



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RODYUM NANOPARÇACIKLARI DESTEKLİ UİO-66 METAL-
ORGANİK KAFES YAPISININ DMNP HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

FATİH KALÇIK

DANIŞMAN

PROF. DR. MEHMET ZAHMAKIRAN

İKİNCİ DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ MEHMET YURDERİ

BARTIN-2025



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**RODYUM NANOPARÇACIKLARI DESTEKLİ UiO-66 METAL-ORGANİK
KAFES YAPISININ DMNP HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih KALÇIK

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN
Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN
Üye : Prof. Dr. Murat RAKAP

BARTIN-2025

KABUL VE ONAY

Fatih KALÇIK tarafından hazırlanan “RODYUM NANOPARÇACIKLARI DESTEKLİ UİO-66 METAL-ORGANİK KAFES YAPISININ DMNP HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, 03.01.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Üye : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

Üye : Prof. Dr. Murat RAKAP

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitimi Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 03/01/2025 tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “RODYUM NANOPARÇACIKLARI DESTEKLİ UiO-66 METAL-ORGANİK KAFES YAPISININ DMNP HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

03.01.2025

Fatih KALÇIK

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bana değerli bilgileri ve deneyimleriyle rehberlik eden, her konuda bilgi ve desteğini eksik etmeyen, araştırma sürecimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, beni teşvik ederek yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları boyunca değerli bilgilerini ve deneyimlerini paylaşan, her konuda desteklerini sunan, tezimin tüm aşamalarında ve deneylerimin yapımında yardımcı olan, yönlendiren kıymetli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BULUT'a ve Öğr. Gör. Tuba TOP'a şükranlarımı sunarım.

Her zaman yanımda olan, her türlü desteğini esirgemeyen eşim Cansu KALÇIK ve çocuklarım Elif Azra KALÇIK ile Fatih Erdem KALÇIK'a, tezimin yazım sürecinde katkıda bulunan NanoMatCat laboratuvar grubu arkadaşlarıma minnettarım.

Laboratuvar olanakları konusunda gösterdikleri anlayış ve sunulan yardım, imkanlar için Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nın yönetici ve araştırmacılarına teşekkürlerimi ifade ederim.

Tez çalışmamda 1649B022312573 başvuru numaralı TUBİTAK-BİDEB 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı 2023/2 kapsamında bana destek olan TUBİTAK kurumuna teşekkür ederim.

.

Fatih KALÇIK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RODYUM NANOPARÇACIKLARI DESTEKLİ UiO-66 METAL-ORGANİK KAFES YAPISININ DMNP HİDROLİZİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Fatih KALÇIK

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İkinci Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ

Bartın-2025, sayfa: 57

Soman (GD) gibi organofosfor (OP) bazlı kimyasal savaş ajanları (KSA), vücutta bulunan sinir sisteminden kaslara birçok sistemde sinyal iletimini bozabilen ve 0.01 ppm kadar düşük konsantrasyonlara maruz kaldığında dahi ölümle sonuçlanan en zararlı KSA sınıflarından biridir. Bu nedenle, bu gazların yapısındaki öldürücü OP bileşiğinin yakalanması ve/veya bozunması için kişisel koruyucu kıyafet veya ekipmanlarda kullanılacak ileri teknoloji malzemelerin geliştirilmesine büyük ilgi oluşmuştur. Bu zararlı KSA'leri kolayca adsorbe edebilen ve etkili bir şekilde parçalayabilen malzemelere baktığımızda ilk çalışmaların zirkonyum oksitler, hidroksitler veya titanyum oksitler gibi geçiş metallerinin oksitlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirildiği görülmektedir. Fakat bu malzemelerin önemli bir dezavantajı düşük yüzey alanı, düşük gözeneklilik göstermesi ve de KSA'nin adsorbe edilmesinden sonra etkin bölgelerin zehirlenmesi ki bu durum da katalizörün düşük etkinlik göstermesine neden olmaktadır. Bu nedenle, sağladıkları yüksek yüzey alanı ve gözeneklere sahip kristalli organik gözenekli malzeme sınıfı olarak zirkonyum-bazlı metal-organik kafes yapılarının (Zr-MOF'lar) kullanılması çalışmaya özgünlük katmaktadır. KSA'ların veya benzerlerinin (simülantların) bozunması için MOF katalizörlerinin geliştirilmesi, en azından

laboratuvar ölçekli araştırmalar için oldukça önemlidir. İşte bu bağlamda; bu çalışmada, Soman (GD) kimyasal savaş gazının simölantı olan dimetil 4-nitrofenil fosfatın (DMNP) bozunmasına yönelik katalitik hidroliz etkinliği araştırılmıştır. KSA (GD (Soman)) simölantı olan dimetil 4-nitrofenil fosfatın (DMNP) bozunmasına yönelik katalitik hidroliz etkinlik kinetiğinin UV-vis spektroskopisi ($\lambda_{\text{mak.}} = 407 \text{ nm}$) yoluyla p-nitrofenoksit oluşumunun izlenmesiyle takip edilmiştir. Çalışma sonucunda DMNP'nin Rh/UiO-66 katalizörü sayesinde artan sıcaklık değerlerinde daha etkin bir tepkime ile bozunduğu görölmüştür. Ayrıca Rh/UiO-66 katalizörünün miktarı artırıldığında yine DMNP'yi daha yüksek oranlarda bozarak toksik etkisini yok ettiği görölmüştür. Son olarak olumlu sonuçlar elde edilmesinden dolayı, kullanılan Rh/UiO-66 MOF malzesinin kişisel koruyucu kıyafet veya ekipmanlara (maske, giysi vb.) entegresine yönelik bir olanak sunacağı düşünölmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bozunma Kinetięi, Hidroliz, Kimyasal Savaş Gazı Simölantı, Metal-Organik Kafes Yapıları.

Bilim Alanı Kodu: 20112

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PERFORMANCE OF RHODIUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON UiO-66 METAL-ORGANIC FRAMEWORK IN THE HYDROLYSIS OF DMNP

Fatih KALÇIK

Bartın University

Graduate School

Department of Biotechnology

Thesis Advisor: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Second advisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet YURDERİ

Bartın-2025, pp: 57

Organophosphorus (OP)-based chemical warfare agents (CSA), such as Soman (GD), are one of the most harmful classes of CSA, which can disrupt signal transmission in many systems in the body, from the nervous system to the muscles, resulting in death even when exposed to concentrations as low as 0.01 ppm. For this reason, there has been great interest in the development of advanced technology materials to be used in personal protective clothing or equipment to capture and/or degrade the lethal OP compound in the structure of these gases. When we look at materials that can easily adsorb and effectively degrade these harmful KSAs, we see that the first studies were carried out using oxides of transition metals such as zirconium oxides, hydroxides or titanium oxides. However, an important disadvantage of these materials is their low surface area, low porosity, and poisoning of the active sites after the adsorption of KSA, which causes the catalyst to show low efficiency. Therefore, the use of zirconium-based metal-organic lattice structures (Zr-MOFs), as a class of crystalline organic porous materials with the high surface area and pores they provide, adds originality to the study. The development of MOF catalysts for the degradation of KSAs

or simulants is very important, at least for laboratory-scale research. In this context; In this study, the catalytic hydrolysis efficiency for the degradation of dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP), which is the simulant of Soman (GD) chemical warfare gas, was investigated. Catalytic hydrolysis activity kinetics for the degradation of dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP), a KSA (GD (Soman)) simulant, were monitored by monitoring the formation of p-nitrophenoxide via UV–vis spectroscopy ($\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$). As a result of the study, it was seen that DMNP degraded with a more effective reaction at increasing temperature values, thanks to the Rh/UiO-66 catalyst. In addition, it was observed that when the amount of Rh/UiO-66 catalyst was increased, it degraded DMNP at higher rates and eliminated its toxic effect. Finally, due to the positive results obtained, it is thought that the Rh/UiO-66 MOF material used will provide an opportunity for integration into personal protective clothing or equipment (mask, clothing, etc.).

Keywords: Chemical Warfare Gas Simulant, Degradation Kinetics, Hydrolysis, Metal-Organic Lattice Structures.

Scientific Field Code: 20112

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME	iii
ÖN SÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
EKLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Kimyasal Savaş Ajanları ve Özellikleri	1
1.2 Kimyasal Savaş Ajanlarının Simülantları	4
1.3 Simülantların Kullanılmasının Nedenleri.....	6
1.4 Kimyasal Savaş Ajanları ve Simülantlarına Karşı Geliştirilen Malzemeler .	7
1.4.1. Metal Organik Kafes Yapıları ve Özellikleri.....	8
1.5 KSA'ların Bozunması İçin Mekanizmalar	11
1.5.1 Kimyasal Savaş Ajanı Simülantlarının Bozunması	14
1.5.2 Dimetil 4-nitrofenil fosfat (DMNP)'nin Bozunması	16
1.5.2.1 UiO-66'nın DMNP'yi Hidrolizi Mekanizması	17
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	19
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1 MATERYAL	24
3.1.1. KİMYASAL	24
3.1.2 CİHAZLAR.....	24
3.2 METOT	26
3.2.1. Zr Bazlı UiO-66 (UiO = University of Oslo) MOF'un Sentezi.....	26
3.2.2. Rh/UiO-66 Katalizörünün Hazırlanması	27
3.3 Zr-bazlı MOF Malzemeleri ile Dimetil-4-Nitrofenil Fosfat (DMNP) Hidroliz Etkinliğinin İncelenmesi	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29

4.1 Rh/UiO-66 Katalizörünün Tanımlanması.....	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ	54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
1: (a) Kimyasal savaş ajanları ve (b) simülantları.....	7
2: MOF'ların genel yapı diyagramı.....	9
3: Kimyasal savaş ajanlarına karşı kullanılan MOF'lar	10
4: Savaş ajanlarının hidrolizi için mekanizmalar (Kırlıkovalı vd., 2020) (A) Enzim fosfotriesteraz (PTE) (B) Zr-MOFs	13
5: (a) Soman'ın bozunma yolları (b) Sarin'in bozunma yolları (c) HD bozunma yolları (d) VX bozunma yolları	14
6: GD, GB, DFP ve DMNP hidroliz tepkimeleri	15
7: DMNP'nin hidrolizi	16
8: GD ve DMNP'nin UiO-66 tarafından hidroliz mekanizması	17
9: UiO-66'nın yapısı ve sentez şeması.....	27
10: Tepkime ortamlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) spektroskopisi ölçümünden önceki görünüşleri	28
11: Sentezlenmiş olan Rh/UiO-66'e ait $2\theta=5-80^\circ$ aralığında çekilmiş P-XRD deseni.....	30
12: Sem görüntüleri, UiO-66(a,b,c) ve Rh/UIO-66 (d,e,f).....	31
13: UiO-66 kombinasyonu (Zr, O).....	32
14: UiO-66'daki Zr, O EDX elemental haritalandırması	32
15: (a) Rh/UiO-66 kombinasyonu (Zr, Rh ve O) ve (b,c,d) Rh/UiO-66 EDS görüntüleri	33
16: Rh/UiO-66'daki Rh, Zr, O EDX elemental haritalandırması	34
17: Rh/UiO-66 katalizörünün farklı büyütme oranlarında TEM görüntüleri.....	34
18: UiO-66 ve Rh/UiO-66 üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu izotermi	35
19: DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde UiO-66'nın etkinliğinin ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları.....	36
20: DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde Rh/UiO-66'nın etkinliğinin ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları.....	36
21: DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tepkimede $t = 15$ dakikadaki alınan DMNP'nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları.....	37
22: DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı katalizör miktarlarında	

gerçekleştirilen tepkimede $t = 15$ dakikadaki alınan DMNP'nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları.....	38
23: DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı substrat miktarlarında gerçekleştirilen tepkimede $t = 15$ dakikadaki alınan DMNP'nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları.....	39
24: UiO-66 ve Rh/UiO-66'nin içinde DMNP'nin zamana karşı kütelece bozunma yüzdeleri..	40
25: Rh/UiO-66'nin içinde DMNP'nin farklı katalizör miktarlarında zamana karşı kütelece bozunma yüzdeleri.....	41
26: Rh/UiO-66 içinde DMNP'nin çevrim sayısına göre bozunmasının yüzde dönüşümleri.....	42
27: DMNP'nin Rh/UiO-66 ile hidrolizi için kinetik dönüşümleri.....	43

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
<u>No</u>	<u>No</u>
1:	Kimyasal Savaş Ajanlarının Sınıflandırılması..... 2
2:	Kimyasal Savaş Ajanları ve simülantlarının özellikleri..... 4



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: angstrom
a.u.	: absorbans değeri
g	: gram
m ²	: metrekaare
m ³	: metreküp
mg	: miligram
ml	: mililitre
nm	: nanometre

KISALTMALAR

AChE	: Asetilkolinesteraz
BZ	: Kuinüklidinil Benzilat
CEES	: Kloroetil Etilsülfat
CS, CR, CA, CN	: Göz Yaşartıcı Ajanlar
CWC	: Kimyasal Silahlar Sözleşmesi
DCP	: Dikalsiyum Fosfat
DDT	: Diklorodifenil Trikloroetan
DIFP	: Diizopropil Florofosfat
DMMP	: Dimetil Metilfosfonat
DMNP	: Dimetil p- nitro Fenilfosfat
GA	: Tabun
GB	: Sarin
GD	: Soman
GF	: Siklosarin
KBRN	: Kimyasal, biyolojik, radyolojik ve nükleer
KSA	: Kimyasal Savaş Ajansı
MOF	: Metal Organik Kafes

PTE : Enzim Fosfotriesteraz
UIO : University of Oslo
VX : Venom Benzeri Ajan



1. GİRİŞ

Bu bölümde tez çalışmasına konu olan kimyasal savaş ajanlarının ve bu maddelerin benzerlerinin genel tanımı ve bu maddelerin bozunması için kullanılan malzemelerden bahsedilmiştir.

1.1. Kimyasal Savaş Ajanları ve Özellikleri

Kimyasal savaş ajanları; öldürmek, yaralama yoluyla etkisiz hale getirmek, bitkisel ve hayvansal besin kaynaklarını, besinleri bulaşık yoluyla kirletmek veya yok etmek, ekonomik değeri olan varlıkları çalışmaz duruma getirmek, koruyucu ekipmanlar kullanmak mecburiyetinde bırakarak asker ve sivillerin hareket kabiliyetini azaltmak ve teröre, kaosa ve sivil insanlar arasında kargaşaya sebep olmak maksadıyla özgün hedeflere karşı kullanılan yüksek toksisite potansiyeline sahip kimyasal maddelerdir (Ganesan vd., 2010). Kimyasal savaş ajanları «fakirin atom bombası» olarak bilinirler. Bu durumun sebepleri şöyle sıralanabilir (Nakamura, 2005).

Düşük maliyet ve düşük teknoloji (bir kilometrekarede oluşturulabilecekleri kitlesel kaybın maliyeti ordularda kullanılan nükleer olmayan silahlara göre daha azdır)

- Yüksek etkinlik ve toksisite
- Çok yüksek kayıp kapasitesi
- Tespitinin zor olması

Kimyasal savaş ajanları genellikle sıvı halde saklanırlar. Gaz, buhar veya aerosol halinde de kullanımları vardır. Organofosfat grupları içeren kimyasal savaş ajanları (KSA) sinir fonksiyonlarının anahtar enzimi olan asetilkolinesteraz (AChE) için son derece toksiktir çünkü bu enzimler hızla inaktive olabiliyorlar (Mondloch vd., 2015). Organofosfat esterleri içeren organofosfor bileşikler canlılar üzerinde özellikle solunum yolu üzerine etki etmektedir. Bu nedenle tarımda ekinlerin ve hayvanların haşereler gibi zararlı canlılardan korunması ve pestisit olarak kullanılabilmesi amacıyla dünya çapında üretimi önemli hale gelmiş ve zamanla üretimleri artmıştır (Quin, 2000). II. Dünya Savaşı esnasında askerlerdeki vücut bitlerine karşı kullanılan 1,1,1-trikloro-2,2-bis(pklorofenil) etan'ın (diklorodifenil trikloroetan, DDT) savaş bittikten sonra tarımda ekinlere karşı zarar veren organizmalara karşı da kullanılıp başarı elde edilmesi (Öncüer, 1991) ve organofosfatların solunum yollarında toksik etkileri olmasından dolayı toplumsal anlamda kitle imha silahı yani

kimyasal savaş ajanı olarak da kullanılabilecekleri fikri, bazı ülkelerin bu alanda çalışma yapmalarına ve bu maksatla kullanılabilecek bazı organofosfat bileşiklerini sentezleyip stoklamalarına neden olmuştur (Erdem, 2007). Kimyasal savaş ajanları ilk kez I. Dünya Savaşı'nda büyük ölçeklerde kullanılarak dünyadaki birçok insanın sağlığını ve yaşamını tehdit etmiştir. Bu şekilde ilk kez 1944 yılında paration en fazla insan ölümüne yol açan kimyasal savaş ajanı olarak sentezlenmiş olan organofosfat bileşiğidir.

Tablo 1. Kimyasal savaş ajanlarının sınıflandırılması (Erkekoğlu ve Koçer-Gümüşel, 2018)

KİMYASAL SAVAŞ AJANI	ÖRNEKLER
SİNİR AJANLARI	Tabun (GA)
	Sarin (GB)
	Soman (GD)
	Venom-benzeri ajan X (VX)
	Siklosarin (GF)
YAKICI GAZLAR	Azotlu hardal
	Kükürtlü hardal
AKCİĞER İRRİTANLARI	Fosgen
	Klor gazı
KAN ZEHİRLERİ	Hidrosiyanik asit
	Siyanojen klorür
KAPASİTE BOZUCU AJANLAR	Narkotik bileşikler [fentanil, liserjik asit dietilamid (LSD), vb.]
	3-kuinüklidinil benzilat (BZ)
	Trankilizanlar
KARGAŞA BASTIRICI AJANLAR	Gözyaşırtıcı ajanlar (CS, CR, CA, CN) Kusturucu ajanlar (DM, Clark I, Clark II)

Tablo 1'e bakıldığında kimyasal savaş ajanlarının sinir gazları, yakıcı gazlar, akciğer iritanları, kan zehirleri, kapasite bozucu ve kargaşa bastırıcı ajanlar olarak sınıflandırıldıkları görülmektedir. Bu ajanlar içinden sinir ajanları yüksek öldürücü etkiye sahiptirler. Yapıları

organofosfatlı pestisitlere benzer; ancak öldürücülükleri 10-1000 kat daha fazladır. Asetil kolinesteraz (AChE) enzimini inhibe edip sinir iletimini bloke ederek solunum felci ile ölüme neden olurlar. Etki çabuk başlar; hızlı şekilde müdahalede bulunulmazsa çok kısa sürede ölüm gözlenir.

Birçok kimyasal savaş ajanının savaş ve terör saldırıları hariç kullanım alanları bulunmamaktadır, üretimleri ile ithalat ve ihracatları uluslararası hukuk çerçevesinde kontrol altına alınmıştır. Benzer durum, bu kimyasalların üretimlerinde kullanılan bazı kimyasal maddeler için de geçerlidir. Çok çeşit yeni kimyasal maddenin sentezinin artmasıyla, bu kimyasalların savaşlarda kullanılma tehlikesi de oluşmuştur. Bu nedenle, 1907 yılında yapılan “Lahey sözleşmesi”ye, kimyasal silah kullanımının yasadışı olarak kabul edilmesi öngörülmüştür (Szinicz, 2005). 21.yy itibariyle kimyasal, biyolojik, radyolojik ve nükleer (KBRN) olarak üretilen silahların, imzalanan sözleşmelerle üretilmeleri ve kullanılması yasaklanmıştır (Kocabaş, 2020). Fakat Kimyasal Silahlar Sözleşmesine (CWC) rağmen bu tür kitle imha silahlarının yasaklanması ve tamamen yok edilmelerine rağmen bazı ülkelerde veya bölgelerde hâlâ bu kimyasalların kalıntısı olan zehirlerin bulunduğu raporlar bulunmaktadır (John vd., 2018). Tarımda haşere ve böceklere karşı daha etkili pestisit üretebilmek için yapılan araştırma ve çalışmalar sinir ajanlarının keşfine olanak sağlamıştır (Yağmuroğlu, 2020). Hem pestisitlerin hem de sinir ajanlarının molekül yapıları organofosforlu bileşiklere dayanmaktadır. Sinir gazı (VX), sarin (GB) dahil olmak üzere kimyasal sinir ajanları, soman (GD) ve tabun (GA) merkezi sinir sistemini hızla etkiler (Wang vd., 2023). Bu nedenle insanların biyolojik yapısında kalıcı zararlar oluşturarak ölümüne neden olurlar. Kimyasal savaş ajanlarının toksisitelerini (zarar verme derecesi) belirleyen ajanın cinsi, miktarı, uçuculuğu ve penetrasyon (virüsün hücre içine girmesi) yeteneği, temas yolu (deri, göz, solunum, oral), temas süresi, iklim koşulları ve hava olayları (sıcaklık, yağmur, rüzgarın yönü ve şiddeti) olarak sıralanabilir (Gupta, 2015). Organofosfatlar yağlı çözeltilerde daha iyi çözünürlüğe sahiptirler (Jeyaratnam,1990) bu nedenle daha çok deri, mukoza, gözde şeffaf doku ve solunum yolları vasıtasıyla vücuda girerler.

1.2.Kimyasal Savaş Ajanlarının Simülantları

Canlılar için oldukça zararlı olan bu KSA'ların bulunduğu ortamda etkisiz hale getirilerek mümkünse ortamdan bertaraf edilmesi önemli bir konudur. Organofosfat gruplarını içeren KSA'ları bozunmasına (zehirleyici özelliklerinin ortadan kaldırılmasına) yönelik bu zamana kadar çokça yöntemler geliştirilmiş olup daha etkin veya dekontamine edici (temizleyici) sistemler geliştirilmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir (Erdem, 2007). Benzer ve farklı özelliklere sahip birçok KSA ve bunların simülantları vardır. Simülantların fiziksel, kimyasal ve yapısal niteliklerini anlamak bu ajanların detoksifikasyon (bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması) için bir gerekliliktir. Ek olarak, KSA'lar ve simülantları arasındaki fark ve benzerlikler de bu toksik maddelerin bozunmasının incelenmesinde önemli bir konu olmuştur. Yaygın olarak bilinen KSA'ların ve onların simülantlarının özellikleri Tablo 2'de, simülantların yapıları ise Şekil 2'de gösterilmektedir.

Tablo 2. Kimyasal savaş ajanları ve simülantlarının özellikleri

Tipi	Adı	Kısa Adı	CAS	Su Çözünürlüğü (mg L ⁻¹)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g.m L ⁻¹)	Buhar Basıncı (pa)	Ortalama öldürücü doz LD50 (mg.kg ⁻¹)
Sinir Gazı (Ajanı)	Tabun	GA	77-81-6	98,000 (25°C)	240	1.073	9.333	0.07
	Sarin	GB	107-44-8	1,000,000 (25°C)	147	1.089	381.302	0.045
	Soman	GD	96-64-0	21,000 (200°C)	201.2	1.022	54.662	0.045
	2-diizopropil aminoetil	VX	50782-69-9	30,000 (25°C)	298	1.008	0.117	0.007-0.010
Aşındırıcı Ajanlar	Mustard gaz	HD	505-60-2	684 (250°C)	216	1.211	14.665	2.4
Simülant	dimetil metil fosfonat	DM MP	756-79-6	≥100000 (25 °C)	181	1.145	128.256	8210

dimetil 4-nitrofenil fosfat	DMN P	311-45-5	3640 (20 °C)	168.9-170	1.268	0.000147	1.8
diizopropil florofosfat	DIFP	55-91-4	15,400 (25 °C)	183	1.055	77.194	5
2-kloroetil etil sülfür	CEE S	693-07-2	1062 (25 °C)	156	1.070	453.296	252
Dietil klorofosfat	DCP	814-49-3	18,030 (25 °C)	93.5	1.192	6.586	
Dietil sülfid	DES	352-93-2	3130 (25 °C)	92.1	0.830	8.026.007	

Tablo 2 incelendiğinde sinir ajanlarına göre simülantlarının kaynama noktalarının daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca ortalama öldürücü doz olarak sinir ajanlarının simülantlarına göre çok daha küçük dozlarda dahi etkili oldukları görülmektedir.

Kimyasal savaş ajanları ve simülantları, yapısında bulunan her ikisi de son derece toksik olan organofosfor ve organosülfür türü bileşikler kitle imha silahlarına ait olan bileşiklerdir (Shen vd., 2023). Sinir ajanları temel olarak G ve V ajanları olarak sınıflandırılır; Tabun (GA), Sarin (GB) ve Soman (GD) tipik G ajanlarıdır. Sinir ajanlarıyla zehirlenme, sinir sisteminin iletim fonksiyonunu bozar, kolinesterazı inhibe eder veya kolinerjik reseptörlere etki ederek nörolojik bozukluklara neden olur. Zehirlenme göğüste sıkışma, mide bulantısı, ishal, epilepsi ve diğer semptomların yanı sıra, büyük miktarlarda maruz kalınması durumunda dakikalar içinde solunum yetmezliği ve ölümle sonuçlanabilmektedir (Renard ve Jacques, 2012). 1995 yılında, Tokyo'daki beş metroya zehirli Sarin gazı salınmış ve 600'den fazla sivilin bu ajana maruz kalmasına neden olunmuştur (Okumura vd., 1996). On yıl önce Suriye'deki bir Sarin saldırısında 1.400 kişi ölmüştür (Dolgin, 2013).

V tipi zehir ise bir tür düşük uçuculuklu zehir olan VX anlamına gelir. Geçen yüzyılın sonunda Japonya'da bu gazın kullanımı ile suikast düzenlenmiş ve 2017 yılında Malezya'da erkek kurbanların VX'e maruz kaldıktan birkaç saniye sonra öldüğü tespit edilmiştir (Nakagawa ve Tu, 2018). Buna ek olarak, az bilinen A sınıfı sinir gazı Novichok yakın zamanda Rusya'da keşfedilmiştir (Steindl vd., 2021). Genellikle en toksik olduğu düşünülen VX'ten çok daha toksik olduğu düşünülmektedir (Vale vd., 2018). Yakıcı grubunda olan ajanlardan biri de kükürt hardalıdır (HD), bu gaz ilk kez I. Dünya Savaşı'nda kullanılmıştır. O zamandan beri kullanımı yasaklanmıştır, ancak bazı ülkelerde hâlâ yok edilmemiş büyük stokları olduğu bilinmektedir bunun yanı sıra üretimi diğer gazlara göre nispeten kolaydır ve

bu gazdan zehirlenmenin birçok yolu vardır, hasar verdiği bölge geniştir, zararlarından korunması zordur, dezenfeksiyonu karmaşıktır ve spesifik bir antitoksik ajanı yoktur (Steindl vd., 2021). Yakıcı gazlar grubunun diğeri olan hardal gazının zehirlenmesi ise ciltte kabarcıklara, gözde ve solunum yollarında hasara neden olur ve ayrıca cilde nüfuz ederek iç organları etkileyerek beyin hasarına neden olabilir (Gilardoni vd., 2021). Yapılan çalışmalar incelendiğinde KSA'ların bozunmasına ilişkin mevcut araştırmalar, sinir ajanları, kabartıcı ajanlar vb. üzerinde yoğunlaşmaktadır.

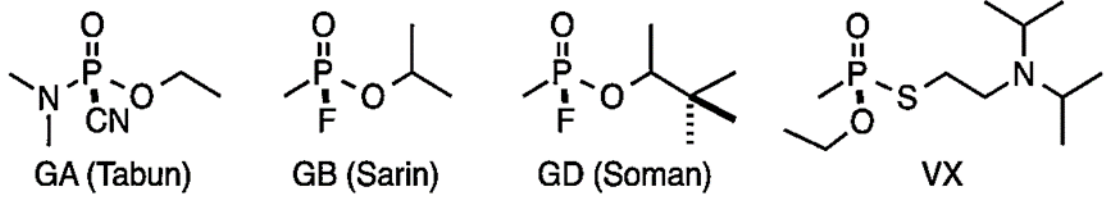
1.3.Simülantların Kullanılmasının Nedenleri

Toksik özellikli KSA'ların bozunmasına yönelik yapılan laboratuvar çalışmalarında kimyasal savaş ajanlarının toksitelerinin çok yüksek olması nedeniyle KSA'lar yerine uygun özellikteki simülantlarının (benzerlerinin) kullanıldığı görülmektedir. KSA'ların oldukça toksik yapıda olması ve yapılacak deneylerde erişimlerinin zor olması sebebiyle kolay ulaşılabilirliğinden dolayı simülantlarının kullanımı önemli bir rol oynamaktadır. KSA'ların simülantları ile ilgili bilgiler uzun zamanlardan beri bilinmektedir. Son zamanlarda, DMMP (dimetil metilfosfonat), DMNP (dimetil p- nitrofenilfosfat), DIFP (Diizopropil florofosfat), DCP (dikalsiyum fosfat), PCP (Fensiklidin), CEES (kloroetil etilsülfid) vb. gibi birçok KSA benzerinin birçok kez gerçek zehirin yerine kullanıldığı rapor edilmiştir (Liao vd., 2015). Örneğin Asha vd., (2012)'nin yaptıkları çalışmada sırasıyla HD ve Sarin gazlarının yerine sırasıyla bunların simülantları olan CEES ve DMMP'nin bozunması için iki tür Zr-MOF kullandıkları görülmüştür (Gil-San-Millan vd., 2017), modifiye edilmiş MOF'ların, stabil yapıya sahip olduğuna ve DIFP ve CEES simülantlarını hızla hidrolize edebilen amino grupları içerdiğine dikkat çekmişlerdir. Kalinovskyy vd., (2017) Soman'ın DMNP'nin hidrolizi için mikrodalga ışınlamıyla asetik asitle modüle edilip ayarlanmış üç Zr bazlı MOF'u aktive ettiği görülmektedir. Ek olarak Soman gazı simülantı olan DMNP'nin, yeni mikro gözenekli Zr bazlı bir MOF malzemesi tarafından adsorbe edilip parçalandığı görülmüştür (Park vd., 2017).

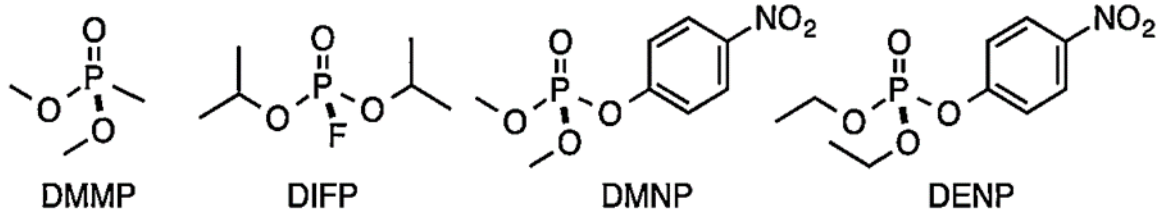
Uygun bir simülantının seçimi için sadece fiziksel ve kimyasal özellikleri (örn. çözünürlük ve buhar basıncı), adsorpsiyon özelliklerini, difüzyon hızını vb. ayarlamak yeterli değildir aynı zamanda KSA ve simülantının yapısal olarak sinir ajanları ile son derece alakalı olması da gerekmektedir (Gil-San-Millan vd., 2017). Yani yeni ortamlar ve farklı koşullar altında,

simülantlar genellikle moleküler yapı, boyut ve bozunma mekanizması bakımından gerçek savaş gazına benzemeli, ancak toksisitesi kimyasal savaş ajanlarınınkinden çok daha az olmalıdır. Öncelikle moleküler yapı ve boyut, fiziksel ve kimyasal özellikler, tepkime mekanizması, adsorpsiyon özellikleri, bozunma etkinliğinin yüksek derecede benzerliğe sahip olması gerekir.

A



B



Şekil 1. (a) Kimyasal savaş ajanları ve (b) simülantları (Kırlıkovalı vd., 2020)

Şekil 1 incelendiğinde kimyasal savaş ajanlarından sinir ajanları grubuna ait gazlar ve onların simülantlarının moleküler yapıları görülmektedir. Tabun, sarin, soman ve venom-benzeri ajan gazların simülantlarının sırasıyla DMMP, DIFP, DMNP ve DENP maddelerinin olduğu görülmektedir. Simülantlar içerisinde DMNP simülantı biyoyararlanımı (etki bölgesine ulaşımı) olan ancak biyolojik aktivitesi olmayan bir moleküldür (Nagarajan ve Lavoie, 2011). Bir simülant seçerken bir diğer önemli faktör, söz konusu simülantın, KSA'nın daha fazla etkinlik sağlamasını engelleyebilecek, ajanın kendisine benzer ürünler üretme yeteneğidir.

1.4. Kimyasal Savaş Ajanları ve Simülantlarına Karşı Geliştirilen Malzemeler

KSA'ların bulunduğu ortamdan uzaklaştırılması (detoksifikasyon) geçmişte olduğu gibi günümüzde de güncel konulardan biridir; adsorpsiyon ve bozunma bu gazların temel bozunma yöntemlerindendir. Tipik KSA'lar genellikle hidroliz ve oksidasyon yoluyla bozunur (Bartelt-Hunt vd., 2008). Yapılmış çalışmalar incelendiğinde, fosfat içerikli toksik

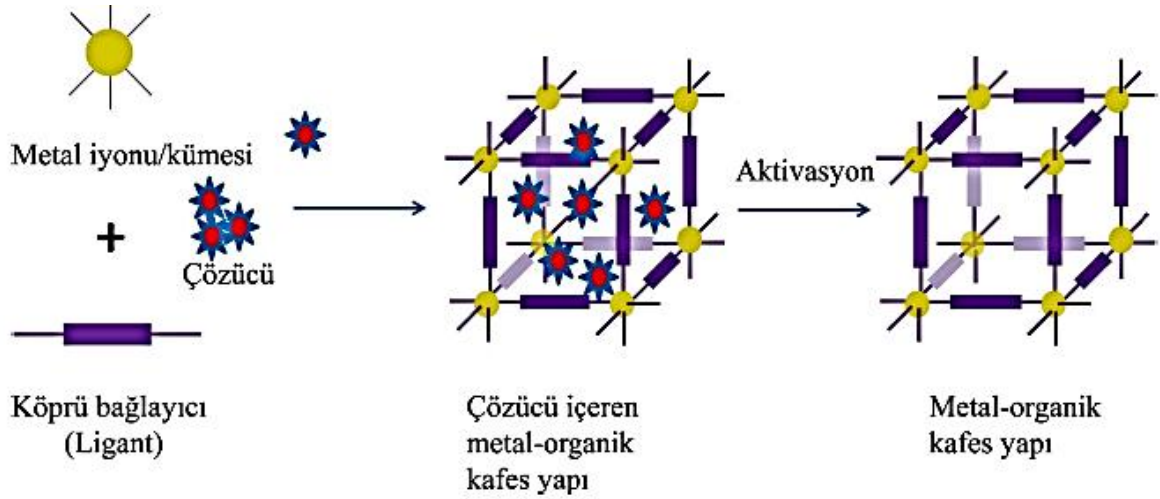
maddelerinin, Zn aktif bölgesini içeren fosfotriesteraz tarafından etkili bir şekilde parçalanabildiğini göstermiştir (Aubert vd, 2004) ancak bu enzim kolayca inaktive (aktifliği bozulan) edilir ve pratik uygulamalarda kullanımı da birçok sınırlamaya sahiptir. Yine KSA'ların bozunması için kullanılan aktif karbon, metal oksitler vb. gibi diğer malzemeler de sınırlı adsorpsiyon kapasitelerine ve yavaş ilerleyen tepkimelere sahiptirler (Wagner vd., 2012). Bu nedenle KSA'nın bulunduğu ortamda tespiti, adsorpsiyonu, bozunması, korunması vb. için bazı etkili yeni malzemelere acil ihtiyaç duyulmuştur (Shen vd., 2023). Katalizör olarak kullanılmak amacıyla metal-organik kafes malzemeleri (MOF) geliştirilmiş olup bu malzemelerin KSA'ların bozunması tepkimelerinde yüksek verimli malzemeler olduğu rapor edilmiştir (Gua ve Wang, 2022).

Son çalışmalarda katalizör olarak MOF malzeme sentezinde destek malzemesi olarak nanopartiküllerin kullanıldığı görülmektedir. Bu anlamda sentezlenen metal nanopartiküller, malzeme bilimi ve mühendisliğinden biyomedikal uygulamalara kadar farklı alanlarda uygulamalarının önünü açan, benzerlerinden farklı özellikleri nedeniyle son on yılda büyük ilgi görmüştür. Özellikle ilgi çekici olanı, kataliz tepkimelerinde bu metal nanopartiküllerin kullanımı, heterojen katalizlere aktivite, seçicilik ve ömür açısından üstün verimlilik getirmiştir (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

1.4.1. Metal Organik Kafes Yapıları ve Özellikleri

Omar Yaghi 1990'lı yıllarda metal ve organik yapıların kullanımı ile metal organik kafes yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir (Klemperer vd., 1991). Bu gözenekli yapıya sahip kafes yapıları katılar ve zeolit bazlı molaküllere göre daha çok tercih edilirler çünkü aktif karbon, enzim, zeolit moleküller ve metal oksitler gibi diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, MOF malzemelerinin birçok avantajı vardır; (John vd., 2018)

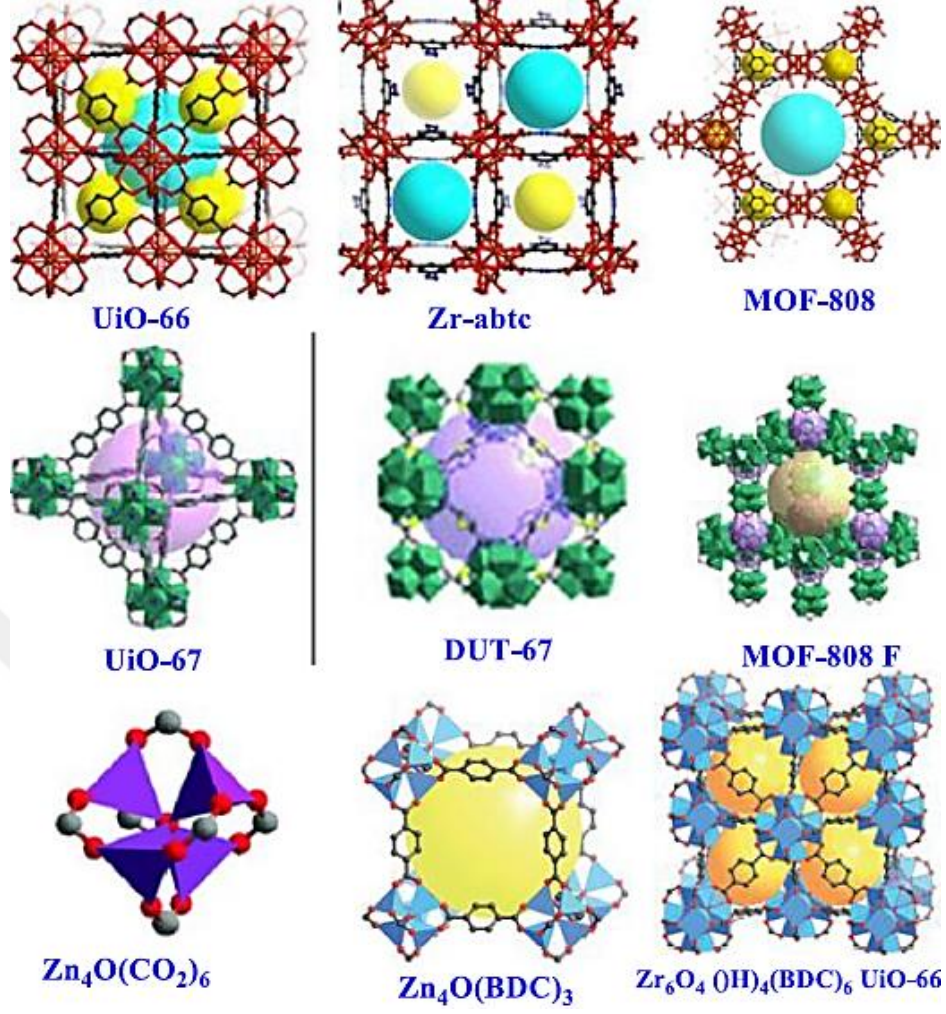
- geniş spesifik yüzey alanları
- ultra- yüksek gözeneklilik
- yüksek kristalik, yapı ve özelliklerin stabilitesi
- organik ligandların ve gözenek boyutlarının ayarlanabilirliği (Kim vd., 2023).



Şekil 2. MOF'ların genel yapı diyagramı (Cam, 2019)

Şekil 2 incelendiğinde MOF'ların metal iyonları veya metal kafeslerinden ve organik olarak bağlı ligandlardan oluştuğu görülmektedir (Zhou vd., 2012). Şekilde MOF'ların nasıl elde edildiğini gösterilmektedir, burada sarı renkli şekiller metal düğümlerin MOF içerisinde bulundukları yapı birimlerini temsil etmektedir. Şekilleri gereği MOF'ların yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözeneklerinin olması ve isteğe uygun şekilde fonksiyonelleştirilmeleri nedeniyle birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Metal-organik kafes yapıların çoğunun 1 gramının dahi yüzey alanı bir futbol sahasının alanından daha büyüktür (Furukawa vd., 2013). MOF'lar ayırma, saflaştırma, depolama, ilaç depolama ve kontrollü salınımı, katalizör destek malzemesi, sensör aracı, manyetik malzeme, enerji üretimi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Ricco, 2013). MOF'ler, yüksek derecede toksik özellikteki KSA'ların ve benzerlerinin (simülantlarının) adsorpsiyonu ve bozunması gibi kataliz çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee vd., 2021).

Heterojen katalizörler olarak MOF malzemeleri, özellikle de merkezde Zr^{4+} ve Al^{3+} bulunan güçlü metal düğümlerine sahip, yüksek su stabilitesine ve termal stabilitesi olan bu malzemeler KSA'ların adsorpsiyonu ve bozunmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Dzumbira vd., 2021). Son yıllarda organofosforlu sinir ajanlarının parçalanmasında ve bugüne kadar bilinen simülantların hidrolizi için yaygın olarak kullanılan MOF'ların bazılarının yapıları, ligandları, metal düğümleri ve topolojileri Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Kimyasal savaş ajanlarına karşı kullanılan MOF'lar (Dzumbira vd., 2021)

KSA'ların bozunması için yapılan ilk çalışmalar, Al(III) ve Cu(II) gibi metaller dekore edilmiş MOF'ların, sinir gazı simülantlarını yakalayıp hidrolize edebildiğini göstermiştir ancak hidroliz tepkimelerinin yarı ömürlerinin saatlerden günlere kadar değiştiği için bu malzemelerin uzun vadeli stabilitesinde tatmin edici olmadığı gözlenmiştir (Roy vd., 2012). Organofosfor içeren KSA'ların simülantlarının kullanılacak katalizör ile gereken sürede bozunması ve bu katalizörlerin performansındaki iyileşme, Zr_6 kümesinden oluşan düğümlere sahip Zr bazlı bir MOF olan UiO-66 gibi MOF'ların sentezlenmesiyle sağlanmıştır (Yang vd., 1992).

Zr bazlı MOF katalizörlerin etkileyici katalitik performanslarına ek olarak, düğümler ve bağlayıcılar arasındaki güçlü Zr(IV)-O bağlarından kaynaklandığı düşünülen olağanüstü kimyasal ve termal stabilite sergilediği rapor edilmiştir. Son yıllarda yapılan birçok çalışma Zr-MOF'lerin katalitik performanslarını ayrıntılı olarak açıklamış ve buna bağlı olarak

organofosforların hidroliz edilme oranlarını iyileştirmek için yeni stratejiler ortaya çıkartmışlardır (Hort vd., 2018). Buna göre her bir düğüme bağlanan organik bağlayıcıların sayısını azaltarak (daha düşük bağlantı) ve gözenek boyutunu artırarak Zr_6 düğümündeki aktif bölgelerine erişilebilirliğin artırılması ile enzimatik aktif bölgeler oluşturulmuş ve kullanılacak katalizörlerin simülantların temel kısımlarını tanınması konusunda işlevselleştirilmiş oldukları görülmüştür (Bartelt-Hunt vd., 2008). DeCoste ve Ploskonka, (2019), etkinlikleri arasında bir ilişki geliştirmek için Zr bazlı MOF yapıları arasında yaygın olarak kullanılan UiO-66, UiO-67, NU1000 ve PCN-222/MOF gibi katalizörleri G-ajan simülantını ve gerçek KSA molekülleri üzerindeki adsorpsiyonundaki mükemmel performanslarından dolayı incelemiş ve malzemeleri çoğunlukla KSA'ların bozunması için katalizör olarak kullanmışlardır. Bu MOF'lardan UiO-66 ve UiO-67 metal düğüm sayısına göre 6-c, 8-c ve 12-c küme bağlantısı olarak sınıflandırılan en yüksek sayıda metal düğüm bağlantısına sahip, 4 bağlantılı yapılardır ve tereftalik asit ve biftalik asidin, 500-600°C'de stabil tutulabilen farklı uzunluklardaki $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümelerinin birleştirilmesiyle oluşturulurlar (Cakva vd., 2008).

Bu yaygın Zr bazlı MOF'lara ek olarak, Ti, Zn, Cu ve diğer metal merkezli yüksek değerlikli metal dekore edilmiş kararlı MOF yapıların kullanılması da KSA'ların bozunmasında faydalıdır (Shen vd., 223). Ayrıca MOF'ların esnek yapıda olması moleküler olarak kimyasalları eleme aracı olarak kullanılabilmelerine de olanak verir bundan dolayı MOF'larda birim hücre hacminin, etki edeceği moleküllerin adsorpsiyon veya desorpsiyonu sırasında tersinir bir şekilde % 40'a kadar büzülmesi veya % 230'a kadar genişlemesi "nefes alma" olarak adlandırılmaktadır (Li ve vd., 2017). Ek olarak metal dekore edilmiş MOF'lar tek boyutlu gözenek boyutuna, yüksek kimyasal stabiliteye ve katalitik aktif bölgesine sahip olduğundan bulundukları ortamlarda GD, GB, DMNP ve benzerlerini iyi bir şekilde parçalayabilirler (Vieira Soares vd., 2019).

1.5.KSA'ların Bozunması İçin Mekanizmalar

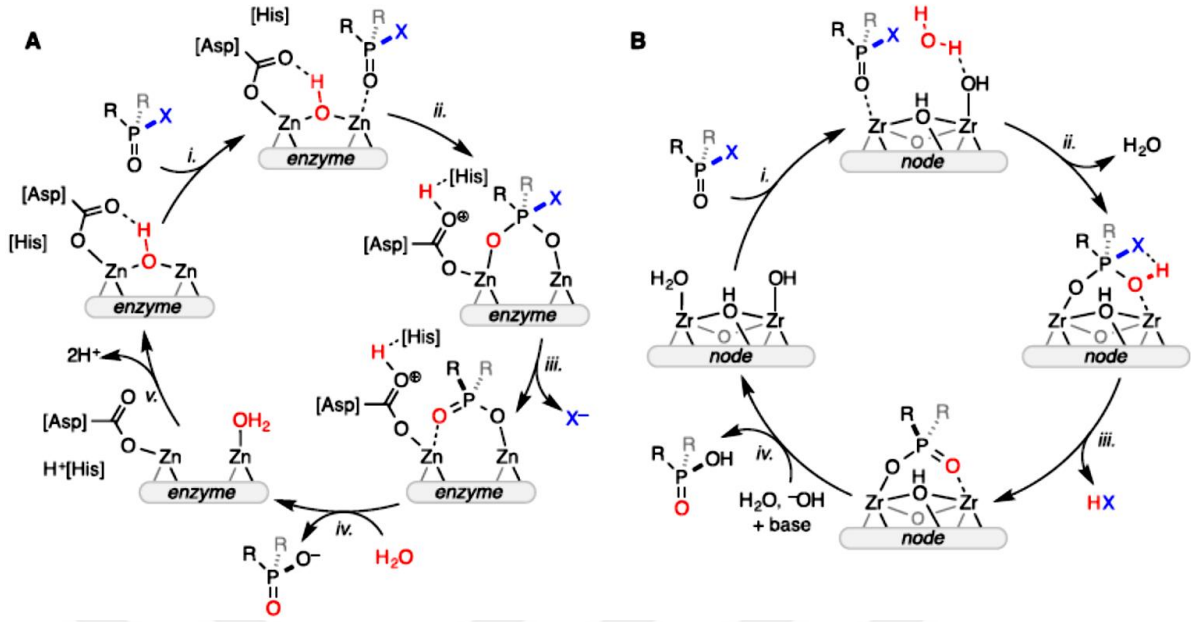
Bugüne kadar MOF'ların KSA'lar veya simülantları soğurması üzerine nispeten az araştırma yayınlanmıştır. Burada sözü edilen adsorpsiyon, malzemeleri taramak için kullanılan bir tekniktir ve kataliz için gereklidir. Tepkimelerde kullanılan katalizörler tepkime molekülleri ile yeni bağlar oluşturarak bunların katalizörden ayrılan bir ürününde tepkimeye katılmasına

izin vererek tepkimeyi hızlandırırlar ve bu ürünü sonraki tepkime için kullanılacak şekilde değişmeden bırakır yani katalizör tepkimeye katılır ve tepkime sonunda bozulmadan çıkar, bundan dolayı da katalitik olarak gerçekleşen tepkimeleri döngüsel bir olay olarak tanımlanabilmektedir (Sağlam, 2017). Katalizör olarak kullanılan malzemeleri;

- homojen kataliz
- biyokataliz kataliz
- heterojen kataliz olarak sınıflandırılabilir (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2007).

Bunlardan homojen katalizde hem katalizör hem de tepkimeye girenler aynı fazdadır, gaz veya daha çok sıvı fazdaki moleküllerdir, biyo kimyasal katalizöre örnek olarak ise enzimler verilebilir (Sağlam, 2017). Çalışmaya konu olan heterojen katalizörler olarak kullanılan metal nanoparçacıklar ve nanomalzemeler son derece küçük boyutlarının sağladığı avantajlar nedeniyle endüstriyel (Liu vd., 2011), katalitik (Kim vd, 2002), bilgi depolama (Chen vd., 2006), biyomedikal (Rosi vd., 2006) ve elektronik alanlardaki uygulamaları (Tessier vd., 2000), potansiyel faydaları sebebiyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Nano malzemeler, küçük boyutlarından faydanlanılacak şekilde moleküler (nanometre) düzeyde tasarlanır ve atomik olmayan, hacimsel kısımlarında gözlenmeyen niceliklere sahiptirler. Nanoparçacıklar yığın yapılara göre daha geniş yüzey alanına sahiptirler (Kreibig ve Vollmer, 1995).

Yüksek performanslı katalitik bozunmayı takip etmek, yüksek miktarda seçici adsorpsiyon olmadan işe yaramaz bu nedenle MOF'lar KSA'ları ve bunların benzerlerini adsorbe edebilecek şekilde sentezlenirler (Agrawal vd., 2018). Bu nedenle Zr-MOF'ler bazı KSA'ları alkalın sulu çözeltilerde anında bozabildiklerinden bozunma tepkimelerinde sıkça kullanılmışlardır. KSA'ların hidrolizinde KSA'ların yapısı ve toksisitesi tartışılarak, simülantlar ve KSA'lar arasındaki farklar ve ilişkinin yanı sıra adsorbanlar ve adsorbatlar arasındaki iç ilişki ve etki mekanizması da karşılaştırılıp analiz edilmektedir (Dhummakupt vd., 2018). Bu nedenle KSA'ları ortadan kaldırmak için adsorpsiyon ve bozunmanın birlikte düşünülmesi önemli olmaktadır.

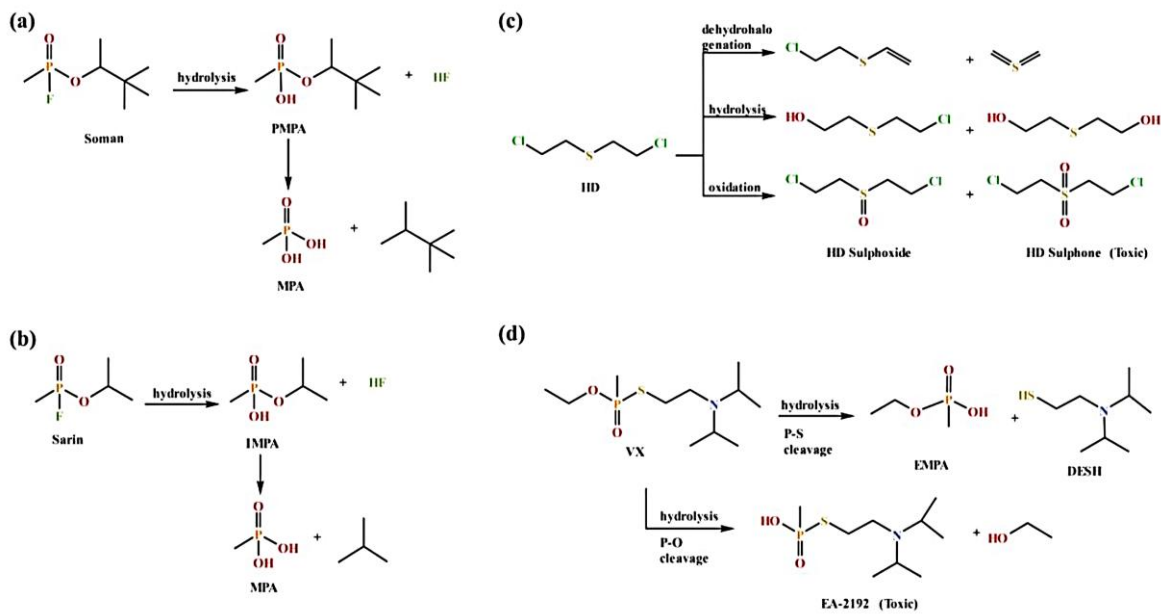


Şekil 4. Savaş ajanlarının hidrolizi için mekanizmalar (Kirlıkovalı vd., 2020) (A) enzim fosfotriesteraz (PTE) (B) Zr-MOFs

Şekil 4 incelendiğinde Park vd., (2017) KSA'ların hidroliz oranını etkileyen en önemli faktörlerden birinin MOF kristalitlerinin boyutu olduğunu ve daha küçük MOF kristalitlerinin daha hızlı hidroliz oranlarına ulaştığını rapor etmişlerdir. Metal-organik kafeslerin zehirli gaz tehlikesini ortadan kaldırması, adsorpsiyonunu sağlaması ve KSA'ların parçalanmasında rol oynadığı bilinen bir gerçektir. Yapılan çalışmaların birinde bu şekildeki kompozit (bileşim malzeme) MOF'ların Elizabeth ve arkadaşları tarafından kağıt sprey substratlarına entegre edildiği ve son derece uçucu G-tipi toksik ajanlar olan Soman ve Sarin'i yakalamak için kullanıldığı görülmektedir (Dhummakupt vd., 2018) ve yaptıkları çalışmalarda KSA'ı simülantının orijinal malzeme üzerinde kalma süresi 15 dakikadan bu kompozit malzeme ile üzerinde 60 dakika veya daha fazlasına çıktığını görmüşlerdir. Geleneksel aktif karbon kumaşa kıyasla UiO-66-NH₂ gibi kompozitler GD ve HD ile tepkime ve adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış gösterdikleri görülmektedir (Peterson vd., 2020) bu da, KSA'ların tespiti, adsorbsiyonu ve bozulması için yeni bir yöntem sağlar ancak toz haline getirilmiş MOF'ların pratik uygulamalardaki sınırlamaları nedeniyle, kompozit malzemeler üzerine yapılan araştırmaların önemi de artmıştır. Yapılan çalışmalar sayesinde sentezlenen katı metal destekli nonoparçacık yapıları heterojen yapıları kompozit MOF malzemelerinin KSA simülantlarının hidrolizini gerçekleştirmesi ve ilerleyen zamanlarda bu malzemelerin maskeler gibi pratik koruyucu ekipmanlarda kullanılmasında mümkün olacaktır.

1.5.1.Kimyasal Savaş Ajanı Simülantlarının Bozunması

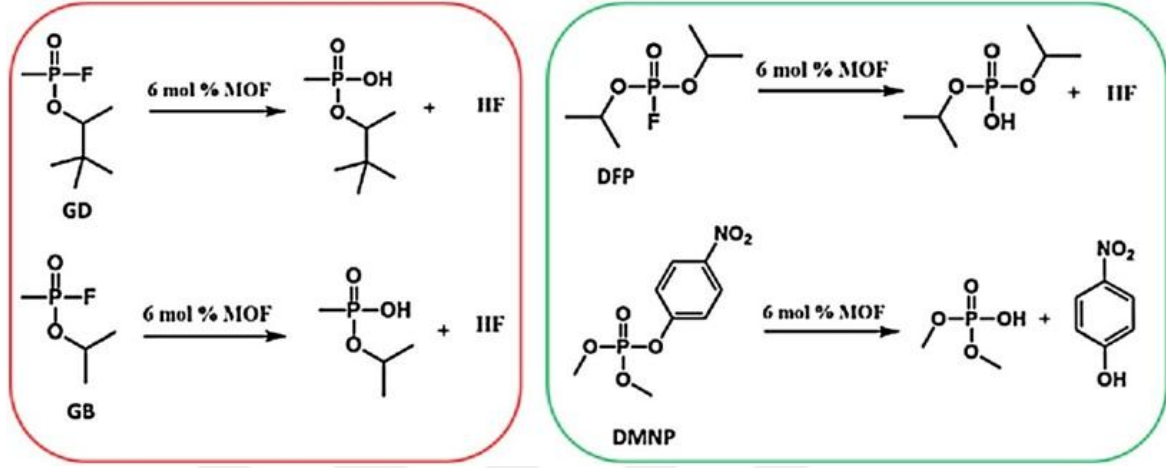
Fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklı olarak KSA'ların bozunma yolları da birbirlerinden genellikle farklıdır. Soman, Sarin ve VX, P-X'in (P-F, P-O, P-S) gibi sinir ajanları hidroliz yolu ile parçalanırken bu yolla hardal gazı ve benzerlerinin yok edilmesi son derece zordur. Bu gazların bozunmasında genellikle oksidatif bozunma yöntemi benimsenir ve küçük bir kısmı hidrolizi benimser. KSA'ların birkaçının bozunma yolları Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5. (a) Soman'ın bozunma yolları (b) Sarin'in bozunma yolları (c) HD bozunma yolları (d) VX bozunma yolları (Shen, vd,2023).

Şekil 5 incelendiğinde Soman'ın bozunması esas olarak P-F bağının hidrolizi yoluyla gerçekleştiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, Zr-MOF ile GD'nin yarı ömrünün 1 dakikadan kısa süre olduğu görülmüş ve Soman'ın bozunarak zararsız hale dönüşümü 40 dakika sonra yaklaşık %100'e ulaştığı kaydedilmiştir (Gallis, vd., 2018). Böylelikle simülantların bozunmasının nasıl gerçekleştiğini bilmek gerçek ajanların bozunması hakkında bilgi sağlamaya yardımcı olmaktadır. Şekil 1'de sinir gazı ajanlarından olan somanın simülantının DMNP olduğu belirtilmiştir. Çalışma kapsamında DMNP'nin hidroliz yoluyla bozunması takip edileceğinden bu simülantın kullanılacak MOF ile hidrolizinin ve absorbandsının nasıl gerçekleştirildiğini öğrenmek çalışmanın amacının anlaşılmasına olanak tanıyacaktır.

Yeterince güçlü bazık bir çözelti, GB'yi ve GD'yi P-alkoksi bağından hidrolize ederek metilfosfonik asit, izopropanol ve HF üretecektir (Park vd., 2017). Bununla birlikte, DMNP ve DFP, tek bağ dimetil hidrojen fosfat oluşturmak için P-fenoksit ve P F bağının hidrolizine uğrar (Şekil 6).



Şekil 6. GD, GB, DFP ve DMNP hidroliz tepkimeleri (Ploskonka ve DeCoste, 2019)

Şekil 6 incelendiğinde hidroliz sonucu oluşan fosfat ürünlerinin GD hidrolizinden üretilen ürünle aynı olmasa da, çok benzer yapılar sergiledikleri ve GD hidrolizinin ilk adımına benzer bir yol izleyerek, KSA'ların etkinliğini benzer şekilde taklit ettikleri görülmektedir. Ancak DMNP, GD tarafından üretilen HF yan ürününden çok farklı olan bir 4-nitrofenol yan ürününe üretimine neden olmaktadır. HF çok küçük ve zirkonyum içeren MOF'lara karşı etkin iken, aynı şey 4-nitrofenol yapısını için söylenemez (Agrawal vd., 2019).

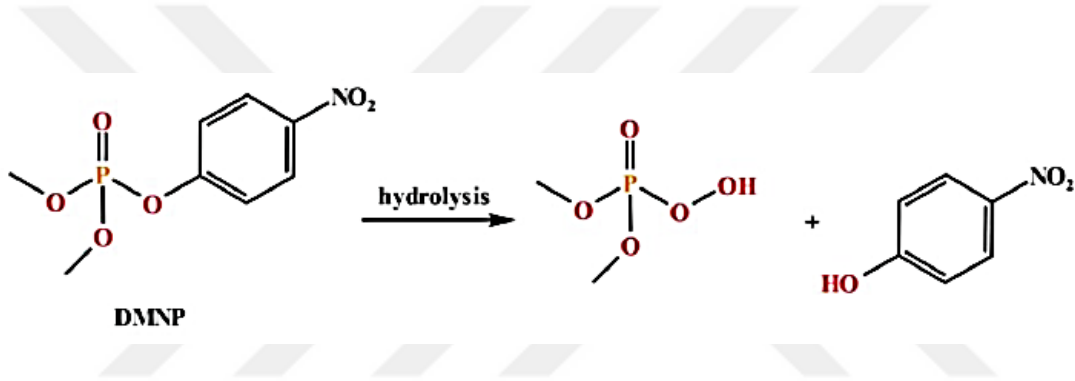
Uygun bir simülant seçerken dikkate alınması gereken son ve en önemli faktörün, onun toksisitesi olduğu belirtilmişti bu nedenle simülantlar, KSA'ların etkinliklerini bozma ve onların absorpsiyon çalışmaları için son derece toksik ajanların kullanılması ihtiyacını en aza indirmek için kullanılır. DMNP, GB veya GD'den çok daha az toksiktir ve daha düşük bir buhar basıncına sahiptir, bu da solunum yoluyla ortaya çıkabilecek olası zararların tehlikesini azaltır (Agrawal vd., 2019).

Kimyasal savaş ajanları 1.Dünya Savaşı sırasında kullanıldığından, son derece zararlı bu bileşiklerin askeri/sivil koruma, savaş alanlarının bu tür zararlı malzemelerden temizlenmesi, çevresel iyileştirme, en önemlisi de ulusal güvenlik konuları öncelikli bir konu haline gelmiş ve hızlı, etkili imhası için yeni stratejiler araştırılmaya başlanmıştır (Bartelt-

Hunt vd., 2008).

1.5.2.Dimetil 4-nitrofenil fosfat (DMNP)'nin Bozunması

Moleküler benzerliklerine dayanarak (Agrawal vd., 2018) KSA'ların ve simülantlarının bozunması için yapılan çalışmalarda yaklaşık 3000 MOF'un arasında yürütülen adsorpsiyon testleri sonucunda özellikle DMNP'nin soman'ı nasıl absorbe ettiğini ve bozunmasını sağladığını tahmin etmek için uygun bir simülant olduğunu göstermektedir (Greathouse vd., 2018). Bu nedenle, daha az toksik olan DMNP'nin sinir ajanları GB ve GD için etkili simülant madde olarak kullanılması uygundur bulunmuştur (Liu vd., 2015). Çalışmalarda kullanılan Soman'ın simülantı olan DMNP'nin hidrolizi şekil 7'de gösterilmiştir.



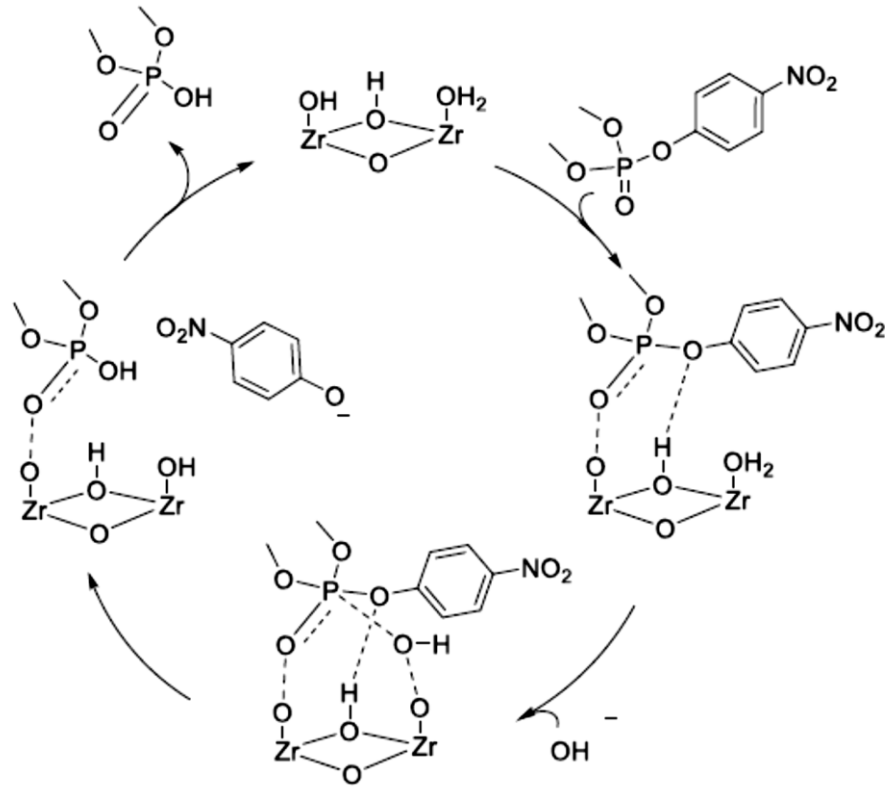
Şekil 7. DMNP'nin hidrolizi (liu vd., 2015)

Söz konusu sinir ajanlarının suyla tepkimeye girdiğinden, temel bozunma tepkimesi olarak hidrolizin kullanılması ideal olmaktadır. Ancak bunun mümkün olabilmesi için maddenin önemli miktarda suda çözünmesi gerekmektedir. GB ve GD'nin her ikisi de suda çözünür ve asidik, nötr ve bazik koşullar altında hidrolizlerin gerçekleşebildiği yapılan çalışmalarda görülmektedir. Kullanılan çözücülerde MOF'ların aktif Zr bölgelerini yeniden dekore ederek bozunmadaki etkinliğini artırmak için N-etilmorfolin gibi temel bir tampon gerekir çünkü N-etilmorfolin hidroliz tepkimesi için etkili bir tampondur ve bu DMNP'nin daha yüksek oranlarda hidroliz olmasını sağlamaktadır (Rezaeivala ve Hakimi, 2024). Simülant olarak kullanılan ve ticari adı metil paraokson (DMNP) daha önce benzer kimyasal yapıları nedeniyle tepkimelerde G-ajanların aktivitelerini taklit etmesi için kullanıldıkları görülmektedir. Uygun koşullar altında, somanın hidrolizi, tek bağ oluşturan P F bağında meydana gelir, ardından P- alkoksi bağında yavaş bir ikinci hidroliz meydana gelir (Gil-San-Millan vd., 2017). Simülant olarak kullanılan bileşiklerin birçoğu G-grubu sinir ajanlarının adsorpsiyonunu iyi simüle ederken, onların etkinliklerini simüle edecek bazı kimyasal

özelliklerden yoksun oldukları bilinmektedir (Gilardoni vd., 2021). Tersine, G-ajanları için iyi bir simülant olduğu bulunan DMNP'nin, KSA'ların hidroliz tepkimesini oldukça iyi simüle edebildiği görülmektedir.

1.5.2.1. UiO-66'nın DMNP'yi Hidrolizi Mekanizması

Wang ve diğerleri, organofosfatların P O grubu aracılığıyla bir bölgesinin Zr atomuna bağlanabildiğini çift bağ, alkoksi grubu hidrojeninin ise MOF üzerindeki bitişik Lewis asit bölgesiyle bağ kurduğunu belirlediler (Nagarajan ve Lavoie, 2011). Organofosfat bağlanmasını Caratelli ve diğerleri tarafından Fischer esterifikasyonuna ilişkin bilgilerle birleştirerek aşağıdaki hidroliz şeması önerilebilir.



Şekil 8. GD ve DMNP'nin UiO-66 tarafından hidroliz mekanizması (Ploskonka ve DeCoste, 2019)

Şekil 8 incelendiğinde DMNP ve GD'nin adsorpsiyonunun, P=O ile az koordineli bir Zr bölgesinin koordinasyonu yoluyla meydana geldiği görülmektedir. Hidrolizin devamı, Lewis asidi köprülemesi ve hidroksil grubu ile ayrılan grup (yani Cl^- , F^- , 4-nitrofenoksit) arasındaki ilk hidrojen bağı yoluyla devam ettiği görülür. Organofosfatların MOF

yapısındaki Zr'ye adsorpsiyon yaptıktan sonra komşu Zr–OH'ye hidrojen bağlandığı bir su molekülünün, P üzerinde nükleofilik bir saldırıyı sürdürdüğü ve yeni P–OH ve ayrılan P–X ile bir ara ürüne yol açtığı görülmektedir (Wang vd., 2017). Bir sinir gazı hidrolizinde ilk kez test edilen Zr-MOF'u olan UiO-66'nın DMNP'nin hidrolizi için yaklaşık 35 dakikalık bir yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) ile etkili olduğu görülmüştür (Hupp vd. 2014).

DMNP, GB ve GD'ye yapısal benzerliği nedeniyle sıklıkla tercih edilen bir G-ajan simülantı olarak kullanılır. DMNP, çeşitli tampon koşulları altında her bir MOF ile GD'ye en benzer etkinliği gösterdiği bilinmektedir. Ek olarak, düşük toksisitesi onu G-ajanlarının heterojen katalitik hidrolizini incelemek için en uygun simülant yapmaktadır. Kullanılan MOF'lar, hidroliz tepkimesi için Şekil 8'deki mekanizmanın önerilmesine olanak sağlamıştır. Bu mekanizmanın, MOF'un yapısı ve MOF üzerindeki etkin hidroksil gruplarının oluşumuyla tutarlı farklı pH koşullarına sahip olduğu ortamlarda da gerçekleştiği bulunmuştur (Ploskonka ve DeCoste, 2019). MOF'ların metaller ve aktif moleküllerle yüklendiği katalizlerde kullanımı oldukça yaygındır (Lin vd., 2011). Bu çalışma için kullanılan zirkonyum bazlı UiO-66 MOF, 1,4-benzen dikarboksilik asit ve bifenil-4,4'-dikarboksilik asit ile bağlanmış 12 bağlantılı Zr_6 ikincil yapı birimine sahiptir (Navarro vd., 2017) ve kullanılan MOF Rh metali dekore edilerek simülantın hidrolizinde etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların bu durumu desteklediği çalışma sonunda görülmüştür.

2.LİTERATÜR ÖZETİ

Yeni MOF malzemelerinin araştırılması ve geliştirilmesi, toksik KSA'ların MOF'lar tarafından verimli adsorpsiyonu ve katalitik bozunması için yeni fikirler sunmuştur. Yapılan çalışmaların bazıları tarihsel sıralamaya göre şu şekildedir:

Liao ve arkadaşları (2015) ‘‘ Metal-Organik Kafeslerde Kimyasal Savaş Ajanının Ayırışmasının İlk Prensipleri Çalışması’’ adlı çalışmalarında KSA’ların ayrışarak toksik etkisi olmayan bileşenlere dönüşümüne ait çalışmaları yapmışlardır.

Çalışmalar incelendiğinde son yıllarda gözenek boyutları ve bağ yapıları bakımından farklılık gösteren çeşitli zirkonyum bazlı MOF'lar sentezlenmiş ve bunların, olağanüstü termal ve kimyasal kararlılığa ek olarak, KSA'lara karşı benzersiz etkinlik (G-ajanlarının ve bunların simülantlarının katalitik hidrolizi) gösterdiği belirlenmiştir (Moon vd., 2015).

Liao ve arkadaşları (2015) ‘‘ Sinir Ajanı Simülantlarının Anında Hidrolizi için Altı Bağlantılı Zirkonyum Tabanlı Metal-Organik Kafesler’’ adlı çalışmalarında KSA’ların hidrolizinde kullanmak üzere çeşitli kafes yapılarında MOF’lar sentezleyerek bunların etkinliklerini incelemişlerdir. Zr bazlı MOF’ların etkinliklerinin diğerlerine oranla daha fazla olduğunu görmüşlerdir.

Yine Mondloch ve arkadaşları (2015) ‘‘ Metal-organik kafesler kullanılarak kimyasal savaş ajanlarının imhası’’ adlı çalışmalarında kimyasal savaş ajanlarının bozunmasını sağlamak için MOF sentezleyerek hidroliz etkinliklerini incelemişlerdir.

Moon ve arkadaşları (2015) ‘‘ Zr₆ Bazlı Metal-Organik Kafesler Kullanılarak Kimyasal Savaş Ajanı VX'in Etkili, Kolay ve Seçici Hidrolizi’’ adlı çalışmalarında KSA’ların bir sınıfı olan VX sınıfı ajanların etkili ve kolay şekilde nasıl hidrolize uğradığını göstermişlerdir.

Peterson ve arkadaşları (2015) ‘‘ Optimum sinir gazı tahribatı için UiO tipi metal-organik kafeslerin gözenek boyutu ve işlevselliğinin uyarlanması’’ adlı çalışmalarında KSA’ların bozunmasında kullandıkları UiO-66 MOF’un bozunma tepkimesindeki işlevselliğini incelemişlerdir.

Katz ve arkadaşları (2015) ‘‘ Bir Adım Geri İki Adım İleridir: UiO-66'nın Hidroliz Hızının [OH⁻] Azaltılarak Artırılması’’ adlı çalışmalarında UiO-66 MOF'unun hidrolizi hızının artırılıp azaltılmasına etki eden pH faktörünü araştırmışlardır. Çalışma sonucunda pH düşürüldükçe hidroliz hızının arttığını gözlemlemişlerdir.

Moon ve arkadaşları (2016) ‘‘ Zr₆ Bazlı Metal-Organik Kafes/Polimer Karışımı Kullanılarak Kimyasal Savaş Ajanlarının Detoksifikasyonu’’ adlı çalışmayı yaparak KSA'ların bozunmasında polimer karışımlı MOF etkinliğini incelemişlerdir. Elde ettikleri simülantın simülant olan sadece DMNP'yi değil GD ve VX sınıfı ajanlarıda suda bozunmaya uğrattığını görmüşlerdir.

Mondal ve Holdt (2016) ‘‘ Kimyasal Silahların Metal-Organik Kafesler Yöntemiyle Parçalanması’’ adlı çalışmada kimyasal silah olarak kullanılan KSA'ların parçalanmasında çeşitli MOF'lar kullanmışlardır. Çalışma sonucunda sentezledikleri MOF'ların etkinliklerini inceleyerek KSA'ları bağlayıcılıktaki kusurları veya etkinliğe olumlu katkılarının olduğu yönlerini karşılaştırmasını yapmışlardır.

Liu ve arkadaşları (2017) ‘‘Kimyasal savaş ajanlarının ve bunların benzerlerinin metal-organik kafeslerle katalitik bozunması’’ adlı çalışmada kükürt hardalının ve simülantlarının MOF'lardaki bozunması etkinliğini incelemişleridir. Çalışmalarında kullandıkları MOF'lardan daha fazla bağlanma yeri sunan düğümleri olan MOF'ların daha etkin bozunmaya sebep olduklarını görmüşlerdir.

Lee ve arkadaşları (2017) ‘‘ Kimyasal Savaş Ajanı Simülantlarının Hızlı Parçalanması için UiO-66-NH₂ Kristallerinin Atomik Katman Kaplamalı Tekstiller Üzerinde Yönlendirilmiş Supramoleküler Birleşimi Yoluyla Oluşturulan Katalitik "MOF-Kumaş"’’ adlı çalışmalarında kumaşa monte edilmiş MOF'un KSA simülantı olan DMNP'nin 5 dk dan daha kısa sürede bozunmasını gerçekleştirmişlerdir.

İslamoğlu ve arkadaşları (2017) ‘‘ Bir sinir maddesinin detoksifikasyonu için seryum (IV) ve zirkonyum (IV) bazlı metal-organik kafesler’’ adlı çalışmalarında Zr bazlı MOF'lara alternatif olarak sezyum bazlı katalizör sentezkeyip KSA simülantının bozunmasını

incelemiş ve UiO-66'ya göre çok daha hızlı bozunma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Gibbons ve arkadaşları (2021) “Bir kimyasal savaş ajanı simülantının UiO-66 ile hidrolizi üzerindeki kusur seviyesi ve parçacık boyutu etkileri” adlı çalışmalarında modülatör tarama çalışması yoluyla, Zr^{4+} MOF modeli UiO-66, parçacık boyutları (100-1900 nm) ve kusur seviyeleri (%2-24) kontrolü altında sentezlenmişlerdir. Bu özellikleri ilişkilendirilerek, bir özelliğin sabit kaldığı ve sıklıkla modülatör seçimiyle aynı zamana denk gelen kusur seviyesinin veya parçacık boyutunun bağımsız analizine izin veren iki seri tanımlamışlardır. Serileri, bir kimyasal savaş ajanı taklitçisi olan dimetil 4-nitrofenilfosfatın (DMNP) hidrolizi için UiO-66 etkinliğini karşılaştırmak için kullanmışlardır. Sonuç olarak parçacık boyutlarının ve kusur seviyelerinin bağımsız olarak değiştiği iki UiO-66 serisi tanımlamışlardır.

İslamoğlu ve arkadaşları (2018) “Varlık ve Yakınlık: Sinir Ajanı Simülasyonunun Katalitik Hidrolizinde Pendant Aminlerin Rolü” adlı çalışmalarında KSA simülantlarını hidroliz ederken kullandıkları katalizörde aminlerin rolünü incelemiş ve sonuçta aminlerin hidrolizde etkinliği artırdığını gözlemlemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2018) “4 Bağlantılı Zr_6 Düğümleriyle Esnek Metal-Organik Kafes” adlı çalışmalarında KSA'ların bozunmasında kullanılan MOF yapılarında esneklik sağlamak için teraopatik bağlayıcılardan oluşan NU-1400 adlı esnek bir Zr-MOF malzeme geliştirmişlerdir.

Ploskonka ve DeCoste (2019) “Metal-organik kafeslerde organofosfat kimyasal savaş ajanı simulant hidrolizine ilişkin içgörü” adlı çalışmalarında yaygın olarak kullanılan sekiz G-ajan simülantının zirkonyum bazlı MOF'larla heterojen katalitik hidrolizi için tepkime hızını belirlemişlerdir. Çalışma sonunda test edilen simülantlardan yalnızca dimetil klorofosfat (DMCP), diizopropilflorofosfat (DFP) ve dimetil p-nitrofenilfosfat (DMNP), incelenen MOF'lar tarafından G-ajanlarına benzer bir şekilde katalitik olarak hidrolize olma yeteneği gösterdiğini görmüşlerdir.

Ghasempour ve Morsali (2020) “İki Zr-MOF'daki Kimyasal Savaş Simülantının Katalitik Hidrolizinde Fonksiyon-Topoloji İlişkisi” adlı çalışmalarında aynı yapı taşlarından inşa

edilen iki Zr-MOF'un, Zr-fcu-tmuc ve Zr-bcu-tmuc'un ağ topolojisinin, bir sinir gazı simülantının katalitik hidrolizi üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Çalışma sonunda aktif Zr(VI) bölgelerine daha fazla erişilebilirliğe sahip olan Zr-bcu-tmuc, 12 bağlantılı fcu ağından daha yüksek aktivite ve simülanta karşı daha yüksek floresan duyarlılığı gösterdiğini görmüşlerdir.

Chen ve Snurr (2020) “MOF destekli bimetalik metal-okso kümeleri tarafından organofosfat kimyasal savaş ajanlarının katalitik gaz fazında hidrolizine ilişkin bilgiler” adlı çalışmalarında katalitik bozunma performansını iyileştirmek için, metal-oksijen-metal aktif motifinin korunduğu bir dizi sentetik olarak erişilebilir Zr-MOF destekli bimetalik metal-okso kümesini hesaplamalı olarak taramış ve hidroliz ürününe daha düşük bağlanma afinitesi olan katalizörler bulmayı amaçlamışlardır. Çalışma sonucunda yeni katalizördeki katalitik mekanizmanın NU-1000'dekinden biraz farklı olduğunu bulmuşlardır.

Yağmuroğlu (2020) “Kimyasal Savaşın Ajanlarının Metal-Organik Kafese Göre Adsorpsiyonu ve Ayrışması” adlı çalışmasında sinir ajanı simülantı kullanılmayarak doğrudan gerçek bir sinir ajanı olan Soman ile çalışmıştır. Geliştirmiş olduğu MOF-nanofiber malzeme ile sinir ajanını 2-3 dakikalık kısa bir sürede parçalamayı başarmıştır.

Lyu ve arkadaşları (2021) “Altın nanozimler tarafından sinir gazı taklitlerinin hidrolitik bölünmesi” adlı çalışmalarında altın nanopartikülleri ile zenginleştirilmiş Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinin oda sıcaklığında ve standart pH'ta sinir gazı simülantları PNPDP ve DMPN'yi oldukça etkili bir şekilde parçaladığını bulmuşlardır.

Kiaei ve arkadaşları (2022) “G-Tipi Sinir Ajanı Simülantının Faz Ters Küresel Polimerik-MOF Katalizörleri ile Bozulması” adlı çalışmalarında Zr-MOF malzemesi sentezlemiş ve elde ettikleri MOF tozlarının en az üç kullanım döngüsü boyunca katalitik aktivitelerinin korunması için kolayca rejenere edilebilen yapılara şekillendirebildiklerini bulmuşlardır.

Su ve arkadaşları (2022) “Sinir Ajanı Simülasyonunun Detoksifikasyonu Gözenekli İşlenebilir Zirkonyum/Polimer Kompozitleri” adlı çalışmalarında sinir ajanı hidrolizinde kullanmak üzere sentezledikleri kompozitlerin yapısındaki organik bileşenden gelen sinerjik

entinlik nedeniyle PIM-1 sistemine kıyasla daha etkili katalitik performans gösterdiğini bulmuşlardır.

Van ve arkadaşları (2022) ‘‘Kimyasal savaş ajanı simülatörü metil paraoksonun fotokatalitik bozunması için atık plastikten elde edilen tereftalik asit kullanılarak bir UiO-66/gC₃N₄ kompozitinin sentezi’’ adlı çalışmasında, atık plastikten elde ettiği tereftalik asidi kullanılarak Zr bazlı UiO-66 sentezlemişler, solvotermal yöntemle UiO-66/gC₃N₄ kompozitleri hazırlamış ve kimyasal savaş ajanı simülantı (dimetil 4-nitrofenil fosfatın (DMNP)) fotodegradasyonundaki fotokatalitik aktiviteleri değerlendirmişlerdir.

Oliver ve Huang (2023), ‘‘Kimyasal Savaş Ajanlarının Bertaraf Edilmesine Yönelik Metal-Organik Kafeslerdeki Gelişmeler: Hidroliz ve Oksidasyon Tepkime Mekanizmalarına İlişkin Görüşler’’ adlı çalışmalarında sinir gazı hidrolizi ve kükürt hardalı gazının oksidasyonu için MOF'ların kullanımıyla ilgili deneysel ve hesaplamalı çalışmaları özetlemiştir.

Sun ve arkadaşları (2023) ‘‘Uyarıcıya Duyarlı Dinükleer Katalizörler Tarafından Hızlandırılan Sinir Ajanı Simülatörlerinin Hidrolizi’’ adlı çalışmalarında sinir ajan kimyasallarının hidrolizi tepkimelerinde sentezledikleri katalizörün tasarımı ve geliştirilmesinin enzimlerin katalitik aktivitesini kontrol etme kabiliyetini test etmişler ve sonuç olarak Zn dekore MOF ile DMNP'nin hidrolizinde ışığa karşı duyarlı bir katalizör olduğunu bulmuşlardır.

Kiaei (2023) ‘‘ Sinir Ajanı Benzerlerinin Hidrolizi için Heterojen Katalizörler’’ yaptığı tez çalışmasında MOF'ların ve metal-organik çokyüzlülerin (MOP'lar) yapılarını incelemiş, özelliklerini açıklamış ve bunların katalitik uygulamalarına deyinmiştir.

Liao ve arkadaşları (2023) ‘‘Sinir Ajanı Benzerinin Zirkonyum Bazlı Metal-Organik Kafeslerle Hidrolitik Bozunma Mekanizmasının Araştırılması’’ adlı çalışmalarında sinir ajanlarının etkili şekilde hidroliz edilebilmesi için uygun tepkime ortamı etkenlerini araştırmışlardır sonuç olarak Zr bazlı MOF'ların genel hidroliz hızının pH'a (veya pOH'a) karşı oldukça duyarsız olduğunu bulmuşlardır.

Aina ve arkadaşları (2024) ‘‘Sinir Ajanı Simülantı Olan Dimetil 4-Nitrofenilfosfonatın Amidoksim, Aldoksim ve Karboksilat Gruplarıyla Fonksiyonelleştirilmiş Ce(OH)₄@PIM-1 Kompozitler Tarafından Hidroliz Performansının Değerlendirilmesi’’ adlı çalışmalarında, amidoksim (AX), aldoksim (OX) ve karboksilat (COOH) gibi farklı fonksiyonel grupların, saf PIM-1 ve Ce(OH)₄ yüklü polimer kompozitlerinin dimetil 4-nitrofenilfosfonatın (DMNP) bozunması üzerindeki etkisini karşılaştırmalı araştırmışlardır. Sonuç olarak Ce(OH)₄ yüklü polimerin içerdiği Bronsted ve Lewis asit çiftlerinin sayesinde DMNP bozunma kinetiğini artırmada etkili olduğunu bulmuşlardır.

Ma ve arkadaşları (2024) ‘‘Organofosfat Toksinlerinin Gelişmiş Katalitik Hidrolizi için Makro-Nanogözenekli Yapıya Sahip Lifli Zr-MOF Nanozim Aerojelleri’’ adlı çalışmalarında, düşük maliyetli ve kolay erişilebilir bir destekleyici substrat olarak lifli bakteri selülozu (BC) ağı kullanan zirkonyum bazlı MOF (Zr-MOF) nanozim monolitik kompozitler üretmek için hızlı, yüksek verimli bir kaplama yöntemi geliştirmişlerdir.

Mondal ve arkadaşları (2024) ‘‘UiO-67 kaplı PIM-1 bazlı kompozitlerin tasarımı ve geliştirilmesi ve bunların detoksifikasyon performanslarının gösterilmesi’’ adlı çalışmalarında DMNP bozunmasında kullanılmak üzere yeni katalitik kompozit malzeme sentezlemişlerdir.

Sun vd., (2024) ‘‘Uyarıcıya Duyarlı Dinükleer Katalizörler Tarafından Hızlandırılan Sinir Ajanı Simülatörlerinin Hidrolizi’’ adlı çalışmalarında sentezledikleri Zn(II) komplekslerinin Z -izomerlerinin katalitik aktivitelerinin, enzim karşıtlarınıninkinden daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır.

Miura-Stempel vd., (2024) ‘‘Organofosfatların Katalitik Hidrolizinde Aktif Bölge Türleşmesinin Bir Araştırması Olarak CeO₂ Nanopartikül Dopingi’’ adlı çalışmalarında sentezledikleri MOF malzemesine nanopartikül yüklemesi yaparak katalizörün KSA’lara karşı yüksek katalitik etkisi olduğunu görmüşlerdir.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Bu bölümde deneysel kısımdaki uygulama aşamasında kullanılan kimyasallar, cihazlar ve uygulamada izlenen metoda dair bilgiler verilmiştir. Buna bağlı olarak kimyasalların temini cihazlar ile yapılan analizlerin neler olduğu ve elde edilen bulgular ve deney sonrası yapılan ölçümlere ait sonuçlar yer almaktadır.

3.1.1. KİMYASAL

ZrCl₄ (Zirkonyum(IV) klorür), rodyum klorür (RhCl₃.xH₂O), N,N-dimetilformamid (DMF) ve 1,4-benzendikarboksilik asit (BDC), sodyum borhidrür (NaBH₄), DMNP (dimetil p- nitro fenilfosfat) Sigma-Aldrich® firmasından ticari olarak temin edildi ve herhangi bir ön saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Distile su, MP MINIPURE saf su cihazı kullanılarak deiyonize edildi. Deneyde kullanılan tüm cam ekipmanlar ve diğer malzemeler, deney öncesinde aseton ve saf su ile temizlendi; ardından 353 K sıcaklıkta etüvde tamamen kurutuldu.

3.1.2. CİHAZLAR

Çalışma kapsamında hazırlanan Zr-bazlı MOF malzeme aşağıda kullanım amaçları verilen ileri analitiksel yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Bu tanımlama tekniklerini ve kullanım amaçlarını maddeler halinde vermek gerekirse; Toz X-Işını Difraksiyonu (P-XRD): Zr-bazlı MOF malzemelerinin kristal yapısının belirlenmesi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM): Zr-bazlı MOF malzemelere ait yüzey morfolojisinin tespiti, Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX): Zr-bazlı MOF malzemelerin seçili bölgelerde incelenen alan morfoloji içerisinde elementel analizin yapılması. Yüzey Alanı Ölçümü Analizi (BET): Gaz adsorpsiyonu Zr-bazlı MOF malzemelerin yani gözenekli malzemelerin mikro gözenek boyutu (adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi) ve yüzey alanının tespiti için kullanılmıştır. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM): Zr-bazlı MOF malzemelerine emdirilecek olan nanoparçacıklarının parçacık boyut analizlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. P-XRD (Powder X-

ışını kırınımı spektrometresi), Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BÜMLAB) incelenmiştir. Toz XRD desenleri, Cu-K β radyasyon kaynağı ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) ile çalışan Rigaku Smartlab difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Numuneler standart bir cam tutucuya yerleştirilmiş ve 10°-80° aralığında, 0.04° örnekleme aralığı ve 2°/dk tarama hızı ile 2 θ değerleri üzerinden ölçüm yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ise Bartın Üniversitesi BÜMLAB'da, iletkenlik sağlamak amacıyla karbon kaplanan numuneler üzerinde, TESCAN MAIA3 Alan Emisyonlu SEM cihazı ile 5 kV voltaj altında alınmıştır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri ise SEM cihazına entegre Oxford Xmax 50 dedektörü kullanılarak 20 kV enerji ile gerçekleştirilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ise Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından gerçekleştirilmiştir. Metal miktarlarının analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarında indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Perkin Elmer DRC II cihazı ile yapılmıştır

3.2. METOT

Deneysel metot aşamasında aşağıdaki sıralamalar takip edilmiştir;

Zr-bazlı MOF malzemelerinin sentezi,

Hazırlanacak Zr-bazlı MOF malzemelerinin ileri analitiksel yöntemler ile tanımlanması,

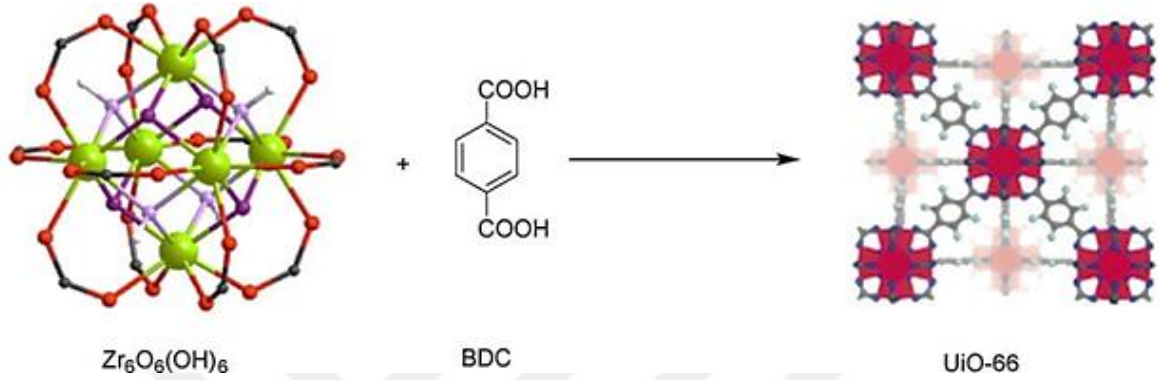
Zr-bazlı MOF malzemeleri ile dimetil-4-nitrofenil fosfat (DMNP) hidrolizi,

olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır.

3.2.1.Zr Bazlı UiO-66 (UiO = University of Oslo) MOF'un Sentezi

Deneysel aşamada kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktaydı ve başka bir işlem yapılmadan doğrudan kullanıldı. UiO-66 katalizörü bahsedilecek şekilde sentezlendi. Sentezde kullanılan otoklavların hacimsel boyutlarından dolayı yazılı olan materyaller üç katı olacak şekilde alınmıştır; ZrCl₄ (37,3 mg) ve 1,4-benzendikarboksilik asit (BDC) (26,6 mg) ilk olarak 16.34mL N,N-dimetilformamid (DMF) içinde çözüldü. Daha sonra çözelti içerisine asetik asit (3,66 mL, 3,8 mg) ilave edildi ve 20 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Homojen çözelti oluşturuldu daha sonra 50 mL'lik Teflon kaplı

paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 24 saat boyunca 120 °C'ye ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra ürünler santrifüj yoluyla toplandı ve DMF ile üç kez yıkandı karıştırıldı ve daha sonra üç gün boyunca 60 °C'de soxhlette metanolde yıkayıp bekletildi. DMF çözücüsünü ortamdan tam olarak uzaklaştırmak için kullanılan metanol her 24 saatte bir değiştirildi.



Şekil 9. UiO-66'nın yapısı ve sentez şeması (Nakagawa ve Tu, 2018)

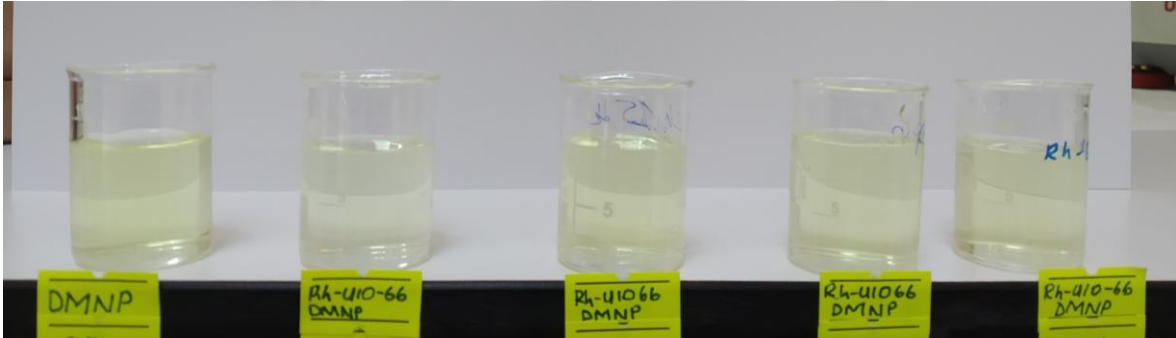
3.2.2. Rh/UiO-66 Katalizörünün Hazırlanması

DMNP simülantının hidrolizinde kullanılan MOF %4'lük Zr bazlı MOF olarak hazırlandı. Bunun için şu aşamalar izlendi; 25 mL behere 12,8 mg RhCl_3 tuzu eklendi 10 mL saf suda çözüldü ardından daha önce sentezlenen 150 mg UiO-66 eklenerek 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Başka bir beherde 45,75 mg NaBH_4 tuzu 2 mL saf suda çözüldü bu çözelti 2 saatin sonunda diğer karışıma damlalık yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi. Karışımdan çıkan hidrojen gazı kabarcıklarının sonlanması beklenene kadar karıştırmaya devam edildi. Kabarcık çıkışı bittikten sonra karışım süzgeç kağıdına alındı ve 25 mL saf su ve 25 mL etanolla sırasıyla yıkandı. Ardından önceden 80 °C ayarlanmış etüvde bir gece kurutuldu.

3.3. Rh/UiO-66 katalizörünün Dimetil-4-Nitrofenil Fosfat (DMNP) Hidrolizindeki Etkinliğinin İncelenmesi

Katalitik sistemde kullanılacak olan MOF malzemeleri için hidroliz deneyleri oda sıcaklığında ve sırasıyla 30, 35, 40 °C'lerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı miktarlarda substrat ve farklı miktarlarda katalizör kullanılarak da MOF malzemelerin KSA'ları hidroliz

deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler için şu prosedürler takip edilmiştir: 10 mL Beher içerisinde N-etilmorfolin içeren sulu tamponlu bir çözeltiye (2.0 mL, 0.45 M) KSG Soman simulantı olan DMNP (4.0 μ L, 6.2 mg, 0.025 mmol) ilave edilir ve malzemesinin homojen bir şekilde dağıtılması için nihai karışım 15 dakika karıştırılır, karışıma MOF malzemesi eklenmeden önce karışımdan 20 μ L'lik bir kısım GC enjektör yardımıyla çekilir ve N-etilmorfolin (10 mL, 0.15 M) çözeltisi ile seyreltilerek Ultraviyole/görünür (UV/vis) spektroskopisi ölçümü alınır ardından katı MOF malzemesi (10 mg) tepkime karışımına ilave edilir. Hidroliz tepkimesinin periyodik olarak izlenmesi için; tepkime karışımından 20 μ L'lik bir kısım enjektör yardımıyla çekilir ve Ultraviyole/görünür (UV/vis) spektroskopisi ölçümünden önce sulu bir N-etilmorfolin (10 mL, 0.15 M) çözeltisi ile seyreltilerek gerçekleştirilir. Hidroliz tepkimesinin ilerlemesi, 407 nm'de p-nitrofenol (bozunma yan ürünü) absorbans değeri izlenerek takip edilir. Aynı prosedürler tepkime ortamına eklenen 15, 20, 25 mg katalizör miktarlarında ve oda sıcaklığı olan 25 °C'ye ek olarak 30,35 ve 40 °C'ler için tekrarlanmıştır.



Şekil 10. Tepkime ortamlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) spektroskopisi ölçümünden önceki görünüşleri

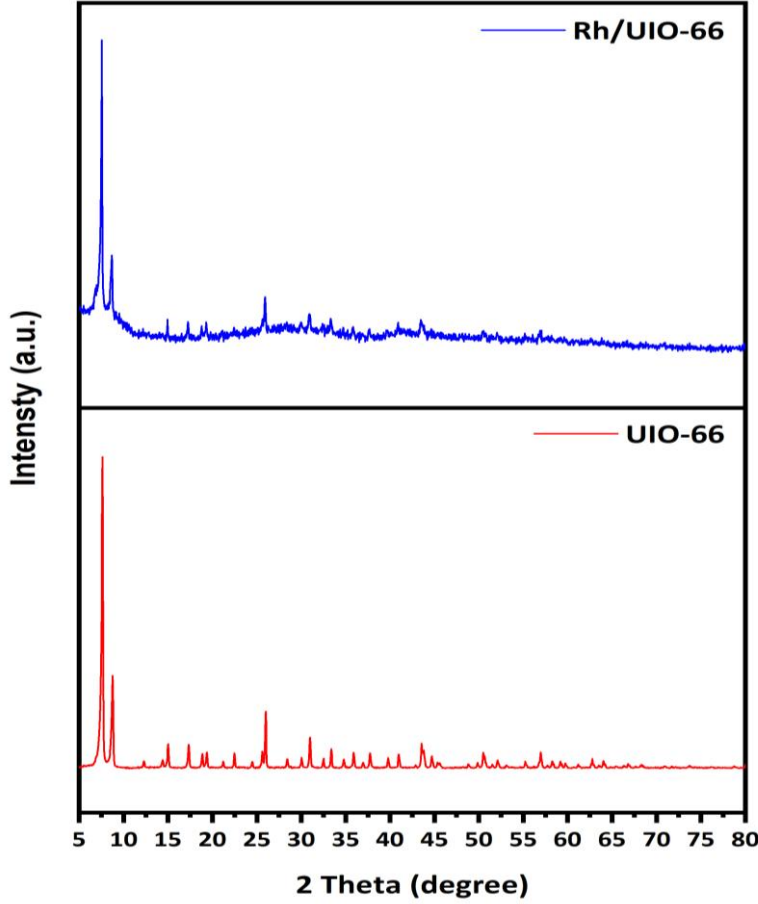
Şekil 10'daki tepkime ortamları sırasıyla 1-5-15-30 ve 40 dk'lara aittir. Şekiller incelendiğinde Rh/Uio-66 katalizörünün DMNP'yi hidrolizi sonrası tepkime ortamının rengi ilk dakikalarda daha şeffaf olduğu görülmektedir buna göre bozunmanın hızla gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışması sonucu elde edilen bulgulardan yararlanarak sentezlenen malzemenin karakterisik analizi ve deney sonuçlarına ait buguların değerlendirmesine yer verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen sonuçlar değerlendirilirken madde karakteristiğine ait bulgular göz önünde bulundurulmuştur.

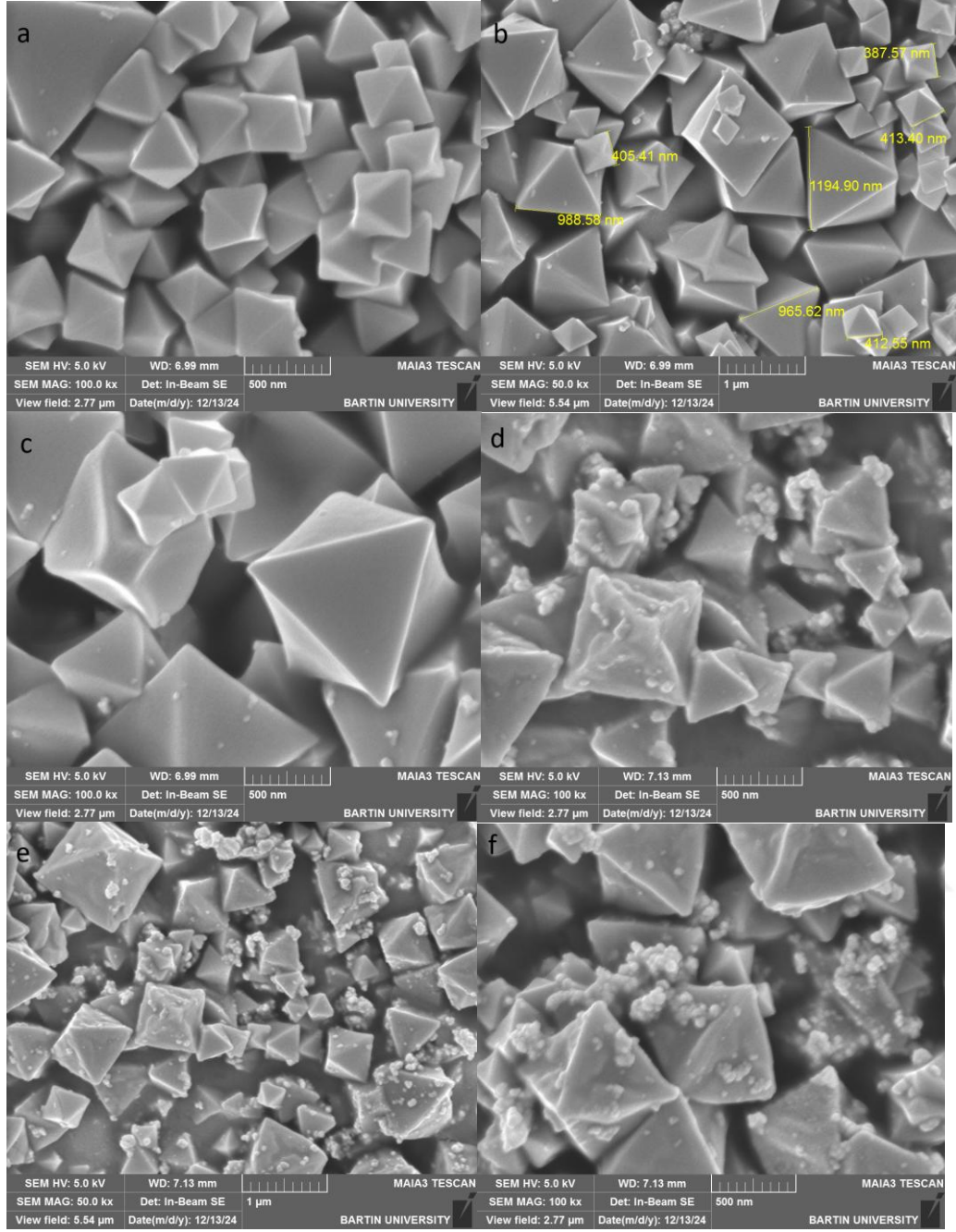
4.1. Rh/UiO-66 Katalizörünün Tanımlanması

Endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP), katı veya sıvı olarak hazırlanan numunelerin içeriğindeki çok sayıda elementin hasas şekilde doğru ve hızlı olarak niteliksel, niceliksel şekilde ölçülmesine imkan tanıyan bir analiz yöntemidir. Yöntem ile elektromanyetik indüksiyonla bir radyo frekansında çalışan güç kaynağı vasıtasıyla kuartz tüp içinde üretilen 10000 K sıcaklığındaki argon plazmaya konulan analizi yapılacak numunenin içerdiği elementlerin iyonize edilmesi, iyonize elementlerin atomlarının etrafa yaydıkları emisyonun tespit edilmesi ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör aracılığıyla ölçülmesi basamaklarının barındırır. Hazırlanan Rh/UiO-66 katalizörünün tanımlanmasında ilk olarak ICP-OES analizi gerçekleştirildi ve sentez sonrası ICP sonuçlarına göre metallendirilmiş kafes yapıda kütlece % 2.047 oranında Rh tespit edildi. UiO-66 ve Rh/UiO-66 malzemelerinin karşılaştırmalı P-XRD desenleri de Şekil 11’de sunulmaktadır.



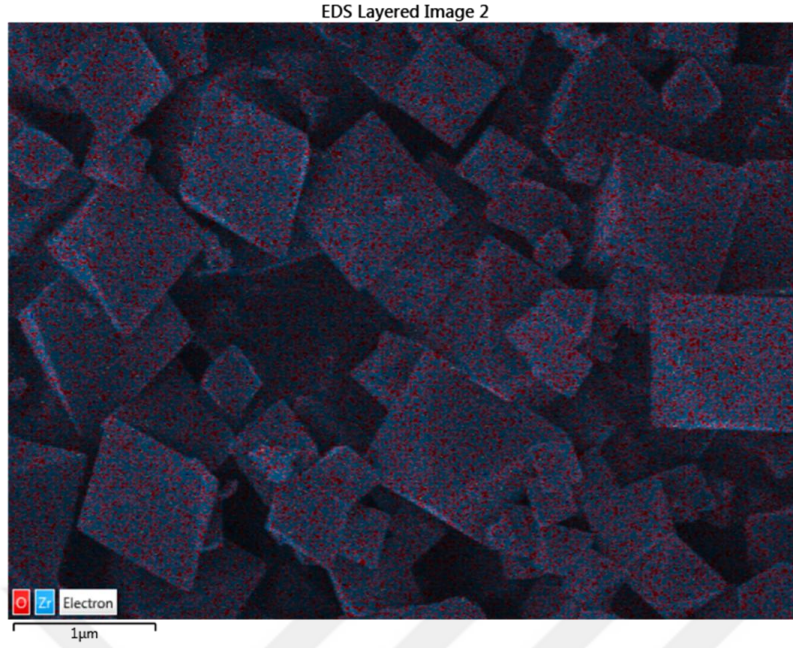
Şekil 11. Sentezlenmiş olan Rh/UiO-66'e ait $2\theta=5-80^\circ$ aralığında çekilmiş P-XRD deseni

Şekil 11 incelendiğinde numunelerin XRD desenlerinde keskin tepeciklerin ortaya çıkması hazırlanan MOF'larda iyi derecede kristal yapıların oluştuğunun kanıtıdır (Shojaei vd., 2018). Verilen P-XRD desenleri karşılaştırıldığında UiO-66 yapısının karakteristik Bragg piklerinin yerlerinin değişmediği sadece şiddetlerinin azaldığı görülmektedir ki bu sonuç bize yapıda Rh nanoparçacıkları oluşturulduktan sonra yapının kristal kararlılığını koruduğu söylenebilir. Ayrıca Rh/UiO-66 için alınan P-XRD deseninde Rh metallerine ait Bragg piklerinin görülmemesinin temel sebebi ise kütlece Rh metali yükleme miktarlarının düşük olmasıdır ($<5\%$).



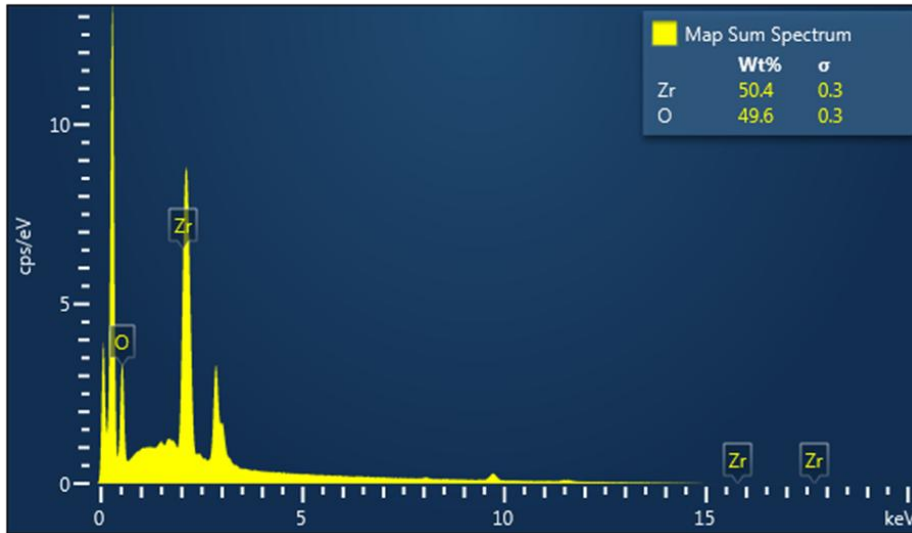
Şekil 12. SEM görüntüleri, UiO-66(a,b,c) ve Rh/UiO-66 (d,e,f)

Şekil 12. (a,b,c) ve (d,e,f)'de; SEM ve onların elemental kompozisyon haritalaması, katalizörün yüzey topografisine dair sağlanan bilgiler analizde kullanılmıştır. Katalizörün verilen elemental haritasında Rh/UiO-66 katalizörü içinde Rh, Zr, O ve H homojen şekilde, herhangi bir birikme olmadan dağılmıştır. Buna ek olarak SEM-EDX spektrum belirli bir alanda bu dört elementin varlığını doğrulamıştır.



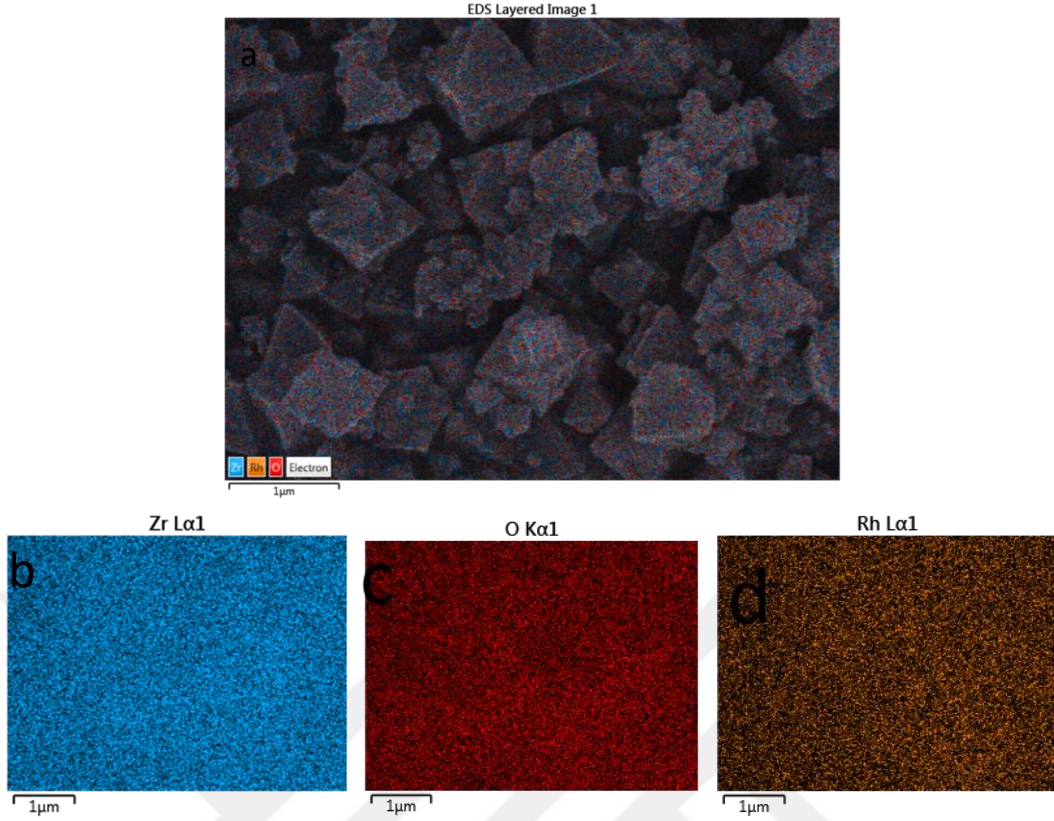
Şekil 13. UiO-66 kombinasyonu (Zr, O)

Şekil 13 incelendiğinde UiO-66 MOF'unun içinde Zr ve O atomlarının yapı içerisinde daha homojen dağıldığı görülmektedir. Bu malzeme karakterizasyonu yapılırken alınan BET görüntülerinden elde edilen analiz verilerinden görülmektedir.



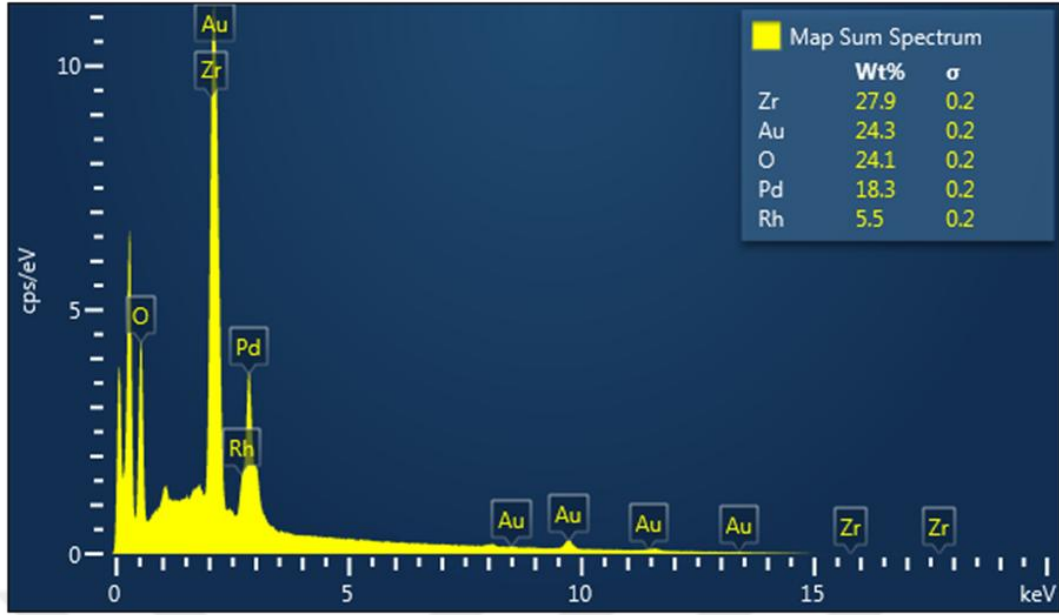
Şekil 14. UiO-66'daki Zr, O EDX elemental haritalandırması

Şekil 14 incelendiğine sentezlenen UiO-66 MOF'unun yapısal olarak beklendiği gibi Zr, O atomlarından oluştuğu görülmektedir.



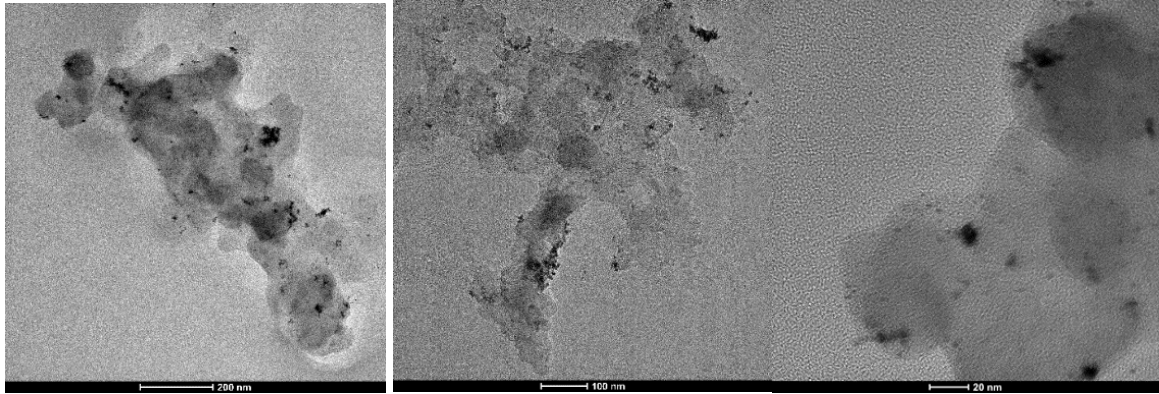
Şekil 15. (a) Rh/UfO-66 kombinasyonu (Zr, Rh ve O) ve (b,c,d) Rh/UfO-66 EDS görüntüleri

Şekil 15 incelendiğinde ise Rh dekore UfO-66 MOF yapısının Rh ilavesinden dolayı UfO-66'ya göre daha heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu da malzemeye daha az yüzey alanı ve daha geniş gözenekli yapıda olmayı sağlamıştır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numunelerin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu amacıyla kullanılır. Çoğunlukla SEM veya TEM gibi görüntüleme cihazları ile beraber kullanılır. Bu yöntemle ağır elementlerin tespiti yapılabilir ve hazırlanan numuneye genellikle (5-20) keV enerji değerinde bir elektron demeti gönderilir. Bu elektronlar malzemeye çarptığında malzemedeki elementlerin karakteristik X-ışınları spektrumları elde edilir.



Şekil 16. Rh/Uio-66'daki Rh,, Zr, O EDX elemental haritalandırması

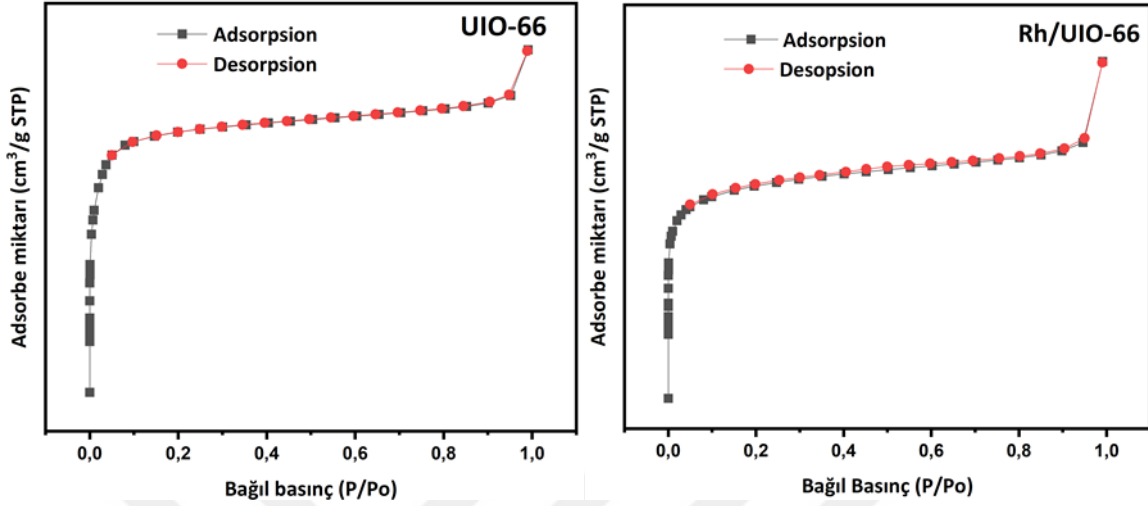
Şekil 16 incelendiğine sentezlenen Rh/Uio-66 MOF'unun yapısal olarak beklendiği gibi Zr,Rh, O ve H atomlarından oluştuğu görülmektedir. Şekilde gösterilen Au ve Pd elementlerinin varlığının olmasının nedeni numune analizinde bu elementlerin cihazda numune kaplamasında kullanılmış olmasındandır.



Şekil 17. Rh/Uio-66 katalizörünün farklı büyütme oranlarında TEM görüntüleri

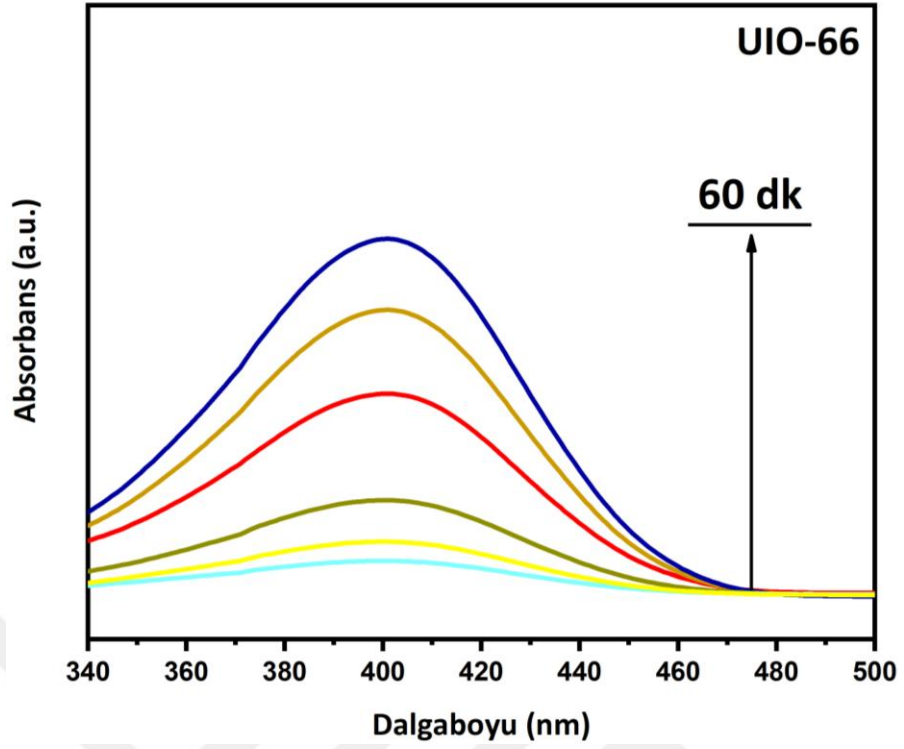
Şekil 17'de hazırlanan Rh/Uio-66 katalizörünün yapısal morfolojilerinin aydınlatılması ve ortalama parçacık boyutunun tespitine yönelik geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 17'de Rh/Uio-66 katalizörüne ait farklı büyütme oranlarından TEM görüntüleri yer almaktadır. TEM görüntüsünden Rh nanoparçacıklarının Uio-66 yüzeyine toplanmadan iyi bir şekilde dağıldığını görülmektedir ve parçacık boyut

analizi yapıldığında Rh/UiO-66 katalizörü için ortalama parçacık boyutu 3.1 ± 0.12 nm olarak bulunmuştur.

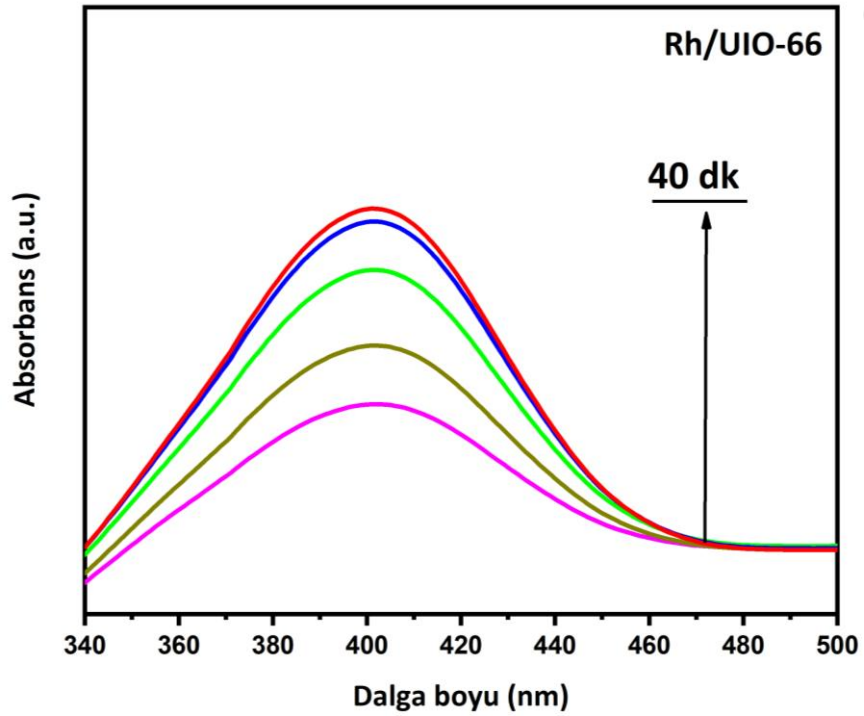


Şekil 18. UiO-66 ve Rh/UiO-66 üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu izotermini

Yüzey alanı büyüklüğü MOF yapılarının en önemli fiziksel özelliklerinden birisidir. Gözenekli yapıya sahip numunelerin mikro, mezo ve makro gözenek gibi farklı gözenek yapılarına sahip olduklarından yüzey özelliklerinin ve gözeneklilik durumlarının belirlenmesinde farklı yollara başvurulmaktadır. Üç boyutlu koordinasyon bileşiklerinden olan MOF'ların bahsedilen yüzey özellikleri BET (Branauer-Emmett-Teller) denkleminde göre hesaplanarak belirlenmektedir. BET yöntemi özellikle mikro ve mezo boyutta gözenek içeren katalizörler, aktif karbon ve zeolit gibi toz veya katı maddelerin fiziksel adsorbsiyon yöntemiyle gözenek boyutunu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 18 incelendiğinde histerezis (bir sistemin durumunun geçmişine bağımlılığı) döngülerine bakıldığında Rh/UiO-66'ya ait BET analizi sonucunun grafiğine göre mikro gözenekli malzemeler için olduğu bilinen histerezis 3 döngüsü görülmüştür. Bir ayrılık, ayrışma görülmemiştir. Buna göre katalizöre Rh nanoparçacıklar dekore edilince mezo yapı oluşmadığı görülmüştür. Buna bağlı olarak Rh azotu daha fazla absorbe etmesinden Rh yüklenince gözeneklerin küçüldüğü görülmüştür. BET analizi sonucu UiO-66'nın ortalama gözenek çapının (Pore Radius $D_v(r)$) 17.196 Å , Rh/UiO-66 ortalama gözenek çapının ise 16.907 Å olduğu görülmüştür.

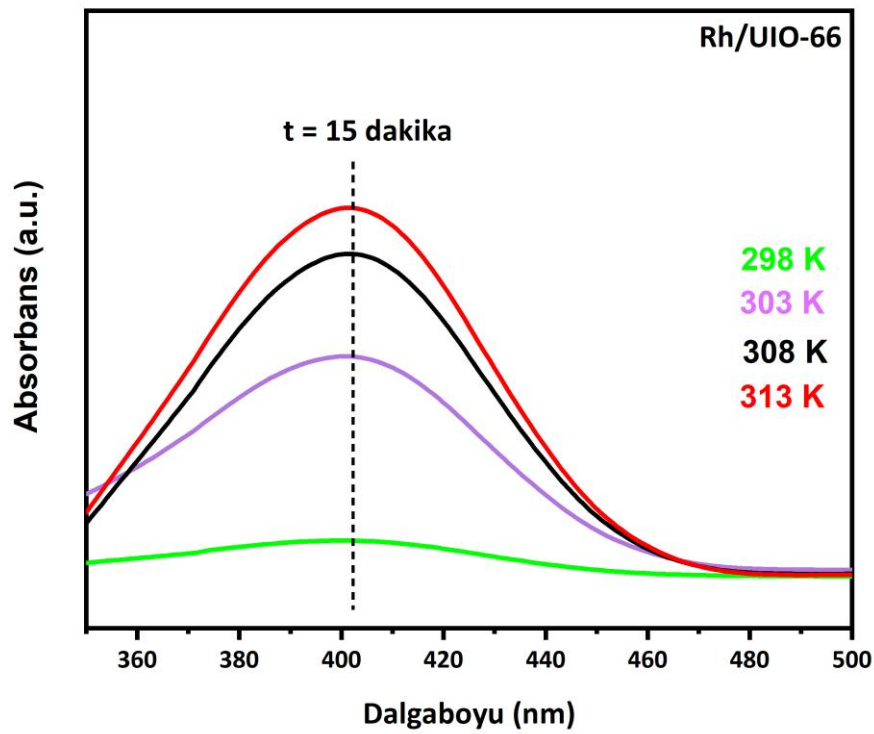


Şekil 19. DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde UiO-66'nın etkinliğinin ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları



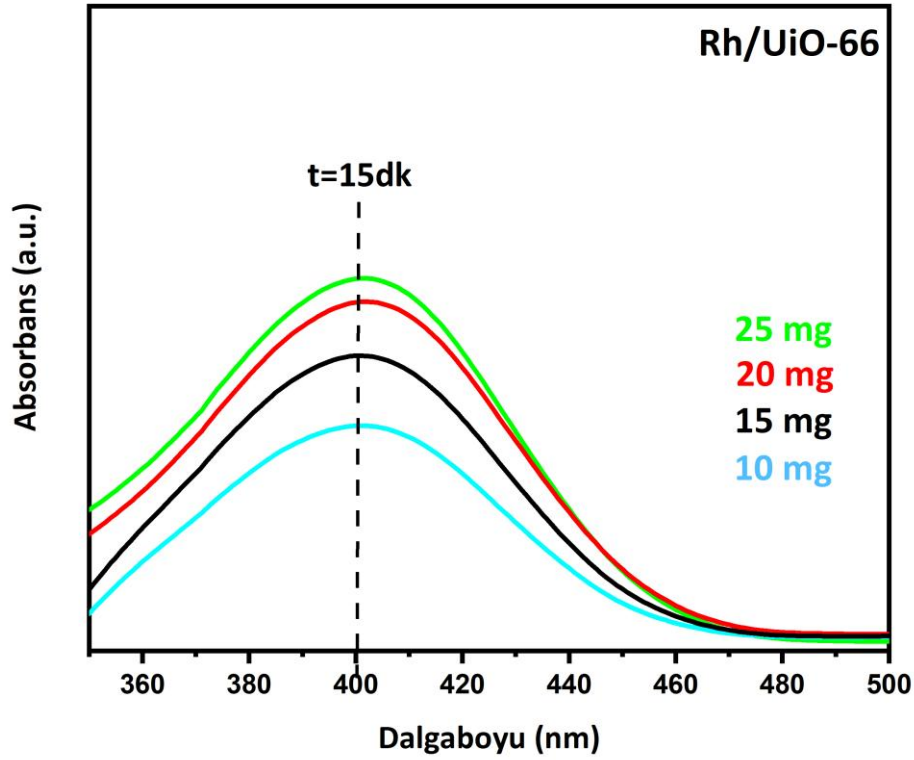
Şekil 20. DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde Rh/UiO-66'nın etkinliğinin ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları

Şekil 19 ve Şekil 20’de DMNP’nin katalitik hidroliz tepkimesinde sırasıyla UiO-66 ve Rh/UiO-66’nın DMNP’nin katalitik hiroliz tepkimesindeki etkinlikleri ultraviyole/görünür (UV/vis) spektroskopisi ile 407 nm’de p-nitrofenol (bozunma yan ürünü) absorbans değeri izlenerek takip edilerek incelenmiştir. DMNP’nin katalitik hidroliz tepkimesinde UiO-66’nın kullanılmasıyla DMNP’nin bozunması 40 dakikada gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca UiO-66 dekore Rh nanoparçacıklarının (Rh/UiO-66) DMNP’nin katalitik bozunma tepkimesinde 30 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştiği görülmektedir.



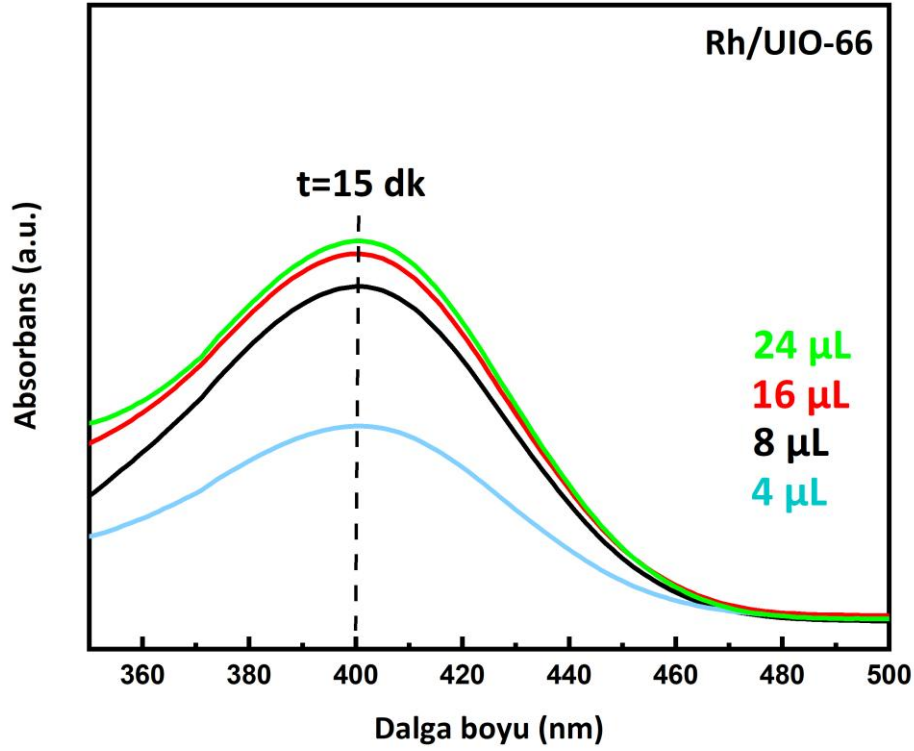
Şekil 21. DMNP’nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tepkimede t = 15 dakikadaki alınan DMNP’nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları

Şekil 21 incelendiğinde sıcaklığın etkisi 298 - 313 K aralığında çeşitli sıcaklıklarda bir dizi deneyler gerçekleştirilerek Rh/UiO-66 katalizörünün DMNP’nin sıcaklığa bağlı olarak katalitik bozunması incelenmiştir. Şekil 20’de verilen, bu katalitik dönüşümlerin t = 15 dakikada alınan tepkime çözeltilerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir; beklendiği gibi sıcaklık artışı DMNP’nin bozunma yan ürünü olan p-nitrofenoksit oluşumunun hızını artırmaktadır.



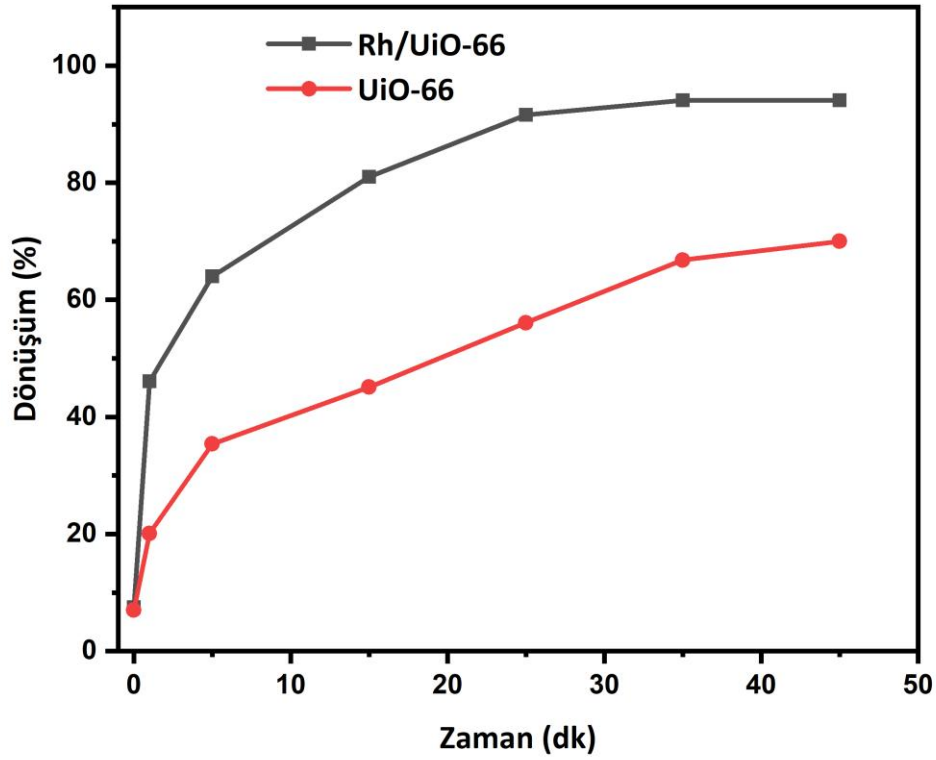
Şekil 22. DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen tepkimede $t = 15$ dakikadaki alınan DMNP'nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları

Şekil 21 incelendiğinde katalizör miktarının etkisi 10-25 mg aralığında çeşitli miktarlarda bir dizi deneyler gerçekleştirilerek Rh/Uio-66 katalizörünün DMNP'nin katalizör miktarına bağlı olarak katalitik bozunması incelenmiştir. Şekil 21'de verilen, bu katalitik dönüşümlerin $t = 15$ dakikada alınan tepkime çözeltilerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir; beklendiği gibi katalizör miktarı artışı DMNP'nin bozunma yan ürünü olan p-nitrofenoksit oluşumunun hızını artırmaktadır.



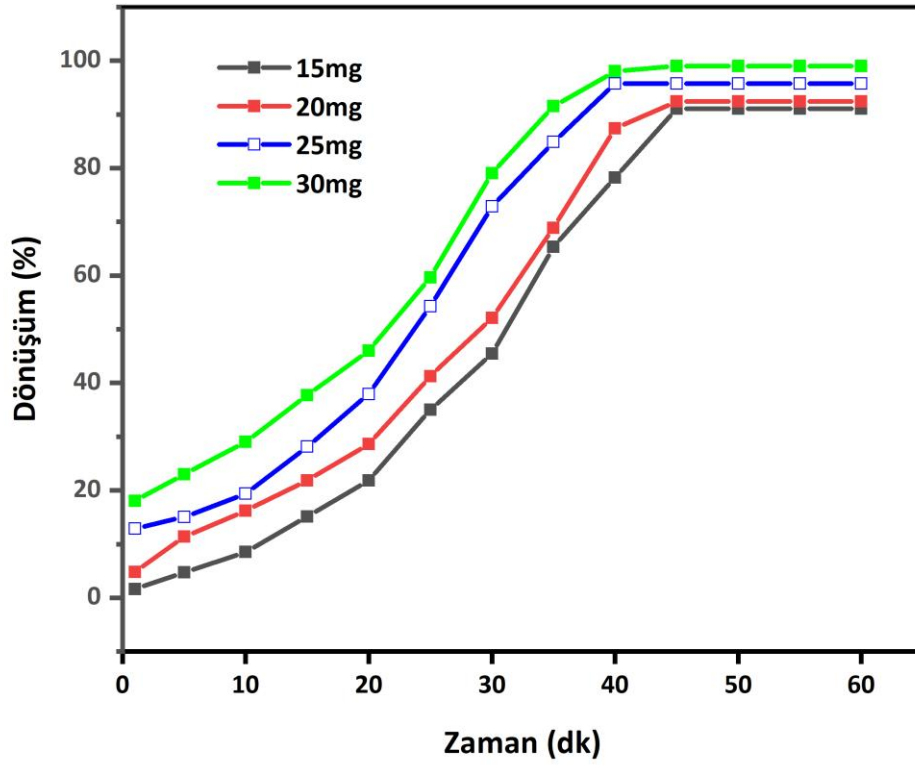
Şekil 23. DMNP'nin katalitik hidroliz tepkimesinde farklı substrat miktarlarında gerçekleştirilen tepkime t = 15 dakikadaki alınan DMNP'nin bozunma hızlarının ultraviyole/görünür (UV/vis) absorpsiyon spektrumları

Şekil 23 incelendiğinde substrat miktarının etkisi 4-24 µL aralığında çeşitli miktarlarda bir dizi deneyler gerçekleştirilerek Rh/UiO-66 katalizörünün DMNP'nin substrat miktarına bağlı olarak katalitik bozunması incelenmiştir. Şekil 23'de verilen, bu katalitik dönüşümlerin t = 15 dakikada alınan tepkime çözeltilerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir; beklendiği gibi substrat miktarı artışı DMNP'nin bozunma yan ürünü olan p-nitrofenoksit oluşumunun hızını artırmaktadır.



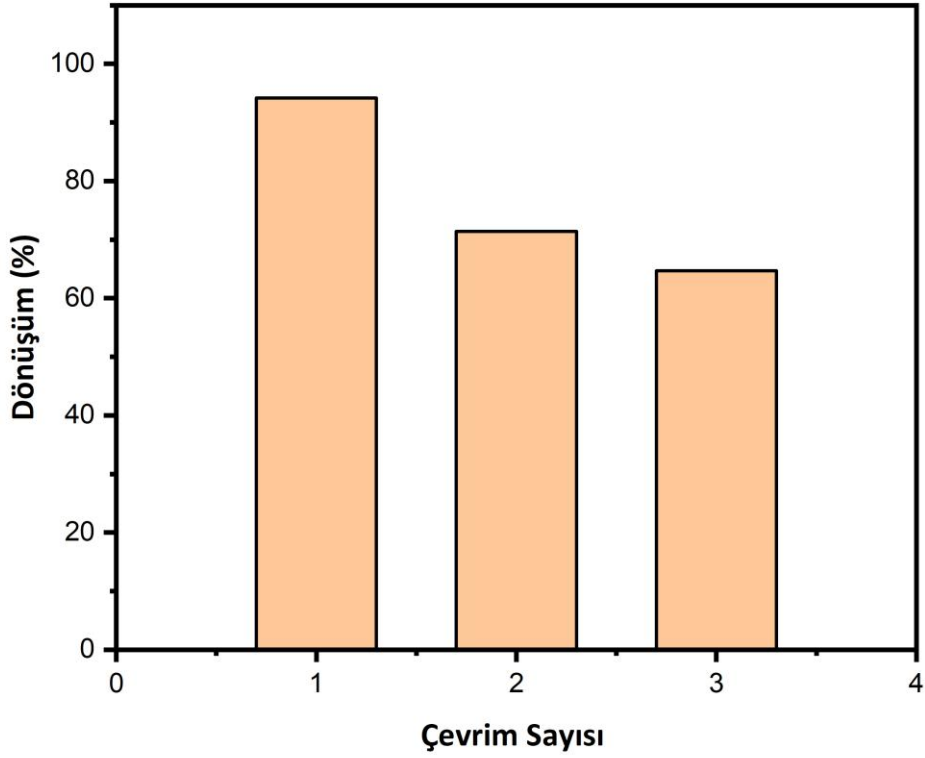
Şekil 24. Uio-66 ve Rh/Uio-66'nın içinde DMNP'nin zamana karşı kütelece bozunma yüzdeleri

Şekil 24 incelendiğinde DMNP'nin hidrolizinin zamana karşı Rh/Uio-66 katalizörü eşliğinde daha etkili olduğu Uio-66'nın yalnız başına bu hidrolizi aynı zaman aralığında daha az gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu durum kullanılan katalizöre Rh metalinin dekore edilmiş olmasının Uio-66 katalizörünün hidroliz etkinliğini artırdığını göstermektedir. DMNP'nin katı hal katalitik hidrolizi, Rh/Uio-66 MOF'u ile ilk 5 dakikalık zaman aralığında neredeyse %50 kantitatif dönüşüm sağlandığı görülmektedir.



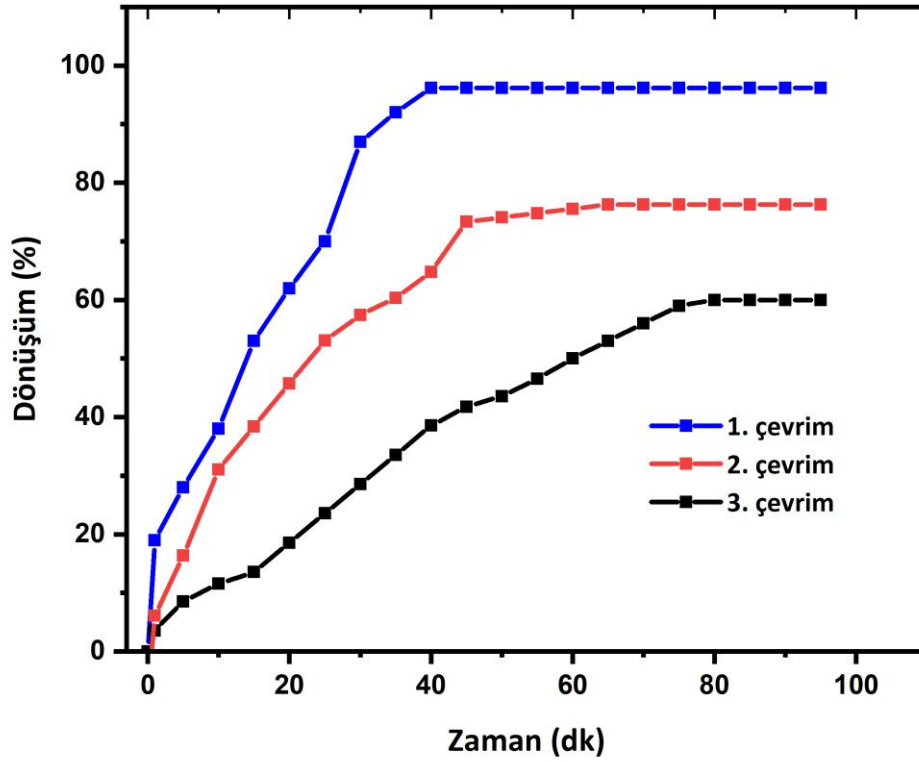
Şekil 25. Rh/UiO-66'nın içinde DMNP'nin farklı katalizör miktarlarında zamana karşı kütelece bozunma yüzdeleri

Şekil 25 incelendiğinde Rh/UiO-66'nın değişen katalizör miktarlarında DMNP'yi bozunma dönüşümleri görülmektedir. Buna göre katalizör miktarı arttıkça DMNP'nin bozunma yüzdesinin de arttığı görülmektedir. Katalizör miktarının 30 mg olduğu durumda %90'ın üzerinde bozunma gerçekleştiği, katalizör miktarının 15 mg olduğu durumda dahi bozunma yüzdesinin %80'in üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 26. Rh/Uio-66 içinde DMNP'nin çevrim sayısına göre bozunmasının yüzde dönüşümleri

Şekil 26'da Rh/Uio-66 katalizörünün üç kullanım döngüsü (çevrim sayısı)'na karşı DMNP'yi hidroliz yüzdeleri verilmiştir. Rh/Uio-66 katalizörünün DMNP'nin bozunma tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansı üç çevrim boyunca test edildi. Buna göre katalizörün üç kullanımda da etkinliğini sürdürdüğü üçüncü kullanım sonunda dahi DMNP'nin %60'ın üzerinde bir oranda bozunma gerçekleştiğini ve Soman gazının hidrolizi sonucu oluşan yan ürün gibi yüksek toksitesi olmayan 4-p nitrofenolün oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla Rh/Uio-66 katalizörünün DMNP'nin bozunmasına karşı üçüncü katalitik çevrim sonrası bile etkinliğini korumakta olduğu görülmektedir.



Şekil 27. DMNP'nin Rh/Uio-66 ile hidrolizi için kinetik dönüşümleri

Şekil 27 incelendiğinde Rh/Uio-66 katalizörünün üç kez tekrar kullanımında DMNP'nin bozunma yüzdelerinin zamana karşı oranları gösterilmektedir. DMNP'nin bozunma tepkimesinde Rh/Uio-66 katalizörünün tekrar kullanılabilirlik performansı hidroliz tepkimesinin aynı tepkime koşulları altında üç kez tekrar kullanılabilirliği ile incelendi. NEM tamponu çözeltisinde Rh/Uio-66 katalizörü DMNP'nin bozunmasında kademeli olarak azalan katalitik aktive göstermektedir. Özellikle iki çevrimden sonraki katalitik aktivitedeki düşüş tekrarlı kullanım sonrası oluşan kütle kaybına atfedilebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak yüksek lisans tez çalışmamda yapılanlar ve elde edilen sonuçlar kısaca şu şekildedir;

KSA'ların hızlı ve etkili hidrolizine olanak sağlayan bir yöntem geliştirdik. Deneysel olarak elde ettiğimiz bulgulara göre sentezlenen zirkonyum bazlı metal-organik kafes bileşiğin Rh dekore edilmesinde sonra korunan kristalliğiyle kararlılık göstermektedir. Özellikle, Rh/UiO-66'nın fosfoester içeren bileşiklerin hidrolizi için etkili bir katalizör olduğu görüldü ve DMNP'nin tam hidrolizini sadece 30 dakikada gerçekleştirdi.

Ayrıca Rh dekoreli UiO-66'nın gözenek yapısı, yüksek etkinliğe yol açarak simülantlara karşı ortamdan uzaklaştırma özelliklerini iyileştirmiştir. Rh dekore edilmiş UiO-66'nın üç kez tekrar eden kullanımda dahi DMNP'yi %50'nin üzerinde bozunduğu görüldü bu da katalizörün tekrar kullanımda dahi hidroliz etme etkinliği olduğunu göstermektedir.

Rh/UiO -66 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen DMNP'nin bozunma tepkimesine ait aktivasyon enerjisi değeri 44,74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalar MOF'ların KSA'ları bozunması yanı sıra aynı zamanda Zr bazlı ve fiber malzemelerin kompozitine de yönelmiş ve daha sonra askerler veya sıradan vatandaşlar için koruyucu ekipmanlarda kullanılmasına da yer verdikleri görülmüştür. Bu nedenle hazırladığımız UiO-66, Rh/UiO-66 kafes yapıları yüksek kimyasal ve termik kararlılığa sahip olduklarından çeşitli saflaştırma/ayırma işlemlerinde kullanılabilirlikleri araştırılabilir.

G-ajanlarının heterojen katalitik hidrolizi için en iyi simülantı belirlemek, ajana benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bir molekül bulmanın yanı sıra ajana göre daha az toksisiteye sahip bir molekül oluşturmak çalışmanın önemli kriterlerindendi buna göre DMNP'nin hidrolizi sonrası oluşan ürünün toksisitesi Soman gazının hidrolizi sonucu oluşan yan ürüne göre çok az olduğu yapılan alan araştırmalarında görüldü. DMNP, GB ve GD'ye yapısal benzerliği nedeniyle sıklıkla tercih edilen bir G-ajan simülantı olarak kullanıldı. DMNP, çeşitli tampon koşulları altında her bir MOF ile GD'ye en benzer aktiviteyi gösterdiği görüldü. Kullanılan Rh/UiO-66 (MOF), hidroliz tepkimesi için uygun

mekanizmanın gerçekleşmesine olanak sağladığı görüldü. Bu mekanizmanın, MOF'un yapısı ve MOF üzerindeki reaktif hidroksil gruplarının oluşumuyla tutarlı, farklı sıcaklık ve değişen katalizör miktarı koşullarında da yüksek etkinliğe sahip olduğu görüldü. Bu nedenle metal dekore edilmiş Rh/UiO-66 kafes yapısının CO₂, H₂ ve CH₄ gibi gazlarını depolayabilme kabiliyeti de araştırılabilir.

Çalışma neticesinde başarılı sonuçlar elde edildiğinden (KSA'larının bozunması) bu Zr-bazlı MOF türü malzemelerin kişisel koruyucu kıyafet veya ekipmanlara (giysi, maske, v.b.) entegre edilmesine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesine olanak sağlayacağı da görülmektedir. Böylece öncelikle savunma sanayiinde kullanımı kolay ve toksik etkisi yüksek kimyasal savaş gazlarından korunmaya olanak sağlayacak giyilebilir ürün elde edilmesi mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

- Aina, P. O., Mondal, S. K., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2024). Assessing Hydrolysis Performance of Ce (OH)₄@PIM-1 Composites Functionalized with Amidoxime, Aldoxime, and Carboxylate Groups Toward Dimethyl 4-Nitrophenylphosphonate, a Nerve Agent Simulant. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(7), 3645-3653.
- Agrawal, M., Boulfelfel, S. E., Sava Gallis, D. F., Greathouse, J. A., & Sholl, D. S. (2019). Determining diffusion coefficients of chemical warfare agents in metal–organic frameworks. *The journal of physical chemistry letters*, 10(24), 7823-7830.
- Agrawal, M., Sava Gallis, D. F., Greathouse, J. A., & Sholl, D. S. (2018). How useful are common simulants of chemical warfare agents at predicting adsorption behavior?. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(45), 26061-26069.
- Aubert, S. D., Li, Y., & Raushel, F. M. (2004). Mechanism for the hydrolysis of organophosphates by the bacterial phosphotriesterase. *Biochemistry*, 43(19), 5707-5715.
- Bartelt-Hunt, S. L., Knappe, D. R., & Barlaz, M. A. (2008). A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior. *Critical reviews in environmental science and technology*, 38(2), 112-136.
- Cam, Ş. Metallendirilmiş metal-organik kafes yapıların sentezi karakterizasyonu ve vanilin üretiminde kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Rize.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.
- Chen, H. M., Liu, R.S., Li, H., Zeng, H. C., (2006). Generating isotropic superparamagnetic interconnectivity for the two-dimensional organization of nanostructured building blocks. *Angew. Chem*, 118: 2779– 2783.
- Chen, H., & Snurr, R. Q. (2020). Insights into catalytic gas-phase hydrolysis of organophosphate chemical warfare agents by MOF-supported bimetallic metal-oxo clusters. *ACS applied materials & interfaces*, 12(13), 14631-14640.
- Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., (2007). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31672-4, 477.
- de Koning, M. C., van Grol, M., & Breijaert, T. (2017). Degradation of paraoxon and the chemical warfare agents VX, tabun, and soman by the metal–organic frameworks UiO-66-NH₂, MOF-808, NU-1000, and PCN-777. *Inorganic chemistry*, 56(19), 11804-11809.
- Dhummakupt, E. S., Carmany, D. O., Mach, P. M., Tovar, T. M., Ploskonka, A. M.,

- Demond, P. S., ... & Glaros, T. (2018). Metal–organic framework modified glass substrate for analysis of highly volatile chemical warfare agents by paper spray mass spectrometry. *ACS applied materials & interfaces*, 10(9), 8359-8365.
- Dolgin, E. (2013). Syrian gas attack reinforces need for better anti-sarin drugs. *Nature medicine*, 19(10), 1194-1196.
- Dzumbira, W., Ali, N., Duanmu, C., Yang, Y., Khan, A., Ali, F., ... & Iqbal, H. M. (2021). Separation and remediation of environmental pollutants using metal–organic framework-based tailored materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-21.
- Erdem, M. (2007). Organofosfat ester hidrolizi için polimer destekli katalizörler hazırlanması ve hidroliz kinetiğinin incelenmesi (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Erkekoğlu, P., & Koçer-Gümüşel, B. (2018). Kimyasal savaş ajanları: tarihçeleri, toksisiteleri, saptanmaları ve hazırlıklı olma. *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, 38(1), 24-38.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.
- Gallis, D. F. S., Harvey, J. A., Pearce, C. J., Hall, M. G., DeCoste, J. B., Kinnan, M. K., & Greathouse, J. A. (2018). Efficient MOF-based degradation of organophosphorus compounds in non-aqueous environments. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(7), 3038-3045.
- Ganesan, K., Raza, S. K., & Vijayaraghavan, R. (2010). Chemical warfare agents. *Journal of pharmacy and bioallied sciences*, 2(3), 166-178.
- Ghasempour, H., & Morsali, A. (2020). Function–Topology Relationship in the Catalytic Hydrolysis of a Chemical Warfare Simulant in Two Zr-MOFs. *Chemistry–A European Journal*, 26(72), 17437-17444.
- Gibbons, B., Bartlett, E. C., Cai, M., Yang, X., Johnson, E. M., & Morris, A. J. (2021). Defect level and particle size effects on the hydrolysis of a chemical warfare agent simulant by UiO-66. *Inorganic Chemistry*, 60(21), 16378-16387.
- Gilardoni, M., Léonço, D., Caffin, F., Gros-Désormeaux, F., Eldin, C., Béal, D., ... & Douki, T. (2021). Evidence for the systemic diffusion of (2-chloroethyl)-ethyl-sulfide, a sulfur mustard analog, and its deleterious effects in brain. *Toxicology*, 462, 152950.
- Gil-San-Millan, R., López-Maya, E., Hall, M., Padial, N. M., Peterson, G. W., DeCoste, J. B., ... & Navarro, J. A. (2017). Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal–organic frameworks by synergistic incorporation of Nucleophilic and basic sites. *ACS applied materials & interfaces*, 9(28), 23967-23973.
- Gua, C., Li, T., & Wang, J. (2022). Causal association between heart failure and bone

mineral density: Insights from a two-sample bidirectional Mendelian randomization study. *Genomics*, 114(6), 110522.

Gupta, R. C. (Ed.). (2015). Handbook of toxicology of chemical warfare agents. Academic Press.

Iqbal, J., Abbasi, B. A., Yaseen, T., Zahra, S. A., Shahbaz, A., Shah, S. A., ... & Ahmad, P. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Elaeagnus angustifolia* L. leaf extracts and their multiple in vitro biological applications. *Scientific Reports*, 11(1), 20988.

Islamoglu, T., Atilgan, A., Moon, S. Y., Peterson, G. W., DeCoste, J. B., Hall, M., ... & Farha, O. K. (2017). Cerium (IV) vs zirconium (IV) based metal–organic frameworks for detoxification of a nerve agent. *Chemistry of Materials*, 29(7), 2672-2675.

Jeyaratnam, J. (1990). Acute pesticide poisoning: a major global health problem. *World health statistics quarterly 1990*; 43 (3): 139-144.

Jiang, P., Wang, L., Li, J., Liu, W., Chen, Z., & Guo, T. (2022). Facile in-situ strategy for incorporating amphoteric dopamine into metal–organic framework with optimized degradation capacity of nerve agents simulant. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137702.

John H, van der Schans MJ, Koller M, Spruit HET, Worek F, Thiermann H, Noort D (2018) Fatal sarin poisoning in Syria 2013: forensic verification within an international laboratory network. *Forensic Toxicol* 36:61–71

Kalinovskyy, Y., Cooper, N. J., Main, M. J., Holder, S. J., & Blight, B. A. (2017). Microwave-assisted activation and modulator removal in zirconium MOFs for buffer-free CWA hydrolysis. *Dalton Transactions*, 46(45), 15704-15709.

Katz, M. J., Klet, R. C., Moon, S. Y., Mondloch, J. E., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). One step backward is two steps forward: enhancing the hydrolysis rate of UiO-66 by decreasing [OH⁻]. *ACS Catalysis*, 5(8), 4637-4642.

Katz, M. J., Mondloch, J. E., Totten, R. K., Park, J. K., Nguyen, S. T., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2014). Simple and compelling biomimetic metal–organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants. *Angewandte Chemie*, 126(2), 507-511.

Kiaei, K., Nord, M. T., Chiu, N. C., & Stylianou, K. C. (2022). Degradation of G-type nerve agent simulant with phase-inverted spherical polymeric-MOF catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(17), 19747-19755.

Kiaei, K. (2023). Sinir Ajanı Benzerlerinin Hidrolizi için Heterojen Katalizörler. Master's thesis: Oregon Eyalet Üniversitesi.

Kim, S.W., Kim, M., Lee, W. Y., Hyeon, T., (2002). Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki

coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc* 124: 7642–7643.

- Kirlikovali, K. O., Chen, Z., Islamoglu, T., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2020). Zirconium-based metal–organic frameworks for the catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents. *ACS applied materials & interfaces*, 12(13), 14702-14720.
- Klemperer, W. G., Marquart, T. A., & Yaghi, O. M. (1991). Shape-selective binding of nitriles to the inorganic cavitand, V12O324–. *Materials Chemistry and Physics*, 29(1-4), 97-104.
- Kocabaş, H. (2020). Kimyasal, biyolojik, radyolojik ve nükleer savaş ajanlarına yönelik dekontaminasyon yöntemleri ve sistemleri. Yüksek Lisan Tezi Alparslan Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara).
- Kreibig, U., Vollmer, M., (1995). Optical Properties of Metal Clusters, Springer, New York, ISBN 978-3-662-09109-8.
- Lavoie, J., Srinivasan, S., & Nagarajan, R. (2011). Using cheminformatics to find simulants for chemical warfare agents. *Journal of hazardous materials*, 194, 85-91.
- Lee, D. T., Zhao, J., Peterson, G. W., & Parsons, G. N. (2017). Catalytic “MOF-Cloth” formed via directed supramolecular assembly of UiO-66-NH₂ crystals on atomic layer deposition-coated textiles for rapid degradation of chemical warfare agent simulants. *Chemistry of Materials*, 29(11), 4894-4903.
- Li, X., Liu, Y., Wang, J., Gascon, J., Li, J. ve Van der Bruggen, B., (2017), Metal–organic frameworks based membranes for liquid separation, *Chemical Society Reviews*, 46 (23), 7124-7144.
- Liao, P., Ghosh, P., Mondloch, J. E., Katz, M. J., Hupp, J. T., Farha, O. K., & Snurr, R. Q. (2015). First-Principles Study of Chemical Warfare Agent Decomposition on Metal-Organic Frameworks. In 24th North American Catalysis Society Meeting.
- Liao, Y., Sheridan, T. R., Liu, J., Lu, Z., Ma, K., Yang, H., ... & Hupp, J. T. (2023). Probing the Mechanism of Hydrolytic Degradation of Nerve Agent Simulant with Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks. *ACS Catalysis*, 14(1), 437-448.
- Liu, Y., Howarth, A. J., Vermeulen, N. A., Moon, S. Y., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017). Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 101-111.
- Liu, Y., Moon, S. Y., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Dual-function metal–organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants. *ACS nano*, 9(12), 12358-12364.
- Lyu, Y., Morillas-Becerril, L., Mancin, F., & Scrimin, P. (2021). Hydrolytic cleavage of nerve agent simulants by gold nanozymes. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125644.
- Ma, K., Cheung, Y. H., Kirlikovali, K. O., Xie, H., Idrees, K. B., Wang, X., ... & Farha, O.

- K. (2024). Fibrous Zr-MOF nanozyme aerogels with macro-nanoporous structure for enhanced catalytic hydrolysis of organophosphate toxins. *Advanced Materials*, 36(10), 2300951.
- Miura-Stempel, E., Oregon, A. G., Harvey, S. M., De Yoreo, J. J., Chen, C. L., & Cossairt, B. M. (2024). CeO₂ Nanoparticle Doping as a Probe of Active Site Speciation in the Catalytic Hydrolysis of Organophosphates. *ACS Applied Nano Materials*, 7(13), 15498-15507.
- Mondal, S. K., Aina, P. O., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2024). Design and development of UiO-67-coated PIM-1-based composites and demonstration of their detoxification performance. *Chemical Engineering Journal*, 493, 152269.
- Mondal, S. S., & Holdt, H. J. (2016). Breaking down chemical weapons by metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(1), 42-44.
- Mondloch, J. E., Katz, M. J., Isley Iii, W. C., Ghosh, P., Liao, P., Bury, W., ... & Farha, O. K. (2015). Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. *Nature materials*, 14(5), 512-516.
- Moon, S. Y., Wagner, G. W., Mondloch, J. E., Peterson, G. W., DeCoste, J. B., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Effective, facile, and selective hydrolysis of the chemical warfare agent VX using Zr₆-based metal–organic frameworks. *Inorganic chemistry*, 54(22), 10829-10833.
- Moon, S. Y., Proussaloglou, E., Peterson, G. W., DeCoste, J. B., Hall, M. G., Howarth, A. J., ... & Farha, O. K. (2016). Detoxification of chemical warfare agents using a Zr₆-based metal–organic framework/polymer mixture. *Chemistry–A European Journal*, 22(42), 14864-14868.
- Morgan, S. E., O’Connell, A. M., Jansson, A., Peterson, G. W., Mahle, J. J., Eldred, T. B., ... & Parsons, G. N. (2021). Stretchable and multi-metal–organic framework fabrics via high-yield rapid sorption-vapor synthesis and their application in chemical warfare agent hydrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(26), 31279-31284.
- Nakagawa, T., & Tu, A. T. (2018). Murders with VX: Aum Shinrikyo in Japan and the assassination of Kim Jong-Nam in Malaysia. *Forensic Toxicology*, 36(2), 542-544.
- Nakamura, K. (2005). Chemical weapons and chemical terrorism. *Nihon Hoigaku Zasshi= The Japanese Journal of Legal Medicine*, 59(2), 126-135.
- Park, H. J., Jang, J. K., Kim, S. Y., Ha, J. W., Moon, D., Kang, I. N., ... & Hwang, D. H. (2017). Synthesis of a Zr-based metal–organic framework with spirobifluorenetetrabenzoic acid for the effective removal of nerve agent simulants. *Inorganic chemistry*, 56(20), 12098-12101.
- Park, J., Agrawal, M., Gallis, D. F. S., Harvey, J. A., Greathouse, J. A., & Sholl, D. S. (2020). Impact of intrinsic framework flexibility for selective adsorption of sarin in non-aqueous solvents using metal–organic frameworks. *Physical Chemistry Chemical*

Physics, 22(11), 6441-6448.

- Peterson, G. W., Mahle, J. J., Tovar, T. M., & Epps III, T. H. (2020). Bent-But-Not-Broken: Reactive Metal-Organic Framework Composites from Elastomeric Phase-Inverted Polymers. *Advanced Functional Materials*, 30(51), 2005517.
- Peterson, G. W., Moon, S. Y., Wagner, G. W., Hall, M. G., DeCoste, J. B., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Tailoring the pore size and functionality of UiO-type metal-organic frameworks for optimal nerve agent destruction. *Inorganic chemistry*, 54(20), 9684-9686.
- Ploskonka, A. M., & DeCoste, J. B. (2019). Insight into organophosphate chemical warfare agent simulant hydrolysis in metal-organic frameworks. *Journal of hazardous materials*, 375, 191-197.
- Quin, L.D. (2000), A Guide to Organophosphorus Chemistry; Wiley, New York, A.B.D. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714.
- Okumura, T., Takasu, N., Ishimatsu, S., Miyanoki, S., Mitsunashi, A., Kumada, K., ... & Hinohara, S. (1996). Report on 640 victims of the Tokyo subway sarin attack. *Annals of emergency medicine*, 28(2), 129-135.
- Renard, K., & Jacques, P. J. (2012). On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. *Materials Science and Engineering: A*, 542, 8-14.
- Rezaeivala, M., & Hakimi, H. (2024). Morpholine derivatives as low volatility bases toward hydrolysis of toxic organophosphorus chemicals. *Journal of Molecular Structure*, 1296, 136852.
- Ricco, R., Malfatti, L., Takahashi, M., Hill, A. J., & Falcaro, P. (2013). Applications of magnetic metal-organic framework composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(42), 13033-13045.
- Rosi, N. L., Giljohann, D.A., Thaxton, C. S., Lytton-Jean, A. K. R., Han, M. S., Mirkin, C. A., (2006). Oligonucleotide-modified gold nanoparticles for intracellular gene regulation. *Science*, 312: 1027-1030.
- Roy, A., Srivastava, A. K., Singh, B., Shah, D., Mahato, T. H., & Srivastava, A. (2012). Kinetics of degradation of sulfur mustard and sarin simulants on HKUST-1 metal organic framework. *Dalton Transactions*, 41(40), 12346-12348.
- Sağlam, Ş. (2017) Magnezyum oksit destekli metal nanokümeler: Hazırlanması, tanımlanması ve hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van).
- Severgün, O. (2018). Fe₃O₄ katkılı demir-gallik asit metal organik kafes destekli paladyum katalizörünün geliştirilmesi ve heck reaksiyonu uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya).

- Su, S., Jung, D., Gong, X., Idrees, K. B., Hanna, S. L., Islamoglu, T., ... & Farha, O. K. (2022). Aggregation-suppressed porous processable hexa-zirconium/polymer composites for detoxification of a nerve agent simulant. *Chemistry of Materials*, 34(11), 4983-4991.
- Sun, Q., Dong, W., Bao, B., Lyu, Y., Han, J., & Guo, R. (2024). Hydrolysis of Nerve Agent Simulants Accelerated by Stimuli-Responsive Dinuclear Catalysts. *Inorganic Chemistry*.
- Steindl, D., Boehmerle, W., Körner, R., Praeger, D., Haug, M., Nee, J., ... & Eckardt, K. U. (2021). Novichok nerve agent poisoning. *The Lancet*, 397(10270), 249-252.
- Szinicz, L. (2005). History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology*, 214(3), 167-181.
- Tessier, P.M., Velez, O.D., Kalambur, A.T., Rabolt, J.F., Lenhoff, A.M., Kaler, E.W., (2000). Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc*, 122: 9554–9555.
- Vale, J. A., Marrs, T. C., & Maynard, R. L. (2018). Novichok: a murderous nerve agent attack in the UK. *Clinical Toxicology*, 56(11), 1093-1097.
- Van Le, D., Nguyen, M. B., Dang, P. T., Lee, T., & Nguyen, T. D. (2022). Synthesis of a UiO-66/gC₃N₄ composite using terephthalic acid obtained from waste plastic for the photocatalytic degradation of the chemical warfare agent simulant, methyl paraoxon. *RSC advances*, 12(35), 22367-22376.
- Vieira Soares, C., Maurin, G., & Leitão, A. A. (2019). Computational exploration of the catalytic degradation of Sarin and its simulants by a titanium metal–organic framework. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(31), 19077-19086.
- Wagner, G. W., Peterson, G. W., & Mahle, J. J. (2012). Effect of adsorbed water and surface hydroxyls on the hydrolysis of VX, GD, and HD on titania materials: the development of self-decontaminating paints. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(9), 3598-3603.
- Wang, G., Sharp, C., Plonka, A. M., Wang, Q., Frenkel, A. I., Guo, W., ... & Morris, J. R. (2017). Mechanism and kinetics for reaction of the chemical warfare agent simulant, DMMP (g), with zirconium (IV) MOFs: an ultrahigh-vacuum and DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(21), 11261-11272.
- Wang, C., Xie, Z., deKrafft, K. E., & Lin, W. (2011). Doping metal–organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 133(34), 13445-13454.
- Wang, X., Yang, J., Zhang, M., Hu, Q., Li, B. X., Qu, J., ... & Yang, D. (2023). Spontaneously super-hygroscopic MOF-gel microreactors for efficient detoxification of nerve agent simulant in atmospheric environments. *Applied Catalysis B: Environmental*, 328, 122516.

- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714.
- Yağmuroğlu, O. Kimyasal Silahlarda Kullanılan Sinir Ajanlarını Tespit Etmeye Yönelik Dimetil Metilfosfonat Temelli Potansiyometrik Sensör Geliştirilmesi. In *International Marmara Sciences Congress IMASCON 2020-Autumn* (p. 108).
- Yağmuroğlu, O. (2020). Adsorption and Decomposition of Chemical Warfare Agents by Metal-Organic Framework. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 26(1).
- Yang, J., Gao, M., Zhang, M., Zhang, Y., Gao, M., Wang, Z., ... & Shen, B. (2023). Advances in the adsorption and degradation of chemical warfare agents and simulants by Metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 493, 215289.
- Yang, Y. C., Baker, J. A., & Ward, J. R. (1992). Decontamination of chemical warfare agents. *Chemical Reviews*, 92(8), 1729-1743.
- Zahmakıran, M., & Özkar, S. (2011). Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, 3(9), 3462-3481.
- Zhang, Y., Zhang, X., Lyu, J., Otake, K. I., Wang, X., Redfern, L. R., ... & Farha, O. K. (2018). A flexible metal–organic framework with 4-connected Zr₆ nodes. *Journal of the American Chemical Society*, 140(36), 11179-11183.
- Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2), 673-674.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :

Doğum Yeri ve Tarihi :

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller :

Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :

Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar :

Projeler ve Kurs Belgeleri :

Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi :

Tarih :