

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**METAL ORGANİK KAFES TEMELLİ GÜBRE ÜRETİMİ: MOLEKÜLER  
BENZETİM VE KONTROLLÜ SALIM UYGULAMALARI**

**Rukiye TAŞ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2025**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Doktora Tezi

### METAL ORGANİK KAFES TEMELLİ GÜBRE ÜRETİMİ: MOLEKÜLER BENZETİM VE KONTROLLÜ SALIM UYGULAMALARI

Rukiye TAŞ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hakan KAYI

Bu tez çalışmasında metal organik kafes olarak zeolitik imidazolat kafes-8 (ZIF-8) yapısına ürenin yüklenmesi deneysel ve moleküler benzetimle incelenmiştir. Ürenin bitki büyümesi için azot kaynağını sağlamada verimli kullanımını artırmak ve salımını kontrollü sağlamak amacıyla ZIF-8 kullanılmıştır. Üre, ZIF-8 yapısına adsorpsiyon (A-ZIF-8-U) ve enkapsülasyon (E-ZIF-8-U) olmak üzere iki farklı yöntemle yüklenmiştir. Ayrıca moleküler benzetim teknikleri kullanılarak ZIF-8 kristal yapısının üre moleküllerini adsorplayabilme kapasitesi incelenmiştir. Deneysel çalışmada, ZIF-8 kristal yapısına enkapsülasyon yöntemiyle 3468 mg/g ve adsorpsiyon yöntemiyle 1110 mg/g üre yüklenirken, moleküler benzetimle elde edilen 1206 mg/g değeri, adsorpsiyona dayalı deneysel sonuca (%8.6 sapma) oldukça yakın bulunmuştur. Kontrollü salımını incelemek üzere iki farklı pH değerinde üre salımları incelenmiş; 24 saat sonunda 5.5-A-ZIF-8-U, 7.0-A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U ve 7.0-E-ZIF-8-U örneklerinden sırasıyla kümülatif % 60, % 38, % 50 ve % 36 salım gerçekleşmiştir. ZIF-8'in pH'ya duyarlı yapısının, üre salımının farklı pH değerlerine göre değişim gösterdiği ve asidik ortamda daha fazla salındığı tespit edilmiştir. FTIR analizinde A-ZIF-8-U örneğinde üre pikleri gözlemlenirken, E-ZIF-8-U yapısında gözlenmemiştir. XRD ve SEM analizlerinde saf ZIF-8 ile yakın bulunmuştur. 24 saat salım sonrası yapının kararlılığını koruduğu gözlenmiştir. ZIF-8 yapısının üre kaybını azaltarak kontrollü salımında ve besin kullanım etkinliğini artırmada kullanılabileceği, Zn iyonları ile bitkiye mikro besin sağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

**Nisan 2025, 120 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Kontrollü Salımlı Gübre, Metal Organik Kafes, Moleküler Benzetim

## ABSTRACT

PhD Thesis

METAL ORGANIC FRAMEWORK BASED FERTILIZER PRODUCTION: MOLECULAR SIMULATION AND CONTROLLED RELEASE APPLICATIONS

Rukiye TAŞ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hakan KAYI

In this thesis study, the loading of urea into zeolitic imidazolate cage-8 (ZIF-8) structure as a metal organic cage was investigated experimentally and by molecular simulation. ZIF-8 was used to increase the efficient use of urea as a nitrogen source for plant growth and to control its release. Urea was loaded into the ZIF-8 structure by two different methods, adsorption (A-ZIF-8-U) and encapsulation (E-ZIF-8-U). In addition, the adsorption capacity of ZIF-8 crystal structure for urea molecules was investigated using molecular simulation techniques. In the experimental study, the ZIF-8 crystal structure was loaded with 3468 mg/g urea by encapsulation and 1110 mg/g urea by adsorption, while the value of 1206 mg/g obtained by molecular simulation was found to be very close to the experimental result based on adsorption (8.6% variance). In order to examine the controlled release of urea, urea releases were examined at two different pH values; at the end of 24 hours, cumulative 60%, 38%, 50% and 36% release occurred from 5.5-A-ZIF-8-U, 7.0-A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U and 7.0-E-ZIF-8-U samples, respectively. It was found that release of urea varied with different pH values and the release increased in acidic environment due to the pH-sensitive structure of ZIF-8. In FTIR analysis, urea peaks were observed in the A-ZIF-8-U sample, but not in the E-ZIF-8-U structure. XRD and SEM analyses were close to pure ZIF-8. After 24 hours of release, it was observed that the structure maintained its stability. It was concluded that ZIF-8 structure can be used in controlled release by reducing urea loss and increasing nutrient utilization efficiency, and can provide micronutrients to the plant with Zn ions.

**April 2025, 120 sayfa**

**Key Words:** Controlled Release Fertilizer, Metal Organic Framework, Molecular Simulation

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda, bilgi ve fikirlerinin yanısıra hep yanımda olan, beraber çalıőmaktan keyif aldığım, yardımını hiçbir zaman benden esirgemeyen hayatıma kattığı önemi asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Hakan KAYI'ya, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli Prof. Dr. Berna TOPUZ'a, içten yardımları için değerli Prof. Dr. Őeniz ÖZALP YAMAN'a ve çalışma süresince her aklıma takılanı sorabildiğim laboratuvar çalışma grubu üyesi değerli Pınar KAYA'ya, tecrübe ve bilgileri ile destek olan değerli T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü mesai arkadaşlarıma ve fikir aşamasında bilgilerini benden esirgemeyen bana ilham olan Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü değerli çalıőanlarına, tez sürecinde ve hayatıma girdiği günden beri sevgisini, desteğini ve anlayışını benden esirgemeyen sevgili eşim Naim TAŞ'a, hayatımı güzelleőtiren kızlarıma, beni emekleri ve sevgileriyle bu günlere getiren canım annem Arife YAŐAR'a ve babam Muzaffer YAŐAR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Rukiye TAŞ  
Ankara, Nisan 2025

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ ONAY SAYFASI</b>	
<b>ETİK.....</b>	<b>i</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>iv</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ .....</b>	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>i</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>iv</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Moleküler Benzetim .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.2 Moleküler Dinamik .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.3 Monte Carlo benzetimi .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.3.1 Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) benzetimleri .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.4 Kuvvet alanları.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1.5 Topluluklar (Ensembles) .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.6 Metal organik kafeslerin moleküler benzetimi.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Metal Organik Kafesler .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1 MOF yapılarının gelişimi ve türleri .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1.1 Zeolitik İmidazolat Kafes-8 (ZIF-8) .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.2 MOF sentez yöntemleri .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.2.1 Solvotermal yöntem .....</b>	<b>32</b>
<b>2.2.2.2 Mikrodalga destekli yöntem.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2.2.3 Elektrokimyasal yöntem .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.2.4 Mekanokimyasal yöntem.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.2.5 Sonokimyasal yöntem .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.3 MOF'ların sentezini etkileyen faktörler.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.3.1 Metal tuzunun seçimi.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.3.2 Organik ligand seçimi .....</b>	<b>36</b>

2.2.3.3 Çözücünün seçimi .....	37
2.2.3.4 Tepkime koşulları .....	38
2.3 MOF Uygulamaları.....	38
2.3.1 Biyomedikal uygulamalar .....	39
2.3.2 Elektrokimyasal uygulamalar .....	41
2.3.3 Çevresel Uygulamalar .....	43
2.3.4 Tarımsal Uygulamalar .....	44
2.4 Gübre.....	46
2.4.1 Kontrollü salımlı gübreler .....	51
2.5 Literatür Araştırma ve Kaynak Özetleri.....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	74
3.1 Deneysel Yöntem .....	74
3.1.1 Materyal.....	74
3.1.2 ZIF-8 üre yükleme sentezleri .....	74
3.1.3 Üre yükleme etkinliği ve kontrollü salım testleri .....	78
3.1.4 Karakterizasyon teknikleri ve analitik yöntemler .....	78
3.1.4.1 PXRD analizleri.....	78
3.1.4.2 FTIR analizleri .....	79
3.1.4.3 SEM ve EDX analizleri .....	79
3.1.4.4 UV-vis spektrofotometre analizleri .....	79
3.2 Moleküler Benzetim .....	79
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	83
4.1 ZIF-8 Üre Yükleme Deneysel Çalışma ve Moleküler Benzetimi .....	83
4.2 Moleküler Benzetim .....	95
4.3 A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin suda üre salımı .....	97
5. SONUÇ.....	103
5.1 Değerlendirme .....	103
5.2 Öneriler .....	105
KAYNAKLAR .....	106
EK 1 Üre standart çözeltileri için Absorbans-Derişim Grafiği.....	118
EK 2 Kinetik Modeller .....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	120

## SİMGELER DİZİNİ

B3LYP	Becke, 3-parametre, Lee- Yang - Parr
CCDC	Cambridge Kristalografi Veri Merkezi
CHARMM	Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics
CVFF	Consistent Valence Force Field
DAP	Diamonyum Fosfat
DEIDING	Generic Force Field for Molecular Simulations
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
GAFF	General AMBER Force Field
GCMC	Büyük Kanonik Monte Carlo
HMIM	2-Metil İmidazol
KSG	Kontrollü Salımlı Gübre
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte Carlo
MD	Moleküler Dinamik
MeOH	Metanol
MIL-100	Materials of Institute Lavoisier-100
MOF	Metal Organik Kafes
NH <sub>3</sub>	Amonyak
NPT	İzotermal-izobarik Topluluk (Sabit Parçacık Sayısı - Basınç - Sıcaklık)
NVE	Mikrokanonik Topluluk (Sabit Parçacık Sayısı - Hacim - Enerji)
NVT	Kanonik Topluluk (Sabit Parçacık Sayısı - Hacim - Sıcaklık)
OPA-MOF	Oxalate-Phosphateamine Metal-Organic Frameworks
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
RASPA	Simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TraPPE	Transferable Potentials for Phase Equilibria
TSP	Triple Super Phosphate
UFF	Universal Force Field
XRD	X-Işını Difraktometresi
ZIF	Zeolitik İmidazol Kafes

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Moleküler benzetim yaklaşımları .....	6
Şekil 2.2 Atomistik benzetim metotları .....	8
Şekil 2.3 Metropolis algoritması akış şeması.....	14
Şekil 2.4 Bağ türleri ve denklemleri .....	17
Şekil 2.5 İstatistiksel topluluklar.....	18
Şekil 2.6 MOF çalışmalarında modelleme tekniklerinin kullanımı .....	19
Şekil 2.7 MOF sentezi için geleneksel ve veri odaklı yaklaşımın karşılaştırılması.....	21
Şekil 2.8 MOF yapısı).....	23
Şekil 2.9 MOF türleri ve kristal yapıları .....	24
Şekil 2.10 Çeşitli ZIF yapıları.....	26
Şekil 2.11 ZIF-8 yapısı.....	27
Şekil 2.12 ZIF-8 kompozitleri ve bileşenleri .....	28
Şekil 2.13 ZIF-8 kompozit eldesi yöntemleri .....	28
Şekil 2.14 ZIF-8 yapılarına yüklenen çeşitli yapılar.....	29
Şekil 2.15 MOF Sentez yöntemlerinin zaman içerisinde gelişim süreci .....	30
Şekil 2.16 Solvotermal sentez yöntemi.....	32
Şekil 2.17 Mikrodalga sentez yöntemi.....	33
Şekil 2.18 Elektrokimyasal sentez yöntemi .....	33
Şekil 2.19 Mekanokimyasal sentez yöntemi.....	34
Şekil 2.20 Sonokimyasal sentez yöntemi.....	34
Şekil 2.21 MOF'ların sentezini etkileyen faktörler .....	35
Şekil 2.22 Metal iyonu seçiminin MOF yapısına etkisi.....	36
Şekil 2.23 Organik ligand seçiminin MOF yapısına etkisi .....	37
Şekil 2.24 Çözücü seçiminin MOF yapısına etkisi .....	37
Şekil 2.25 MOF uygulama alanları .....	39
Şekil 2.26 MOF yapılarına ilaç yükleme yöntemleri.....	40
Şekil 2.26 MOF yapılarının elektrokimyasal uygulamaları.....	42
Şekil 2.27 Tarımda MOF uygulamaları (Cui vd. 2024).....	44
Şekil 2.28 MOF yapılarının tarımsal uygulamalarda kullanımı .....	46
Şekil 2.29 Azot döngüsü ve uygulanan azotlu gübrenin toprakta dönüşümü .....	50

Şekil 2.30 Geleneksel gübre ve gelişmiş gübre salım mekanizması.....	52
Şekil 2.31 Bitki gelişimi ve gübre salımı şematik gösterimi .....	53
Şekil 2.32 Gelişmiş gübrelerde kullanılan gözenekli malzemelerin SEM görüntüleri ...	56
Şekil 2.33 OPA-MOF sentez ve toprak inkübasyon mekanizması .....	58
Şekil 2.34 ZIF-8-DNF kontrollü salım mekanizması .....	59
Şekil 2.35 Cu-BTC ve CQDs@Cu-BTC sentez ve uygulama mekanizması.....	60
Şekil 2.36 Fe-MOF yapılarının pilot ve laboratuvar ölçekli sentez şeması .....	61
Şekil 2.37 MIL-100(Fe)@CNFs hidrojel yapılarının sentez şeması .....	62
Şekil 2.38 MIL-100-üre-silika yapısının sentez şeması.....	63
Şekil 2.39 MIL-100 ve üre etkileşimleri şeması .....	64
Şekil 2.40 Met@Gly@ZIF-8 enkapsülasyon ve salım şeması .....	66
Şekil 2.40 ZIF-8@HA enkapsülasyon ve salım şeması.....	67
Şekil 2.41 Üre-MPN mekanokimyasal enkapsülasyon şeması .....	68
Şekil 2.42 Nanozeolit ve biyoçar değerlendirilme şeması.....	70
Şekil 2.43 ZIF-8 Euphol sentez şeması.....	71
Şekil 2.44 UiO-66 yapısına su adsorpsiyonunun deneysel ve GCMC benzetimleri şeması .....	73
Şekil 3.1 A-ZIF-8-U örneği sentez şemaları .....	75
Şekil 3.2 Enkapsülasyon için örneklerin 1. Yol (ZIF-8-U) ve 2. Yol (E-ZIF-8-U) sentez şeması .....	77
Şekil 3.3 ZIF-8 kristal yapısı.....	80
Şekil 3.4 Üre moleküllerinin optimizasyonu .....	80
Şekil 4.1 ZIF-8 ve ZIF-8-U SEM analizi ve EDX dağılımı.....	84
Şekil 4.2 ZIF-8 ve ZIF-8-U XRD analizi.....	85
Şekil 4.3 ZIF-8 ve ZIF-8-U FTIR spektrumları .....	85
Şekil 4.4 Salım sonrası SZIF-8 ve SZIF-8-U SEM analizi ve EDX dağılımı .....	87
Şekil 4.5 Salım sonrası SZIF-8 ve SZIF-8-U XRD analizi.....	87
Şekil 4.6 ZIF-8 sentezi bileşen çözeltilerinin üre analiz şeması .....	89
Şekil 4.7 Uv-vis analizi ile absorban ölçümleri.....	89
Şekil 4.8 Oda koşullarında ZIF-8 yapısına ürenin iki farklı şekilde adsorpsiyon/ emdirme ve enkapsülasyon ile yüklenmesinin moleküler gösterimi .....	90
Şekil 4.9 ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin FTIR spektrumu .....	91

Şekil 4.10 Benzetim ZIF-8, ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin PXRD .....	92
Şekil 4.11 (A) ZIF-8, (B) A-ZIF-8-U ve (C) E-ZIF-8-U SEM görüntüleri .....	93
Şekil 4.12 ZIF-8 kristal yapısının adsorpsiyon öncesi birim hücresi .....	95
Şekil 4.13 ZIF-8 kristal yapısının adsorpsiyon sonrası birim hücresi (turuncu renk üre moleküllerinin adsorpsiyon yoğunluğudur) .....	96
Şekil 4.14 A-ZIF-8 ve farklı pH suda salım örneklerinin PXRD analizi .....	98
Şekil 4.15 E-ZIF-8 ve farklı pH suda salım örneklerinin PXRD analizi .....	98
Şekil 4.16 (A) 5.5-A-ZIF-8-U, (B) 7.0-A-ZIF-8-U, (C) 5.5-E-ZIF-8-U, (D) 7.0-E-ZIF-8-U SEM görüntüleri .....	99
Şekil 4.17 Suda salım örnekleri ve UV analizleri .....	101
Şekil 4.18 (A) 5.5-A-ZIF-8-U ve 7.0-A-ZIF-8-U, (B) 5.5-E-ZIF-8-U ve 7.0-E-ZIF-8-U kümülatif üre salımları .....	101

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Moleküler benzetim tekniklerinin karşılaştırılması .....	9
Çizelge 2.2 Sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	31
Çizelge 2.3 Makro besin elementlerinin fonksiyonu ve eksiklik belirtileri.....	47
Çizelge 2.4 Mikro besin elementlerinin fonksiyonu ve eksiklik belirtileri.....	48
Çizelge 2.5 Geleneksel, kontrollü salımlı ve yavaş salımlı gübrelerin farklı kriterler yönünden karşılaştırılmaları .....	54
Çizelge 2.6 Geleneksel, kontrollü salımlı ve yavaş salımlı gübrelerin farklı ülkelerde farklı ürünlere uygulanmaları sonucu büyüme ve verim karşılaştırmaları .....	55
Çizelge 3.1 ZIF-8 Adsorpsiyon ve Enkapsülasyon Örneklerinin Sentez Koşulları.....	77
Çizelge 3.2 Ürenin B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş atom koordinatları .....	81
Çizelge 3.3 Üreye ait kritik sıcaklık, kritik basınç ve asentrik faktör.....	81
Çizelge 3.4 Üre atomları için LJ parametreleri.....	82
Çizelge 4.1 ZIF-8 Sentez reçetesi .....	88
Çizelge 4.2 ZIF-8 sentezi bileşen çözeltilerinin üre analiz sonuçları .....	89
Çizelge 4.3 ZIF-8 yapısına yüklenen üre miktarlarının karşılaştırılması.....	96

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun 2050 yılında 9 milyar kişiye ulaşacağı ve bu artışla birlikte gıda talebinin % 60 ila %70 düzeyinde artacağı öngörülmektedir. Nüfus artışı ve şehirleşme, tarım arazilerinin azalmasına neden olmakta; kalan verimli arazilerden daha yüksek verim alınması ihtiyacını doğurmaktadır (Wu vd. 2019). Tarım arazilerinden yüksek verim elde etmek için tarımsal kimyasalların kullanımı oldukça önemlidir. Tarımsal kimyasallar bitki koruma ve besleme açısından bitki gelişimini destekleyici bileşenlerdir ve kullanımları son derece yaygındır. Bitki koruma amacıyla pestisitler başta olmak üzere birçok bitki koruma ürünü kullanılmaktadır. Zamanla yoğun tarımsal üretim ve kullanılan kimyasallar topraktan alınabilir besin materyallerinin kullanımını oldukça sınırlanmakta ve toprakta besin eksiklikleri baş göstermektedir. Bu durum tarımsal üretimi artırmak için yoğun gübre kullanımını yaygınlaştırmıştır. Gübreler, makro besin (azot, fosfor, potasyum) açısından zenginleştirilmiş yapılarıyla bitkilerin temel besin ihtiyacını karşılar. Makro besinler dışında bitkinin ihtiyaç duyduğu mikro besinler (bor, çinko, demir, bakır, manganez, kükürt) bitki verimi ve sağlığında oldukça önemlidir ve fizyolojik gelişimi, enzimsel süreçleri doğrudan etkiler. Bitki gelişimi için azot, mahsul verimliliğini artırmak amacıyla kritik öneme sahip olup, genellikle azotlu gübreler yoluyla sağlanmaktadır (Eddarai vd. 2024, Jariwala vd. 2022, Tonelli vd. 2024). 2000-2021 yılları arasında dünya genelinde azotlu gübre tüketiminin % 34 oranında arttığı ve en çok kullanılan azotlu gübrenin de üre olduğu belirtilmektedir. Üre, dünya genelinde en yaygın (% 73,4) kullanılan azotlu gübre türü olup, yüksek çözünürlüğü, düşük termal kararlılığı ve düşük moleküler ağırlığı nedeniyle bu kayıplara en çok maruz kalan gübre çeşididir (Motasim vd. 2024). Yüksek çözünürlüğe sahip üre, yağışın az olduğu koşullarda amonyak (NH<sub>3</sub>) formunda buharlaşarak kaybolmaktadır. Dünyadaki NH<sub>3</sub> emisyonlarının % 50'sinden fazlasının tarımsal kaynaklı NH<sub>3</sub> emisyonundan geldiği belirtilmektedir. Aynı zamanda sızıntı ve yüzeysel akışla yeraltı ve yerüstü sularına karışarak ötrifikasyona, toprak ve su kaynaklarında kirliliğe sebep olmaktadır. Sürdürülebilir tarımsal üretim için kullanılan üre gübresinin % 40-60 oranındaki kaybı hem ekonomik kayıplara hem de çevresel sorunlara yol açmaktadır (Abbas vd. 2022, Klimczyk vd. 2021).

Gübre kaybını azaltmak ve besin kullanım etkinliğini artırmak amacıyla son yıllarda yavaş salımlı ve kontrollü salımlı gübreler (KSG) geliştirilmektedir. Yavaş salımlı gübreler, geleneksel gübrelere kıyasla çözünürlüğü yavaşlatılarak daha uzun sürede salım gerçekleştirir; ancak salım hızının tam olarak kontrol edilememesi bazı dezavantajlar doğurur. Kontrollü salımlı gübrelerde ise bitkilerin metabolik ihtiyaçlarıyla orantılı olacak şekilde besin salım süresi ve hızı ayarlanabilmektedir. Salım süresinin artmasıyla beraber gübre kayıpları azalarak azaltılmış dozda gübre kullanılması sağlanır ve yüksek miktarda gübre kullanılmasından kaynaklı buharlaşma veya sızıntı önlenerek çevreye yayılması önemli ölçüde azalır (Duan vd. 2023, Irfan vd. 2018, Naz ve Sulaiman 2016). Günümüzde kontrollü salım gübreler çoğunlukla petrol bazlı polimerlerle (polietilen, poliüretan vb.) kaplanır. Bu polimerlerin biyoboznur olmaması yenilenemeyen kaynaklardan eldesi toprak ve su kaynaklarında plastik içeren mikrokapsüllerin birikmesine sebep olması çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Petrol bazlı polimerlere alternatif olarak araştırmacılar biyobazlı alternatif kaplama malzemeleri (nişasta, lignin, selüloz, kitosan, aljinat vb.) geliştirmişlerdir. Ancak biyopolimerlerin yüksek hidrofilikliği besinlerin 30 günden daha kısa bir sürede salımını gerçekleştirerek bitkinin fizyolojik gelişim sürecindeki besin ihtiyacıyla uyumsuz bir salım profili sergilemektedir (Abbas vd. 2022, Wu vd. 2022).

Mevcut kaplama materyallerinin dezavantajlarını gidermek üzere gözenekli yapıların (zeolit, biyoçar, kil, aktif karbon, grafen oksit, çift katmanlı hidroksitler vb.) ve gelişmiş materyallerin kullanımı araştırılmaktadır (Xing Wang vd. 2024). Metal-organik kafes (MOF) bileşikleri KSG'ler geliştirilmesi için gelişmiş materyaller olarak yeni bir seçenek sunmaktadır. MOF'lar metal iyonları veya kümeleri ile organik ligandlardan oluşan yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip kristal yapılar olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel gözenekli malzemelere kıyasla esnek ve fonksiyonelleştirilebilir yapıları MOF'ların gaz depolama/ayırma, kataliz, ilaç salımı, floresan probalar ve tarımsal kimyasalların kontrollü salımı gibi pek çok alanda kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Lee vd. 2013, Rojas vd. 2022).

Moleküler benzetim çalışmaları deneysel uygulamalar ile teorik bilgilerin kombinasyonundan oluşan ve mevcut çalışmaları destekleyen, doğrulayan, zaman başta

olmak üzere birçok konuda tasarruf sağlayan daha detaylı bilgi sunan sistemsel bir bütündür. Gözenekli malzemler başta olmak üzere birçok benzetim tekniği birçok materyale uygulanmaktadır. Moleküler modelleme teknikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) benzetimi başta olmak üzere gün geçtikçe farklı yazılımlarla güncelleştirme ve iyileştirmelerle giderek yaygınlaşmaktadır.

Moleküler modelleme tekniklerinin MOF yapılarının benzetiminde kullanımı artan çeşitlilik ve ihtayaca uygun yapı tasarımı deneysel teknikleri tamamlayıcı şekilde geliştirilmesini sağlamıştır (Yıldız ve Erucar 2022). Özellikle deneysel çalışmaların doğru yönlendirilmesi ve deneysel olarak ulaşılamayacak moleküler düzeydeki bilgilerin eldesi moleküler benzetim çalışmalarıyla mümkün hale gelmiştir. MOF yapılarında ilk olarak gaz adsorpsiyon kapasitesi, sonraları seçicilik ve ayırma özellikleri incelenirken günümüzde birçok farklı ilaç yükleme çalışmalarında yükleme kapasitesi hakkında araştırmacılara bilgi vermekte ve deneysel çalışmalarla yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi ve ilaç yükleme uygulamalarında en yaygın olarak büyük kanonik Monte Carlo (GCMC) benzetimleri ile MOF yapılarının yükleme kapasitesi tahmin edilebilmektedir (Altundal vd. 2021). Gübre materyallerinin yüklenmesine ilişkin moleküler modelleme yoluyla incelendiği çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

ZIF-8 (Zeolitik İmidazolat Framework-8),  $Zn^{+2}$  iyonları ve 2-metilimidazol arasında kurulan bağlar sonucu oluşan ve geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ile pH duyarlı salım, adsorpsiyon/enkapsülasyon kapasitesi, toksik olmaması, antibakteriyel özellikleri ve kimyasal/termal/hidrotermal kararlılık sunan bir MOF türüdür (Park vd. 2006). ZIF-8 tarımsal uygulamalarda kontrollü salım uygulamalarında potansiyele sahip bir yapıdır. Son dönemlerde ZIF-8 kullanılarak fosfat gübresi veya pestisit yüklemeli kompozit sistemler geliştirilmiş ve pH'ya duyarlı, kontrollü salım profilleri elde edilmiştir (S. Ma vd. 2021, Morales-Cámara vd. 2024). Üre yüklenmesi çalışmalarında ise MIL-100(Fe) veya OPA-MOF gibi yapılarla başarılı sonuçlara ulaşılmış; bitki gelişimindeki azot kullanım verimini ve mikro besin alımını sağlayan çalışmalar rapor edilmiştir (Anstoetz vd. 2017, 2015, Anstoetz, Clark, vd. 2016; Anstoetz, Sharma, vd. 2016, Wu vd. 2024).

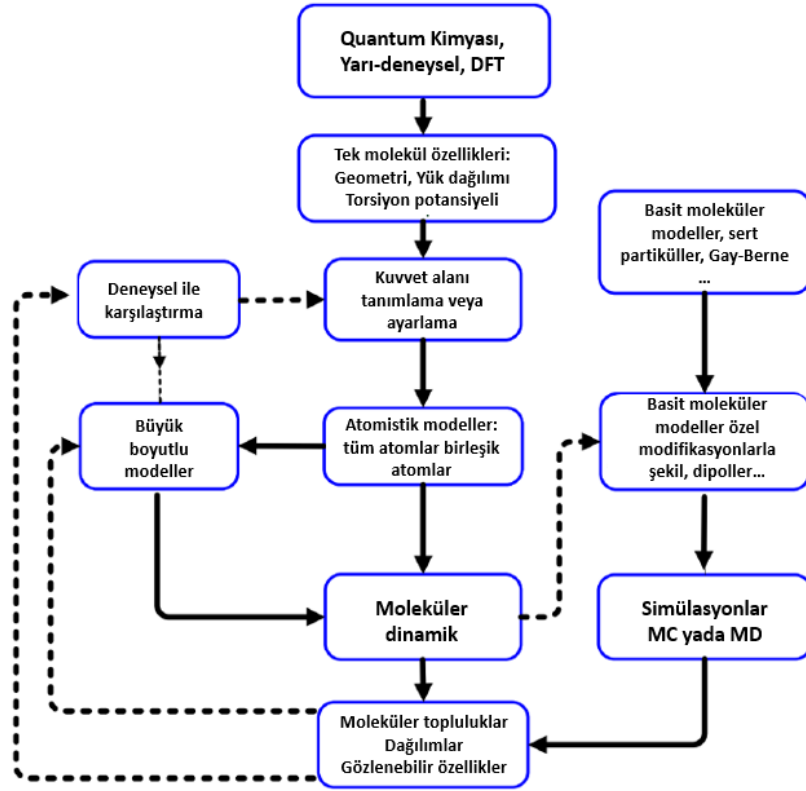
Ancak literatürde ZIF-8 yapısına üre yüklenerek ürenin kontrollü salımını, çözünürlük ve sızıntı kayıplarının önüne geçilmesini ele alan çalışmaların olmadığı görülmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmada amaç moleküler benzetim tekniklerinin dahil edilerek, ZIF-8 yapısına ürenin enkapsülasyon ve adsorpsiyon kapasitesini deneysel ve moleküler benzetim ile belirlemek ve karşılaştırmak, azot ve çinko içeren çift fonksiyonlu ve polimer kaplama malzemesine gerek kalmadan kontrollü salım yapabilen bir gübre tasarlamaktır. Ayrıca, bu yapının suda salım davranışını farklı pH değerlerinde değerlendirerek kontrollü salım potansiyelini ortaya koymak adına oldukça önemlidir. ZIF-8, yüksek gözenekliliği sayesinde üre moleküllerini bünyesinde tutarak kontrollü ve uzun süreli salımını sağlayabilir. Ayrıca ZIF-8'in çinko içermesi, bitkilerin mikro besin ihtiyacını karşılayabilir. Böylece azot ve çinko salımının optimize edilmesiyle bitki besin ihtiyacını karşılarlarken, gübre kullanımında yüksek kayıplardan kaynaklı çevresel kirlilik ve ekonomik kayıpları da azaltabilir. Moleküler benzetim tekniklerinin gübre mayteryallerinin yükleme kapasitesinin belirlenmesinde kullanılabilirliği ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması bu alandaki çalışmalarda kullanılmasını sağlayacaktır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Moleküler Benzetim

Moleküler benzetim, sistemlerin davranışlarını atomik ve moleküler düzeyde modellemek ve tahmin etmek için kullanılan bir hesaplama yöntemidir. 1950'lerde ortaya çıkışından bu yana moleküler benzetim, deneysel teknikler ve teorik modellere tamamlayıcı ve bağlayıcı bir yöntem olarak fizik, biyoloji, kimya ve malzeme bilimleri alanlarındaki araştırmalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Parashar 2024, Pathria ve Beale 2011). Moleküler benzetimler, parçacıkların hareketlerini ve etkileşimlerini simüle ederek sistemin enerji, yapı ve dinamik özellikleri hakkında bilgi sağlar. Moleküler benzetim yaklaşımları Şekil 2.1'de görüldüğü üzere deneysel karşılaştırma ve büyük boyutlu modeller dahil birçok sisteme uygulanabilir hale getirilebilir (Muccioli vd. 2013). Özellikle yeni modelleme yöntemlerinin geliştirilmesi ve hesaplama gücünün katlanarak artması, araştırmacıların daha karmaşık sistemleri inceleyebilmesine olanak tanımıştır. Moleküler düzeydeki araştırmaların büyük bir kısmı, yeni bileşiklerin keşfi ve karakterizasyonuna odaklanmaktadır. Ancak bu tür araştırmalar genellikle yüksek maliyetli ve zaman alıcıdır. Günümüzdeki küresel zorluklar, araştırma ve geliştirme süreçlerinin daha hızlı, verimli ve düşük maliyetli olmasını gerektirmektedir (Keith vd. 2021, Salahshoori vd. 2024).



Şekil 2.1 Moleküler benzetim yaklaşımları (Muccioli vd. 2013)

Hesaplamalı kimya (CompChem) yöntemleri, bileşiklerin temel yapılarını anlamada ve spesifik uygulamalar için tasarlanmasında kritik bir rol oynamaktadır. Sanal modeller oluşturularak farklı koşullar altında moleküler davranışların incelenmesine olanak tanır. Bu benzetimler, atomik düzenlemeleri, bağ özelliklerini ve kararlılığı belirleyerek moleküler yapıların anlaşılmasını sağlar (Bursch vd. 2022, Keith vd. 2021). Dinamik benzetimler ise zaman içinde moleküllerin hareketlerini ve etkileşimlerini izleyerek kimyasal tepkimeler ve faz geçişleri gibi süreçlerin analiz edilmesine katkıda bulunur. Ayrıca, moleküller arası van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi etkileşimleri inceler ve çözücü, sıcaklık ile basınç gibi parametrelerin etkilerini değerlendirir (Bai vd. 2022, Keith vd. 2021, Salahshoori vd. 2024).

Yüksek doğruluklu yöntemler ile sonuçlar güvenilirdir ancak, bu yöntemler deneylerin yerini alan yöntemler değildir. Materyalin kimyasını daha iyi anlamak için

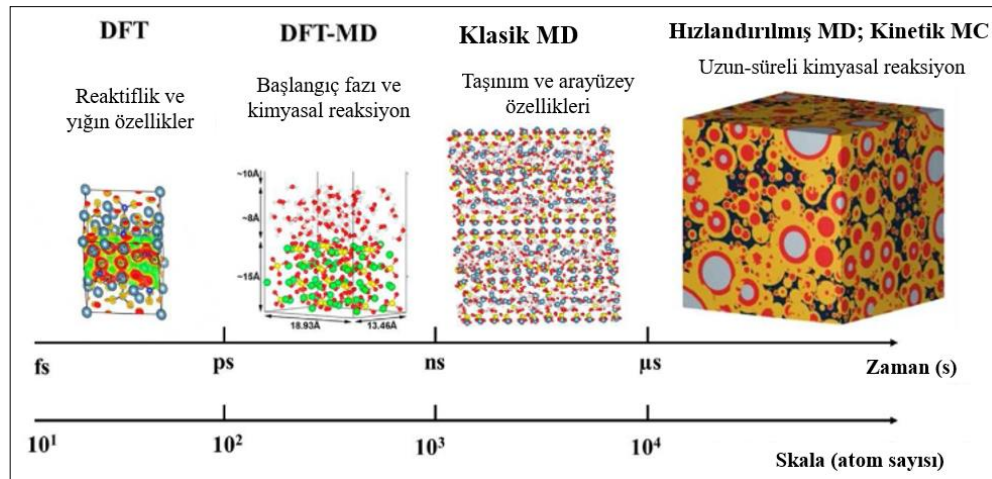
kullanılırlar. Kuantum mekaniksel yöntemlerin avantajları; her çeşit moleküle kolay ve ucuz uygulanabilir olması ve tehlike içermemesidir (Nochebuena vd. 2021).

Sayısal benzetimler deneyler ve teorik yöntemler arasında yer alır:

- Mevcut deneysel veri olmadan veri sunar
- Deneysel veri elde etmenin zor veya imkansız olduğu koşullarda kullanılabilir
- Laboratuvarla ulaşılması tehlikeli veya imkansız koşulları oluşturabilir
- Görüntüleme veya yapay sistemlerin öğrenimi için etkili bir araçtır
- Malzemeyi sentezlemeden önce özelliklerini sunar
- Atomistik bakış açısı ekler
- Moleküler teorileri test eder
- Moleküler benzetim ile:
- Faz geçişleri/diyagramlar
- Isı kapasitesi
- Yüzey gerilimi
- Elastik modülü
- Adsorpsiyon
  - Yüzey alanı
  - Gözenek hacmi
  - Gözenek boyut dağılımı
  - Enerji alanları
  - Gözenek çapı
  - Saturasyon (Doygunluk) kapasitesi
  - Adsorpsiyon izotermi
  - Önseçicilik
- Difüzyon
- Tepkime hız sabitleri
- Aktivasyon enerjileri
- Bağlanma enerjileri

verileri elde edilebilir (Q. Ma vd. 2025, J. Wang vd. 2015).

Bu yöntemler, farklı ölçek seviyelerinde sistemlerin analiz edilmesini mümkün kılar. Elektronik seviyede yapı, çekirdek ve elektronlardan oluşurken, atomik/moleküler seviyede bireysel atomlar ve moleküller incelenir. Moleküler benzetim yöntemlerinde basınç, hacim, sıcaklık ve enerji gibi makroskobik hali aynı olan ancak istenilen mikro halleri modellemek için topluluklar (ensemble) kullanılır (Triguero 2019). Topluluklar elde edilmek istenen niceliğe bağlı olarak diğer sistem parametrelerinin sabit tutulmasını esas alır. Moleküler benzetimin ana sistemi moleküler sistem tanımı ve atomlar arası veya atom içi etkileşimleri ifade eden kuvvet alanıdır. Kuvvet alanları bağlı ve bağlı olmayan bileşenleri içerir (Haeri-Nejad ve Eic 2024). Elektronik yapı analizinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), atomik seviyede Moleküler Dinamik (MD) ve olasılıksal modelleme için Monte Carlo yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.2) (Barbhuiya ve Das 2023, Khnifira vd. 2022).



Şekil 2.2 Atomistik benzetim metotları (Barbhuiya ve Das 2023)

**Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT):** Sistemdeki elektronların durumlarını Schrödinger denklemi üzerinden yaklaşık yöntemlerle çözmek için kullanılan bir kuantum mekanik yöntemidir (Tandon vd. 2019).

**Moleküler Dinamik (MD):** Sistemin zaman içindeki davranışını izleyerek mikroskobik özelliklerin zaman ortalamasını alır. Newton'un hareket denklemleri çözülerek parçacıkların hareketi simüle edilir (Hospital vd. 2015).

**Monte Carlo:** Rastgele sayıların ve olasılık teorisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde Metropolis algoritması ile kabul/red kararları verilir (Dubbeldam vd. 2013).

Çizelge 2.1 Moleküler benzetim tekniklerinin karşılaştırılması (Salahshoori vd. 2024)

Yöntem	Kullanım	Çıktılar	Güçlü Yönler	Zayıf Yönler
<b>Moleküler Dinamik (MD)</b>	Büyük sistemleri incelemek Dinamik süreçleri simüle etmek (örn. difüzyon, protein katlanması)	Konformasyonel değişiklikler Termodinamik özellikler (örn. sıcaklık, basınç) Taşıma katsayıları (örn. difüzyon sabiti)	Büyük sistemler için verimli Dinamikleri yakalar	Elektronik etkileşimler için daha az doğru Hassas bir kuvvet alanına ihtiyaç duyar
<b>Monte Carlo (MC)</b>	Denge durumlarının örneklenmesi Serbest enerji farklarının hesaplanması Faz geçişlerinin simüle edilmesi	Serbest enerjiler Bağlanma afiniteleri İstatistiksel ortalamalar Elektronik enerjiler	Denge özellikleri için verimli Farklı türden hareketler için esneklik sunar	Dinamikleri incelemek için sınırlıdır
<b>Kuantum Mekanik (QM)</b>	Elektronik yapı ve kimyasal tepkimelerin incelenmesi Yüksek hassasiyette özelliklerin hesaplanması (örn. bağ uzunlukları, enerjiler)	Bağ uzunlukları ve açılar Titreşim frekansları	Detaylı elektronik bilgi sağlar En doğru yöntem	Hesaplama açısından pahalı Sistem boyutu sınırlıdır

### 2.1.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları

Moleküler benzetim çalışmalarının malzemelerin geliştirilmesinde atom, çekirdek ve elektron eksenli yaklaşımların tasarlanabilirlik ve geliştirilebilirlik yönünden oldukça verimli ve ön görülebilir bir dizayn yöntemi olduğu giderek önem kazanmaktadır. Kuantum mekaniğin gelişimi teorik modellerin bilimsel çalışmalarda yüksek doğruluk

içeren sonuçlarla deneysel çalışmalarla beraber kullanılabilirliğini ortaya çıkarmıştır (Bursch vd. 2022, Pathria ve Beale 2011). Atomların kuantum mekanik hesaplamaları incelendiğinde atomların çekirdeklerinin elektronlardan çok daha yüksek ağırlıkta olması elektronların çevresel etkenlerdeki değişimlere daha açık olması araştırmacıları elektronların hareketini tanımlayan ve en düşük enerjili konfigürasyonlarını inceleyen denklemlerin çözümüne yönlendirmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), elektronların ve atom çekirdeklerinin hareketlerini inceleyen moleküler yapıların ve spektroskopik özelliklerin hesaplanmasında kullanılan bir kuantum mekanik yöntemidir. Kuantum mekaniği esas alan DFT, Schrödinger dalga denkleminin çözümlerini yaklaşık olarak hesaplamak üzere geliştirilen bir teoridir. Burada  $H$  Hamiltonyen operatörü,  $\psi$  dalga fonksiyonu ve  $E$  sistemin enerjisidir (Bursch vd. 2022, Tandon vd. 2019).

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Karmaşık Schrödinger denklemini çözmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımı sistemin enerji durumunu ve elektron yapısını hesaplamak için elektron yoğunluğunu kullanarak en düşük enerji konfigürasyonlarının bulunmasını atom çekirdeklerinin ve elektronlarının farklı matematiksel ifadelerle ayrılmasına dayanmaktadır. Elektronların belirli bir koordinat ekseninde bulunabilme olasılığı elektron yoğunluğuyla doğrudan ilintilidir. Elektron yoğunluğunun dalga fonksiyonu ile ifade edilebilir (Gökdemir ve Gurdal 2024).

1964 yılında, Hohenberg ve Kohn, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) temellerini oluşturan iki teorem ortaya koymuştur. İlk teorem; Schrödinger denkleminin taban durum enerjisinin elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli olduğunu öne sürmüşlerdir. Teorem taban durum elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu arasında bire bir örtüşmeyi belirtir. Fonksiyonel kavramı incelendiğinde fonksiyondan farklı olarak bir sayıdan başka bir sayı üretmeden fonksiyondan bir sayı üreten bir terimdir. Temel olarak değişken sayısını indirgeyerek denklemin çözülmesini sağlamaktadır. İkinci teorem ise ilk teoremden tam olarak belirtilmeyen fonksiyonelin özelliğini belirtir: Schrödinger denkleminin çözümündeki elektron yoğunluğu fonksiyonelin enerjisini minimize eden enerji yoğunluğudur. Hohenberg ve Kohn teoremleri ile belirtilen fonksiyonel kavramı

$$E(\{\Psi_i\}) = E_{\text{bilinen}}(\{\Psi_i\}) + E_{\text{XC}}(\{\Psi_i\}) \quad (2.2)$$

$\psi_i(r)$  tek elektron dalga fonksiyonlarıyla aşağıdaki gibi enerji fonksiyoneli olarak tanımlanır (Khnifira vd. 2022, Kumar vd. 2019, Tandon vd. 2019).

Fonksiyonel basitleştirilmesi açısından bilinen terimler ve diğerleri olarak ayrıldığından; bilinen terimler 4 bileşen içerir:

$$E_{\text{bilinen}}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(r) \rho(r) d^3r \quad (2.3)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{iyon}} \quad .$$

Bilinen kısımdaki bu terimler kinetik enerji ve Coulomb etkileşimlerini içerir. Bunların dışındaki tüm mekaniksel etkileşimler ise değiş-tokuş fonksiyoneli terimi  $E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}]$  içerisinde yer alır. Bu terim için çeşitli yaklaşımlar atomik düzeyde başarılı olmuştur. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal çözümü en uygun elektron dalga fonksiyonu belirlenmesini esas almaktadır. Zamanla çeşitli yaklaşımlar kullanım amacı ve istenen çıktı özelliğine göre DFT yaklaşımlarını çeşitli şekillerde etkilemiştir.

DFT hesaplamalarında uygun bir değişim-korelasyon fonksiyonelinin seçimi oldukça önemlidir. Örneğin DFT hesaplamalarında MOF'lar için geliştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) ve bu yaklaşım içerisinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek doğruluk elde etmek amacıyla çeşitli etkileşimleri (van der Waals (vdW) gibi) içeren hibrit fonksiyonellerde kullanılmaktadır (Makkar ve Ghosh, 2021).

Becke'nin üç parametrelili değişim fonksiyonu ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu içeren B3LYP fonksiyoneli DFT hesaplamalarının doğruluğunu artırması nedeniyle kullanılan diğer bir fonksiyoneldir. DFT, modellenmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. B3LYP gibi hibrit fonksiyoneller, geçiş durumu enerjilerinin doğru tahmin edilmesinde başarılı sonuçlar vermektedir. Çalışılan sisteme uygun hesaplama

yöntemleri ve kalibrasyon stratejileri uygulandığında DFT, geçiş durumu analizlerinden bağlanma etkileşimlerine kadar birçok sonuç sunarak çalışmalarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bir sistemi tanımlarken öncelikle onun en düşük enerjili geometrisi elde edilir. Geometri Optimizasyonu olarak bilinen bu durum yapıların kısmi yük, enerji ve kuvvetlerin minimizasyonu ile daha ileri benzetimlere (kuantum mekanik veya klasik) hazırlanmasını sağlar. DFT hesaplamalarında kullanılan yazılım programlarında bazıları; ABINIT, CASTEP, CPMD, VASP, SIESTA, CRYSTAL, Gaussian, WEIN2K, Quantum Espresso, CP2K, ONETEP, BigDFT, GAMESS, Molpro, Turbomole, FKEUR, GPAW şeklindedir(Bursch vd. 2022, Makkar ve Ghosh 2021, Tandon vd. 2019).

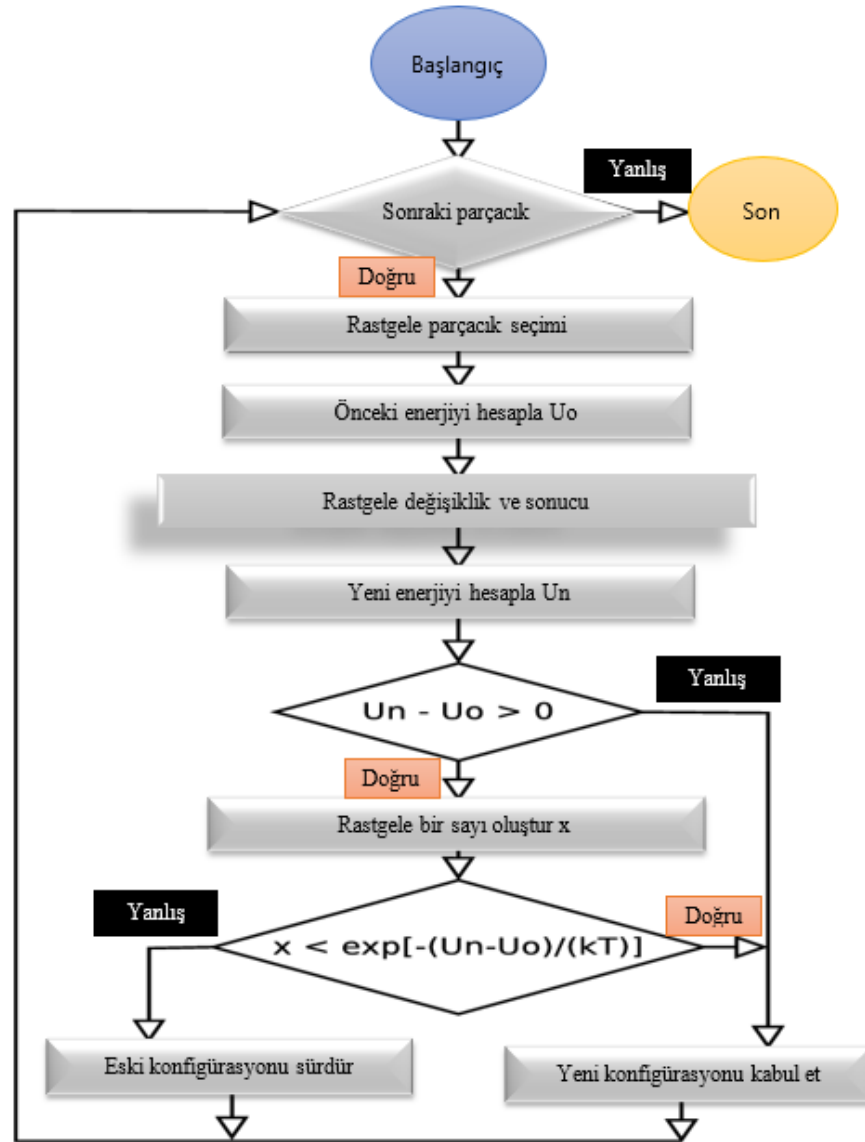
### **2.1.2 Moleküler dinamik**

Moleküler dinamik (MD), 1970'lerin sonunda ortaya çıkışından günümüze, başlangıçta birkaç yüz atomu içeren sistemlerden, büyük makromoleküler kompleksleri modelleyen sistemlere kadar geliştirilmiştir. Moleküler dinamik (MD), sistemin ve başlangıç koşullarının belirlenmesiyle Newton'un hareket denklemleri uygulanarak atomların hareketleri ve etkileşimleri simüle edilir ardından sistemin potansiyel enerjisini hesaplamak üzere parametre setlerini ve fonksiyonel formu bir araya getiren klasik kuvvet alanına dayalı olarak parçacıkların kimyasal ve fiziksel özelliklerini inceler(Hospital vd. 2015, Pathria ve Beale 2011). Başlangıç koşulları, deneysel olarak veya karşılaştırmalı modelleme verilerinden elde edilir. MD benzetimleri, dinamik moleküler sistemlerin incelenmesinde temel olup karmaşık yapıların anlaşılmasına yönelik bilgiler sunar. MD benzetimlerindeki sistem kuvvet alanı, atomların tüm etkileşimleri ve kuantum mekaniksel verilerle benzetimlerin değişen ayrık zaman adımlarıyla sonsuz sistemin yaklaşık olarak modellenmesini sağlar. Verlet algoritması, her adımda kuvvetlere bağlı olarak pozisyonları ve hızları günceller. Maxwell-Boltzmann dağılımı, başlangıç hızlarını belirler ve periyodik sınır koşulları ile çevrili benzetim kutusu sonsuz bir sistemi simüle eder. MD benzetimleri, sistem parametrelerini kontrol etmek için mikrokanonik (NVE), kanonik (NVT) veya izotermal-izobarik (NPT) gibi çeşitli topluluklar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. MD Benzetimlerinin deneysel verilerle desteklenmesinin yanı sıra kuvvet alanları ve etkileşimlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir(Bai vd. 2022, Barbhuiya ve Das 2023, Lovrinčević vd. 2020). MD Benzetimleri mekanik prensiplerin,

hareket denklemlerinin karmaşık sistemlerin atom ve moleköl yapılarının çok parçacıklı ileri düzeyde öğrenilmesi açısından önemli bir araçtır.

### **2.1.3 Monte Carlo benzetimi**

Monte Carlo yöntemi, sayısal veya deterministik yöntemlerle çözülemeyen problemleri, rastgele oluşturulan durumlar üzerinden istatistiksel ortalamalar olarak çözüme yaklaşımıdır. Adını Monako'daki ünlü kumarhane bölgesi Monte Carlo'dan alan yöntem sayısal işlemcilerin geliştirilmesiyle karmaşık sistemlerin simüle edilmesine olanak sağlamıştır(Gaytán Cortés 2023, Kumar vd. 2019). Monte Carlo yöntemi, MD yöntemi gibi mevcut bir sistem durumunun bir sonraki aşamasını belirlemek amacıyla mekanik yöntemleri kullanmadan, mevcut sistemi küçük değişikliklerle istatistiksel denemelerle rastgele durumlar oluşturarak mevcut durum ile sistemin durumunu karşılaştırarak rastgele örnekler üretir(Dubbeldam vd. 2013, Khnifira vd. 2022). Ayrık olaylar ve çok parçacıklı karmaşık sistemler için olasılık istatistiği kullanılarak çözümler geliştirmeye odaklanan bir çözümlerdir. Metropolis ve arkadaşlarının 1953 yılında Monte Carlo yöntemi için geliştirdiği Metropolis algoritması en yaygın kullanılan algoritmadır (Rezvani ve Bolduc 2014). Şekil 2.3 Metropolis algoritması akış şemasında sistemin işleyişi görülmektedir (Muccioli vd. 2013).



Şekil 2.3 Metropolis algoritması akış şeması

Algoritmanın temeli sistemin tüm olası konfigürasyonları Boltzmann istatistiği kullanılarak enerjilerine bağlı olarak örneklenmesidir. Kabul kriterine göre şekillenen sistem yeni durumlar ve kabul edilen durumlar toplam olarak büyük örneklem şeklinde toplulukları oluşturur ve sistemlerin termodinamik özelliklerini ortaya koyar. Sistemin yer değiştirme (translation), dönme (rotation), ekleme (insertion) ve çıkarma (deletion) gibi rastgele hareketler tanımlanarak farklı durumlara geçişi gerçekleştirilir. Monte Carlo Benzetimlerindeki sonuçlar, istatistiksel bakış açısı sunarak deneysel verilere

karşılaştırılabilir ve sistemin mikroskobik davranışlarıyla makroskopik termodinamik özellikleriyle bağlantı sağlayarak veri sağlar (Rezvani ve Bolduc 2014).

### **2.1.3.1 Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) benzetimleri**

Büyük Kanonik Monte Carlo (Grand Canonical Monte Carlo - GCMC) Benzetimleri, gözenekli malzemelerde molekül adsorpsiyon miktarı, izotermeleri, ısısı, parçacıkların sisteme giriş-çıkış ve yer değiştirme olasılıklarını gibi yapısal birçok özelliği incelemek için sıcaklık, hacim ve kimyasal potansiyelin sabit tutulduğu büyük kanonik topluluğu ( $\mu VT$ ) kullanılarak incelenmesidir (Tao vd. 2022, Y. Yang vd. 2024). GCMC yazılımları; RASPA (Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials), Materials Studio, Cassandra (multi-purpose Monte Carlo simulation code), DL Monte (multi-purpose Monte Carlo simulation code), Music (Multipurpose Simulation Code) ve MCCA Towhee (The Monte Carlo for Complex Chemical Systems) şeklinde sıralanabilir. Bu benzetimler benzer sonuçlar sağlamaktadır ancak istatistiksel ve hesaplama değerleri bakımından farklılıklar içerebilmektedirler. MOF'ların molekül adsorpsiyon benzetimlerinde yaygın olarak GCMC benzetimleri kullanılır (Dubbeldam vd. 2013, Formalik vd. 2023). GCMC benzetimlerinde konfigürasyonlar ekleme, yer değiştirme, çıkarma, döndürme ve yeniden ekleme gibi rastgele bir dizi hareketle farklı konfigürasyonlarda Boltzman olasılığı kullanılarak kabul/red mekanizmasında ilerler. Amaç potansiyel enerjiye dayalı denklemlerin çözümüyle en düşük enerjiye sahip en uygun adsorpsiyon bölgesinin tespitidir. GCMC benzetimlerinde kimyasal potansiyel ( $\mu$ ), hacim ( $V$ ) ve sıcaklık ( $T$ ) sabit iken molekül sayıları değişebilmektedir. Benzetimlerde sistemin dengeye gelebilmesi için sistem için uygun döngüleme adımlarında başlangıç ve denge adımlarının eklenmesi gerekmektedir. Benzetimlerde sistem enerjisi, molekül ile adsorban yapı arasındaki etkileşim potansiyelleri kullanılarak belirlenir. Bunlar genellikle bağlı olmayan (van der Waals ve Coulomb) ve bağlı etkileşimler olmak üzere ikiye ayrılır. Bağlı olmayan etkileşimlerde, Lennard-Jones 12-6 potansiyeli ve Coulomb potansiyeli kullanılmaktadır. Bağlı etkileşimler MOF yapıları gibi bazı yapılarda rijit veya esneklik olma durumlarında esnekliği kuvvet alanlarına dahil ederek gelişmiş bir şekilde hesaplanabilmektedirler.

Genel olarak benzetimlerde MOF yapıları rijit kabul edilir (Altundal vd. 2021, Formalik vd. 2023, Gökdemir ve Gurdal 2024, Tao vd. 2022, H. Zhang vd. 2018).

#### 2.1.4 Kuvvet alanları

Kuvvet alanı, MD ve MC moleküler benzetimin potansiyel enerjisini tanımlamak üzere atom ve moleküllerin sistem içerisindeki etkileşimlerini fonksiyonelleştiren moleküler bir modeldir. Moleküler benzetim hesaplamaları kuvvet alanına bağlı olup temsil edilen sistemi doğru tanımlayacak kadar parametre içermelidir. Parametreler deneysel verilerin (XRD, NMR, Raman Spektroskopisi) ve kuantum mekanik hesaplamaların sistemi tanımlayacak şekilde uygun hale getirilmesine dayanmaktadır. Termodinamik dengede bir sistemde sistemin toplam enerjisi bağlı olmayan ve bağlı atomlar arasındaki etkileşimlerle ifade edilir. Kuvvet alanları bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsion gibi çeşitli parametreleri de kapsar (Doherty ve Acevedo 2018, Dokur 2019, Sladekova 2022).

Toplam enerji, bağlı ve bağlı olmayan etkileşimlerden oluşur:

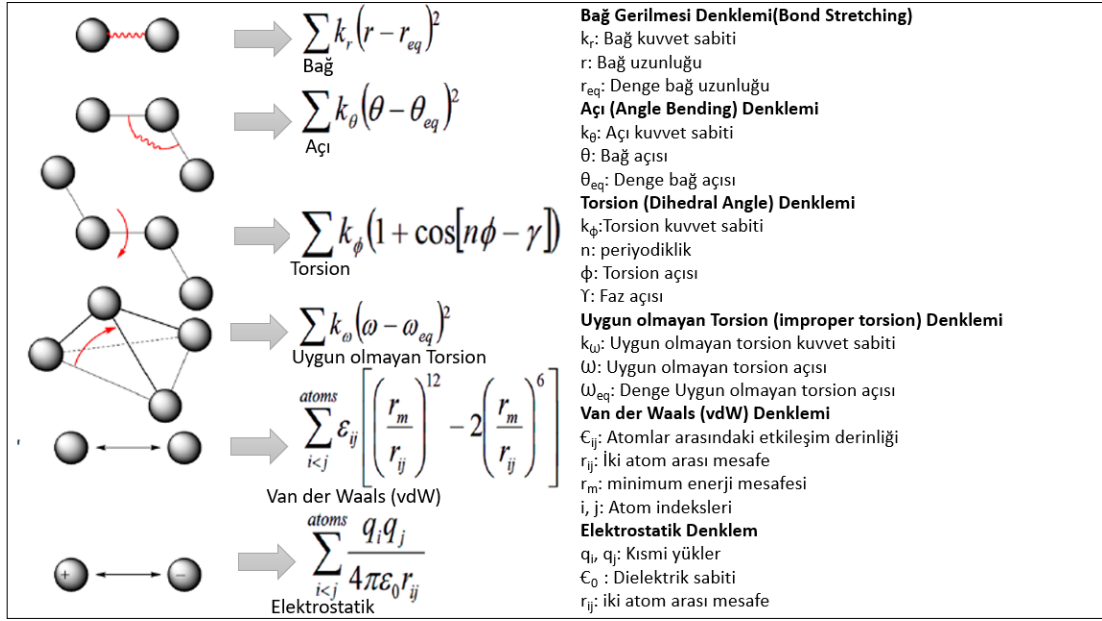
$$U_{Toplam} = U_{Bağlı} + U_{Bağlı olmayan} \quad (2.4)$$

Bağlı enerji ise bağ, açı, torsion ve uygun olmayan torsiyon (improper) toplamından oluşur:

$$U_{Bağlı} = U_{Bağ} + U_{Açı} + U_{Torsion} + U_{Uygun olmayan Torsion} \quad (2.5)$$

Bağlı olmayan enerji ise elektrostatik ve van der Waals etkileşimlerini içerir:

$$U_{Bağlı olmayan} = U_{Elektrostatik} + U_{van der Waals} \quad (2.6)$$



Şekil 2.4 Bağ türleri ve denklemleri

Atomlar üzerine etki eden toplam kuvvetler ve ilgili eşitlikler Şekil 2.4'te detaylandırılmıştır. Kuvvet alanları zamanla geliştirilmiş ve birbirinden farklı materyaller için kullanılmak üzere çeşitli kuvvet alanları tanımlanmıştır. Evrensel kuvvet alanı (Universal Force Field (UFF)), DREIDING, CVFF, TraPPE, OPLS, CHARMM gibi birçok kuvvet alanı bulunmakla beraber belirli sistemlerin gerekliliklerine uygun olarak geliştirilen kuvvet alanları da tanımlanabilmektedir (Chang vd. 2016, Lewis-Atwell vd. 2021).

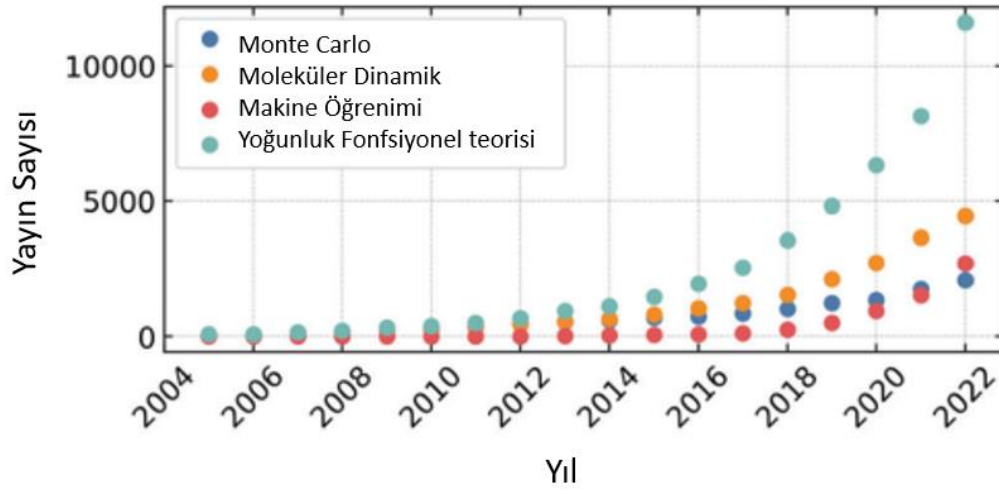
### 2.1.5 Topluluklar (Ensembles)

Gerçek sistemlerin karmaşık denklemler ve değişkenler içermesi moleküler benzetim çalışmalarında sistemlerin tanımlanmasında gruplandırılarak incelenmesini beraberinde getirmiştir. Sistemlerin incelenmesinde makroskopik nitelikler ile mikroskopik durumlar benzerlik ekseninde biraraya getirilerek kümelenme gerçekleştirilir. Gerçek sistemin olası durumları farklı kümelenmelerle olasılık ekseninde istatistiksel gruplarla değerlendirilir. Sistem makroskopik parametrelerle bölünerek gerçek sistemin dış bileşenleri ile aynı özelliklerde olmalı ve tüm istatistiksel grupların farklı olasılıklarının toplamı dengedeki sistemin özelliklerini vermelidir. Belirli bir istatistiksel topluluk bir



kullanımını her geçen gün artırmaktadır (Dalı vd. 2016, Karimi Alavijeh vd. 2021, Yıldız ve Erucar 2022).

MOF'ların geliştirilme süreçlerinde, moleküler modelleme teknikleri yapıların özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamıştır (Şekil 2.6). Modelleme yaklaşımları, MOF'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerini tahmin edilmesini sağlamış, yeni malzemelerin ve geliştirilmiş yapıların tasarımını ve sentezini sağlamıştır (Formalik vd. 2023).



Şekil 2.6 MOF çalışmalarında modelleme tekniklerinin kullanımı (Formalik vd. 2023)

Moleküler modelleme MOF'ların esneklik, ayarlanabilir gözeneklilik gibi özelliklerinin yanında adsorpsiyon gibi en yaygın kullanım alanlarının temel mekanizmalarının anlaşılmasını sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan moleküler modelleme yöntemleri arasında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), ve moleküler dinamik (MD) ile Monte Carlo (MC) gibi mekanik ve istatistiksel mekanik yöntemleri en yaygın kullanılanlarıdır. Bu yöntemler, MOF'ların yapısal, dinamik özelliklerini ve adsorpsiyon süreçlerinde konuk moleküllerle olan etkileşimlerini anlamada etkili olmuştur (Karimi Alavijeh vd. 2021).

MOF'larda moleküler modelleme yayınları ilk olarak 2001 yılında, kuvvet alanlarını ve DFT'yi birleştiren çok ölçekli modelleme yöntemini kullanarak MOF'ta manyetik ve

manyetik olmayan türlerin adsorpsiyonunu araştırmışlar ve MOF gibi nanogözenekli kristal yapıya sahip malzemelerin, konuk moleküllerin dağılımını ve yönelimini kontrol etme potansiyelini vurgulamıştır.

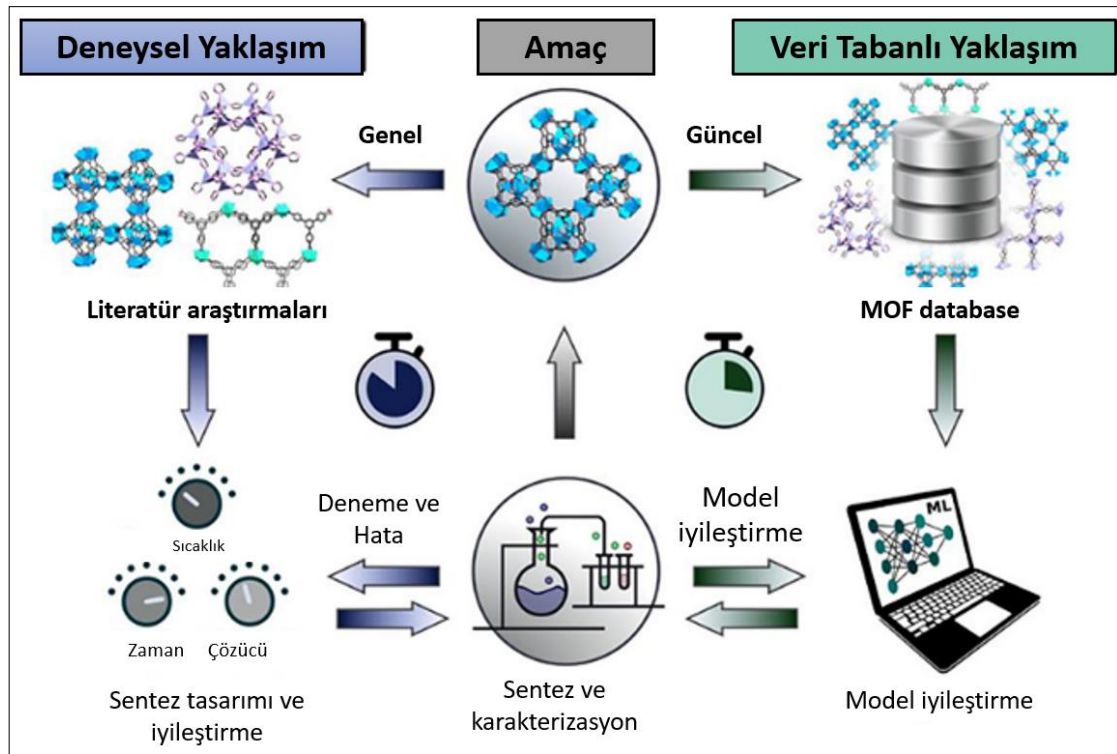
2003 yılında, HKUST-1’de argon adsorpsiyonunu Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) yöntemi ile incelemiş ve simüle edilen ile deneysel adsorpsiyon izotermelerinin oldukça yakın sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Benzetim verilerinin görselleştirilmesiyle MOF’un gözeneklerinde öncelikli adsorpsiyon alanları belirlenebilmiştir. Böylece moleküler modellemenin esas amacı olan deneysel yöntemlerle belirlenmesi mümkün olmayan atomik ve moleküler düzeydeki durumların tespiti ve aydınlatılması konusunda veri sağlamaktır. 2004 yılında, IRMOF-1’in kısmi yüklerinin DFT ile optimize edildiği ardından GCMC adsorpsiyon benzetimleri ile adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Moleküler Bbnzetimler gaz adsorpsiyonları dışında biyomedikal uygulamalardan ilaç moleküllerinin MOF yapılarına yüklenmesi ve salımı konusunda birçok araştırma bulunmaktadır. MOF yapılarının kontrol edilebilir yapılarının yanısıra toksik olmamaları araştırma çalışmalarında kullanımlarını artırmaktadır. Özellikle ilaç moleküllerinin adsorpsiyon ve difüzyonu konusundaki çalışmalar, MOF yapılarının ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılabilirliğini de ortaya koymaktadır. Gomar ve Yeganegi, biyoyumlu zeolitik imidazolat iskeletleri (ZIF-7, ZIF-8 ve ZIF-9) üç anti-kanser ilacının; 5-Fluorourasil, Hidroksiüre ve Merkaptopürin’in adsorpsiyonunu incelemek amacıyla Büyük Kanonik Monte Carlo (GCMC) benzetimleri gerçekleştirilmiştir. GCMC benzetimleri sonucu incelenen ZIF’lerin adsorpsiyon kapasitelerinin ilaç taşıma sistemleri için uygulanabilir olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca deneysel çalışma ve benzetim sonuçları oldukça yakın bulunmuştur (Coudert ve Fuchs 2016, Gomar ve Yeganegi 2017).

MOF'larda yükleme ve salım mekanizmalarına moleküler dinamik benzetimleri ile yaklaşım, ilaç yüklenmesinde uygun bölgelerin belirlenmesine ve ilaç ile MOF arasındaki moleküler etkileşimlerin tanımlanmasına olanak tanır. MD benzetimi ile konuk molekül ile adsorban arasındaki moleküller arası ve molekül içi etkileşimler dikkate alınarak, ilaç

moleküllerinin (Newton'un ikinci yasasına göre) denge mekanizmaları hesaplanabilir ve dolayısıyla MOF'lar içindeki ilaç moleküllerinin difüzyon katsayıları elde edilebilir. Fillipousi ve arkadaşları tarafından Zr bazlı MOF'lar (UiO-66 ve UiO-67) poli( $\epsilon$ -kaprolakton) ile kaplanarak sisplatin ilacının yüklenmesi için incelenmiş ve MD benzetimi, difüzyon katsayıları ve adsorpsiyon için uygun alanların görselleştirilmesinde deneysel çalışmaları destekleyici sonuçlar vermiştir (Mashhadzadeh vd. 2020).

Gerçekleştirilen çalışmalar DFT, MD, GCMC benzetim sonuçlarının deneysel ölçümlerle iyi bir uyum içinde olduğu yakın sonuçlar verdiğini ve ortaya koymuştur. Moleküler benzetimlerin malzeme tasarımının şekillendirilmesinde MOF'ların özelliklerini anlamada ve adsorpsiyon gibi süreçlerde amaca yönelik yapıları yönlendirmede kullanımının yaygınlaştığını göstermektedir (Şekil 2.7) (Demir ve Keskin 2022).



Şekil 2.7 MOF sentezi için geleneksel ve veri odaklı yaklaşımın karşılaştırılması (Demir ve Keskin 2022)

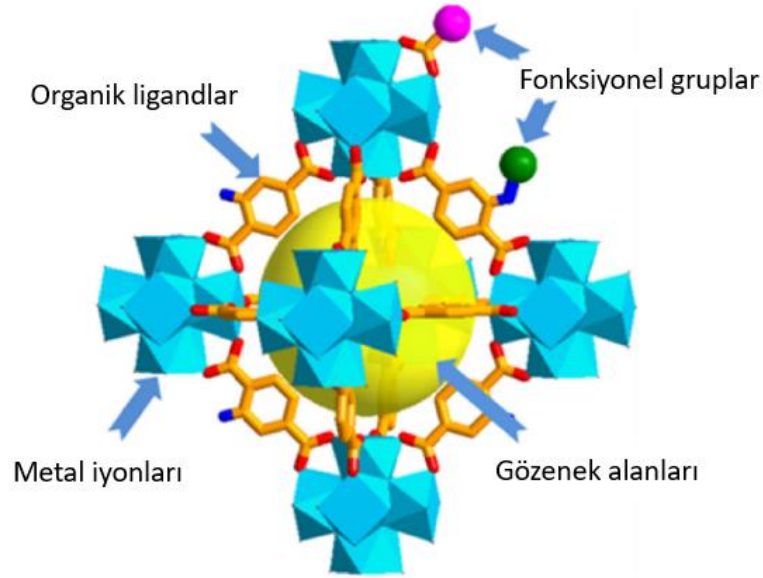
MOF'lar kuantum kimyasal düzeyde veya klasik moleküler benzetim yoluyla kristal yapılarının, geometrik özelliklerinin ve varsayımsal büyük ölçekli taramasının yanı sıra

termal ve mekanik özelliklerinin tahminine yönelik yöntemleri çeşitli özelliklerini karakterize etmek için kullanılan uygun yapılardır. Belirtilen özellikleri hesaplamak üzere çeşitli yöntemler kullanılır (Formalik vd. 2023).

## 2.2 Metal Organik Kafesler

Son yıllarda malzeme bilimi başta olmak üzere fizik, kimya gibi alanlarda gözenekli malzemelerin adsorpsiyon, ayırma, elektrokimya, biyomedikal, arıtım ve kataliz gibi konularda geniş bir uygulama alanı bulması bu konudaki araştırma çalışmalarının da yoğunlaşmasını sağlamıştır. Düşük maliyetli ve geniş uygulama alanı klasik gözenekli malzemeler olan aktif karbon ve zeolit gibi yapıların kullanımını yaygınlaştırırsa da bu malzemelerin düzensiz yapıları özelliklerinin yapısal olarak tanımlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu durum gelişmiş gözenekli yapıların araştırılmasını ve daha üstün özelliklere sahip yapıların geliştirilmesini beraberinde getirmiştir. Metal-organik kafesler (MOF'lar), metal iyonları ile organik ligandların koordinasyon bağlarıyla gözenekli yapılar oluşturduğu kristal yapıli malzemelerdir (Şekil 2.8) (Jiao vd. 2019). Ayarlanabilir yüksek gözeneklilik, düşük kafes yoğunluğuyla ( $0,124 \text{ g/cm}^3$ ), 1000 ile  $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$  arasında değişen yüksek yüzey alanı ile düzenli kristal yapıların oluşumunu, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin ayarlanabilir olması nedeniyle esnek bir tasarıma sahip olması, fiziksel ve termal kararlık gibi özellikleri kataliz, gaz depolama, ayrıştırma, manyetizma, sensör, biyo-görüntüleme, iletkenlik, enerji depolama, elektrokimya, membran, biyomedikal uygulamalar ve özellikle kontrollü salım alanında giderek daha fazla uygulama alanı bulmaktadır (Hyjek ve Jodłowski 2023, Udaya Rajesh vd. 2024). MOF'ların sahip olduğu özellikler onları aktif karbonlar ve zeolitler gibi geleneksel gözenekli malzemelere kıyasla daha tercih edilebilir hale getirmektedir. MOF'lar metal iyonlar, metal oksitler, kuantum noktalar, karbon yapılar, moleküller, polimerler ve enzimler gibi çeşitli malzemelerle birleştirilerek işlevsel çeşitlilik sağlayan MOF nanokompozitleri oluşturulabilir. MOF'lar, metal iyonları, organik ligandlar, çözücü seçimi, tepkime süresi ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir. Organik bağlayıcının uzunluğu veya işlevselliği ve metal atomlarının tercih edilen koordinasyon geometrileri (oktahedral, tetrahedral, kare düzlem gibi) kullanılarak, gözenek boyutu ve şekli kontrol edilebilir. Özellikle, birinci sıra geçiş metali iyonları, toprak alkali metal

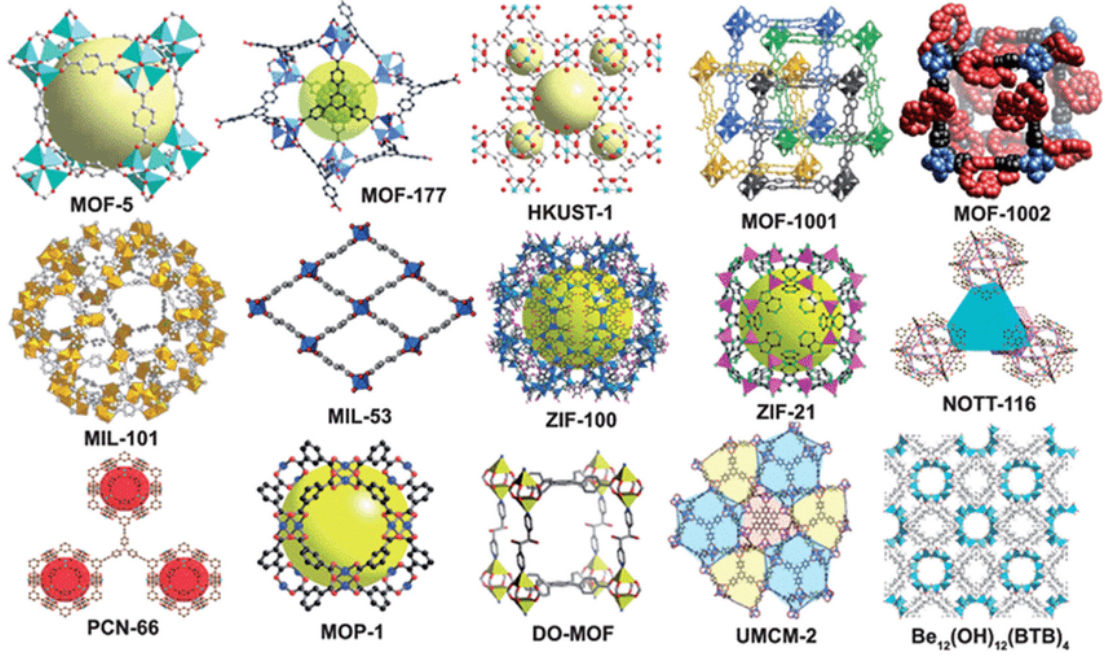
iyonları ve lantanidler, geniş koordinasyon sayıları, oksidasyon durumları ve geometrileri nedeniyle MOF üretiminde sıklıkla kullanılmıştır. MOF'ların kararlılığını artırmak için  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  ve  $Zr^{4+}$  iyonları gibi yüksek değerlikli metal katyonlarının ve karboksilat bağlayıcılarının kullanımıyla metal-poliiazolat etkileşimleri oluşturma veya hidrofobik yapılar yaratma yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca,  $\pi-\pi$  etkileşimleri, hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri gibi çeşitli zayıf kuvvetler, yalnızca MOF yapılarını kararlı hale getirmekle kalmamış, aynı zamanda çeşitli misafir moleküllerin barındırılmasında da önemli bir rol oynamıştır (Chakraborty vd. 2023, Jiao vd. 2019, D. Li vd. 2024, Poonia vd. 2023).



Şekil 2.8 MOF yapısı (Santhoshkumar ve Moses, 2025)

### 2.2.1 MOF yapılarının gelişimi ve türleri

Son yıllarda, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) büyük bir ilgi görmüştür. İlk kez 1965 yılında Tomic ve çalışma arkadaşları, karboksilik bağlayıcılar ile di-, tri- ve tetravalan metal iyonlarından oluşan MOF benzeri yapıları rapor etmiş ve bu koordinasyon polimerlerini, termal kararlılık, metal iyonlarının değerlikleri ve bağlayıcılar üzerindeki koordinasyon bölgeleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Literatürde tanımlanmış birçok MOF kristal yapısı tanımlanmaktadır bazı MOF yapılarının kristal yapıları Şekil 2.9'da verilmiştir (Kampouraki vd. 2019).



Şekil 2.9 MOF türleri ve kristal yapıları (Kampouraki vd. 2019)

1989 yılında, Hoskins ve Robson, metal merkezlerin tetrahedral veya oktahedral değerliklerle birleştirilerek çubuk yapısında organik bağlayıcılarla katı, hibrit polimerik malzemeler oluşturulabileceğini ortaya koymuşlar ve bunların büyük, birbiriyle bağlantılı boşluklara sahip olabileceğini bildirmişlerdir. 1997 yılında Kitagawa ve ekibi, gaz adsorpsiyon gerçekleştirebilen bir çerçeve yapısını bildirmişlerdir. MOF yapısı olabilecek nitelikte, gözenek boyutları yaklaşık olarak 3 ila 6 Å, nanogözenekli ve CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gibi gazları adsorbe edebilen bir materyal olarak bildirmişlerdir. “Metal-organik kafes” (MOF) terimi literatürde ilk kez 1995 yılında Yaghi ve ekibi, tarafından büyük gözeneklere sahip 3D kristal bileşiğinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. 1999 yılında benzen di-karboksilat bağlayıcılara sahip çinko bazlı kümeler içeren ve yaklaşık 4000 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip, gözenekli MOF-5’i bildirmişler ve MOF-5 (IRMOF-1) önemli MOF yapılarından biri haline gelmiştir. 1999 yılında William ve ekibi, benzen tri-karboksilat bağlayıcılarına sahip bakır bazlı bir MOF’u rapor etmiştir. İlk MOF’lar, buldukları sıraya göre numaralandırılmıştır (MOF-2, MOF-5, MOF-9, MOF-253 gibi). Zaman içerisinde MOF’lar, bulunan yerlere göre isimlendirilerek kullanılmıştır; Oslo Üniversitesi (UiO yapıları), Materials Institute Lavoisier (MIL yapıları), Hong Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi (HKUST yapıları), Instituto de Tecnología Química (ITQMOF), Leiden Kimya Enstitüsü (LIC-1), Seul Ulusal Üniversitesi (SNU), Çin Jilin

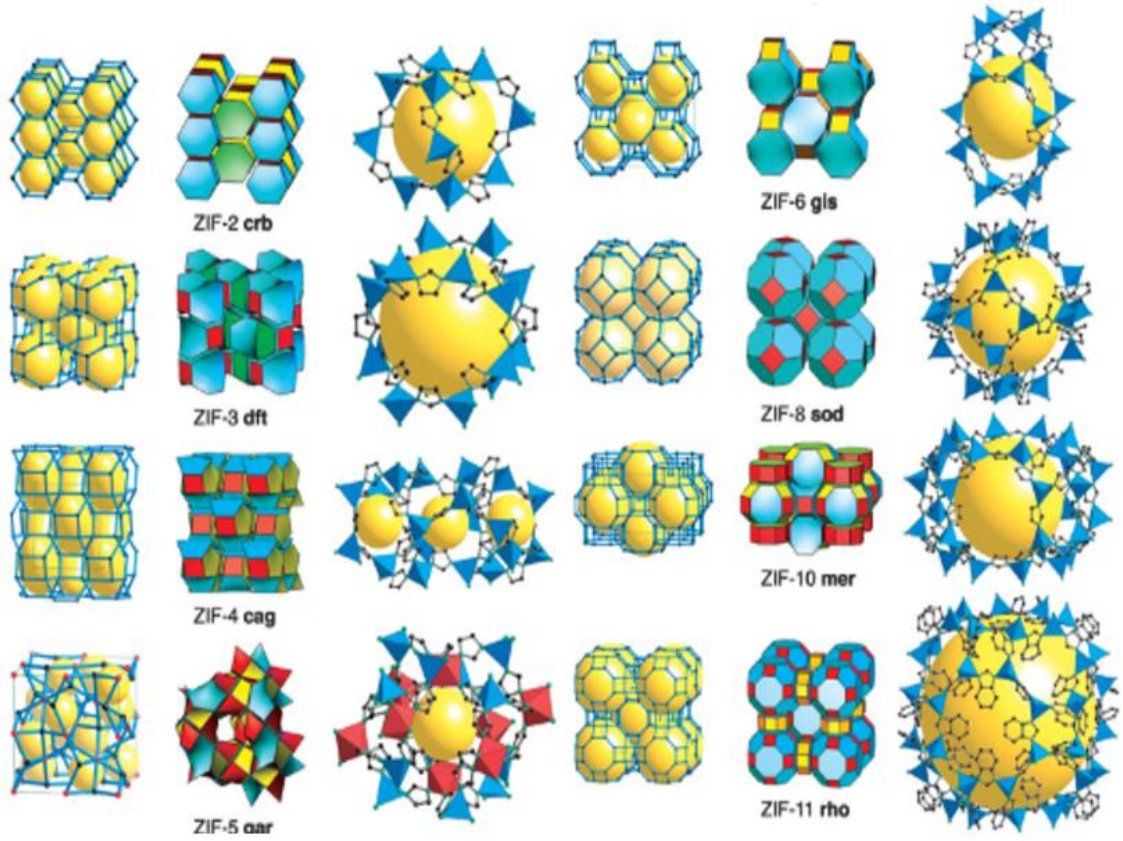
Üniversitesi (JUC), Cambridge Üniversitesi KRICT (CUK-1), Washington Eyalet Üniversitesi (WSU-5) ve Pohang Bilim ve Teknoloji Üniversitesi (POST) (Fatima vd. 2023, Xuan Zhang vd. 2020).

Zeolitik imidazolat kafesleri (ZIF'ler), zeolitlerle yapısal benzerliklere sahiptir ve 2006 yılında Huang ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır. Yaghi ve çalışma arkadaşları, 2006 yılında çeşitli zeolitik topolojilere sahip 12 ZIF'in sentezini bildirmiştir. ZIF-8 en çok çalışılan ZIF yapılarından biridir ve oldukça yüksek fiziksel, termal ve kimyasal dayanıklılık gösterir (Hayashi vd. 2007, Lee vd. 2015).

MOF'ların, yüksek yüzey/hacim oranı, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik (% 90'a çıkabilen serbest hacim), yüksek termal kararlılık, esneklik ve ayarlanabilir özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulunmaktadır (Fatima vd. 2023, Formalik vd. 2023, Poonia vd. 2023).

### **2.2.1.1 Zeolitik İmidazolat Kafes-8 (ZIF-8)**

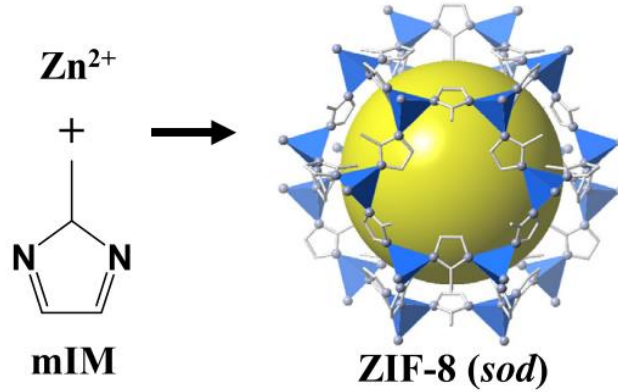
Zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF'ler), zeolit benzeri topolojik yapıda bulunan MOF sınıfının bir alt türüdür. ZIF yapıları çözücü içerisinde metal kaynağı olarak  $Zn^{2+}$  veya  $Co^{2+}$  gibi metal iyonları, imidazol ya da imidazol benzeri organik ligandlar kullanılarak, imidazolat anyonlarındaki N atomları aracılığıyla birbirine bağlanırlar. Termal ve kimyasal dayanımları, yüksek verimle elde edilebilmeleri, ayarlanabilir gözenekleri, şekil ve boyutları ile çok yönlü yapıları birçok alanda büyük ilgi görmüştür. ZIF yapılarının en bilinenleri arasında Şekil 2.10'da yer alan ZIF-8, ZIF-90, ZIF-L, ZIF-71, ZIF-67 ve ZIF-7 yapıları yer alır (Park vd. 2006).



Şekil 2.10 Çeşitli ZIF yapıları

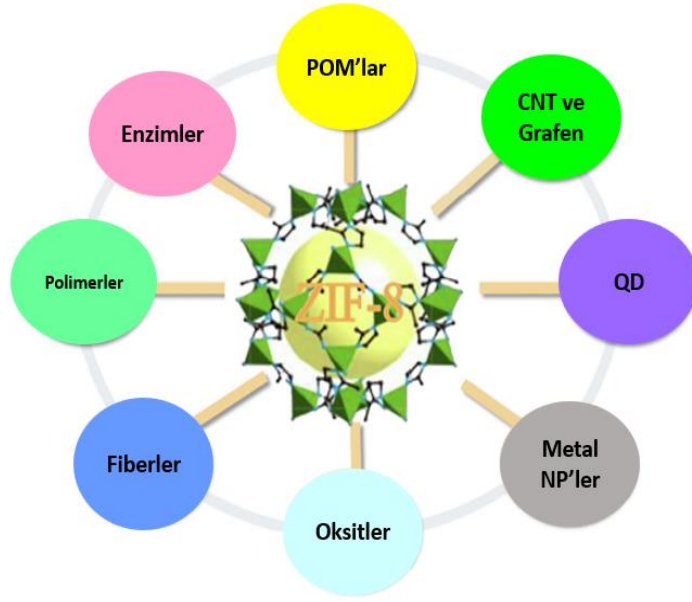
Metal atomu  $Zn^{2+}$  ve 2-metilimidazolden oluşan zeolitik imidazolat çerçeve-8 (ZIF-8), 1.16 nm boyutunda kafeslerin biraraya geldiği ve bunların altı üyeli, 0.34 nm boyutunda pencereler aracılığıyla birbirine bağlandığı sod topolojisini sergilemekte olup ZIF'lerin en çok çalışılan bir türüdür (Şekil 2.11) (Lee vd. 2015). Chen ve ekibinin ilk olarak MAF-4 olarak adlandırdığı yapı daha sonra Yaghi ve ekibinin sistematik incelemesiyle ZIF-8 adını almıştır.  $Zn^{2+}$  iyonları azolat ligandları ile güçlü koordinasyon bağları sayesinde en kararlı koordinasyon bağlarından birini oluşturur. ZIF-8, MOF'ların yapısal avantajlarının dışında zayıf termal ve kimyasal kararlılık dezavantajlarını gidererek, yüksek termal ve kimyasal dayanımları, değişken gözenek boyutları, fonksiyonel kanallar, uyarlanabilir kimyasal yapı, yüksek hidrofobiklik, geniş yüzey alanı, düşük sitotoksisite ve büyük gözenek boyutu gibi üstün özellikleri nedeniyle diğer ZIF malzemeleri arasında öne çıkmaktadır. Diğer MOF malzemeleriyle karşılaştırıldığında, ZIF-8'in sentez stratejileri daha çeşitli ve kolaydır, oda sıcaklığında düşük maliyetle sentezlenebilir. Kararlılık olarak, ZIF-8 yapısal kararlılığını 500 °C'ye kadar koruyabilir.

ZIF-8, su ve organik çözücüler gibi çeşitli çözeltilere konulduktan sonra bile kristallliğini ve gözenekliliğini koruyabilir. ZIF-8'in yüzeyinde çok sayıda aktif merkez ve yüzeysel yük ayrılması mevcuttur. ZIF-8 malzemeleri toz, kolloid, membran veya ince film gibi birçok formda yaygın şekilde çeşitli önemli alanlarda uygulanmaktadır (Dai vd. 2021, Gong vd. 2023).



Şekil 2.11 ZIF-8 yapısı (Lee vd. 2015)

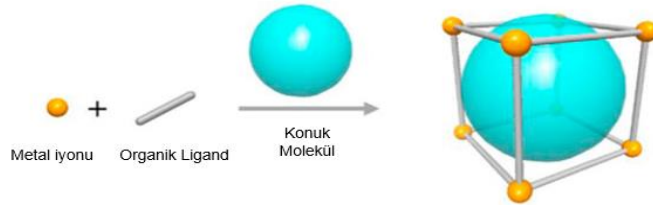
ZIF-8'in üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, ZIF-8'in gaz ayrımı, adsorpsiyon, depolama, ilaç yükleme, kataliz ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlar. ZIF-8 yapısının dezavantajlarını gidermek ve işlevselliğini geliştirmek üzere çeşitli yapılarla birleştirilerek çok işlevli kompozitler veya hibritler oluşturulmaktadır. ZIF-8 kompozitleri; lifler, metaller, oksitler, polikoksometalatlar (POM'lar), polimerler, grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler) gibi birçok yapıyla oluşturulmaktadır (Şekil 2.12). Kompozitler, her bileşenin sahip olduğu özellikleri ve işlevleri göstermenin yanında, tek bir fazın dezavantajlarını da giderir (Dai vd. 2021, Elaoui vd. 2022).



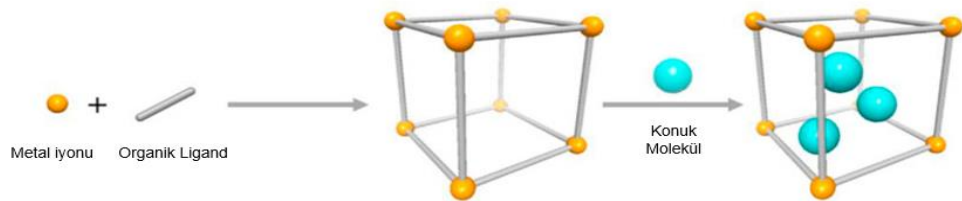
Şekil 2.12 ZIF-8 kompozitleri ve bileşenleri (Dai vd. 2021)

ZIF-8 yapısına konuk yapıların eklenmesi sırasında sentezi hassastır. Optimum koşullar altında ZIF-8 nanoparçacıklarının (NPs) sentezi konuk yapıların etrafında çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve çekirdek büyümesini sağlar. ZIF-8 kompozitlerinin eldesinde 2 yöntem kullanılmaktadır: ZIF-8 yapısına konuk yapıların enkapsülasyonu (tek-kap sentezi), önceden sentezlenmiş ZIF-8'in konuk yapılarla sentez-sonrası adsorpsiyon/emdirme yöntemiyle biraraya getirilmesidir (Şekil 2.13).

**A Tek kap Sentez Metodu**

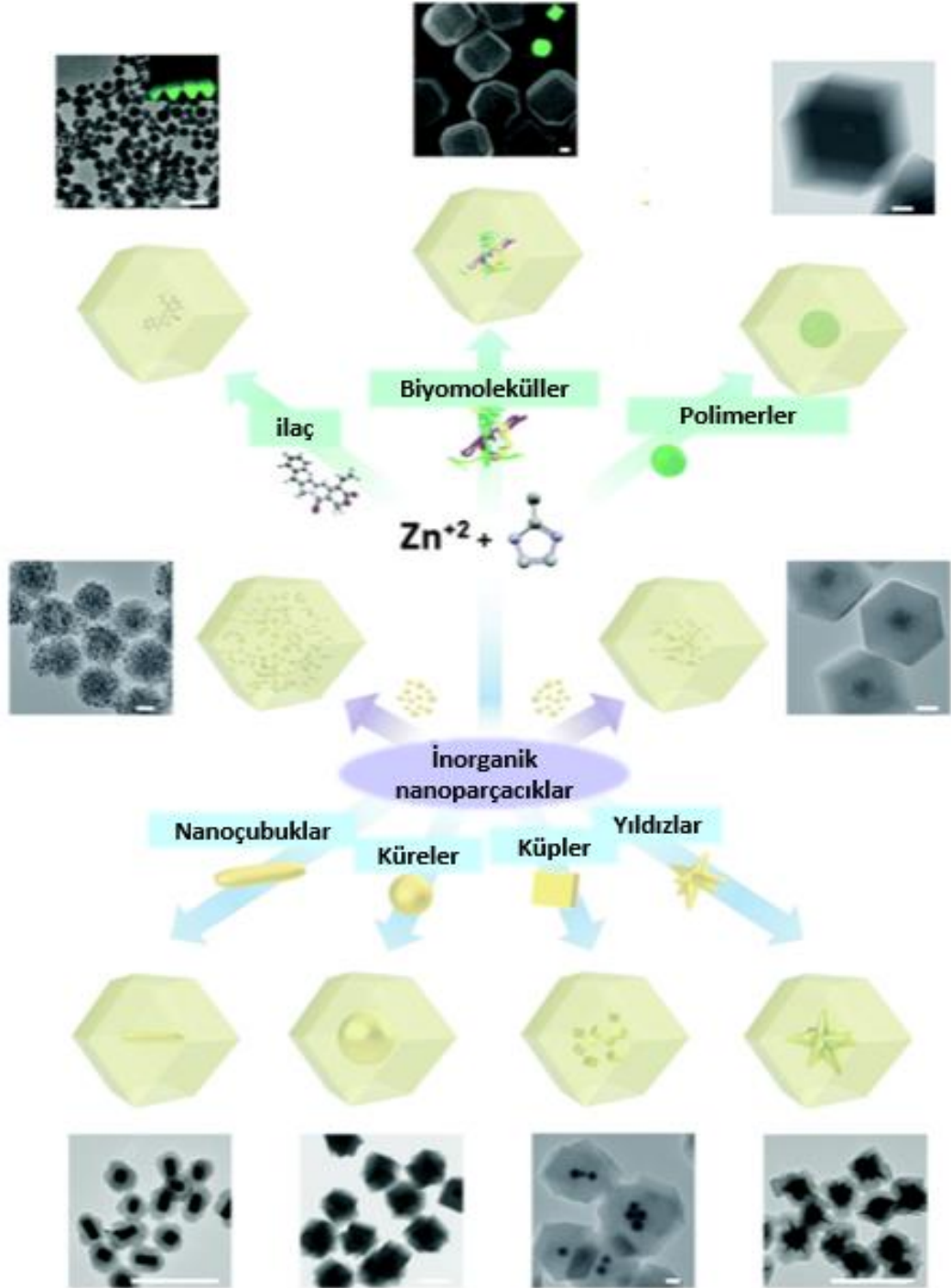


**B Adsorpsiyon Metodu**



Şekil 2.13 ZIF-8 kompozit eldesi yöntemleri (W. Gong vd., 2020)

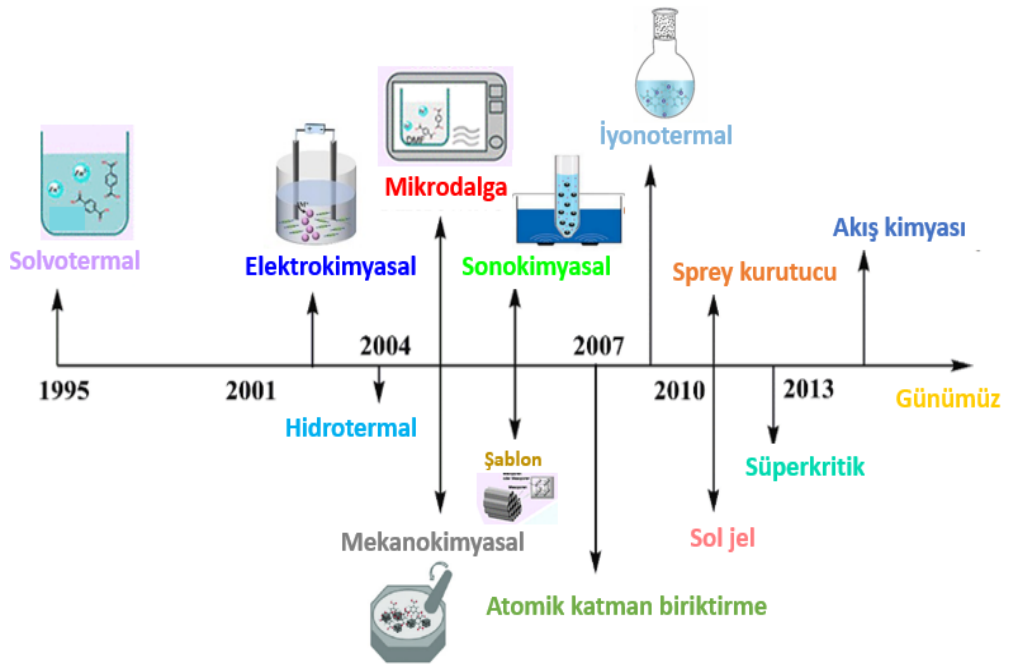
ZIF-8 kompozitinin çeşitli sentez yöntemleri tanıtılmıştır; örneğin, nanoparçacıkların (NP'ler) ZIF-8 içine enkapsülasyonu, NP'lerin ZIF-8 yüzeyine yüklenmesi veya ZIF-8'in nanorodlar (NP'ler/NR'ler), polimerler, lifler vb. ile birleştirilmesi gibi yaklaşımlar, ZIF-8'in potansiyel uygulamalarını daha da geliştirmeyi ve genişletmeyi hedefler (Şekil 2.14) (Ahmad vd. 2024, Dai vd. 2021).



Şekil 2.14 ZIF-8 yapılarına yüklenen çeşitli yapılar (Dai vd. 2021)

## 2.2.2 MOF sentez yöntemleri

MOF'lar, metal iyonlarının organik ligandlarla birleşmesi sonucu oluşan gözenekli malzemelerdir. MOF'ların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Solvotermal yöntemle başlayan sentez yöntemleri zaman içerisinde farklı yöntemlerinde uygulanmasıyla çeşitli hale gelmiştir (Şekil 2.15). MOF sentezinde en çok kullanılan solvotermal, mikrodalga, elektrokimyasal, mekanokimyasal, sonokimyasal yöntemler ve yeni geliştirilen sprej kurutma, difüzyon yöntemi, iyonotermal sentez ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri kullanılmaktadır (Udaya Rajesh vd. 2024).



Şekil 2.15 MOF Sentez yöntemlerinin zaman içerisinde gelişim süreci (Udaya Rajesh vd. 2024)

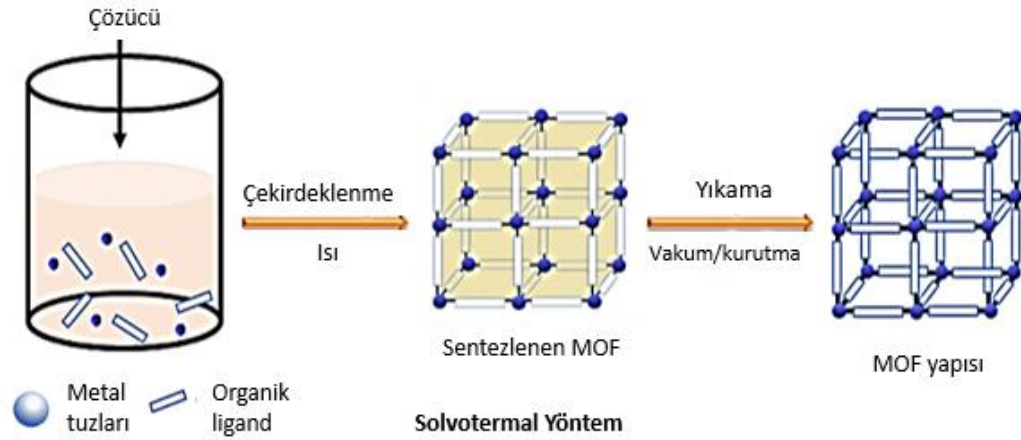
MOF sentez yöntemlerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Elde edilmek istenen MOF yapısına göre uygun sentez yöntemiyle istenilen özelliklerde ve yapıda MOF elde edilebilir. Çizelge 2.2'de MOF sentez yöntemleri genel olarak avantaj ve dezavantajlar olarak değerlendirilmiştir (Chakraborty vd. 2023, Fu vd. 2025).

Çizelge 2.2 Sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Chakraborty vd. 2023, Fu vd. 2025)

Sentez Yöntemleri	Avantajlar	Dezavantajlar
<b>Solvotermal sentez</b>	Kristallerin kolay ve yüksek kalitede eldesi Yapısal karakterizasyon XRD kullanımı Yeni yapıların eldesi daha kolay	Çözünabilir başlangıç bileşenleri gerekliliği Uzun süre Fazla çözücü gereksinimi, yüksek miktarda atık çözücü Asit oluşumu, metal tuzu korozyon/patlayıcı etkisi Tüm MOF'lara uygulanamaz Bazı solventlerine aktivasyon gerekliliği
<b>Mikrodalga sentezi</b>	Kısa sürede etkileşim, kısa sürede ısı artışı ve hızlı tepkime, hızlı kristalleşme Kristal boyutunu kontrolü Yüksek saflık ve faz seçiciliğinde yüksek verim	Parçacık boyutunun küçük olması saflaştırma işlemlerini zorlaştırır Isıya duyarlı çözücüler ve reaktiflerde kullanılamama Mikrodalga radyasyonunun gücünün ayarlanma zorluğu ve tekrarlanabilirlik problemi
<b>Sonokimyasal sentez</b>	Hızlı, verimli enerji kullanımı ve çevre dostu Nano kristal yapı eldesi Hızlı kristalizasyon oranı ve küçük parçacık eldesi	Sıcaklık kontrolü zor Uzun tepkime süreleri kristal bozunmasına neden olabilir Tüm MOF yapılarına uygulanamaz
<b>Elektrokimyasal sentez</b>	Sürekli proses endüstriyel ölçekte uygulanabilir Yüksek katı ürün eldesi Metal tuzu gerektirmez	Düşük kaliteli ürün Sadece anot oksidasyonu olduğunda kontrollü üretim
<b>Mekanokimyasal sentez</b>	Çözücü gerektirmeyen çevre dostu sentez Kısa tepkime süresi Geleneksel yöntemlere kıyasla düşük maliyet Yüksek üretim verimi	Kısa süreli tepkimeler her sistemde uygulanamaz Neme duyarlı Düşük gözenek boyutu ve kristallik
<b>İyonik termal sentez</b>	Yeşil sentez yöntemi Termal dayanım Fizikokimyasal özellikler kontrol edilebilir	İyonik sıvılardaki safsızlık veya katkı düşük termal kararlılığa neden olabilir
<b>Sprey Kurutma</b>	Sürekli akış sentez için uygulanabilir Parçacık boyutu dağılımı kontrol edilebilir Çözücü geri kazanımı Yüksek verim	Düşük gözeneklilik ve kristallik Kısa süreli tepkimeler her sistemde uygulanamaz
<b>Buhar Biriktirme (CVD)</b>	MOF film yapıları eldesi Yüzey karaklılığını artırır Homojenliği artırır	Kompleks proses süreci Termal duyarlılık Enerji gerekliliği
<b>Difüzyon sentezi</b>	Hassas MOF'lar hafif tepkime koşullarında sentezlenir.	Uzun tepkime süresi

### 2.2.2.1 Solvotermal yöntem

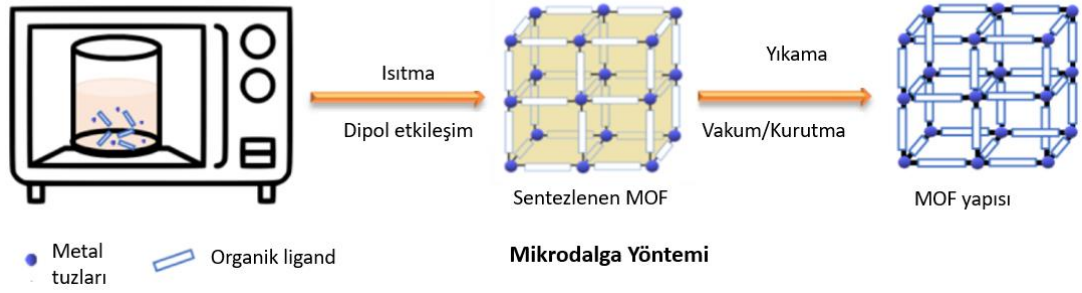
Solvotermal yöntem metal tuzları ve organik ligandların, protik (metanol, etanol vb.) veya aprotik (DEF, DMF, NMP, DMSO, DMA, asetonitril, toluen vb.) organik çözücülerde karıştırılarak MOF'ların sentezlenmesine dayanır (Şekil 2.16). Bu yöntem; uygulama kolaylığı, yüksek kristallik ve verim eldesi, ılıman koşullarda (oda sıcaklığı, ortam basıncı gibi) sentez gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee vd. 2013, Yusuf vd. 2022).



Şekil 2.16 Solvotermal sentez yöntemi (Lee vd. 2013)

### 2.2.2.2 Mikrodalga destekli yöntem

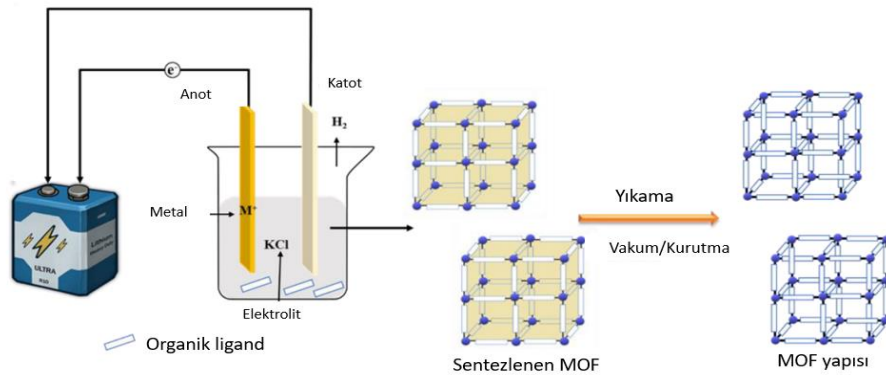
Mikrodalga destekli sentez, hidrotermal koşullarda mikrodalga radyasyonunda ısıtma işlem süresinin kısa olması nedeniyle birçok MOF türünün hazırlanmasında uygulanmıştır. Mikrodalga sistemi elektromanyetik dalgalar ile polar çözücülerin etkileşimiyle moleküllerin titreşimi sonucu ortaya çıkan kinetik enerjinin ısı enerjisine dönüşerek ısıya açığa çıkmasıdır. Kimyasal sentezlerde ısı işlem amacıyla oldukça yaygın kullanılan yöntem, nano metal oksit parçacıklarının hazırlanmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistem uygun çözücü içerisine bileşenlerin karıştırılması ve uygun bir kap (Teflon) ile kapatılarak moleküllerin titreşim hareketiyle açığa çıkan ısı sayesinde karışım hızla ısınarak hızlı kristalleşme sağlanır (Şekil 2.17) (Lee vd. 2013, Yusuf vd. 2022).



Şekil 2.17 Mikrodalga sentez yöntemi (Lee vd. 2013)

### 2.2.2.3 Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem, metal tuzlarının yerine elektrokimyasal olarak metal iyonlarının metalik elektrot anot üzerinden ortama verilmesi ile metal tuzu anyonlarının korozif etki gibi dezavantajlarını gideren daha yüksek verimle MOF eldesi sağlamaktadır (Şekil 2.18). Bu sentez yöntemi, anyonların uzaklaştırılmasını gerektirmediğinden MOF'ların hazırlanması için çevre dostu bir yaklaşım olarak kabul edilir (Lee vd. 2013, Yusuf vd., 2022).

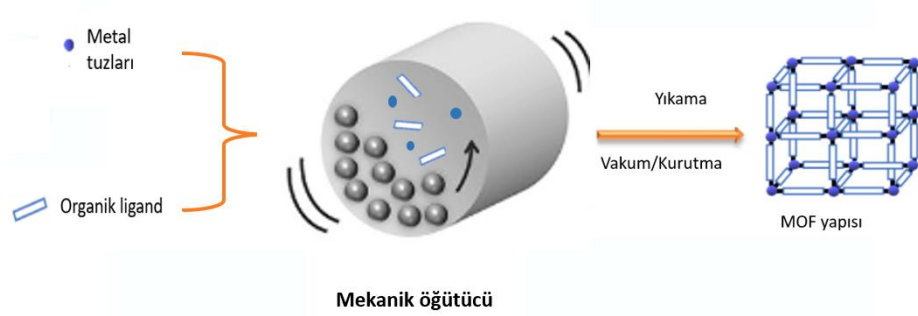


Şekil 2.18 Elektrokimyasal sentez yöntemi (Lee vd. 2013)

### 2.2.2.4 Mekanokimyasal yöntem

Mekanokimyasal yöntem; bilya, havan gibi mekanik olarak başlangıç maddelerinin katı formda biraraya getirilmesi ve çözücü gerektirmeden MOF sentezlenebilmesine dayanır (Şekil 2.19). Mekanokimyasal yöntem diğer yöntemlere göre daha ılıman koşullarda,

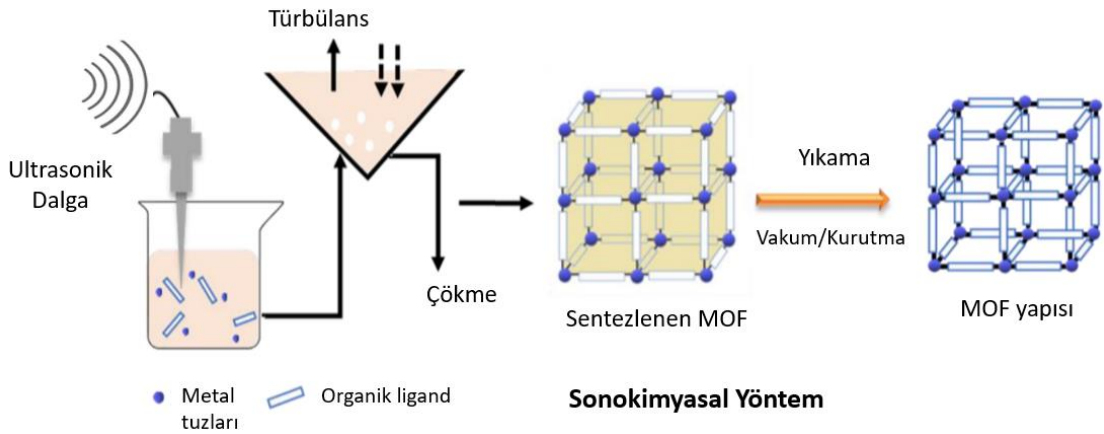
basit ve hızlı olması sebebiyle büyük ölçekli sentezlerde kullanılmaktadır (Lalawmpuia vd. 2023, Lee vd. 2013, Yusuf vd. 2022).



Şekil 2.19 Mekanokimyasal sentez yöntemi

### 2.2.2.5 Sonokimyasal yöntem

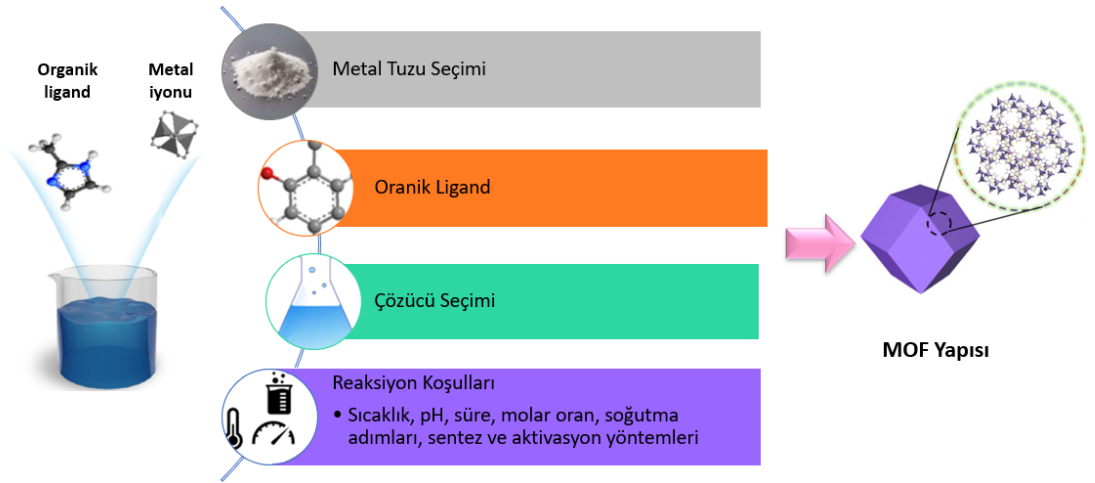
Sonokimyasal yöntem, ultrasonik dalgalarla başlangıç maddeleri olan metal tuzu ve organik ligand içeren çözeltide sonikasyon sürecinde MOF'ların kristalleşme süresini kısaltarak hızla sentezlenmesini sağlamaktadır (Şekil 2.20). Bu yöntemde, 20 kHz ile 10 MHz arasında ultrasonik titreşimler ile çözeltide kabarcıkların oluşur ve MOF yapıları kristallenir (Lee vd. 2013, Yusuf vd. 2022).



Şekil 2.20 Sonokimyasal sentez yöntemi (Lee vd. 2013)

### 2.2.3 MOF'ların sentezini etkileyen faktörler

MOF yapıları inorganik ve organik bileşenlerin birleştirilmesiyle oluşan gözenekli ve kristal malzemelerdir. Bileşenlerin çeşitliliği çok sayıda MOF yapısının oluşmasını ve öngörülebilir MOF tasarımlarını sağlar. 2023 yılı itibariyle Cambridge Kristalografi Veri Merkezi'nde (CCDC) yaklaşık 100.000 MOF yapısı bulunduğu belirtilmiştir. MOF'ların tasarımı, istenilen özelliklere ve kullanım amacına uygun yapıların eldesi için metal iyonlarının, organik ligandların, uygun çözücü ve tepkime şartlarında biraraya getirilerek hazırlanmasına dayanır. Tepkime şartları, çözücü seçimi, metal tuzu ve organik ligand seçimine bağlı olarak elde edilen yapı farklılaşmaktadır (Şekil 2.21) (Afrin vd. 2022, Glasby vd. 2023, Poonia vd. 2023, Seetharaj vd. 2019).

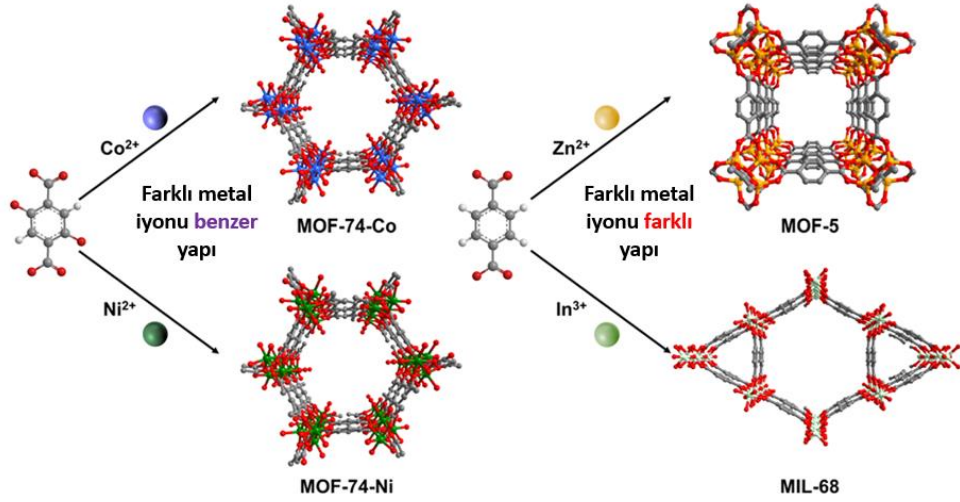


Şekil 2.21 MOF'ların sentezini etkileyen faktörler

#### 2.2.3.1 Metal tuzunun seçimi

MOF yapılarının sentezinde önemli bir yeri olan metal iyonu kaynağı olarak kullanılan tuzlar, inorganik ve organik asit tuzlarıdır. İnorganik asit tuzları; karbonatlar, sülfatlar ve nitratlardır. Organik asit tuzları genellikle asetatlar ve türevleridir. Metal iyonları kafes yapısında yapı düğümü olarak yer alır, koordinasyon geometrisini şekillendirir ve yoğunluğu arttıkça MOF yapısını daha kararlı hale getirir. Metal iyonu değişikliği aynı organik ligandla farklı veya benzer yapılar oluşturabilir (Şekil 2.22). MOF sentezinde

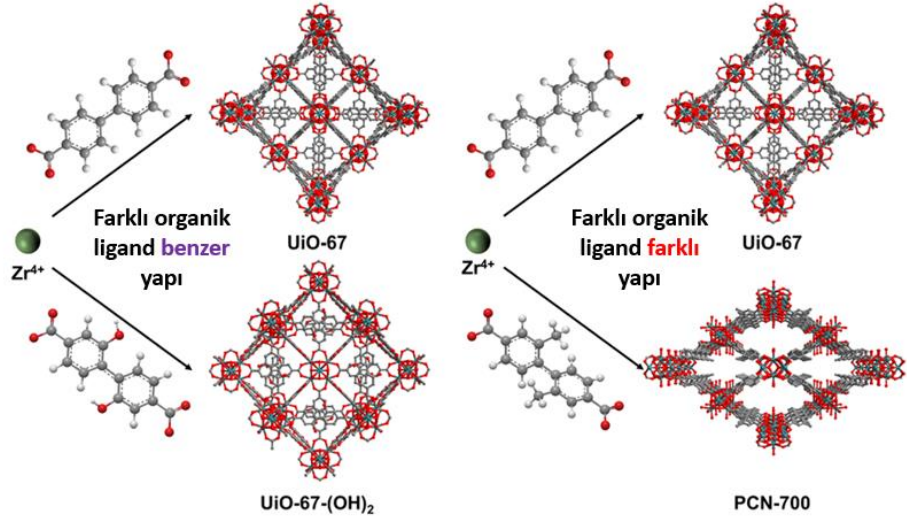
istenilen özelliklere göre metal iyonu seçimi yapılabilir. Genellikle fiziksel dayanım için; Zr, Al, Cr, Fe gibi metaller, kimyasal reaktivlik ve katalitik özellik için; Fe, Co, Ni, Cu gibi metaller, biyomateryaller için; Mg, Ca, Fe, Zn gibi metaller tercih edilir (Afrin vd. 2022, Poonia vd. 2023).



Şekil 2.22 Metal iyonu seçiminin MOF yapısına etkisi (Afrin vd. 2022)

### 2.2.3.2 Organik ligand seçimi

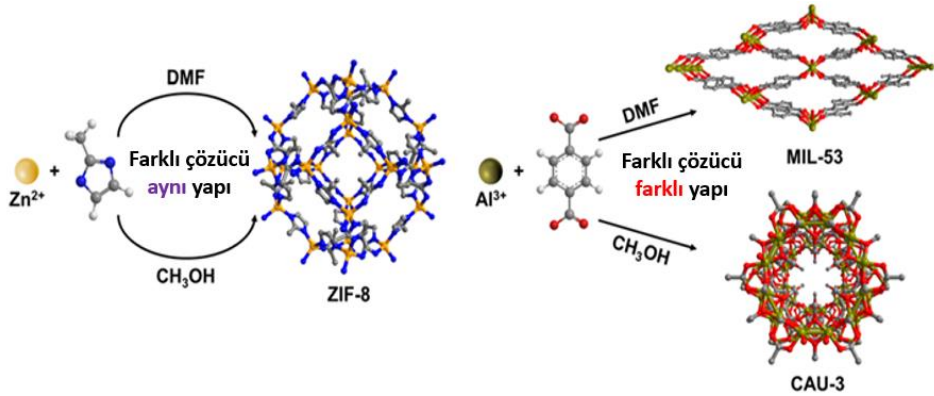
Organik ligandlar, MOF yapılarının geometrik yapısından işlevine kadar birçok özelliği üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Organik ligandlar çerçeve yapısının esnekliği, gözeneklilik, yüzey alanı gibi birçok karakteristik özelliği üzerinde belirleyici olmasının yanı sıra kararlılığını da etkileyen önemli bir bileşendir. Ayrıca MOF yapılarında sıkça kullanılan esneklik ve rijitlik kavramları da yine organik ligandların yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. En yaygın kullanılanları, koordinasyon bağ çeşitliliği oluşturma açısından çok sayıda bağlantı noktalarına sahip olan karboksilat, fosfonat ve azot içeren organik ligandlardır. Metal iyonu değişikliğinde olduğu gibi, organik ligandların değişimi de aynı metal iyonu farklı organik ligandla benzer yapı veya farklı yapılar oluşturabilir (Şekil 2.23) (Afrin vd. 2022, Han vd. 2024, Zhao ve Miao 2024).



Şekil 2.23 Organik ligand seçiminin MOF yapısına etkisi (Afrin vd. 2022)

### 2.2.3.3 Çözücünün seçimi

MOF'ların sentezinde çözücü seçimi yapı yönlendirmesi nedeniyle oldukça önemlidir. Metal iyonlarıyla gerçekleştirdikleri koordinasyon yapıları morfolojiyi etkiler. Bazı çözeltiler metal iyonlarıyla koordinasyon gerçekleştirmezler ve bu oluşan kristal büyüme sürecini etkiler. Çözücü olarak genellikle DEF, DMF, DMSO, DMA, aseton, alkol, asetonitril gibi polar, kaynama noktası yüksek, organik ligandların çözünebildiği kimyasallar kullanılır. Aynı metal iyonu ve organik ligandla farklı çözeltilerle aynı veya farklı yapılar elde edilebilir (Şekil 2.24). Organik ligandların protonasyon sürecini de çözücüler etkilemektedir (Afrin vd. 2022, Han vd. 2024, Zhao ve Miao 2024).



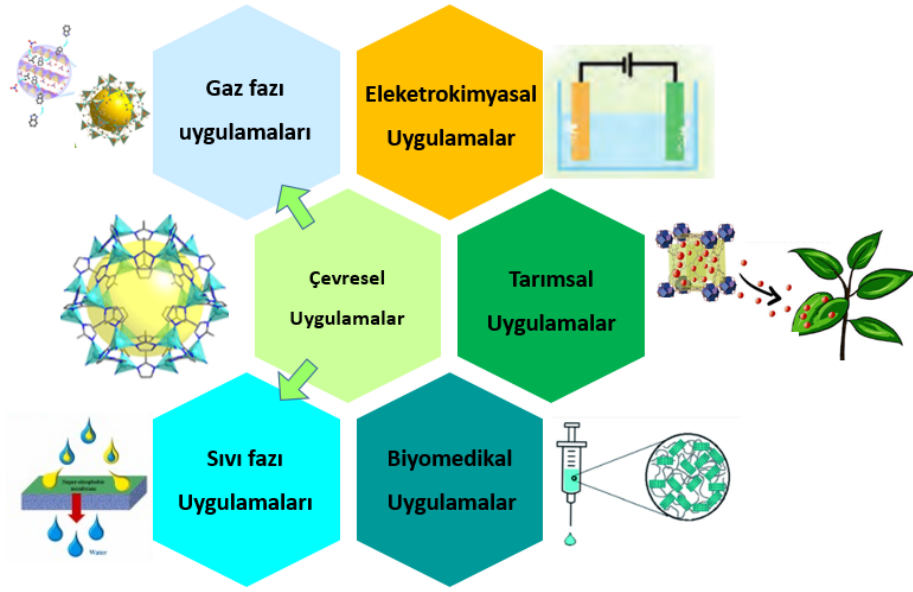
Şekil 2.24 Çözücü seçiminin MOF yapısına etkisi (Afrin vd. 2022)

#### 2.2.3.4 Tepkime koşulları

MOF yapılarının sentezinde girdiler olan metal tuzu, organik ligand ve çözücü dışında bunların biraraya getirildiği ortam koşulları da oldukça önemlidir. Tepkime koşulları; sıcaklık, pH, molar oran, süre, sentez ve aktivasyon koşulları gibi birçok parametre yer almaktadır. Her parametre MOF yapısını etkileyebilmektedir. Örneğin; yüksek sıcaklık, sentezlenen MOF'ların çekirdeklenme ve kristal büyümelerini artırır. Sıcaklık değişimi doğrudan morfolojiyi etkilemektedir. Başlangıç maddelerin bileşim oranları bir diğer parametredir. Molar oran oluşan MOF yapısını değiştirebilmekte ve farklı MOF yapıları oluşturulabilmektedir. Ortam pH değeri organik bağlayıcıların protonlaşmasını etkilediği için farklı pH değerlerinde MOF yapılarının kristal ağ yapıları ve koordinasyon bağları değişmektedir. Yüksek pH değerlerinde iç içe geçiş ve boyut artmaktadır. Ayrıca MOF yapılarının rengi de pH değerine göre değişkenlik gösterebilmektedir (Han vd. 2024, Łuczak vd. 2023, Seetharaj vd. 2019).

#### 2.3 MOF Uygulamaları

MOF'lar kristal yapısı, gözeneklilik ve geniş yüzey alanı gibi özelliklerinin dışında fonksiyonelleştirilebilen yapısı sayesinde kullanımını her geçen gün artırmaktadır. MOF'lar özellikle diğer gözenekli malzemelerde olduğu gibi Şekil 2.25'te olduğu gibi gaz adsorpsiyonu, ayrılması, depolanması gibi gaz uygulama alanlarında, ilaç yükleme ve salımı gibi ilaç uygulamalarında, sensörler, piller, enerji depolama, enerji dönüşümü, süper kapasitörler gibi elektrokimyasal uygulamalar, atık su ve gaz ayırma membranları gibi çevresel uygulamalar dışında son yıllarda pestisit ve gübre gibi tarımsal kimyasalların yükleme ve salımında kullanılarak gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir (Jiao vd. 2019, Kouser vd. 2022, Udaya Rajesh vd. 2024).



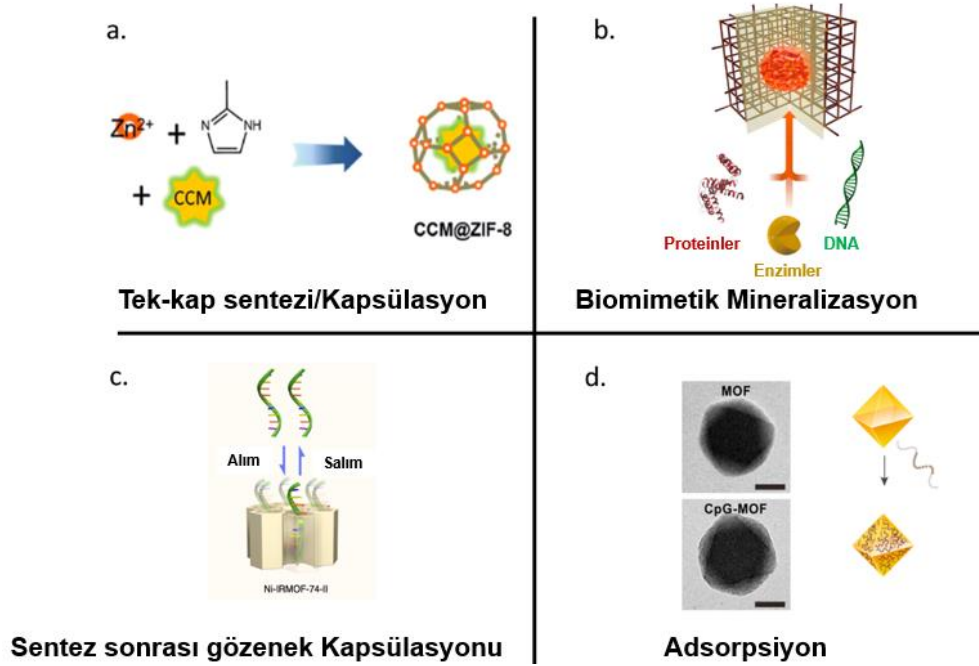
Şekil 2.25 MOF uygulama alanları

MOF'ların ayarlanabilir yapıya sahip olması, esnekliği, basit sentez prosedürü, yapısal çeşitlilik ve işlevsellik onu diğer malzemelerden ayırarak çok yönlü uygulamalarda öne çıkarmaktadır. En önemli özelliklerinden biri bulunduğu ortamın özelliklerine göre pH, sıcaklık ve ışık gibi dış uyaranlardan etkilenmesidir. Bu özellik onların çevresel durumlara göre yapısal değişim göstermesini de beraberinde getirmektedir. Özellikle kontrollü salım uygulamaları ve sensör uygulamaları en önemli örnekleridir (Fatima vd. 2023).

### 2.3.1 Biyomedikal uygulamalar

MOF yapılarının giderek yaygınlaşan kullanım alanı biyomedikal özellikle ilaç yükleme çalışmalarında oldukça artan bir ivme kazanmıştır. İlk olarak ibuprofenin yüklenmesi ve kontrollü salımı incelenmiş ardından birçok MOF yapısı çeşitli ilaç, protein, nükleik asit gibi biyo moleküllerin yüklenmesinde araştırılmıştır. MOF yapılarının üstün özellikleri özellikle ilaç uygulamalarında gözeneklilik, yüzey alanı, boşluk hacmi ve ayarlanabilir yapı yüksek yükleme kapasitelerine ulaşılmasını sağlamaktadır (Lawson vd. 2021).

MOF yapılarına ilaç yüklenmesinde birçok uygulama olup en çok tercih edilenleri; tek-kap sentez yöntemi/kapsülasyon, yüzey yüklemesi/adsorpsiyon sentez sonrası gözenek enkapsülasyonu, biyomimetik mineralizasyon Şekil 2.26’te verilmiştir (Liang vd. 2015). Biyomimetik mineralizasyon canlıların doğal dokusal sistemlerinde bulunan biyoaktif moleküler üretimlerinin sürdürülebilmesi için, MOF yapılarıyla kapsülleyerek doğal süreçlere dahil olmasını sağlamaktır.



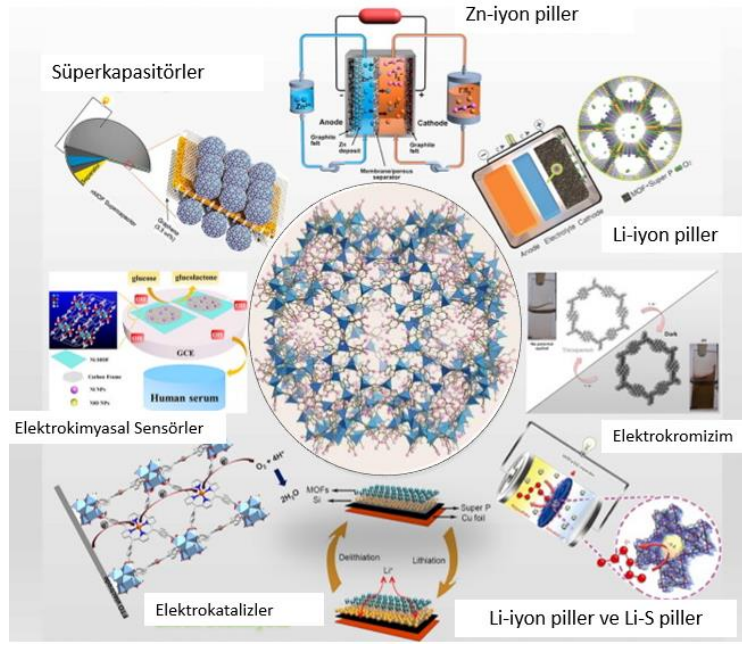
Şekil 2.26 MOF yapılarına ilaç yükleme yöntemleri (Liang vd. 2015)

MOF yapılarının çeşitli yüzey modifikasyonlarıyla hedef molekülün yapıya dahil edilmesi sırasında fizikokimyasal özellikleri çok fazla etkilenmediği için işlevselleştirilebilirler. Bu durum uygulama alanları açısından ve kullanılacak molekül çeşitliliğini artırmaktadır. MOF'lar koordinatif bağlardan dolayı zayıf etkileşimlere sahiptir ve bu durum biyolojik ortamlarda kolayca bozunabilmelerini sağlamaktadır. Biyoboznur ve biyoyumlu yapıları nedeniyle pH, ışık, sıcaklık, glikoz seviyeleri gibi çeşitli dış uyaranlara duyarlı olarak biyolojik sistemde etkileşime girebilirler (Kang vd. 2025).

Geleneksel ilaç tedavi yöntemleri, yüksek toksisite ve düşük emilim nedeniyle kullanımını sınırlamaktadır. Özellikle ilaçların yan etkileri, ilaçlarının düşük seçiciliğinden kaynaklanır. Geleneksel formülasyonlar, vücuttaki sağlıklı doku ile hastalıklı doku arasında ayırım yapamadığı için genel olarak dokulara zarar vermektedir. Hastalıklı dokuların fizyolojik pH değeri, normal dokulara göre daha düşük olduğundan pH duyarlı bir ilaç salımı tedaviler için kullanılabilir. Ayrıca biyomedikal uygulamalarda MOF yapılarının manyetik özelliklerinden de faydalanılmaktadır. MOF'lar manyetik alana oldukça duyarlıdır ve bu özellikleri ilaç dağıtım sistemleri, manyetik hedefleme, manyetik ayırma ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır (Amur vd. 2023, Fatima vd. 2023, Hyjek ve Jodłowski 2023, Yun Liu vd. 2020).

### **2.3.2 Elektrokimyasal uygulamalar**

Günümüzde enerjinin depolanması oldukça önemli olup gözenekli malzemeler bu alanda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Özellikle MOF yapılarının kompozitleri bu alanda yaygın kullanıma sahiptir. MOF kompozitleri, MOF'ların tek başına gerçekleştiremeyeceği birçok avantajla beraber piller, sensörler, süperkapasitörler ve kataliz gibi elektrokimyasal uygulamaya sahiptir. Sürdürülebilir enerji kullanımı ve depolanması, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar uygulama alanlarının başında gelir. MOF yapılarının mekanik ve elektriksel özellikleri yeni nesil enerji depolama materyallerinin tasarımında birçok çalışma yapılmasını sağlamıştır. MOF'ların özellikle metal-ligand koordinasyon bağlarındaki yapısal çeşitlilik hassas ve seçici sensörler yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Gaz sensörleri, biyomolekül algılanması ve çevresel kirleticilerin gözlenmesi gibi çeşitli sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, metal oksit nanokompozitler ve karbon tabanlı malzemelerle kompozit hale getirilen MOF'lar, sinyalizasyon ve hassas algılama sağlamaktadır. Lityum-İyon Piller (LIBs) taşınabilir elektronik cihazlar, güç istasyonları ve elektrikli araçlarda kullanılmaktadırlar. Hafif ve uzun ömürlü olmaları enerji depolamada avantajlı hale getirmektedir. MOF yapıları ve kompozitleri LIB uygulamaları için katot, anot ve elektrolit olarak kullanılabilirler (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 MOF yapılarının elektrokimyasal uygulamaları (Y. Xu vd. 2018)

Süperkapasitörler yüksek enerji ve güç yoğunluğu, uzun döngü süresi, ve kullanım esnekliği ile üstün özelliklere sahip materyallerdir. Süperkapasitörler yapı olarak bataryalar gibi iki elektrot ve iyon geçirgen bir membran ile ayrılmışlardır. MOF yapıları elektrokimyasal uygulamalarda genel olarak çeşitli materyallerle kompozit hale getirilerek kullanılırlar. MOF yapılarının iletkenliği az olduğu için grafen ve polimerik materyallerle metal süperkapasitör uygulamalarında üstün özellikler gösterirler (Y. Xu vd. 2018).

MOF'lar, enerji depolama ve enerjii dönüştürme uygulamaları için gelişmiş materyallerdendir. MOF kompozitler, yakıt hücrelerinde, süperkapasitörlerde, lityum iyon pillerde ve hidrojen depolama gibi elektrokimyasal özelliklerinden faydalanılarak ve fonksiyonelleştirilerek yüksek performanslı enerji materyalleri olarak kullanılmaktadırlar.

### 2.3.3 Çevresel Uygulamalar

MOF'ların çevresel uygulamalarda adsorpsiyon özelliğinden faydalanılarak, yaygın olarak atıksularda ve endüstri atıklarındaki kirleticilerin giderimi, su arıtma, gazların taşınması, depolanması, ayrılması ve giderimi gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Metal organik kafeslerin ilk uygulama alanlarından olan gaz uygulamaları oldukça yoğun çalışılan ve çok sayıda MOF çeşidinin incelendiği bir uygulama alanıdır. MOF'ların kontrol edilebilir yapıda olması, ayarlanabilir gözenek yapısı, yüzey alanı, kolay sentezlenebilmesi ve işlevselleştirilebilmesi gibi üstün özellikleriyle gözenekli malzemeler içerisinde öne çıkmaktadır. MOF yapılarının kimyasal kararlılığı özellikle gaz giderim uygulamalarında ortam koşulları açısından da avantaj sağlamaktadır. Deneysel ve moleküler modelleme çalışmalarında MOF yapılarının gaz adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde sonuçların paralel bulunduğu ve yüksek miktarda adsorpsiyon gerçekleştirebildiği gösterilmiştir. Ayrıca MOF'lar çeşitli kimyasal gruplarla fonksiyonelleştirilerek gaz yakalama kapasiteleri, kararlılıkları ve seçicilikleri artırılmaktadır (Poonia vd. 2023, Salahshoori vd. 2024).

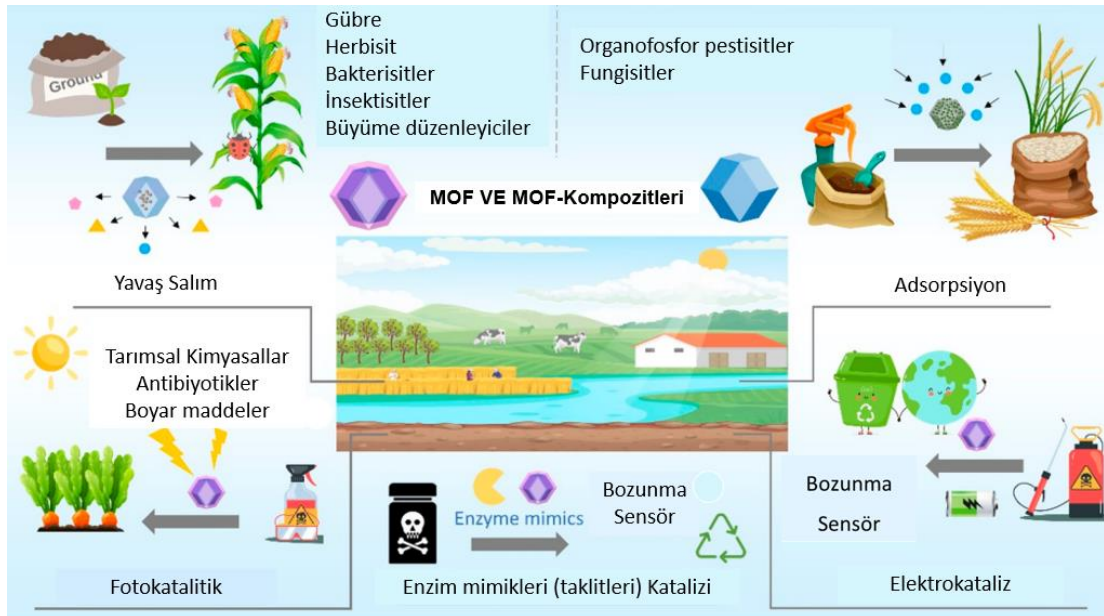
MOF'ların kimyasal kararlılığı ve geniş yüzey alanı su kirliliğiyle önlenmesinde, su arıtımı ve endüstriyel atık yönetimi gibi çevresel sorunların çözümünde etkili bir membran aracı haline getirmektedir. Gözenek boyutlarına dayalı olarak membran seçiciliğini artırmakta ve farklı özelliklerden molekülleri adsorplayabilmektedir. Özellikle su ortamında kararlı yapısıyla birçok MOF bulunmaktadır. Kararlık dışında seçicilik ve geçirgenlik özellikleri, yeniden kullanılabilirlikleri membran uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. MOF yapıları membran uygulamalarında mekanik kararlılıklarını artırmak amacıyla polimer gibi materyallerle kompozit oluşturularak kullanılırlar (Ahmad vd. 2024, Salahshoori vd. 2024).

Kirleticilerin ayrılmasında gözeneklerin geçirgenliğinden faydalanılır. Moleküler düzeyde filtrasyon küçük moleküllerin membrandan geçişine olanak sağlarken makro molekülleri tutar. Özellikle bu sistemler makromoleküllerin, askıda katıların ve kollidlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli MOF türlerinin hidrofilik

özellikleri su ile hidrojen bağı oluşturarak geçirgenliği artırmakta ve su arıtımında avantaj sağlamaktadır (Fu vd. 2025).

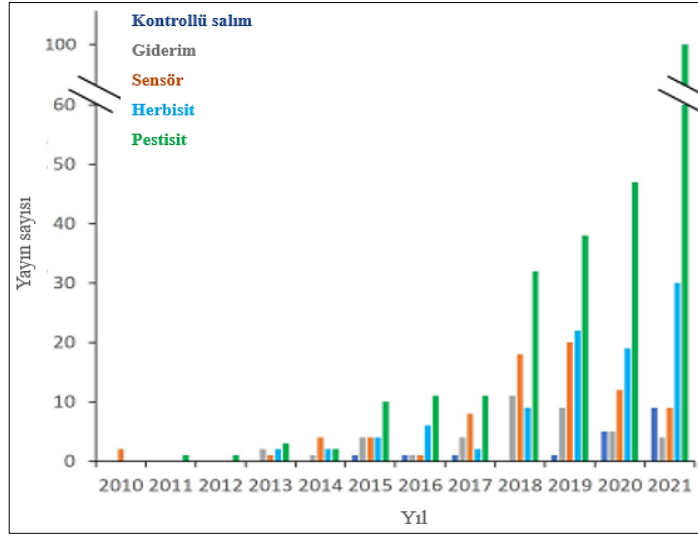
### 2.3.4 Tarımsal Uygulamalar

Tarımsal kimyasallar, dünya genelinde gıda talebinin niteliksel ve niceliksel olarak karşılanmasında büyük öneme sahip olup bitki besleme ve bitki koruma (zararlı böcekler, mantarlar, kemirgenler veya yabancı otlarla mücadele) amacıyla kullanılmaktadırlar. Tarımsal kimyasalların yaygın ve yoğun kullanımı kirlilik, biyobirikim ve zararlıların direnç geliştirmesi gibi bazı önemli sorunlara sebep olmaktadır. Bu nedenle, tarımsal kimyasalların kontrollü salımı sayesinde azaltılmış dozları ile su ve toprak kaynaklarında kapsamlı bir şekilde tespit edilmesi gereklidir. Son yıllarda tarımsal kimyasalların uygun dozda uygulanması, tespiti ve uzaklaştırılması için fonksiyonel malzemelerin geliştirilmektedir. Metal-organik iskeletler (MOF'ler), adsorpsiyon kapasitesi, algılama ve katalitik özellikleri sayesinde tarım alanında büyük bir potansiyele sahiptir. MOF yapıları tarımsal uygulamalarda; çevresel kirlenici kimyasalların giderimi ve azaltılması, kontrollü salımı ve algılanması üzerine yoğunlaşmıştır (Rojas vd. 2022).



Şekil 2.27 Tarımda MOF uygulamaları (Cui vd. 2024)

Şekil 2.27’de görüldüğü üzere tarımda birçok alanda fonksiyonel yapıları sebebiyle MOF yapıları uygulanmaktadır. Tarımda metal organik kafeslerin (MOF'lar) kullanımına yönelik araştırmalar giderek artmaktadır (Şekil 2.28) (Cui vd. 2024). MOF'ların gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı/yükleme kapasitesi, ayarlanabilir gözeneklilik, erişilebilir aktif bölgeler ve kolay işlevselleştirme özellikleri, MOF yapılarını besin maddelerinin/pestisitlerin kontrollü salımı için ve ayrıca adsorpsiyon/bozunma ile giderimleri için taşıyıcı platformlar olarak kullanıma uygun hale getirmektedir (Karimi-Maleh vd. 2024). MOF'lar farklı kirleticilerin sudan giderilmesi (esas olarak adsorpsiyon veya bozunma süreçleri) için araştırılmıştır. Sensör amaçlı kullanılan Lüminesans MOF'ların kimyasal algılama yeteneğinin nedeni sadece tetiklenen ışıltama özelliği değildir. Geniş gözenek boyutu çeşitliliği, güçlü floresan emisyonu ve geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle tarımsal kimyasalları kolayca tespit edebilir. Son zamanlarda, doğal sularda artan varlıkları ve canlılar için ciddi toksisiteleri nedeniyle tarımsal kimyasallar da hedef kirleticiler olarak dahil edilmiştir. MOF'lar gözenekli yapısı sayesinde hem dış hem de iç yüzey tarafından bitkilerle etkileşime girer. Buna ek olarak, hem iç hem de dış yüzeylerin fonksiyonel gruplarla işlevselleştirilmesi uygulanabilirliğini artırmaktadır. Bu tür uygulamalar için kullanılacak ideal MOF "çevreci" olmalıdır, yani çevre dostu metal ve organik bağlayıcıya dayanmalı ve en çok arzu edilen su olmak üzere toksik olmayan bir çözücüde hazırlanmalıdır. Gübrelere yönelik bir MOF matrisinin kararlılığı, besin maddesinin uygun bir zaman diliminde salımını garanti etmek için yeterli olmalıdır, ayrıca matris çevresel ajanlar tarafından zararlı olmayan yan ürünlere biyolojik olarak parçalanmalıdır. Literatürde, MOF'larla ilgili çevresel zararına ilişkin herhangi bir rapor bulunmamaktadır (Basak vd. 2024, Guo vd. 2021, S. Liu vd. 2022, Rojas vd. 2022).



Şekil 2.28 MOF yapılarının tarımsal uygulamalarda kullanımı (Mart 2022 itibariyle) (Cui vd. 2024)

MOF'lar, bitkiler için besin olarak gerekli temel elementler olan azot, fosfor ve mikro besinler olan demir, çinko, bakır vb. içerebildiklerinden gübre olarak kullanılabilirler. Farklı MOF türlerinin farklı bitkilerin büyüme hızı üzerindeki etkileri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve MOF'un gübre olarak potansiyeli değerlendirilmiştir. MOF yapılarının kontrollü veya yavaş salımlı gübrelerin geliştirilmesi için potansiyel öneme sahip olduğu bitki ve yetişme ortamında biyoyumlu yapısıyla kullanılabileceği belirtilmiştir (Asemave ve Lubem 2024, K. Wu vd. 2022).

## 2.4 Gübre

Bitkiler, büyüme ve gelişim süreçlerinde besin elementlerine ihtiyaç duyarlar ve toprakta bulunan besin elementlerini kullanırlar. Toprak her zaman bu elementleri yeterli ve dengeli miktarda sunamadığından, eksikleri gidermek ve verimi artırmak amacıyla gübre kullanılmaktadır. Gübreler, bitki besin ihtiyaçlarını karşılayarak büyümeyi destekler ve ürün kalitesini artırır. Bitkilerin sağlıklı gelişimi için gerekli olan besin elementleri, ihtiyaç miktarlarına göre makro besin maddeleri ve mikro besin maddeleri olarak iki gruba ayrılır. Bu elementler, bitki metabolizmasının farklı düzeylerdeki işleyişini destekler ve büyümeyi teşvik eder. Makro besin maddeleri arasında karbon, hidrojen, oksijen, azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürt yer alır; bu elementler

1 ppm'den fazla miktarda gereklidir (Çizelge 2.3) ve özellikle azot, bitki verimini en çok etkileyen element olarak öne çıkar (Finch vd. 2014). Mikro besin maddeleri ise 1 ppm'den daha az miktarlarda ihtiyaç duyulan demir, manganez, çinko, bakır, bor, molibden ve klor gibi elementlerdir (Çizelge 2.4); miktar olarak az olmalarına rağmen bitki metabolizmasında kritik işlevler üstlenirler (Mikula vd. 2020). Bu elementler, topraktan veya gübrelerden sağlanabilir. Gübreler organik ve kimyasal olmak üzere iki ana gruba ayrılır: organik gübreler, hayvan gübresi, kompost, yeşil gübre ve humik maddeler gibi doğal kaynaklardan elde edilir. Toprağın organik madde içeriğini artırarak mikrobiyal aktiviteyi destekler ve toprak yapısını iyileştirir. Ancak etkilerini göstermesi zaman alabilir ve genellikle düşük besin kullanım verimliliğine sahiptir. Organik gübrelerin düzenli kullanımı, karbon emilimini artırarak iklim değişikliğiyle mücadelede katkı sağlar. Aynı zamanda toprak erozyonunu önler ve toprağın su tutma kapasitesini yükseltir. Kimyasal gübreler, azotlu (üre, amonyum nitrat), fosforlu (DAP, TSP) ve potasyumlu (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bileşiklerin yanı sıra mikro element içerikli formülasyonlardan oluşur. Bitkiler için hızlı ve kolay erişilebilir besin kaynağı sunarlar (Finch vd. 2014, Ladha vd. 2005, Penuelas vd. 2023, Srivastav vd. 2024).

Çizelge 2.3 Makro besin elementlerinin fonksiyonu ve eksiklik belirtileri (Finch vd. 2014)

Besin Elementi	Fonksiyonu	Eksiklik Belirtileri
<b>Azot</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Başlıca bileşen: Makromoleküller (ör. proteinler, nükleik asitler, koenzimler, zar bileşenleri, klorofil).</li> <li>-Organik metabolitler (ör. amino asitler, aminler, fitohormonlar, ikincil metabolitler).</li> <li>-Sinyal iyonları/molekülleri (ör. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-En yaşlı yapraklarda genel kloroz.</li> <li>-Bodur büyüme, küçük yapraklar, azalmış sürgün dallanması ve erken çiçeklenme.</li> <li>-Yaprak ve saptta sıklıkla antosiyanoz görülür.</li> </ul>
<b>Fosfor</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Nükleik asitler ve fosfolipitlerin yapısal unsuru.</li> <li>-Enerji metabolizması (ATP ve NADPH).</li> <li>-Fosforilasyon ve defosforilasyon yoluyla sinyal iletimi ve enzim aktivasyonu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Antosiyanoz.</li> <li>-Koyu yeşil ve/veya mor yapraklar.</li> </ul>

Çizelge 2.3 Makro besin elementlerinin fonksiyonu ve eksiklik belirtileri (Finch vd. 2014) (devam)

Besin Elementi	Fonksiyonu	Eksiklik Belirtileri
<b>Kükürt</b>	-Organik metabolitlerin ve hücrenel bileşenlerin yapıtaşı (ör. sistein, metiyonin, glutatyon, ferredoksin ve glukozinolatlar ile alliinler gibi ikincil metabolitler). -Elektron taşınması.	-Genç yapraklarda kloroz. -Bodur büyüme. -Antosiyanoz.
<b>Potasyum</b>	-Hücre büyümesi için osmotik düzenleme ve turgor sağlama. -Stoma açılmasının ve bitki hareketinin düzenlenmesi. -Kation-anyon dengesi, elektro-nötrlük, biyokimyasal pH ayarı. -Biyomoleküller arasındaki bağların kararlılığı.	-En yaşlı yaprakların uçlarında başlayan kloroz, daha sonra kenarlarda nekroza dönüşür. -Bronzlaşma. -Zayıf turgor ve stoma kontrolü nedeniyle gevşek görünüm.
<b>Kalsiyum</b>	-Yapısal unsur. -Zarların, hücre duvarlarının ve hücre iskeletinin kararlılığı. -Sinyalleşme (Ca <sup>2+</sup> ).	-Kök dokusunun parçalanması. -Yaprak kenarlarında ve uçlarında nekrotik lezyonlar. -Meristem ölümü. -Meyve ve sebzelerde nekrotik lekeler. - Yaprak deformasyonu.
<b>Magnezyum</b>	-Klorofilin merkezi elementi. -Enzimler ve substratlar ile elektrostatik etkileşimler ve kompleks oluşumu (ör. Mg-ATP kompleksleşmesi yoluyla ATP aktivasyonu, enerji gerektiren taşıma süreçleri için elzem).	-En yaşlı yapraklarda damarlar arası kloroz; sonunda nekroza dönüşür. -Kloroplastlarda sakaroz ve nişasta birikimi.

Çizelge 2.4 Mikro besin elementlerinin fonksiyonu ve eksiklik belirtileri (Finch vd. 2014)

Mikro Besin	Fonksiyon	Eksiklik Belirtileri
<b>Demir</b>	-Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> veya şelatlar formunda bulunur;	-Genç yapraklarda kloroz (sararma);
	-Oksidoredüktaz enzimlerinin bir bileşeni olarak elektron transferine katılır;	-Bitki organlarının renginin yeşilden beyaza değişmesi;
	-Fotosentez ve solunum süreçlerinde klorofil sentezi için temel bir substrattır.	
<b>Bakır</b>	-Topraktan Cu <sup>2+</sup> veya şelatlar formunda alınır;	-Yaprakların ve başakların beyazlaması;
	-Bitkilerde birçok önemli enzimin bir bileşenidir;	-Olgunlaşma süreçlerinin yavaşlaması.
	-Mantar ve bakteriyel hastalıklara karşı bitki direncini artırır.	
<b>Çinko</b>	-Enzimlerin katalitik özelliklerini etkiler;	-Oksinlerin (bitki büyümesi ve meyve boyutundan sorumlu hormonlar) sentezini bozar;
	-Karbonhidratlar ve proteinlerin metabolizmasında yer alır;	-Yapraklarda benekli kloroz ve elde edilen ürünlerin gelişmemesi;
	-Gen transkripsiyonuna dahil olur.	
<b>Bor</b>	-Hücre duvarlarının ana bileşenlerinden biridir;	-Bitki büyümesinde bozulmalar: Meyveler küçülür ve çatlar, yapraklar sararır ve düşer;
	-Organik bileşiklerin biyokimyasal dönüşümünü düzenler;	-Alt tabakada yetersiz bor miktarına karşı son derece hassas olan ürünler şeker pancarı, patates, kolza ve meyve ağaçlarıdır.
	-Fosforun nükleik asit yapısına dahil edilmesini teşvik eder;	
	-Bitkilerin hormonal dengesinden sorumludur;	
	-Çiçeklenme ve meyve verme süreçlerini uyarır.	
<b>Manganez</b>	-Substrat ve protein arasında şelat bağları oluşturur;	-Kloroz ve ardından yaprakların kahverengileşmesi ve düşmesi;
	-Solunum sürecinde yer alan enzimlerin katalitik özelliklerini uyarır;	
	-Fotosentez sürecinde rol oynar.	
<b>Molibden</b>	-Azot fiksasyonu ve amonifikasyona katkıda bulunan oksidasyon-redüksiyon özelliklerine sahiptir;	-En belirgin olarak baklagillerde görülür;
		-Klorofil miktarında azalma, sapların tepelerinin kuruması ve yaprak kenarlarının kıvrılması.



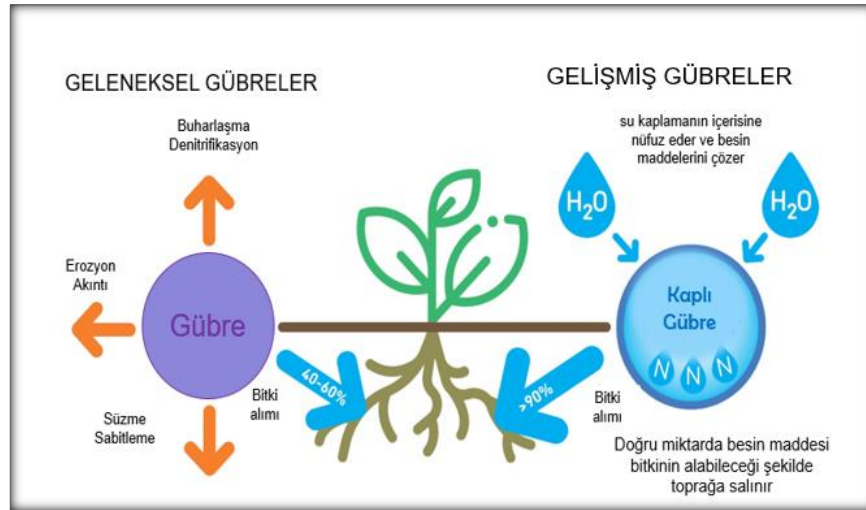
ciddi çevresel sorunlara neden olabilir (Lu vd. 2016). Buna karşın hassas tarım teknolojileriyle entegre edilen kimyasal gübreler, bu olumsuz etkileri en aza indirerek verimi artırabilir; bu nedenle toprağın gerçek ihtiyaçlarına odaklanan dengeli gübreleme stratejilerinin, kimyasal ve organik gübrelerin yanı sıra biyolojik mücadele yöntemleriyle bütüncül biçimde uygulanması büyük önem taşır. Böylece hızla artan nüfus ve azalan tarım arazileri karşısında, sürdürülebilir gübre yönetimi ve uygun besin dengesi oluşturma yaklaşımları geleceğin tarımı için kilit rol üstlenir. Besin elementlerinin kontrollü salımını amaçlayan hassas gübreleme yöntemleri de, hem eksiklikleri gidermekte hem de çevresel kayıpları azaltmakta etkili bir strateji sunarak tarımsal verimliliği yükseltir ve doğal kaynakların korunmasına katkıda bulunur (Sholeha vd. 2024, Xin Zhang vd. 2015).

#### **2.4.1 Kontrollü salımlı gübreler**

Artan dünya nüfusu ve azalan tarım arazileri, mevcut ve gelecekteki tarımsal üretim zorluklarıyla başa çıkmak için tarımda toprak, su, enerji, gübreler ve pestisitler gibi kaynakların daha verimli kullanımı ve insan sağlığı ile çevreyi korumayı hedefleyen yenilikçi çözümlere odaklanmaktadır (Karimi-Maleh vd. 2024). Tarımsal üretimin artırılması için gübrelerin rolü oldukça önemlidir. Geleneksel gübrelerde gözlenen aşırı çözünme, sızıntı ve akış gibi etmenler hem toprak sağlığını zayıflatmakta hem de su kirliliği ve sera gazı emisyonlarına yol açmaktadır. Bu nedenle bitkiler için temel bir besin ögesi olan azotun temin edilmesi, tarımsal üretimde verimliliği artırmak ve yeni ekim alanlarının açılmasını minimize etmek açısından kritik öneme sahiptir. Bitki büyümesi ve yüksek verim için azotun sürekli erişilebilir olması gerekir. Bu nedenle, hem ürün taleplerini karşılayan hem de çevre dostu olan yeni tür azot gübrelerinin geliştirilmesi gereklidir. Ayrıca, bu gübrelerin kullanım miktarını azaltması ve sürdürülebilir tarımsal üretime katkı sağlaması beklenmektedir. Sürdürülebilir tarımsal üretim için besin kullanım verimliliğini en üst düzeye çıkarmak adına kontrollü ve yavaş salımlı gübreler geliştirilmiştir. Kontrollü ve yavaş salımlı gübreler, geleneksel gübre uygulamasına göre verim, besin alımı ve besin kullanım verimliliğinde %25-35 oranında artış sağlayabilmektedir (K. Hu vd. 2023, Su vd. 2024, Xueping Wang vd. 2024).

Genel olarak bitkinin en çok ihtiyaç duyduğu makro besin elementleri olan azot ve fosfor doğal ya da sentetik polimerlerle kaplanarak kontrollü ve yavaş salımlı gübreler ticari olarak üretilmektedir. Kaplama materyalinin kalınlığı ve kimyasal yapısı besinin toprağa zaman içerisinde belli bir süre boyunca salınmasını sağlar. Bu şekilde gübrenin sızıntı şeklinde kaybolması önlenir, toprakta tuz birikimi ve besin kaybı önemli ölçüde azalır. Bitkinin fizyolojik gelişimi için gerekli besin elementlerinin bitki kök bölgesine dengeli ve uzun süreli ulaşmasıyla optimum gübre kullanımı sağlanabilmektedir. Özellikle, kurak iklim koşullarının artışıyla sınırlı sulama koşullarında toprak ve su kaynaklarının korunmasının yanında azalan gübre kullanımı ile maliyetlerin düşürülmesi sürdürülebilir tarımın geleceğinde kritik bir rol oynayacaktır (Dong vd. 2025, Du vd. 2023, Geng vd. 2023, Piroonpan vd. 2024).

Gelişmiş gübrelerin kullanımı, hem mevcut geleneksel gübre kullanımının verimliliğini arttırmak hem de zararlı çevresel etkileri en aza indirmek için faydalı bir yol olarak görülmektedir. Geleneksel gübre yönteminin aksine, gelişmiş gübreler gübredeki kayıp oranını azaltma, gübre uygulama sıklığını düşürme, besin maddelerini sürdürülebilir bir şekilde sağlama ve aşırı dozun potansiyel olumsuz etkilerini azaltma gibi birçok üstün özelliğe sahiptir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 Geleneksel gübre ve gelişmiş gübre salım mekanizması (<https://www.stamicarbon.com/what-we-do/stami-specialties/controlled-release-fertilizer>)

Azotlu gübrelerin yavaş veya kontrollü salımını sağlayan sistemler, mahsul üretiminde yüksek verim seviyeleri sağlarken tarımsal faaliyetlerin çevresel etkisini azaltmak için aktif olarak aranmaktadır. Tarım alanında yavaş salımlı gübreler ve kontrollü salımlı gübreler olarak iki tür gelişmiş gübre bulunmaktadır. Şekil 2.31’de görüldüğü üzere yavaş salımlı gübreler besin maddelerini geleneksel gübrelere kıyasla yavaşça serbest bırakır, kontrollü salımlı gübreler ise bitki büyüme hızına ve besin maddesi talebinin kinetiğine göre kademeli olarak besin maddelerini serbest bırakır (Duan vd. 2023, Medina vd. 2014, Patil Sagar S. 2023).



Şekil 2.31 Bitki gelişimi ve gübre salımı şematik gösterimi: A: Geleneksel Gübre; B: Yavaş Salımlı Gübre; C: Kontrollü Salımlı Gübre (Duan vd. 2023)

Çizelge 2.5'de geleneksel, kontrollü salımlı ve yavaş salımlı gübrelerin farklı kriterler yönünden karşılaştırılmaları, Çizelge 2.6'da ise bu gübrelerin farklı ülkelerde farklı ürünlere uygulanmaları sonucu büyüme ve verim karşılaştırmaları özetlenmektedir (Naz ve Sulaiman 2016, Rahman vd. 2021, Vejan vd. 2021).

Çizelge 2.5 Geleneksel, kontrollü salımlı ve yavaş salımlı gübrelerin farklı kriterler yönünden karşılaştırılmaları (Naz ve Sulaiman 2016)

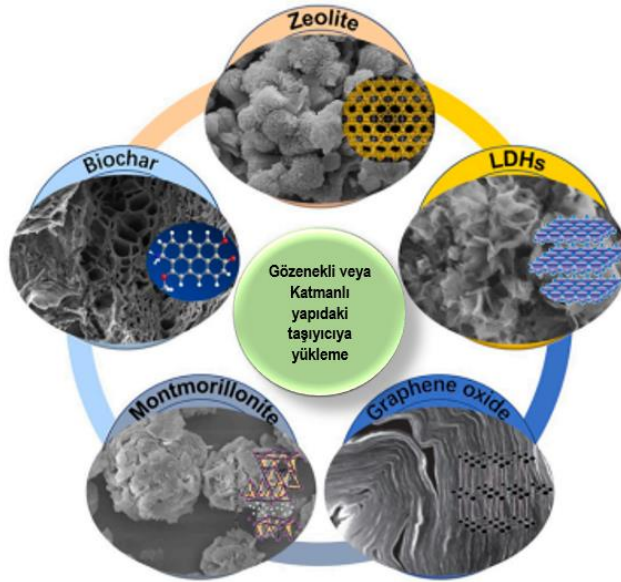
<b>Kriter</b>	<b>Geleneksel Gübre</b>	<b>Yavaş Salımlı Gübre</b>	<b>Kontrollü Salımlı Gübre</b>
<b>Kullanılan materyal</b>	N, P, K temel materyalleri bitki besini olarak kullanılır	Bitki besini olarak kullanılan maddeler	Nanomalzemeler, nanotaşıyıcılar bitki besini olarak kullanılır
<b>Çözünülebilirlik ve Dağılım</b>	Çok düşük dağılım ve çözünürlük	Çözünürlük ve dağılım dışsal faktörlerle kontrol edilir	Çözünürlük ve dağılım kaplama materyallerine bağlı
<b>Gübre boyutu</b>	Tanımlanmamış/büyük boyutta	Geleneksel gübreden daha küçük boyutta	Boyutları 1 ila 100 nm arasında
<b>Salım Mekanizması</b>	Kontrolsüz	Yavaş salım	Kontrollü salım
<b>Salım süresi</b>	Oldukça kısa	Geleneksel gübreden daha uzun	Daha uzun bir periyotta etkili salım
<b>Besin kullanım etkinliği</b>	Oldukça düşük	Geleneksel gübreden daha yüksek	En yüksek
<b>Besin kaybı</b>	Yüksek	Yarı geçirgen kaplamalardan dolayı geleneksel gübreden daha az	Kapsülasyondan dolayı besin kaybı düşük
<b>Avantajlar</b>	1. Fiyat olarak daha düşük temin edilebilir 2. Üretimi kolay 3. Temel NPK besin maddelerinin mahsul için kaynağı	1. Besin maddesi kullanım etkinliği artırır 2. Besin maddeleri daha uzun sürede salınır 3. İşçilik maliyetini azaltır 4. Mikro/makro besinleri NPK ile sağlamak mümkün	1. Besin maddesi kullanım etkinliği artırır 2. Besin maddeleri daha uzun sürede salınır 3. İşçilik maliyetini ve bitki toksisitesini azaltır 4. Mikro/makro besinleri NPK ile sağlamak mümkün
<b>Dezavantajlar</b>	1. Yüksek oranda uçuculuk ve çevresel kirliliğe neden olur 2. Toprakta sabitlenir ve toprağın verimliliğini azaltılır 3. Girdiyi artırır ve tarımsal işgücü maliyeti üretim 4. Bitki toksisitesine sebep olur ve yeraltı sularını kirlendirir	1. Üretim maliyeti daha yüksektir 2. Besin maddelerinin salımları kontrol edilmeyen bir modeldir. 3. Bitki toksisitesi oluşabilir 4. Salım biçimi kontrol edilemediği için çevre kirliliği ihtimaline sahiptir	1. Büyük ölçekli üretim/maliyet için sınırlamalar vardır 2. Besin boyutunun kontrol edilmesi zor olabilir 3. KSG'lerin tasarlanmasında nitelikli ve bilgili personel sürece dahil olmalıdır 4. KSG'lerin sürekli kullanımı bitkilerin ağır metal alımını artırabilir

Çizelge 2.6 Geleneksel, kontrollü salımlı ve yavaş salımlı gübrelerin farklı ülkelerde farklı ürünlere uygulanmaları sonucu büyüme ve verim karşılaştırmaları (Naz ve Sulaiman 2016)

Gübre Türü	Bitki	Büyüme ve verim üzerine etkisi	Ülke
<b>Geleneksel</b>	Mısır	Organik gübreye göre daha düşük büyüme ve verim	Nijerya
	Buğday	Verim potansiyelini etkileyerek bitkinin gelişiminde gecikme	İngiltere
	Nar	Optimumdan sonra verim azalması, NPK artışı ile büyümede artış	Nijerya
	Patates	Daha yüksek maliyet, daha düşük bitki büyümesi ve verimi	Mısır
	Çay	Kalitede düşüş	Çin
	Pirinç	Verimde düşüş	Çin
	Marul	Nitrat konsantrasyonunda artış	Çin
<b>Yavaş Salımlı</b>	Bamya	Besin değerlerinin artması ile daha yüksek verim	Bangladeş
	Pirinç	Doğrudan tohumluk pirinç veriminde artış	Çin
	Pirinç	Pirinç veriminde %8,8 oranında artış	Çin
	Elma	Meyvelerin tane ağırlığının ve meyve veriminin artması	Çin
	Turunçgiller	Yaprak mineral konsantrasyonunun artırılması	ABD
	Üzüm	Daha iyi bitki büyümesi, meyve tutumu ve meyve kalitesi	Mısır
<b>Kontrollü Salımlı</b>	Kanola	Artmış besin içeriği ve verim	Çin
	Turunçgiller	Hasat öncesi meyve dökülmesinde azalma	ABD
	Domates	İyileştirilmiş toprak özellikleri, bitki büyümesi ve veriminde artış	Çin
	Kivi	Gübre kullanımında azalma	Çin
	Pirinç	Verimi %6,8-18,2, besin kullanım etkinliği %.42,0-150,5 artmış	Çin
	Zeytin	Makro besin ve Mn, Fe mikro besin içeriği daha yüksek	Yunanistan

Petrol temelli kaplama malzemelerinin yüksek maliyeti ve çevresel etkileri, araştırmacıları biyo kökenli materyallere yönlendirmektedir. Petrokimyasal polimerlere alternatif olarak biyopolimerlerin kaplama materyali olarak kullanımına yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Gübre teknolojilerini geliştirmek amacıyla biyolojik olarak parçalanabilir, farklı toprak ve iklim koşullarına uygun kaplama yöntemleri,

mikroorganizma dostu uygulamalar ve uygun maliyetli çözümler üzerine çalışılmaktadır. Gelişmiş malzemelerin uygulamalarını yaygınlaştırmak amacıyla yeni formüller ve kaplama yöntemleri geliştirilmektedir. Tarımda uygulanan gelişmiş malzemeler arasında; hidrojel/aerojel formülleri, zeolitler, karbon bazlı nanomalzemeler (karbon nanotüpler (CNTs), karbon nanofiberler (CNFs), grafen, grafen oksit, fulleren, karbon nanotabakalar ve karbon kuantum noktalar), çok sayıda metal (Cu, Zn, Ag, Au, Fe, Mn ve Ti), metal oksit(CuO, ZnO, AuO, AgO ve TiO<sub>2</sub>) nanomalzemeler, metal organik kafesler, etilselüloz kaplı amonyum nitrat granülleri ve nitrat ara katmanlı çift hidroksitler (LDH'ler) de çevresel iyileştirme, ilaç salımı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmış ve nitratlı gübrelerin kontrollü veya yavaş salımı için literatürde önerilen çözümler arasındadır (Şekil 2.32) (Duan vd. 2023, Irfan vd. 2018, Xueping Wang vd. 2024).



Şekil 2.32 Gelişmiş gübrelerde kullanılan gözenekli malzemelerin SEM görüntüleri (Duan vd. 2023)

Kontrollü salımlı gübreler (KSG), geleneksel gübrelere göre daha uzun süreli ve dengeli bir besin salım sağlayarak bitkilerin büyüme dönemlerindeki besin ihtiyaçlarını daha verimli bir şekilde karşılar. Günümüzde ticari olarak üretimi yaygınlaşan kontrollü salımlı gübreler; besin verimliliğinin artırılması, çevresel etkilerin azaltılması, kaynakların doğru ve dengeli kullanılması, iş gücünden ve maliyetten tasarruf sağlanması

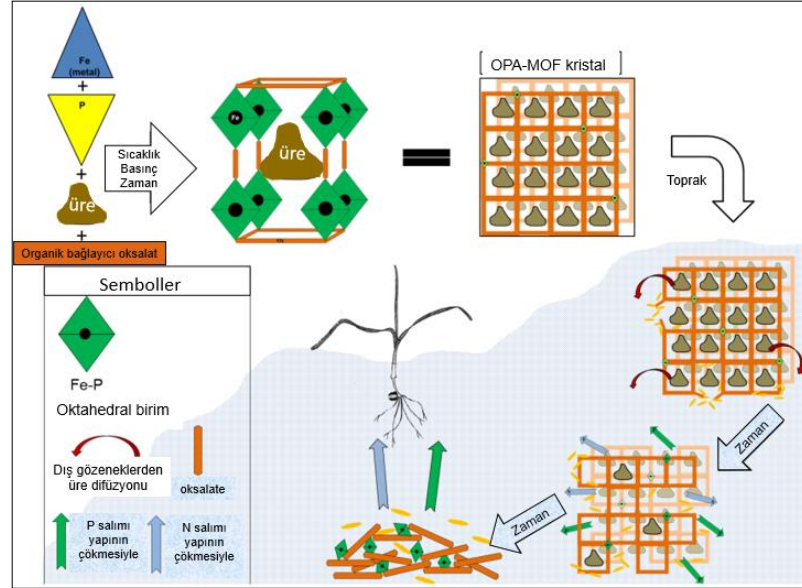
ile sürdürülebilir tarımsal uygulamaların önemli bir bileşenidir (Duan vd. 2023, Patil Sagar S. 2023, Sholeha vd. 2024).

## 2.5 Literatür Araştırma ve Kaynak Özetleri

Literatür araştırmaları kapsamında MOF yapıları ile gerçekleştirilen kontrollü salımlı gübrelerde incelenen/çalışılan üre adsorpsiyon ve enkapsülasyon çalışmaları derlenmiştir. Ayrıca MOF yapılarına üre adsorpsiyonu ve çeşitli yapılara yavaş/kontrollü salınan gübreler elde etmek amacıyla üre yüklenmesi üzerine literatür çalışmaları incelenmiştir. Moleküler benzetim çalışmalarında ise deneysel ve benzetimin beraber gerçekleştirildiği, GCMC metodu ile MOF yapılarına adsorpsiyon ile yükleme kapsamındaki çalışmalar incelenmiştir.

**MOF yapıları ile gerçekleştirilen kontrollü salımlı gübreler:** Anstoetz vd. (2016) tarımda yenilikçi gübre uygulamaları için uygun özellikler sergileyen Oksalat-fosfat-amin metal organik kafeslerin (OPA-MOF'ler) buğdayın büyümesi, besin alımı ve tane verimi üzerindeki etkileri açısından incelemişlerdir. Gözenekli demir bazlı oksalat-fosfat-amin metal-organik kafes materyali (OPA-MOF), mikrobiyal olarak indüklenen yavaş salımlı azot (N) ve fosfor (P) gübresi olarak sentezlenmiş; asidik Ferralsol'de standart P (triple-süperfosfat) ve geleneksel N (üre) gübrelerine karşı OPA-MOF kullanılarak iki uygulama oranı (eşdeğer 120 ve 40 kg N/ha) ile araştırmışlardır. OPA-MOF uygulamasında üre hidrolizi hızlı gerçekleşirken, amonyumun nitrata dönüşümü geleneksel üre uygulamasına kıyasla önemli ölçüde engellenmiştir. OPA-MOF uygulamalarında buğday büyümesindeki düşüş N eksikliğinden değil, sınırlı P biyoyararlanımından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bunun olası iki nedenini OPA-MOF'tan yavaş P mobilizasyonu veya asidik toprakta hızlı P bağlanması olarak bildirmişlerdir. OPA-MOF uygulamalarında P alımı ve verim, P içermeyen kontrollerden önemli ölçüde daha yüksek, ancak geleneksel olarak gübrelenen bitkilerden önemli ölçüde daha düşük bulmuşlardır. OPA-MOF I (düşük üre) yapısının bakterilerin mineralizasyonu ile ayrışma açısından daha uygun yapıda olduğu ve OPA-MOF II (yüksek üre)'ye göre yavaş salımlı gübre olarak kullanımının toprağa sağlayacağı N ve P açısından daha verimli olduğu bulmuşlardır. Sonuçlar OPA-MOF'un azotlu gübrenin

etkinliğini arttırmak için yüksek bir potansiyel sergilediğini ve organik ligand olarak oksalata dayanan MOF'ların gübre olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir (Şekil 2.33).

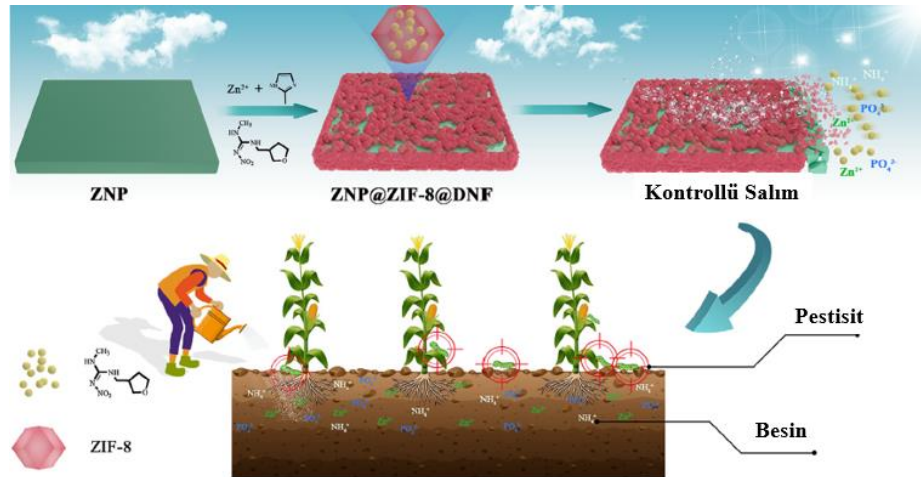


Şekil 2.33 OPA-MOF sentez ve toprak inkübasyon mekanizması

Abdelhameed vd. (2018) demir temelli MOF yapısı demir-metal-organik kafes-etilen diammin tetra-asetik asit (Fe-MOF-EDTA) demir kaynağı ve gübre olarak fasulye bitkisinin büyümesinde hidroponik (topraksız) ortamda incelemişlerdir. Fe-MOF-EDTA'nın diğer demir kaynakları ile karşılaştırıldığında klorofil içeriğini, protein ve enzim aktivitelerini iyileştirdiği ve bitki ağırlığında 96 saatte %9,6 oranında artış sağladığı görülmüştür.

Ma vd. (2021) ZIF-8 yapısına pH'a duyarlı yavaş salımlı pestisit (Dinotefuran-DNF) ve gübre (Amonyum çinko fosfat-ZNP) kombinasyonu hazırlanmasını incelemişlerdir. Uyarıcıya duyarlı pestisit veya gübre sistemleri, tarımsal kimyasalların kullanım verimliliğini artırmak, aşırı uygulamayı ve bunun sonucunda ortaya çıkan çevresel sorunları önlemek için tasarlanmıştır. Çalışma, pH'a duyarlı bir yavaş salımlı pestisit ve gübre kombinasyonu oluşturmak üzere çevre dostu bir sentez stratejisi ile bitki koruma ve besin kaynağı entegrasyonunu sağlamak için geliştirilmiştir. Bu kombinasyon,

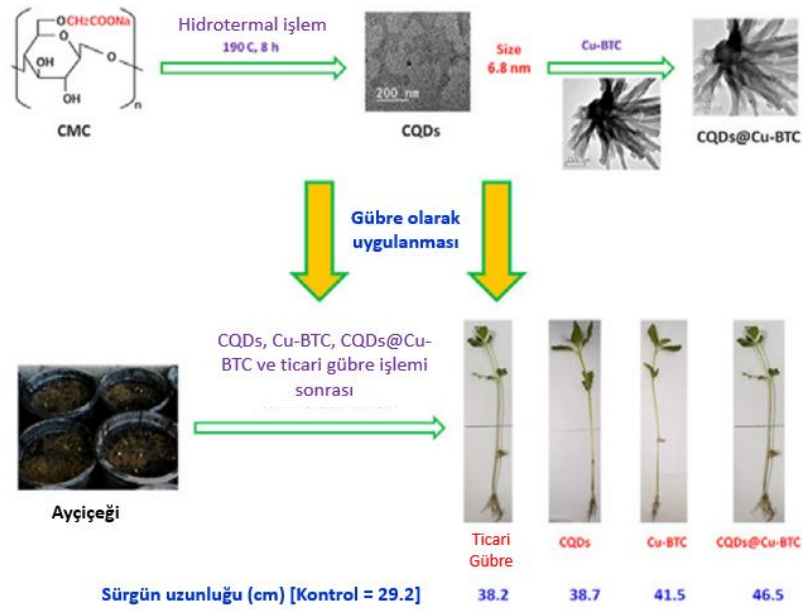
amonyum çinko fosfat(ZNP) ve yerinde sentezle ZIF-8 besin kaynağı olarak, dinotefuran (DNF) pestisit olarak kullanılması ile üretilmiştir. DNF, ZIF-8 kristal yapısına yerinde sentez aşamasında kapsüle edilmiş (yükleme kapasitesi  $12,32 \pm 0,46$ ) bu sayede adsorpsiyon ile daha yüksek miktarda yüklenmek yerine, kararlılık artırmış ve erken/hızlı salınımı önlemiştir. Hidrofobik ZIF-8 pH'a (pH: 4.0, 7.0, 10.0) duyarlı bir yavaş salım davranışı sağlamıştır.  $\text{NH}_4^{++}$ 'ün suda kümülatif salınımı pH 4.0, 7.0, 10.0'da 7 günde %36,34, %32,09 ve %29,06 olarak gerçekleşmiştir. ZIF-8 yapısı ile muamele edilen mısır tohumunun tohum çimlenme oranı %16,66 kontrol grubundan daha yüksek bulunmuştur. Filizlenme döneminde ise ağırlığı, kuru ağırlığı, boyu ve kök uzunluğu %14.11, 32.69, 16.40 ve 14.24 daha yüksek bulunmuştur. Pestisit ve gübre kombinasyonu ile hazırlanan ZIF-8 yapısının salınım davranışları entegre koruma ve beslenme sağlayarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 2.34 ZIF-8-DNF kontrollü salım mekanizması

Ahmed vd. (2022) MOF yapısı olarak bakır-benzen trikarboksilik asit (Cu-BTC) kullanılarak bu matris içinde hidrotermal teknikle alkali-hidrolyze karboksimetil selülozdan (CMC) çekirdeklendirilmiş karbon kuantum noktaları (CQD'ler) tutturulmuş, CQDs@Cu-BTC kompozitinin ayçiçeği için gübre olarak etkinliğinin belirlenmesini araştırmışlardır. Bitki boyları, tüm bitkilerin taze ve kuru ağırlıkları sırasıyla santimetre (cm) ve gram (g) olarak ifade edilmiştir. Klorofil a, b ve karotenoidler taze yapraklardan ekstrakte edilerek hesaplanmıştır. Elde edilen CQD'ler ve CQDs@Cu-BTC, ayçiçeği

bitkisine uygulanmış; klorofil a ve karotenoid içerikleri CQDs ve CQDs@Cu-BTC ile muameleden sonra sırasıyla 0,465 ve 0,497, 0,350 ve 0,364 mg/g olarak bulunmuştur. Ayçiçeği örneğinin filiz boyu CQDs ve CQDs@Cu-BTC uygulandıktan sonra sırasıyla 38,7 ve 46,5 cm'ye yükselmiştir. CQDs@Cu-BTC'nin gübre olarak uygulanmasının ayçiçeği büyümesini ve fotosentetik pigment içeriğini arttırdığı gözlenmiştir. Ticari besin < CQDs < Cu-BTC < CQDs@Cu-BTC. Ayçiçeğinin büyümesini ve fizyolojik özelliklerini geliştirerek ticari gübre yerine bitkiler için kullanılabilceği sonucunu elde etmişlerdir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 Cu-BTC ve CQDs@Cu-BTC sentez ve uygulama mekanizması

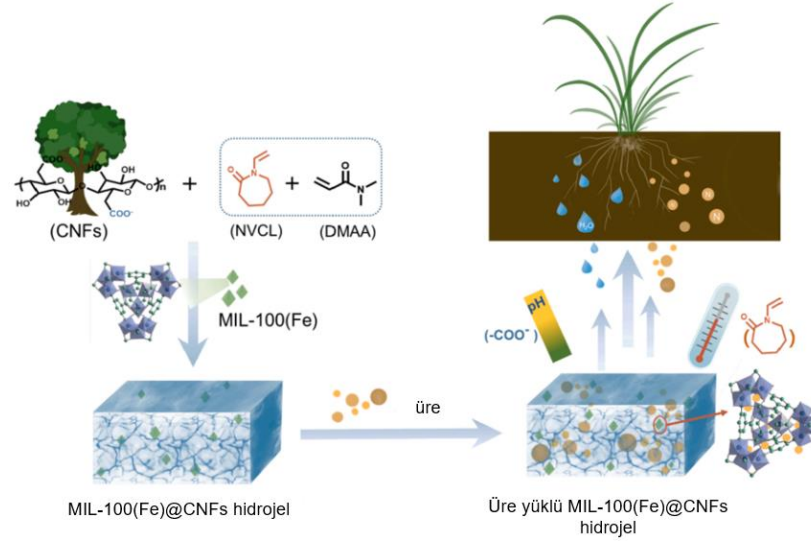
Wu vd. (2022) demir içeren Fe-MOF laboratuvar ölçeğinde (MOF 2) ve pilot ölçekte (MOF 1) hidrotermal olarak sentezlenmiş, yapıları ve bileşenleri çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve daha sonra besin salımı ve toprak inkübasyon davranışları incelenmiştir. Hasat alanı salımında: geleneksel gübre ve pilot ölçekli üretilen MOF kullanılmıştır. Besin salınım oranları her iki MOF için toprakta suya göre yüksek çıkmıştır. Salım oranları 98 gün içinde MOF1 ve MOF2'den elde edilen N oranı %85 ve %78'dir, P'nin salım oranları ise sırasıyla %75 ve %68, Fe için ise bu oranlar sırasıyla %34 ve %35'tir. MOF'un topraktaki oksalotrofik bakteriler tarafından ayrıştırılması MOF malzemesindeki yapısal oksalat bozunmasına böylece MOF'tan daha

hızlı bir besin salınımını sağlar. Çalışma sonucunda Fe-MOF'ların her iki ölçekte de %27 civarında benzer verimle başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve N, P, Fe besin maddelerinin Fe-MOF'ların ortalama içerikleri sırasıyla %6,03, 14,48 ve 14,69'dur. Daha da önemlisi, besin salınım oranı ve Fe-MOF'lar pirinç verimini büyük ölçüde arttırmıştır. Bu nedenle, çevre dostu Fe-MOF bileşiklerini endüstriyel olarak üretilebilir ve çeşitli besin maddelerinin büyümesinde kontrollü salınımlı bir gübre olarak kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 Fe-MOF yapılarının pilot ve laboratuvar ölçekli sentez şeması

Lin vd. (2021) yavaş salınımlı gübreler için sıcaklık ve pH duyarlılığına sahip TEMPO-oksitlenmiş selüloz nanofiberler/MOFs hidrojel hazırlanması(MIL-100(Fe)@CNFs) hidrojel (MC) Yükleme ve salınım deneyleri MC-0% ve MC-10% üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gübre olarak üre ve kurutulmuş hidrojeller, sulu üre çözeltisi içinde (25 mg/mL) 25 °C'de 72 saat boyunca bekletilmiştir. Yüklendikten sonra, üre salınımlarını araştırmak için, üre yüklü hidrojeller farklı sıcaklıklarda su içine yerleştirilmiştir. Sıcaklık, pH değerleri ve salınan üre miktarı karakterize edilmiştir. MOF yapısı ürenin kontrollü salınımını geliştirmiş ve üre difüzyonunu gözenekli yapı sayesinde inhibe ederek topraktaki azot oranını artırdığını bulmuşlardır (Şekil 2.37).



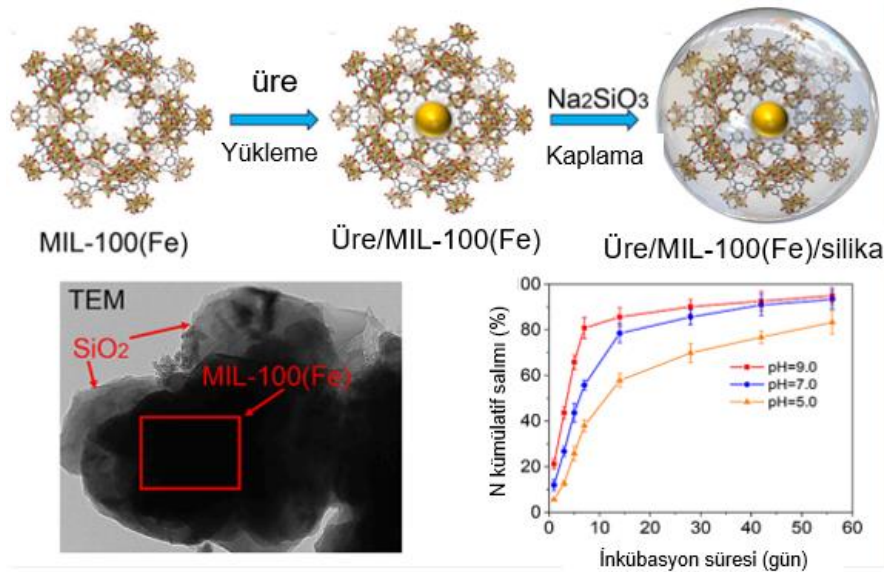
Şekil 2.37 MIL-100(Fe)@CNFs hidrojel yapılarının sentez şeması

Wu vd. (2019) hidrotermal koşullar altında demir içeren MOF bileşiği sentezlenmiştir. SDA (Structure-directing agents) olarak üre, inorganik kısım olarak demir-fosfat iskeleti ve organik ligand olarak oksalik asit ile üretilen MOF'un; buğday bitkisinin büyümesinde bozunma ve besin salınım süreçleri araştırılmıştır. Buğdayın büyümesinde MOF %50.9 bozunmuştur. Bozunma sıcaklığının toprak sıcaklığıyla doğru orantılı olduğu bulunmuştur.

Wu vd. (2020) Demir temelli MOF(Fe)@NaAlg aerogel sentezi yavaş salımlı gübre hazırlanmasını araştırmışlardır. Sodyum aljinat (NaAlg) aerogel, taşıyıcı olarak kullanılmaya uygun olan yüksek spesifik yüzey alanına sahip üç boyutlu mezogözenekli bir yapıya sahiptir. NaAlg aerojellerinin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için, NaAlg bazlı aerojellere MOF(Fe) yüklenmiştir.  $\text{NH}_4^+$  salım davranışını incelemek için yavaş salımlı gübreler su ve toprak ortamında incelemiştir. Toprakta salınımını araştırmak için kuru bir numune kuru kumlu toprak (25 mesh altı) ile iyice karıştırılmıştır. Toprak karışım cam kolona doldurularak vanası yerleştirilmiştir. Toprak kolonuna su ilave edilmiştir. Toprak-su doygunluk durumuna ulaşmıştır. Sütündeki nem içeriği sabit tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında, toprak kolonundan su toplanmıştır.  $\text{NH}_4^+$  konsantrasyonu tespit edilmiştir. Topraktaki bozunma sürecindeki salım oranı sudaki

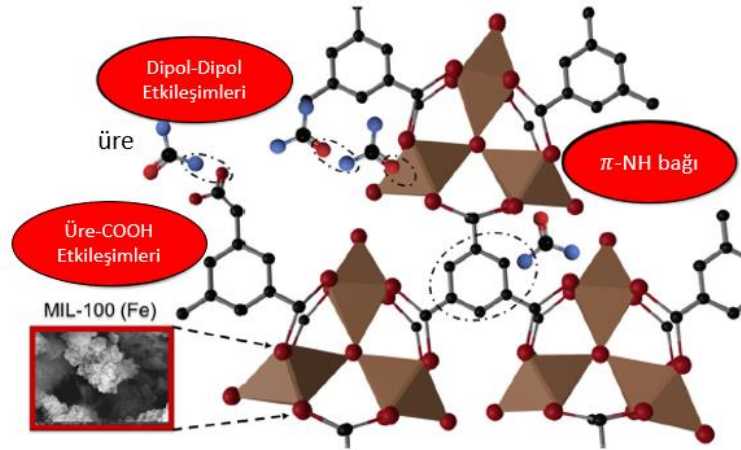
bozunma sürecinden daha yüksek bulunmuş, topraktaki salım 100 günden fazla sürerek yavaş salınım özelliği sağlanmıştır.

Wu vd. (2024) MIL-100 yapısına ürenin kontrollü salımı için üre yüklenmesi ve silika ile kaplanmasını incelemiştir. Çalışmada, azotun tarımsal büyüme için en önemli besin maddesi olduğu ve geleneksel üre bazlı azot gübrelerinin aşırı kullanımının, düşük azot kullanım verimliliği nedeniyle gübre israfına ve su kaynaklarında ötrofikasyona yol açtığı vurgulanmaktadır. Bu sorunu çözmek amacıyla, üre yüklü akıllı bir çekirdek-kabuk nanotaşıyıcı (MIL-100(Fe)/silika) geliştirilmiştir. Üre/MIL-100(Fe)/silika nanotaşıyıcısının kararlı bir çekirdek-kabuk yapısı ve düzenli kristalize edilmiş bir oktahedron şekli vardır. Bu yapı, %25,5 oranında yüksek azot yüklemesi sağlanmış ve sulu çözelti içinde azot salım süresi 56 güne kadar uzatılmıştır, bu süre pirinç bitkisinin büyüme süreciyle uyumludur. Saksı deneylerinde, üre/MIL-100(Fe)/silika uygulamasının azot kullanım verimliliği (NUE) %45,5 bulunmuş ve bu oran, sadece üre uygulandığında %34,7 bulunmuştur. Ayrıca, pirinç verimini %13,07 oranında artırmıştır. Üre/MIL-100(Fe) bazlı gübreleme stratejisinin hem pirinç büyümesi hem de azot kullanım verimliliği açısından önemli faydalar sağladığını göstermektedir. Bu, besin maddelerinin hassas ve verimli bir şekilde sağlanması için umut verici bir nanoplatform sunmaktadır (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 MIL-100-üre-silika yapısının sentez şeması

**MOF yapılarına üre adsorpsiyonu:** Le ve Esfahani (2024) yüksüz ürenin post-sonike demir bazlı metal-organik kafes MIL-100 ile sudan süper hızlı adsorpsiyonunu incelemişlerdir (Şekil 2.39). Fazla miktarda ürenin, toprak ve su kaynaklarında kirliliklere neden olmasından dolayı sudan uzaklaştırılması, küçük boyutu (0,254 nm) ve ürenin yüksüz yüzeyi nedeniyle zordur. Adsorbanlar kullanılarak giderilmektedir, ancak çoğu uzun işlem süresi (>2 saat) ve yeniden üretilebilirlikten yoksundur. Metal-organik kafesler (MOF'lar) yapısal ve fonksiyonel grup ayarlanabilirliğine sahip adsorbanlardır. MIL-100 (Fe) yüksüz ürenin sudan uzaklaştırılması için; adsorpsiyon kapasitesi farklı; pH (2-10), sıcaklık (25-65 °C), MOF konsantrasyonu (25-400 ppm) ve üre konsantrasyonu (25-1000 ppm) gibi değişen deneysel koşullar altında denenmiştir. Üre moleküllerinin MIL-100 (Fe) üzerinde hızlı adsorpsiyonu (2 dakika içinde %85'ten fazla giderim) elde edilmiştir. 3321 mg/g maksimum adsorpsiyon verimliliği hesaplanmıştır. MIL-100 (Fe), dört rejenerasyon döngüsünden sonra %90'a varan giderim verimliliğini koruyarak kabul edilebilir bir yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Üre adsorpsiyonu 2. dereceden adsorpsiyon kinetiğini izlemiş, dipol-dipol etkileşimleri ve  $\pi$ -NH bağı birincil adsorpsiyon mekanizması bulmuşlardır.



Şekil 2.39 MIL-100 ve üre etkileşimleri şeması

Sun vd. (2025) Bu çalışma, sulu çözeltilerden ürenin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için arginin modifiye montmorillonit (AMMT) ile boşluklu metal-organik çerçeveleri (HMOF'ler) birleştiren yeni bir kompozit malzemenin geliştirilmesi ve uygulanmasına odaklanmaktadır. 1 saat içinde 298,5 mg/g maksimum üre adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. HMOF yapısında hızlı kütle taşınımı ve yüksek miktarda difüzyon kanalı, üre

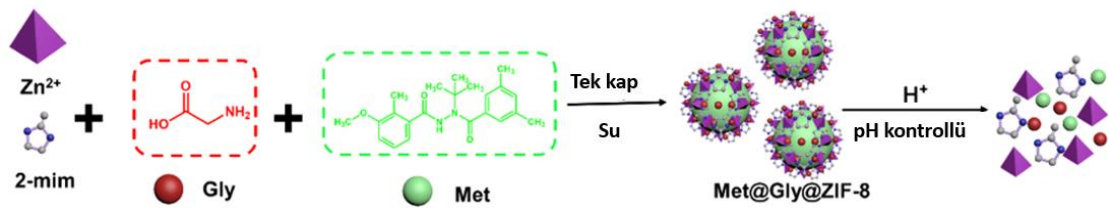
adsorpsiyonu için işlevselleştirilmiş montmorillonit ile boşluklu MOF'ları bir araya getiren AMMT-HMOF kompozitinin başarılı bir şekilde geliştirilmesi, kirletici giderme uygulamaları için umut verici bir potansiyel sunmaktadır. İşlevselleştirilmiş boşluklu MOF tabanlı adsorban, tarımsal ve endüstriyel ilerlemede ürenin giderimi için önemli bir rol oynayabileceğini belirtmişlerdir.

**Kontrollü/Yavaş salımlı gübrelere ilgili çalışmalar:** Maghsoodi vd. (2020) Biyokömür (UB), hidrokömür (UH), zeolit (UZ) ve üre-hidroksiapatit nanohibritler (U-HAP) üre yüklenerek kontrollü salımlı gübrelere hazırlanması, karakterizasyonu ve azot (N) salım modellerini araştırmışlardır. Bu gübreler biyokömür (UB), hidrokömür (UH), zeolit (UZ) ve üre-hidroksiapatit nanohibritler (U-HAP) ile emdirilmiş üreden oluşmaktadır. Saf üre ile karşılaştırıldığında, salım oranı UH ile 4,5 kat, UB ile 6,5 kat, UZ ile 9,0 kat, U-HAP ile 11,5 kat azaltılmıştır. Bu gübrelerden üre salımı, Fickian difüzyonu ile uyumlu olan Korsmeyer-Peppas modelini takip ederek kontrollü ve öngörülebilir bir salım mekanizmasını ortaya koymaktadır. Suya doymuş kalkerli toprakta yapılan araştırmada, saf üre uygulamasında, uygulanan ürenin %85'inden fazlasının 12 gün içinde amonyuma ( $\text{NH}_4^+$ ) dönüştüğünü göstermiştir. Ancak, UH, UB, UZ ve U-HAP uygulamaları için dönüşüm oranları daha yavaş bulunmuştur: 20. günde UH ile %89,9, UB ile %76,5, UZ ile %75,0, U-HAP ile %58,1 dönüşüm bulunmuştur. Genel olarak, çalışma UB, UZ ve U-HAP'tan yavaş üre salımının kireçli çeltik topraklarında azot kaybını azaltabileceği ve azot kullanım verimliliğini artırabileceği sonucuna varmışlardır.

Sultan ve Taha (2024) CMC Karboksümetil selüloz (CMC) kaplı poliakrilamid bazlı sürekli salımlı azotlu gübre taşıma sistemleri geliştirmişlerdir. Çalışmada, toprak verimliliğini artırmak ve gübre kullanımını azaltmak amacıyla sürekli ve kontrollü salım sistemlerinin etkisi incelemiştir. Araştırmacılar, bu amaç doğrultusunda, üre gübresi için yavaş ve sürekli salım sağlayan karboksümetil selüloz-g-poliakrilamid (CMC-g-PAM) kopolimeri geliştirmişlerdir. Üre yükleme kapasitesi en yüksek %72,14 olarak bulunmuştur, bu kapasite üre çözeltisinin %15 veya altındaki konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Üre salınımı, pH 9'da ve tuzlu su ortamında sırasıyla % 69,12 ve % 38,94 olarak en yüksek kümülatif salım yüzdelere ulaşmıştır. CMC-g-PAM kopolimerinin, gübre salım mekanizmalarını anlamak ve toprak verimliliğini artırmak amacıyla

potansiyel bir çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır. Kopolimer, özellikle kontrollü ve yavaş salınım sağlama yeteneğiyle, tarımsal uygulamalarda besin kullanımının etkinliğini artırarak çevresel etkileri azaltmaya yönelik önemli bir yenilik olarak değerlendirilmektedir.

Liu vd. (2024) akıllı nanotaşıyıcılar olarak glisin katkılı metal-organik kafes ZIF-8 ile pestisit iletimi ve bitkilere mikro besin sağlanmasını incelemiştir. Met@Gly@ZIF-8 olarak adlandırılan glisin katkılı zeolitik imidazolat çerçeve-8 (ZIF-8) kompozitlerine yüklenen metoksifenozid (Met) kullanılarak çok işlevli bir pestisit dağıtım sisteminin geliştirilmesi tartışılmaktadır. Sistem, pestisit kullanımının verimliliğini artırmaya ve çevresel riskleri en aza indirmeye odaklanarak akıllı pestisit salımı için tasarlanmıştır. Met@Gly@ZIF-8, UV ışınlamasından sonra tek başına Met'e kıyasla kalıntı içeriğinde %121,2'lik bir artış göstererek daha iyi fotoliz direncine işaret eder. Kompozit ayrıca lahana yaprakları üzerindeki tutuculukta %98,2'lik bir artış ve temas açısında %26,5'lik bir azalma göstererek standart Met süspansiyonuna kıyasla daha iyi biriktirme ve ıslatma kabiliyetine işaret etmektedir. Met'in kompozitten salınımı pH'a bağlıdır ve ZIF-8 asidik koşullarda bozularak pestisit salınımını tetikler. Bu, çevresel koşullara göre ayarlanabilen kontrollü bir salım mekanizmasına işaret etmektedir. Met'in lahana yapraklarına nüfuzunu %194,7 oranında artırır ve translokasyon faktörünü (TFleaf) %63,3 oranında artırarak pestisit genel etkinliğini geliştirir. Met@Gly@ZIF-8 lahananın toplam biyokütlesini %25,7 oranında artırarak bitkileri sadece zararlılardan korumakla kalmayıp aynı zamanda besin sağlayarak büyümeyi de teşvik ettiğini göstermektedir. Toksikite özelliği, kompozitin zebra balığı gibi organizmalar için tek başına Met'e kıyasla nispeten daha güvenli olduğunu göstermektedir (Şekil 2.40).

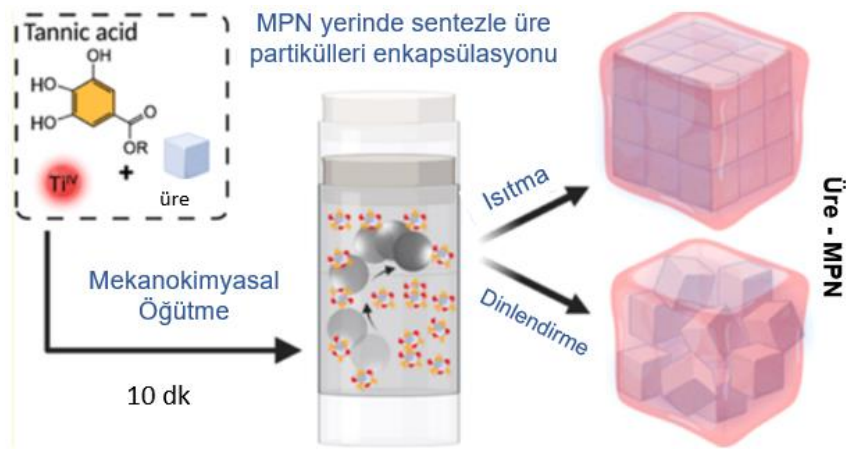


Şekil 2.40 Met@Gly@ZIF-8 enkapsülasyon ve salım şeması



yavaşlattığı ve ışığa duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. SCPU, toprakta 25 günden fazla süreyle sürekli üre salınımı yapabilmekte ve SCPU'nun kış buğdayının çimlenmesini teşvik ettiğini, büyümeyi geliştirdiğini ve bitkilerin kuraklık direncini artırdığını göstermiştir.

Mazaheri vd. (2023) Bu çalışmada, kontrollü salımlı gübre (KSG) eldesi için metal-fenolik ağlara üre kapsülasyonunu (üre-MPN matrisleri) çözücüsüz mekanokimyasal yöntem ile amaçlamışlardır. MPN'ler, mekanokimyasal bir yöntemle TA ligandları ve  $Ti^{4+}$  metal iyonlarından sentezlenmişlerdir ve üre kristalleri alkali bir düzenleyici olarak işlev görmüş, üre kapsüllü MPN matrisi (üre-MPN) elde edilmiştir. Sentezlenen yapı matrisler kapsüllenen ürenin sayesinde ayarlanabilir mekanik direnç, kristallik, sertlik ve ıslanabilirlik gibi özelliklere sahip bulmuşlardır. Numuneler dinlendirilerek (7 gün), kompleksleşme sayesinde yapının ekanik özellikleri ve fizikokimyasal özellikleri geliştirmişlerdir. Ayrıca ısıtma işlemi (60 °C'de 6 saat) ile MPN matrisi içindeki üre kristallerinin yapısal özelliklerini (Young modülünde 51 kat artış gösteren) geliştirmişlerdir. KSG olarak, üre-MPN matrisleri ürenin salınımını 9 güne kadar uzatıldığını bulmuşlardır. MPN'lerin mekanokimyasal yöntemle sentezi, ticari üretime uygun olmasının yanında fizikokimyasal ve mekanik özelliklerini de geliştirdiğini bulmuşlardır. Sürdürülebilir ve ölçüklenebilir KSG'lerin geliştirilmesi ve MPN'lerin tarım alanında kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir (Şekil 2.41).



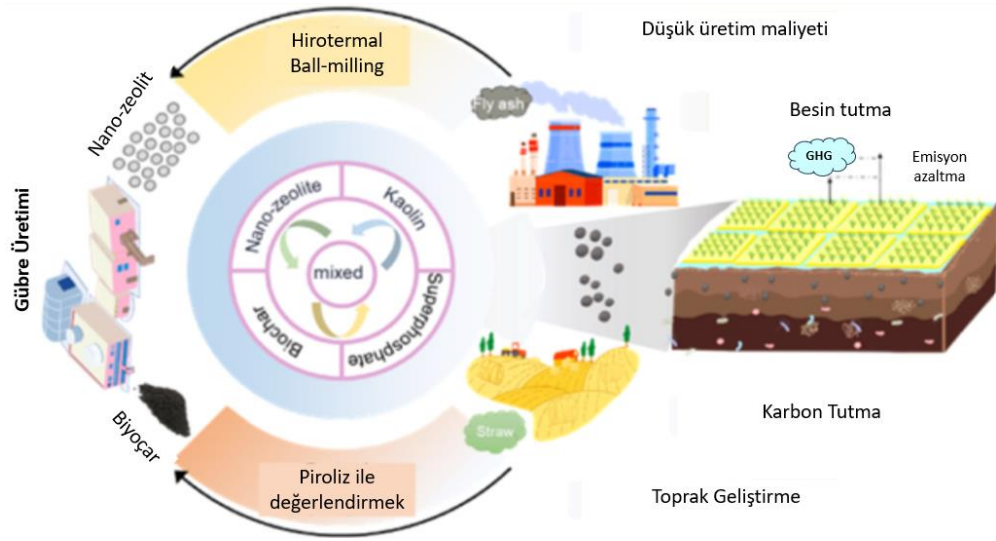
Şekil 2.41 Üre-MPN mekanokimyasal enkapsülasyon şeması

Shaghaleh vd. (2022) Dış uyaranlara duyarlı ve salımlı azot (N) gübrelere giderek artan bir önem kazanmakta olduğu vurgulanan çalışmada; bu kapsamda pH'a duyarlı yeni bir N gübre nanokompozit buğday samanı aminli selüloz nanofiberler (A-CNFs) ve katyonik poli(akrilamid-ko-2-aminoetil metakrilat hidroklorür) (PAM-PAEM) ile doğrudan amonyum nitrat (AN) gübre kapsüllemesi ile hidrojel ( $\text{pH-RSRNFH}$ ) elde etmişlerdir. Bu gübre hidrojellerinin pH duyarlı davranışları ve salım mekanizmalarını incelemişlerdir. N pH'a duyarlı N Gübre hidrojelinin yapısı, özellikleri ve N kullanım verimliliği ve süreci FTIR, zeta potansiyeli, SEM, gözeneklilik, şişme salınımı ile karakterize edilmiştir. Hidrojel nanokompozit pH'a duyarlı ve biyolojik bozunabilirlik davranışı sergilediği ve N alım etkinliğini olumlu etkilediğini bildirmişlerdir. pH'ye duyarlı ve sürekli salımlı amonyum nitrat (AN), su tutma kapasitesi ve biyolojik bozunabilirlik ile optimal azot uygulama oranı sağlayarak azot kullanım verimliliği artırdığı ve uygun maliyetli, etkili bitki besleme yönetimi yaklaşımları sağlayarak sürdürülebilir tarımda kullanım potansiyelini bildirmişlerdir.

Nandal vd. (2025) Üre ve dipotasyum hidrojen fosfat gübrelere yavaş salımlı gübre elde etmek amacıyla, doğal polisakkaritler olan  $\kappa$ -karragenan ve guar gum bazlı bir hidrojel, çapraz bağlayıcı ajan olarak epiklorohidrin kullanılarak hazırlamışlardır. Hidrojel sentezi, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) gibi çeşitli analitik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Hidrojellerden gübre salımı, 37 °C'de sabit sıcaklıkta, pH 4, 7 ve 9 olmak üzere değişen pH seviyelerinde gerçekleştirmişlerdir. Hidrojellerin tarımsal uygulamalarda baklagil harici bitkilerin büyümesini önemli ölçüde artırdığı ve gübre ile birleştirilen  $\kappa$ -CG-epi-GG hidrojellerinin kontrollü salımlı gübre ve değerli bir toprak düzenleyici olduğunu belirtmişlerdir. Hidrojele entegre edilen azot ve fosfor bazlı gübrelere salım kinetikleri incelenerek tarımsal uygulamaları değerlendirilmiştir. Özellikle su tutma kapasitesinin yüksek olduğu ayrıca bitkiye azot ve fosforu kontrollü sağladığı sonucuna ulaşmışlardır.

Dong vd. (2025) Fosforlu gübrelere kullanım etkinliği artırmak amacıyla nano-zeolit, biyoçar ve bağlayıcı olarak kaolinit kullanılarak yeni bir fosfor gübresi (ZEO/BC-PSRF) geliştirmişlerdir. Suda salımda nanozeolit içermeyen BC-PSRF %43.8, geleneksel fosfor

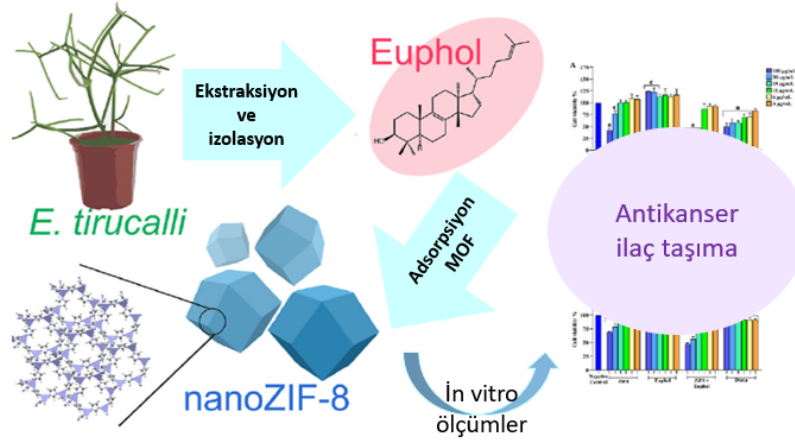
gübreleri %54.3 ve ZEO/BC-PSRF 24 saat içinde yalnızca %29,4'lük bir fosfor salımı göstererek en yavaş salımı gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Toprak inkübasyonunda da ZEO/BC-PSRF en iyi performansını göstererek 42 gün sonunda kümülatif fosfor salınım oranı %23,4 olarak gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir. Domates bitkisiyle sera denemesinde, ZEO/BC-PSRF'nin büyümeyi, hasat edilen meyvelerde C vitamini ve likopen seviyelerini diğer uygulamalara göre arttırdığını belirtmişlerdir. ZEO/BC-PSRF yapısına fosforun güçlü adsorpsiyonu sayesinde kontrollü salınım özelliği gösterdiği ortaya koyulmuştur. ZEO/BC-PSRF uygulaması topraktaki kullanılabilir fosfor içeriğini koruyarak fosfor kullanan bakterilerinin gelişimini ve domatesin fosfor alımını arttırdığını bulmuşlardır. Çalışma sonucunda; biyokömür ve zeolitin beraber kullanımı ile tarımsal üretimde fosfor gübrelerinin etkinliğini artırırken karbon emisyonlarını azaltabilecek sürdürülebilir tarım için uygulanabilir bir yaklaşım sunduğunu sonucuna ulaşmışlardır (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 Nanozeolit ve biyoçar değerlendirilme şeması

**MOF yapılarına adsorpsiyon veya enkapsülasyon ile yükleme kapsamındaki deneysel ve moleküler benzetimler:** Freire vd. (2024) Çalışmada etken madde olarak kullanılmak üzere biyoaktif bileşik Euphol, *Euphorbia tirucalli* bitkisinin öz suyundan elde etmişlerdir. İlaçların toksisitesini azaltmak ve kararlılığını artırmak için ilaç taşıma platformları arasında metal-organik kafesler (MOF'lar) çok fazla kullanılmaktadır. Bu

çalışmada, euphol'ün ZIF-8 (zeolitik imidazolat kafesi) yapısına yüksek yükleme oranıyla adsorpsiyonu ve kanser hücreleri üzerindeki etkinliği incelemiştir. Euphol yüklü ZIF-8; X-ışını kırınımı (XRD), infrared spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. ZIF-8 yapısına yüklenme oranı deneysel ve moleküler benzetimle incelemiştir. GCMC benzetimleri RASPA programı kullanılarak  $1 \times 2 \times 2$  birim hücrede 30.000 üretim döngüsünde 298.15 K sıcaklık ve 1 atm basınçta gerçekleştirmişlerdir. Sistemin atomik yükleri optimize edilmiş yapılarından elde edilmiş, ZIF-8 ve euphol sistemleri arasındaki moleküller arası etkileşimler Lennard-Jones (LJ) potansiyeliyle, Solvent ve euphol molekülleri için RASPA programında bulunan genel kuvvet alanı ve ZIF-8 için ise UFF (Universal Force Field) kullanmışlardır. RASPA benzetimlerinde ZIF-8 yapısına gram başına 0,436 g euphol yüklenirken, deneysel çalışma sonucu ZIF-8 yapısına gram başına  $0,4 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  euphol yüklendiği sonucuna ulaşmışlardır. Çalışma, euphol'ün bir ilaç taşıma sistemine kullanılabilirliğini ve kanser tedavisi için yeni biyomalzemelerin geliştirilmesine rehberlik edeceğini bildirmişlerdir (Şekil 2.43).



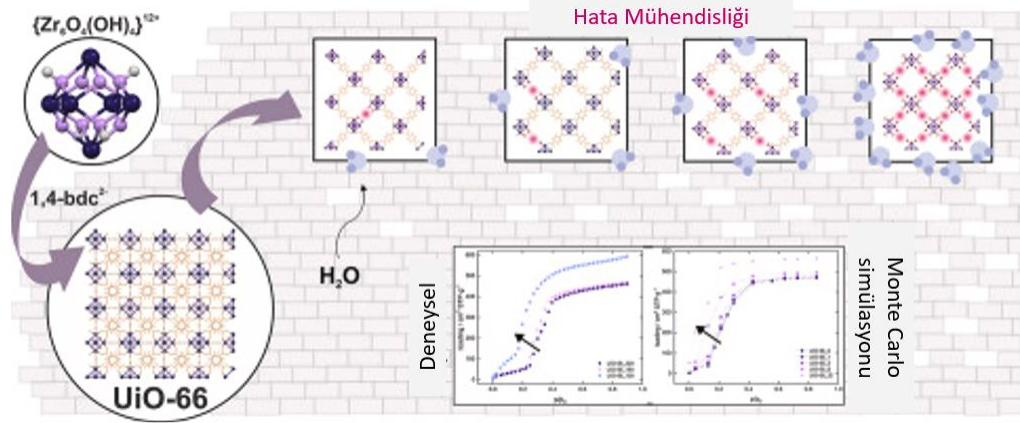
Şekil 2.43 ZIF-8 Euphol sentez şeması

Ohashi vd. (2025) Çalışmada biyoyumlu siklodekstrin bazlı metal-organik kafeslerin ( $\gamma$ -CD-MOF'lar) içine 5-florourasil (5FU) ve askorbik asit (ASC) ilaçlarının kapsülleme kapasitesini deneysel olarak ve GCMC benzetimleri ile karşılaştırmışlardır. Çoklu ilaç uygulanmasıyla gerçekleştirilen tedavilerin terapötik etkiyi sinerjik olarak artırma ve uygulanan dozun azaltılması potansiyeline sahip olduğu ve bundan hareketle tek taşıyıcı

platforma iki ilacın yüklenmesini incelemişlerdir. GCMC benzetimleri RASPA programı kullanılarak  $1 \times 2 \times 3$  birim hücrede 1000 başlangıç, 10.000 üretim döngüsünde 298 K sıcaklık ve  $1.013 \times 10^{-15}$  Pa -  $1.013 \times 10^{15}$  Pa basınç aralığında gerçekleştirmişlerdir.  $\gamma$ -CD-MOF'un çoklu ilaç kapsülleme kapasitesi deneysel olarak; 5FU ve ASC 0.0536 ve 1.67 mol/mol, GCMC benzetim sonucu hesaplanan; 5FU ve ASC miktarları sırasıyla 0.867 ve 1.67 mol/mol şeklinde bulmuşlardır. Çalışma sonucunda GCMC ile kapsülleme kapasitesinin deneysel yöntemlere göre daha pratik bir yöntem olması nedeniyle yükleme kapasitesinin değerlendirilebileceği sonucuna ulaşmışlardır.

Gomar vd. (2017) Biyo-uyumlu ZIF yapılarına (ZIF-7, ZIF-8 ve ZIF-9) GCMC benzetimleri ile 5-Florourasil, Hidroksiüre ve Merkaptopurin anti-kanser ilaçlarının adsorpsiyonunu incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. GCMC benzetimleri, ZIF'lerin ilaç adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. 5-Fluorourasil ve Hidroksiüre için ZIF'lerin adsorpsiyon kapasiteleri 0.65–0.68 g/g arasında, Merkaptopurin için ZIF-8'in yüksek adsorpsiyon kapasitesine (0.55 g/g) sahip olduğu, ZIF-7 ve ZIF-9'un Merkaptopurin için adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 0.36–0.44 g/g olarak bulmuşlardır. Literatürdeki deneysel çalışmalarda örneğin 5-Florourasil ZIF-8 adsorpsiyon kapasitesi 0.66 g/g yakın bulmuşlardır. GCMC benzetimlerinin deneysel olarak yükleme kapasiteleri hakkında güçlü bir strateji olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Jajko vd. (2022) UiO-66 yapısına (ideal ve hata içeren yapı) su adsorpsiyonunun deneysel ve GCMC benzetimleri ile karşılaştırmışlardır (Şekil 2.44). UiO-66 yapısı farklı şekillerde modifiye edilerek hata faktörlerinin etkisi incelenmeye çalışılmış ve gerçek yapıya yaklaştırılmaya çalışılmıştır. UiO-66 yapısı yeni yük setleri geliştirilerek ve noktasal yüklerini ayarlayarak deneylerle uyumlu hale getirilmiştir. Hata yapılarının su adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini bulmuşlardır. GCMC benzetimleri RASPA programı kullanılarak  $2 \times 2 \times 2$  birim hücrede  $5 \times 10^4$  başlangıç,  $5 \times 10^5$  üretim döngüsünde gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucu hata kompozisyonu ile yapının gerçeğe yakın davranış gösterdiği ve su hasadı uygulamalarında kullanım potansiyeli olduğu ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.44 UiO-66 yapısına su adsorpsiyonunun deneysel ve GCMC benzetimleri şeması

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Deneysel Yöntem

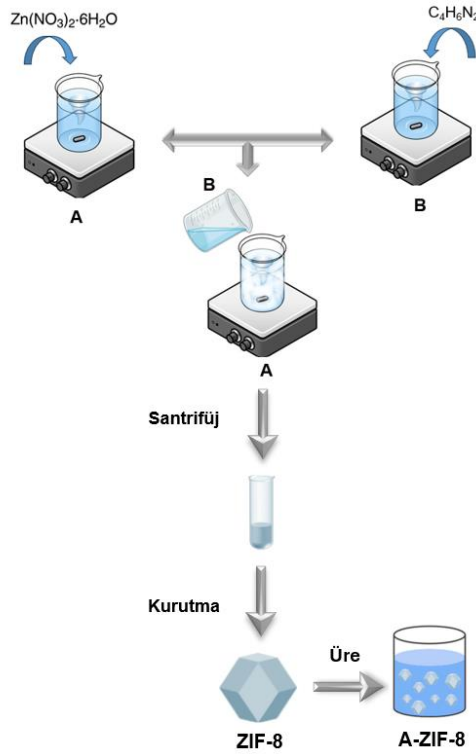
##### 3.1.1 Materyal

ZIF-8 yapısına üre yükleme çalışmalarında kullanılan tüm kimyasallar saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , %98), 2-metilimidazol ( $C_4H_6N_2$ , %99), üre ( $CO(NH_2)_2$ , %99), p-Dimetilaminobenzaldehit (p-DMAB, %99), asetonitril ( $CH_3CN$ , %99) ve metanol ( $MeOH$ , %98) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

##### 3.1.2 ZIF-8 üre yükleme sentezleri

ZIF-8'e üre yüklenmesi için iki yöntem kullanılmıştır: bunlardan ilk yöntem moleküllerin kılcal kuvvet, elektrostatik etkileşim veya koordinasyon tepkimesi yoluyla MOF'ların gözeneklerine yüklendiği adsorpsiyon/emdirme yöntemi; ikinci yöntem MOF'ların çekirdeklenme tepkimesi sürecinde fonksiyonel moleküllerin yerinde kapsüllemesi için tek kap yöntemi kullanılmaktadır (Ho vd. 2020, Q. Wang vd. 2020). Üre yüklenmesi için ilk yöntem olan adsorpsiyon/emdirme metodunda ZIF-8'e ürenin yüklenmesinde sentez sonrası emdirme kullanılmıştır. ZIF-8 solvo-termal bir yöntemle sentezlenmiştir (Keser Demir vd., 2014). 2,4 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  90,4 g metanolde çözülmüş ve  $Zn^{+2}$ : MeOH 1:347,5 mol oranına sahip karışım A çözeltisi olarak isimlendirilmiş, 5,3 g 2-metilimidazol 90,4 g metanolde çözülmüş ve Hmim: MeOH 1:44 mol oranına sahip karışım B çözeltisi olarak isimlendirilmiştir. Her iki çözelti ultrasonik banyoda ardından manyetik karıştırıcıda başlangıç maddeleri tamamen çözününceye kadar karıştırılmışlardır. Ardından B çözeltisi A çözeltisine hızlı bir şekilde eklenerek karıştırılmışlardır.  $Zn^{+2}$ : Hmim: MeOH 1:7,9:695 molar oranına sahip karışım 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından 2655 RCF (Relative centrifugal force) 15 dk santrifüjlenerek (Sigma 3-30KS marka cihazda) çökelti elde edilmiştir. Çökelti metanol ile 2 defa yıkanmış, 2655 RCF 15 dk santrifüjlenerek çökelti elde edilmiştir. Elde edilen çökelti kurutulmak üzere çözücü den ayrılarak delikli alüminyum folyo ile etüve

yerleştirilerek ve 60 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Toz haline getirilerek ZIF-8 kristalleri elde edilmiştir. ZIF-8 tozları ve hazırlanan üre çözeltisi (0,1 g üre/ml su) (Maghsoodi vd. 2020, K. Wu vd. 2024) 0,03 g ZIF-8/ml üre çözeltisi olacak şekilde 24 saat 100 rpm’de çalkalanmıştır. Ardından yüklenme işlemi tamamlanmış ve A-ZIF-8-U örnekleri (Şekil 3.1) 0.22 micron süzgeç kağıdı ile süzülerek 24 saat 60°C’de kurutulmuştur.



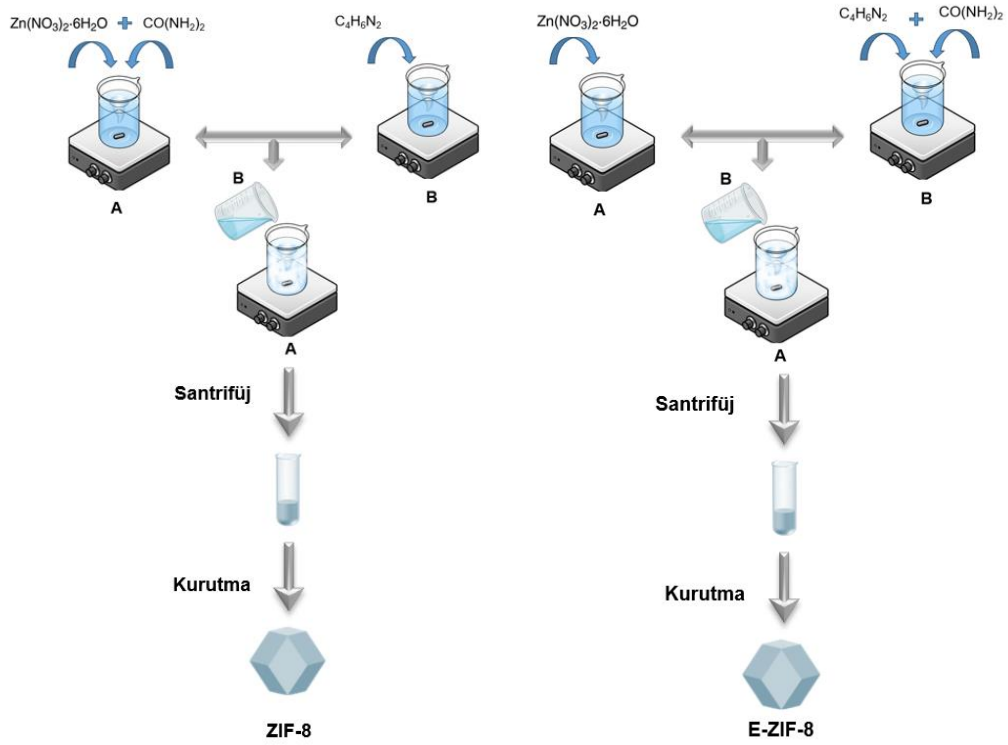
Şekil 3.1 A-ZIF-8-U örneği sentez şemaları

Tek kap metodu, 2 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Tek kap metodunda ilk olarak Enkapsülasyon 1. Yol; ZIF-8 sentez yöntemiyle üre yüklenmesini birleştiren bir sentez yöntemidir. İlk olarak üre 2,4 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ve 2,9 g üre 90,4 g metanolde çözülmüş ve Zn<sup>2+</sup>:üre:MeOH 1:6:347,5 mol oranına sahip karışım A çözeltisi olarak isimlendirilmiştir. Metal iyonu:üre molar oranı Zn<sup>2+</sup>:üre 1:6 (Asemave ve Lubem 2024, K. Wu vd. 2022) esas alınarak üre doğrudan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O üzerine eklenmiştir. 5,3 g 2-metilimidazol ve 90,4 g metanolde çözülmüş ve Hmim:MeOH 1:44 molar oranına sahip karışım B çözeltisi olarak isimlendirilmiştir. Her iki çözelti ultrasonik banyoda ardından manyetik karıştırıcıda başlangıç maddeleri tamamen çözününceye kadar karıştırılmışlardır. B çözeltisi A çözeltisine hızlı bir şekilde eklenerek karıştırılmışlardır.

$Zn^{+2}$ :Hmim:üre:MeOH 1:7,9:6:695 molar oranına sahip karışım 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından 2655 RCF 15 dk santrifüjlenerek çökelti elde edilmiştir. Çökelti metanol ile 2 defa yıkanmış, 2655 RCF 15 dk santrifüjlenerek çökelti elde edilmiş ve 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Toz haline getirilerek ZIF-8 kristalleri elde edilmiştir.

Bu şekilde sentezlenen ZIF-8 yapısının karakterizasyon ve ürenin suda salım çalışması gerçekleştirilmiş ancak üre eklenerek tek kapta sentezlenen yapıdan üre salımı gerçekleşmediği için üre Hmim üzerine eklenerek enkapsülasyon sağlanmaya çalışılmıştır.

Tek kap metodunda ikinci olarak Enkapsülasyon 2. Yol; 2,4 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  90,4 g metanolde çözülmüş ve  $Zn^{+2}$ : MeOH 1:347,5 molar oranına sahip karışım A çözeltisi olarak isimlendirilmiştir. Metal iyonu:üre molar oranı  $Zn^{+2}$ :üre 1:6 esas alınarak üre doğrudan Hmim üzerine eklenmiştir. 5,3 g 2-metilimidazol ve 2,9 g üre 90,4 g metanolde çözülmüş ve Hmim:üre:MeOH 1:0,76:44 molar oranına sahip karışım B çözeltisi olarak isimlendirilmiştir. Her iki çözelti ultrasonik banyoda ardından manyetik karıştırıcıda başlangıç maddeleri tamamen çözününceye kadar karıştırılmışlardır. B çözeltisi A çözeltisine hızlı bir şekilde eklenerek karıştırılmışlardır.  $Zn^{+2}$ :Hmim:üre:MeOH 1:7,9:6:695 mol oranına sahip karışım 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve ardından 2655 RCF 15 dk santrifüjlenerek çökelti elde edilmiştir. Çökelti metanol ile 2 defa yıkanmış, 2655 RCF 15 dk santrifüjlenerek çökelti elde edilmiş ve 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Toz haline getirilerek E-ZIF-8-U kristalleri elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Enkapsülasyon için örneklerin 1. Yol (ZIF-8-U) ve 2. Yol (E-ZIF-8-U) sentez şeması

Her iki sentez yönteminde ZIF-8 için verim hesabı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\text{Verim} = \frac{\text{Elde edilen ürün kütlesi}}{\text{Teorik olarak sınırlı bileşene göre elde edilebilecek maksimum kütle}} \quad (3.1)$$

Çizelge 3.1 ZIF-8 Adsorpsiyon ve enkapsülasyon örneklerinin sentez koşulları

Örnek adı	Metal iyon (mol)	Organik bağlayıcı (mol)	Çözelti (mol)	Üre (mol)
A-ZIF-8-U	1	7,9	695	-
E-ZIF-8-U	1	7,9	695	6

ZIF-8 yapısının enkapsülasyon ve adsorpsiyon sonucu kristalinite değişimi için ZIF-8 XRD pikleri %100 kristal varsayılarak, ilk 3 pik kullanılarak aşağıdaki eşitlikten % değişim hesaplanmıştır:

$$\text{Değişim} = \frac{(\text{ZIF-8}) \text{ XRD piki ile aradaki fark}}{(\text{ZIF-8}) \text{ XRD piki}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.1.3 Üre yükleme etkinliği ve kontrollü salım testleri

Yüklenen ve salınan üre miktarlarının tespiti UV-vis spektrofotometri ile kolorometrik yöntemle belirlenmiştir (Giraldo ve Rivas 2017). Üre tayini için literatürde kullanılan Ehrlich reaktifi p-DMAB (0,313 g) asetonitrilde (100 mL) çözülerek hazırlanmıştır. Ardından küvet içi hacimleri DMAB 1800 µL, üre çözeltisi 1000 µL ve HCl (% 37) 200 µL olacak şekilde hazırlanmıştır. Üre miktarını belirlemek için üre derişimleri (5-100 mmol/L) ve dalga boyu  $\lambda=420$  nm kalibre edilen üre standart eğrisi ( $R^2 = 0,9992$ ) kullanılmıştır. Yüklenen üre miktarlarının belirlenmesi için emdirme metodunda adsorpsiyon sonrası süzüntü, tek kap metodunda ise sentez sonrası süpernatant, çözeltide kalan ve yapıya geçen üre miktarlarının belirlenmesi için kullanılmıştır.

Salım ortamı, tarımsal amaçlı topraklarda gözlenebilen hafif asidik ve nötr pH değerleri baz alınarak farklı pH'ya sahip çözeltilerde (pH:5.5 ve pH:7.0) üre yüklü ZIF-8 numunelerinin (0,01 g/mL) 100 rpm'de 24 saat çalkalanarak ve belirli aralıklarla numuneler alınarak, 0.22 micron süzgeç kağıdı ile süzülerek analiz edilmiştir. Salınan üre miktarı Üre salımı hazırlanan her iki ZIF-8 örneği; E-ZIF-8-U ve A-ZIF-8-U için, farklı ortam pH'larında zamana bağlı (0, 15, 30, 45, 60, 75 dk ve 2, 3, 4, 5 ve 24 saat) olarak takip edilmiştir. Ürenin farklı pH değerlerindeki salım kinetikleri E-ZIF-8-U ve A-ZIF-8-U için kontrollü salımlı gübrelerin kinetik modellerinde kullanılan, sıfırıncı derece, birinci derece, Higuchi, Weibull, Hixon crowell ve Korsmeyer-Peppas modellerine göre analiz edilmiştir.

### 3.1.4 Karakterizasyon teknikleri ve analitik yöntemler

#### 3.1.4.1 PXR D analizleri

ZIF-8, A-ZIF-8-U, E-ZIF-8-U ve salım sonrası örnekler 5.5- A-ZIF-8-U, 7.0- A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U, 7.0-E-ZIF-8-U kristal yapılarını belirlemek için kullanılmıştır. Toz X-ışını kırınımı (PXR D) ölçümleri Cu-K $\alpha$  radyasyon kaynağı ile donatılmış bir X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Ultima-IV) kullanılarak ölçülmüştür. Voltaj ve akım

sırasıyla 40 kV ve 15 Ma şeklindedir. Analizler  $2\theta$  Bragg açısı  $5-40^\circ$  aralığında  $5,00^\circ/\text{dk}$  tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

#### **3.1.4.2 FTIR analizleri**

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Shimadzu IRTracer-100 cihazı) spektrumları  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte ve  $4000-700\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında elde edilmiştir.

#### **3.1.4.3 SEM ve EDX analizleri**

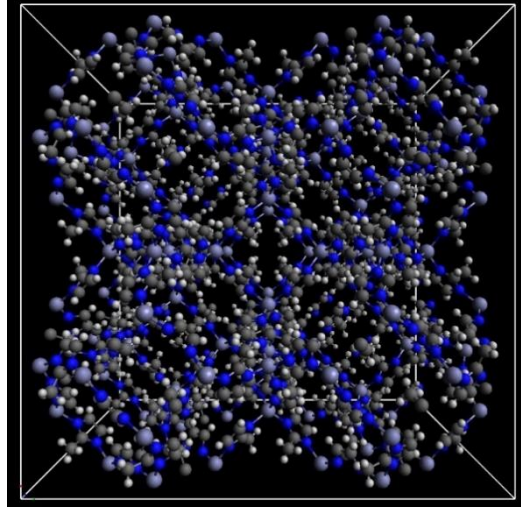
ZIF-8, A-ZIF-8-U, E-ZIF-8-U ve 5.5- A-ZIF-8-U, 7.0- A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U, 7.0-E-ZIF-8-U yapılarının morfolojik özelliklerinin ve element dağılımının (EDX) taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Quanta 300 FEG) analizi yapılmıştır. Toz halindeki örnekler karbon bant üzerinde görüntülemeye önce  $10\text{ nm}$  Au-Pd tabakası ile kaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu SEM görüntülerinden seçilen 85 kristal parçacık ile hesaplanmıştır (Image J, USA).

#### **3.1.4.4 UV-vis spektrofotometre analizleri**

UV-vis Spektrofotometre (Hach Lange DR 5000™ UV-Vis Spectrophotometer cihazı) üre miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

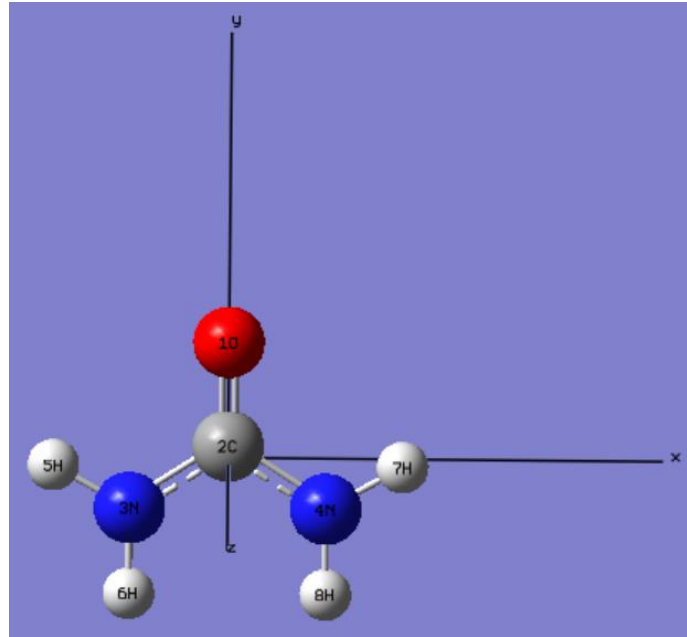
### **3.2 Moleküler Benzetim**

Adsorpsiyon benzetimi ile yüklenen üre miktarını bulmak için MOF yapısı olarak ZIF-8, yüklenen molekül üre ve bunların etkileşimleri RASPA 2.0.50 Programında GCMC benzetimi ile gerçekleştirilmiştir. RASPA MD ve MC benzetimlerini gerçekleştirebilen bir yazılımdır. ZIF-8 yapısının kristal bilgi dosyası (CIF file) RASPA kütüphanesindeki yapılar içerisinde yer alan MOF yapılarında mevcut bulunduğundan doğrudan buradan alınarak herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.



Şekil 3.3 ZIF-8 kristal yapısı

ZIF-8 yapısı hesaplama süresinden tasarruf etmek için benzetimler sırasında rijit varsayılmıştır. Üre moleküllerinin (Şekil 3.8) kartezyen koordinatları, kısmi yükleri ve geometrik optimizasyonu için Gaussian 0.9 kullanılarak DFT hesaplamaları yapılmıştır. Bu amaçla Becke'nin üç parametrelili hibrit değişim fonksiyonu ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu içeren B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Üre moleküllerinin optimizasyonu

Çizelge 3.2 Üre nin B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş atom koordinatları

Atom	X	Y	Z
C	0.00001200	0.14656600	-0.00062800
N	1.15979800	-0.61412000	0.07457100
N	-1.15959300	-0.61469400	-0.07452800
H	1.16496900	-1.50990500	-0.39022000
H	-1.16395700	-1.51003200	0.39118600
H	1.99546200	-0.07001100	-0.07479900
H	-1.99519500	-0.07071300	0.07577900
O	-0.00034800	1.36037000	0.00019000

Üreye ait kritik sıcaklık, kritik basınç ve asentrik faktör literatürden alınmıştır (Coker 2007).

Çizelge 3.3 Üreye ait kritik sıcaklık, kritik basınç ve asentrik faktör

Molekül	T <sub>c</sub> , K	P <sub>c</sub> , bar	ω
Üre	706.0	90.5	0.613

Kuvvet alanlarında bağlı olmayan etkileşimler Lennard-Jones (LJ) ve Coulomb potansiyelleri aşağıdaki denklemler ile hesaplanmıştır.

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (3.4)$$

Denklemden yer alan  $i$  ve  $j$  atom etkileşimleri,  $r_{ij}$   $i$  ve  $j$  atomları arasındaki uzaklığı,  $\varepsilon$  ve  $\sigma$  LJ parametreleri,  $\varepsilon_0$  vakum geçirgenliği ve  $q$  kısmi yük olarak simgelenmiştir. General AMBER Force Field (GAFF) kullanılarak üre için hesaplanmış LJ parametreleri (Anker vd. 2024) kullanılarak hazırlanmıştır. Burada  $\varepsilon$  değerleri birim olarak kcal/mol cinsinden verildiği için aşağıdaki eşitlik kullanılarak RASPA programında kullanılacak uygun birime dönüştürülmüştür. Burada Boltzman sabiti  $k_B = 0.001987$  kcal/(mol·K) olarak alınmıştır.

$$\varepsilon_{Kelvin} = \frac{\varepsilon_{kcal/mol}}{k_B}$$

Çizelge 3.4 Üre atomları için LJ parametreleri

Atom	$\varepsilon$	$\sigma$	Dönüştürülen $\varepsilon$
C	0,0860	3,3997	43,2769
O	0,2100	2,9599	105,676
N	0,1700	3,2500	85,547
H	0,0157	1,0691	7,900

Üreye ait tanımlama dosyasında ürenin kritik sıcaklık, kritik basınç, asentrik faktör, atom koordinatları ve diğer bağ özellikleri yer almaktadır. ZIF-8 yapısına ait değerler RASPA programından alınmıştır.

GCMC benzetimleri sıcaklık 298.15 K, basınç 100000 Pa, oda koşullarındaki deneysel çalışma ile paralel seçilmiştir. Birim hücre ise 2x2x2 şeklinde yaygın kullanım boyutu alınmıştır. 1000 başlangıç adımı ve 30000 üretim döngüsü kullanılmıştır. Linux tabanlı RASPA programı kullanılarak GCMC benzetimleri ile ZIF-8 yapısına yüklenen üre miktarı (mg/g) hesaplanmıştır.

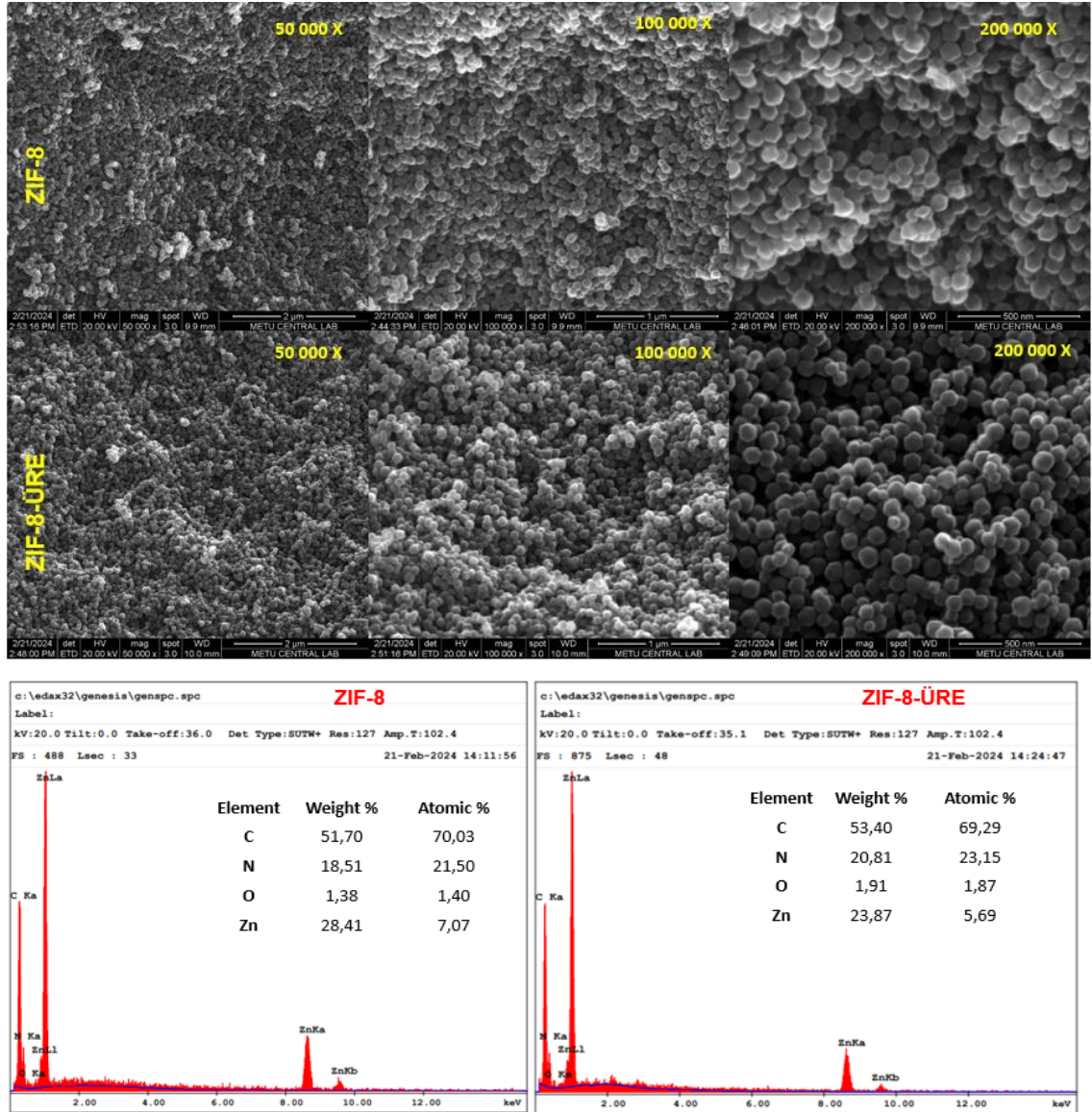
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 ZIF-8 Üre Yükleme Deneysel Çalışma ve Moleküler Benzetimi

Gerçekleştirilen tez çalışmasında metal organik kafes yapısı olarak seçilen ZIF-8 yapısına üre yüklenmesi amaçlanmıştır. ZIF-8 solvo termal olarak sentezlenerek diğer üretim yöntemlerine (hidrotermal, iyonotermal, buhar difüzyon, mikrodalga, elektrokimyasal, mekanokimyasal) göre özellikle yüksek sıcaklık, uzun tepkime süreleri ve toksik organik çözücüler kullanılmamıştır. Metanol içerisinde sentezlenmesi hem tehlikeli kimyasal olmaması hemde toksik olmayan çözelti olması tarımsal uygulamalarda uygulanabilir olmasını sağlamaktadır. Bu şekilde ZIF-8 yapısına üre iki farklı şekilde yüklenerek karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon ile üre yüklenmesi için ZIF-8 üre çözeltisi içerisinde bekletilerek ürenin yapıya geçmesi sağlanmıştır (A-ZIF-8-U). Enkapsülasyon ile ZIF-8 yapısına üre yüklenmesi için 2 farklı yol izlenmiştir. İlk yol;  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  üzerine üre eklenerek sentez gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yöntemin karakterizasyonu ve suda salımı incelendiğinde 80 saat suda salımda dahi üre gözlenmemiştir. İkinci yol ise; sentez sırasında üre Hmim üzerine eklenerek metanolde çözülmüş ardından  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  metanol içeren çözeltinin üzerine eklenerek ürenin ZIF-8 içerisine yerinde sentezle enkapsüle olması sağlanmıştır (E-ZIF-8-U). Adsorpsiyon ile üre yüklenmesi için sentezlenen ZIF-8 % 34, E-ZIF-8 % 38 verimle sentezlenmiştir. Sentez ortamında ürenin bulunması ZIF-8 verimine anlamlı olarak etki etmemiştir.

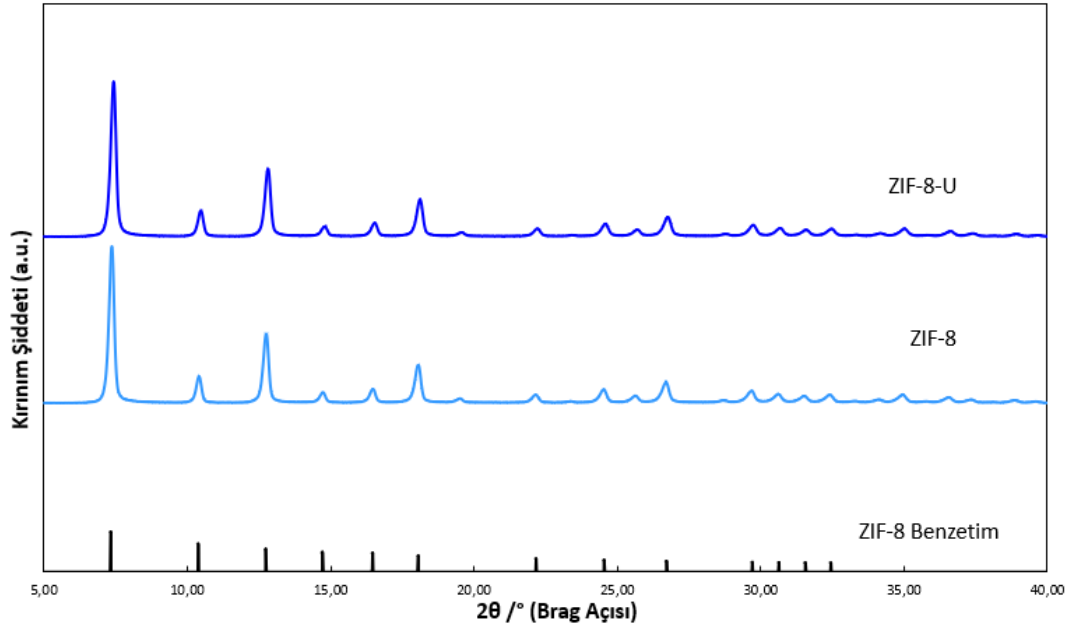
#### Enkapsülasyon 1. Yol Sonuçları:

Bu sentezde  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  üzerine üre eklenerek sentezlenmiş (ZIF-8-U) ve karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Suda salım 80 saat devam ettirilmesine rağmen üre salımı gerçekleşmemiştir. Sentez verimleri ZIF-8 ve ZIF-8-U için benzer şekilde sırasıyla % 34 ve % 35 olarak gerçekleşmiştir.

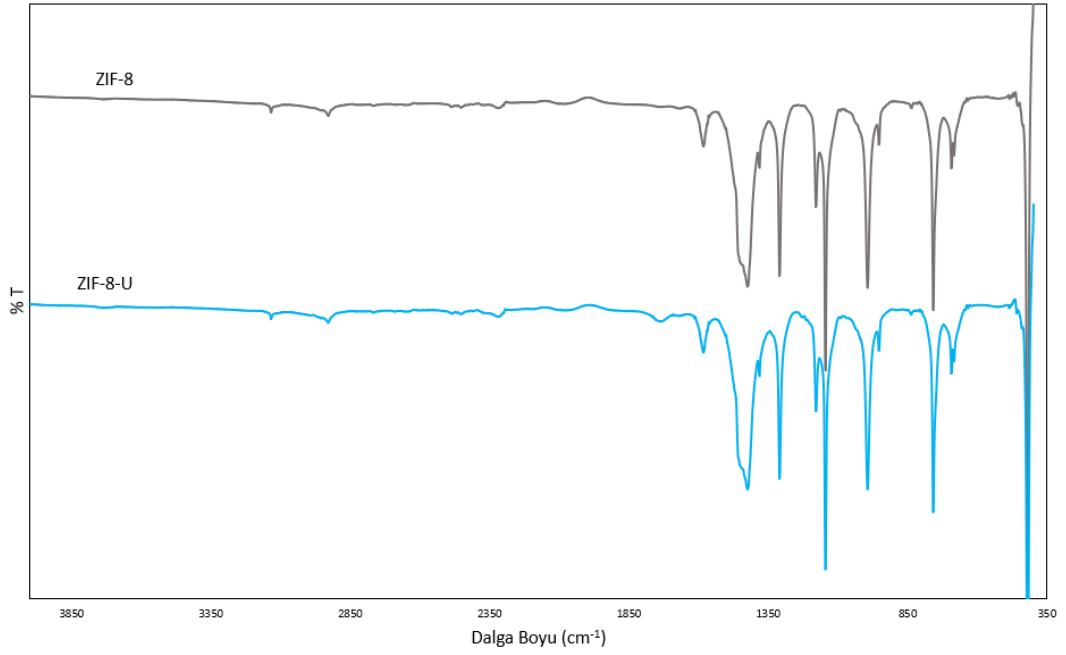


Şekil 4.1 ZIF-8 ve ZIF-8-U SEM analizi ve EDX dağılımı

Sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-8-U 50 000 x, 100 000 x ve 200 000 x kez büyütülerek SEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 4.1). SEM analizi sonuçları incelendiğinde parçacıkların düzgün bir rombik dodekahedral yapıda sentezlendiği ve literatürde yer alan ZIF-8 yapılarıyla uyumlu olarak benzer görünümde ve parçacık boyutunda olduğu görülmektedir. EDX analizi incelendiğinde ZIF-8-U örneğinin içeriğinde ZIF-8 yapısına göre oksijen ve azot içeriği artmış, çinko içeriği azalmıştır. Ancak üre koordinasyonu nedeniyle salının gerçekleşmemiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.2 ZIF-8 ve ZIF-8-U XRD analizi

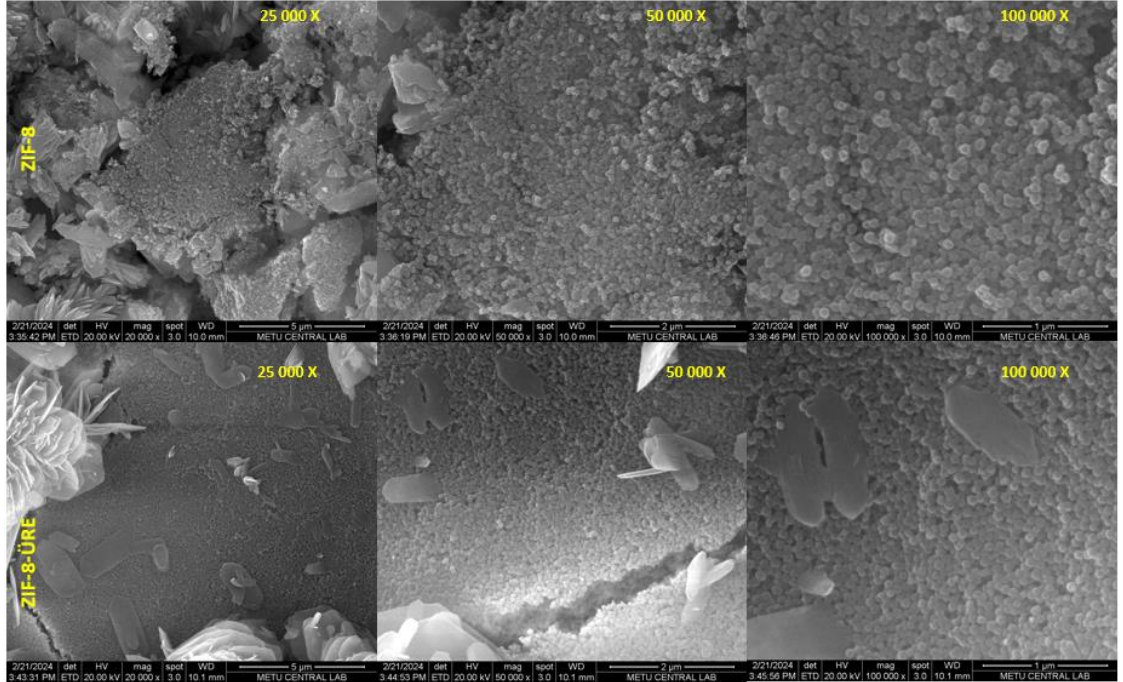


Şekil 4.3 ZIF-8 ve ZIF-8-U FTIR spektrumları

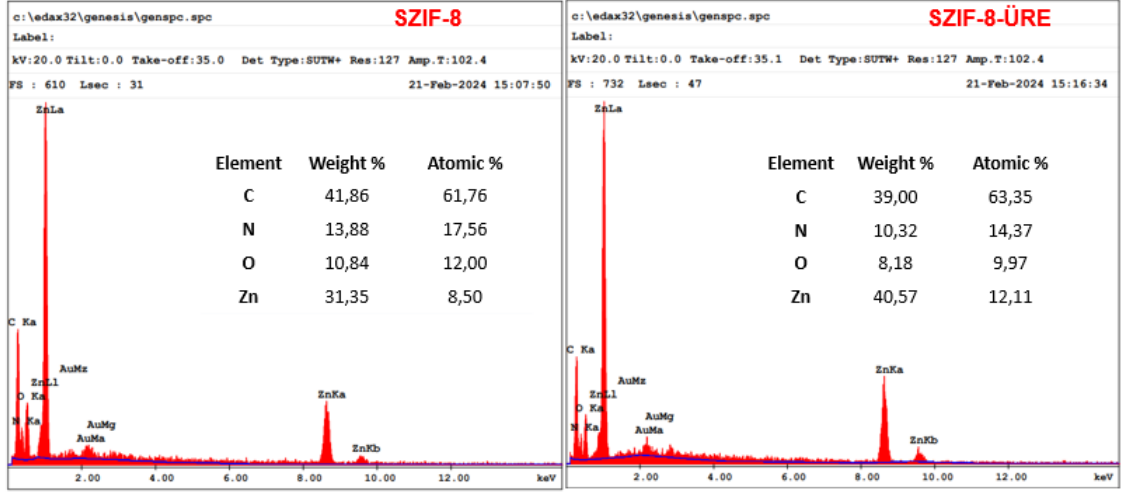
ZIF-8 ve ZIF-8-U arasında XRD ve FTIR (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) analiz sonuçları incelendiğinde hiçbir farkın olmadığı ve benzer özellik sergiledikleri gözlenmektedir. Literatürde yer alan ZIF-8'e ait karakteristik FTIR analizine ait pikler 3136, 2929 ve 1583

$\text{cm}^{-1}$  sırasıyla imidazol halkasındaki C-C bağının titreşimsel gerilmesi, 1,3-diazolün alifatik C-H gerilimi ve C=N gerilmeleri imidazol yapısı, 1309 ve 1423  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler imidazol halkasının tüm uzamasını, 1,3-diazol halkasındaki C-N bağının bükülme ve gerilme titreşimleri sırasıyla 995 ve 1149  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantlarını tanımlamaktadır. 744 ve 694  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan absorpsiyon pikleri imidazol halkasının düzlem dışı bükülmesine, 426  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin pik Zn-N gerilme titreşimine atfedilir (Abdelkhalek vd. 2024, Tiwari vd. 2017). XRD analizinde ZIF-8, 7.36°, 10.40°, 12.76°, 14.72°, 16.48° ve 18.04°'da kırınım pikleri sergilemiş ve benzetim ZIF-8'in (CCDC numarası: 602,542) tüm temel karakteristik pikleri ile eşleşen pikler sergilemiştir (Attwa vd., 2024). Bunlar saf ZIF-8'in (011), (002), (112), (022), (013), (222) simetri düzlemlerine indekslenmiştir. XRD pikleri, ZIF-8 yapısına ait daha önce bildirilen verilerle uyumludur (Abdelkhalek vd. 2024, Amur vd. 2023, Park vd. 2006). Her iki örnekte iki analiz için tüm piklerin gözlemlendiği görülmüştür. İki örneğe ait piklerin benzer yapıda olması ve herhangi bir farklılık içermemesi üre varlığına dair herhangi bir bulgu olmadığını göstermektedir.

#### Salım Sonrası Karakterizasyon Sonuçları:

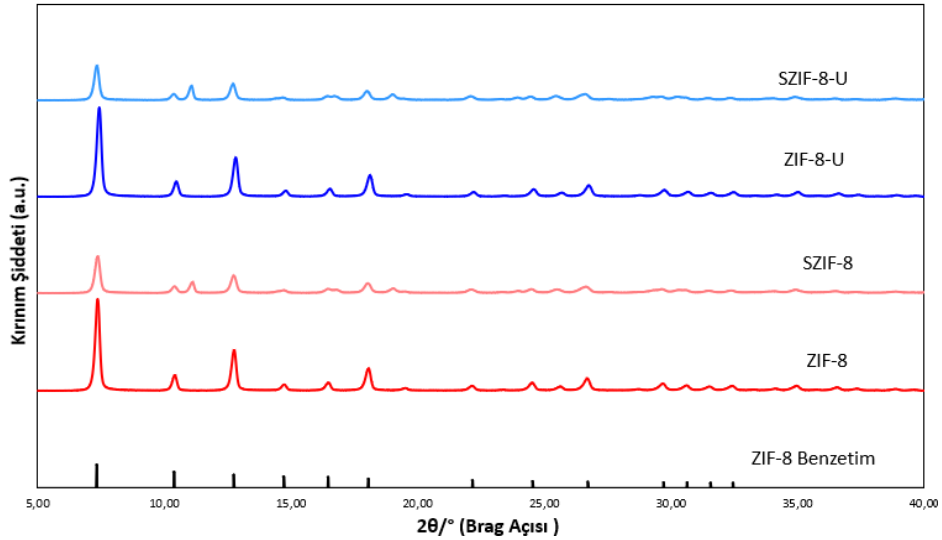


Şekil 4.4 Salım sonrası SZIF-8 ve SZIF-8-U SEM analizi ve EDX dağılımı



Şekil 4.4 Salım sonrası SZIF-8 ve SZIF-8-U SEM analizi ve EDX dağılımı (devam)

Sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-8-U örneklerinin 80 saat suda salımı gerçekleştirilmiş ve salım sonrası örnekler süzülerek kurutulmuş ve 25 000 x, 50 000 x ve 100 000 x magnifikasyonda büyütülerek SEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 4.4). Salım sonrası SEM analizi sonuçları incelendiğinde parçacıkların düzgün bir oktahedral yapıda sentezlendiği ve literatürde yer alan ZIF-8 yapılarıyla uyumlu olarak benzer görünümde ve parçacık boyutunda olduğu görülmektedir. 80 saat suda salımda dahi kristal yapıyı sürdürdüğü gözlenmiştir. EDX analizi incelendiğinde benzer oranlarda içeriğe sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.5 Salım sonrası SZIF-8 ve SZIF-8-U XRD analizi

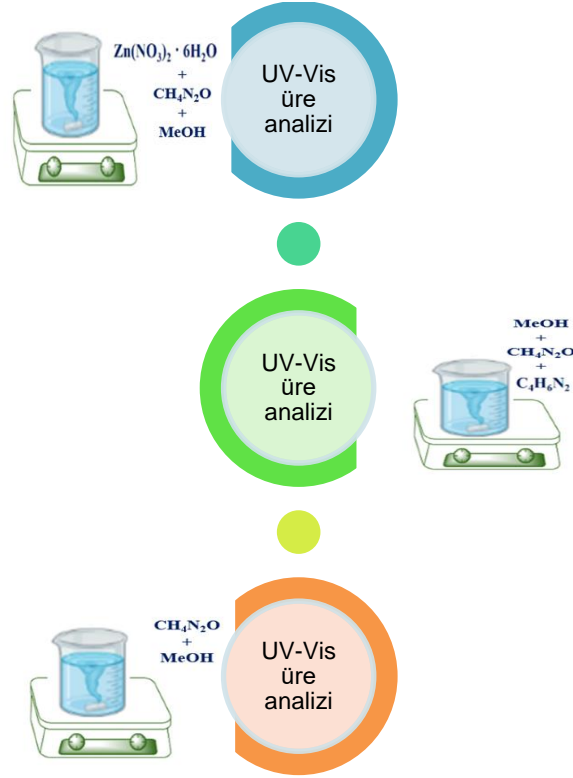
ZIF-8 ve ZIF-8-U örneklerinin 80 saat suda salım sonucu alınan örneklerin XRD ve FTIR (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) analiz sonuçları incelendiğinde hiçbir farkın olmadığı ve benzer özellik sergiledikleri gözlenmektedir. Salım öncesine göre kristallinite piklerinin azaldığı ancak bununda paralel şekilde iki örnekte de aynı şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Literatürde yer alan ZIF-8'e ait karakteristik tüm piklerin her iki analizde ve örnekte gözlemlendiği görülmüştür. Üre varlığına dair herhangi bir bulgu analiz sonucunda elde edilememiştir.

Suda salım testleri üre salımını gözlemek adına 80 saat sürdürülmüş ancak üre salımı gerçekleşmediği için sonlandırılmıştır. Salım sonrası karakterizasyonlarda yapılar arasında yine bir farklılık gözlenmemiştir.

Bunun nedenini anlamak amacıyla tepkime öncesi üre ayrı ayrı başlangıç maddelerinde çözülmüş ve bileşen çözeltilerin Uv-vis analizi ile üre içeriğinin kıyaslanmasında ZIF-8 sentez reçetesinin 1/8 oranında uygulanmasıyla analiz gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 ZIF-8 Sentez reçetesi

Bileşen	ZIF-8		
	g	mol	g, 1/8
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,400	0,008	0,300
MeOH	90,4	2,821	11,3
Hmim, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	5,300	0,065	0,663
Üre, CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	2,907	0,048	0,363

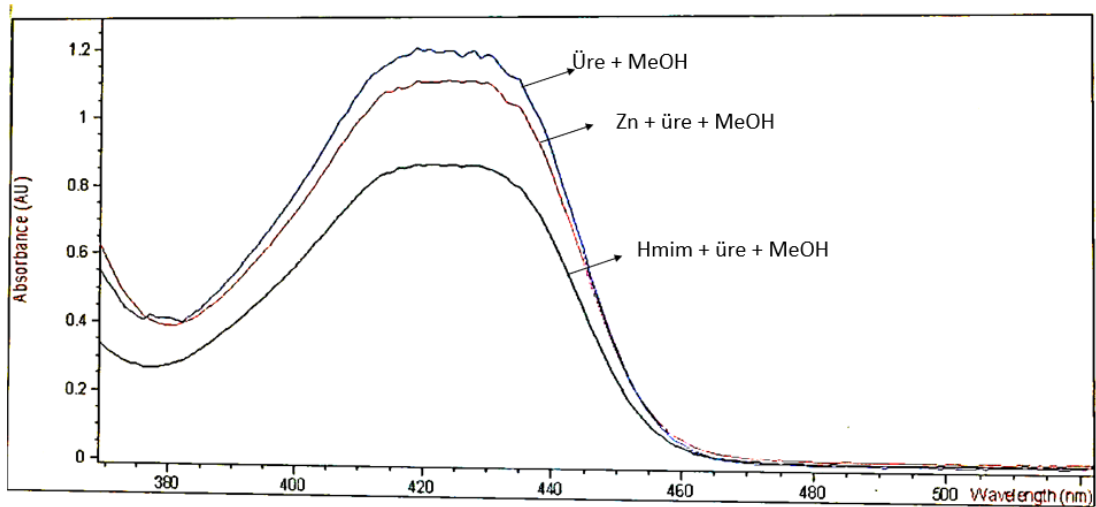


Şekil 4.6 ZIF-8 sentezi bileşen çözeltilerinin üre analiz şeması

Çizelge 4.2 ZIF-8 sentezi bileşen çözeltilerinin üre analiz sonuçları

	Başlangıç*	Zn-üre-MeOH	Hmim-üre-MeOH	üre-MeOH
mmol/L	422,61	123,33	145,04	112,83

\* 0,363 g ürenin 11,2 g MeOH çözeltisinde çözünmesi, reçete üzerinden teorik olarak hesaplanan miktar.

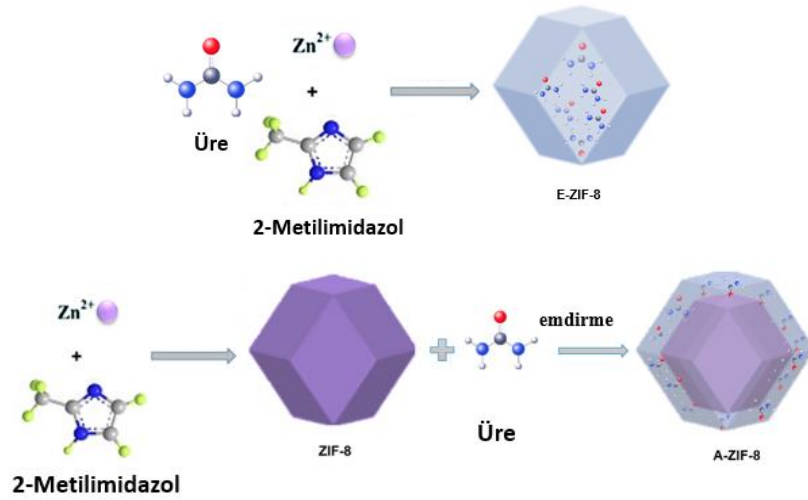


Şekil 4.7 Uv-vis analizi ile absorbans ölçümleri

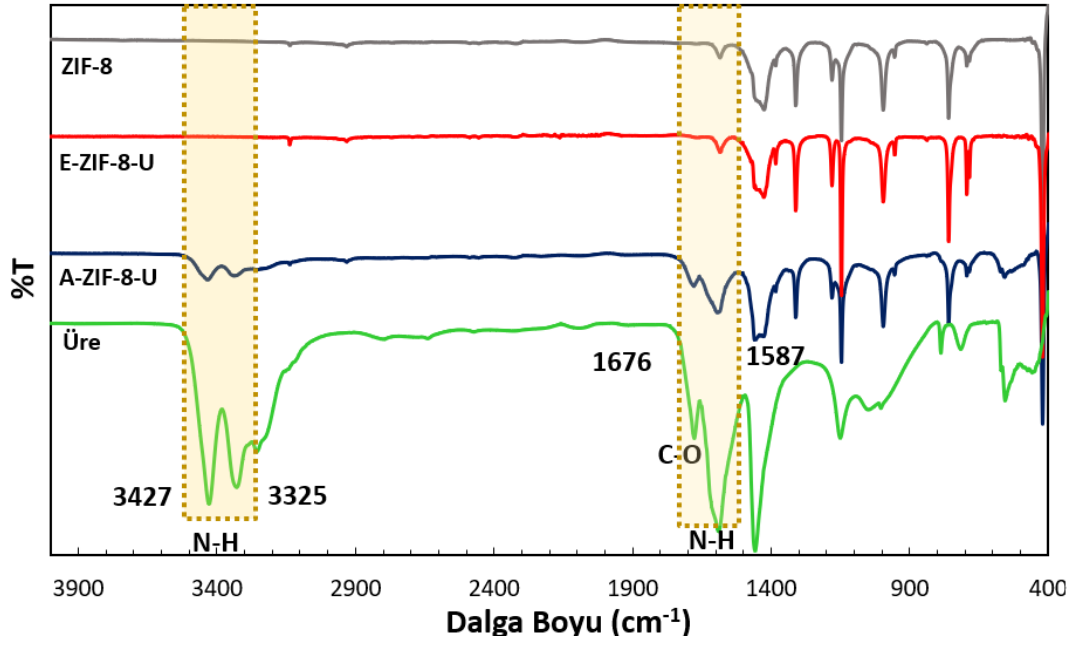
Çizelge 4.2’de Uv-vis analizi ile üre içeriği ölçüm sonuçları ve Şekil 4.7’de absorbanans ölçüm pikleri verilmiştir. Bu sonuçlarda incelendiğinde Zn-üre-MeOH, Hmim-üre-MeOH ve üre-MeOH arasında anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Dolayısıyla  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  üzerine üre eklenmesiyle üre miktarlarındaki değişimlere dayanarak ürenin bağlanma ihtimalinden söz edilememektedir. Dolayısıyla tepkime sırasında gerçekleşen bir süreçten kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

### Enkapsülasyon (2. yol) ve Adsorpsiyon Sonuçları

Enkapsülasyon ve adsorpsiyon/emdirme yöntemleriyle sentezlenen E-ZIF-8 ve A-ZIF-8 örnekleri saf ZIF-8 ile karşılaştırılmış ve değişimler incelenmiştir. Şekil 4.8’da sentezin moleküler gösterimi şematize edilmiştir.



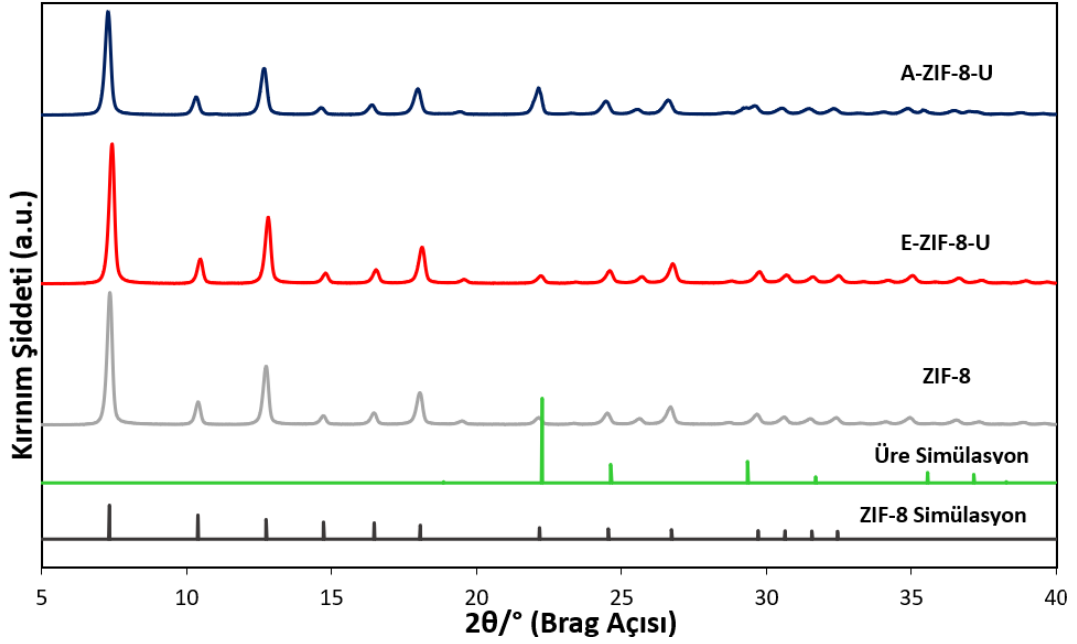
Şekil 4.8 Oda koşullarında ZIF-8 yapısına ürenin iki farklı şekilde adsorpsiyon/emdirme ve enkapsülasyon ile yüklenmesinin moleküler gösterimi



Şekil 4.9 ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin FTIR spektrumu

FTIR spektrumları üre, ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U için Şekil 4.9’da verilmiştir. ZIF-8’e ait karakteristik pikler 3136, 2929 ve 1583 cm<sup>-1</sup> sırasıyla imidazol halkasındaki C-C bağının titreşimsel gerilmesi, 1,3-diazolün alifatik C-H gerilimi ve C=N gerilimleri imidazol yapısını göstermektedir. 1309 ve 1423 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pikler imidazol halkasının tüm uzamasına, 1,3-diazol halkasındaki C-N bağının bükülme ve gerilme titreşimleri sırasıyla 995 ve 1149 cm<sup>-1</sup>’deki absorpsiyon bantlarından tanımlanmaktadır. 744 ve 694 cm<sup>-1</sup>’de bulunan absorpsiyon pikleri imidazol halkasının düzlem dışı bükülmesine, 426 cm<sup>-1</sup>’de keskin pik Zn-N gerilme titreşimine atfedilir (Abdelkhalek vd. 2024, Tiwari vd. 2017). E-ZIF-8-U ve ZIF-8’e ait pikler paralel olup enkapsülasyonda ürenin ZIF-8 spesifik fonksiyonel grupları ve atomik bağlanmayı değiştirmedeği görülmüştür. Üreye ait spektrumda 3427, 3325 ve 1149 cm<sup>-1</sup> N-H, 1676 ve 1587 cm<sup>-1</sup> C=O, 1446 cm<sup>-1</sup> C-N bandı gerilme titreşimleridir (Balashanmugavel vd. 2024, Lu vd. 2016). Bununla birlikte, A-ZIF-8-U (Şekil 4.11) yapısının FTIR spektrumu, saf ZIF-8’inkine benzer absorpsiyon bantlarının yanı sıra üre yapısındaki N-H, C=O ve C-N bandlarına karşılık gelen yeni bandların ortaya çıktığını göstermiştir. Bu da ZIF-8 yapısını koruyarak ürenin boşlukları içinde elektrostatik bir etkileşim ve yüzey etkileşimi olduğunu doğrulamaktadır (E vd. 2024, Wu vd. 2024). Adsorpsiyon sonucu üre yüklenmesinde üreye ait pikler gözlenirken, enkapsülasyonla yükleme sonucu üreye ait

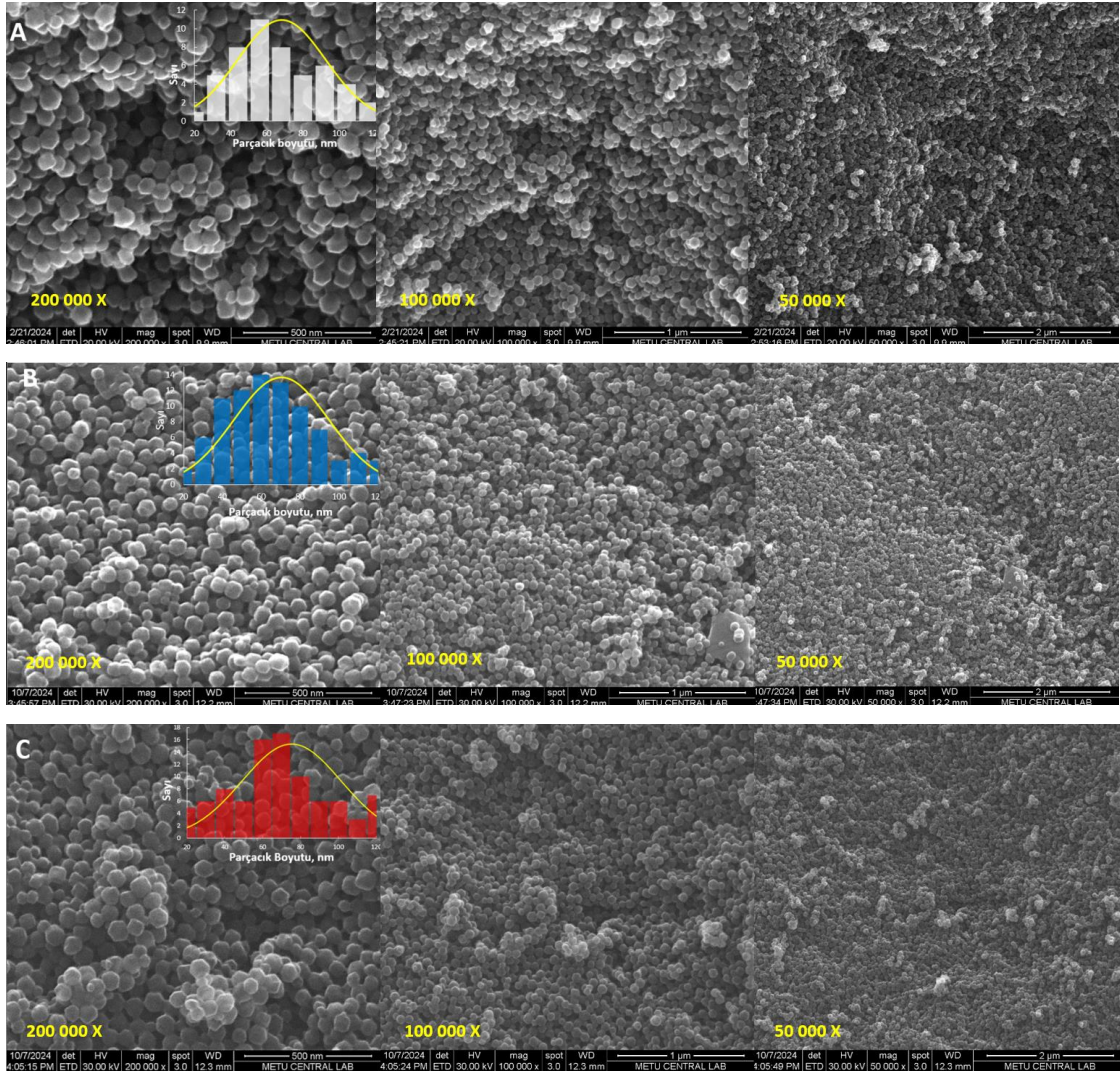
pikler gözlenmemiştir. Enkapsülasyon sonucunda üre moleküllerinin ZIF-8 yapısının iç kısmına yerleştiğini ve kapsülendiğini ortaya koymaktadır. Konuk moleküle ait pikler literatürdeki tek kap enkapsülasyon çalışmalarıyla benzer şekilde konuk moleküllerin kristal yapının içine kapsüle olduğu için gözlenmemiştir (Diniz vd. 2024, Topuz vd. 2023).



Şekil 4.10 Benzetim ZIF-8, ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin PXRD

Şekil 4.10, benzetim ZIF-8, ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin PXRD sonuçlarını göstermektedir. ZIF-8, 7.36°, 10.40°, 12.76°, 14.72°, 16.48° ve 18.04°'da kırınım pikleri sergilemiş ve benzetim ZIF-8'in (CCDC numarası: 602,542) tüm temel karakteristik pikleri ile eşleşen pikler sergilemiştir (Attwa vd., 2024). Bunlar saf ZIF-8'in (011), (002), (112), (022), (013), (222) simetri düzlemlerine indekslenmiştir. XRD pikleri, ZIF-8 yapısına ait daha önce bildirilen verilerle uyumludur (Abdelkhalek vd. 2024, Amur vd. 2023, Park vd. 2006). Ayrıca, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U XRD'leri ürenin ZIF-8 boşlukları içinde kapsülennesinin veya adsorbe edilmesinin ZIF-8 kristal yapısını ve yapısal bütünlüğünü koruduğunu ortaya koymuştur (Wang vd. 2018, Xuan vd. 2024). Benzetim ürenin temel karakteristik pikleri 22.27° ve 29.35° A-ZIF-8-U yapısında zayıf olarak gözlemlenirken E-ZIF-8-U yapısında gözlenmemiştir (Guth vd. 1980). Ayrıca ZIF-8 yapısının kristalinitesi % 100 referans alınarak 7.36°, 10.40° ve 12.76°'da yer alan

kırınım pikleri ile hesaplanan kristalinite değişimi, A-ZIF-8 örneğinde kristalinite % 24 azalırken, E-ZIF-8-U örneğinde % 13 artmıştır. Bu ZIF-8 yapısında ürenin sadece boşluklar içerisinde değil yüzeye de adsorplandığının göstergesi olabilir (Sarhan vd. 2024, Wu vd. 2022). Üreye ait temel karakteristik 22.27° ve 29.35° piklerinin E-ZIF-8 yapısında olmaması ürenin ZIF-8 boşlukları içinde düzgün dağılımını ve farklı fazların oluşmadığını gösterir (Le ve Esfahani 2024, T. Liu vd. 2024, Tiwari vd. 2017, Toprak vd. 2021).



Şekil 4.11 (A) ZIF-8, (B) A-ZIF-8-U ve (C) E-ZIF-8-U SEM görüntüleri

Morfolojik yapılarını araştırmak için numuneler SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 4.11 A, B ve C sırasıyla ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin SEM

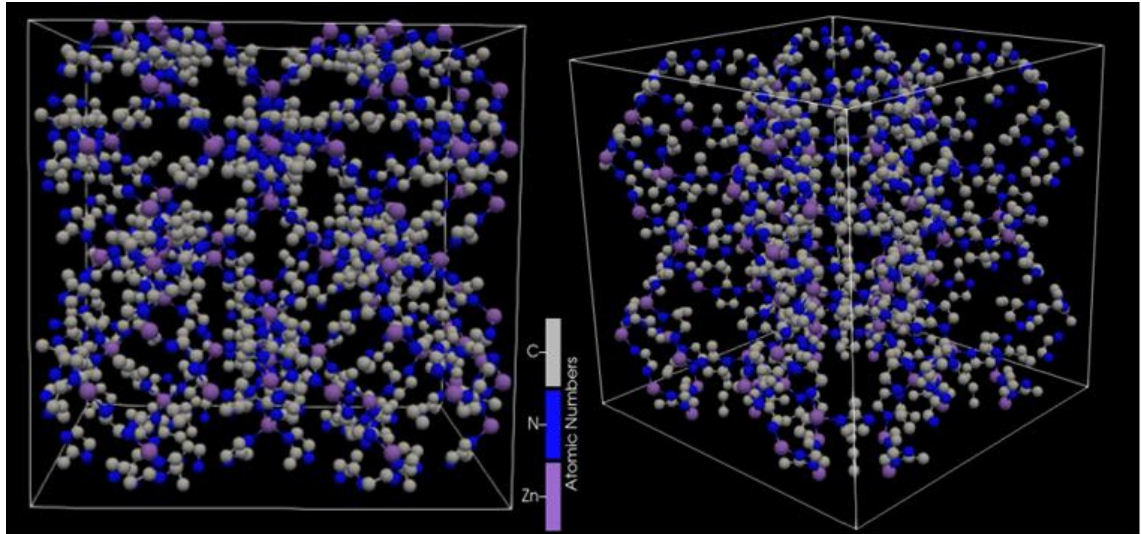
görüntülerini göstermektedir. ZIF-8 karakteristik olarak rombik dodekahedral yapı sergiler (Yang Liu vd., 2017) ve Şekil 4.11'de üre eklenen yapılar literatürle benzer şekilde enkapsülasyondan ve adsorpsiyondan sonra yapıyı koruyarak ZIF-8'in düzenli altıgen veya düzenli sekizgen yapısını sürdürmüştür (Zhang vd. 2023). ZIF-8, A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin ortalama partikül boyutu ve standart sapması sırasıyla  $71 \pm 25$ ,  $70 \pm 18$  ve  $75 \pm 10$  nm olarak bulunmuştur. A-ZIF-8-U (B) yapısının parçacık boyutunun saf ZIF-8 (A) yapısına göre değişmediği ancak kısmen küreselleştiği E-ZIF-8-U (C) yapısının parçacık boyutunun ise az bir artış gösterdiği görülmüştür. ZIF-8 yapılarında enkapsülasyon sonucu parçacık boyutundaki artış gözlenen bir durumdur (Ho vd. 2020, Kaur vd. 2017, Zheng vd. 2017). Adsorpsiyon/emdirme yöntemlerinde parçacık boyutlarının değişmediği beklenen bir durumdur (Topuz vd. 2023, Wang vd. 2023). ZIF-8 yapılarının genel olarak üre yüklenmesi sonucunda korunduğu XRD analiz sonuçları ile paralel bir şekilde kristal yapının morfolojik olarak da devam ettiği görülmüştür (Yang vd. 2024). Sentezde üre varlığının ZIF-8 parçacık boyutuna az da olsa etkisi gözlemlenmiş ve parçacık boyut dağılımı daralmıştır. Sentez ortamında ürenin varlığı çekirdeklenme sürecini kısaltarak oluşan çekirdek sayısının azalmasına neden olarak büyüme sürecinde kristal boyutunun artmasına neden olmuş olabilir. SEM görüntüleri ile örneklerin elementel kompozisyonlarını belirlemek üzere EDX analizi yapılmış A-ZIF-8-U örneğinde azot içeriğinin arttığı, ZIF-8 ve E-ZIF-8-U örneklerinin yaklaşık aynı içeriğe sahip olduğu görülmüş olup A-ZIF-8-U örneğinde adsorpsiyon işlemi sonucu ürenin yüzey üzerinde tutunmuş olması sebebiyle azot içeriğinin yüksek olabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Oh vd. 2023).

Enkapsülasyon ile 3468 mg üre/g ZIF-8, adsorpsiyon ile 1110 mg üre/g ZIF-8 yüklenmiş ve enkapsülasyonla yüklenen üre miktarı adsorpsiyonla yüklenen miktardan daha yüksek bulunmuştur. Adsorpsiyon ile yükleme yapılan adsorbent adsorbanlar arasında Van der Waals' etkileşimleri, enkapsülasyonlarda ise konuk molekül ile kimyasal bir etkileşim olduğu belirtilmektedir (Loera-Serna vd. 2016). Yükleme miktarları literatürde yer alan çalışmalarla kıyaslandığında ZIF-8 yapısına kafeinin enkapsülasyon ve adsorpsiyon yapısıyla yüklendiği çalışmada enkapsülasyon ile konuk molekülün yükleme miktarının adsorpsiyon ile yüklemeye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Liédana vd. 2012). Kontrollü veya yavaş salımlı üre çalışmalarında, çeşitli materyallere üre yüklenerek üre

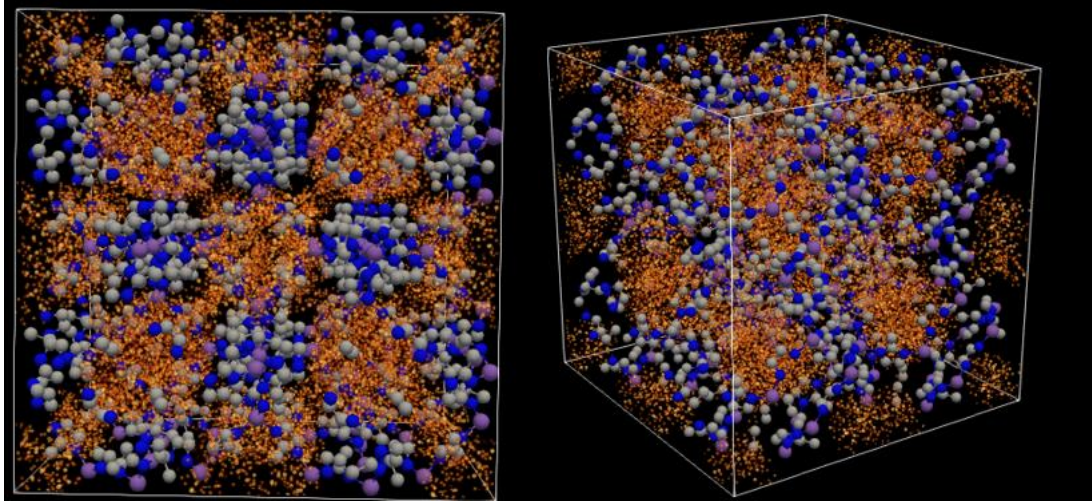
içerikleri değerlendirilmiştir. MOF-5 ve MOF-Zeolit kompoziti MOFZ yapılarına üre adsorpsiyonu ile yükleme miktarları; 800 mg üre/ g MOF-5 (40 mg üre/ 50 mg MOF-5), 1180 mg üre/ g MOFZ (59 mg üre/ 50 mg MOFZ) ve 760 mg üre/ g Zeolit (30 mg üre/ 50 mg Zeolit) (Bindra vd. 2023), selüloz nanofiberler (CNF) ve karboksil metil selülozdan (CMC) oluşan hidrojel matrisi 360 mg üre/g UCNF (1.8 g üre/ 5 g UCNF) (E vd. 2024), selüloz nanoparçacıkları 175.85 mg üre/g (Tay vd. 2024) üre kapasiteleri bulmuşlardır.

#### 4.2 Moleküler Benzetim

Moleküler benzetim sonuçlarına göre yükleme miktarı 1206 mg üre/g ZIF-8 olarak bulunmuştur. Moleküler benzetim sonucu birim hücrenin adsorpsiyon öncesi kristal hücresi ve adsorpsiyon sonrası üre yoğunluk dağılımı Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12 ZIF-8 kristal yapısının adsorpsiyon öncesi birim hücresi



Şekil 4.13 ZIF-8 kristal yapısının adsorpsiyon sonrası birim hücresi (turuncu renk üre moleküllerinin adsorpsiyon yoğunluğudur)

Moleküler benzetim ve deneysel olarak üre yükleme kapasiteleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 ZIF-8 yapısına yüklenen üre miktarlarının karşılaştırılması

Yöntem	Miktar (mg/g)
Adsorpsiyon	1110
Enkapsülasyon	3468
Moleküler Benzetim (GCMC)	1206

Moleküler benzetim sonuçlarının deneysel veriler ile farklılık içermesinin birçok nedeni olabilmektedir. Benzetimlerde ideal moleküller sisteme tanımlanıp bunların etkileşimleri incelenmektedir. Deneysel olarak sentezlenen malzeme kristal yapılarında kusurlar ve aktif bölge farklılıkları içerebilir bu durum adsorplanan moleküllerin etkileşimlerini etkileyerek sapmalara sebep olabilir. Ayrıca deneysel sentezde çözücü kimyasallar yapıda kalabilir yapıda çökmeler veya amorf yapılar oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir.

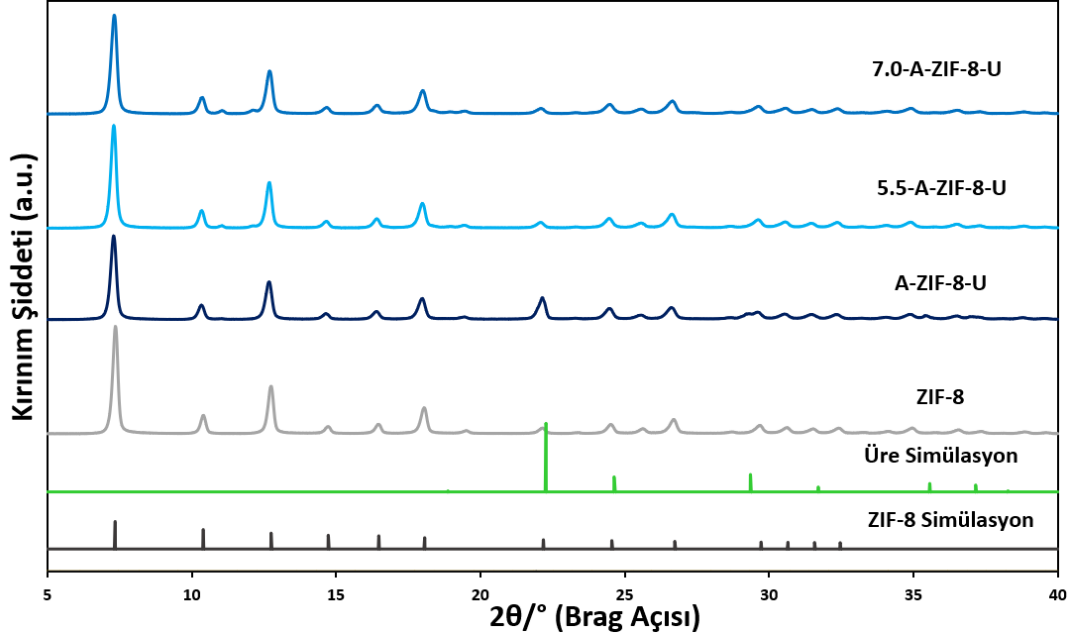
Moleküler benzetim sonuçlarında adsorpsiyon sonuçları deneysel ve benzetim ortamında birbirine yakın bulunmuştur. Enkapsülasyon sonuçları yerinde sentez ile gerçekleştirildiği için çekirdeklenme aşamasında yüklenen moleküller yapıya yerleşmektedir. Literatürde GCMC benzetimleri ile ZIF-8 yapısına ilaç adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada; ZIF-8 yapısının iç gözenekliliğini de temsil etmek üzere yüzeydeki yarım boşlukları açığa çıkarmak için imidazol halkaları dış kristalden çıkarmışlardır Porenzo vd. (2020). ZIF-8 yüzeyli ve yüzeysiz (imidazol halkaları çıkarılan yapı) modelinin simüle edildiği çalışmada yüzeysiz yapının tam iç gözenekliliği içerdiği ve yüklenen moleküllerin büyük moleküller (5-fluorourasil ve kafein) olması nedeniyle iç gözenekliliğe yeterince erişim sağlayamadığı ve bu nedenle kristal yapılar arasında adsorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir fark bulunmadığını belirtmişlerdir.

Benzer şekilde tez çalışmasında küçük bir molekül olan ürenin enkapsülasyon ile deneysel yüklemde iç gözeneklilik ve boşluklar yüklenme alanına dahil olduğu için yüzey adsorpsiyonundan daha yüksek sonuçlar elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

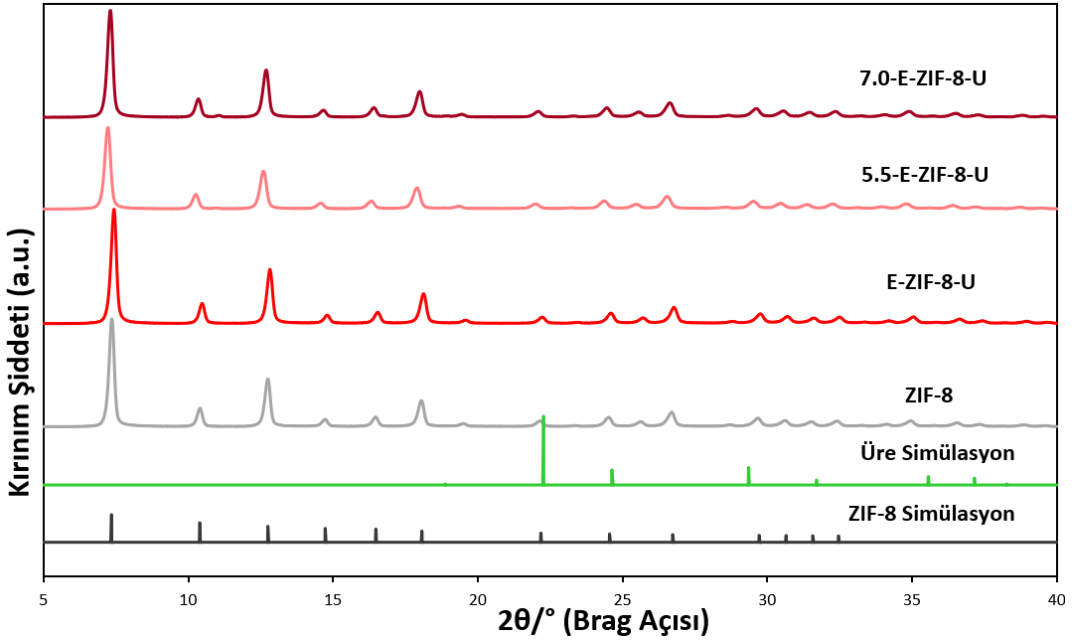
### **4.3 A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerinin suda üre salımı**

A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örneklerine yüklenen ürenin kontrollü salım davranışını incelemek amacıyla suda salım testleri 2 farklı pH değerinde (pH 5.5 ve 7.0) gerçekleştirilmiş, SEM ve PXRD sonuçlarında salım sonrası hala kafes yapısının korunmaya devam ettiği ve dolayısıyla 24 saat suda kararlılığını koruduğu gözlenmiştir. Farklı pH (5.5, 7.0) değerlerindeki 24 saatlik salım sonrası 5.5-A-ZIF-8-U, 7.0-A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U, 7.0-E-ZIF-8-U örneklerinin XRD desenleri (Şekil 4.14 ve 4.15) incelendiğinde E-ZIF-8 örneğinin pH 5.5'te kristalinitesinin %40 azaldığı, A-ZIF-8 örneğinin üreye ait piklerinin ( $22.27^\circ$  ve  $29.35^\circ$ ) azaldığı genel olarak kristal yapıya ait piklerin değişmeden devam ettiği görülmüştür. SEM görüntüleri (Şekil 4.16) incelendiğinde 5.5-A-ZIF-8-U, 7.0-A-ZIF-8-U, 5.5-E-ZIF-8-U, 7.0-E-ZIF-8-U örneklerinin morfolojilerini koruduğu gözlemlenmiştir. ZIF-8 yapısına antibakteriyel sulfatizol yüklenmesi sonucu sulu çözeltilerde salımında, özellikle pH 7 salım ortamında kararlılığını koruduğu, XRD deseninin 6 gün sonucunda bile değişmediği, pH 5'te ise 24

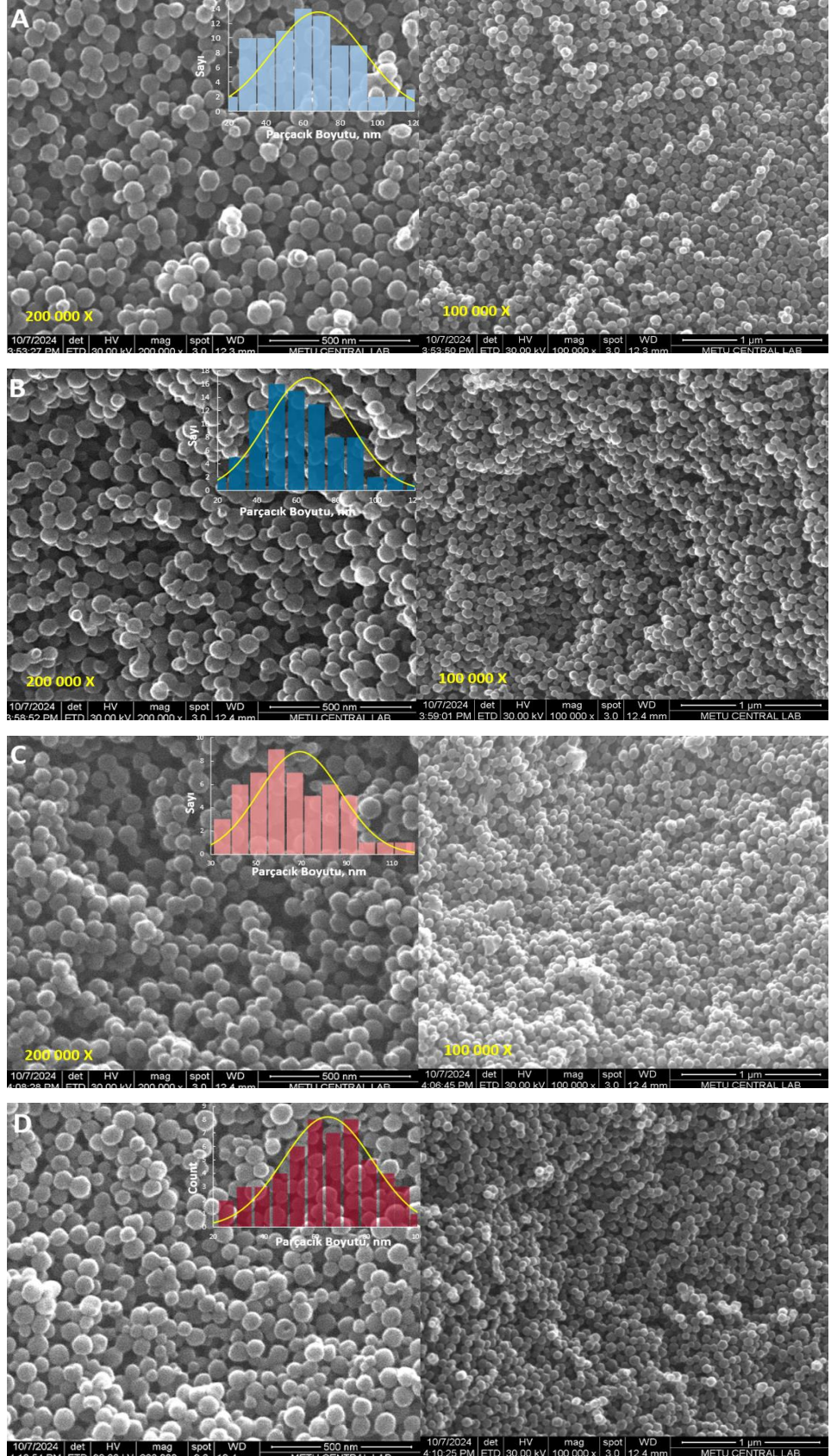
saat sonunda bile bozulma gözlenmediği bildirilmiştir (di Nicola vd. 2024, S. Hu vd. 2024, C. Y. Sun vd. 2012).



Şekil 4.14 A-ZIF-8 ve farklı pH suda salım örneklerinin PXRD analizi



Şekil 4.15 E-ZIF-8 ve farklı pH suda salım örneklerinin PXRD analizi



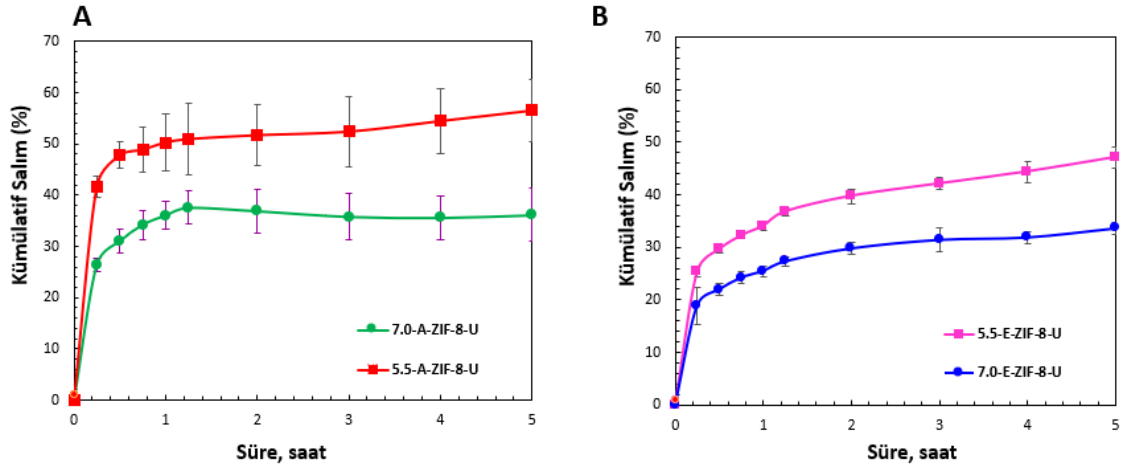
Şekil 4.16 (A) 5.5-A-ZIF-8-U, (B) 7.0-A-ZIF-8-U, (C) 5.5-E-ZIF-8-U, (D) 7.0-E-ZIF-8-U SEM görüntüleri

Salınan üre miktarının tespiti UV-vis spektroskopi ile gerçekleştirilmiştir. Ürenin enkapsülasyon sonucu adsorpsiyondan daha fazla miktarda yapıya yüklendiği görülmüştür. A-ZIF-8-U ve E-ZIF-8-U örnekleri 24 saat suda salımları incelenmiş (Şekil 4.17) ilk 5 saat salım sonucu Şekil 4.18’de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde salım profilleri incelenmiş pH 7.0 ortamında 7.0-A-ZIF-8-U ve 7.0-E-ZIF-8-U örneklerinden sırasıyla kümülatif olarak % 38 ve % 36 salım gerçekleşmiştir. 7.0-A-ZIF-8-U örneği başlangıçta %15-20 oranında ilk 2 saat içinde hızlı bir şekilde salım gerçekleşirken, 7.0-E-ZIF-8-U örneği daha düşük bir başlangıç salımı gösterirken tüm örnekler içerisinde en düşük salım gerçekleşmiştir. Salım ortamı pH değeri pH 5.5 değerine düşürüldüğünde salım miktarları artarak 5.5-A-ZIF-8-U ve 5.5-E-ZIF-8-U örneklerinden sırasıyla kümülatif olarak % 60 ve % 50 salım gerçekleşmiştir. 5.5-A-ZIF-8-U örneği tüm örnekler içerisinde en yüksek ve en hızlı başlangıç salımı gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ile yüklenen üre enkapsülasyon ile yüklenen üreden daha fazla bir salım sergilemiş ve her iki örnekte de yapıdaki üre pH 5.5 değerinde pH 7.0 değerine göre daha fazla salınmıştır. Adsorpsiyon ile yüklemelerde adsorban moleküller MOF yapısının gözenek kanallarına ve yüzeyine difüze olarak yüklenirken, enkapsülasyonda metal atomları ve organik ligandların birbirine bağlanma süreçlerinde iç yapıda dahil olmak üzere yüklenirler. Adsorpsiyonda yalnızca büyük çaplı gözenek boşluklarına yerleşim sağlanarak aktif bölgeler ve diğer gözenek yapısı erişilebilirliği azaldığı için çerçeve içerisindeki adsorban moleküllerin konumsal dağılımını zorlaştırmaktadır. Enkapsülasyonda ise büyük çaplı gözenekler dışında, orta ve küçük çaplı gözenekler etkin bir şekilde kullanılabilir ayrıca aktif bölgelere erişim ve konumsal dağılım gibi avantajları yüklenen moleküllerin salım davranışını da geciktirmektedir. Tek kap yerinde sentezlerde moleküller hassas bir şekilde hapsedilerek kararlılığı artırılır (Muntimadugu vd. 2022, Yan vd. 2024). ZIF-8 yapısının asit ve baz ortamında farklı davranış sergilediği ve dolayısıyla pH duyarlı davranış sergilediği bilinmektedir (Amur vd. 2023, Gui vd. 2023, J. Yang vd. 2024, Zheng vd. 2017). Asidik ortamlarda Zn iyonları ve imidazol halkaları arasındaki koordinasyon bağının zarar görmesiyle kristal kafes yapı bozulmaya uğrayarak parçalanmaktadır (Ma vd. 2021, C. Xu vd. 2023). ZIF-8 yapısına yüklenen moleküllerin kontrollü salımı için genellikle farklı pH değerlerinde çözeltilerde çalışılmış ve asidik pH değerlerinde moleküllerin daha çok salındığı nötr ve alkali ortamda salımın daha yavaş

gerçekleştiği bildirilmiştir (Gui vd. 2023, S. Hu vd. 2024, Shaghaleh vd. 2022, Shen vd. 2024, C. Xu vd. 2023, J. Yang vd. 2024, Zheng vd. 2017).



Şekil 4.17 Suda salım örnekleri ve UV analizleri



Şekil 4.18 (A) 5.5-A-ZIF-8-U ve 7.0-A-ZIF-8-U, (B) 5.5-E-ZIF-8-U ve 7.0-E-ZIF-8-U kümülatif üre salımları

Salım mekanizmalarını incelemek amacıyla salım verileri 5,5-E-ZIF-8-U, 7,0-E-ZIF-8-U, 5,5-A-ZIF-8-U ve 5,5-A-ZIF-8-U örnekleri için sıfırncı derece, birinci derece, Higuchi, Weibull, Hixon crowell ve Korsmeyer-Peppas modellerine göre analiz edilmiştir. Ek-2’de herbir model ve örnek için n ve R<sup>2</sup> değerleri verilmiştir. Korsmeyer-Peppas eşitliğinin salım kinetiği için optimum olduğu (5,5-E-ZIF-8-U, 7,0-E-ZIF-8-U, 5,5-A-ZIF-8-U ve 5,5-A-ZIF-8-U örnekleri için sırasıyla R<sup>2</sup> 0,9946, 0,9835, 0,9129 ve 0,5943) sonucuna ulaşılmıştır. Korsmeyer-Peppas modelinin n değerleri değerlendirildiğinde kümülatif salım grafiklerinde erken fazda salım hızının yüksek olması difüzyon kontrollü salımı, üre salımının Fickian difüzyon yasası kontrolünde gerçekleştiğini göstermiştir (Atif vd. 2019, Irfan vd. 2018, Lakshani vd. 2023, Shavit vd.

1997, Wu vd. 2019). Ürenin gübre uygulamalarında hızlı hidrolize olması nedeniyle yüksek miktarda kaybolmakta ve bitki tarafından alımı azalmaktadır. Kayıp ve alım arasındaki farkın yüksek olması gübre uygulamalarında üre kaybını dolayısıyla besin kullanım etkinliğini azaltmaktadır (Duan vd. 2023, Motasim vd. 2024, Vejan vd. 2021). Bu duruma çözüm olarak ürenin yavaş veya kontrollü salımı için geliştirilen yapıların suda salımları incelendiğinde, oksitlenmiş selüloz nanofiberler (CNF'ler), hidrojel ve bir MOF türü olan MIL-100(Fe) ile üre yüklü MIL-100(Fe)@CNFs hidrojelinin suda salımında farklı pH değerlerinde (pH 3 ve 11) ürenin ilk 3 saatte hızlı bir şekilde salındığı (kümülatif salım % 40-60) ardından daha yavaş bir salım gösterdiği belirtilmiştir. Çalışmada pH alkali ortamda daha yavaş salım gerçekleşmesinin bitkilerin genel olarak pH 7.5 olan ortamlarda yetiştiği düşünülerek daha iyi bir gübre kullanım verimliliği sağlayacağı belirtilmiştir (Lin vd. 2021). Buğday gluteni membranlarından yavaş salımlı üre gübresine pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve pH 4, 7 ve 10 için sırasıyla salımın dengeye ulaşma süreleri 1, 3 ve 5 saat olarak bulunmuştur. Ayrıca, daha yüksek sıcaklıklarda ortama daha fazla miktarda üre salınmış, pH 7 ve toprak sıcaklığı 25 ile 40°C arasında olan topraklarda üre salınım sistemi için potansiyel kullanıma sahip olduğu belirtilmiştir (Dórame-Miranda vd. 2018). ZIF-8 yapısının pestisit-gübre kombinasyonu için pH'a duyarlı ve yavaş salım davranışı incelenmiş, pestisit ve gübrenin pH 4.0, 7.0 ve 10.0'da sırasıyla  $\text{NH}_4^+$  için kümülatif salımı % 50, 20, 10 olarak asidik pH'da yüksek, alkali ve nötr pH'da düşük gerçekleşmiştir (Ma vd. 2021). ZIF-8 yapısına yüklenen üre gübresinin salım sonuçları incelendiğinde; ilk 5 saatte salımın hızlı bir şekilde gerçekleştiği literatür ile paralel olarak ürenin hızlı salımını geciktirdiği için bitkilerde besin kullanım verimliliğinin artıracığı düşünülmektedir. Salım periyodu sürecinde her iki pH değerinde E-ZIF-8-U yapısında A-ZIF-8-U yapısına göre kümülatif salımın daha az gerçekleştiği görülmüştür.

## 5. SONUÇ

### 5.1 Değerlendirme

Metal organik kafesler (MOF'lar), yüksek gözeneklilikleri, geniş yüzey alanları ve fonksiyonelleştirilebilir yapıları sayesinde gaz adsorpsiyonu, ilaç yükleme ve kontrollü salımlı gübre uygulamaları gibi birçok alanda etkili bir taşıyıcı platform olarak kullanılmaktadır. Bu yapıların, özellikle moleküler benzetim teknikleriyle (örneğin GCMC) desteklenerek, adsorpsiyon kapasitelerinin ve izotermelerinin detaylıca analiz edilmesi, deneysel verilerle yüksek uyum göstermekte ve MOF'ların potansiyelini ortaya koymaktadır.

Tarımsal gübre, yüksek çözünürlüğü nedeniyle toprak ve su ortamlarında hızla kaybedilerek besin kullanım etkinliğini düşürmekte ve çevresel kirliliğe yol açan kimyasalların birikimine neden olmaktadır. Bu sorunları aşmak için son yıllarda, çeşitli kaplama materyalleri veya kimyasal katkıları kullanılarak, yavaş veya kontrollü salımlı gübreler geliştirilmektedir. Geleneksel petrol kökenli kaplama materyalleri ve biyopolimerlerin dezavantajlarını gidermeye yönelik bu çalışmalarda, MOF'lar çevre dostu ve verimli alternatif olarak öne çıkmakta ve gübrelerin kontrollü salımında yüksek potansiyel göstermektedir.

Bu doktora tez çalışmasında MOF yapısı olarak ZIF-8 kullanılarak dünyada en çok kullanılan kimyasal gübre olan ürenin solvotermal sentezle enkapsülasyonu ve sulu çözeltiden adsorpsiyonu ile deneysel olarak yüklenmesi ve moleküler benzetim ile GCMC metodu kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi yani üre yüklenme miktarları incelenmiştir. Karakterizasyonlar için FTIR, XRD ve morfolojik analizleri için SEM analizi, elementel bileşimi için EDX analizleri, kristal boyutlarını belirlemek amacıyla SEM görüntülerinden seçilen 85 kristal taneciğin boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak yüklenen üre miktarlarını ve suda salımda salınan üre miktarlarını belirlemek üzere UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. MOF yapısı olarak ZIF-8'e üre yüklemesiyle kontrollü salımlı gübre olarak kullanılabilirliği farklı pH değerlerindeki

suda salımları gerçekleştirilerek değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda ilk olarak ürenin yerinde sentezle ZIF-8 yapısına yüklenmesi amaçlanmıştır. Burada solvotermal yöntemle MeOH ortamında tek kap senteziyle ilk olarak başlangıç maddesi olan  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  üzerine üre eklenmesiyle sentez gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen yapının karakterizasyonları ve suda salımı incelendiğinde üre salımının gerçekleşmediği görülmüştür. Nedenini incelemek üzere başlangıç maddelerinin üre ile MeOH ortamında çözünmesi ile elde edilen çözeltiler UV-vis spektrofotometre ile incelenmiş ve anlamlı bir fark görülmemiştir. Dolayısıyla  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  üzerine üre eklenmesiyle burada bir etkileşim olduğu söylenememektedir ancak kimyasal tepkime ortamında gerçekleşen bir etkileşim olabileceği düşünülmektedir.

Enkapsülasyon için tek kap sentezde ikinci bir yol olarak sentez stratejisi değiştirilerek bu defa diğer başlangıç maddesi olan Hmim üzerine üre eklenmiş ve ürenin ZIF-8 yapısına enkapsüle olması sağlanmıştır. Ardından diğer bir yükleme yöntemi olan ve kontrollü salımlı gübrelerin hazırlanmasında çok kullanılan özellikle azotlu gübrelerin yüklenmesinde en çok kullanılan emdirme/adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminde önce ZIF-8 solvotermal sentezle sentezlenmiş ardında suda çözülmüş üre ile muamele edilerek ürenin yüklenmesi sağlanmıştır. Moleküler benzetim çalışmasında ZIF-8 kristal yapısına üre moleküllerinin adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Bu amaçla ZIF-8 ve üre moleküllerine ait molekül tanımı kuvvet alanları ve karışım kuralı gibi tanımlamalar gerçekleştirilmiş ve Linux tabanlı RASPA programı kullanılarak GCMC benzetimleri ile ZIF-8 yapısına adsorpsiyonla yüklenen üre miktarı (mg/g) hesaplanmıştır.

Kontrollü salımlı gübre sistemi olarak üre, adsorpsiyon (A-ZIF-8-U) ve enkapsülasyon (E-ZIF-8-U) yükleme yöntemleriyle zeolitik imidazolat çerçevesi-8 (ZIF-8) yüklenmiş ve sırasıyla 1110 mg üre/g ZIF-8 ve 3468 mg üre/g ZIF-8 yükleme kapasitesine ulaşılmıştır. Moleküler benzetim (GCMC) yöntemiyle ZIF-8 yapısının üre yükleme kapasitesi 1206 mg üre/ g ZIF-8 bulunmuş ve deneysel adsorpsiyon yükleme miktarıyla %8.6 sapma ile oldukça yakın bir sonuç elde edilmiştir. Üre gübresinin kullanım verimliliğini artırmak ve çevresel sorunları azaltmak amacıyla geliştirilmiş bu çalışmada, ZIF-8'in pH'ya duyarlı salım davranışı pH 5.5 ve 7.0 değerlerinde ve 24 saat salım

periyodunda pH 5.5 ve pH 7.0 A-ZIF-8-U % 60, % 38, pH 5.5 ve pH 7.0 E-ZIF-8-U % 50 ve % 36 üre salımı gerçekleşmiştir. ZIF-8'in pH'ya duyarlı yapısı, asidik ortamlarda daha belirgin üre salımına neden olmuş ve bu da kontrollü salınan bir gübre materyali potansiyeli sağlamıştır. FTIR analizleri, A-ZIF-8-U örneklerinde üre pikleri gözlenirken, E-ZIF-8-U gözlenmemiştir. Yükleme yöntemine bağlı olarak üre ve ZIF-8 arasındaki etkileşimlerin farklı olduğunu ortaya koymuştur. XRD ve SEM analizleri saf ZIF-8 ile uyumlu bulunurken, 24 saatlik salım sonrasında kristal yapının bozulmadan kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, üre yüklü ZIF-8 pH duyarlı gübre sistemi, makro besin elementi olan azotun kullanım verimliliği ve ZIF-8'in içeriğindeki Zn iyonları sayesinde mikro besin elementi sağlayacaktır. Bu çalışmada, ürenin ZIF-8 yapısına yüksek miktarda yüklenebildiği, suda kontrollü bir şekilde salındığı ve kararlılığını koruduğu tespit edilmiştir. Sunulan çalışma, deneyler ve moleküler benzetimlerin birlikte uygulanmasının verdiği uyumlu sonuçlarıyla, gözenekli malzemelerin gübre kapsülleme kapasitesini verimli bir şekilde değerlendirmek için güçlü bir strateji olduğunu göstermektedir. Hem gübre materyallerinin gözenekli materyallere kontrollü salımlı gübre eldesi amacıyla yüklenmesinin moleküler benzetimler yoluyla incelendiği hem de ZIF-8'e üre yüklenen herhangi bir çalışmanın literatürde mevcut olmaması, sunulan tez çalışmasının literatüre özgün katkı sunma potansiyelini ortaya koymaktadır. Sürdürülebilir tarımsal üretim için en çok kullanılan azotlu kimyasal gübre olan ürenin, çeşitli materyallerle yavaş veya kontrollü salımına yönelik araştırmalara katkı sağlayarak kullanım miktarının azaltılmasına avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Gübrelerin aşırı uygulamasının neden olduğu çevresel etkiyi azaltan ve modern sürdürülebilir tarımda büyük potansiyele sahip umut verici bir yaklaşım sunmaktadır.

## 5.2 Öneriler

ZIF-8'e üre yüklenerek hazırlanan gübre materyalinin suda salımı incelenerek üre salımının kontrollü gerçekleştiği gözlenmiştir. Gübre olarak bitkiye uygulanmasıyla bitki ve toprak analizlerinin gerçekleştirilmesi, sonuçlarının değerlendirilerek yeni bir gübre materyali olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abbas, A., Wang, Z., Zhang, Y., Peng, P., She, D. 2022, Aralık 1. "Lignin-based controlled release fertilizers: A review". *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V.
- Abdelkhalek, M. M., Mohamed, A. M., Abdallah, R. Z., Khedr, G. E., Siam, R., Allam, N. K. 2024. "Zeolitic imidazolate framework-8 encapsulated with Mo-based polyoxometalates as surfaces with antibacterial activity against *Escherichia coli*". *Nanoscale Advances*, 6(13), 3355-3366.
- Afrin, S., Khan, M. W., Haque, E., Ren, B., Ou, J. Z. 2022. "Recent advances in the tuning of the organic framework materials – The selections of ligands, reaction conditions, and post-synthesis approaches". *Journal of Colloid and Interface Science*, 623, 378-404.
- Ahmad, U., Ullah, S., Rehman, A., Najam, T., Alarfaji, S. S., Jamshaid, M., ... Altaf Nazir, M. 2024, Haziran 25. "ZIF-8 Composites for the Removal of Wastewater Pollutants". *ChemistrySelect*. John Wiley and Sons Inc.
- Altundal, O. F., Haslak, Z. P., Keskin, S. 2021. "Combined GCMC, MD, and DFT Approach for Unlocking the Performances of COFs for Methane Purification". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(35), 12999-13012.
- Amur, S. A., Soomro, N. A., Khuhro, Q., Wei, Y., Liang, H., Yuan, Q. 2023. "Encapsulation of natural drug gentiopicroside into zinc based Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8): In-vitro drug release and improved antibacterial activity". *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 84.
- Anker, S., McKechnie, D., Mulheran, P., Sefcik, J., Johnston, K. 2024. "Assessment of GAFF and OPLS Force Fields for Urea: Crystal and Aqueous Solution Properties". *Crystal Growth and Design*, 24(1), 143-158.
- Anstoetz, M., Clark, M. W., Yee, L. H. 2017. "Response Surface Optimisation of an Oxalate-Phosphate-Amine Metal-Organic Framework (OPA-MOF) of Iron and Urea". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(4), 996-1013.
- Anstoetz, M., Clark, M., Yee, L. 2016. "Resolving topography of an electron beam-sensitive oxalate-phosphate-amine metal-organic framework (OPA-MOF)". *Journal of Materials Science*, 51(3), 1562-1571.
- Anstoetz, M., Rose, T. J., Clark, M. W., Yee, L. H., Raymond, C. A., Vancov, T. 2015. "Novel applications for oxalate-phosphate-amine metal-organic-frameworks (OPA-MOFs): Can an iron-based OPA-MOF be used as slow-release fertilizer?". *PLoS ONE*, 10(12).
- Anstoetz, M., Sharma, N., Clark, M., Yee, L. H. 2016. "Characterization of an oxalate-phosphate-amine metal-organic framework (OPA-MOF) exhibiting properties suited for innovative applications in agriculture". *Journal of Materials Science*, 51(20), 9239-9252.
- Asemave, K., Lubem, D. C. 2024. "Assessment of Fe-Based Organic Framework (Fe-MOF) as Nutrient-Slow-Releasing Material". *Current Research in Interdisciplinary Studies*, 3.
- Atif, R., Salah Eldeen, T., Ahmed, L., Yahya, I., Omara, A., Eltayeb, M. 2019. "Study the Using of Nanoparticles as Drug Delivery System Based on Mathematical

- Models for Controlled Release". International Journal of Latest Technology in Engineering (C. VIII). Geliş tarihi gönderen [www.ijltemas.in](http://www.ijltemas.in)
- Attwa, M., Said, A., ElGamal, M., El-Shaer, Y., Elbasuney, S. 2024. "Bespoke Energetic Zeolite Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8)/Ammonium Perchlorate Nanocomposite: A Novel Reactive Catalyzed High Energy Dense Material with Superior Decomposition Kinetics". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 34(1), 387-400.
- Bai, Q., Liu, S., Tian, Y., Xu, T., Banegas-Luna, A. J., Pérez-Sánchez, H., ... Yao, X. 2022, Mayıs 1. "Application advances of deep learning methods for de novo drug design and molecular dynamics simulation". *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. John Wiley and Sons Inc.
- Balashanmugavel, B., Subramani, M., Vunnam, V., Kasiviswanathan, S. C. B. 2024. "Synthesis, characterization and analysis of biodegradable polymer-coated urea fertilizers for controlled nutrient release". *Polymer Bulletin*.
- Barbhuiya, S., Das, B. B. 2023, Ekim 1. "Molecular dynamics simulation in concrete research: A systematic review of techniques, models and future directions". *Journal of Building Engineering*. Elsevier Ltd.
- Basak, S., Bhattacharyya, P., Pudake, R. N., Lokhande, P. E., Rednam, U., Chakrabarti, S. 2024. "Metal-organic framework as nanocarriers for agricultural applications: a review". *Frontiers in Nanotechnology*. Frontiers Media SA.
- Bindra, P., Sharma, S., Sahu, B. K., Bagdwal, H., Shanmugam, V., Singh, M. 2023. "Targeted nutrient application to tomato plant with MOF/Zeolite composite wrapped with stimuli-responsive biopolymer". *Materials Today Communications*, 34.
- Bursch, M., Mewes, J.-M., Hansen, A., Grimme, S. 2022, Nisan 20. "Best Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry".
- Chakraborty, D., Yurdusen, A., Mouchaham, G., Nouar, F., Serre, C. 2023, Ekim 22. "Large-Scale Production of Metal–Organic Frameworks". *Advanced Functional Materials*. John Wiley and Sons Inc.
- Chang, C. E. A., Huang, Y. M. M., Mueller, L. J., You, W. 2016, Haziran 1. "Investigation of structural dynamics of enzymes and protonation states of substrates using computational tools". *Catalysts*. MDPI.
- Coker A. Kayode. 2007. "Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants". Elsevier.
- Coudert, F. X., Fuchs, A. H. 2016, Ocak 15. "Computational characterization and prediction of metal-organic framework properties". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Cui, Z., Li, Y., Tsyusko, O. V., Wang, J., Unrine, J. M., Wei, G., Chen, C. 2024. "Metal-Organic Framework-Enabled Sustainable Agrotechnologies: An Overview of Fundamentals and Agricultural Applications". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society.
- Dai, H., Yuan, X., Jiang, L., Wang, H., Zhang, J., Zhang, J., Xiong, T. 2021, Ağustos 15. "Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Demir, H., Keskin, S. 2022. "Multi-Level Computational Screening of in Silico Designed MOFs for Efficient SO<sub>2</sub> Capture". *Journal of Physical Chemistry C*, 126(23), 9875-9888.

- Di Nicola, N., Paolucci, V., Daniele, V., Taglieri, G., Crucianelli, M., Guidoni, L., Lazzarini, A. 2024. "ZIF-8 as Potential Vector for Enhanced Target Delivery of Sulfathiazole for the Treatment of Bovine Ruminant Acidosis". *European Journal of Inorganic Chemistry*.
- Diniz, J. M. C. T., Martins, J. C., de Melo Amaral, I. M., Do Amaral, M. K. O., da Silva Valeriano, N. M., Leão, A. D., ... Chaves, L. L. 2024. "One-Pot Synthesis and Characterization of Dapsone-Loaded Zeolitic Imidazolate Framework-8". *Journal of Cluster Science*.
- Doherty, B., Acevedo, O. t.y. "OPLS Force Field for Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents". Geliş tarihi gönderen <http://github.com/orlandoacevedo/DES>
- Dokur, D. 2019. "The Impact of Force Field on the Computational Screening of MOFs for CO<sub>2</sub> Separations".
- Dong, C., Cheng, Y., Wu, M., Wang, Q., Zhang, Y., White, J. C., ... Yu, B. 2025. "Nanozeolite-Coupled Biochar-Based Controlled-Release Phosphorus Fertilizer: Performance, Release Mechanism, and Techno-Economic Analysis". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- Dórame-Miranda, R. F., Rodríguez-Félix, • D E, López-Ahumada, • G A, Castro-Enriquez, • D D, Quiroz-Castillo, • J M, Márquez-Ríos, • E, Rodríguez-Félix, • F. 2018. "Effect of pH and temperature on the release kinetics of urea from wheat-gluten membranes obtained by electrospinning". *Polymer Bulletin*, 75, 5305-5319.
- Du, X., Liu, C., Liu, C., Jiang, M., Yuan, H. 2023. "Effect Of Controlled-Release Fertilizer On Maize Yield And Nutrient Uptake Under A Fertilizer One-Time Point-Applied System". *Inmateh - Agricultural Engineering*, 69(1), 673-680.
- Duan, Q., Jiang, S., Chen, F., Li, Z., Ma, L., Song, Y., ... Yu, L. 2023, Şubat 1. "Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review". *Industrial Crops and Products*. Elsevier B.V.
- Dubbeldam, D., Torres-Knoop, A., Walton, K. S. 2013. "On the inner workings of monte carlo codes". *Molecular Simulation*, 39(14-15), 1253-1292.
- E, P., Jha, A., Sarkar, S., Maji, P. K. 2024. "A urea-loaded hydrogel comprising of cellulose nanofibers and carboxymethyl cellulose: An effective slow-release fertilizer". *Journal of Cleaner Production*, 434.
- Eddarai, E. M., El Mouzahim, M., Ragaoui, B., Eladaoui, S., Bourd, Y., Bellaouchou, A., Boussen, R. 2024, Ekim 1. "Review of current trends in chitosan based controlled and slow-release fertilizer: From green chemistry to circular economy". *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V.
- Elaoui, A., El Ouardi, M., Zbair, M., BaQais, A., Saadi, M., Ait Ahsaine, H. 2022, Kasım 7. "ZIF-8 metal organic framework materials as a superb platform for the removal and photocatalytic degradation of organic pollutants: a review". *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry.
- Fatima, S. F., Sabouni, R., Garg, R., Goma, H. 2023, Mayıs 1. "Recent advances in Metal-Organic Frameworks as nanocarriers for triggered release of anticancer drugs: Brief history, biomedical applications, challenges and future perspective". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. Elsevier B.V.
- Finch, H. J. S., Samuel, A. M., Lane, G. P. F. 2014. "Fertilisers and manures". İçinde Lockhart & Wiseman's Crop Husbandry Including Grassland (ss. 63-91). Elsevier.

- Formalik, F., Shi, K., Joodaki, F., Wang, X., Snurr, R. Q. 2023, Ekim 22. "Exploring the Structural, Dynamic, and Functional Properties of Metal-Organic Frameworks through Molecular Modeling". *Advanced Functional Materials*. John Wiley and Sons Inc.
- Fu, M., Liu, Y., Lyu, Q., Zhang, S., Liu, Y., Li, B., ... Dong, Y. 2025. "Sustainable vapor-phase deposition and applications of MOF films and membranes: A critical review". *Separation and Purification Technology*, 356.
- Gaytán Cortés, J. 2023. "Financial And Economic Indicators The Monte Carlo method of random simulation samples". *Mercados y Negocios*, 2023(50), 95-108.
- Geng, J., Yang, X., Lei, S., Zhang, Q., Li, H., Lang, Y., ... Liu, Q. 2023. "Combining controlled-release urea with potassium chloride to reduce soil N/K leaching and promote growth of Italian ryegrass". *Scientific Reports*, 13(1).
- Giraldo, J. D., Rivas, B. L. 2017. "Determination of urea using p-N,N-dimethylaminobenzaldehyde: Solvent effect and interference of chitosan". *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(2), 3538-3542.
- Glasby, L. T., Gubsch, K., Bence, R., Oktavian, R., Isoko, K., Moosavi, S. M., ... Moghadam, P. Z. 2023. "DigiMOF: A Database of Metal-Organic Framework Synthesis Information Generated via Text Mining". *Chemistry of Materials*, 35(11), 4510-4524.
- Gomar, M., Yeganegi, S. 2017. "Adsorption of 5-fluorouracil, hydroxyurea and mercaptopurine drugs on zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8 and ZIF-9)". *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 167-172.
- Gong, W., Liu, Y., Li, H., Cui, Y. 2020, Ekim 1. "Metal-organic frameworks as solid Brønsted acid catalysts for advanced organic transformations". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Gong, X., Zhang, L., Liu, Y., Zhu, M. 2023, Aralık 1. "A review on zeolitic imidazolate framework-8 based materials with special wettability for oil/water separation". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd.
- Gökdemir, T., Gurdal, Y. 2024. "Theoretical investigation of mixed-metal metal-organic frameworks as H<sub>2</sub> adsorbents: insights from GCMC and DFT simulations". *Molecular Simulation*.
- Gui, S., Li, X., Feng, M., Liu, H., Huang, L., Niu, X. 2023. "A fresh pH-responsive imipenem-loaded nanocarrier against *Acinetobacter baumannii* with a synergetic effect". *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11.
- Guo, L., Wang, Y., Wang, M., Shaghaleh, H., Hamoud, Y. A., Xu, X., Liu, H. 2021. "Synthesis of bio-based MIL-100(Fe)@CNF-SA composite hydrogel and its application in slow-release N-fertilizer". *Journal of Cleaner Production*, 324.
- Guth, H., Heger, G., Klein, S., Treutmann, W., Scheringer, C., Bindung, C. 1980. "Strukturverfeinerung von Harnstoff mit Neutronenbeugungsdaten bei 60, 123 und 293 K und X-N- und X-X(1s<sup>2</sup>)-Synthesen bei etwa 100 K".
- Haeri-Nejad, M., Eic, M. 2024. "Use of molecular simulation for evaluating adsorption equilibrium of inhalation anaesthetic agents on metal-organic frameworks". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 102(4), 1646-1657.
- Han, Z., Yang, Y., Rushlow, J., Huo, J., Liu, Z., Hsu, Y. C., ... Zhou, H. C. 2024, Kasım 25. "Development of the design and synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) - from large scale attempts, functional oriented modifications, to artificial intelligence (AI) predictions". *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry.

- Hayashi, H., Côté, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. 2007. "Zeolite A imidazolate frameworks". *Nature Materials*, 6(7), 501-506.
- Ho, P. H., Salles, F., Di Renzo, F., Trens, P. 2020. "One-pot synthesis of 5-FU@ZIF-8 and ibuprofen@ZIF-8 nanoparticles". *Inorganica Chimica Acta*, 500.
- Hospital, A., Goñi, J. R., Orozco, M., Gelpí, J. L. 2015. "Molecular dynamics simulations: Advances and applications". *Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry*. Dove Medical Press Ltd.
- Hu, K., Zhao, P., Wu, K., Yang, H., Yang, Q., Fan, M., Long, G. 2023. "Reduced and deep application of controlled-release urea maintained yield and improved nitrogen-use efficiency". *Field Crops Research*, 295.
- Hu, S., Yang, L. L., Yan, C., Xiao, Y., Jin, Z., Gan, X., ... Wu, W. 2024. "pH and redox dual-responsive ZIF-8-based nanoplatforM for targeted pathogens and environmental protection". *Chemical Engineering Journal*, 498.
- Hyjek, K., Jodłowski, P. 2023. "Metal-organic frameworks for efficient drug adsorption and delivery". *Scientiae Radices*, 2(2), 117-189.
- Irfan, S. A., Razali, R., KuShaari, K. Z., Mansor, N., Azeem, B., Ford Versypt, A. N. 2018, Şubat 10. "A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers". *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V.
- Jariwala, H., Santos, R. M., Lauzon, J. D., Dutta, A., Wai Chiang, Y. 2022, Ağustos 1. "Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters". *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.
- Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., Jiang, H. L. 2019, Temmuz 1. "Metal-organic frameworks: Structures and functional applications". *Materials Today*. Elsevier B.V.
- Kampouraki, Z. C., Giannakoudakis, D. A., Nair, V., Hosseini-Bandegharai, A., Colmenares, J. C., Deliyanni, E. A. 2019, Aralık 10. "Metal organic frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4,6-DMDBT from fuels". *Molecules*. MDPI AG.
- Kang, M. J., Cho, Y. W., Kim, T. H. 2025, Mart 15. "Metal- and covalent-organic framework-based drug delivery systems: Applications to control cell functions". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Karimi Alavijeh, R., Akhbari, K., Tylianakis, E., Froudakis, G. E., White, J. M. 2021. "Two-Fold Homointerpenetrated Metal-Organic Framework with the Potential for Anticancer Drug Loading Using Computational Simulations". *Crystal Growth and Design*, 21(11), 6402-6410.
- Karimi-Maleh, H., Ghalkhani, M., Saberi Dehkordi, Z., Mohsenpour Tehran, M., Singh, J., Wen, Y., ... Rajendran, S. 2024, Ocak 25. "Mof-enabled pesticides as developing approach for sustainable agriculture and reducing environmental hazards". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry.
- Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., Tyagi, S. 2017. "Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug". *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112.

- Keith, J. A., Vassilev-Galindo, V., Cheng, B., Chmiela, S., Gastegger, M., Müller, K. R., Tkatchenko, A. 2021, Ağustos 25. "Combining Machine Learning and Computational Chemistry for Predictive Insights into Chemical Systems". Chemical Reviews. American Chemical Society.
- Keser Demir, N., Topuz, B., Yilmaz, L., Kalipcilar, H. 2014. "Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors". Microporous and Mesoporous Materials, 198, 291-300.
- Khnifira, M., Boumya, W., Attarki, J., Mahsoune, A., Sadiq, M., Abdennouri, M., Barka, N. 2022. "A combined DFT, Monte Carlo, and MD simulations of adsorption study of heavy metals on the carbon graphite (111) surface". Chemical Physics Impact, 5.
- Klimczyk, M., Siczek, A., Schimmelpfennig, L. 2021, Haziran 1. "Improving the efficiency of urea-based fertilization leading to reduction in ammonia emission". Science of the Total Environment. Elsevier B.V.
- Kouser, S., Hezam, A., Khadri, M. J. N., Khanum, S. A. 2022. "A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications". Journal of Porous Materials, 29(3), 663-681.
- Kumar, V., Sunita, J., Abhishek, R., Editors, V. 2019. "Springer Proceedings in Physics 256 Recent Trends in Materials and Devices". <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-15-8625-5>
- Ladha, J. K., Pathak, H., Krupnik, T. J., Six, J., van Kessel, C. 2005. "Efficiency of Fertilizer Nitrogen in Cereal Production: Retrospects and Prospects". Advances in Agronomy.
- Lakshani, N., Wijerathne, H. S., Sandaruwan, C., Kottegoda, N., Karunarathne, V. 2023, Kasım 20. "Release Kinetic Models and Release Mechanisms of Controlled-Release and Slow-Release Fertilizers". ACS Agricultural Science and Technology. American Chemical Society.
- Lalawmpuia, R., Lalhruaitluangi, M., Lalmunsiam, L., Tiwari, D., Yang, J.-K. 2023, Eylül 4. "Metal Organic Framework (MOF): Synthesis and Fabrication for the Application of Electrochemical Sensing".
- Lawson, H. D., Walton, S. P., Chan, C. 2021. "Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective". ACS Applied Materials and Interfaces, 13(6), 7004-7020.
- Le, T., Esfahani, M. R. 2024. "Superfast adsorption of small and uncharged urea from water using post-sonicated iron-based metal-organic framework". Chemosphere, 347.
- Lee, Y. R., Jang, M. S., Cho, H. Y., Kwon, H. J., Kim, S., Ahn, W. S. 2015. "ZIF-8: A comparison of synthesis methods". Chemical Engineering Journal, 271, 276-280.
- Lee, Y. R., Kim, J., Ahn, W. S. 2013, Eylül. "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review". Korean Journal of Chemical Engineering.
- Lewis-Atwell, T., Townsend, P. A., Grayson, M. N. 2021. "Comparisons of different force fields in conformational analysis and searching of organic molecules: A review". Tetrahedron, 79.
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., Lee, C. 2024, Şubat 1. "Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review". Global Challenges. John Wiley and Sons Inc.

- Liang, K., Ricco, R., Doherty, C. M., Styles, M. J., Bell, S., Kirby, N., ... Falcaro, P. 2015. "Biomimetic mineralization of metal-organic frameworks as protective coatings for biomacromolecules". *Nature Communications*, 6.
- Liédana, N., Galve, A., Rubio, C., Téllez, C., Coronas, J. 2012. "CAF@ZIF-8: One-step encapsulation of caffeine in MOF". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(9), 5016-5021.
- Lin, X., Guo, L., Shaghaleh, H., Hamoud, Y. A., Xu, X., Liu, H. 2021. "A TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/MOFs hydrogel with temperature and pH responsiveness for fertilizers slow-release". *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 483-491.
- Liu, S., Teng, Z., Liu, H., Wang, T., Wang, G., Xu, Q., ... Pang, H. 2022. "A Ce-UiO-66 Metal-Organic Framework-Based Graphene-Embedded Photocatalyst with Controllable Activation for Solar Ammonia Fertilizer Production". *Angewandte Chemie - International Edition*, 61(37).
- Liu, T., Xu, C., Ma, D., Cao, L., Ge, S., Li, Y. 2024. "Glycine-doped metal-organic frameworks as intelligent nanocarriers to enhance pesticide delivery and provide micronutrient in plants". *Chemical Engineering Journal*, 495.
- Liu, Yang, Wei, G., Pan, L., Xiong, M., Yan, H., Li, Y., ... Qiao, Y. 2017. "Rhombic Dodecahedron ZIF-8 Precursor: Designing Porous N-Doped Carbon for Sodium-Ion Batteries". *ChemElectroChem*, 4(12), 3244-3249.
- Liu, Yun, Yang, G., Jin, S., Xu, L., Zhao, C. X. 2020, Eylül 1. "Development of High-Drug-Loading Nanoparticles". *ChemPlusChem*. Wiley-VCH Verlag.
- Loera-Serna, S., Zarate-Rubio, J., Medina-Velazquez, D. Y., Zhang, L., Ortiz, E. 2016. "Encapsulation of urea and caffeine in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> metal-organic framework". *Surface Innovations*, 4(2), 76-87.
- Lovrinčević, B., Požar, M., Balić, M. 2020. "Dynamics of urea-water mixtures studied by molecular dynamics simulation". *Journal of Molecular Liquids*, 300.
- Lu, P., Zhang, Y., Jia, C., Li, Y., Mao, Z. 2016. "Use of polyurea from urea for coating of urea granules". *SpringerPlus*, 5(1).
- Łuczak, J., Kroczevska, M., Baluk, M., Sowik, J., Mazierski, P., Zaleska-Medynska, A. 2023, Nisan 1. "Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks". *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V.
- Ma, Q., Wang, Y., Zhang, X., Zhao, Q., guo, J., Guo, J., ... Hao, J. 2025. "Computational design of Metal-Organic Frameworks for sustainable energy and environmental applications: Bridging theory and experiment". *Materials Science and Engineering: B*, 311.
- Ma, S., Ji, Y., Dong, Y., Chen, S., Wang, Y., Lü, S. 2021. "An environmental-friendly pesticide-fertilizer combination fabricated by in-situ synthesis of ZIF-8". *Science of the Total Environment*, 789.
- Maghsoodi, M. R., Najafi, N., Reyhanitabar, A., Oustan, S. 2020. "Hydroxyapatite nanorods, hydrochar, biochar, and zeolite for controlled-release urea fertilizers". *Geoderma*, 379.
- Makkar, P., Ghosh, N. N. 2021, Ağustos 10. "A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials". *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry.
- Mashhadzadeh, A. H., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Munir, M. T., Habibzadeh, S., Salmankhani, A., Saeb, M. R. 2020. "Metal-organic framework (Mof)

- through the lens of molecular dynamics simulation: Current status and future perspective". *Journal of Composites Science*. MDPI AG.
- Medina, L. C., Sartain, J. B., Obreza, T. A., Hall, W. L., Thiex, N. J. 2014. "Evaluation of a soil incubation method to characterize nitrogen release patterns of slow- and controlled-release fertilizers". *Journal of AOAC International*. AOAC International.
- Mikula, K., Izydorczyk, G., Skrzypczak, D., Mironiuk, M., Moustakas, K., Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K. 2020. "Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review". *Science of the Total Environment*, 712.
- Morales-Cámara, S., Parra-Torrejón, B., Rodríguez-Diéguez, A., Delgado-López, J. M., Ramírez-Rodríguez, G. B., Rojas, S. 2024. "ZIF-8@Hydroxyapatite Composite as a High Potential Material for Prolonged Delivery of Agrochemicals". *ACS Applied Materials and Interfaces* , 16(22), 29305-29313.
- Motasim, A. M., Samsuri, Abd. W., Nabayi, A., Akter, A., Haque, M. A., Abdul Sukor, A. S., Adibah, A. Mohd. 2024. "Urea application in soil: processes, losses, and alternatives—a review". *Discover Agriculture*, 2(1).
- Muccioli, L., D'Avino, G., Berardi, R., Orlandi, S., Pizzirusso, A., Ricci, M., ... Zannoni, C. 2013. "Supramolecular Organization of Functional Organic Materials in the Bulk and at Organic/Organic Interfaces: A Modeling and Computer Simulation Approach" (ss. 39-101).
- Muntimadugu, E., Silva-Abreu, M., Vives, G., Loeck, M., Pham, V., Del Moral, M., ... Muro, S. 2022. "Comparison between Nanoparticle Encapsulation and Surface Loading for Lysosomal Enzyme Replacement Therapy". *International Journal of Molecular Sciences*, 23(7).
- Naz, M. Y., Sulaiman, S. A. 2016, Mart 10. "Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review". *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V.
- Nochebuena, J., Naseem-Khan, S., Cisneros, G. A. 2021, Temmuz 1. "Development and application of quantum mechanics/molecular mechanics methods with advanced polarizable potentials". *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. Blackwell Publishing Inc.
- Oh, S., Lee, S., Lee, G., Oh, M. 2023. "Enhanced adsorption capacity of ZIF-8 for chemical warfare agent simulants caused by its morphology and surface charge". *Scientific Reports*, 13(1).
- Parashar, S. 2024. "Molecular Simulations Based Pore Structure Characterization Of Nanoporous Materials".
- Park, K. S., Ni, Z., Cô, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... Yaghi, O. M. 2006. "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks". *Geliş tarihi gönderen* <https://www.pnas.org>
- Pathria, R. K., Beale, P. D. 2011. "Computer Simulations". *Çinde Statistical Mechanics* (ss. 637-652). Elsevier.
- Patil Sagar S. 2023. "Controlled and Slow-Release Fertilizers". <https://doi.org/https://doi.org/10.22271/int.book.237>
- Penuelas, J., Coello, F., Sardans, J. 2023, Aralık 1. "A better use of fertilizers is needed for global food security and environmental sustainability". *Agriculture and Food Security*. BioMed Central Ltd.

- Piroonpan, T., Huajaikaew, E., Kurantowicz, N., Potiyaraj, P., Pasanphan, W. 2024. "pH-responsive chitosan nanoparticles for controlled-release nitrogen fertilizer: Template-tampering free radical graft copolymerization under energetic radiation study". *European Polymer Journal*, 203.
- Poonia, K., Patial, S., Raizada, P., Ahamad, T., Parwaz Khan, A. A., Van Le, Q., ... Singh, P. 2023. "Recent advances in Metal Organic Framework (MOF)-based hierarchical composites for water treatment by adsorptional photocatalysis: A review". *Environmental Research*, 222.
- Rahman, M. H., Haque, K. M. S., Khan, M. Z. H. 2021, Ağustos 1. "A review on application of controlled released fertilizers influencing the sustainable agricultural production: A Cleaner production process". *Environmental Technology and Innovation*. Elsevier B.V.
- Rezvani, N., Bolduc, D. L. 2014. "Monte Carlo Analysis". İçinde *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (ss. 393-396). Elsevier.
- Rojas, S., Rodríguez-Diéguez, A., Horcajada, P. 2022, Nisan 20. "Metal-Organic Frameworks in Agriculture". *ACS Applied Materials and Interfaces*. American Chemical Society.
- Salahshoori, I., Mahdavi, S., Moradi, Z., Otadi, M., Zare Kazemabadi, F., Nobre, M. A. L., Mohammadi, A. H. 2024, Eylül 15. "Advancements in molecular simulation for understanding pharmaceutical pollutant Adsorption: A State-of-the-Art review". *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V.
- Santhoshkumar, P., Moses, J. A. 2025, Şubat 1. "Metal-organic frameworks for nutraceutical delivery: A futuristic perspective". *Process Biochemistry*. Elsevier Ltd.
- Sarhan, N., Arafa, E. G., Elgedawy, N., Elsayed, K. N. M., Mohamed, F. 2024. "Urea intercalated encapsulated microalgae composite hydrogels for slow-release fertilizers". *Scientific Reports*, 14(1).
- Seetharaj, R., Vandana, P. V., Arya, P., Mathew, S. 2019, Mart 1. "Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture". *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier B.V.
- Shaghaleh, H., Alhaj Hamoud, Y., Xu, X., Wang, S., Liu, H. 2022. "A pH-responsive/sustained release nitrogen fertilizer hydrogel based on aminated cellulose nanofiber/cationic copolymer for application in irrigated neutral soils". *Journal of Cleaner Production*, 368.
- Shavit, U., Shaviv, A., Shalit, G., Zaslavsky, D. 1997. "Release characteristics of a new controlled release fertilizer". *Journal of Controlled Release* (C. 43).
- Shen, J., Gao, F., Pan, Q., Zong, Z., Liang, L. 2024. "Synthesis and Application of a pH-Responsive Functional Metal–Organic Framework: In Vitro Investigation for Delivery of Oridonin in Cancer Therapy". *Molecules*, 29(11).
- Sholeha, N. A., Wiraguna, E., Sujarnoko, T. U. P., Budiono, D., Farobie, O., Mahardika, M., Fauzi, A. A. 2024. "Fabrication and Effectiveness of Composite Materials in Urea Slow-Release Fertilizers: A Mini-Review". *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 14(5).
- Sladekova, K. 2022. "Analysis of the Effects of Forcefields on Adsorption Simulation in MOFs MPhil Thesis".
- Smit, B., Frenkel, D. 2002. "Monte Carlo Simulations in Various Ensembles". <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7>

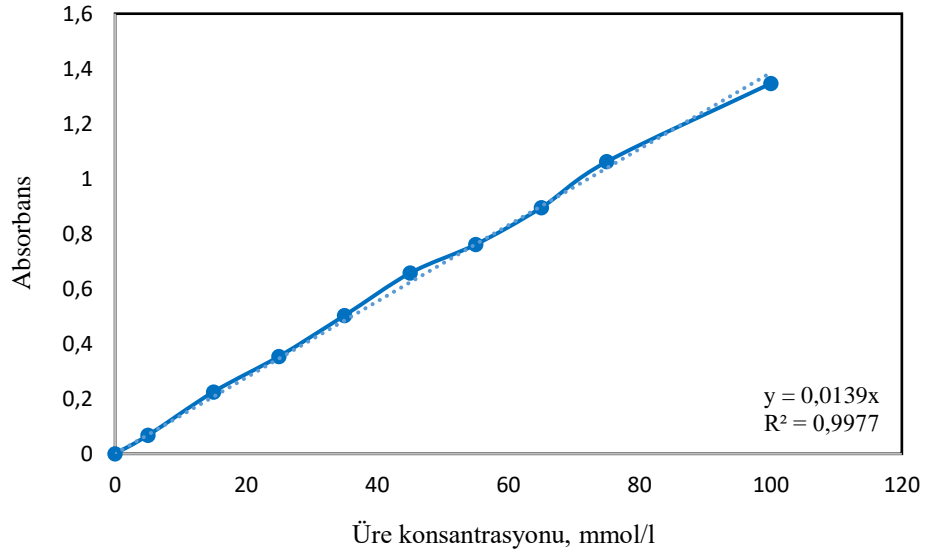
- Srivastav, A. L., Patel, N., Rani, L., Kumar, P., Dutt, I., Maddodi, B. S., Chaudhary, V. K. 2024, Nisan 1. "Sustainable options for fertilizer management in agriculture to prevent water contamination: a review". *Environment, Development and Sustainability*. Springer Science and Business Media B.V.
- Su, N., Ronga, X., Xie, G., Chang, T., Zhang, Y., Peng, J., Luo, G. 2024. "Effectiveness of a 10-year continuous reduction of controlled-release nitrogen fertilizer on production, nitrogen loss and utilization of double-cropping rice". *Science of the Total Environment*, 912.
- Sun, C. Y., Qin, C., Wang, X. L., Yang, G. S., Shao, K. Z., Lan, Y. Q., Wang, E. B. 2012. "Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle". *Dalton Transactions*, 41(23), 6906-6909.
- Tandon, H., Chakraborty, T., Suhag, V. 2019. "A Brief Review on Importance of DFT In Drug Design".
- Tao, Y. R., Zhang, G. H., Xu, H. J. 2022. "Grand canonical Monte Carlo (GCMC) study on adsorption performance of metal organic frameworks (MOFs) for carbon capture". *Sustainable Materials and Technologies*, 32.
- Tay, K. W. W., Chin, S. F., Wasli, M. E. 2024, Aralık 4. "Cellulose Nanoparticles as Controlled Release Nanocarriers for Urea".
- Tiwari, A., Singh, A., Garg, N., Randhawa, J. K. 2017. "Curcumin encapsulated zeolitic imidazolate frameworks as stimuli responsive drug delivery system and their interaction with biomimetic environment". *Scientific Reports*, 7(1).
- Tonelli, D., Rosa, L., Gabrielli, P., Parente, A., Contino, F. 2024. "Cost-competitive decentralized ammonia fertilizer production can increase food security". *Nature Food*, 5(6), 469-479.
- Toprak, Ö., Topuz, B., Monsef, Y. A., Oto, Ç., Orhan, K., Karakeçili, A. 2021. "BMP-6 carrying metal organic framework-embedded in bioresorbable electrospun fibers for enhanced bone regeneration". *Materials Science and Engineering C*, 120.
- Topuz, B., Kayı, H., Şahin, T., Şevval Ersoy, F., Günyaktı, A., Karakeçili, A. 2023. "Design of Zr-based metal organic framework as an efficient fosfomycin carrier: a combined experimental and DFT study". <https://doi.org/10.1039/d2nj05100a>
- Triguero, A. 2019. "Thesis\_Azahara". Seville.
- Udaya Rajesh, R., Mathew, T., Kumar, H., Singhal, A., Thomas, L. 2024, Nisan 1. "Metal-organic frameworks: Recent advances in synthesis strategies and applications". *Inorganic Chemistry Communications*. Elsevier B.V.
- Vejan, P., Khadiran, T., Abdullah, R., Ahmad, N. 2021. "Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture". *Journal of Controlled Release*, 339, 321-334.
- Wang, C., Sudlow, G., Wang, Z., Cao, S., Jiang, Q., Neiner, A., ... Singamaneni, S. 2018. "Metal-Organic Framework Encapsulation Preserves the Bioactivity of Protein Therapeutics". *Advanced Healthcare Materials*, 7(22).
- Wang, J., Jin, J., Li, F., Li, B., Liu, J., Jin, J., ... Wang, Y. 2015. "Combined experimental and theoretical insight into the drug delivery of nanoporous metal-organic frameworks". *RSC Advances*, 5(104), 85606-85612.
- Wang, Q., Sun, Y., Li, S., Zhang, P., Yao, Q. 2020, Ekim 12. "Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy". *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry.

- Wang, Xing, Chen, Z., Wang, C., Zhang, L. 2024. "Ultrahigh and kinetic-favorable adsorption for recycling urea using corncob-derived porous biochar". *Scientific Reports*, 14(1).
- Wang, Xueping, Yang, Y., Zhong, S., Meng, Q., Li, Y., Wang, J., ... Cui, X. 2024, Ocak 1. "Advances in controlled-release fertilizer encapsulated by organic-inorganic composite membranes". *Particuology*. Elsevier B.V.
- Wang, Z., Chen, Z., Ye, C. 2023. "Enhancing methyl orange adsorption capacity via functionalizing ZIF-8 with amphiphilic cetylpyridinium bromide". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 146.
- Wu, K., Du, C., Ma, F., Shen, Y., Liang, D., Zhou, J. 2019. "Degradation of metal-organic framework materials as controlled-release fertilizers in crop fields". *Polymers*, 11(6).
- Wu, K., Du, C., Ma, F., Shen, Y., Zhou, J. 2019. "Optimization of metal-organic (citric acid) frameworks for controlled release of nutrients". *RSC Advances*, 9(55), 32270-32277.
- Wu, K., Li, W., Ma, F., Gan, F., Zhou, J., Zeng, H., Du, C. 2024. "Urea-Loaded Core-Shell MOF/Silica Nanocarriers for Continuous Nitrogen Release to Crops". *ACS Applied Nano Materials*, 7(10), 11645-11654.
- Wu, K., Xu, X., Ma, F., Du, C. 2022. "Fe-Based Metal-Organic Frameworks for the Controlled Release of Fertilizer Nutrients". *ACS Omega*, 7(40), 35970-35980.
- Xu, C., Cao, L., Liu, T., Chen, H., Li, Y. 2023. "pH-responsive copper-doped ZIF-8 MOF nanoparticles for enhancing the delivery and translocation of pesticides in wheat plants". *Environmental Science: Nano*, 10(9), 2578-2590.
- Xu, Y., Li, Q., Xue, H., Pang, H. 2018, Aralık 1. "Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Xuan, Z., Shen, W., Liu, H., Ni, B., Lian, Z., Li, L., ... Ye, J. 2024. "One-pot green synthesis of ZIF-8/IgG composite for the precise orientation and protection of antibody and its application in purification and detection of aflatoxins in peanut oil". *Food Chemistry*, 449.
- Yan, K., Yu, Z., Wang, Y., Guo, M., Xiong, J., Zhang, R., ... Lu, X. 2024. "Polyoxometalates@Metal-Organic Frameworks: Synthesis Strategies, Nanostructure Modulation and Application in Biomass Conversion". *ChemSusChem*. John Wiley and Sons Inc.
- Yang, J., Chen, Y., Cao, Y., Liu, W., Zhang, T., Zhou, H. 2024. "pH-Responsive Bimetallic MOFs ZIF-8@ZIF-67 for Enhanced Antibacterial Activity". *ChemistrySelect*, 9(4).
- Yang, Y., Shin, Y. K., Ooe, H., Hasegawa, U., Yamane, S., Yamada, H., ... Mauro, J. C. t.y. "Adsorption of CO<sub>2</sub> by Amine-functionalized Metal-Organic Frameworks Using GCMC and ReaxFF-based Metadynamics Simulations".
- Yıldız, T., Erucar, I. 2022. "Revealing the performance of bio-MOFs for adsorption-based uremic toxin separation using molecular simulations". *Chemical Engineering Journal*, 431.
- Yusuf, V. F., Malek, N. I., Kailasa, S. K. 2022, Aralık 13. "Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment". *ACS Omega*. American Chemical Society.

- Zhang, H., Bucior, B. J., Snurr, R. Q. 2018. "Molecular Modeling of Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Frameworks". İçinde Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials (ss. 99-149). Elsevier.
- Zhang, S., Li, J., Yan, L., You, Y., Zhao, F., Cheng, J., ... Li, Y. 2023. "Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) as a Drug Delivery Vehicle for the Transport and Release of Telomerase Inhibitor BIBR 1532". *Nanomaterials*, 13(11).
- Zhang, Xin, Davidson, E. A., Mauzerall, D. L., Searchinger, T. D., Dumas, P., Shen, Y. 2015, Aralık 3. "Managing nitrogen for sustainable development". Nature. Nature Publishing Group.
- Zhang, Xuan, Chen, Z., Liu, X., Hanna, S. L., Wang, X., Taheri-Ledari, R., ... Farha, O. K. 2020, Ekim 21. "A historical overview of the activation and porosity of metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry.
- Zhao, X., Miao, X. 2024, Mart 1. "Metal-organic framework constructed by flexible ligands: A versatile platform towards efficient fluorescence sensing, adsorption separation and heterogeneous catalysis". *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.
- Zheng, C., Wang, Y., Phua, S. Z. F., Lim, W. Q., Zhao, Y. 2017. "ZnO-DOX@ZIF-8 Core-Shell Nanoparticles for pH-Responsive Drug Delivery". *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 3(10), 2223-2229.

## EK 1 Üre standart çözeltileri için Absorbans-Derişim Grafiği

x	y
Derişim, mmol/l	Absorbans
0	0
5	0,067
15	0,225
25	0,354
35	0,503
45	0,657
55	0,761
65	0,895
75	1,062
100	1,346



## EK 2 Kinetik Modeller

MODEL	EŞİTLİK
ZERO-ORDER	$Q - Q_0 = Q_t = K_0 \times t$
FIRST-ORDER	$\frac{dC}{dt} = K_1 \times (C_S - C_t)$
HIGUCHI	$Q_t = K_H \times t^{0.5}$
KORSMEYER-PEPPAS (THE POWER LAW)	$\frac{M_t}{M_\infty} = K_{KP} \times t^n$
WEIBULL	$LN(-LN(1 - MT/M_\infty)) = LN(K) + NXLN(T)$
HIXON-CROWELL	$W_0^{1/3} - W_T^{1/3} = K \cdot T$

Kinetik Değerler Formüllerden Hesaplanan Üre Salimi Model Parametreleri

ÖRNEK	KİNETİK MODEL	PH 5,5			PH 7,0		
		K	N	R <sup>2</sup>	K	N	R <sup>2</sup>
E-ZIF-8-U	ZERO-ORDER	4,0471	-	0,8906	2,6905	-	0,8346
	FIRST-ORDER	0,0283	-	0,919	0,0161	-	0,8534
	HIGUCHI	11,807	0,5	0,9689	7,9716	0,5	0,9365
	WEIBULL	6,13	-0,1135	0,9875	6,48	-0,0672	0,9933
	HIXON CROWELL	-	-	0,8515	-	-	0,7966
	KORSMEYER-PEPPAS	0,1218	0,2025	0,9946	0,0998	0,1895	0,9835
A-ZIF-8-U	ZERO-ORDER	1,5443	-	0,7498	0,748	-	0,2565
	FIRST-ORDER	0,0104	-	0,7722	0,0042	-	0,2558
	HIGUCHI	4,5866	0,5	0,8453	2,6006	0,5	0,3964
	WEIBULL	6,13	-0,0444	0,9363	6,57	-0,0246	0,5912
	HIXON CROWELL	-	-	0,7202	-	-	0,257
	KORSMEYER-PEPPAS	0,0478	0,0835	0,9129	0,0315	0,0857	0,5943