da oxy-yakıt yanma) kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır [28].

ABD enerji bakanlığı (DOE), MOF'ları, en umut verici yeni nesil karbon yakalama teknolojisi olarak tanımlamaktadır. Pike araştırma şirketi karbon yakalama ve tutma pazarının 2030 yılına kadar 221 milyar dolar seviyesinde olacağını tahmin etmektedir.

3.5.5. Ayırmalar

Ayırma işlemi endüstride uygulanan en önemli ve en masraflı işlemlerdendir. MOF'ların benzersiz özellikleri bu işlemin daha etkili ve daha ucuza yapılmasının önünü açmaktadır. Küresel ekonominin büyük bir kısmı günlük hayatta sıklıkla karşılaştığımız ve kullandığımız kimyasalların ayrılması, saflaştırılması işlemlerinde birçok endüstri kolunda gözenekli katıların kullanımına bağlıdır. Üstün yüzey alanları yapı ve özellik olarak hedeflenen şekilde tasarlanabilme özellikleri ile MOF'ların bu işlemlerdeki performansı hali hazırda kullanılan bilinen malzemelerinkini geçmiştir.

Ayarlanabilir gözenek boyutları, yüzey işlevselliği ve ayrıca geniş yüzey alanları sayesinde MOF'lar daha önceden ayrılması zor, hatta imkansız olan karışımların birbirlerinden izole edilmesinde etkili bir malzeme olarak umut verici sonuçlar vermektedir [29].

3.5.6. Doğal Gaz İşleme

Doğal gaz (NG) genellikle CO_2, H_2S gibi kirletici maddeler içerebilir. Doğal gaz ekstrakte edildiğinde "asit gazlar" olarak da bilinen, doğal gazı sıkıştırma ve taşıma işlemlerinde kullanılan altyapı teçhizatlarına korozif etkisi olan kirleticiler açığa çıkarlar. Bu kirlilik rafineride doğal gaz trasfer edilmeden ve satılmadan uzaklaştırılmalıdır. Kirlilik, yani asit gazları, kimyasal absorbsiyon işlemi temelli amin ovma tekniği ile uzaklaştırılır. Bununla beraber bu işlemin önemli sakıncaları vardır. Çok fazla enerji sarfeden bu işlem ile amini yeniden elde etmek için yüksek sıcaklık gereklidir. Aminler ayrıca son derece koroziftirler ve toksiktirler. Özel bir tankda depolanma ve özel bir muamale isterler. MOF'lar ise toksik olmayan, makul seviyede bir maaliyeti olan, aminlere alternatif bir doğal gaz işleme malzemesidir. Açıkça görünen yüksek bir performansa sahip olan MOF'lar, daha fazla bir kapasiteye, daha iyi bir seçiciliğe, daha uzun bir ömüre, ve etkili bir gözenekli yapıya sahiptirler ve aminlere göre daha basit koşullarda çalışabilirken daha düşük enerji sarfederler [26].

3.5.7. Hidrokarbonların Ayrılması

Etilen, propilen, asetilen, metan gibi yumuşak hidrokarbonların ayrılaması işlemi de endüstride uygulanan önemli uygulamalardan biridir. Yüksek saflıkta propilen ve etilen plastikler gibi tüketici ürünlerinde hammadde olarak kullanılır ve aynı zamanda asetilen petrokimya ve elektronik endüstrisinde önemli bir hammaddedir. Sanayide önemli alanlarda hammadde olarak kullanılan alkenler, alkanlardan sentezlenirler ve bu sentez reaksiyonları da %100 verimle gerçekleşmez. Dolayısıyla dönüşüm işlemi sırasında ve sonrasında alkanlar ve alkenler bir karışım halinde bulunur ve sonraki işlemler için de bu hidrokarbonların saf olarak birbirlerinden ayrılmış halde elde edilmeleri gerekmektedir [30], [31]. Çok sayıda karbon atomu içeren uzun hidrokarbon zincirleri ile zincirdeki çifte bağın π elektron bulutu birbirlerini etkilerler. Ayrıca uzun zincirli hidrokarbonlar, karışımda kendi aralarında da etkileşime girerler. Bu sebepledir ki bir hidrokarbon karışımında uzun zincirli alkenleri alkanlardan ayırmak kısa zincirli alkenlere göre daha zordur. Bununla beraber bu ayırma işlemleri oldukça fazla enerji harcayan kimyasal

işlemlerdir. Öncelikle ham petrol daha sonra dondurucu sıcaklıklarda daha yumuşak olan hidrokarbonlara yıkılır. MOF'lar bu ayrılma işleminin daha yüksek sıcaklıklarda yapılmasına imkan verir ve ayrılma işlemi için gerekli dondurucu sıcaklıklardaki soğutma adımını gereksiz kılarak enerji ihtiyacını ve dolayısıyla maliyeti azaltır. Her bir hidrokarbonu tek başına ayırabilmek için MOF'lar hedeflenen seçiciliğe ve etkisine göre tasarlanıp sentezlenebilir [26], [32].

Hidrokarbon karışımının ayrılması işleminde MOF malzemeler de başarılı bir şekilde kullanılmıştır: Seçilmiş bir bileşenin bir hidrokarbon karışımından başarılı bir şekilde ayrılmasına örnek olarak Zn-karboksilat metal organik kafesleri (ZIF-7) kullanımı verilebilir. (ZIF-7) ile C2 ve C3 alkan ve alken karışımından izobutan kolayca ayrılabilmiştir [33], [34].

Ayrıca CPO-27 ve ZIF-8 gibi elenerek uygun gözekli halleri seçilmiş MOF'lar da seçici olarak alkanları ve alkenleri ayırmada kullanılmaktadır [35], [36].
MIL-47 ve MIL-53 MOF bileşikleri de aromatik hidrokarbonların ayrılmasında güncel olarak kullanılmaktadır [37].

3.5.8. Gelişen Uygulamalar

MOF'ların benzersiz özellikleri bu materyallerin farmasötik, medikal görüntüleme, algılama gibi yeni uygulama alanlarında kullanımının önünü açmaktadır.
MOF'lar dünyadaki çoğu üniversitede yoğun bir araştırma alanıdır, bu alanda her yıl binlerce makale yayınlanmaktadır. Benzersiz özellikleri ile MOF'lar çok çeşitli maddeler için depolamada, kimyasal reaksiyonalarda, sentezlerde bütünüyle yeni yöntemler. Bahsedilen yeni uygulama alanlarının hızlı gelişimine son derece etkili katkı sağlamaktadırlar [17].

3.5.8.1. İlaç Taşınımı ve Saklanması

Birçok hastalığın tedavisinde umut veren ilaçların gelişimi zayıf biyoyararlılık sebebiyle rafa kaldırılmıştır. Mesela ihtiyaç olan bölgeye kontrollü ilaç ulaştırılması başarılamamıştır. Toksik olmayan ve biyobozunur MOF'ların anti-tümör ve anti-retroviral ilaçlar dahil çok sayıdaki tedavi edici moleküllerin kontrollü şekilde

ulaştırılmasında ve kapsüllemede kullanımında uygun oldukları gösterilmiştir. MOF'lar, gözenek boyutları hedeflenen amaca göre tasarlanıp sentezlenerek arzulanan uygulamada etkin olarak kullanılabilirler. Bu bağlamda uygun genişlikte depolama kapasitesine ve ayrıca bazı özel ilaç moleküllerinin uzun-yavaş salınım performansına uygun şekilde sentezlenmiş MOF yardımıyla ulaşmak mümkündür [38].

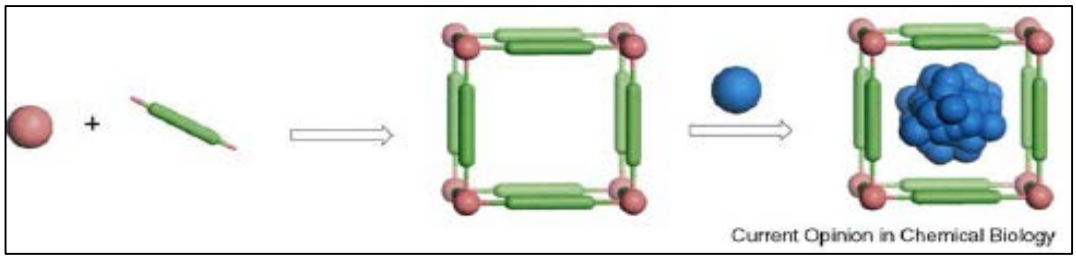
MOF'lar ilaçların vücuda taşınımında yeni yollar sunarlar:

- MOF'lar ayrıca yüksek kapasiteli ilaç yüklenebilmeye olanak sağlamanın yanında, biyobozunudur ve çok yönlü fonksiyonel özellikleri vardır.
- MOF'lar ilaç dağıtıcı ajanlar olarak kullanılabileceklerdir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar uyarınca ilaç taşıyıcısı olarak MOF'ların medikal uygulamalarda kullanılması ile ilacın vücut içinde taşınırken karşılaşılabilecek muhtemel bazı problemlerin önüne geçilebileceği belirtilmiştir [39]. Model ilaç olarak ibuprofen kullanılan deneylerde, MOF'lar, 1 gram MOF başına 1,4 gram ilaç şeklinde üstün bir ilaç taşıma kapasitesi ve son derece uzun bir salınım süresi göstermiştir (yapay vücut sıvısı içinde üç hafta).

Yapılan bir araştırma göstermiştir ki, gözenekli demir (III) trimesat, MOF yapısında MIL-100, bilinen en iyi polimer ya da lipozom sisteminden 5 ila 60 kat daha fazla busulfan tutabilmektedir. Ayrıca da en iyi taşıyıcıdan 20 kat daha fazla azidotimidin trifosfat taşıyabilmektedir [40].

Torad ve arkadaşları ise araştırmalarında MOF'ların karbonizasyonuyla 50 nm çapında nanogözenekli karbon (NC) tanecikler sentezlemeyi başarabilmişlerdir. Çalışmalarında ZIF-8 kristallerinden sentezledikleri MOF türevli nanogözenekli karbon (MOF-NC) yapıların da işlevsel ilaç taşıyıcılar olarak sunulabileceğini göstermişlerdir [41].

Nanogözenekli karbonlar MOF'lardan veya gözenekli koordinasyon polimerlerinin (PCPs) girdi olarak kullanılmasıyla da sentezlenebilmektedirler [42].



Şekil 3. 3: MOF'ların oluşumu ve fiziksel kapsüllemeyle ilaçların MOF' yüklenmesi.

Sonsuz sayıda MOF çerçevesinden sadece bir birim anlaşılması için gösterilmiştir (Şekil 3.3) [43].

3.5.8.2. Medikal Görüntüleme

MR gibi medikal görüntüleme teknikleri tipik olarak normal ve hastalıklı dokuları ayırt etmek için aşırı dozlarda zıt maddelerin uygulanması esasına dayanır. Hastalıkların erken ve tam teşhisinde az bir miktar zıt madde kullanılarak bile etkili biyomedikal görüntüleme için daha hassas metodların geliştirilmesi önemli bir yenilik olacaktır. MOF'lar özlerinde biyobozunurdurlar ve yüksek orandaki gözenekli yapıları, onları içlerine yüklenmiş maddelerin hedeflenen noktaya taşınmasında ideal bir taşıcıyıcı yapmaktadır. Ayrıca araştırmalar vücudun bazı hedef bölgeleri için de bu çalışmaların uygulanabileceğini göstermiştir [44].

3.5.8.3. Sensörler

MOF'lar diğer sensör malzemelerinin karşılaştığı zorlukların üstesinden gelebilme ve son derece hassas, sağlam, kompakt algılama cihazlarının temelini oluşturabilecek potansiyele sahiptirler.

MOF'ların ayarlanabilir gözenekliliği ve geniş yüzey alanları, onları algılama uygulamalarında analiti tanımada ideal yapmaktadır [45].

Yapılan çalışmalarda optik, manyetik ya da elektronik uygulamalar başta olmak üzere çok daha farklı alanlarda birçok MOF örneği sensör olarak konak-konuk ilişkisi mantığıyla çalışarak son derece tatmin edici sonuçlar vermektedir [46], [47].

Üzerinde çokça çalışılan MOF temelli algılama cihazları içinden MOF ince filmleri bu alanda umut vaat eden bileşikler olarak seçilmişlerdir. Sensör olarak çalışma işlemlerinde tepki mekanizmalarına göre sınıflandırılmışlardır [48].

Hupp çalışma grubunun araştırmalarında da ZIF-8 MOF yapısındaki ince filmlerin fotonik sensör olarak etkili çalışabildiği vurgulanmıştır [49].

3.5.8.4. Nanomühendislik Malzemeleri

MOF'ların gözeneklilikleri ile alakalı diğer bir özelliği de son derece yaygın kullanılan endüstriyel gazların filtrelenme ve ayrılması uygulamalarında kullanılabilme potansiyelleridir. Ayrıştırma düzeneğinde kullanılacak kendine özgü MOF bloklarının tercih edilmesi ile hedeflenen gazın ayrılabilmesi mümkün kılınabilirken karışımdaki diğer gazların geçişine izin verilebilecektir.

4. KULLANILAN ANALİTİK TEKNİKLER

4.1. Tek Kristal X-Işını Kırınım Tekniği ve Veri Toplama (SXRD)

Her bir bileşenin bireysel olarak moleküler yapısının aydınlatılmasında SXRD tekniği kullanılmıştır ve sentezlenen her piroteknik MOF'un hangi özelliklere sahip olduğu, nasıl kristallendiğinin anlaşılması amaçlanmıştır.

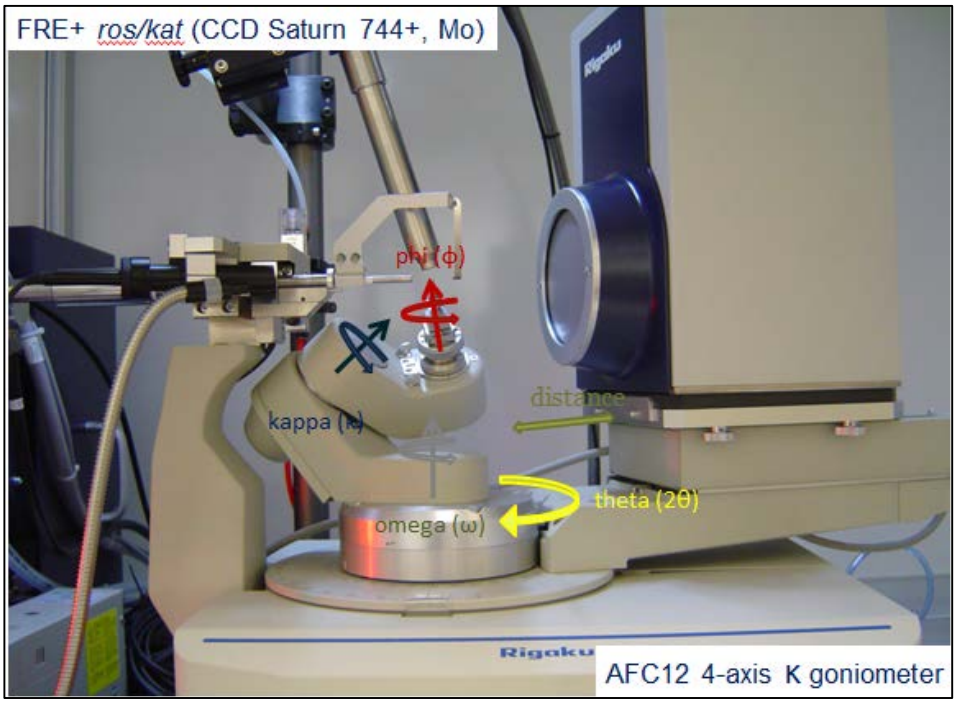
4.1.2. Kristal Seçimi ve X-Işını Difraktometresine Yerleştirme

Optik bir mikroskop kullanılarak uygun bir tek kristal seçilmiştir. Seçilen kristal çift, kırılmış ve hasar görmüş olmamalıdır; seçilen tüm kristal gövdesi üretilen x ışını ile tamamen yıkanabilmesi için uygun boyutlarda olmalıdır. Eğer bu kriterler sağlanmazsa kırınım modelinde sistematik hatalara neden olunabilir. Kristal pip (divit benzeri aparat) üzerine alınarak açıölçer başlığına yerleştirilmiştir. Oda sıcaklığında karakterizasyonu yapılan kristaller pip üzerine termal şartlardan etkilenmemesi nedeniyle viskoz bir yağ olan silikon bazlı gres yağı fazlası sıyrılıp kullanılarak alınmıştır. Dondurucu sıcaklıklarda karakterizasyonu yapılan kristallerde ise parafin yağı veya gres yağına göre daha az viskoz olan silikon yağı kullanılmıştır. Açıölçer başlığına pip marifetiyle monte edilen uygun boyutlardaki karakterizasyonu yapılacak kristalin ϕ, κ, ω pozisyonlarında doğru şekilde konumlandırılarak x-ışınlarına uygun açılardan efektif olarak maruz kalması sağlanmıştır.

4.1.3. Difraktometre

Tek-kristal x-ışını difraksiyon verisi Rigaku AFC12 açıölçer başlıklı, hassasiyeti artırılmış (HG) Saturn 724+18bit CCD (Charge-Coupled-Device) model detektöre sahip FR−E + Superbright, Mo Kα dönebilen ve optik kameralı anot x-ışını jeneratörlü, sağ el kullanımına uygun VHF Varimax 100μm odaklı (KAT) ve sol el kullanımına uygun VHF Varimax 70μm odaklı (ROS) difraktömeterler kullanılarak toplanmıştır (Şekil 4.1) [50].

Ayrıca Bruker ApexII CCD Quazar model x ışınışını tek kristal kırınım cihazı da kullanılmıştır.



Şekil 4. 1: Rigaku VHF Varimax x ışını kırınım cihazı.

KAT/ROS difraktometreleri Mo tüpten x-ışını üretirler. (λ = 0.71073 Å). OCC soğutucu, kristalin bozunmasını önlemek ve molekül içi hareketleri minimize etmek için sıvı N_2 ile kristali 100K'a soğutur. Birçok kristal bu koşullar altında analiz edilmeye eğilimlidir. Bir malzemenin değişik sıcaklıklar altında yürütülen çalışmaları doğrultusunda bu koşullar değiştirilebilir. CCD dedektörü aynı anda çeşitli açılarla difraksiyona uğramış x ışınlarını toplama yeteneğine sahiptir. Bu özellik veri toplama zamanını kökünden değiştirerek günlerden saatlere düşürürür. X ışınları direk CCD dedektör tarafından kaydedilmez. Fosfor kaplaması x ışınına maruz kaldığında görünen ışığın bir görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü CCD çipine fiber optik kablolar yardımıyla iletilir. Elektronların termal uyarımlarından dolayı oluşan elektonik gürültü seviyesini en aza indirmek için CCD çip soğutulur, çip bilgisayar tarafından dijital görüntüler oluşturmak üzere okunur.

4.1.4. Veri Toplama

Hücre belirleme, veri toplama, veri dönüştürme ve arıtma, hücre iyileştirmeleri işlemlerinde ve absorpsiyon doğrulamalarının uygulamalarında Crystal Clear-SM Expert 3.1 yazılım paket programı kullanılmıştır. Veri toplama tamamlandığında yansımalar birleştirilmiştir. Bu birleştirilen yansımalar ölçeklendirilmiş ve ortalaması alınmıştır. Sonra da absorpsiyon düzeltmeleri uygulanmıştır. Yapılar direk ya da Olex 2-1.2 grafik kullanıcı arayüzü içinde yüklü SHELXS97 ya da Superflip programları içindeki Patterson metodları yaklaşımı gibi çeşitli metodlar kullanılarak çözülmüştür [50]. Atomlar ilk adımda otomatik olarak yanlış işaretlenmişse ufak değişiklikler yapılarak düzeltilmiştir. Bu durum çoğunlukla azot ya da oksijen atomları karbon atomu olarak yanlış tanımlandığında uygulanmıştır. Bu değişiklikler, yanlış işaretlenmiş atomun etrafındaki kalan elektron yoğunluğuna (Q peaks) bakılarak bulunmuştur. Her bir atomun doğru adlandırılıp adlandırılmadığı bağ uzunlukları, atomların yaptığı bağ türleri tespit edilerek bulunmuştur. Yapılar SHELXL2013'da iyileştirilmiştir. Kristal yapı çözüldüğünde ve saflaştırıldığında kristalografik bilgi dosyası (cif) dosyaları deneysel koşullar, atom loksayonları, simetri operasyonları, isimlendirme gibi tüm gerekli bilgileri içermesi bakımından güncellenmiştir.

4.1.5. Yapısal Analiz

Mercury 3.3 kullanılarak kristaldeki herbir molekül görüntülenmiştir. Bu işlem her bir malzemenin kristal paket yapısını gözlemek için uygulanmıştır. Mogul 1.6 kullanılarak bağ uzunlukları, açılar, herbir MOF ile ilişkili torsiyon açısı belirlenmiştir. MOF ürünlerinin CSD'de bulunan benzer yapılarla kıyaslandığında sıradışı özelliklerinin tanımlanmasına olanak sağlamaktadır.

TOPOS 4.4 programı da kristal yapılarının geometrik ve topolojik olarak analizinde kullanılmıştır. Program, kristal yapısı içindeki atomlar ve moleküller için VDP'leri hesap etmekte kullanılır. Yapı içindeki herbir atom için koordinasyon numarasını, ayrıca kovalent ve kovalent olmayan etkileşimleri de listeler. Bu program özellikle MOF yapılarına ve yapının nasıl paketlenmiş olduğuna bakmak

için kullanılan bir programdır. Metal koordinasyonu ve MOF yapısı içindeki boşluk hacimlerini belirlemek için de kullanılır [50], [51].

4.2. X-Işınları Toz Kırınım Analizi (PXRD)

PXRD ayrı ayrı tüm bileşenlerin, MOF yapılarının ve bireysel reaktiflerin bileşim içindeki durumlarını incelemek için kullanılmıştır. PXRD örnek ile ilişkili birim hücrenin tanımlanmasında kullanılabilir ve SXRD sonuçlarıyla kıyaslanabilir. SXRD sonuçları toz desenleri (modelleri) simule etmek için kullanılabilir ve bunlar örnekten toplanan gerçek toz desen ile kıyaslanabilir. PXRD sonuçları seçilen bir tek kristalin tüm numuneyi temsil edip etmediği hakkında fikir sahibi olmak için de destekleyecektir. PXRD sonuçları, kristal maddenin SXRD verisi toplamak için yeterince iyi kristallenmediği durumlarda da etkili sonuçlar vermektedir. Örneklerin verisi arka plandaki gürültüyü minimize etmek için Si malzemeden düşük zeminli örnek tutucu (20mmx0.5mm örnek boşluklu) kullanılarak toplandı. Taramalar, 2θ bölgesi 5-60° aralığında 1 adım/saniye olmak üzere toplamda 1097 adımda yapıldı. Herbir tarama Diffrac Suite Commander 4.6 yazılımı kullanılarak 20 dakika süresince yapıldı. EVA 16.0 (Copyright © Bruker-AXS 1996-2010) bilgisayar programı kullanılarak veriler analiz edilmiştir. Ölçülen materyalden ve hesaplanmış toz deseninden SXRD verileri türetilmiştir. Herbir desen kaydedildi ve sonra uygun olabilicek bir yapı ile eşleşip eşleşmediği kıyaslanmıştır. MOF modelleri ayrıca başlangıç malzemelerinin bireysel PXRD modelleri ile de kıyaslanmıştır.

4.3. Termal Analiz Metodları

Her bir MOF yapısının termal profillerinin incelenmesinde DSC cihazı kullanılmıştır. Ayrıca herbir başlangıç materyalinin de erime davranışlarının, saflıklarının, bozunma kinetiklerinin belirlenmesinde aynı yöntem uygulanmıştır.

Termal analizde Mettler-Toledo DSC 821e model düşük sıcaklıkta sıvı N_2 ile çalışmaya imkan veren ve TSO801RO Universal model otomatik numune alma robotu donanımlı bir cihaz kullanılmıştır. 2 – 14 mg arası numune Al numune kaplarına alınmış ve ağızları kapatılarak robot üzerindeki numune yuvalarına yerleştirilmiştir, daha sonra Star 2.1 yazılımı kullanılarak 25 C^o dan başlayıp 600˚C

ye kadar 10˚C/dk şeklinde sıcaklığın artacağı bir program yazılarak cihaz çalıştırılmış ve analiz yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Azot bakımından zengin olarak tasarlanıp sentezlenmiş MOF yapıları güçlü birer enerjetik malzeme olarak literatüre girmiştir [52], [53]. Metal organik polimer yapıların yakılarak aktif hale getirildiğinde yüksek enerji açığa çıkarabilecek ürünler olarak tanınması düşüncesi aslında uzun zamandır bilinmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalarda metal tuzları ve bazı metal karmaşık yapıları patlayıcı madde üretimi endüstrisinde bir süredir kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan bazı metal katyonlar (Pb^{2+} and Ag^{+}) ve bazı enerjetik anyonlar (N_3^- and NO_3^-) ya da hidrazin gibi ligandlar örnek olarak verilebilir.

Bir süre önce daha yeşil ve çevreye daha az zararlı bir enerjetik malzeme olan Zn (II) hidrazin azid kullanılarak sentezlenmiş tek boyutlu bir MOF yapısı, $[Zn(N_2H_4)_2(N_3)_2]_n$, rapor edilmiştir [54]. Yapıdaki azot yüzdesi % 65.6 olup bileşiğin yanma ısısı da 5.45 MJ/kg'dir.

Azot içeriği bakımından yüzdesi fazla ve özellikle 1A ve 2A grubu metalleri tercih edilerek sentezlenmiş piroteknik karışımlar daha çevreci bir enerjetik ürün geliştirmek adına seçilmektedir. Araştırmacılar tarafından azotça zengin bileşiklerin piroteknik endüstrisinde kullanılması daha etkili sonuçlar elde edebilmek için tavsiye edilmektedir [1].

Öte yandan azot yüzdesi fazla olan azotça zengin piroteknik malzemelerin birçok fayda sağladığı Klapötke ve arkadaşları tarafından vurgulanmıştır [55].
Klapötke çalışma grubundaki araştırmacılar stronsiyum bis(1-metil-5-nitriminotetrazolat) monohidrat adında azot atomu ve 2A grubu metal elementlerinden stronsiyum içeren yeni bir piroteknik ürün sentezlediklerini duyurmuşlardır [56]. 2A grubundan bir toprak alkali metali ile yapılmış olan bu tip çalışmalardan sonra kendi çalışmamız olarak 1A grubu alkali metalleri kullanılarak farklı kompozisyonlarla denemeler yapılmak istenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı piroteknik ürünlerin ve piroteknik efektlerin kalite ve performanslarının daha tutarlı, daha kararlı olması adına yeni üretim metotların geliştirilmesidir. Bu sebeple reaktiflerin fiziksel karışım yerine MOF kullanımıyla kimyasal karışım ve kimyasal bağlanma ile maksimum derece etkili ve kararlı bir

temas sağlanması amaçlanmıştır. Yakıt ve oksidanı bir çerçeve içinde bir araya getirerek daha tutarlı bir piroteknik performans elde edilmesi sağlanacağı düşünülmüştür. Çerçeveler tarafından sağlanan yapısal güçlendirmenin yanında bu yeni yaklaşım, ayrıca piroteknik malzemelerin kararlı halde bir arada bulunmasına da vesile olacaktır. Son dönemde bu bakış, enerjetik metal gruplarında ana odak noktası olmuştur. Bu çalışmada piroteknik endüstrisinde halihazırda yürütülen fiziksel karışım temelli üretim yöntemleriyle kullanılagelmiş malzemeler, yeni bir yaklaşımla kimyasal olarak karıştırılıp MOF iskeletinde havafişekler üretmek için kullanılmak istenmiştir. Bu amaçla çok sayıda linker ve metal merkez araştırılmış ve kristal yapı-piroteknik fonksiyon ilişkileri incelenmiştir.

Bu bölümde bu tez çalışmasında uygulanan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler açıklanacaktır. Deneysel çalışmalar başlamadan önce bir ürün sentezlenmiş olabilmesi için kurulan reaksiyonun sonucunda -özellikle baz eklendikten sonra bulanık bir karışım oluşmasının gözlemlenecek ilk değişiklik olması gerektiği düşünülmüştür. Daha sonra fark edildi ki bulanık görüntüye sahip olmayan berrak çözeltilerden de reksiyon sonunda ürünler sentezlenebilmiştir. Bu kısımda bir ön bilgi mahiyetinde herbir oksidant örneğiyle ilgili deney sonuçları verilecektir.

Başlangıçtaki deneylerde çözelti hacmi 10 ml olarak alınmıştır ama oksidantlar tamamen çözünmemiş ve bulanık bir karışım oluşmuştur. Deneyin sonraki aşamalarında proton uzaklaştırıcı ajan (baz) eklenmesinden sonra da karışımın görüşünde bir değişiklik olup olmadığı gözlenememiştir. Bu nedenle girdilerin homojen olarak çözünmesi, yapılan deneysel çalışmanın daha sağlıklı yürüyebilmesi için herbir oksidanın çözünebildiği en uygun çözücü hacmi bulunmuş ve sonraki denemeler bu hacimlerdeki çözücüler alınarak yapılmıştır.

Buna göre;

- $NaNO_3$ için 10 ml hacim
- KNO_3 için 20 ml hacimde çözücü
- $RbNO_3$ için 25 ml hacimde çözücü
- $CsNO_3$ için 30 ml hacimde çözücü yeterli olmuştur (reaktiflerin 1:1 oranında ve 0.5 mmol alındığı durumda).

5.2. Farklı Sentetik Yaklaşımlar

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıdaki Tablo 5.1'de listelenmiştir. Piroteknik ürünleri belirtilen yeni yaklaşımla üretme fikri, literatürde kullanılan farklı sentetik yaklaşımlara adapte edilmiştir.

Tablo 5. 1: Kullanılan kimyasallar.

Oksidanlar (Yükseltgen)	**Yakıtlar (İndirgen, bağlayıcı)**	**Proton Uzaklaştırıcı Baz**	**Solvent**
$NaNO_3$ KNO_3 $RbNO_3$ $CsNO_3$	Terefitalik asit (BDC) İsofitalik asit (IsoBDC) Fitalik asit (AltBDC) Tetrafloroterefitalik asit (fBDC) Tetrafloroisofitalik asit (IsofBDC) Tetraflorofitalik asit (AltfBDC) Oksalik asit(dihidrat) (OxA) Malonik Asit (MnA) Süksinik asit (ScA) Glutarik asit (GLA) Adipik asit (AdA) Pimelik asit (PmA) Suberik Asit (SbA) Maleik asit (MaA) Fumarik asit (FmA)	Trietilamin (TEA) Amonyak Piridin	100% DMF 80% DMF 70% DMF Metanol

Daha önce önce sentezlenmiş ve literatüre girmiş MOF'lar CSD kullanılarak elenmiştir. Yeni sentezlenen yapıların yapısal özellikleri sonuçlar kısmında detaylı olarak incelenecektir.

5.2.1. Metot I

Bu metotda düşük kaynama noktasına sahip ve etkili bir çözücü olan metanol, kristallendirme sırasında hızlı buharlaşabilme özelliği nedeniyle seçilmiştir. Metot önce şöyle uygulanmıştır: Alkali MNO_3 grubundan oksidanlar çözücüde çözündürülmüştür, sonrasında yakıtlar da çözeltiye eklenmiş ve çözündükten sonra iki saat süreyle karışmaları sağlanmıştır. Son olarak da proton uzaklaştırıcı baz

eklenmiş ve çözelti üç saat balon içinde magnetik karıştırıcı kullanılarak karışmaya bırakılmıştır. Süre sonunda çözelti petri kablarına dökülmüş ve çeker ocak içinde çözücü uzaklaştırılmış ve kristallenmeye bırakılmıştır (Clegg-Russo yöntemi) [19].

5.2.2. Metot II

Çözücü olarak metanole göre daha yüksek kaynama noktasına sahip DMF kullanılmıştır. Bu metotda da deney metot 1 de olduğu gibi uygulanmıştır. Baz olarak ise amonyak ve trietilamin seçilmiştir.

İki metotda da baz eklendikten sonra karışımın bulanık hale dönmesi istenen bir gelişmedir. Bu metotda karışım son tahlilde petri kabına dökülmemiştir DMF'in kaynama noktası nispeten büyük olması sebebiyle çözücünün kendi haliyle buharlaşması zaman alacak ve kristallenme süreci uzun sürecektir. Bulanıklığa neden olan katı partüküller nüçe erleni kullanılarak filte edilmiştir. Çöken materyal cam şişelere alınmış ve kloroform ile yıkanmış, kapakları açık şişe içinde çeker ocak altında kristallenmeye bırakılmıştır.

Ürün veren ve kristal verileri verilen kompozisyonlar metot I ile sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında Clegg - Russo yöntemi uygulanmıştır [19].

5.3. Deneylerin Özeti

Bu çalışma boyunca 150 adetten fazla deneme yapıldı. Bazı denemeler DMF ile bazıları metanol ile karakterize edilmeye değer sonuçlar verdiği gözlendi. DMF konstrasyonu da girdilerin çözünülebilirliğinde farklılıklara neden olmuştur. Farklı bazların kullanılmasının da aynı deneysel kompozisyon da farklı sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi karakterizasyonda tek kristal x-ışını kırınım tekniği (SXRD), toz kristal x-ışını kırınım tekniği (PXRD) ve sentezlenen enerjetik ürünlerin termal analizleri için DSC tekniği kullanılmıştır.

Tablo 5. 2: Kullanılan metotlar.

	Metot I –MeOH Yaklaşımı		**Metot II –DMF Yaklaşımı**	
Kullanılan Oksidanlar	**Toplam Deney Sayısı**	**Başarılı Deney Sayısı**	**Toplam Deney Sayısı**	**Başarılı Deney Sayısı**
$NaNO_3$	21	6	12	7
KNO_3	25	13	31	20
$RbNO_3$	21	6	8	1
$CsNO_3$	21	5	14	3

Sentezlenmiş her kompozisyonundaki oluşmuş kristaller ilk önce gelişmiş bir optik mikroskop ile değerlendirilmiştir.

İdeal bir kristal; tek, herhangi bir değişime uğramamış olmalı, 10-500 µm arası bir boyutta kristallenmelidir.

5.4. $NaNO_3$ Kompozisyonları

fBDC asidi 1:1, 2:1, 1:2 gibi NaNO3:fBDC farklı oranlardaki reaskiyonlarda denenmiş ve her iki metotda da girdilerin karışım oranının fBDC asidi ile olan reaksiyonları için değişiklik yapmadığı sonucuna varılmıştır. Ama $NaNO_3$:BDC (1:1) karışımı metod II uygulandığında bulanık bir görüntü vermiştir.

Tablo 5. 3: $NaNO_3$ deneyleri (bulanık karışımlar).

Yakıt (Asit)	**Metot**	**Proton Uzaklaştırıcı Baz**	**Oksidant-Yakıt Karışım Oranı**
OxA	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
LTA	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
FmA	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
isoBDC	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
isofBDC	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
fAdA	Metot I - MeOH	Pridin	1:1
ScA	Metot II – DMF	TEA	1:1
GLA	Metot II – DMF	TEA	1:1
AdA	Metot II – DMF	TEA	1:1
BDC	Metot II – DMF	TEA	1:1

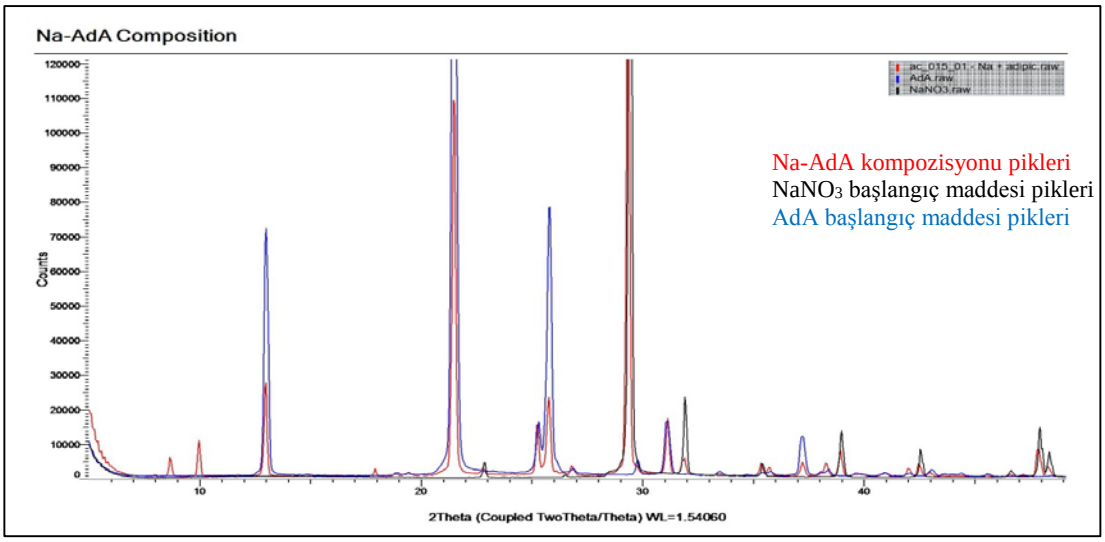
Tablo 5.3: Devam.

isoBDC	Metot II – DMF	TEA	1:1
AltfBDC	Metot II – DMF	TEA	1:1

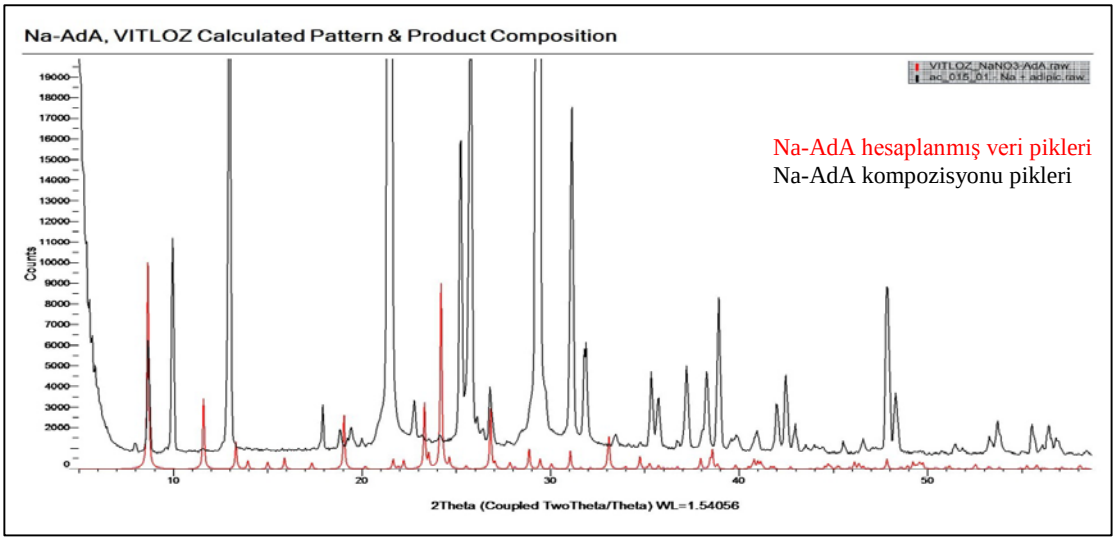
$NaNO_3$ oksidanı AdA, ScA, GLA asitleri ile metot II ile bulanık bir görüntü vermiştir, fakat metot I ile vermemiştir. Ayrıca; GLA, ScA asitlerinin flor atomlu versiyonları (fGLA, fScA) her iki metotla da 1:1 oranında alındığında bulanık bir karışım oluşturmamıştır. Fakat AdA asidinin flor atomlu versiyonu fAdA metot I uygulandığında oluşturmuştur. Metot II (1:1) oran ile oluşturmamıştır.

Tablo 5. 4: Ürün veren $NaNO_3$ deneyleri.

Yakıt (Asit)	**Metot**	**Proton Uzaklaştırıcı Baz**	**Oksidant-Yakıt Karışım Oranı**	**Karışımın Görünümü**	**Proton Uzaklaştırıcı Bazın Hacmi (ml)**
Alt. fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
isofBDC	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
Alt.BDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
MeA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
SbA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
PmA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
AdA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
AdA	Metot II	TEA	1:1	Bulanık	1.0
OxA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0

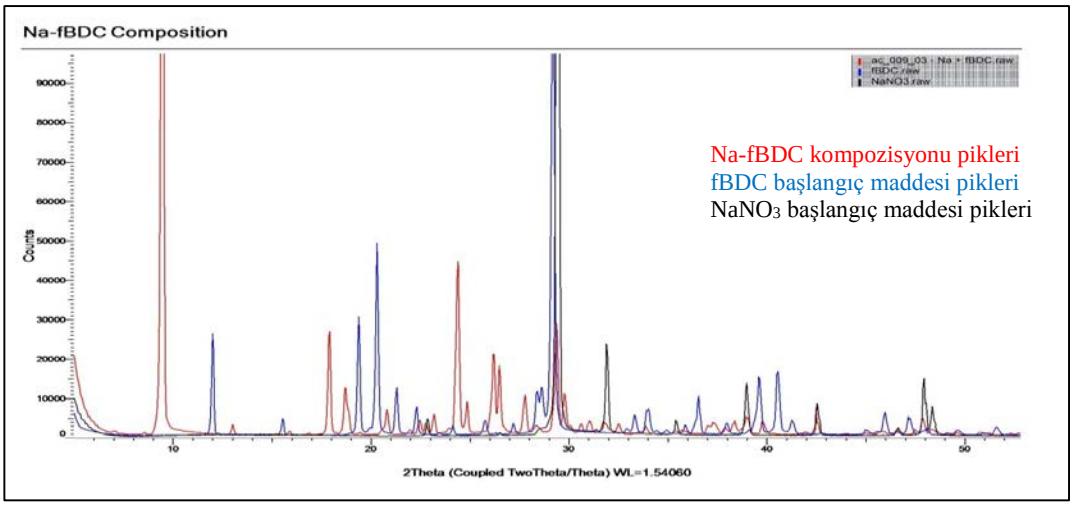


Şekil 5. 1: Na-AdA kompozisyonu.

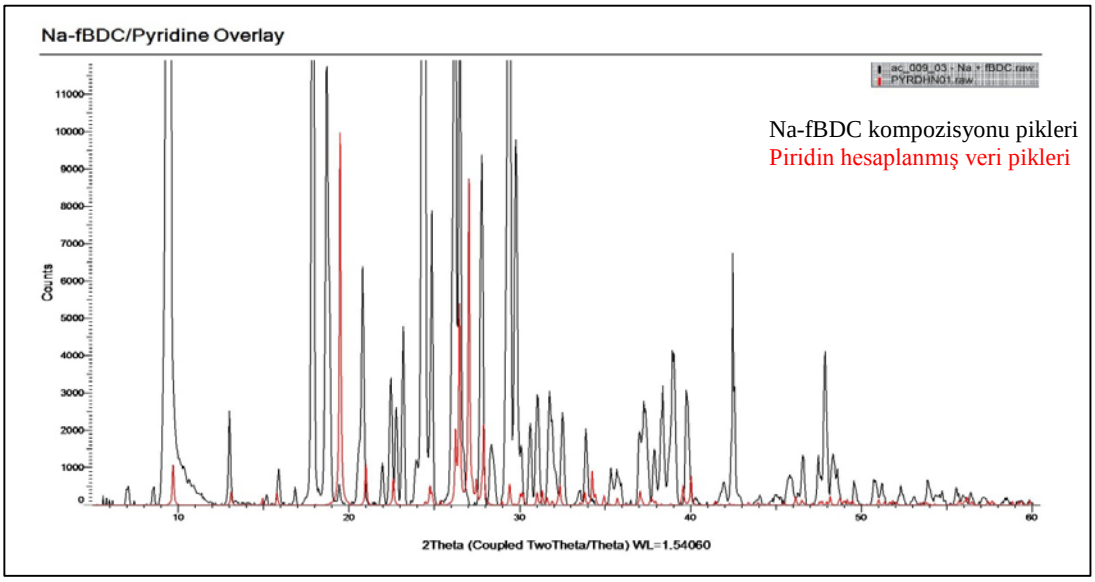


Şekil 5. 2: Na-AdA, metot I, 1:1; Na-AdA ve VITLOZ çakıştırılmış PXRD taraması (Şeffaf karışım).

PXRD piklerinde Na-AdA kompozisyonunda oluşan ürünün tamamen yeni bir ürün olduğu söylenemedi. Kompozisyonun büyük bölümü başlangıç maddelerinden oluşmaktadır. 5-10 2θ bölgesi aralığında da ürüne ait bireysel bir pik gözleniyor. Mercury programı kullanılarak hesaplanmış deneysel desen sonucu ve ürün verisi üst üste çakıştırılmış, veri bankasındaki VITLOZ tanımıyla bir kısım eşleştiği görülmüş fakat yeni bir ürün olarak tanımlamaya yetecek kadar veri toplanamamıştır. SXRD ve DSC analizleri yapılamamıştır (Şekil 5.2).

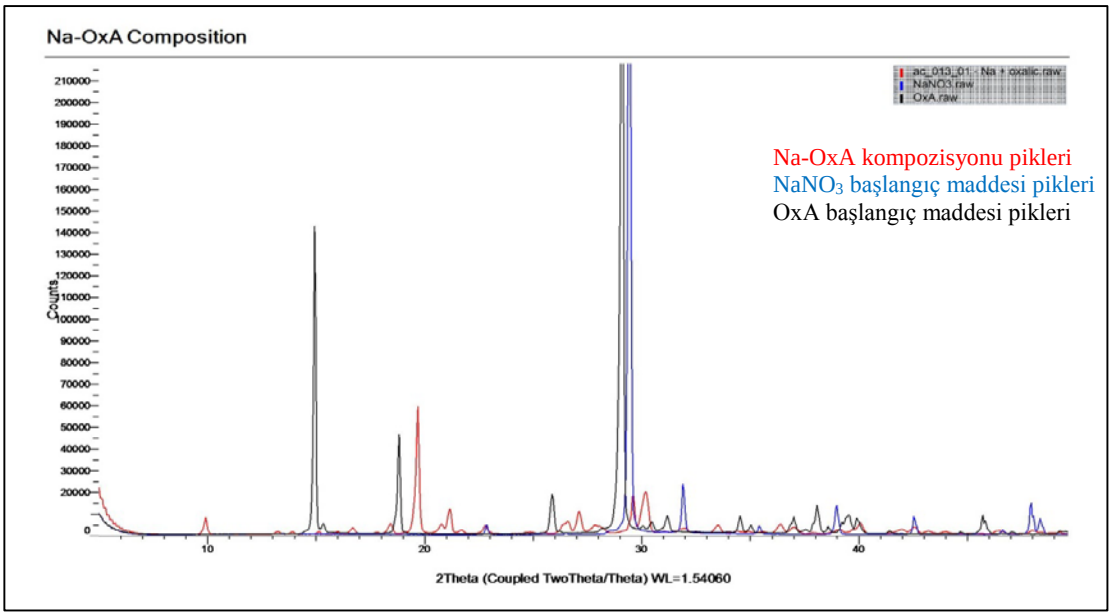


Şekil 5. 3: Na-fBDC, metot I, 1:1 (berrak karışım).

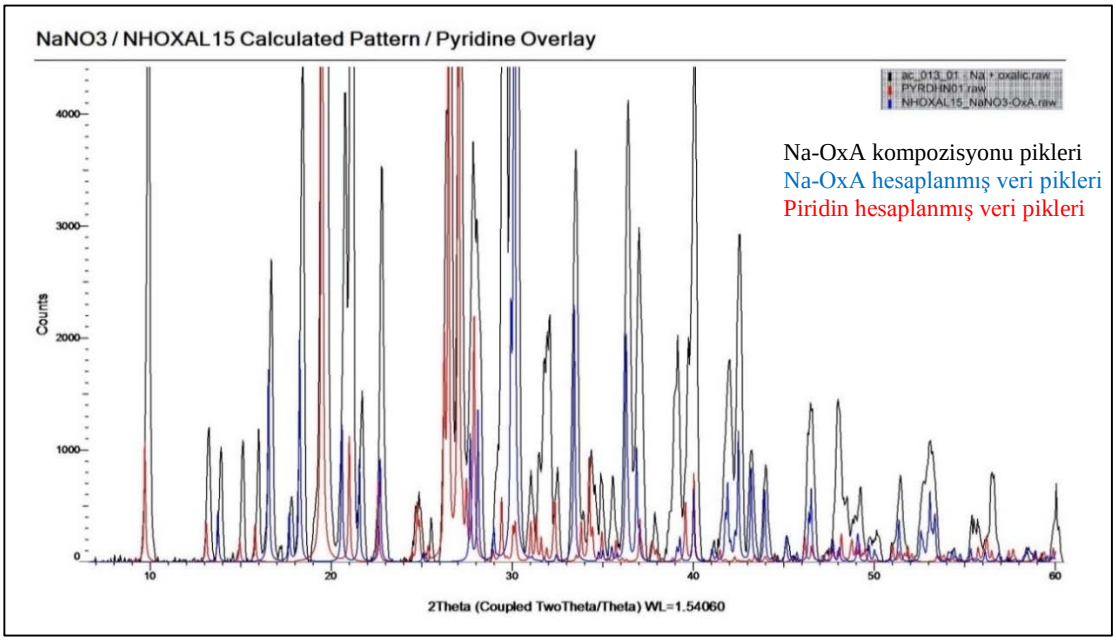


Şekil 5. 4: Na-fBDC, metot I,-1:1 (berrak çözelti).

Na-fBDC kompozisyonu yeni bir ürün ile sonuçlanmamıştır. PXRD piklerinden de görülebileceği üzere Na-Piridin tuzu olarak kristallenmiştir. SXRD verisi toplanmamıştır. DSC taraması yapılmamıştır (Şekil 5.3).

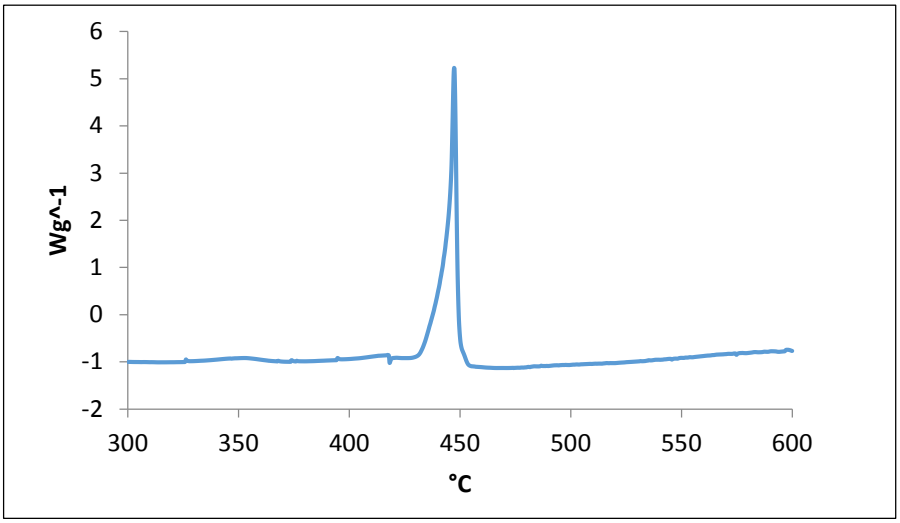


Şekil 5. 5: Na-OxA, metot I, 1:1, gözlenen ve başlangıç maddeleri.



Şekil 5. 6: Na-OxA-1:1- Piridin - gözlenen ve hesaplanmış model çakıştırılmış PXRD taraması.

Başlangıç maddesi görülmemektedir. Bir ürün oluşmuş fakat piridin tuzu olarak adlandırılmıştır, bu ürün yeni bir ürün değildir (Şekil 5.4).



Şekil 5. 7: Na-OxA DSC termogramı.

Grafikte Na-OxA karışımı sonucunda oluşan ürünün DSC eğrisinde ektoremik bir pik gözlenmektedir (Şekil 5.7).

Piroteknik bir üründen beklenen bir DSC eğrisi de bu şekilde ekzotermik pikler içermelidir. Ekzotermik pikler de sentezlenen yeni MOF-Piroteknik ürünün enerjetik karakteri ile ilgili çok önemli veriler vermektedir. Sonraki aşama olan sentezlenen yeni ürünlere uygulanacak yanma testinden önceki bir ön test mahiyetindedir.
Bu kompozisyonda yanma testi yapılamamıştır.

5.5. KNO_3 Kompozisyonları

KNO_3-fBDC kompozisyonların da her iki metot için ürün verdiği görülmüştür. Bununla birlikte KNO_3 ile birlikte bağlayıcı olarak fBDC, metot I uygulandığında sırasıyla 1:1, 2:1 şeklinde farklı oranlarda karıştırıldığında bir ürün oluştuğu gözlenmiştir; fakat metot II uygulandığında 1:1 TEA yaklışımı başarılı bir sonuç vermemiştir. 2:1 oranında uygulanan karışımda amonyak kullanıldığında başarılı bir sonuç gözlenmiştir.

Tablo 5. 5: KNO_3 deneyleri (bulanık karışımlar).

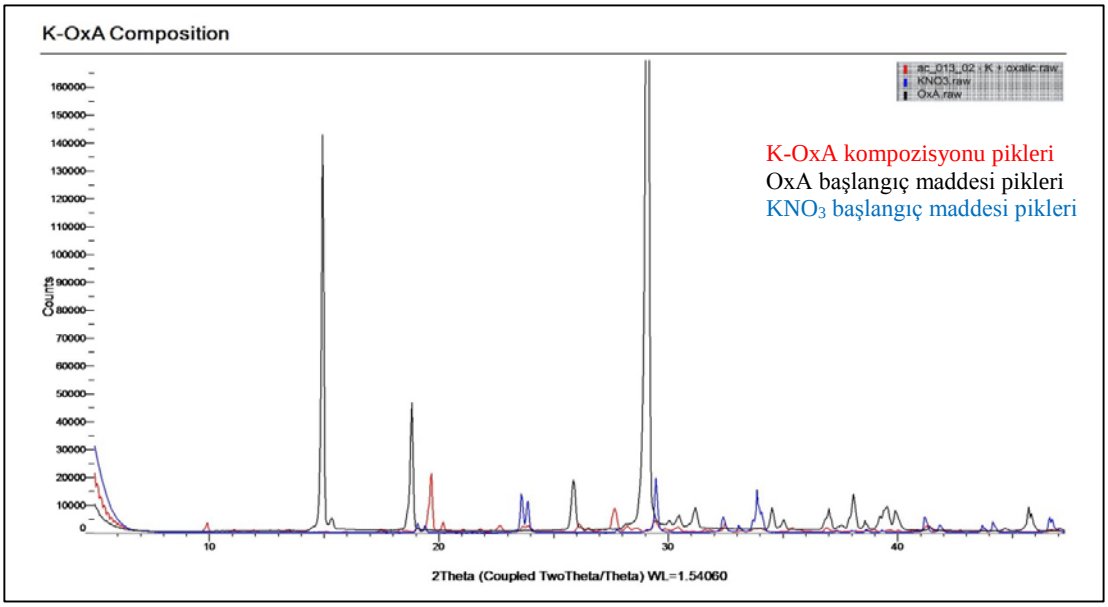
Asit	Metot	Proton Uzaklaştırıcı Baz	Oksidan-Yakıt Karışım Oranı
BDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
isoBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
Alt.BDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
isofBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
Alt.fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	2:1
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:2
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
OxA	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
LTA	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
isofBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
BDC	Metot II – DMF	TEA	2:1
isoBDC	Metot II – DMF	TEA	2:1
isofBDC	Metot II – DMF	TEA	2:1
Alt. fBDC	Metot II – DMF	TEA	1:1
Alt.fBDC	Metot II – DMF	TEA	2:1
BDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
isoBDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
Alt.BDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
fBDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
GLA	Metot II – DMF	TEA	1:1
Alt.fBDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
BDC	Metot II –*80% DMF	TEA	2:1
BDC	Metot II –*80% DMF	Amonyak	2:1
isofBDC	Metot II – DMF	Amonyak	2:1
AdA	Metot II – DMF	TEA	1:1
fScA	Metot II – DMF	TEA	1:1
BDC	Metot II – DMF	TEA	1:1
isoBDC	Metot II – DMF	TEA	1:1
Alt. BDC	Metot II – DMF	TEA	1:1
Alt. fBDC	Metot II – DMF	TEA	1:1

Yapılan ön çalışmalar sonucunda oksidanların DMF-Su karışımı içinde çözünmesi saf DMF'e göre daha iyi olduğu görülmüştür ve DMF su ile %80, %70'e seyreltilip bu karışım çözücü olarak kullanılmış ve birkaç deney yapılmıştır. BDC asidi farklı proton uzaklaştırıcı baz kullanılması durumununda bile her iki metotla

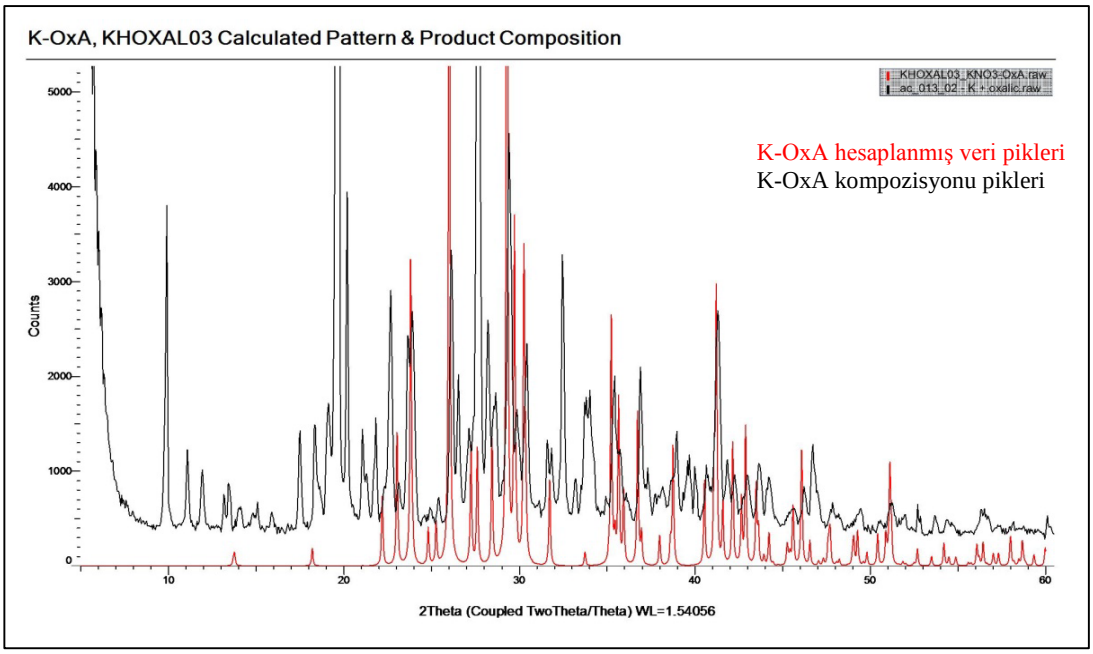
ürün vermiştir. GLA ve AdA asitleri metod II de TEA yaklaşımı ile başarılı sonuçlar vermiştir. Fakat metot I ile vermedi. Bununla beraber GLA ve AdA asitlerinin florlu versiyonları fAdA, fGLA her iki metod için de başarılı sonuçlar vermemiştir. ScA asidi her iki metodla başarılı ürünler verememiştir, fakat flor atomlu asidi olan fScA metod II TEA yaklaşımı ile başarılı bir ürün verebilmiştir, metot I ile vermemiştir. KNO_3-OxA kompozisyonu da metod I piridin yaklaşımı ile çift fazlı bir ürün vermiştir. Başlangıç maddeleri ve oluşan bir ürün kompozisyonda olabileceği düşünülmüştür fakat SXRD verisi toplananamış ve ürün kesin olarak tanımlanamamıştır (Şekil 5.8).

Tablo 5. 6: Ürün veren KNO_3 deneyleri.

Yakıt (Asit)	Metot	Proton Uzaklaştırıcı Baz	Oksidant-Yakıt Karışım Oranı	Karışımın Görünümü	Proton Uzaklaştırıcı Bazın Hacmi (ml)
Alt.fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
isofBDC	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
MeA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
ScA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	2.0
fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
fBDC	Metot I	Piridin	2:1	Bulanık	2.5
fBDC	Metot I	Piridin	1:1	-	1.0
OxA	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
fScA	Metot II	TEA	1:1	Bulanık	1.0



Şekil 5. 8: K-OxA, metot I, 1:1 (bulanık karışım).

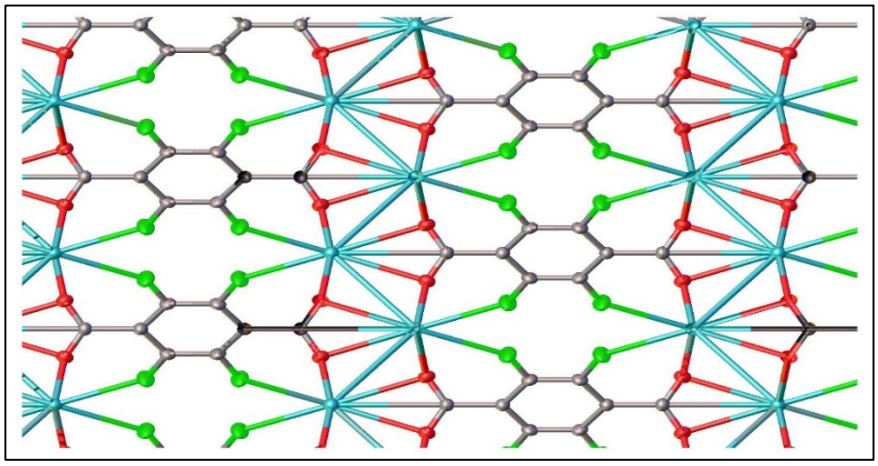


Şekil 5. 9: K-OxA, 1:1; KHOAXAL03 çakıştırılmış model PXRD taraması.

5.5.1. KNO_3 Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – K-fBDC

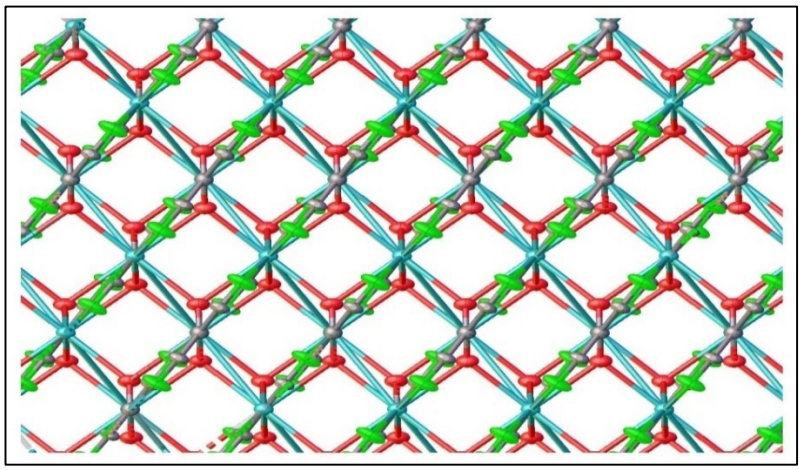
KNO_3 oksidanı ve fBDC asidi kullanılarak metot I piridin yaklaşımıyla yeni bir sentezlenmiştir.

5.5.1.1 SXRD Analizi



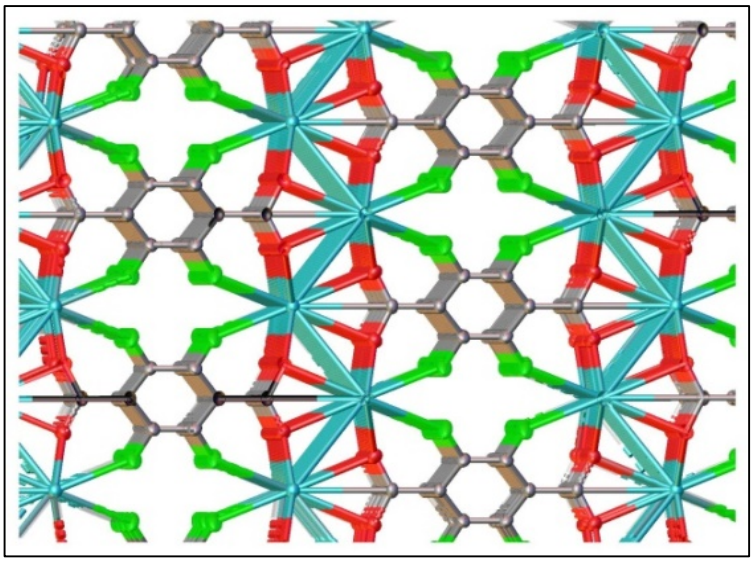
Şekil 5. 10: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali: Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Potasyum.

Yapılan SXRD karakterizasyonu sonucunda KNO_3-fBDC kompleksinin monoklinik birim hücreye sahip, I2/m uzay grubunda 3D MOF şeklinde kristallendiği görülmüştür. Asimetrik birim bir K atomundan ve bir 1/4 fBDC ligandından meydana gelmiştir. K atomu çarpık trigonal prizma şeklinde beş farklı fBDC ligandının altı O atomu ile koordine olmuştur. K^+ üçgen prizma düzleminin temelinde yerleşmiştir ve koordinasyonu beş koordinasyon ligandının iki K···F [2.840(2) Å] bağlantısı ile tamamlanmıştır. Üçgen prizma iki dişli karboksil grubuyla [K1–O1 = 2.8616(15) Å, 2X], ve iki adet tekdişli karboksil grubu [K1–O1 = 2.7161(14) Å, 2X ve K1-O1=2.8558(14) Å, 2X] ile oluşturulmuştur.

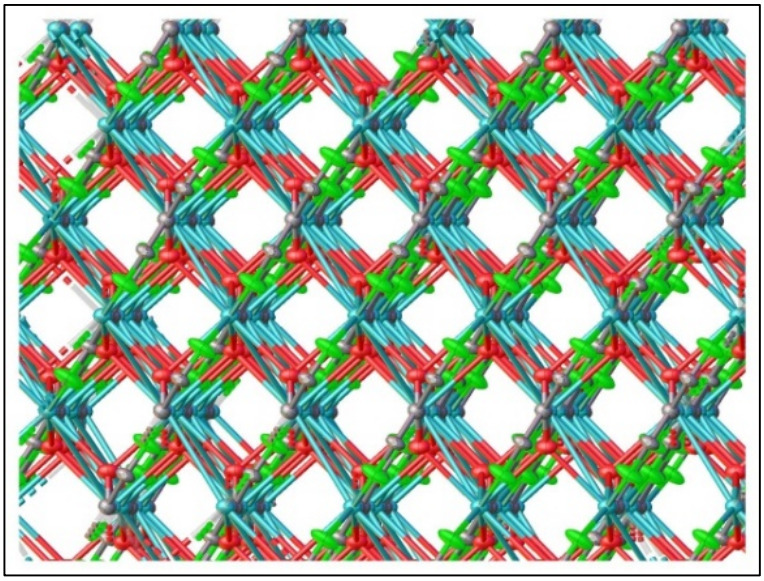


Şekil 5. 11: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Potasyum.

Bu katmanlar içinde her bir K+ iyonu 4.039 Å to 4.355 Å arasında değişen mesafelerde altı K+ katyonu tarafından çevrelenmiştir. Bu düzenleme altıgen yakın paketleme gibi düzlemsel değildir ama güçlü dalgalıdır. KO_2 kompozisyonun katmanları fBDC ligandları tarafından 3D gözeneksiz bir ağ oluşturmak üzere bağlanmıştır. Böylece her bir K^+ katyonu ve her bir karboksil grubu 5 bağlayıcı olarak hareket eder. fBDC ligandı içinde mesafeler ve açılar beklenen şekildedir. $K(COO)_5$ kristalografik b ekseni boyunca fBDC ligandları (asit-bağlayıcı) sayesinde çapraz bağlanan 3D tabakalar oluşturmak üzere beraber bağlanır. Bir fBDC ligandı diğer fBDC ligandına paralel bir şekilde her bir tabaka uzanır; arasında ama bir tabakadan diğerine hareket ederken 73° döner. Her bir K^+ katyonu beş COO^- grubuna katılan bir düğüm gibi davranır.



Şekil 5. 12: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali üç boyutlu iskelet yapısı.



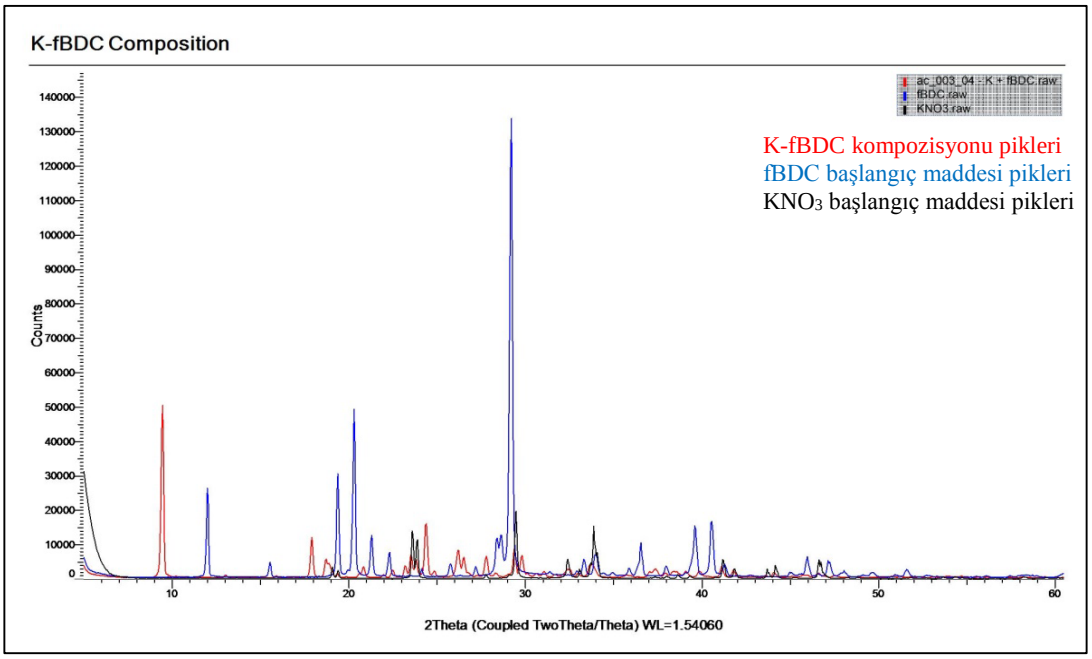
Şekil 5. 13: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali üç boyutlu iskelet yapısı. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Potasyum.

Şekil 5.12 ve şekil 5.13: $K_2[C_8F_4O_4]$ kristali farklı açılardan görünümleri.

5.5.1.2. PXRD Analizi

EVA 16.0 programı kullanılarak her bir kompozisyon için hesaplanmış veri oluşturulmuştur. Ayrıca sentez ile elde edilen kompozisyonlar için x-ışını toz kırınım analizi uygulanmış ve bu iki veri üst üste çakıştırılarak arzu edilen ürünün hakkında

tek kristal x-ışını karakterizasyonuna yardımcı sonuçlar elde edilmiştir. Ürün veren diğer tüm kompozisyonların karakterizasyon çalışmaları için de aynı yol izlenmiştir.

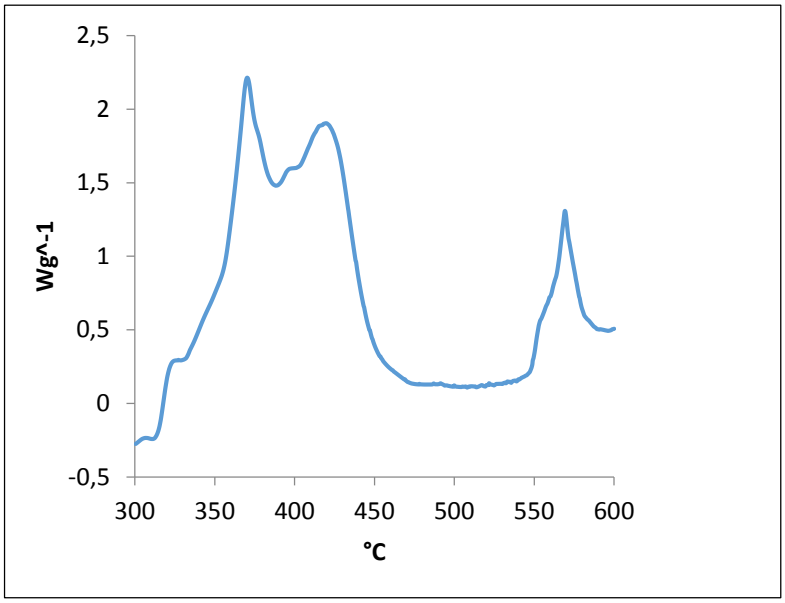


Şekil 5. 14: K-fBDC, metod I, 1:1 (bulanık karışım).

K-fBDC kompozisyonun PXRD grafiği incelendiğinde yeni bir ürünü işaret eden bireysel kendine özgü bir pike sahip olduğu görülür (Şekil 5.13).

5.5.1.3. Termal Analiz (DSC)

DSC analizi 1A grubu metalleri ve fBDC ligandıyla birlşerek ürün vermiş MOF'ların herbiririnden 4-10 mg arası bir miktar alınmış ve Mettler-Toledo DSC821e model cihaz yardımıyla sıvı azot altında yapılmıştır. TSO801RO Universal örnek robotu cihazla birlikte kullanılmıştır. Isıtma oranı 10°C min-1, azot gazı akış hızı 40 ml/dk'dır. Ürün veren diğer tüm kompozisyonların karakterizasyon çalışmaları için de aynı yol izlenmiştir.



Şekil 5. 15: K-fBDC ürünü DSC termogramı.

Grafikte K-fBDC ürünün ekzotermik karakterinin yüksek olduğunu gösteren pikler görülmemektedir.

5.5.1.4. Yanma Testi

Yanma testi uygulanacak alkali metal MOF bileşiklerinin herbirinden yaklaşık olarak 15 mg alındı ve çeker ocak içinde çakmak kullanılarak uygulandı. Canon EOS 7D kamera kullanılmıştır (pozlama 1/100 sn).

Yanma testi K-fBDC ürününün zayıf bir şekilde yandığını göstermiştir (bakınız şekil 5.15). Bu ürün Rb-fBDC ve Cs-fBDC ürünü kadar etkili de yanmamıştır (bakınız şekil 5.23 ve şekil 5.28).

Bu bağlamda yeni sentez edilen ve piroteknik vasıflara sahip olması düşülen MOF kompleksinde bu enerjetik malzemenin yandığında yüksek kaloride enerji veremediği sonucuna ulaşılmışır.

Şekil 5. 16: K-fBDC yanma testi fotoğrafı.

K-fBDC piroteknik özellikteki MOF kompleksinin tahmin edildiği şekilde yüksek enerjili bir piroteknik malzeme olmadığı düşünülmektedir (Şekil 5.15).

5.6. $RbNO_3$ Kompozisyonu

Deneysel gözlemlere göre Rb-BDC kompozisyonu metot II %80 DMF TEA yaklaşımıyla sırasıyla 2:1 oranında karıştırılarak yapılan deneyde ürün vermiştir. Ama metot II %100 DMF TEA yaklaşımı sırasıyla 1:1 karışım oranıyla başarılı ürün vermemiştir. Ayrıca BDC asidinin, $RbNO_3$ oksidanıyla metot I piridin yaklaşımı ile ürün vermediği görülmüştür.

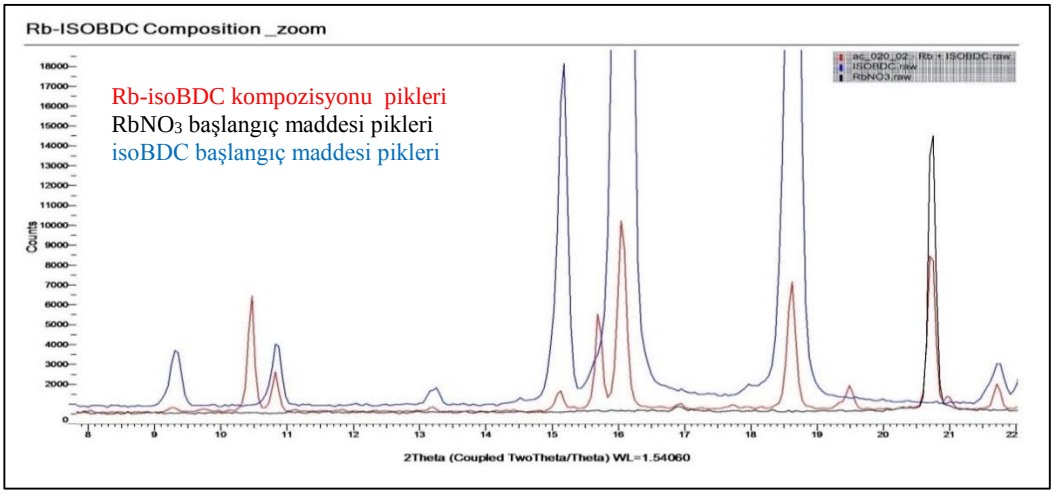
Tablo 5. 7: $RbNO_3$ deneyleri (bulanık karışım).

Asit	Metot	Proton Uzaklaştırıcı Baz	Oksidant-Yakıt Karışım Oranı
OxA	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
LTA	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
isofBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
BDC	Metot II – DMF	TEA	2:1

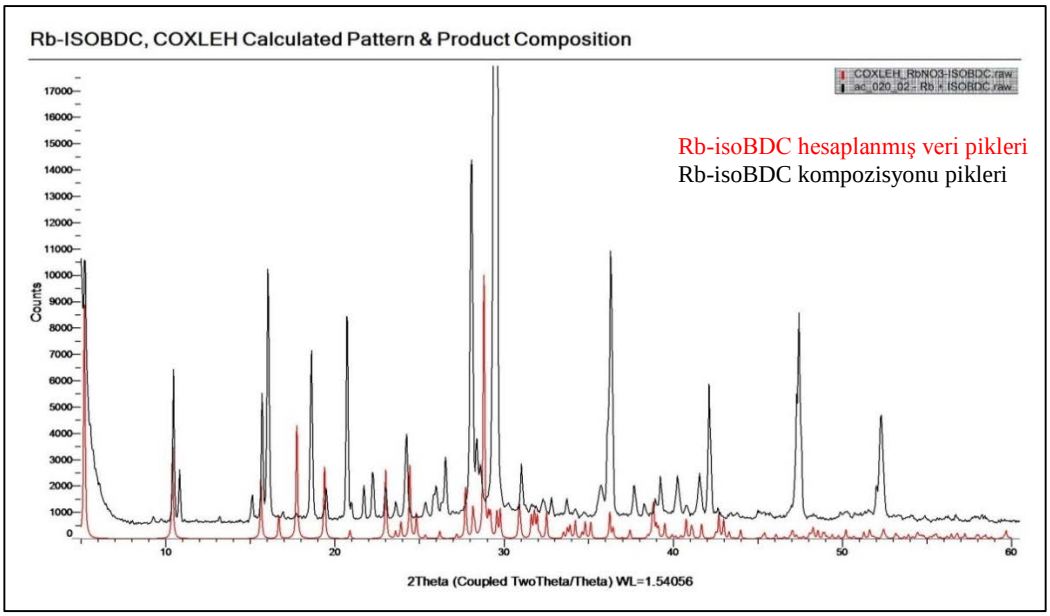
Tablo 5. 8: Ürün veren $RbNO_3$ deneyleri.

Yakıt (Asit)	Metot	Proton Uzaklaştırıcı Baz	Oksidant-Yakıt Karışım Oranı	Karışımın Görünümü	Proton Uzaklaştırıcı Bazın Hacmi (ml)
Alt. fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
isofBDC	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
isoBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
FmA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
fBDC	Metot I	Piridin	1:1	-	1.0
fBDC	Metot I	Piridin	1:1.4	-	1.0
fBDC	Metot I	Piridin	2:1	Bulanık	2.5

fBDC asidi ise $RbNO_3$ oksidanıyla metod I piridin yaklaşımıyla sırasıyla 2:1 karışım oranıyla özgün bir ürün vermiştir. Ayrıca 1:1 yapılan deneyde de aynı özgün ürün sentezlenebilmiştir. Fakat fBDC asidi $RbNO_3$ oksidanıyla metot II 1:1 %80 DMF TEA yaklaşımı ile ürün vermemiştir. Bununla beraber AdA, ScA ve florlu versiyonları fAdA, fScA asitlerinin $RbNO_3$ oksidanıyla metot I 1:1 piridin yaklaşımıyla bir ürün vermediği görülmüştür. Bu asitler kullanılarak metot II uygulanıp deney yapılmamıştır.



Şekil 5. 17: Rb-isoBDC, metot I, 1:1 (berrak çözelti).



Şekil 5. 18: Rb-isoBDC; COXLEH hesaplanmış model çakıştırılmış taraması.

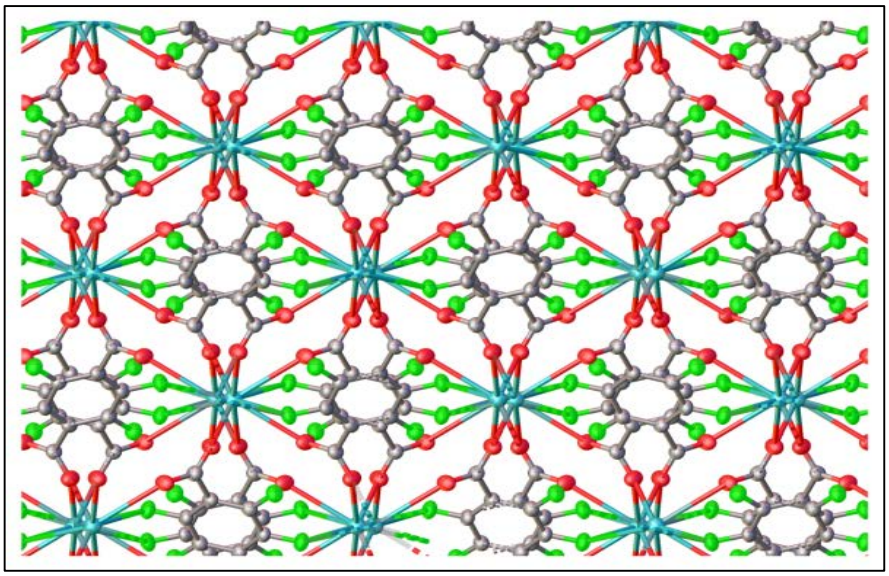
Hesaplanmış model ve ürünün PXRD verilerinin üst üste çakıştırılmasıyla elden edilen PXRD analizi sonucuna göre kompozisyonda hala başlangıç maddeleri $RbNO_3$ ve isoBDC bulunmaktadır (Şekil 5.17). Bir kısım ürün olduğu da görülüyor fakat özgün bir ürün olup olmadığı SXRD analizi yapılamadığından araştırılamamıştır.

5.6.1 Rb Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – Rb-fBDC

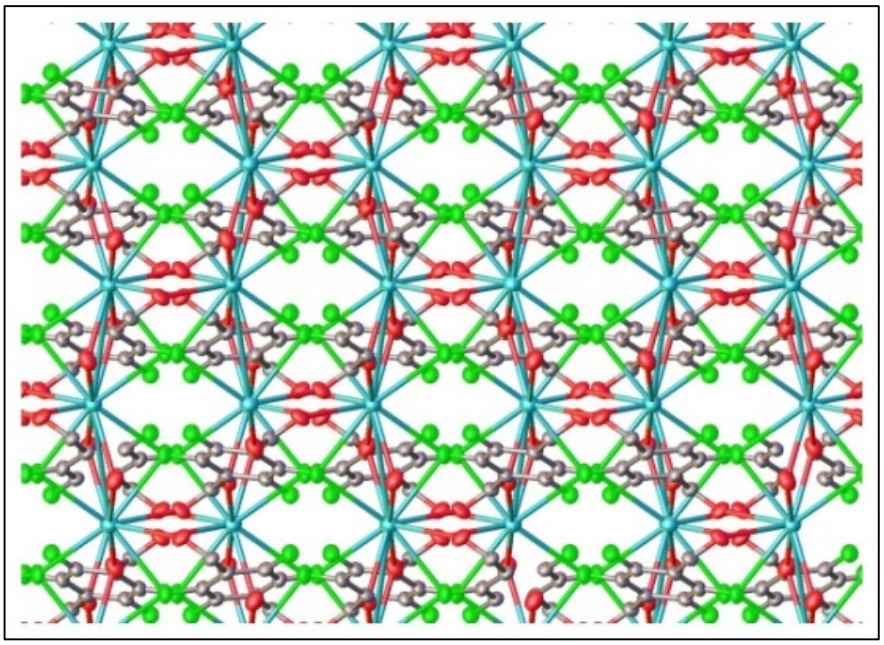
Rb-fBDC kompozisyonun yapılan SXRD analizinden sonra $C_8F_4O_4Rb$ formülünde tamamen özgün yeni bir ürün olduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenen bu ürünün piroteknik bir karakterde olduğu düşünülmektedir.

5.6.1.1. SXRD Analizi

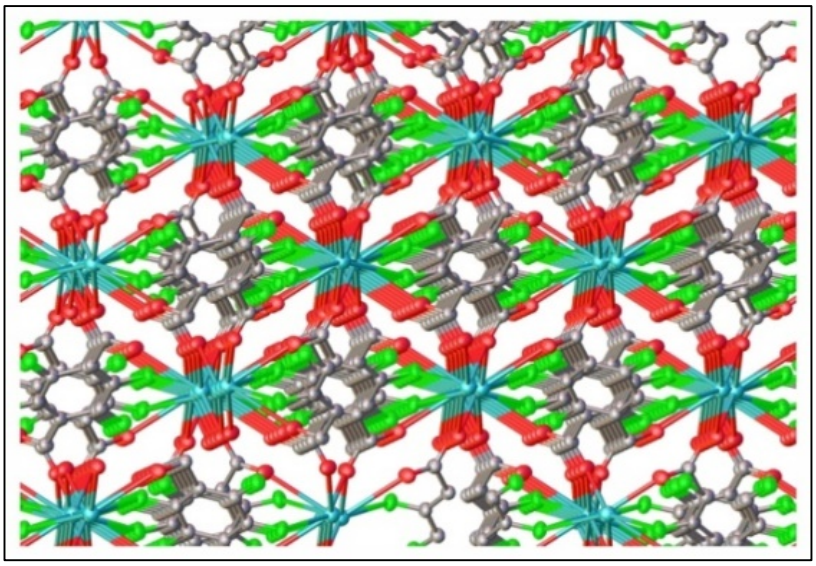
Rb-fBDc ürünü X-ışınları analizi verileri sonrasında a, c ekseninde görüntüler alınmıştır. a ekseni bükülmüş görüntüsü de atomların kristal örgüde yerleşimini daha detaylıca göstermektedir. Tek kristal x-ışını kırınım analizi sonuçlarına göre tüm ürünler monoklinik sistemde kristallendiği görülmüştür. Uzay grubu ise tüm kristaller için I2/m'dir. Daha detaylı bilgiler tartışma bölümünde sunulmuştur.



Şekil 5. 19: $Rb[C_8F_4O_4]$ kristali.



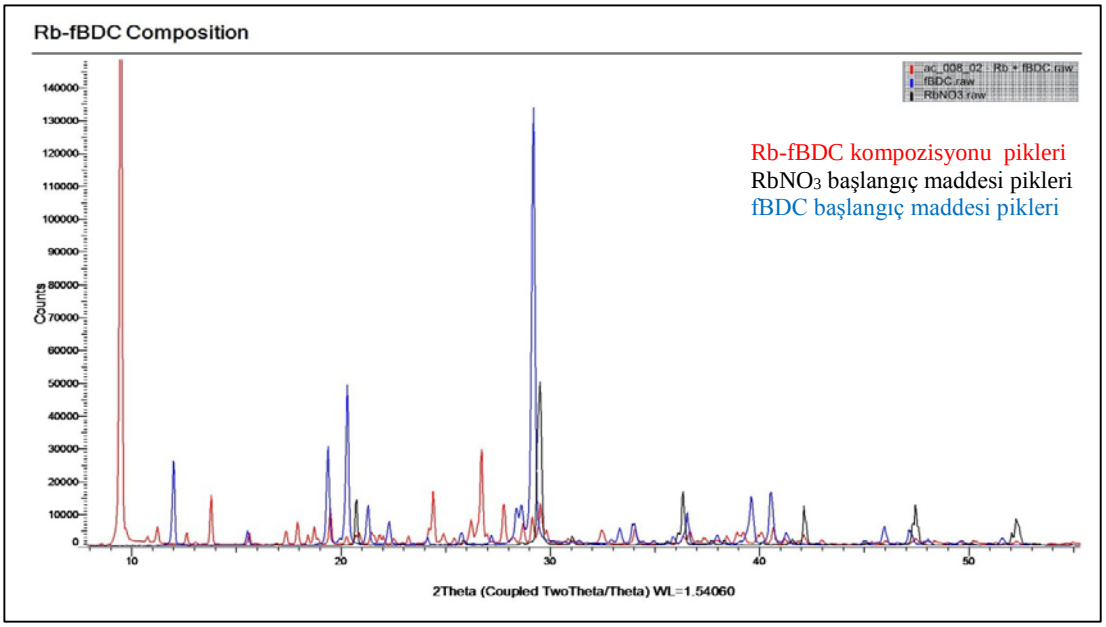
Şekil 5. 20: $Rb[C_8F_4O_4]$ 3D kristali farklı eksenden görüntüsü. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Rubidyum.



Şekil 5. 21: $Rb[C_8F_4O_4]$ 3D kristali başka bir açıdan görüntüsü. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Rubidyum

5.6.1.2. PXRD Analizi

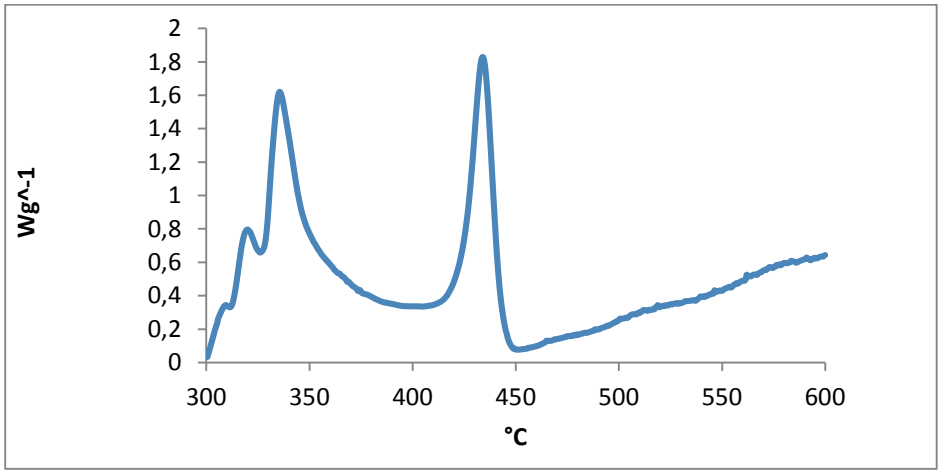
Rb-fBDC kompozisyonu 10 2θ bölgesi civarında özgün bir pike sahiptir. Bu da yeni bir ürün olması ihtimalini kuvvetle muhtemel hale getirmektedir. Burada berrak bir çözelti gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 22: Rb-fBDC, metot I, 1:1 (berrak karışım).

5.6.1.3. Termal Analiz (DSC)

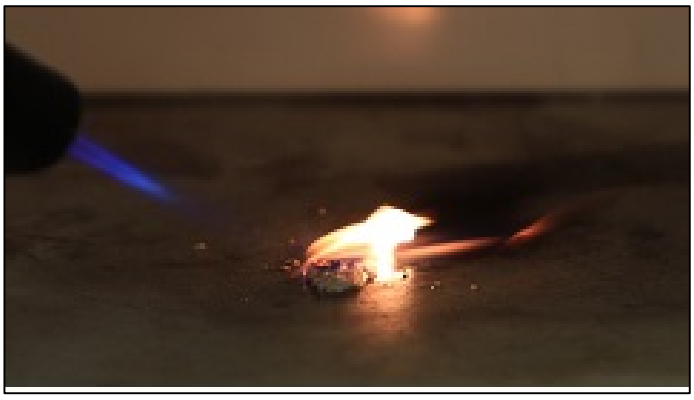
DSC verisi, 300-450 ^{o}C civarında ekzotermik piklerin varlığını göstermektedir (Şekil 5.22).



Şekil 5. 23: Rb-fBDC ürününe ait DSC termogramı

5.6.1.4. Yanma Testi

Yanma testi bu kompozisyonun piroteknik bir ürün olarak tam bir enerjetik malzeme olduğunu göstermektedir. Rb-fBDC ürününün sürekli bir alev üreterek bir piroteknik üründen beklendiği gibi yandığı görülmüştür.



Şekil 5. 24: Rb-fBDC ürünü yanma testi fotoğrafı

5.7. $CsNO_3$ Kompozisyonu

I. Metot ile 1:1 oranlarında denemeler 1 ml piridin kullanıldığında ürün vermemiştir. Bununla beraber 3,5 ml piridin kullanıldığında ise bir ürün elde edilmiştir. Diğer yandan I. Metot ile proton uzaklaştırıcı ajanın (piridin) 1 ml kullanıldığı deney tekrarlanmış ve bu defa bir ürün oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu da bu kompozisyonun tekrarlanabilirliğinin zayıf olduğu sonucunu düşündürmektedir.

Tablo 5. 9: $CsNO_3$ deneyleri (bulanık karışımlar).

Asit	**Metod**	**Proton Uzaklaştırıcı Baz**	**Oksidant-Yakıt Karışım Oranı**
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	2:1
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:2
fBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
OxA	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
isofBDC	Metot I - MeOH	Piridin	1:1
BDC	Metot II –70% DMF	Amonyak	2:1
fBDC	Metot II –70% DMF	Amonyak	2:1
BDC	Metot II –80% DMF	Amonyak	2:1

Yakıtların daha iyi çözündüğü nedeniyle 70% ve ayrıca 80% DMF / su karışımı $CsNO_3$'ün oksidan olarak kullanıldığı denemelerde çözücü olarak denenmiştir ve bazı bulgular elde edilmiştir.

Dikkate değer bir nokta olarak her iki derişimde çözücü içinde amonyak yaklaşımıyla 2:1 oranında oksidan:yakıt ($CsNO_3$:BDC) ile II. Metod uygulanarak yapılan deneme bir ürün vermiştir, fakat; aynı koşullarda TEA yaklaşımıyla yapılan denemede bir ürün elde edilememiştir. Not edilmesi gereken diğer bir bulgu da aynı koşullarda 1:1 oranında yapılan deneme de bir ürün ile sonuçlanmamış olmasıdır. Bu veriler PXRD verileri incelenerek belirtilmiştir.

AdA, GLA, ScA ve florlu versiyonları fAdA, fGLA, fScA bir ürün vermemiştir.

Tablo 5. 10: Ürün veren $CsNO_3$ deneyleri.

Yakıt (Asit)	Metot	Proton Uzaklaştırıcı Baz	Oksidant-Yakıt Karışım Oranı	Karışımın Görünümü	Proton Uzaklaştırıcı Bazın Hacmi (ml)
Alt. fBDC	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
isofBDC	Metot I	Piridin	1:1	Bulanık	1.0
MeA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
AdA	Metot I	Piridin	1:1	Berrak	1.0
GLA	Metot I	Amonyak	1:1	Berrak	3.0
fBDC	Metot I	Piridin	1:1	-	1.0

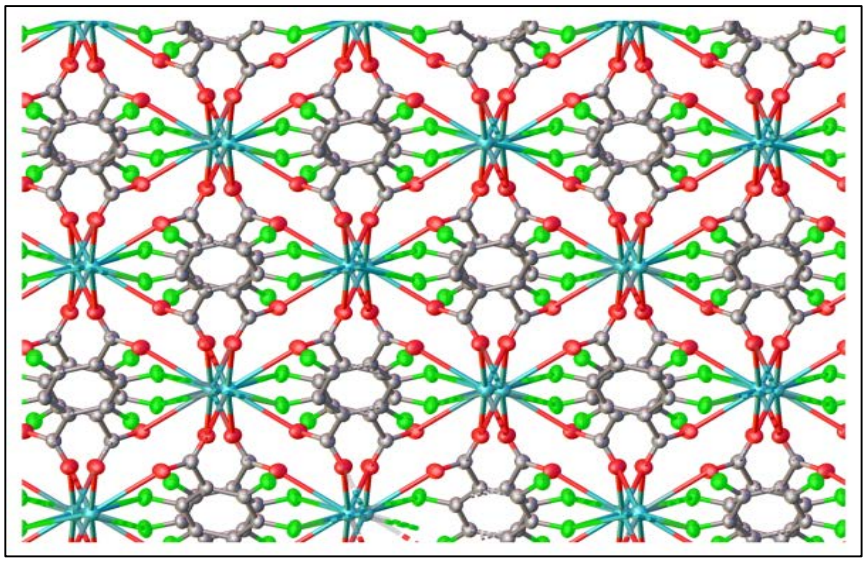
Bulanıklığın sebebi az hacimde solvent içeren ilk denemelerde oksidan az çözündüğünden dolayı mı yoksa reaksiyonun doğasından bulanıklık miktarının artmış olabileceği kesin olarak söylenememektedir.

5.7.1. Cs Tuzu Kullanılarak Sentezlenen Özgün Ürün – Cs-fBDC

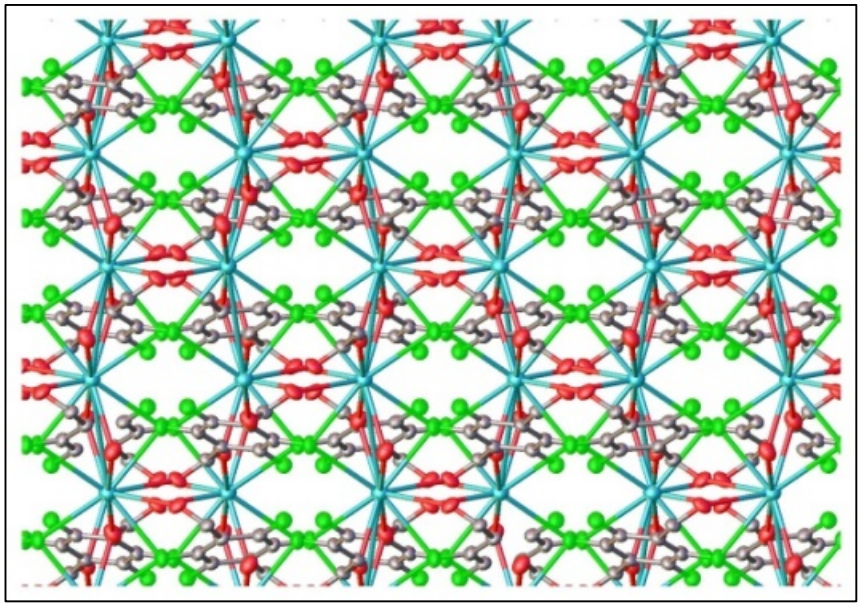
Sunulacak önemli bir çıktı da Cs-fBDC kompozisyonunun 3D MOF olarak tek kristal bir yapıda ürün vermiş olmasıdır.

5.7.1.1. SXRD Analizi

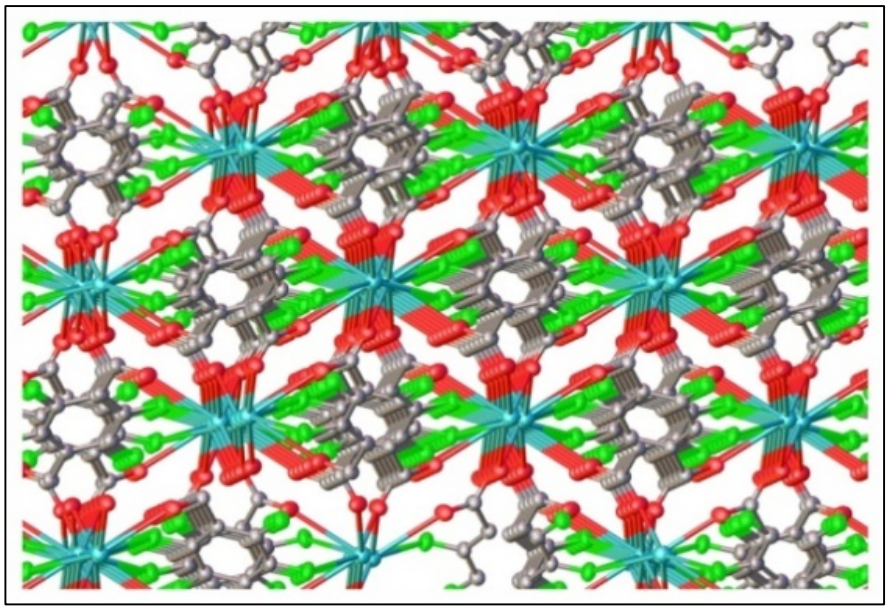
Cs-fBDc ürünü x-ışınları analizi verileri sonrasında farklı kristal eksenlerde görüntüler alınmıştır. Şekil 5.21'deki kristal görüntüsünde atomların kristal örgüde yerleşimini detaylıca gösterilmektedir.



Şekil 5. 25: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Sezyum.



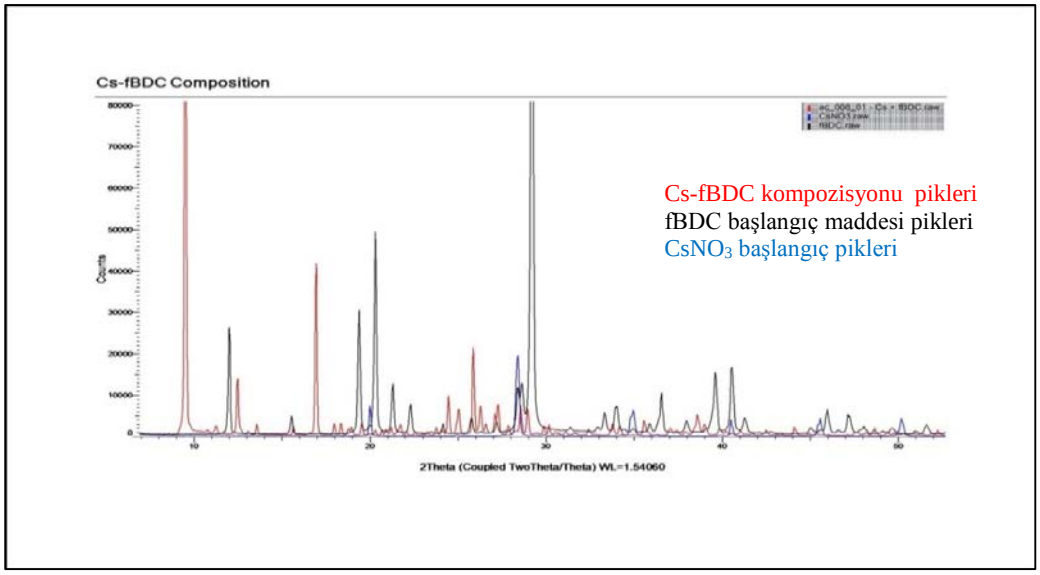
Şekil 5. 26: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali farklı bir eksenden görüntüsü.



Şekil 5. 27: $Cs[C_8F_4O_4]$ 3D MOF kristali başka bir eksenden görüntüsü. Yeşil : Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Sezyum.

5.7.1.2. PXRD Analizi

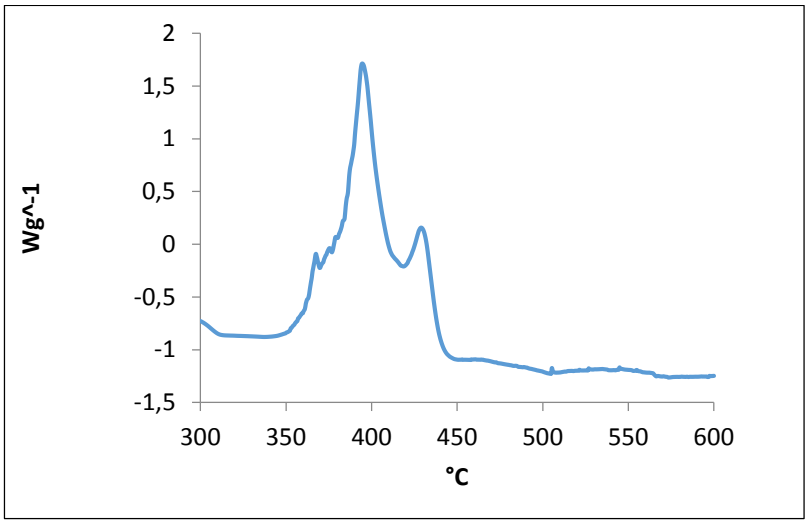
Cs-fBDC ürünü ve başlangıç maddeleri ($CsNO_3$-fBDC) kıyaslandığında, 10^0 ve 20^0 θ değerlerinden önceki pikler yeni bir ürünün varlığını işaret etmektedir.
Rb-fBDC ve Cs-fBDC ürünleri aynı kristal yapıda kristallenmiştir (detaylı bilgi için tartışma bölümüne bakınız).



Şekil 5. 28: Yeni Ürün / Cs-fBDC, metot 1, 1:2.

5.7.1.3. Termal Analiz (DSC)

Cs-fBDC ürününün DSC analiz sonucuna göre, 400 ºC civarında ekzotermik piklerin varlığını göstermektedir (Şekil 5.27).



Şekil 5. 29: Cs-fBDC ürünü DSC termogramı.

5.7.1.4. Yanma Testi

Yanma testi Cs-fBDC kompozisyonun bir piroteknik ürün kimliğinde olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 5.28).

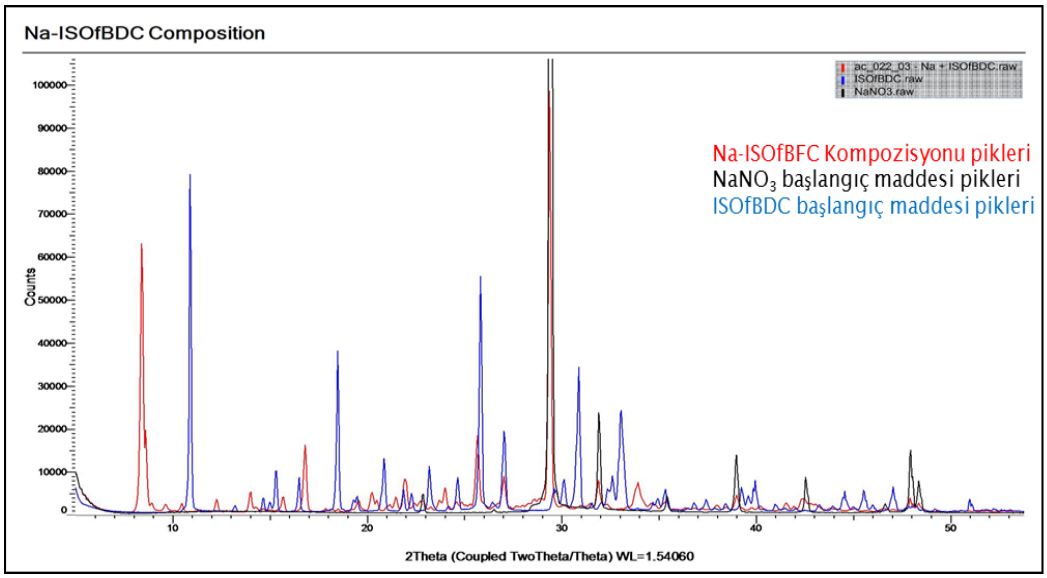
Şekil 5. 30: Cs-fBDC ürünü yanma testi fotoğrafı.

1A grubu metal nitrat tuzları ve fBDC ve isofBDC bağlayıcı köprü ligantları seçilerek yapılan denemelerde her iki bağlayıcı köprü ligandının da K, Rb, Cs gibi 1A grubu metalleriyle ürün verdiği, bu ürünlerden yeni bir ürün elde edilmiş olabileceğini düşündüren özgün PXRD verilerine bakılarak söylenebilmiştir. Daha emin olmak için SXRD analizi yapılmak ve bu iki bağlayıcı ile oluşan ürünler kıyas edilmek istenmiştir; fakat isofBDC bağlayıcısıyla yürütülen deneyler tek kristal vermemiştir. Bu sebeple de SXRD analizi uygulanamamıştır.

Tablo 5.11'de fBDC ve isofBDC bağlayıcı köprü ligantlarının K, Rb, Cs gibi 1A grubu metalleriyle yapılan deneyleri sunulmuştur. Metaller, her iki ligantla da ürün vermistir. PXRD taraması iki ligantla da ürün veren her bir kompozisyon için uygulanabilmiştir. SXRD analizi ise sadece fBDC köprü ligandı kullanılarak yürütülen denemeler sonrasında elde edilen ürünler için uygulanabilmiştir.

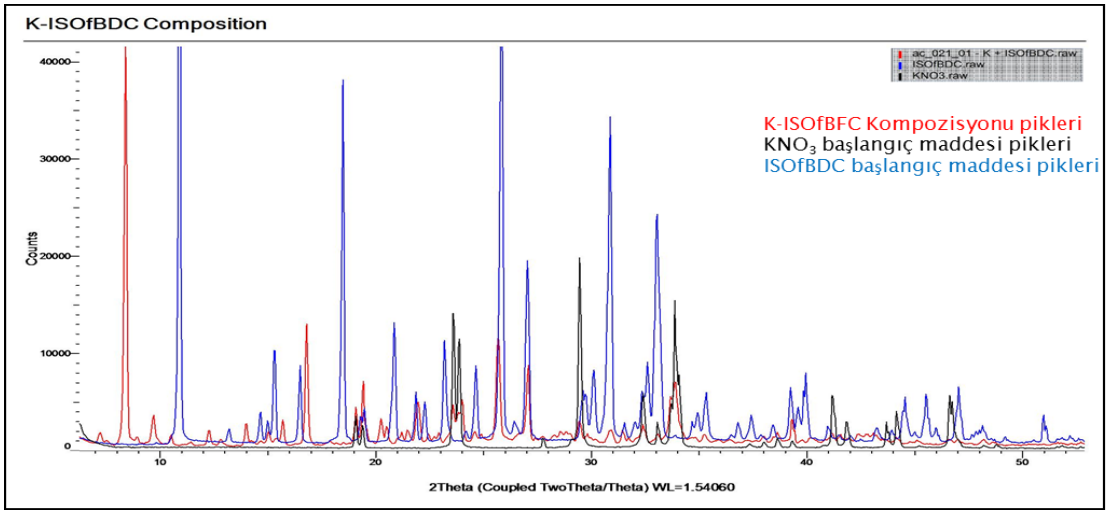
Tablo 5. 11: 1A grubu metal nitrat tuzları fbdc ve isofBDC liganlarıyla deneyler.

Yakıt	fBDC	isofBDC
Oksidan	KNO_3	
	$RbNO_3$	
	$CsNO_3$	
Ürün	✓	✓
PXRD Analizi	✓	✓
SXRD Analizi	✓	X
Termal Analiz	✓	X



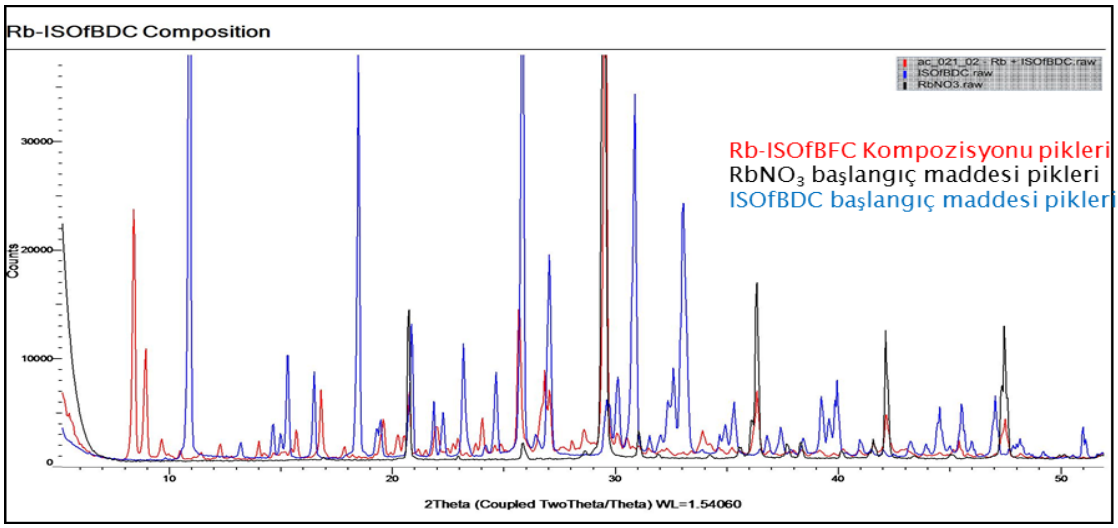
Şekil 5. 31: Na-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması.

Şekil 5.31 ile gösterilen PXRD ürün taramasında 7-8^0 2θ civarında özgün bir ürüne ait olabilecek pik görülmektedir. Tek kristal yapı elde edilemediği için SXRD analizi uygulanamamıştır. Kompozisyon kesin olarak tanımlanamamıştır.



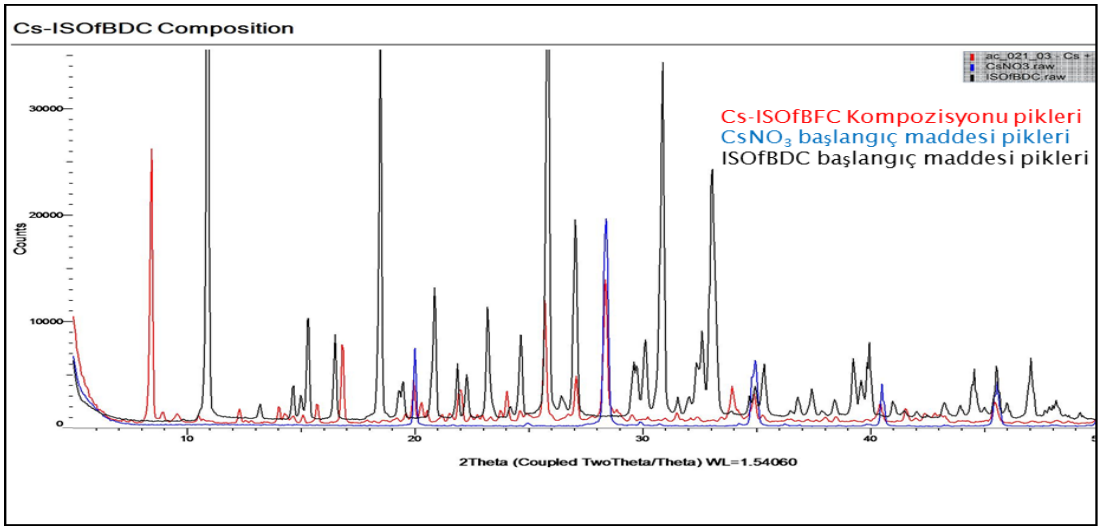
Şekil 5. 32: K-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması.

Şekil 5.32 ile gösterilen PXRD ürün taramasında 7-8^0 ve 10^0 2θ civarında özgün bir ürüne ait olabileceği düşünülen pikler görülmektedir. Tek kristal yapı elde edilemediği için SXRD analizi uygulanamamıştır. Kompozisyon kesin olarak tanımlanamamıştır.



Şekil 5. 33: Rb-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması.

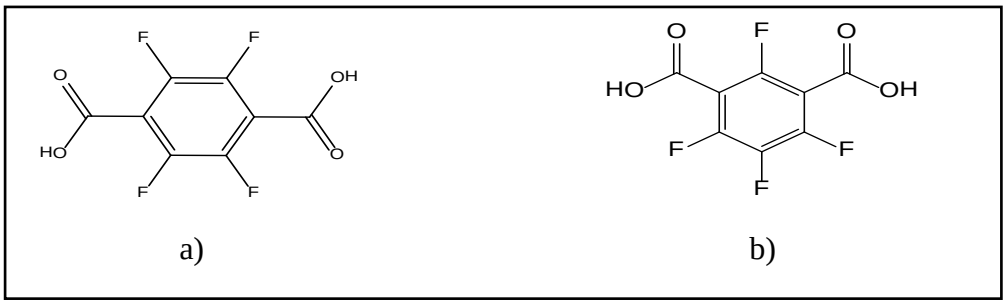
Şekil 5.33 ile gösterilen PXRD ürün taramasında 6-8^0 ve 9^0 2θ civarında özgün bir ürüne ait olabileceği düşünülen pikler görülmektedir. Tek kristal yapı elde edilemediği için SXRD analizi uygulanamamıştır. Kompozisyon kesin olarak tanımlanamamıştır.



Şekil 5. 34: Cs-isofBDC kompozisyonu PXRD taraması.

Şekil 5.34 ile gösterilen PXRD ürün taramasında 7-8^0 ve 100 2θ civarında özgün bir ürüne ait olabileceği düşünülen pikler görülmektedir. Tek kristal yapı elde edilemediği için SXRD analizi uygulanamamıştır. Kompozisyon kesin olarak tanımlanamamıştır. Bu sonuçlara göre de fBDC ve isofBDC köprü ligantlarının

sentez sonrası elde edilen kompozisyonlarda ne gibi farklılıklara sebep olduğu tam olarak açıklanamamaktadır.



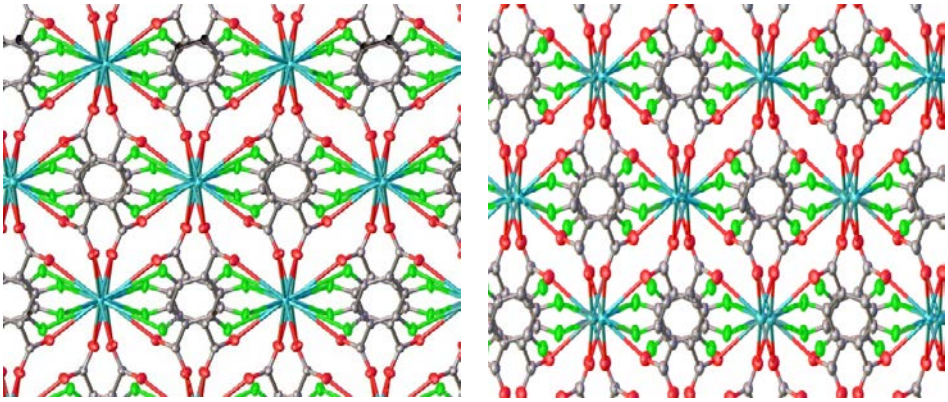
Şekil 5. 35: a) fBDC ve b) isofBDC köprü ligandları.

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu bölümde tez çalışmasından elde edilen veriler objektif bir bakış açısıyla tartışılacaktır ve kıyaslar yapılacaktır. Çalışmanın genelinden üç temel madde olarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

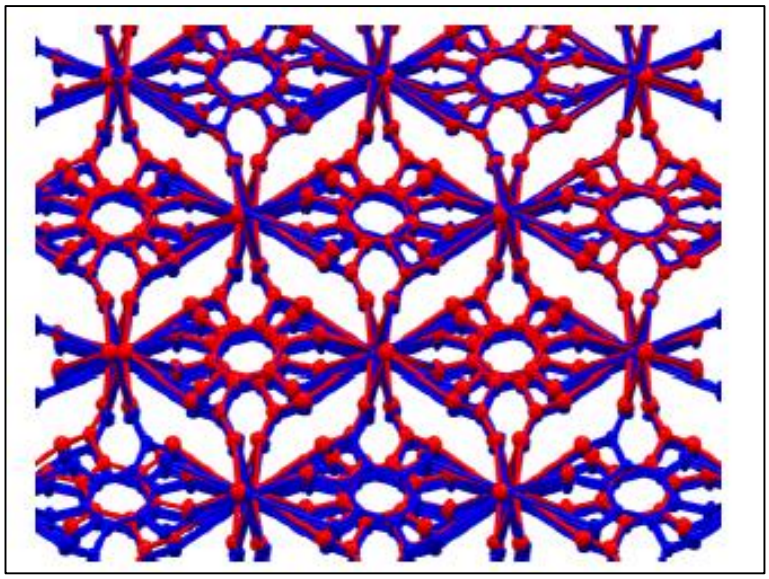
- Sentezlenen MOF temelli enerjetik malzemelerin arzu edilen piroteknik etkiyi verebildiği gözlemlenmiştir.
- SXRD olmadan da PXRD verisi kullanılarak yeni ürün varlığı hakkında yorum yapılabilmektedir.
- Piroteknik ürünler MOF iskeletinde sentezlenmiştir ve geleneksel fiziksel karışım metodunun dezavantajı minimize edilmiştir.

6.1. Eşyapısal fBDC Ürünleri



a) b)

Şekil 6. 1: a) Rb-fBDC, b) Cs-fBDC 3D MOF kristal yapıları. Yeşil: Flor, kırmızı: Oksijen, Gri: Karbon, Mavi: Cs/Rb

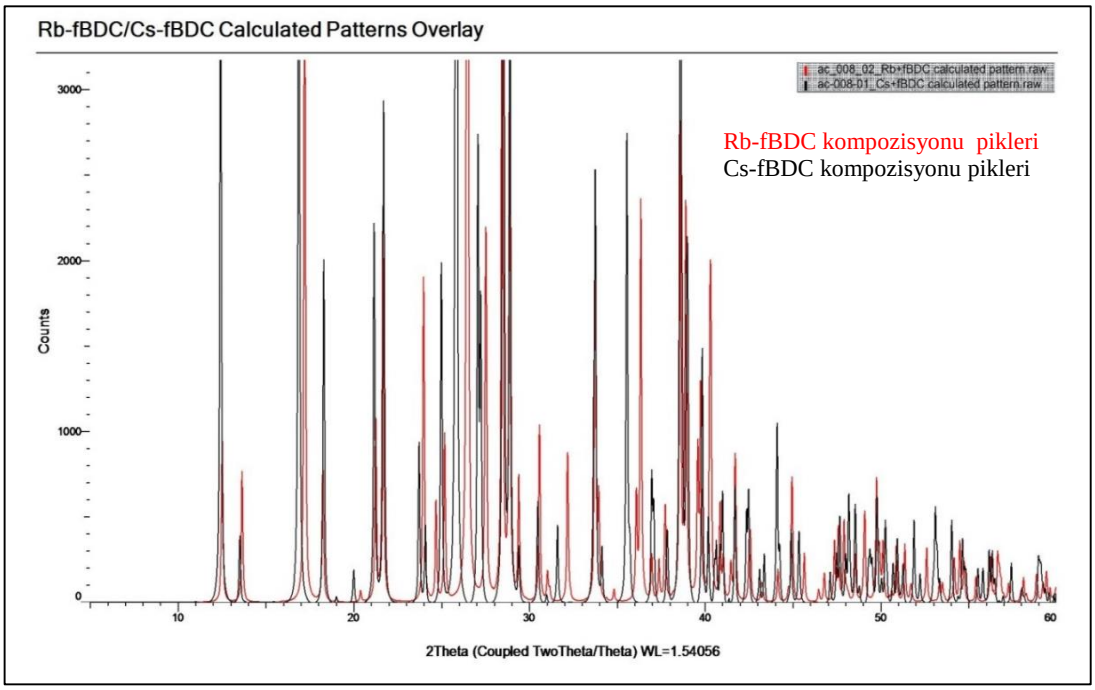


Şekil 6. 2: Rb-fBDC / Cs-fBDC kristalleri üst üste çakışık görüntüsü.

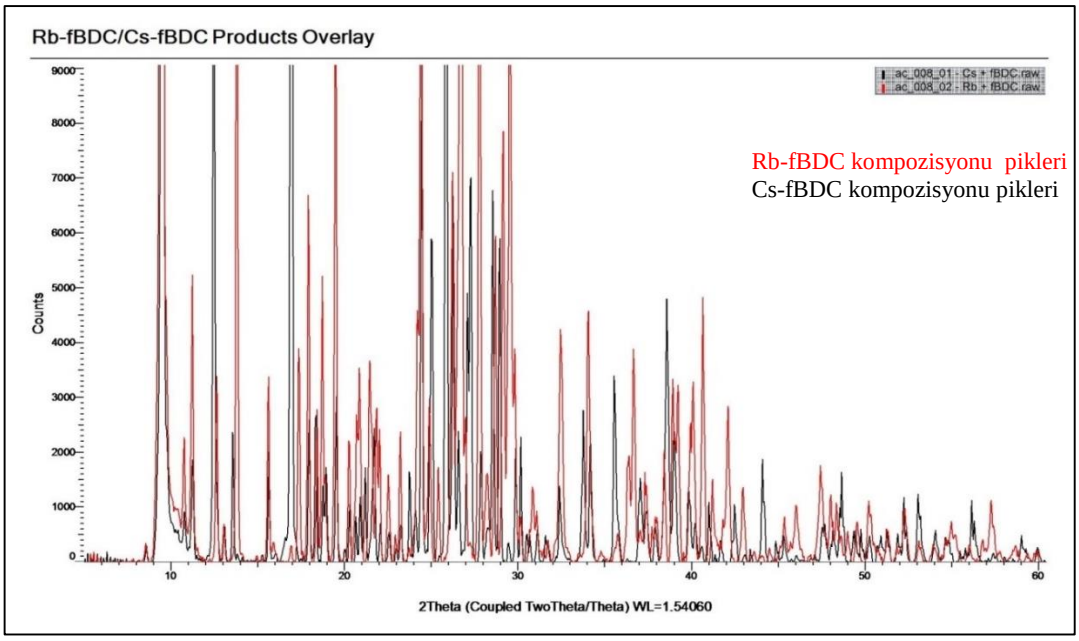
Cs-fBDC ve Rb-fBDC kompozisyonlarının aynı kristal sistemde ve aynı birim hücre parametrelerine sahip olarak eşyapısal olarak kristallendiği görülmektedir (Şekil 6.2). Rb-fBDC ve Cs-fBDC ürünleri yorumu, tek -kristal x-ışını kırınımı analizi: K- fBDC, Rb- fBDC, Cs- fBDC kompozisyonları için tek -kristal x-ışını kırınımı verisi Saturn 724+ dedektör monteli Rigaku AFC12 açıölçer ile 293 K sıcaklıkta toplanmıştır. Rb-fBDC ve Cs-fBDC ürünleri metot I ile sentezlenmiştir. İki yapı da monoklinik birim hücrede, I2/a uzay grubunda, aynı kristal yapıda kristallenmiştir. Kristallerler 3D MOF yapısındadır. Asimetrik birim, bir Rb/Cs iyonundan ve bir adet 1/4 fBDC ligandından meydana gelmiştir. Rb/Cs iyonu altı farklı fBDC ligandından gelen karboksilat iyonuyla ilişkili altı O atomu ile koordine olmuştur. Tüm bağlar, (Rb1–O1 = 3.049(3) Å, x2, Rb1–O2 =3.061(5) Å, x2, Rb1–O2 = 3.070(4) Å, x2), tekdişli yapıda altı fBDC ligandıyla çarpık altı tane koordine ligantın ikisiyle temas halinde RB….F, [3.179(3)Å], ile tamamlanan bozulmuş trigonal prizma veren altı fBDC ligandıyla ilişkili tek dişli yapıda şekillenmiştir. Altı adet COO- Rb ile birlikte iki boyutlu bir yapı oluşturmak üzere bir araya gelir. Sonra bu yapı f-BDC ile birlikte bir üç boyutlu bir kristal yapı meydana getirmiştir.

Tablo 6. 1: 1A grubu metalleri -fBDC tek kristal verileri.

Kompozisyon adı	K-fBDC	Rb-fBDC	Cs-fBDC
Deneysel formul	$C_8F_4K_2O_4$	$C_8F_4O_4Rb$	$C_8F_4O_4Cs$
Formul ağırlığı	314.28	321.55	368.99
Kristal sistem	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	I2/m	I2/m	I2/m
a (Å)	4.03902(2)	9.2821(7)	9.3605(7)
b (Å)	19.9427(18)	9.7189(7)	9.6918(7
c (Å)	6.0405(4)	10.9837(8)	11.0752(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.319(8)	110.340(5)	108.566(5)
γ (°)	90	90	90
Hacim/Å3	485.45(6)	929.08(12)	952.45(12)
Kristal boyutu (mm3)	0.120 x 0.010 x 0.010	0.100 x 0.050 x 0.040	0.150 x 0.100 x 0.050

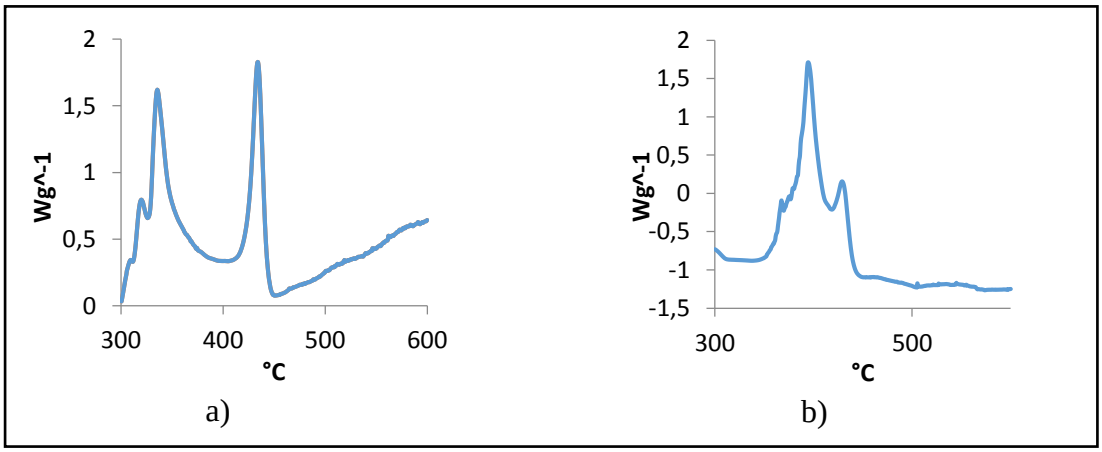


Şekil 6. 3: Cs-fBDC/ Rb-fBDC hesaplanmış PXRD üstüste çakışık taraması.



Şekil 6. 4: Cs-fBDC/ Rb-fBDC gözlenen PXRD çakışık taraması.

Rb-fBDC / Cs-fBDC kompozisyonları Metot I uygulanarak sentezlenmiştir. Şekil 6.2'de gösterildiği gibi eşyapısal şekilde ürün vermiştir. Hesaplanmış PXRD verileri de bunu desteklemektedir (Şekil 6.3), bununla beraber gözlenen PXRD verileri de her bir ürün için ek bir faz oluşmuş olduğunu açığa çıkarmaktadır (Şekil 6.4). Bu ürünler eşyapısal olmalarına rağmen DSC termogramları farklı termal karakteristiklere sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6. 5: a) Rb-fBDC ürünü DSC termogramı, b) Cs-fBDC ürünü DSC termogramı.

DSC termogramlarında görünen bu keskin ekzotermik pikler Rb-fBDC and Cs-fBDC ürünlerinin pirotknik karakterde olduğunu düşündürmektedir. DSC pikleri her

iki yapının da egzotermik piklere sahip oldunu fakat bu piklerin farklı yerlerde geldiğini göstermektedir.

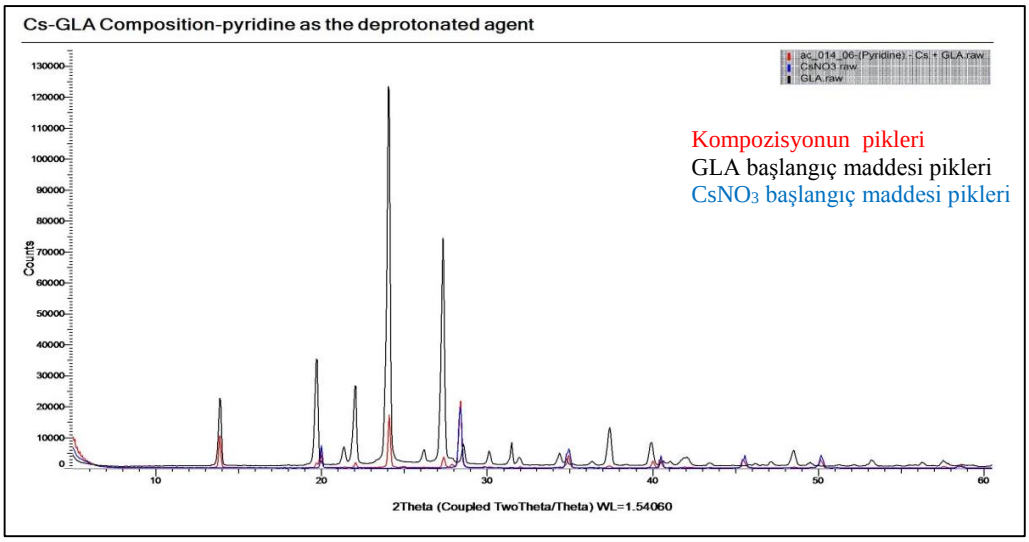
a) b)

Şekil 6. 6: a) Rb-fBDC kompozisyonu, b) Cs-fBDC kompozisyonu yanma testi fotoğrafları.

Rb ve Cs metallerinin tipik alev renkleri bu koşullar altında fark edilemedi. Yanma testi için fazlaca malzeme bir tüpün içinde bastırılarak sıkıştırılması ve sonra ateşlenmesi şeklinde uygulanması ve bu şekilde de metal nitratların alev renkerinin gözlemlenmesi imkanı olacağı düşünülmektedir.

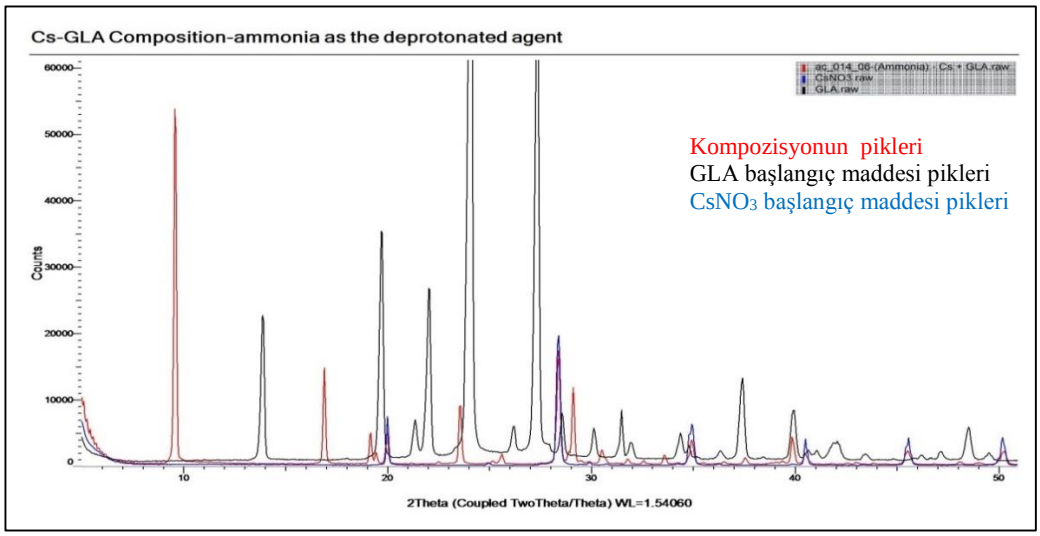
6.2. Proton Uzaklaştırıcı Ajan Etkisi

Oksidan ve yakıtın aynı atomlardan, aynı kompozisyonda, aynı oranlarda ve aynı koşullarda karıştırılarak yapılan denemelerde bile proton uzaklaştıcı ajan olarak farklı bir baz kullanıldığında aşağıdaki Cs-GLA deneyinin PXRD taramalarında görüldüğü gibi farklı pikler ve sonuçlar gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 7: Cs-GLA, metod I, 1:1, piridin yaklaşımı (berrak çözelti).

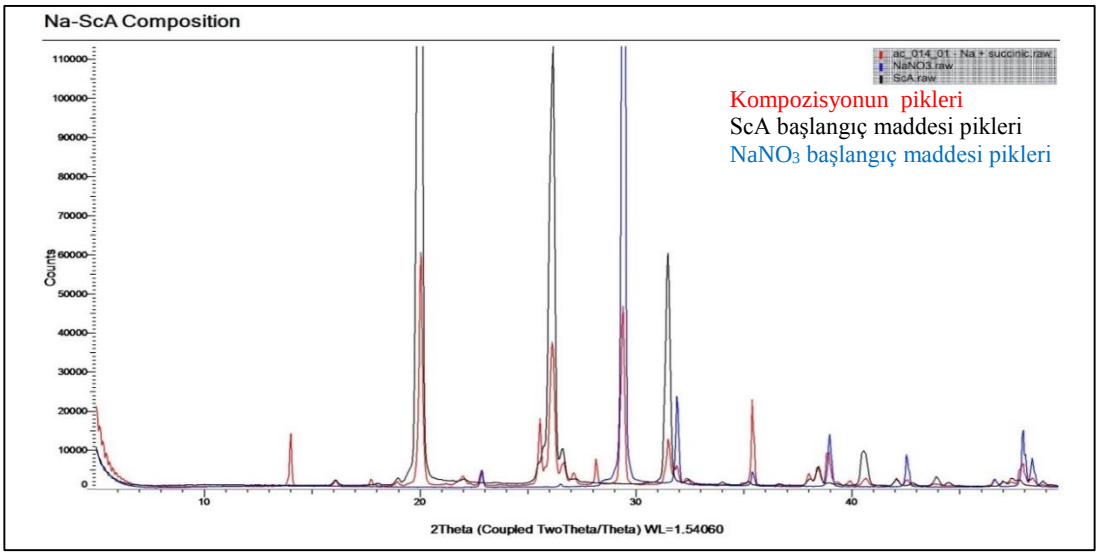
Piridin kullanıldığında bir ürünün oluşmadığı ve mevcut piklerin karışımdaki başlangıç maddelerini işaret ettiği görülmektedir (Şekil 6.7). Bununla beraber amonyak kullanıldığında ise bir ürünün şekillendiği, 10 ve 17 2θ civarında gelen bireysel piklerin başlangıç malzemelerinin (reaktiflerin) değil, sentezlenmiş yeni bir ürünü işaret ettiği gözlemlenmektedir (Şekil 6.8). Tek kristal elde edilemediği için SXRD analizi uygulanamıştır ve sentezlenen bu yapı hakkında kesin bir yorum yapılamamıştır.



Şekil 6. 8: Cs-GLA, metod I, 1:1, amonyak yaklaşımı (berrak çözelti).

6.3. Uygulanan Metotlar Kıyası

Diğer bir konu da deneylerde uygulanan iki metodun kıyaslanmasıdır. $NaNO_3$-ScA kompozisyonu metot 1. ve 2. ile de uygulanmıştır. Metot I ile yeni bir ürün oluşmuş olduğunu düşündürecek bulanık bir karışım oluşturmamıştır (Şekil 6.9).



Şekil 6. 9: Na-ScA- metot I, 1:1 (berrak çözelti).

TEA yaklaşımı ile metot II uygulaması ise bulanık bir karışım ile sonuçlanmıştır. II. Metod uygulanarak yürüten deneyde ise bir ürün oluşturmuş olacağını düşündüren bazı veriler elde edilmiş fakat PXRD karakterizasyonu için yeterli malzeme elde edilememiştir. 20^0 2θ civarında gelen tek bireysel pik yeni bir faz ile ilişkili olabilir. Bununla beraber elde edilen ana malzeme ise başlangıç maddelerinden oluşmaktadır.

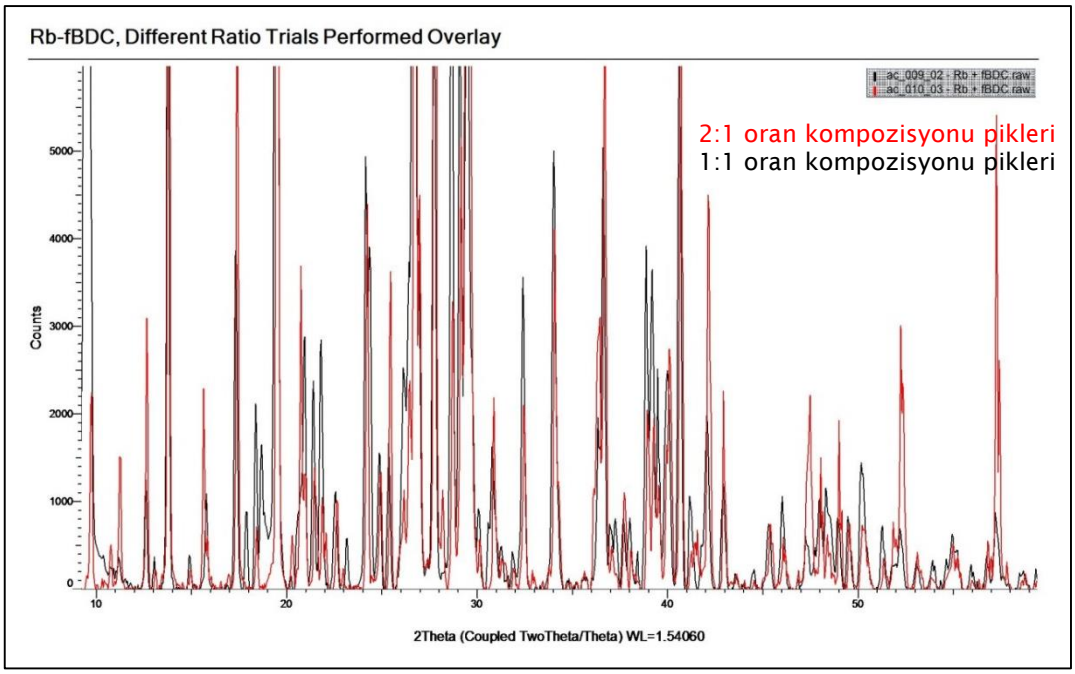
Tablo 6. 2: Aynı kompozisyonların farklı iki metot ile uygulanması.

Kompozisyon	Metot I	Metot II
K-fGLA	Neredeyse hiç katı materyal çökmedi	Çöken katı materyal gözlendi
Na-fSCA	Az bulanık karışım	Berrak çözelti
K-fSCA	Berrak çözelti	Bulanık karışım

6.4. Karışım Oranı Etkisi

Bu çalışmada fBDC ligandı ile reaktiflerin farklı oranlarda kullanıldığı denemeler de yapılmıştır. Başlangıçta yürütülen denemelerde deney için çözücü miktarı 10 ml olarak seçilmişti; fakat bu hacimde solvent deney sırasında özellikle oksidanın çözücü içinde tamamen çözünmesi için yeterli gelmediğinden deney sürecinde reaksiyonun doğasından kaynaklı bir bulanıklık oluşup oluşmadığı tam olarak fark edilemedi. Oksidanın kullanılan aside oranı 1:1'den 2:1 olarak uygulandığında ise karışımın proton uzaklaştırıcı ajan eklendikten sonra bir dakika içinde daha fazla bulanık olduğu gözlemlenmiştir.

Rb-fBDC kompozisyonu için girdilerin farklı oranlarda seçilmesi durumunda yürütülen denemelerde, deneysel tüm koşullar ve uygulanan metot aynı olsa bile karışımın görünüşü ve berraklığı farklılık göstermiştir. Bulanık ve berrak karışım durumları kıyaslandığında da bazı piklerin şiddetlerinde farklılıklar olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6. 10: Rb-fBDC, metot1, 1:1 ve 2:1 oranında denemeler.

Siyah renk 1:1 oranını, kırmızı ise 2:1 oranında uygulanan bulanık görünüşlü denemeyi temsil etmektedir. Farklı oranlarda uygulunan girdiler bakımından aynı olan bu deneme sonucunda oluşan ürünün PXRD taraması çakışık eşleşmiştir (Şekil 6.10). Düşünüldüğü gibi karışım bulanık ya da berrak olsun, aynı reaktiflerin aynı şartlarda aynı ürün oluştuğu düşüncesi doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Steinhauser G., Klapötke T. M., (2008), “Green Pyrotechnics: A Chemists' Challenge”, Angewandte Chemie International Edition, 47(18), 3330-3347.

[2] Jennings White C., Kosanke K., (2004), “Hazardous Chemical Combinations: A Discussion”. Chapman D. Editor, “Pyrotechnic Chemistry Book”, Wiley.

[3] Lewis R., (1987), “Hawley's Condensed Chemical Dictionary”. Kosanke K. Editor, “Pyrotechnics”, Van Nostrand Reinhold Company.

[4] Shimizn T., (2004), “Chemical Components of Fireworks Compositions”, Journal of Pyrotechnics, 14(13), 125-131.

[5] Chapman D., Wharton R. K, Williamson G. E, (1997), “Studies of the Thermal Stability and Sensitiveness of Sulfur/Chlorate Mixtures. Part 1– Introductions”, J. Pyrotech, 6(2), 30-32.

[6] White K., (2004), “Lecture Notes for Pyrotechnic Chemistry” Kosanke K. Editor, “Energetic Materials Book”, Pyrotechnics Inc.

[7] D. Chapman, R. Knight, (2000), “Studies of the Thermal Stability and Sensitiveness of Sulfur/Chlorate Mixtures Part 4: Firework Compositions and Investigation of the Sulfur/Chlorate Initiation Reaction”, Journal of Pyrotechnics 12(1), 43-51.

[8] Chun H. J., (1996), “Self Ignition of Pyrotechnic Materials and its Provocative Measures”, Proceedings of Energetic Materials Symposium, 2-14, Chicago, USA, 07 September.

[9] Chapman D., Fletcher R. K., Webb A. E., (2000), “Studies of the Thermal Stability and Sensitiveness of Sulfur/Chlorate Mixtures Part 3: The Effect of Stoichiometry, Particle Size and Added Materials”, Journal of Pyrotechnics, 2(21), 16-24.

[10] Domenico J., (1990), “Pyrotechnic Design and Performance Factors”, Science Direct, 1(13), 3-9.

[11] Kosanke K., (1994), “Control of Pyrotechnic Burn Rate”, 2nd International Symposium of Fireworks, 1-21, Berlin, Germany, 12 October.

[12] Domanico J., (1990), “Pyrotechnic Design and Performance Factors”, Science Direct, 1(13), 16-20.

[13] Ellern H., (1968), “Military and Civilian Pyrotechnics”, Chemical Publishing, 5(24), 224-229

[14] Conkling J. A., (1985), “Chemistry of Pyrotechnics”, Marcel Dekker Editor "Nature of Fireworks Book", Pyrotechnics Inc.

[15] Shidlovskiy A. A., (1988), “Principles of Pyrotechnics”, Marcel Dekker Editor, “Pyrotechnics Handbook”, Reprinted by American Fireworks Newsca.

[16] Kong A., Mao C., Lin Q., Wei X., Bu X., Feng P., (2015), “From cage-in-cage MOF to N-doped and Co-nanoparticle-embedded carbon for oxygen reduction reaction”, Dalton Transactions, 44(15), 6748-6754.

[17] Web 2, (2012), http://www.moftechnologies.com/our-technology.html, (Erişim Tarihi: 06/06/2016)

[18] Web 1, (2014), http://www.slideshare.net/UKCCSRC/tina-duren (Erişim Tarihi: 08/07/2016).

[19] Clegg W., Russo L., (2009), “Synthesis and Structures of Alkali Metal Complexes of Isophthalic Acid: The Interplay of Organic Supramolecular Interactions and Flexible Metal Coordination as Structure-Directing Factors”, Crystal Growth and Design, 9(2), 1158-1163.

[20] Bhatia S.K., Myers A.L., (2006), “Optimum conditions for adsorptive storage”, Langmuir, 22(4), 1688-1700.

[21] Wood C. D., Tan B., Trewin A., Su F., Rosseinsky M. J., Bradshaw D., Sun Y., Zhou L., Cooper A. I., (2008), “Microporous organic polymers for methane storage”, Advanced Materials, 20(10), 1916-1921.

[22] Lee J. W., Balathanigaimani M., Kang H. C., Shim W. G., Kim C., Moon H., (2007), “Methane storage on phenol-based activated carbons at (293.15, 303.15, and 313.15) K”, Journal of Chemical & Engineering Data, 52(1), 66-70.

[23] Sun J., Jarvi T., Conopask L., Satyapal S., Rood M., Rostam Abadi M., (2001), “Direct measurements of volumetric gas storage capacity and some new insight into adsorbed natural gas storage”, Energy & fuels, 15(5), 1241-1246.

[24] Férey G., Mellot Draznieks C., Serre C., Millange F., Dutour J., Surblé S., Margiolaki I., (2005), “A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area”, Science, 309(5743), 2040-2042.

[25] Konstas K., Osl T., Yang Y., Batten M., Burke N., Hill A.J., Hill M.R., (2012), “Methane storage in metal organic frameworks”, Journal of Materials Chemistry, 22(33), 16698-16708.

[26] Bloch E. D., Queen W. L., Krishna R., Zadrozny J. M., Brown C. M., Long J. R., (2012), “Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron (II) coordination sites”, Science, 335(6076), 1606-1610.

[27] Xiang S., Zhou W., Zhang Z., Green M. A., Liu Y., Chen B., (2010), “Open metal sites within isostructural metal–organic frameworks for differential recognition of acetylene and extraordinarily high acetylene storage capacity at room temperature”, Angewandte Chemie International Edition, 49(27), 4615-4618.

[28] Li J. R., Ma Y., McCarthy M. C., Sculley J., Yu J., Jeong H. K., Balbuena P. B., Zhou H. C., (2011), “Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, Coordination Chemistry Reviews, 255(15), 1791-1823.

[29] Herm Z. R., Bloch E. D., Long J. R., (2013), “Hydrocarbon separations in metal–organic frameworks”, Chemistry of Materials, 26(1), 323-338.

[30] Leffler W. L., (2008), “Petroleum Refining in Nontechnical Language”. A. Coles Editor, “PennWell Books. ”

[31] Griesbaum K. B., Biedenkapp D., Voges H. W., Garbe D., Paetz C., Collin G., Mayer D., Höke H., (2012), “Hydrocarbons. Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH: Weinheim (Electronic Release;) 21(43), 145-154.

[32] Li J. R., Sculley J., Zhou H. C., (2011), “Metal–organic frameworks for separations”, Chemical reviews, 112(2), 869-932.

[33] Ma S., Sun D., Wang X.S., Zhou H.C., (2007), “A Mesh-Adjustable Molecular Sieve for General Use in Gas Separation”, Angewandte Chemie International Edition, 46(14), 2458-2462.

[34] Ma S., Sun D., Yuan D., Wang X. S., Zhou H. C., (2009), “Preparation and gas adsorption studies of three mesh-adjustable molecular sieves with a common structure”, Journal of the American Chemical Society, 131(18), 6445-6451.

[35] Böhme U., Barth B., Paula C., Kuhnt A., Schwieger W., Mundstock A., Caro J.r., Hartmann M., (2013), “Ethene/ethane and propene/propane separation via the olefin and paraffin selective metal–organic framework adsorbents CPO-27 and ZIF-8”, Langmuir, 29(27), 8592-8600.

[36] Chavan S. M., Shearer G. C., Bloch E., Bordiga S., (2012), “Acetylene Adsorption on CPO-27-M Metal–Organic Frameworks (M= Fe, Co and Ni) ”, ChemPhysChem, 13(2), 445-448.

[37] Alaerts L., Kirschhock C. E., Maes M., Van Der Veen M. A., Finsy V., Depla A., Martens J. A., Baron G. V., Jacobs P. A., Denayer J. F., (2007), “Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium (IV) Terephthalate MIL-47”, Angewandte Chemie International Edition, 46(23), 4293-4297.

[38] Keskin S., Kızılel S., (2011), "Biomedical applications of metal organic frameworks", Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(4), 1799-1812.

[39] Horcajada P., Serre C., Vallet Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., (2006), "Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery", Angewandte chemie, 118(36), 6120-6124.

[40] McKinlay A. C., Morris R. E., Horcajada P., Férey G., Gref R., Couvreur P., Serre C., (2010), "BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications", Angewandte Chemie International Edition, 49(36), 6260-6266.

[41] Torad N. L., Li Y., Ishihara S., Ariga K., Kamachi Y., Lian H. Y., Hamoudi H., Sakka Y., Chaikittisilp W., Wu K. C. W., (2014), "MOF-derived nanoporous carbon as intracellular drug delivery carriers", Chemistry Letters, 43(5), 717-719.

[42] Chaikittisilp W., Ariga K., Yamauchi Y., (2013), "A new family of carbon materials: synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications", Journal of Materials Chemistry A, 1(1), 14-19.

[43] Huxford R.C., Della Rocca J., Lin W., (2010), "Metal–organic frameworks as potential drug carriers", Current opinion in chemical biology, 14(2), 262-268.

[44] Della Rocca J., Lin W., (2010), "Nanoscale metal–organic frameworks: magnetic resonance imaging contrast agents and beyond", European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(24), 3725-3734.

[45] Allendorf M. and Hesketh P., (2009), "Metal organic frameworks for chemical recognition", SPIE Newsroom, June, 10(2.1200905), 1512.

[46] Harbuzaru B.V., Corma A., Rey F., Atienzar P., Jordá J.L., García H., Ananias D., Carlos L.D., Rocha J., (2008), "Metal–organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors", Angewandte Chemie International Edition, 47(6), 1080-1083.

[47] Maspoch D., Ruiz-Molina D., Wurst K., Domingo N., Cavallini M., Biscarini F., Tejada J., Rovira C., Veciana J., (2003), "A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties", Nature materials, 2(3), 190-195.

[48] Liu B., (2012), "Metal–organic framework-based devices: separation and sensors", Journal of Materials Chemistry, 22(20), 10094-10101.

[49] Lu G., Hupp J.T., (2010), "Metal− organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry− Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases", Journal of the American Chemical Society, 132(23), 7832-7833.

[50] Light M., CHEM6024 - Theory & Practice of Single Crystal X-ray Structure Determination. 2011, University of Southampton.

[51] Blair L., (2015), "Mixing and characterisation of multi-component materials for pyrotechnic applications", Doktora Tezi, Southampton Üniversitesi.

[52] Bushuyev O. S., Brown P., Maiti A., Gee R. H., Peterson G.R., Weeks B. L., Hope Weeks L. J., (2012), "Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials", Journal of the American Chemical Society, 134(3), 1422-1425.

[53] Bushuyev O. S., Peterson G. R., Brown P., Maiti A., Gee R. H., Weeks B. L., Hope-Weeks L.J., (2013), "Metal–organic frameworks (MOFs) as safer, structurally reinforced energetics", Chemistry A European Journal, 19(5), 1706-1711.

[54] Wu B.D., Yang L., Wang S.W., Zhang T. L., Zhang J. G., Zhou Z. N., Yu K. B., (2011), "Preparation, Crystal Structure, Thermal Decomposition, and Explosive Properties of a Novel Energetic Compound $[Zn(N_2H_4)_2 (N_3)_2]_n$: A New High-Nitrogen Material (N= 65.60 %)", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 637(3-4), 450-455.

[55] Klapötke T. M., (2007), "New Nitrogen-rich High Explosives." T. M Editor, "High Energy Density Materials Book", Springer.

[56] Tarantik T.M., (2008), "New Trends in Research of Energetic Materials", (Proceedings of 11th International Energy Symposium, 586, Pardubice, Czech Republic, 25 April.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğmuştur. 2007 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 2009 yılında Ege Ordusu A Tipi Gıda Kontrol Müfreze Komutanlığı'nda analist olarak kısa dönem vatani görevini yerine getirmiştir. Yüksek lisans tez çalışmaları kapsamında Southampton Üniversitesi'nde Erasmus öğrencisi olarak öğrenim görmüş ve laboratuvar çalışmalarını burada yürütmüştür. Halen Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir. Özel sektörde kimyager olarak birçok arge projesinde görev almıştır. VSY Biyoteknoloji firmasında arge ekibinde görev aldığı 2014 yılında Enova marka polimer malzeme türü olan göz içi lensin arge projesi çalışmaları tamamlanarak ürün pazara sunulmuştur. Halihazırda dijital teksil baskı boyaları geliştirme konusunda HT Teknoloji firmasında çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Blair L. H., Colakel A., Vrcelj R. M., Sinclair I. and Coles S. J., (2015), ‘’ Metal–organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials’’, Journal of chemical communications, (51), 12185—12188.