

## Boronik Asit İçeren Zirkonyum Esaslı Metal-Organik Kafes Yapıların Üretimi ve Şeker Molekülü Yakalama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Mustafa Erkartal <sup>\*1</sup>,

<sup>\*1</sup>Abdullah Gül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 09.07.2022, Kabul / Accepted: 20.04.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 30.04.2022)

### Anahtar Kelimeler

Metal-Organik Kafesler,  
Cis-Diol Molekülleri,  
Şeker Adsorpsiyon,

**Öz:** Karışım-ligant sentez metoduyla işlevselleştirilen metal-organik kafes (MOF) yapılar çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada karışım-ligant metodu kullanılarak zirkonyum (Zr) esaslı UiO-66 yapısına 4-karboksifenil boronik asit ligantları dahil edilerek, gözenek yüzeylerinde serbest halde boronik asit  $-B(OH)_2$  fonksiyonel grupları bulunan Zr-MOF'lar başarılı bir şekilde sentezlendi. Çalışmada elde edilen MOF'ların kristal yapıları ve kompozisyonları PXRD, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri ile aydınlatıldı. Sıvı azot sıcaklığında azot gazı adsorpsiyon ölçümleri yapılan MOF'ların yüzey alanları BET teorisine göre ve gözenek boyutları ise NLDFT teorisine göre hesaplandı. Elde edilen bütün MOF yapılarının aktive edildikten sonra cis-diol içeren şeker moleküllerini (glikoz, früktoz, galaktoz ve ksiloz) tutma kapasiteleri HPLC ile ölçüldü. Boronik asit içeren UiO-66B yapılarının, işlevselleştirilmemiş UiO-66 yapısına göre boronik asit ve şeker molekülleri arasındaki kovalent etkileşimler nedeniyle daha iyi şeker tutma kapasitelerinin olduğu gözlemlendi. Şeker tutma kapasitelerinin yapıda artan boronik asit oranı ve ortamın pH'ının yükselmesiyle arttığı görüldü.

## Development of Boronic Acid Containing Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks and Determination of Their Sugar Molecules Adsorption Capabilities

### Keywords

Metal-Organic Frameworks,  
Cis-Diols,  
Sugar Capture,

**Abstract:** Functionalizations of metal-organic frameworks (MOF) by the mixed-ligand synthesis method are of great interest in various fields. In this study, Zr-MOFs with free boronic acid  $-B(OH)_2$  functional groups on the pore surfaces were successfully synthesized by incorporating 4-carboxyphenyl boronic acid ligands into the UiO-66 (Zr) using the mixed-ligand method. The crystal structures and compositions of the MOFs obtained in the study were elucidated by PXRD, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR measurements. The surface areas of the MOFs, whose nitrogen gas adsorption measurements were carried out at  $-196$  °C, were calculated according to the BET theory and the pore sizes were calculated according to the NLDFT theory. After activation of all obtained MOF structures, their adsorption capabilities of cis-diol containing sugar molecules (glucose, fructose, galactose and xylose) was measured by HPLC. It was observed that the boronic acid-containing UiO-66B structures had better sugar adsorbing capacities than the unfunctionalized UiO-66 structures due to the covalent interactions between boronic acids and cis diols. It was observed that the sugar adsorption capacity increased with increasing boronic acid ratio in the structure and increasing of pH of the medium.

\*İlgili Yazar, email: mustafaerkartal@gmail.com

## 1. Giriş

Sakkaritler, gliko-proteinler gibi cis-diol içeren biyo-moleküller birçok biyolojik süreçte önemli roller almaktadırlar. Bu yüzden cis-diol içeren moleküller üzerine yapılan çalışmalar biyokimya ve biyotıp alanında oldukça ilgi çekmektedirler[1]. Bununla beraber, bu moleküllerin tanımlanması ve tespiti halen aşılması gereken önemli bir sorundur. Bu problemi ortaya çıkaran nedenlerden birincisi, cis-diol moleküllerinin yapılarında bulunan çoklu hidroksil (-OH) gruplarıdır. Hidroksil grupları nedeniyle bu moleküllerin geleneksel ön-işleme metotlarıyla biyolojik bir yapıdan ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi zordur. İkinci olarak ise bu moleküllerin UV-vis veya floresan soğurması yoktur. Ayrıca kütle spektrometresinde verdikleri sinyal de oldukça zayıftır. Bu nedenle belirtilen metotlarla bu moleküllerin tespit edilmesi, tanımlanması ve analizi de mümkün değildir ya da oldukça zordur[1, 2]. Bu yüzden, cis-diol moleküllerinin ayrıştırılması ve tanımlanması için yeni yüksek verimli malzemelerin ve algılayıcıların geliştirilmesi oldukça fazla önem arz etmektedir. Metal-organik kafes yapılar (MOF'lar), anorganik metal düğümlerin organik bağlayıcılar (ligantlar) ile birleştirilmesiyle oluşan 2 ve 3 boyutlu kristal yapıda oluşan yeni nesil melez malzemelerdir. Zeolitler gibi geleneksel gözenekli malzemeler ile karşılaştırıldığında, MOF'lar yüksek gözenekliliğe, ayarlanabilir gözenek boyutuna ve kimyasal kompozisyona sahiptirler[3]. Sahip oldukları bu avantajlar nedeniyle, gaz depolama ve ayırma[4], elektrokimyasal uygulamalar[5], kataliz reaksiyonları[6] ve sensör[7] uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda umut vaat eden malzemelerdir. Son zamanlarda çeşitli yöntemlerle işlevselleştirilmiş MOF yapıları biyolojik uygulamalarda da oldukça ilgi çekmişlerdir[8]. MOF'ların, kullanılmak istenilen uygulama için arzu edilen şekilde işlevselleştirilmesi için kullanılan yöntemlerden bir tanesi karışım-ligant yöntemidir. Bu yöntemde MOF'un ana ligantı ve yapıya katılmak istenilen ikincil ligant MOF sentezinde aynı anda kullanılır. Bu sentez sonucunda oluşan yapı, ana MOF yapısıyla aynı kristal yapıya sahip olur. Karışım-ligant sentez stratejisi özel fonksiyonel grupların MOF yapısını bozmadan yapıya dahil edilmesini oldukça kolaylaştıran bir yöntemdir[9].

Cis-diol içeren moleküllerin boronik asitler ile tanınması supramoleküler kimyada ilgi çekici bir konudur. Boronik asitlerin, şeker moleküllerini de içeren 1,2-diol ve 1,3-dioller ile kovalent bağ yaparak tersinir olarak beşli veya altılı siklik ester oluşturdukları konusunda genel bir fikir birliği vardır[1]. Yeniden kullanılabilirliği sağlamak ve boronik asitlerin katı faz ayırmasını iyileştirmek için, boronik asitlerin çözünmeyen katı destek malzemeleri içerisinde sabit bir fonksiyonel grup haline getirilmesi oldukça önemlidir. Bu açıdan bakıldığında MOF'lar boronik asitlerin fonksiyonel grup olarak yapıya dahil edilmesi için oldukça potansiyelli malzemelerdir. Boronik asit fonksiyonel grupları (-B(OH)<sub>2</sub>) içeren MOF'ların ayırma ve adsorpsiyon kapasitelerinin iyileşmesi oldukça mümkündür. Literatürde karışım-ligant metoduyla üretilmiş boronik asit içeren MOF'ların sentezi daha önce rapor edilmiştir[1, 9, 10]. Buradan hareketle bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip ve kimyasal, termal dayanımı yüksek Zirkonyum (Zr) esaslı UiO-66 (University of Oslo) MOF'u saf halde ve karışım-ligant metoduyla sentezlenmiştir. Saf haldeki UiO-66'nın sentezinde organik bağlayıcı olarak sadece tereftalik asit (BDC) kullanılırken, karışım-ligant metoduyla sentezlenen MOF'lar BDC'ye ek olarak ikinci ligant olarak 4-karboksifenil boronik asit ligantı (CPB) de ikincil ligant olarak kullanılmıştır. BDC ile hemen hemen aynı uzunlukta olan CPB ligantının kullanılmasıyla kristal yapıyı bozmadan fonksiyonel boronik asit gruplarının MOF yapısına eklenmesi amaçlanmıştır (Şekil 1). Çalışma dahilinde elde edilen tüm malzemelerin yapısal karakterizasyonları yapılmış ve şeker moleküllerini tutma kapasiteleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Malzemeler

Zirkonyum (IV) klorür (ZrCl<sub>4</sub>, 99.5%), tereftalik asit (BDC, 98%), 4- karboksifenil boronik asit (CPB, 97%) Alfa Aesar'dan satın alındı. DMF, EtOH, dötoryum oksit (D<sub>2</sub>O, 99.9%) Merck'ten alındı. NaOH, glikoz, früktoz, galaktoz ve ksiloz Sigma Aldrich'ten temin edildi. Tüm kimyasallar alındığı gibi, ek bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanıldı.

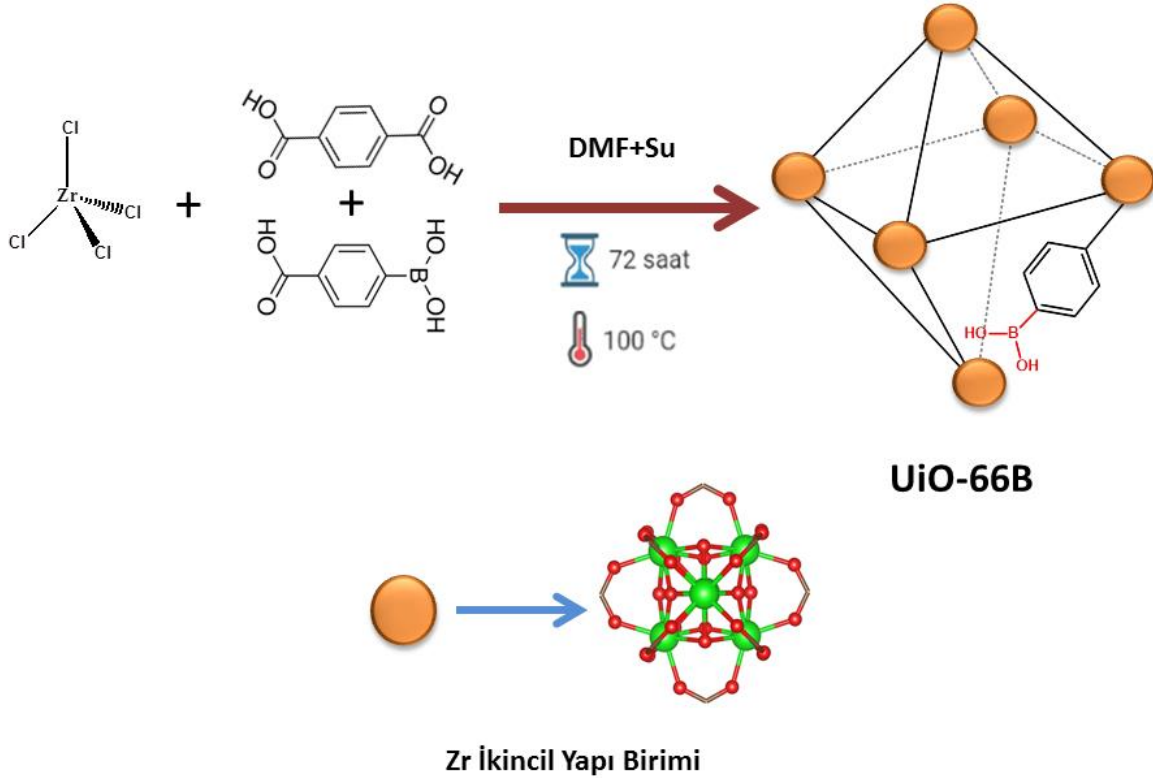
### 2.2. Karakterizasyonlar

Tüm numunelerin kızılötesi spektrumları, Thermo Nicolet 6700 cihazı ile Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR) kullanılarak toplanmıştır. Spektrumlar, 400 ve 4000 cm<sup>-1</sup> arasında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükle elde edilmiştir. Toz X-ışını kırınım (PXRD) desenleri, Cu K $\alpha$  radyasyonu ile donatılmış bir Rigaku Ultima-IV toz X-ışını kırınım ölçer kullanılarak elde edildi. Ölçümler 2° < 2 $\theta$  < 50° aralığında, 1°/dakika tarama hızıyla 0.02 adım boyutunda gerçekleştirilmiştir. <sup>1</sup>H NMR spektrumları, Bruker 400 spektrometresinde (1H, 400 MHz) kaydedildi. Tipik bir ölçüm için, 1 M 600  $\mu$ L NaOH/D<sub>2</sub>O stok solüsyonunda 20 mg toz halinde aktive edilmiş MOF çözüldü. Daha sonra çözelti 30 dakika sonikasyona tabi tutuldu ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Çözünen numuneler 0,45  $\mu$ m gözenek boyutuna sahip PTFE filtreler kullanılarak süzülde. Ardından ölçüm için bir NMR tüpüne konuldu ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları elde edildi. MOF'ların yüzey alanı ölçümleri için öncelikle toz halindeki MOF'lar (yaklaşık 100-150 mg) darası alınmış numune kabına aktarıldı ve ardından numuneler Micrometrics SmartPrep cihazı ile 150 °C'de 15 saat boyunca dinamik vakum altında aktive edildi. Daha sonra azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 196 °C'de Micromeritics Tristar II Plus yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazında elde edildi. Doğruluk için her ölçüm en az iki kez yapıldı. Çalışmada elde edilen MOF'ların şeker tutma kabiliyetleri, ICE-COREGEL 87H3 kolonu ve bir Shimadzu RID-20A kırılma indisi detektörü (RID) kullanılarak yüksek performanslı sıvı

kromatografisi (HPLC, Shimadzu LC-20AD) ile belirlendi. Ölçümlerde gazı giderilmiş DI su kullanılan mobil faz 1,5 mL/dk hızında beslendi ve kolonun sıcaklığı 25 °C 'de tutuldu.

### 2.3. UiO-66 ve UiO-66B (Zr) MOF yapılarının sentezi

UiO-66 ve UiO-66B MOF'larının sentezinde daha önceki çalışmamızda rapor ettiğimiz yöntem kullanıldı[9]. Buna göre, sırasıyla 350:1:1.3:1 molar oranında DMF, ZrCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ve organik bağlayıcılar (BDC, CPB) beherlerde karıştırılarak hazırlandı. Üç farklı BDC:CPB (1:0, 3:1 ve 1:1) oranına göre üç farklı karışım elde edildi. Karışımlar 200 mL'lik vida kapaklı şişelere aktarıldı ve 72 saat boyunca 100 °C'de izotermal bir fırına yerleştirildi. Elde edilen mikrokristal ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüjleme yoluyla ana sıvıdan ayrıldı ve üç defa DMF ve üç defa da EtOH ile yıkandı. Yapı içerisinde kalan çözücüler, numuneler 200 °C'de 24 saat ısıtılarak gözeneklerden uzaklaştırıldı (Şekil 1). Tüm karakterizasyonlar bu aktifleştirilmiş materyaller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada saf haldeki MOF yapısı UiO-66 olarak adlandırılırken, CPB içeren yapı UiO-66B olarak adlandırıldı.

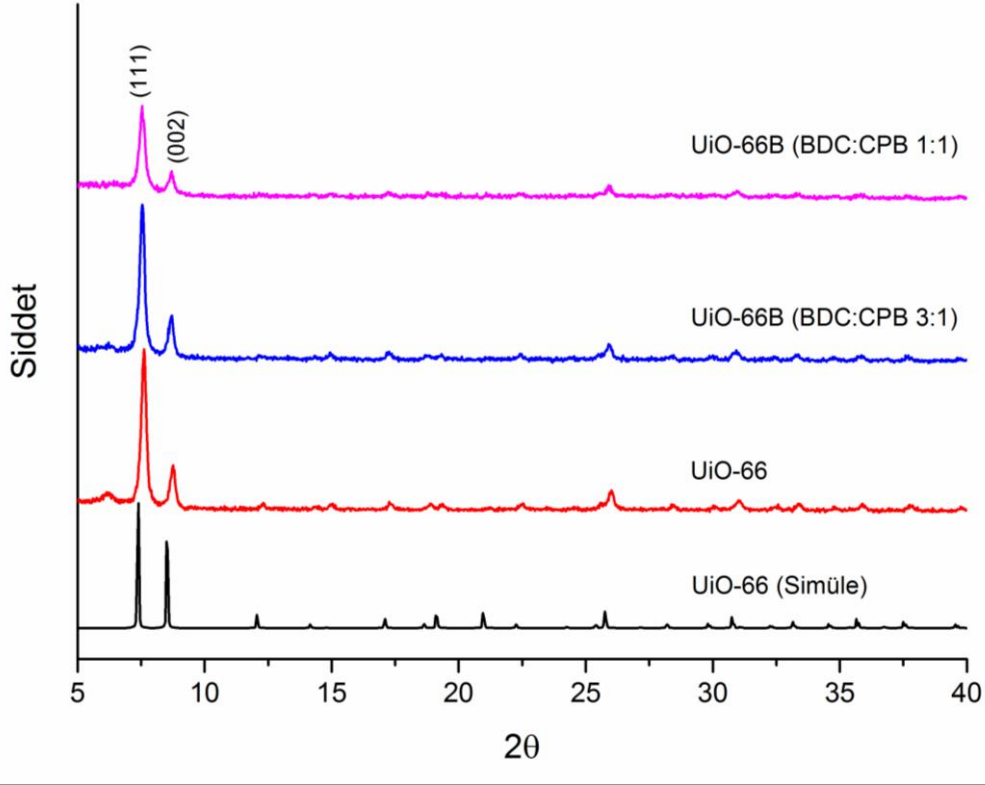


**Şekil 1.** Karışım-ligant sentez yöntemiyle UiO-66B sentezini gösteren şema. Turuncu daireler UiO-66 içerisindeki metal düğümlerin yer aldığı ikincil yapı birimlerini göstermektedir.

## 3. Bulgular

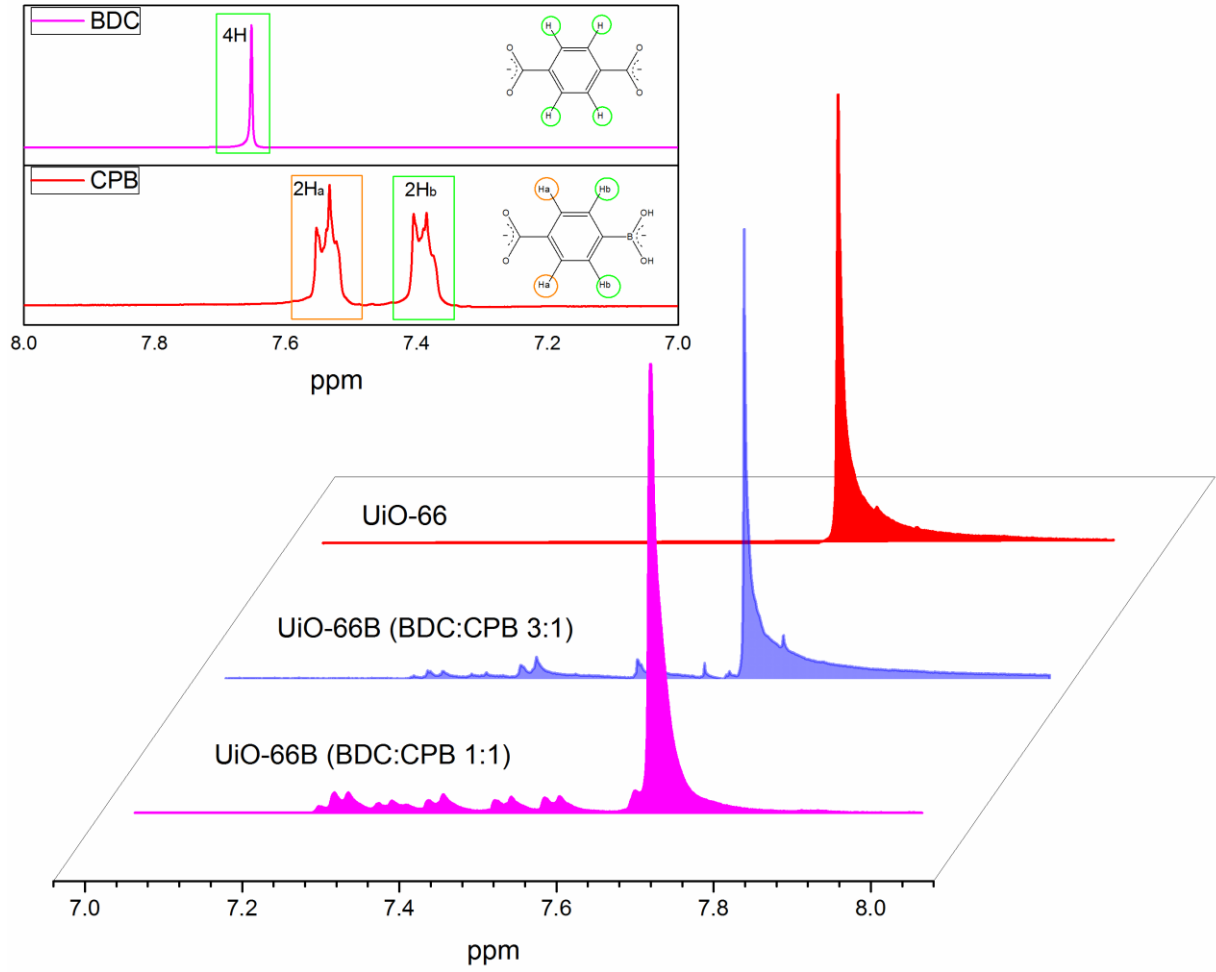
### 3.1. UiO-66 ve UiO-66B (Zr) MOF'ların yapısal karakterizasyonları

UiO-66B yapıları zirkonyum ve BDC (ana ligant) ile CPB ligant (ikincil ligant) karışımlarının doğrudan solvo-termal reaksiyonlarıyla elde edilmiştir. Farklı oranlarda fonksiyonel boronik asiti içeren MOF yapıları elde etmek için iki farklı başlangıç ligant konsantrasyonu (BDC:CPB – 3:1 ve 1:1) kullanılmıştır. Bu farklı ligant oranları için MOF'ların kristal yapılarındaki değişim PXRD tekniği kullanılarak incelenmiştir. Her iki UiO-66B yapısının PXRD örüntüleri, UiO-66'nın hem simüle edilmiş hem de saf faz olarak elde edilmiş PXRD örüntüleri ile aynı Bragg piklerini içermektedir (**bknz. Şekil 2**). Bu CPB içeren iki ligantlı yapıların UiO-66 ile aynı kristal yapıya sahip (F m -3 m) olduklarını kanıtlamaktadır. Bununla beraber, yapıda CPB oranının artması kafes yapının kristalliğinin azalmasına neden olduğundan (111) ve (002) kırınım piklerinde bir genişleme ve şiddetlerinde azalma gözlenmiştir[9].



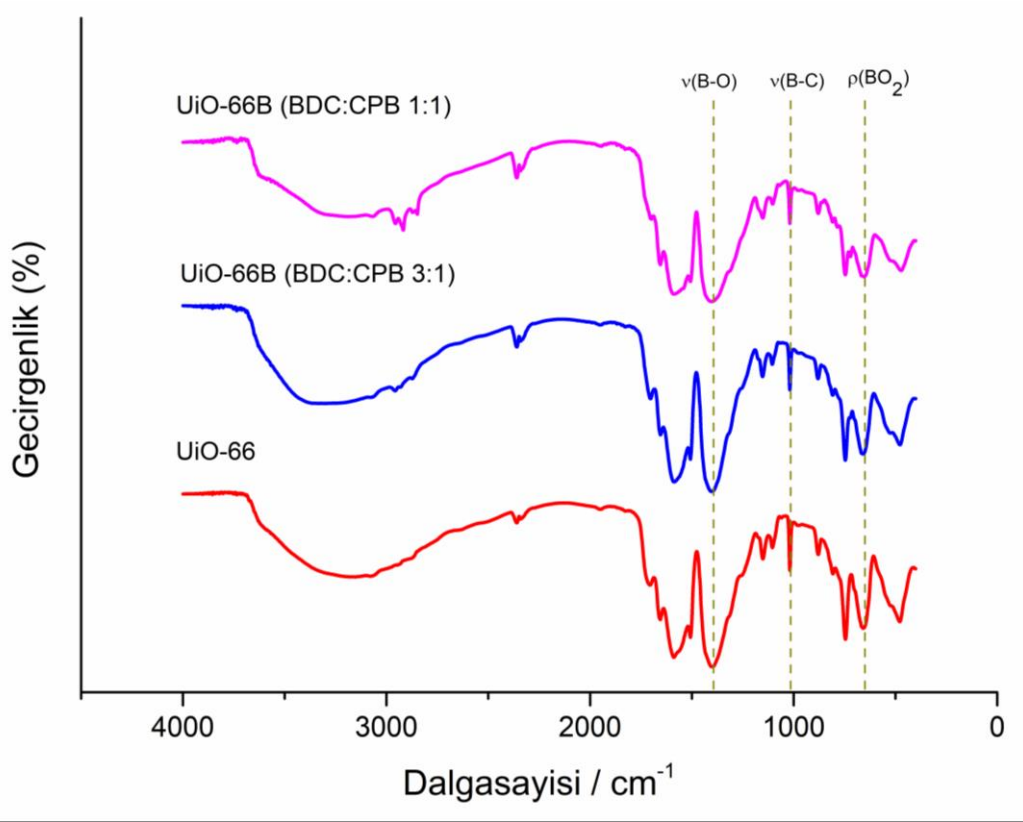
Şekil 2. Çalışmada elde edilen MOF'ların PXRD örüntüleri

UiO-66B yapısına giren CPB ligant oranını nicel ve doğru bir şekilde belirlemek için  $^1\text{H-NMR}$  analizleri yapıldı. Bu bağlamda 20 mg UiO-66B örneği NaOH/D<sub>2</sub>O döteryumlu ortamda çözüldü. Bu bazik ortamda MOF yapıları metal ve ligant bileşenlerine ayrıldı. Metal bileşen katı olarak dibe çökerken, organik bileşenler (ligantlar, yapıya koordine olmuş ya da gözenekler içerisinde hapsolmuş çözücü molekülleri) çözücü içerisinde çözünmüştür. Şekil 3'ten görüldüğü üzere, simetrik yapısı nedeniyle BDC benzen halkasında dört eşdeğer protona karşılık gelen 7.69 ppm'de bir tekil spektral çizgiye sahiptir. Öte yandan, CPB'de bulunan boronik asit nedeniyle yapıdaki simetri bozulmaktadır. Bu yüzden, CPB her bir tepe noktası için simetrik olmayan farklı iki protona (Ha ve Hb etiketli) atanan 7.35 ve 7.58 ppm'de çok katlı spektral çizgilere sahiptir. Her iki liganta ait bu spektral çizgiler karışık ligant sentez stratejisi ile üretilmiş UiO-66B yapılarında birlikte gözlenmiştir. Ayrıca artan CPB oranı ile birlikte, NMR spektrumunda CPB'e ait piklerin şiddeti görece artmaktadır. BDC ve CPB ligantlarının yapı içerisindeki oranları  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki piklerin integrasyonu ile hesaplanmıştır. Buna göre sentez konsantrasyonları BDC:CPB 3:1 ve 1:1 olan yapılar için, NMR spektrumlarının integrasyonu ile hesaplanan BDC:CPB oranları sırasıyla 0.8:0.2 ve 0.69:0.31 olarak bulunmuştur. Buna göre, UiO-66B'deki CPB oranları başlangıç sentez oranı ile doğrusal bir ilişki göstermemektedir ve yapıya daha az girmektedir.



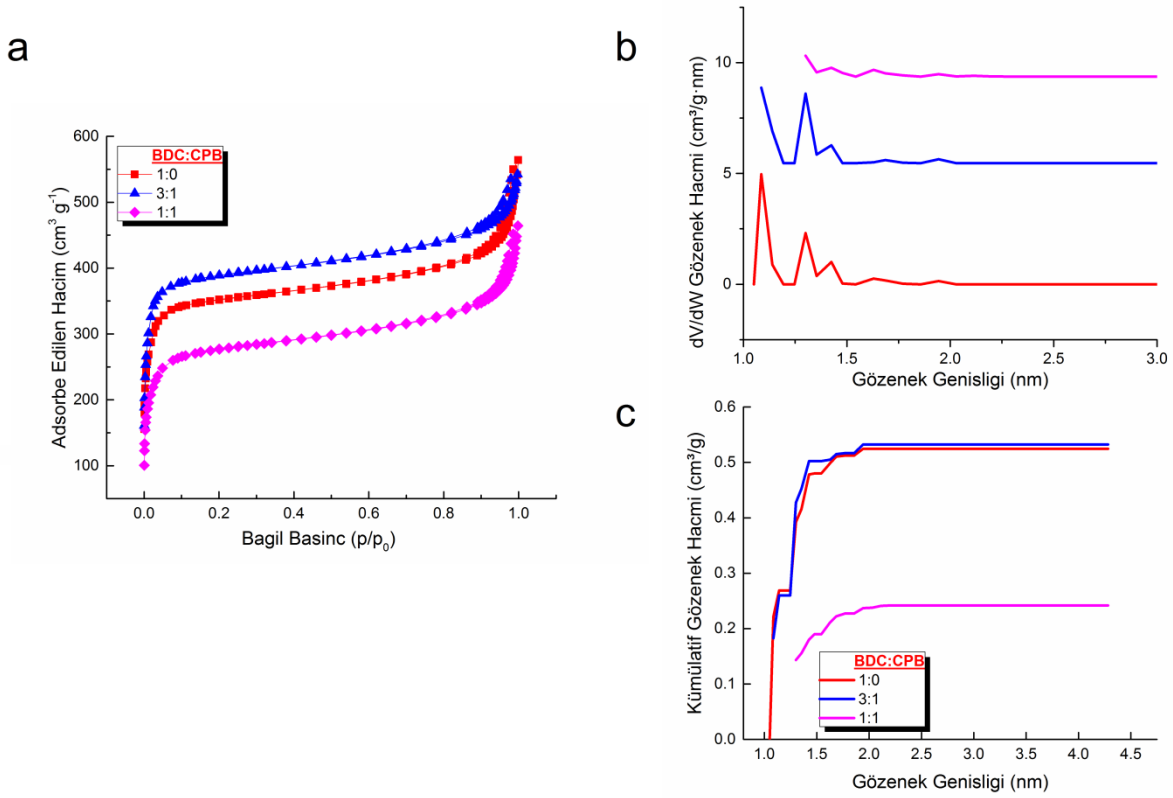
Şekil 3. Çalışmada elde edilen MOF'ların ve ligantların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

Kafes yapı içerisindeki moleküller-arası etkileşimi incelemek için hem UiO-66 hem de UiO-66B yapılarının FTIR analizleri de yapılmıştır (bkz. Şekil 4). 1390 ve 680  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen sırasıyla BDC ve  $\text{Zr}-(\mu_3)\text{O}'$ un karakteristik pikleri, CPB'nin karakteristik pikleri ile çakışmaktadır[11, 12]. Bununla beraber belirtilen pik şiddetlerindeki artış yapıdaki CPB varlığını doğrulamaktadır. Öte yandan 1380, 1000 ve 660  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen pikler sırasıyla B-O ve B-C bağlarının gerilme titreşimine ve  $\text{BO}_2$ 'nin düzlem dışı deformasyonuna karşılık gelmektedir[13, 14]. Sonuç olarak hem <sup>1</sup>H-NMR hem de FTIR sonuçları CPB ligantının yapıya başarıyla katıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4. Çalışmada elde edilen MOF'ların FTIR spektrumları

Elde edilen yapıların gözenekliliğini ve yüzey alanlarını incelemek için 77 K'de azot adsorpsiyon analizleri yapılmıştır. Bu deneylerin öncesinde yapı içerisinde sentez sonucu kalan çözücülerin uzaklaştırılması için malzemeler dinamik vakum altında 150 °C'de 15 saat boyunca aktive edilmişlerdir. Buna göre elde edilen yapılar, MOF'ların mikro-gözenekli yapısını gösteren tip-I izotermelerine sahiptir (Şekil 5). Bu izotermelerden hesaplanan BET yüzey alanı saf faz UiO-66 için 1361 m<sup>2</sup>/g ve BDC:CPB 3:1 ile 1:1 başlangıç konsantrasyonlu UiO-66B'ler için sırasıyla 1526 ve 1061 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Boronik asit gruplarının Zr kümesi ile koordinasyona girmemesi nedeniyle, yapı içerisinde belli bir CPB oranına kadar oluşan yapısal kusurlar MOF'un yüzey alanını artırmaktadır. Bununla beraber, CPB oranının daha da artması kafes yapıdaki yapı kusurlarının sayısını da artırdığından yapının kristallliği azalmaktadır. NLDTF metodu ile hesaplanan gözenek boyut dağılımında BDC:CPB 1:1 konsantrasyonlu malzemenin küçük gözeneginin kaybolması bu yorumu desteklemektedir[9].



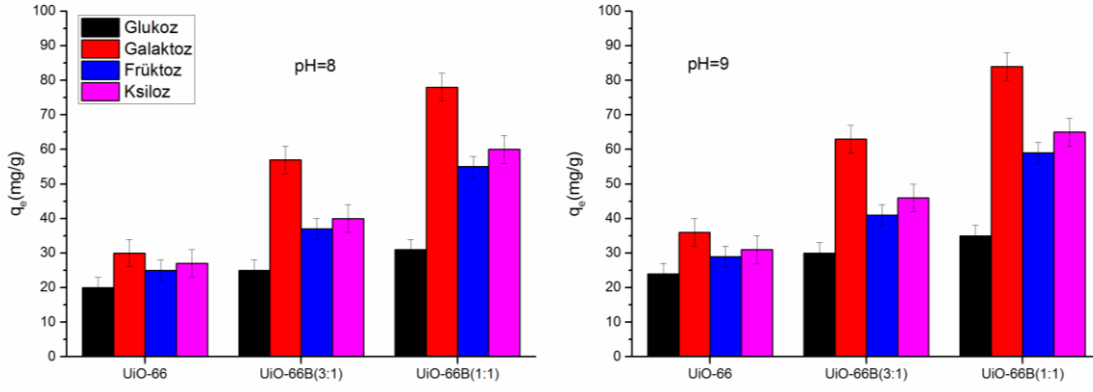
Şekil 5. Çalışmada elde edilen MOF'ların a) N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, b) NLDFT metodu ile hesaplanmış gözenek boyut dağılımları, c) Toplam gözenek hacimleri

### 3.2. UiO-66 ve UiO-66B yapılarının monosakkarit yakalama kabiliyetleri

Elde edilen yapıların monosakkarit moleküllerini tutma kabiliyetlerini belirlemek için galaktoz, fruktoz, ksiloz ve glikoz şeker molekülleri seçildi. Bu moleküller distile su içerisinde çözülerek 30 g/L'lik sulu stok çözeltileri hazırlandı. Test çözeltileri bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlandı ve 1mM NaOH çözeltisi kullanılarak şeker çözeltilerinin pH'ları 8 ve 9 olarak ayarlandı. 60 mg UiO-66 veya UiO-66B aktive edilmiş MOF katısı 2 mL (30 g/L) şeker molekülü çözeltisine eklendi. Karışım oda sıcaklığında 250 rpm hızında çalkalayıcıda yeterli adsorpsiyonun oluşması için 24 saat karıştırıldı. MOF katısı çözeltiden santrifüj ile ayrıldı ve şeker konsantrasyonunun HPLC ile belirlendi. Bu aşamada denge konsantrasyonunda birim MOF kütlesi başına tutunan şeker molekülü miktarı  $q_e$  (g/g),

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m/V}$$

eşitliğinden hesaplandı. Burada  $C_0$  ve  $C_e$  şeker moleküllerinin sırasıyla başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (g/L),  $V$  sıvı fazının hacmini (L) ve  $m$  ise MOF'un kütlesini (g) belirtmektedir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 6), UiO-66B yapılarının seçilen şeker moleküllerini tutma kapasiteleri, işlevselleştirilmemiş UiO-66'ninkinden çok daha yüksek olduğu ve yapıdaki CPB miktarının artmasıyla birlikte şeker tutma kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yapıya dahil olan boronik asit gruplarının şeker moleküllerinin adsorpsiyonunda önemli bir fonksiyonu olduğunun doğrulamaktadır. Bu çalışmada incelenen UiO-66 örnekleri için, kullanılan şeker molekülleri arasında galaktozun MOF yapıları tarafından en etkili şekilde adsorblanan molekül olduğu bulundu. Boronik asit-cis-diol içeren moleküllerin etkileşimleri, galaktozun UiO-66B yapılarında seçici adsorpsiyonu galaktozun boronik asitlerle kompleksleşmesini kolaylaştıran nispeten daha yüksek furanoz tipi isomer içeriğine bağlanabilir[15]. Literatürde ayrıca boronik asit ile cis-diol içeren moleküllerin ortamın pH'ına bağlı olduğu rapor edilmiştir[16]. Bu nedenle ortam pH'ında ufak bir değişiklik UiO-66B yapısına katılmış boronik asit gruplarının şeker moleküllerine ilgisinde gözle görülür bir değişikliğe neden olabilir. pH'ın glikoz, galaktoz, fruktroz ve ksilozun UiO-66 yapılarında adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemek için tutunma deneyleri 8 ve 9 pH'larda yapıldı. Ortamın pH'ının artmasıyla birlikte UiO-66B yapılarının şeker tutma kapasitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Örneğin UiO-66B (1:1) yapısı pH'ın 8 olduğu ortamda yaklaşık 78 mg/g galaktoz tutma kapasitesine sahipken, pH 9'a çıktığında bu değer 85 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, literatürde cis-diol moleküllerine boronat ilgisinin pH ile doğru orantılı olduğu hipotezi ile uyum içindedir[1].

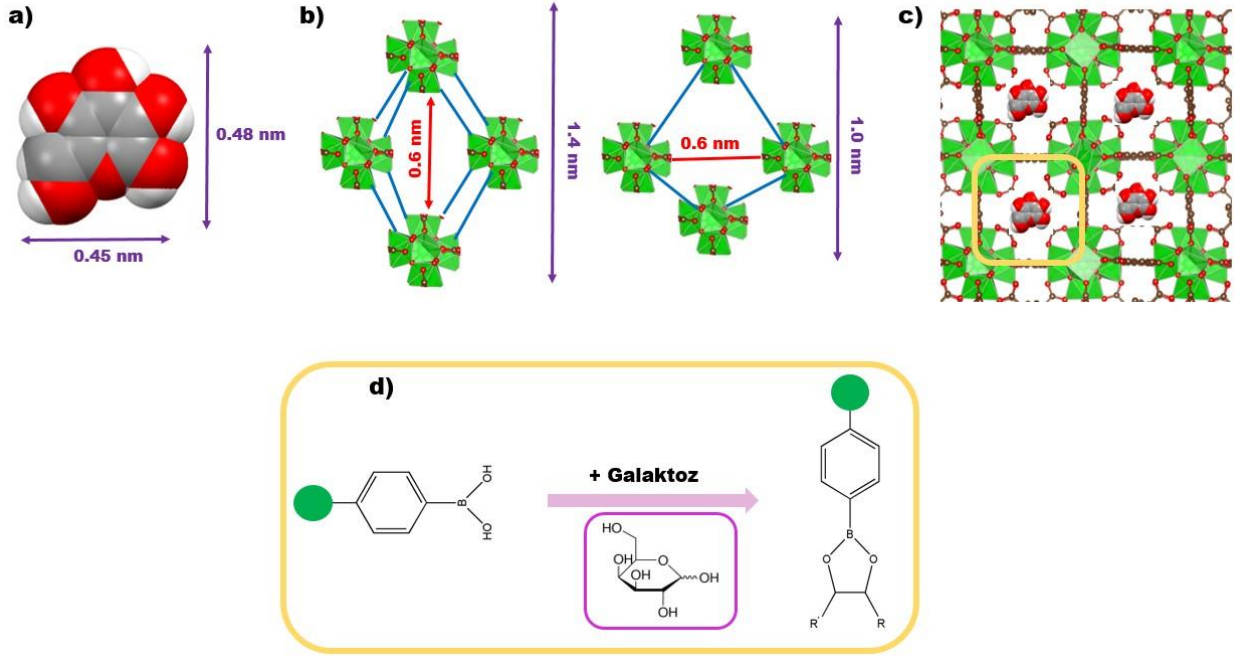


Şekil 6. Elde edilen MOF'ların pH=8 ve 9'da şeker moleküllerini tutma kapasiteleri

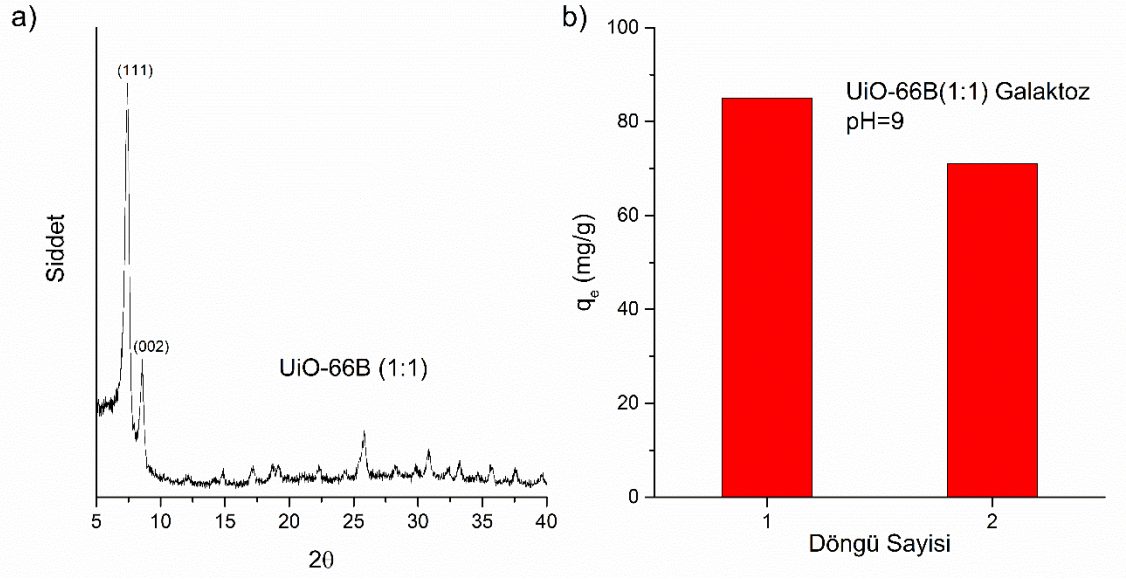
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve mevcut literatür göz önüne alındığında, UiO-66B yapısının şeker tutma mekanizması hem fiziksel hem de kimyasal süreçleri içermektedir. Çalışmada kullanılan şeker moleküllerinin boyutları 0,4-0,5 nm aralığında değişmektedir (Şekil 7a). Saf UiO-66 yapısı 0,6 nm gözenek açıklığı ile erişilebilen 1,0 ve 1,4 nm çapında iki tip mikro-gözeneğe sahiptir (Şekil 7b). Öte yandan, UiO-66 Zr<sub>6</sub> düğümündeki Zr-OH gruplarının Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> oluşturma eğilimi nedeniyle pozitif yüzey yüküne sahipken[17], şeker molekülleri üzerindeki -OH gruplarında oksijen atomları kısmi olarak negatif yüklüdür[18]. Dolayısıyla UiO-66B yapısının gözenek açıklığı ve gözenek boyutunun şeker moleküllerinin boyutundan büyük olması ve ayrıca kafes yapı ile şeker moleküllerinin zıt yüzey yüklerine sahip olması, şeker moleküllerinin UiO-66B yapısı içerisinde fiziksel olarak tutunmasına neden olmaktadır (Şekil 7c). Alkollerin (yani -OH grubu içeren moleküllerin) oksijen atomları (O) boronik asit türevlerinde bulunan bor atomu (B) ile kovalent B-O bağları yaparak boranat ya da boronik esterleri oluşturdukları iyi bilinmektedir. Borun geometrisi, değerliliği ve boronik asit yapısındaki açık kabukların varlığı, boronik asit moleküllerinin şeker ve diğer Lewis bazları ile tersinir olarak reaksiyona girmesinin arkasındaki temel nedenlerdir[19]. Bu bilgiler ışığında, UiO-66B yapısı içerisinde fiziksel olarak tutunan şeker molekülleri, gözenek yüzeylerindeki serbest boronik asit grupları ile kimyasal reaksiyona girerek boranat esterleri oluştur ve yapı içerisinde kimyasal olarak da tutunmuş olur (Şekil 7d).

Katalizör ve algılama gibi pratik uygulamalar için MOF'ların yeniden kullanımı büyük önem taşımaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi boronik asit ve şeker molekülleri arasındaki reaksiyonlar tersinirdir ve ortamın pH'ı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu bağlamda UiO-66B yapısının tekrar kullanılabilirliğini göstermek için UiO-66B (1:1) ve galaktoz model adsorban ve adsorbat olarak seçildi. Galaktoz tutmuş UiO-66B (1:1) yapısından şeker moleküllerini uzaklaştırmak için toz numune, 1 mL formik asit içerisinde oda sıcaklığında (25 °C) 6 saat boyunca çalkalayıcı da tutuldu. Asitli işlemin ardından su ve etanol ile yıkanan UiO-66B tozları vakumlu fırında 150 °C de 15 saat boyunca kurutuldu. Kafes yapısının, şeker adsorpsiyonu ve formik asit yardımcı şeker desorpsiyonu sonrası kristal yapısını koruduğu PXRD sonucu ile gözlemlendi (Şekil 8a). Aynı koşullarda (pH=9, oda sıcaklığı) tekrar galaktoz tutma süreçlerine maruz bırakılan geri kazanılmış UiO-66B'nin galaktoz tutma kapasitesinin ikinci çevrimde 85 mg/g'dan 71 mg/g düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 8b). Yapının şeker tutma kapasitesindeki bu azalma, B-O kovalent bağları ile yapıya tutunan galaktoz moleküllerinin desorpsiyon sürecinde tamamen yapıdan uzaklaştırılamaması ve kimyasal süreçler sonucunda UiO-66B'nin gözeneklerinde oluşan kısmi çökme ile açıklanabilir.





Şekil 7. a) Galaktoz molekülünün boyutları, b)UiO-66 yapısının gözenek açıklıkları, c) Model şeker molekülünün kafes yapıda fiziksel tutunma mekanizması, d) Model şeker molekülünün kafes yapıda kimyasal tutunma mekanizması (yeşil daireler ikincil yapı birimlerini göstermektedir.)



Şekil 8. a) UiO-66B(1:1) yapısının şeker desorpsiyonu sonrası PXRD örüntüsü, b)UiO-66B (1:1)'in tekrarlı galaktoz tutma kapasitesi

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Özetle, gözenek yüzeylerinde erişilebilir boronik asit grubuna sahip yeni MOF'lar, ticari olarak erişilebilir CPB ligantını kullanarak karışım ligant sentez metodu ile UiO-66(Zr) yapısına katılarak sentezlendi. Yapıdaki boronik asit miktarı CPB ligantının başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek ayarlandı. Elde edilen yeni UiO-66B yapılarının UiO-66 ile aynı kristal yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Boronik asit miktarının yapıda artmasıyla beraber, UiO-66B yapılarının şeker moleküllerini tutma kabiliyetlerinin iyileştiği gözlemlendi. Bu çalışmada araştırılan tipik glikoz, galaktoz, fruktoz ve ksiloz cis-diol içeren biyomoleküllerin yanısıra burada sunulan UiO-66B yapıları ve benzerlerinin çok çeşitli cis-diol moleküllerinin seçici yakalanması uygulamalarında kullanılabilir. Ayrıca, boronik asit gruplarının ayırma, hedeflenen ilaç dağıtımı, algılama ve

sentetik organik kimyada kullanıma potansiyeli nedeniyle boronik asit içeren MOF yapıları birçok uygulama alanı için umut verici bir platform olabilir.

## Teşekkür

HPLC ölçümlerinde değerli yardımları için Öğr. Gör. Şeyma Dadı'ya çok teşekkür ederim.

## Kaynakça

- [1] R.Q. Zhang, Z. Wang, T.F. Wang, P. Su, Y. Yang, Boronic acid-decorated metal-organic frameworks modified via a mixed-ligand strategy for the selective enrichment of cis-diol containing nucleosides, *Anal Chim Acta* 1106 (2020) 42-51.
- [2] G.S. Chen, X.A. Fang, Q. Chen, J.G. Zhang, Z.S. Zhong, J.Q. Xu, F. Zhu, G.F. Ouyang, Boronic Acid Decorated Defective Metal-Organic Framework Nanoreactors for High-Efficiency Carbohydrates Separation and Labeling, *Adv Funct Mater* 27(38) (2017) 1702126.
- [3] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* 341(6149) (2013) 974.
- [4] H. Li, K.C. Wang, Y.J. Sun, C.T. Lollar, J.L. Li, H.C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks, *Mater Today* 21(2) (2018) 108-121.
- [5] L.T. Liu, Y.L. Zhou, S. Liu, M.T. Xu, The Applications of Metal-Organic Frameworks in Electrochemical Sensors, *Chemelectrochem* 5(1) (2018) 6-19.
- [6] C.Y. Gao, J. Ai, H.R. Tian, D. Wu, Z.M. Sun, An ultrastable zirconium-phosphonate framework as bifunctional catalyst for highly active CO<sub>2</sub> chemical transformation, *Chem Commun* 53(7) (2017) 1293-1296.
- [7] K. Zhan, Y.B. Zhu, J. Yan, Y.L. Chen, Enhanced-performance relative humidity sensor based on MOF-801 photonic crystals, *Phys Lett A* 384(26) (2020) 126678.
- [8] J. Yang, Y.W. Yang, Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications, *Small* 16(10) (2020) 1906846.
- [9] M. Erkartal, U. Sen, Boronic Acid Moiety as Functional Defect in UiO-66 and Its Effect on Hydrogen Uptake Capacity and Selective CO<sub>2</sub> Adsorption: A Comparative Study, *Acs Appl Mater Inter* 10(1) (2018) 787-795.
- [10] X.Y. Zhu, J.L. Gu, J.Y. Zhu, Y.S. Li, L.M. Zhao, J.L. Shi, Metal-Organic Frameworks with Boronic Acid Suspended and Their Implication for cis-Diol Moieties Binding, *Adv Funct Mater* 25(25) (2015) 3847-3854.
- [11] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J Am Chem Soc* 130(42) (2008) 13850-13851.
- [12] C.H. Wang, X.L. Liu, J.P. Chen, K. Li, Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66, *Sci Rep-Uk* 5 (2015) 16613.
- [13] Y. Wang, L.L. Lu, H. Peng, J. Xu, F.Y. Wang, R.J. Qi, Z.A. Xu, W. Zhang, Multi-doped carbon dots with ratiometric pH sensing properties for monitoring enzyme catalytic reactions, *Chem Commun* 52(59) (2016) 9247-9250.
- [14] S.W. Oh, J.W.E. Weiss, P.A. Kerneghan, I. Korobkov, K.E. Maly, D.L. Bryce, Solid-state <sup>11</sup>B and <sup>13</sup>C NMR, IR, and X-ray crystallographic characterization of selected arylboronic acids and their catechol cyclic esters, *Magn Reson Chem* 50(5) (2012) 388-401.
- [15] M. Shimomura, B. Ono, K. Oshima, S. Miyauchi, Complexation of sugars with dihydroxyborylphenyl groups attached to magnetite particles via graft polymerization of acrylic acid, *Polymer* 47(16) (2006) 5785-5790.
- [16] C.C. Lu, H.Y. Li, H.Y. Wang, Z. Liu, Probing the Interactions between Boronic Acids and cis-Diol-Containing Biomolecules by Affinity Capillary Electrophoresis, *Anal Chem* 85(4) (2013) 2361-2369.

[17] X.Y. Li, H.C. Zhang, P.Y. Wang, J. Hou, J. Lu, C.D. Easton, X.W. Zhang, M.R. Hill, A.W. Thornton, J.Z. Liu, B.D. Freeman, A.J. Hill, L. Jiang, H.T. Wang, Fast and selective fluoride ion conduction in sub-1-nanometer metal-organic framework channels, *Nat Commun* 10 (2019) 2490.

[18] K. Singh, S. Mohan, Adsorption behavior of selected monosaccharides onto an alumina interface, *J Colloid Interf Sci* 270(1) (2004) 21-28.

[19] G.T. Williams, J.L. Kedge, J.S. Fossey, Molecular Boronic Acid-Based Saccharide Sensors, *Acs Sensors* 6(4) (2021) 1508-1528