



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOAKTİF SELÜLOZ TEMELLİ
ANTİMİKROBİYAL NANO METAL-ORGANİK
KAFESLERİN SENTEZİ

Elif YEMENİCİLER KAYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Haziran-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Elif Yemeniciler Kayhan

Tarih: 20/06/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOAKTİF SELÜLOZ TEMELLİ ANTİMİKROBİYAL NANO METAL-ORGANİK KAFESLERİN SENTEZİ

Elif YEMENİCİLER KAYHAN

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2023, 75 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Bu çalışmada nanokristal selüloz, geniş yüzey alanı, yüksek özgül mukavemet ve benzersiz optik özelliklere sahip bir tür doğal biyopolimer olan selüloz temelli floresans bir antimikrobiyal materyal tasarlandı. Bu materyali hazırlayabilmek için; 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum tuzu ve 3-amino-1-propanol ile tepkimeye sokularak, floresans bir bileşik elde edildi. Selüloz ile hekzametilen diizosiyanat belli koşullarda etkileştirildi ve sentezlenen 4-sülfo-N-(3-hidroksipropil)-1,8-naftalimid, potasyum tuzu (Nap) bileşiği fonksiyonlu selüloz türevi ile etkileştirildi.

Elde edilen bu materyal farklı anyonlara karşı etkileri incelendi ve sadece Cr(VI) karşı seçici olduğu bulundu. UiO-66 ve ZIF-8 Metal kafeslerin hazırlandıktan sonra sulfonat grubundaki K^+ iyonu Ag^+ iyonu ile yer değiştirilerek floresans özellik gösteren antimikrobiyal bir materyal elde edildi. UiO-66-Cel-Nap- Ag^+ ve ZIF8-Cel-Nap- Ag^+ Metal kafeslerin hazırlandıktan sonra $NaBH_4$ ile indirgenerek Ag^+ iyonları Ag nanopartikül haline getirildi. Hazırlanan bu antimikrobiyal floresans metal organik kafeslerin yapıları farklı teknikler (^1H -NMR, FTIR, SEM, XRD, kullanılarak aydınlatılmıştır. Hazırlanan materyallerin antimikrobiyal çalışmaları için yedi patojen bakteri ve bir maya kullanıldı. ZIF-8 bazlı malzemelerin UiO-66'ya göre daha iyi antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu bulunurken, Ag^+ içeren malzemelerin mikrobiyalere karşı AgNP içerenlere göre daha etkili olduğu belirlendi. En etkili materyalin ZIF-8-Cel-Nap- Ag^+ olduğu ve 0,0024 mg/mL MİK değerinde E. coli'ye karşı önemli antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Antimikrobiyal, Metal-organik kafes, Selüloz, UiO-66, ZIF-8

ABSTRACT

MS. THESIS

**SYNTHESIS OF BIOACTIVE CELLULOSE BASED ANTIMICROBIAL NANO
METAL-ORGANIC FRAMEWORKS**

Elif YEMENİCİLER KAYHAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY**

Advisor: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

2023, 75 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

In this study, nanocrystalline cellulose, a cellulose-based fluorescent antimicrobial material, which is a kind of natural biopolymer with large surface area, high specific strength and unique optical properties, designed. In order to prepare this material; A fluorescent compound was obtained by reacting 4-sulfo-1,8-naphthalic anhydride with potassium salt and 3-amino-1-propanol. Cellulose and hexamethylene diisocyanate will be reacted under certain conditions, and the synthesized 4-sulfo-N-(3-hydroxypropyl)-1,8-naphthalimide, potassium salt (Nap) compound was interacted with the functional cellulose derivative. The effects of this material against different anions were examined and it was found to be selective only against Cr(VI).

After the preparation of UiO-66 and ZIF-8 metal cages, an antimicrobial material with fluorescent properties was obtained by replacing the K⁺ ion in the sulfonate group with the Ag⁺ ion. After preparing the UiO66-Cel-Nap-Ag⁺ and ZIF8-Cel-Nap-Ag⁺ metal cages, Ag⁺ ions were turned into Ag nanoparticles by reducing them with NaBH₄. The structures of these prepared antimicrobial fluorescent metal organic cages were elucidated using different techniques (¹H-NMR, FTIR, SEM, XRD). Seven pathogenic bacteria and one yeast were used for antimicrobial studies of the prepared materials. While it was found that ZIF-8-based materials had better antimicrobial properties compared to those of UiO-66, it was determined that materials containing Ag⁺ were more effective against microbial than those containing AgNPs. It was found that the most effective material was ZIF-8-Cel-Nap-Ag⁺ and it had a significant antibacterial effect against *E. coli* at a MIC value of 0.0024 mg/mL.

Keywords: Antimicrobial, Metal framework, Cellulose, UiO-66, ZIF-8

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa YILMAZ danışmanlığında yapılarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından **BAP 21201070** nolu Yüksek Lisans tez projesi olarak desteklenmiştir. Öncelikle tez çalışmamdaki deneylerimin gerçekleşmesinde imkan ve koşulların sağlanmasından dolayı Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendirip yardımlarını eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Antimikrobiyal çalışmalarda destek olan yardımlarını eksik etmeyen saygı değer Prof. Dr. Ahmet UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşım doktora öğrencisi Ayşe YILDIRIM ve Mustafa Barış KOÇER'e çok teşekkür ederim. Son olarak tez çalışmam boyunca manevi desteğini eksik etmeyen ve beni yetiştiren başta babam Selçuk YEMENİCİLER, annem Ayfer YEMENİCİLER, kardeşlerime ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif YEMENİCİLER KAYHAN

KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Metal Organik Kafesler (MOF) ve Genel Özellikleri.....	1
1.2. Metal Organik Kafes Yapıların Türleri	3
1.3. Metal Organik Kafes Yapıların Sentez Yöntemleri.....	4
1.3.1. Solvotermal yöntem	6
1.3.2. Mikrodalga destekli solvotermal sentez	7
1.3.3. Sonokimyasal yöntem.....	7
1.3.4. Elektrokimyasal yöntem	8
1.3.5. Kuru jel yöntemi	9
1.3.6. Mekanokimyasal Yöntem	10
1.4. Metal Organik Kafes Yapıların Uygulama Alanları.....	10
1.4.1. Ayırma	13
1.4.2. Gaz Depolama.....	14
1.4.3. Biyosensör Uygulamaları	14
1.4.4. İlaç Dağıtımı	16
1.4.5. Biyomedikal Uygulamaları.....	16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	19
2.1. Zirkonyum-Temelli MOF’lar (UiO-66).....	21
2.2. Çinko ve kobalt-Temelli MOF’lar (ZIF)	22
2.3. Selüloz	25
2.3.1. Nanoselüloz Nedir ve Neden Önemlidir?	25
2.3.2. Nanoselüloz Varyasyonları Nelerdir?.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Gerçekleştirilen Deneylerin Özet Şeması.....	33
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon.....	34
3.2.1. Naftalimid (4-sülfo-N-(3-hidroksipropil)-1,8-naftalimid, potasyum tuzu; Nap)	34
3.2.2. Cel-HMDI Immobilizasyonu	35
3.2.3. Cel-Nap Immobilizasyonu	36
3.2.4. UiO-66-Cel-Nap Sentezi.....	36
3.2.5. ZIF-8-Cel-Nap Sentezi	37
3.2.6. Antimikrobiyal MOF-selüloz bazlı materyallerin hazırlanması.....	37

3.2.7.	Antimikrobiyal MOF-cel bazlı AgNP malzemelerinin hazırlanması	38
3.2.8.	Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları	38
3.2.9.	Spektroskopik Ölçümler	39
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	39
4.1.	Naftalimid, Selüloz ve MOF Immobilizasyonu.....	39
4.2.	Cel-Nap'in seçicilik ve duyarlılık çalışmaları.....	47
4.3.	Antimikrobiyal Etkinlik	50
5.	SONUÇLAR.....	53
	KAYNAKLAR.....	54
	ÖZGEÇMİŞ	63



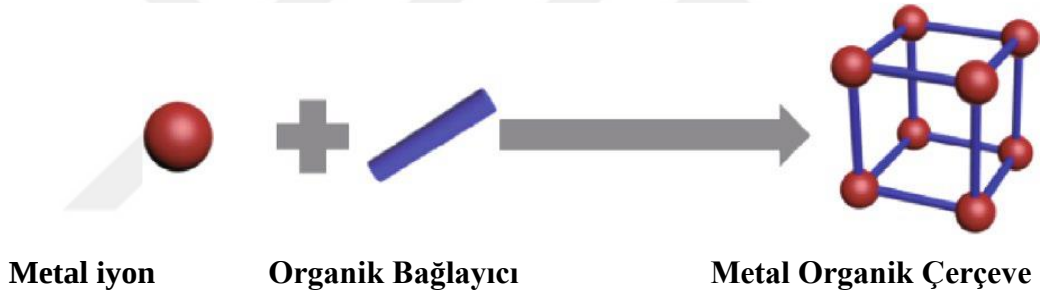
Kısaltmalar

MOF	Metal Organik Kafes
ZIF-8	Zeolitik İmidazolat Kafes
En	Erime noktası
FTIR	Kızıl ötesi spektroskopisi
UV-vis.	Ultraviole visible spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

1.1. Metal Organik Kafesler (MOF) ve Genel Özellikleri

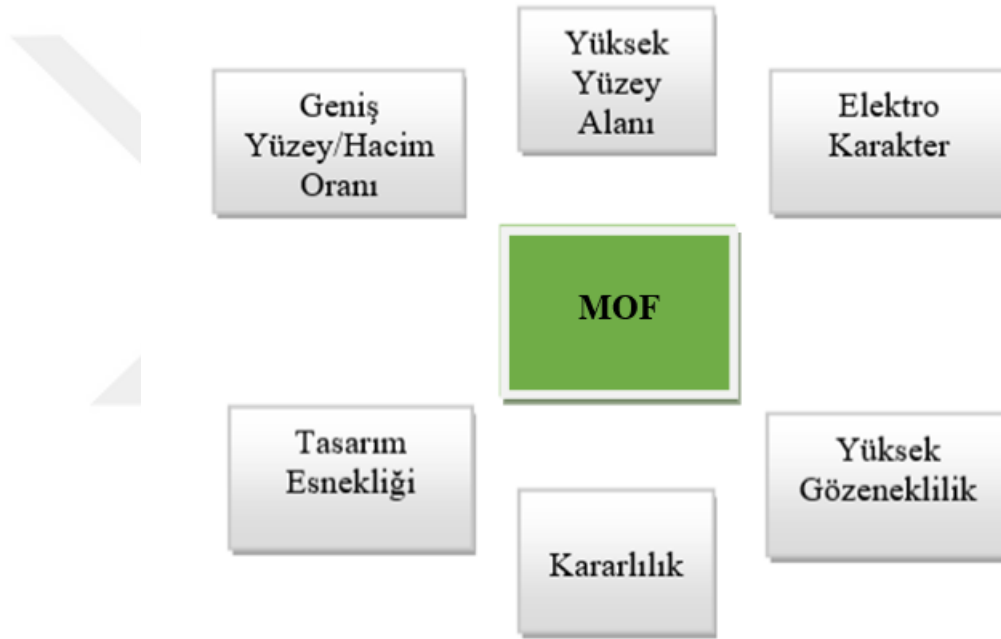
Zeolitlerin keşfi ile araştırmacılar ilk defa yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan gözenekli malzemelere olan ihtiyacı karşılayabilmişlerdi. Yirminci yüzyılın sonuna kadar, bir zeolit türevi olan alümina silikat kristalleri, bilinen en büyük gözenek hacmine sahip malzeme rekorunu elinde tutuyordu. $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ formülüyle CN grupları tarafından bağlanan ve metal-organik yapıların tarihini başlatan bir koordinasyon ağı keşfetti. Metal organik kafeslerle ilk olarak 1989 yılında çalışmalar yapılmıştır. 1989 ve 1990'da Hoskins ve Robson tarafından faaliyete geçirilen çalışmalar MOF yapılarının ilkleri olarak değerlendirilebilir. Metal-organik kafes yapıları iyon veya iyon kümelerinden bir araya gelen metal düğümlerin organik ligandlar ile bağlanarak oluşturduğu bir, iki veya üç boyutlu kristalin gözenekli yapılardır (Loera-Serna ve ark., 2012).



Şekil 1.1. MOF Yapıları.

MOF'lar son yıllarda yüz üstüne çıkarılan en önemli malzemelerdendir. MOF'lar, metal veya metal kümelerinin organik ligadlar birbirine eklenmesiyle oluşturulan toz katılardır (Şekil 1.1.). Elde edilmiş olan malzeme çok gözenekli bir yapıya sahiptir ve bu gözenekler nano aralık içerisindedir. MOF'lar yüksek gözenekliliğe, istenilen gözenek boyutuna ve kimyasal bileşime sahiptirler. Sahip oldukları bu avantajlar nedeniyle, gaz depolama ve ayırma, elektrokimyasal uygulamalar, kataliz reaksiyonları ve sensör uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda ümit verici malzemelerdir. Gözenekleri sayesinde metal organik kafesler, CH_4 , H_2O , CO_2 , NH_3 ve NO gibi gazları depolayacak niteliktedir. Olması gereken kimyasal esneklikleri akla geldiğinde MOF'lar, enerji, çevre ve biyolojik uygulamaları içeren çeşitli alanlarda büyük bir potansiyele sahiptir (Ding ve ark., 2021). MOF'lar, zeolitlere oldukça benzer bir yapıya sahip gözenekli organik-inorganik hibrit malzemelerdir.

İki bileşen (yani metal iyonları ve çok dişli ligandlar) olağanüstü iç özelliklere sahip yeni topolojiler sergileyen çok yönlü 3-D genişletilmiş yapılar oluşturmak için koordinat bağları yoluyla farklı çeşitlilikle bir araya gelir. MOF'ların morfolojisi ve fonksiyonelliği, zeolitler, silika ve karbonlu malzemeler gibi malzemeler, diğer nano gözeneklerin aksine istenen uygulamalar için tercih edilebilmektedir (Liang ve ark., 2021). Son yıllarda, MOF'ların çeşitli yönleriyle ilgili araştırma ve inceleme yayınlarının sayısında benzersiz bir artış meydana geldiği gözlenmektedir (Mueller ve ark., 2006). MOF'ları ultra yüksek gözeneklilik, çeşitli işlevsellik ve geniş yüzey alanı ($6000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar) gibi olağandışı özelliklere sahip gelişmiş çok yönlü malzemeler olarak uygulamalar göstermiştir (Wong-Foy ve ark., 2006).



Şekil 1.2. Metal-organik kafeslerin (MOF'ler) önemli avantajları.

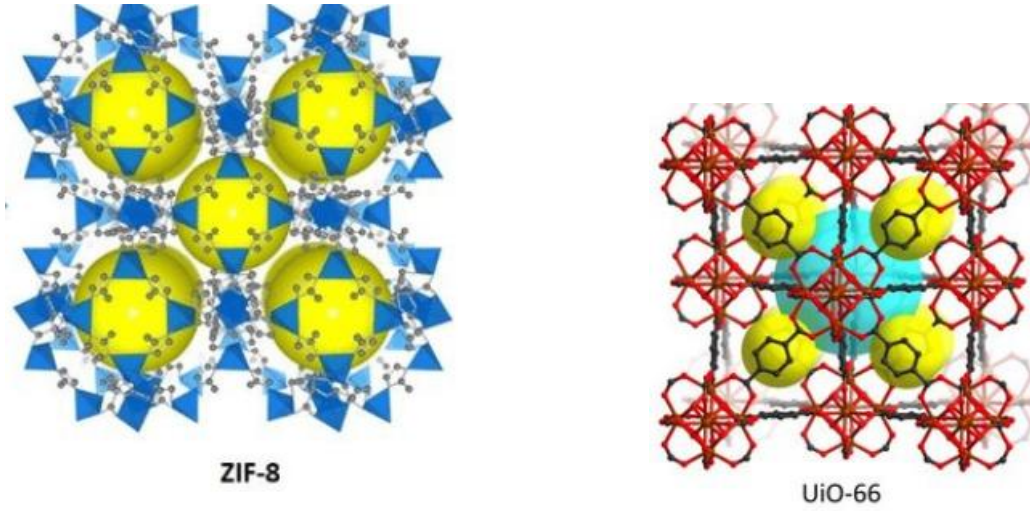
MOF'lar ile gözenekli diğer inorganik malzemeler arasındaki temel farklılıklar, MOF'ların hem organik hem de inorganik olarak istenilen gözenek boyutuna ayarlanan bileşenlerden oluşmasıdır (Kalaj ve ark., 2020). Metal-organik kafes yapılar, kristallerin şekli, gözenekliliği, yüksek yüzey alanı, optik, elektrik ve manyetik özellikleri sebebiyle artan kullanım alanları sayesinde son yıllarda üzerinde düşünülen değerli malzemelerdendir (Şekil 1.2),(Phan ve ark., 2012).

1.2. Metal Organik Kafes Yapıların Türleri

Metallerin ve bağlayıcıların geniş bir yelpazesi olması nedeniyle, MOF'ların yapılarının sayısı neredeyse sonsuzdur. MOF'ların bazıları Şekil 1.3.'de gösterilmiştir. Şaşırtıcı bir halde, periyodik tablonun tekli veya küme halinde olabilen birçok metal dahil edilebileceğinden farklı çerçeveler geliştirilebilir ve çeşitli organik bileşikler kullanılabilir. Bağlayıcılar olarak, MOF'lar çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler sunabilir ve bu onları daha değerli malzemeler haline getirir. Toksik bileşiklerin reaktif detoksifikasyonu (Kurmoo, 2009; Uemura ve ark., 2009; Dhakshinamoorthy ve Garcia, 2012; Horcajada ve ark., 2012; Hu ve ark., 2014; Kampouraki ve ark., 2019) ve özellikle kükürt içeren bileşikler dahil olmak üzere adsorpsiyon özelliklerinden dolayı, yani geniş gözenek hacmi ve yüksek yüzey alanı sergilemektedirler (Li ve ark., 2009; Peralta ve ark., 2012; Wu ve ark., 2012; DeCoste ve Peterson, 2014; Jun ve ark., 2015). Göz önünde bulundurulan endüstriyel alanlarda ve ticari olarak uygulamalar doğrultusunda yapılan çalışmalarda çok sayıda MOF çeşitleri literatüre konu olmuştur (Pan ve ark., 2011).

MOF'ların gözeneklerinin yapısı ve boyutu, diğer bir önemli yönüdür. Metal organik çerçeve yapısı, makrodan nanoya farklılık gösteren geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Gözeneklerin yarıçaplarına göre gözenek boyutu (r), IUPAC standartlarına göre dört aşamada kontrol edilir.

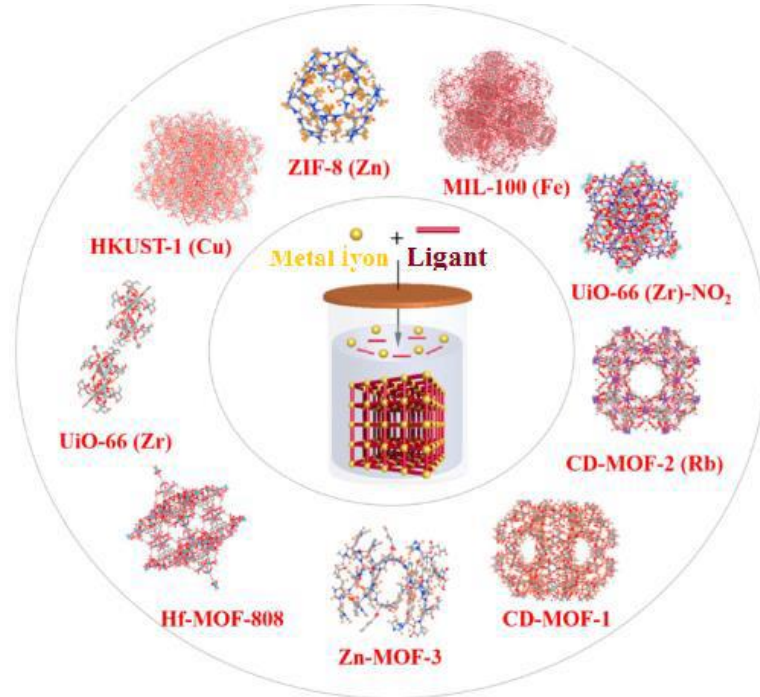
1. Büyük gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 \text{ nm} < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 \text{ nm} < r < 1$ nm)
4. Nano/Mikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)



Şekil 1.3. ZIF-8 ve UiO-66

1.3. Metal Organik Kafes Yapıların Sentez Yöntemleri

MOF yapılarının kristal görünüşleri, yüzey farklılıkları, gözenek büyüklükleri, sentezi sıcaklık ve süresinden, çözücü türü, basınçtan ve miktarlarından, başlangıç maddelerin oranlarından, ortamın pH değerinden etkilendiğinden bu tür yapıların (Şekil 1.4.) sentezlerinde de başka sentez yöntemleri kullanılmaktadır (Hu ve ark., 2010).



Şekil 1.4. MOF'ların kristal yapıları (He ve ark., 2021).

Uygun sentez yönteminin seçilmesi yan ürünün meydana gelmesini önlemek ve kristalizasyon için mutlak olan çekirdeklenme ve büyümenin koşullarını sağlayabilmek adına oldukça önemlidir. Sentez yöntemleri olarak sıklıkla kullanılanlar;

- ✓ Birlikte çöktürme,
- ✓ Solvotermal yöntem,
- ✓ Hidrotermal sentez,
- ✓ Elektrokimyasal sentez
- ✓ Mikrodalga yöntem,
- ✓ Mekanokimyasal yöntemlerdir (Abbasi ve ark., 2012).



Şekil 1.5. MOF'ların sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.

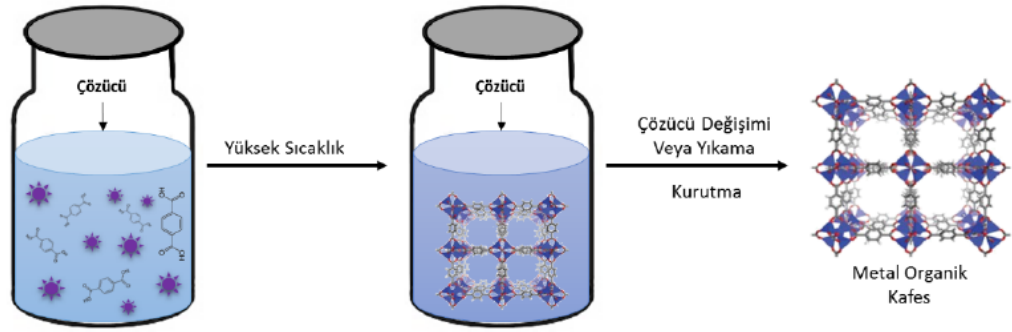
Metal organik kafes yapıları metal iyonlar ile fazla diğli organik ligandların koordinasyonu ile meydana gelen tek, iki veya üç boyutta şekillere sahip, yüksek yüzey alanına sahip olan gözenekli materyallerdir. İhtiyacın olması halinde istenilen gözenek ve yapıda sentezlenebilmesi ve tabi ki sentez öncesi veya sonrası organik grupların fonksiyonel hale getirilmesiyle ekstra özellikler kazanabilmeleri nedeniyle katalizin yanı sıra ayırma, saflaştırma, algılama, depolama, ilaç iletimi ve yenilenebilir enerji vb.

alanlarda kullanılan bir malzeme olan MOF'lar farklı yöntemler ile sentezlenebilmektedir (Şekil 1.5). MOF'ların genel olarak sentez yöntemlerinde, belirli bir basınç, sıcaklık ve pH değeri olan metal tuzlarının ve organik bağlayıcılarının çözücü içerisinde çözündürülmesi ilkesine dayanmaktadır. Başka bir türde farklı şartlarda MOF eldesi için farklı sentez türleri de vardır. Sentez yöntemlerinin şartları değişiklik gösterse de temel prensip metal iyonlarıyla organik ligandlar arasında olan kompleksleşmenin gerçekleşmesine dayanır. Yöntemlere örnek olarak mikrodalga, sonokimyasal yöntem, elektrokimyasal, mekanik yöntem, kuru jel yöntem ve mekanokimyasal yöntemi mevcuttur.

Kullanılan yöntemler arasında en sık rastlanan yöntem solvotermal yöntemdir ardından hidrotermal, mikrodalga ve mekanokimyasal yöntem gelmektedir (Dey ve ark., 2014).

1.3.1. Solvotermal yöntem

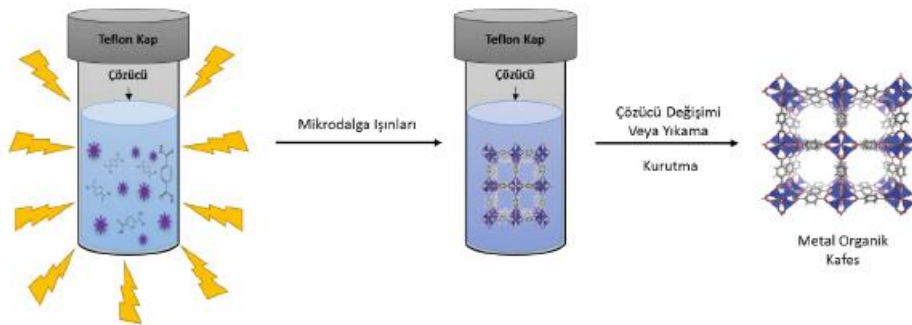
Solvotermal yöntemi kullanılan reaksiyonlar, çözücünün kaynama noktası üstünde otojen basınç altındayken kapalı kaplarda gerçekleştirilir. Büyük bir kısmı bu başlangıç kimyasalı 'solvotermal' koşullar altında olması beklenmedik nano ölçekli morfolojilerin oluşumunu meydana getirebilirler. Bu tarz morfolojiler genel olarak geleneksel yöntemler ile elde edilemez ya da elde edilmesi çok uzun süreler alır. Birçok durumda solvotermal reaksiyonlarda, yüksek kaynama noktası olan organik çözücüler kullanılmıştır. En sık kullanılan organik çözücüler, dimetil formamid, dietil formamid, aseton, asetonitril, etanol vb. başka başlangıç materyalleri için çözünürlük problemlerinden kaçınmak için farklı solvent karışımları kullanılmıştır (Şekil 1.6). Solvotermal reaksiyonlar, reaksiyonun şartlarına bağlı ve farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilir. Genel olarak, düşük sıcaklık reaksiyonları için cam şişeler uygunken, 400 K'den yüksek sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlar için teflon kaplı otoklavlar gerektirmektedir. Hidrotermal yöntem ise çözücü olarak direk su kullanılır. Bu yöntemde su dışında bir başka çözücü kullanılacaksa yöntemin adı Solvotermal olacaktır. Temel olarak bu iki yöntem birbirinin aynısıdır. Hidrotermal yöntem inorganik bileşik ve inorganik organik hibrit malzemenin sentezi için başarıyla kullanılmıştır (Dey ve ark., 2014).



Şekil 1.6. Solvothermal yöntemin şematik gösterimi.

1.3.2. Mikrodalga destekli solvothermal sentez

Mikrodalgayla sentez, metal organik kafesler için çok hızlı bir yöntemdir (Şekil 1.7). Mikrodalga destekli işlemler, nanometre boyutta metal oksitlerin üretilmesini sağlar ve yaygın olarak kullanılmıştır (Mispa ve ark., 2010). Nanoboyutta kristal üretimi için yaklaşık bir saat boyunca mikrodalgada bir çözeltinin ısıtılması koşulu sağlanır. MOF'ların hazırlanmasında mikrodalga destekli sentez, "mikrodalga destekli solvothermal sentez" olarak tanımlanmıştır. Bu yöntemle elde edilen kristallerin kalitesi, genel olarak, tek solvothermal işlemlerle üretilenlerle aynıdır, farkı ise sentezin daha hızlı gerçekleşmesidir (Liang ve D'Alessandro, 2013).



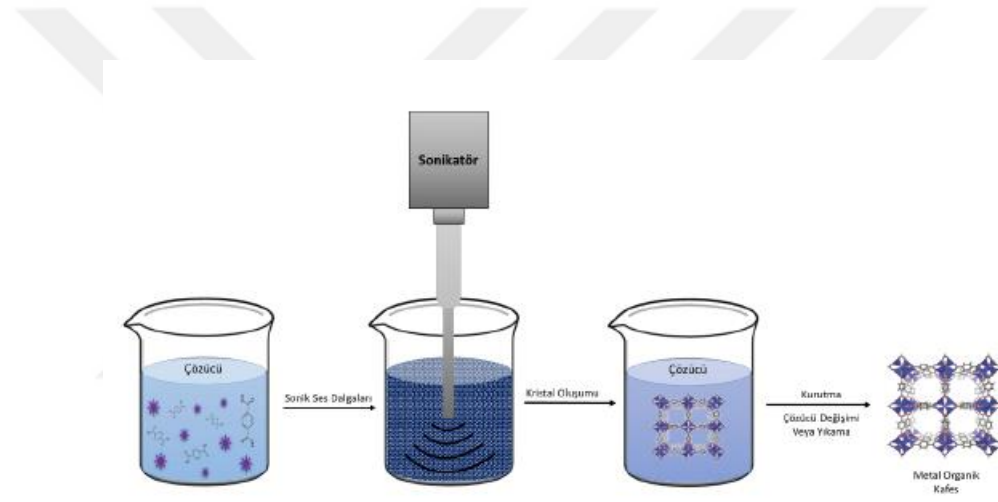
Şekil 1.7. Mikrodalga ile sentez yöntemi şematik gösterimi.

1.3.3. Sonokimyasal yöntem

Sonokimya yöntemi, yoğun bir ultrasonik radyasyona (20 kHz – 10MHz) maruz kalması sebebiyle moleküllerin kimyasal değişime uğramaktadır (Şekil 1.8).

Ultrasonik ses dalgaları, sıvı içerisinde kabarcıkların oluşması, büyümesi ve ani çökmesini kapsayan bir kavitasyon işlemine bağlı fiziksel veya kimyasal değişimlere neden olur. Yüksek sıcaklık ve basınçla kısa ömrü olan yerel sıcak noktalar oluşturulur. Ortam şartlarının aşırılığı, kristalleşme çekirdeklerinin ani bir şekilde oluşması sonucunda kimyasal reaksiyonları teşvik edebilir. Sonokimyasal yöntemler homojen bir nükleasyon merkezi oluşturabilir ve klasik hidrotermal yöntemlerle kıyaslandığında kristalizasyon süresinde ciddi azalma sağlayabilir.

Örneğin sonokimyasal ışınlamayla MOF-5 sentezi 30 dakikada, 5–25 µm tanecik boyutuna sahip yapıları oluşturabilirken, solvotermal yöntemle aynı MOF-5 üretimi 24 saat sürer ve oluşan parçacıklar sonokimyasal yöntemle kıyasla yaklaşık 100 kat daha büyük taneciklerdir (Son ve ark., 2008).



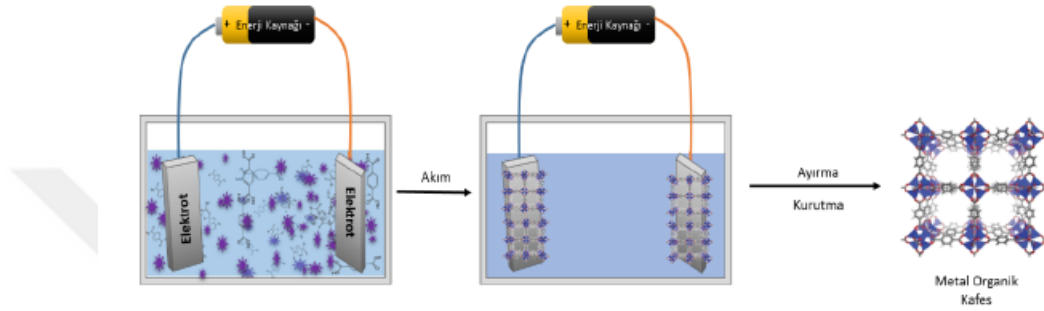
Şekil 1.8. MOF'ların sonokimyasal yöntemle sentezi şematik gösterimi

1.3.4. Elektrokimyasal yöntem

MOF'lar esas olarak difüzyon, hidrotermal ve solvotermal yöntemler ile sentezlenmektedirler. Sonokimyasal mikrodalga tabanlı ve mekanosentez yöntemleri de son zamanlarda tanıtılmıştır. Bununla beraber, bu yöntemler karmaşık süreçlerin eksiklikleri, yüksek enerjinin tüketimi, gelişmiş ekipmanların gereksinimi, reaksiyonun uzun olması, metal tuzların kullanımı ile istenilmeyen anyonların sokulması ve zor bir süreç regülasyonuna sahiptir. Dezavantajların üstesinden gelebilecek hafif ve temiz bir sentez yöntemi, alanın ilerlemesi açısından öneme sahiptir.

Oda sıcaklığında pH ve çözücüyü değiştirerek bazı MOF üretimi hızlı gerçekleşse bile, büyük miktarlarda MOF numuneleri hızlı şekilde üretimi ve daha uyumlu koşullarda

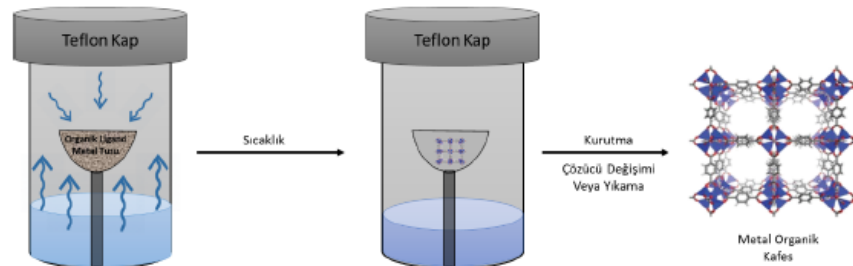
sentezi için yöntem arayışındadırlar. Elektrokimyasal yöntemler, hafif reaksiyon koşulları, kolay çalışma prensibi ve basit temizlik işlemleri gibi geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında çeşitli avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal sentez, metal tuzu gerektirmez ve endüstriyel bir işlemde avantajı olan MOF kristallerinin sürekli üretimini sağlamış olur. Prensibin temeli, metal iyonunun anodik çözünmesi sebebiyle organik bağlayıcılar ve elektrolitleri içermekte olan sentez karışımına süreklilik sağlanarak salınmasına dayanır (Şekil 1.9), (Son ve ark., 2008).



Şekil 1.9. MOF'ların elektrokimyasal yöntemler ile sentezi şematik gösterimi.

1.3.5. Kuru jel yöntemi

Kuru jel yöntemi genel olarak zeolit nanopartiküllerin ve membranların (zarların) sentezinde kullanılır. Kuru olarak bulunan amorf silika jel, platform üzerine konumlandırılır. Platformun alt kısmında su ya da uçucu bir âmin bileşiği bulunmaktadır. Platform alt tarafında bulunan çözücü zamanla buharlaşır ve platform üstündeki teflon plakaya çarparak tekrar yoğunlaşır. Yoğunlaşma oluşumundan sonra sıvı hale geçen çözücü zamanla platformun üstünde bulunan silika jele damlar bu sayede MOF kristallerini oluştururlar (Şekil 1.10). Kuru jel yönteminde en büyük avantaj sentez olan sistemin hacminin çok küçük olmasıdır (Lee ve ark., 2013).

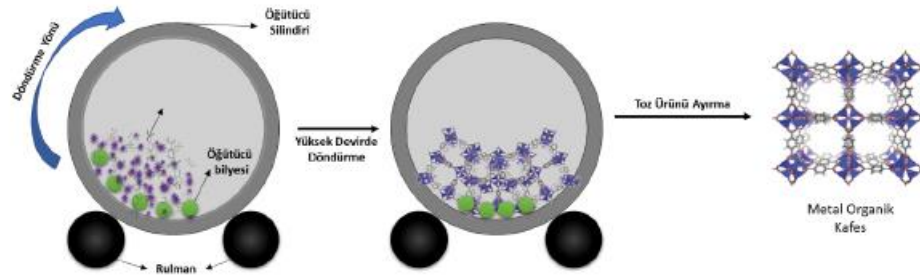


Şekil 1.10. MOF'ların kuru jel yöntemle sentezi şematik gösterimi.

1.3.6. Mekanokimyasal Yöntem

Mekanokimyasal sentez yöntemi, MOF'lar için solventsiz bir sentez yöntemidir (Şekil 1.11). Mekanokimya, mekanik kuvvet uygulanarak kimyasal reaksiyon gerçekleştirme sağlanır.

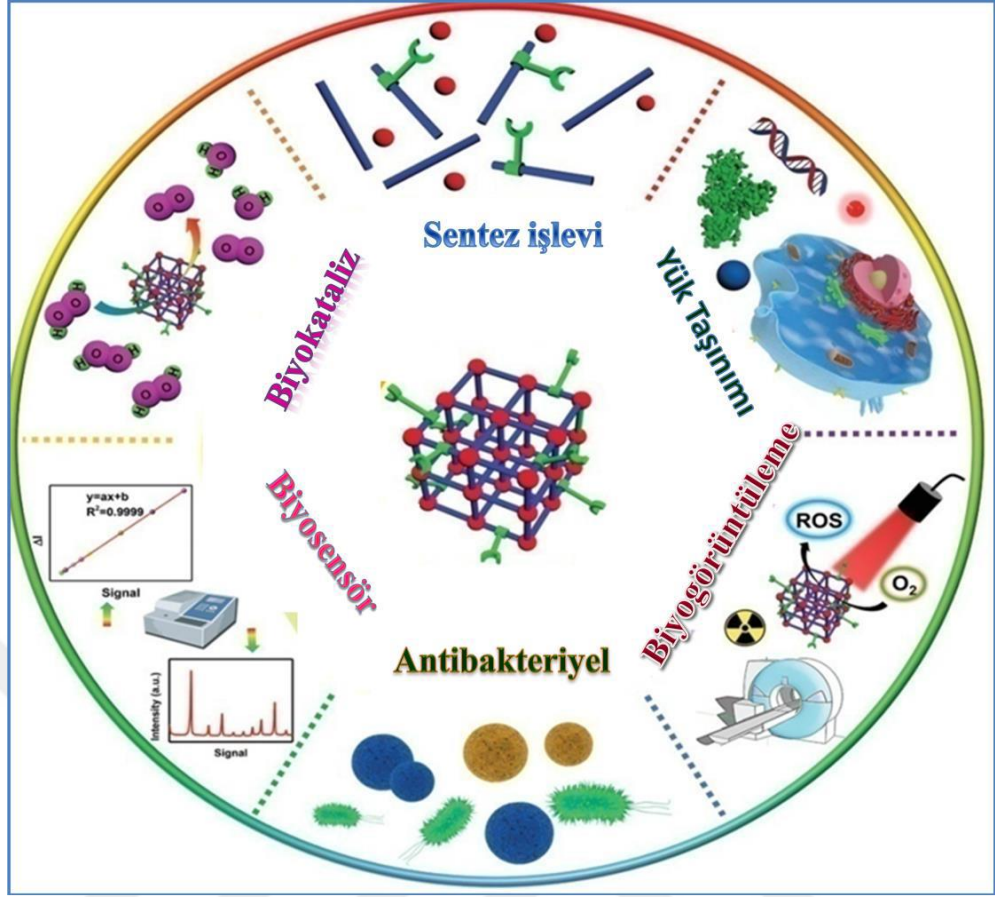
Basit, ekonomik ve çevre dostu olan bu yöntem bağların oluşturulması, modern sentetik kimyada oldukça ilgi görmektedir. Mekanik-kimyasal sentezler, katı olan reaksiyon karışımına az miktarda çözücüyle sıvı destekli öğütme (SDÖ) kullanılarak metal organik kafeslerin hızlı sentezi için etkili bir yöntem olarak kullanılmıştır. SDÖ prosesinde ekledikleri farklı solvent ile aynı reaksiyon karışımından tek, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerleri sağladıklarını göstermiştir. Uyguladıkları stratejiyle, bazı zeolitik imidazolat çerçevelerin sentezi için uygulanmıştır (Halasz ve ark., 2013).



Şekil 1.11. MOF'ların mekanokimyasal yöntemle sentezi şematik gösterimi.

1.4. Metal Organik Kafes Yapıların Uygulama Alanları

2007 yılında MOF yapıları ile ilgili çalışmalar başlanmış, bor kaynağı olarak boronik asit kullanılmıştır. Metal-organik kafes yapılarında bor bulunduran sensörler, floresans malzeme ve diyotlarda kullanılmaktadır. Metal-organik kafes yapıları karboran kullanılarak hazırlaması boronik asit kullanılarak hazırlanan yapılardan ısı ve kimyasal olarak daha kararlı oldukları incelenmiştir. Bu tür MOF yapılar bor nötron yakalama terapisi, ilaç taşıma sistemleri ve moleküler taşıma sistemlerinde kullanılır (Lin ve ark., 2019).



Şekil 1.12. Metal-organik kafes yapıların farklı uygulama yerleri

Metal organik yapı (MOF), herhangi bir enerji kaynağı gerekmeden, 24 saatte 200 ml su üretebiliyor. Üretim sırasında maliyetin neredeyse olmaması ve düşük nem ortamlarında bile su üretebiliyor olması, malzemenin içme suyu sıkıntısı çeken bölgeler için kullanılmasını mümkün hale getiriyor (Fathieh ve ark., 2018).

Gözenekli koordinasyon polimerleri olarak da adlandırılan metal-organik kafes yapıların yüksek gözenekliliğe ve fazla yüzey alanına sahip olması sebebiyle gaz depolama, saflaştırma, ayırma, heterojen katalizör ve ilaç taşıma ve benzeri birçok önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Yüzey gözenek büyüklüğü ve şekillerindeki çeşitliliğinden farklı olarak, metal barındırmaları aktivitelerini artırarak kullanım alanlarını büyötmektedir. Organik ligandların geometrisi ve inorganik metal iyon veya metal iyon kümelerinin koordinasyonuna dayanan çeşitlilik ve sentez yöntemlerindeki farklılıkların etkisiyle yüksek yüzey alanlı kristalin gözenekli metal organik kafes yapılar sentezlenmektedir.

MOF yapıları metal iyonu ve ikincil yapı birimi olarak adlandırılan metal iyon kümeleriyle çok çeşitli organik ligandların kovalent bağlarla bağlanarak istenilen başka boyutlara sahip ağ örgü yapılarının sentezlenmesine yardımcı olur. Metal-organik kafes yapılar boşluklu yapısının ve yüksek yüzey alanının etkisiyle kimyasal ayırmada, metan ve karbondioksit gibi gazların depolanmasında, katalitik reaksiyonlarda, ilaç taşımada, adsorpsiyon çalışmalarında, ince-film aletlerde, pillerde, membranlarda ve biyomedikal alan olan görüntülemelerde fayda sağlanan önemli malzemelerdendir (Wang ve ark., 2012).

MOF'lar yüksek yüzey alanı ve ayarlanan gözenekleri sayesinde istenilen şekilde çeşitlendirilebilir oldukları için pek çok kullanım alanına sahiptir (Şekil 1.12). Metal organik kafesler ayırma, saflaştırma, ilaç depolama ve kontrollü salınım, katalizör malzemesi, sensör aracı olarak, manyetik malzeme, enerji üretimi ve benzeri çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Büyük boşluklara (gözeneklere) veya kanallara sahip olan metal organik kafeslerin, metal karmaşıklıkları, enzim ve nanopartiküller gibi çok sayıda katalizörün immobilizasyonu için umut vadettiği düşünülmektedir. Enzimler için özellikle immobilizasyon değerlidir, çünkü maliyeti yüksektir ve yeniden (tekrardan) kullanılmaları ve geri dönüşümü zor olabilir. Sol jeller, organik mikro partiküller, hidrojel ve gözenekli (veya gözeneksiz) inorganik destekler gibi enzimler için bir dizi katı destek incelenmiştir. Bununla birlikte, gözeneksizlerde çok az (düşük) protein yüklemesi ve kırılgan, düzensiz yapıları sebebiyle sol jellerde enzimlerin denatürasyonu dahilinde, bu desteklerle ilgili dezavantajlar oluşmuştur. Gözenek boyutu büyük, yüksek gözenekliliği ve düzenlenmiş yapıya sahip, gözenekli silika nanoparçacıklarının umutlandıran enzim destekleri olarak sunulmuştur. Ek olarak, tek boyutlu (1D) kanal yapıları olduğundan, gözenekli silisin iç kanal yüzeyi ve enzimler arasındaki yetersiz etkileşimler yüzünden, çoklu kullanım döngüleri sırasında önemli olabilecek bir sızma gerçekleşmektedir.(Tosa ve ark., 1966; Franssen ve ark., 2013; Mohamad ve ark., 2015).

MOF'lar gaz depolama, heterojen kataliz, sıvı faz ayrımı, ilaç taşıma, sensör gibi birçok uygulamada yaygın halde kullanılmaktadır. Katalitik uygulamalarda ise MOF, gözeneklerinde manyetik nanopartikül ve katalizöre benzer konak molekülleri barındırabilirler ve bu duruma bağlı olarak kataliz etkinliğini ve katalizörün tekrardan kullanılabilirlik oranını arttırmaktadırlar. Magnetit (Fe_3O_4) ve farklı ferit ($\text{M}=\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{M}=\text{Cu, Zn, Mn, Co, Ni vb.}$) manyetik nanopartikülleri birlikte çöktürme, sol-jel veya mikrodalga hidrotermal yöntemlerle sentezlenmektedir. Bununla birlikte enzim immobilizasyonu, ilaç taşıma sistemleri ve biyosensörler ve benzeri alanlarda uygulamaları yapılmaktadır (Mehta ve ark., 2016; Chen ve ark., 2018a; Chen ve ark., 2020).

Gözenek özelliği olan MOF'ların dış iskeletlerinin, yapısı gereği hapsetme yoluyla yalnızca kapsüllenmiş enzimlerin stabilitesini olumlu iyileştirmekle kalmayıp, üstüne birde dış iskeletin erişilebilir mikro gözenekli ağırları sayesinde konağın seçici olarak aktarılmasına da izin verdiği gözlemlenmiştir. MOF'lar ve enzimler arasındaki bu ortak takviye etkileri, metal organik kafeslere gömülü enzimlere, kanser terapisinde biyolojilama, enzimatik taşıyıcı ve biyokataliz dahil olmak üzere çok sayıda uygulamalarda büyük potansiyel kazandırmıştır (Wang ve ark., 2017).

1.4.1. Ayırma

Kimyasal süreç içerisinde, ayırma işlemi uygulamanın en önem verilen ve zor aşamalarından birisidir. Sanayide bu kimyasal ayırma işlemleri çok fazla emeği olan ve fazla para harcanmaktadır. Ayırma işlemleri genellikle ekstraksiyon, distilasyon, adsorpsiyon, membran ayırma, kristalizasyon yöntemleri ve absorpsiyon benzeri tekniklerden bir araya gelmektedir. Ayırma süreçlerinde genel olarak adsorpsiyon materyali olarak kullanılabilen metal organik kafesler yüksek seçicilik, düşük maliyet ve enerji tasarrufu sağlarlar. MOF'lar, farklı ortamlardan uzaklaştırılacak maddelerle doymamış bölgelerden koordineli olarak, asit-baz etkileşiminde bulunarak, π -kompleksi oluşumu sağlayarak, hidrojen bağı yaparlar veya elektrostatik etkileşimler ile adsorpsiyon yapar ilgili olan maddeleri bulundukları bölgeden çekebilir. Bünyelerindeki gözeneklere hapsederek tamamen fiziksel ayırmaya imkan sağlar (Severgün, 2018).

1.4.2. Gaz Depolama

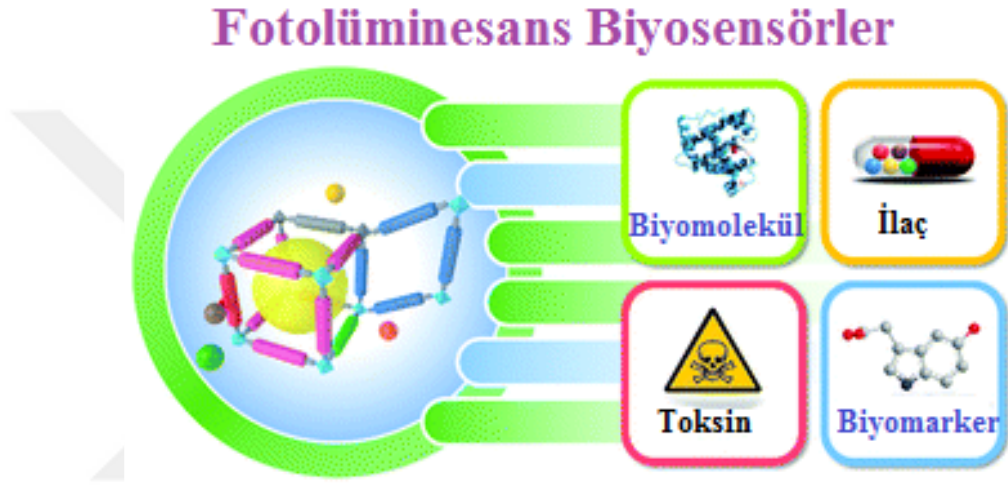
Gaz ayırma yöntemleri, damıtma, membran ve adsorpsiyon bazlı teknolojileri içermektedir. 1940'larda sentetik-zeolitlerin icadıyla, çeşitli adsorban maddelerin ortaya çıkmasından ve adsorpsiyon uygulamasının kullanımıyla ayırma proseslerinin gelişmesinden bu zamana, adsorpsiyon endüstride kıymetli bir gaz ayırma aracı haline gelmiştir. Adsorpsiyonlu ayırma, gelecekteki enerji ve çevre teknolojilerinde muhtemelen önemli bir rol oynayacaktır (Ma ve Zhou, 2006). Gaz adsorpsiyonunda, MOF'ların özellikleri gereği yüksek yüzey alanlarını ve ayarlanabilir gözenekleri sayesinde kullanım halinde etkili materyallerden birisi olmuştur. MOF'un yapısını bir araya getiren organik bağlayıcıların ve metallerin farklı şekillerde oluşturulan çeşitli gazlar için farklı farklı seçiciliğe sahip MOF'lar üretilmektedir. Yapılan araştırmalarda $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanını aşan değerlerde sentezlenebilen MOF'lar, son zamanlarda yapılan çalışmalarında yüksek gaz depolama kapasitesi ilgi odağı olmuştur. (Farha ve ark., 2010).

ZIF'ler gaz ayırmada, biyoyakıt bileşenlerini, özellikle etanol ve suyu ayırma potansiyeline sahiptirler. Test edilmiş olan tüm ZIF'ler içerisinde, ZIF-8 yüksek seçiciliği saptanmıştır. ZIF'ler ayrıca propanol ve bütanol vb. diğer alkoller sudan ayırma potansiyeli olduğu da belirlenmiştir. Tipik olarak su, etanol veya diğer alkoller damıtma yöntemi ile ayrılır, ancak ZIF'ler potansiyel bir düşük enerjili ayırma alternatifi sunmuştur (Zhang ve ark., 2013).

1.4.3. Biyosensör Uygulamaları

MOF'ların yapılarının ve boyutlarının istenildiği şekilde ayarlanabilir olması özelliği sayesinde MOF'lar sadece belli bir konağa uygun olması şeklinde tasarlanıp konak ile etkileşime geçtiği zaman fiziksel, kimyasal, manyetik veya optik yapılarındaki değişimler sebebiyle konak molekülün algılanmasını sağlayabilir. MOF'ların konak moleküllerine karşı seçiciliği, seçici H-bağlanma, p-p ve vander Waals etkileşimleri, açık metal sitelerden kaynaklanabilir. Elektrokimyasal algılama düşük maliyet, kısa sürede olması, keskin veya net sonuç ve kolay kullanımı gibi avantajlar sağladığından son zamanlarda üzerinde çalışılan alanlardan biri haline gelmiştir (Sohail ve ark., 2018).

Biyosensörler, potansiyel olarak belli olan vücut işlev bozuklukları ile ilintili olabilecek biyolojik sistemlerdeki anormal dışı olanları izleyerek halk sağlığını iyileştirmek için hayati önem taşımaktadır. Biyo-algılama platformlarının üretiminde, özellikle yüksek seçicilik ve hassasiyeti olan karmaşık biyolojik sıvılarda işlev gören çok çeşitte ışıltılı malzemeler aktif olarak takip edilmiştir. Son yıllarda, metal-organik kafesler, düzenlenebilir yapıları, geniş yüzey alanları vb. nedeniyle hızlı bir büyüme yaşamışlardır. MOF malzemelerine, belirli amaçlara yönelik algılama platformlarının hedef odaklı yapımında inanılmaz bir fizibilite sağlamıştır.



Şekil 1.13 MOF'ların biyosensör hedefli kullanım yerleri.

Grafen oksit, grafen ve altın nanoparçacıklarına dayanan biyosensörlerle karşılaştırıldığında, metal organik kafes tabanlı çekirdek asit biyosensörleri, yüksek yüklenme kapasitesi, konjuge pi elektron sistemi, esnek gözeneklilikleri ve açık metal bölgeleri kapsamak üzere belirleyici avantajlara sahiptir. Çeşit çeşit sensörlerin, özellikle biyomedikal uygulamaları için biyosensörlerin geliştirilmesinde çok fazla kullanılmaktadır (Şekil 1.13), (Della Rocca ve ark., 2011; Osman ve ark., 2019; Xue ve ark., 2019; Du ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2021).

1.4.4. İlaç Dağıtımı

Kontrol altında olan ilaç dağıtım sistemi geliştirmek, yan etkilerini en aza indirmek ve ilaçların terapötik etkinliğini üst düzeye çıkarmak ilaç yüklemesi için zorunlu ve önemlidir. Metal iyonlar veya organik bağlayıcılar üzerinden köprülenen kümelerden bir araya gelen yeni oluşumlar hibrit gözenekli malzeme sınıfından MOF'lar, sahip oldukları benzeri olmayan fiziksel yapıları ve geniş uygulama alanı potansiyeli nedeniyle son zamanların ilgi gören araştırmaları arasındadır. MOF'ların iyi tanımlanmış olan gözenek açıklığı, ayarlanabilir kompozisyon (karışımı) ve yapı, ayarlanabilir boyutlar, çok yönlü işlevsellik, ajan yükleme ve gelişmiş olan biyouyumluluk gibi üstün özellikleri, MOF'ları ilaç taşıyıcı sistemleri olarak ümit verici moleküller haline getirmiştir. MOF'lar ilaç dağıtımı olarak büyük ilgi görmektedir (Cao ve ark., 2020).

MOF'lar kanser ilaçları gibi biyouyumluluğu az olan ilaçların kullanımında bir kapsül, kontrollü olarak iletilmesi gereken ilaçlarda ise manyetizmaya benzer dış etkiler aracılığıyla hareketi kontrol eden ve ilgili bölgeye geldiği zaman ilacı salabilen bir araç olarak kullanılabildikleri görülmüştür. MOF'ların taşınacak ilaca özel olarak sentezlenen ve fonksiyonelleştirilmesi ile ilacın yavaş yavaş veya hızlı olarak salım yapması şeklinde uygulanmaları mümkündür (Wu ve Yang, 2017).

ZIF'lar gözenekli, kimyasal bakımdan kararlı, ısıl olarak kararlı ve düzenlenebilir olduklarından, potansiyel olarak ilaç aktarımı ve kontrollü olarak ilaç salımı için bir platformdur. ZIF-8, sulu sodyum hidroksit çözeltilerinde stabildir. Fakat asidik çözeltilerde hızlı bir şekilde ayrışır, ZIF bazlı ilaç taşınım platformlarının ilerletilmesine yardımcı olabilecek pH duyarlılığını gösterir (Chen ve ark., 2014).

1.4.5. Biyomedikal Uygulamaları

MOF yapıları istediğimiz şekilde ayarlanabilirler. Bu özelliklerinden dolayı MOF'lar belirli konağa uygun biçimde tasarlanıp konak ile etkileşime geçtiğinde fiziksel, optik, kimyasal veya manyetik yapılarındaki değişimler sebebiyle konak molekülün algılanmasını sağlayabilir.

MOF'lar konak moleküllere karşı seçici özelliği, seçici H-bağlanma, van der Waals etkileşimleri, p-p etkileşimleri ve açık metal sitelerden kaynaklanabilir. Elektrokimyasal algılama düşük maliyet, kısa süre, net bir sonuç ve kolay kullanım gibi avantajları olduğundan son zamanlarda üzerinde araştırılan alanlardan biri haline gelmiştir (Sohail ve ark., 2018).

Spesifik kanser tedavileri için MOF'ler geliştirilmiştir. Örnek vermek gerekirse yapı taşları olarak ışığa duyarlı hale olanlar, nano-MOF'lari fotodinamik terapi (PDT) için kullanılabilir hale getirir. Güçlü X-ışını zayıflama yetisine sahip yüksek-Z metal iyonları barındıran nano-MOF'lar, belirli (lokal) bölgelere radyoterapiyi geliştirmek için radyo duyarlılaştırıcılar olarak hizmet vermiştir. *İn vivo* uygulamaları garantili olan düşük sitotoksosite ile birden fazla nano-MOF türü gösterilmiştir. Nano- MOF'lar, nispeten kararsız metal ligand bağları göz önüne alındığı zaman özünde biyolojik olarak parçalanabiliyor, bu da hızlı şekilde bozunmayı mümkün hale getirir. Nano- MOF'ların anlatılmış olan bu özel değerleri, biyomedikal uygulamalar için ideal bir alan sağlamıştır (Zhou ve ark., 2018).

1840-1857 yıllarında mikropların hastalık yapma potansiyeli keşfedilmiştir. Dezenfeksiyon yöntemlerinden ısı işlem, çamaşır suyu kullanımı bulaşıcı hastalıkların bulaşmasını azaltabileceği bulunmuş. Antimikrobiyal olan ajanlar, patojenik olan mikroorganizmaları yok etme gibi bir yeteneğine sahiptir. En iyi bilinmekte olan antibakteriyel maddelerden biri, penisilindir. Fakat, ilaçlara karşı olan mikrobiyal direnç artmıştır bu yüzden dirençli organizmalar ile savaşabilmeleri için sürekli yeni antibakteriyel ajanların üretilmesi büyük önem taşımaktadır. Genel anlamda bakterilere karşı üç farklı dezenfektan kullanılır. İlk dezenfektan olarak mikropları engel teşkil eden dahası etkisiz hale gelmesini sağlayan kimyasal dezenfektanlardır. Halojenler (klor, iyot gibi), peroksitler ve fenoller bu kategoride sınıflandırılır. İkinci dezenfektan olarak kullanılanlar, metal oksitlerin ve metallerin kullanımıyla karakterize edilir. En güzel örneği ise sterilizasyonda kullanılan gümüştür. Son dezenfektan ise tek boyutlu (kolloidler), iki boyutlu (filmler) veya üç boyutlu (kafes, MOF) bileşiklerin, desteksiz veya yapılandırılmış desteklerle (nanotüpler, kitosan, silika ve polimer gibi)kullanılmasıdır. Bu çalışmada, MOF'lerin yapısı ile antibakteriyel aktiviteleri arasındaki ilişkiyi araştırılıyor (Alavijeh, ve ark.,2018).

Partikül madde, zehirli gazlar ve mikrobiyal kirlilik gibi çevresel tehditler insan sağlığına ciddi zararlar veriyor. Bu araştırmada, kirleticileri ayırıp yalıtarak ve bakterileri etkisizleştirmek için parçalanabilen kompozit filtreler yerinde biriktirme yöntemiyle biyolojik olarak üretildi. Zeolitik imidazolat çerçeve-8@selüloz liflerinden filtreler, 134 Pa'lık bir basınç düşüşü altında 0,3 µm ve 0,5 µm partiküllere karşı sırasıyla %98,36 ve %99,94 gibi yüksek filtreleme verimliliğe sahip olduğu belirlendi. Kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, saf selüloz filtrelerden yaklaşık 20 kat daha yüksek olduğu saptandı. Ag bazlı metal-organik kafesler@selüloz elyaflar (Ag-MOFs@CF), *Escherichia coli*'ye (*E. coli*) karşı mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilediği belirlendi. Burada, yüksek filtrasyon verimliliği, gaz adsorpsiyonu ve antibakteriyel özelliklere sahip bu metal-organik kafesler@selüloz elyaflar (MOFs@CF) kompozit filtreler, hava kirliliğini hafifletmede ve sağlık hizmetleri alanlarında da yüksek potansiyele sahip olacakları belirtilmiştir (Ma ve ark., 2018).

Son zamanlarda, açarak insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturan küresel ölümün ilk onda olmasının sebeplerinden biri olan bakteriyel enfeksiyon çok dikkat çekmiştir. Bakteriyel enfeksiyon antibiyotiklerin (örn. penisilin ve kolistin) kullanımıyla bir miktar çözülebilse de, antibiyotiklerin fazla kullanımı sürekli artan antibiyotik direncine yol açmaktadır. Bu yüzden içerisinde antibiyotik içermeyen antibakteriyel nanomalzemeler için olağandışı çaba harcanmıştır. Antibakteriyel nanomalzemelerin lif ve kumaşlar ile birleşiminde, bakteriyel hücresel bileşenlere kimyasal hasar yolu ile antibakteriyel aktivitelerini fark edilecek oranda artıracağı gözlemlenmiştir. Tıbbi uygulamalarda (yara sargısı, gazlı bez vb.) bakteriyel enfeksiyon risklerini azaltacağı belirlenmiştir. İnorganik nanoparçacıklarla süslenmiş tekstillerin antibakteriyel performansı araştırılmıştır. Araştırmacılar metal-organik çerçeve (MOF) antibakteriyel materyalleri, metal oksit bazlı antibakteriyel tekstillerin dayanıklılığını artırmak için geliştirdiler. Yang ve ark. ZIF-8@cotton kumaşını imal etti ve hazırlanan ZIF-8@cotton kumaşları, *E. Coil* ve *S. aureus*'a karşı mükemmel antibakteriyel özellikler gösterdi. MOF'ler ile kıyaslandığında ZIF-8, düşük maliyet, kolay sentez, ayarlanabilir boyut, iyi stabilite, kolay işlevselleştirme ve çevre dostu olma gibi birçok avantaja sahiptirler. Ayrıca ZIF-8 nanoparçacıkları, bakteri hücre zarı proteinleriyle etkileşim haline girecek, bakterinin yapısına zarar verip iyi bir antibakteriyel performans sergileyerek reaktif oksijen türlerini (ROS) üretebilir.

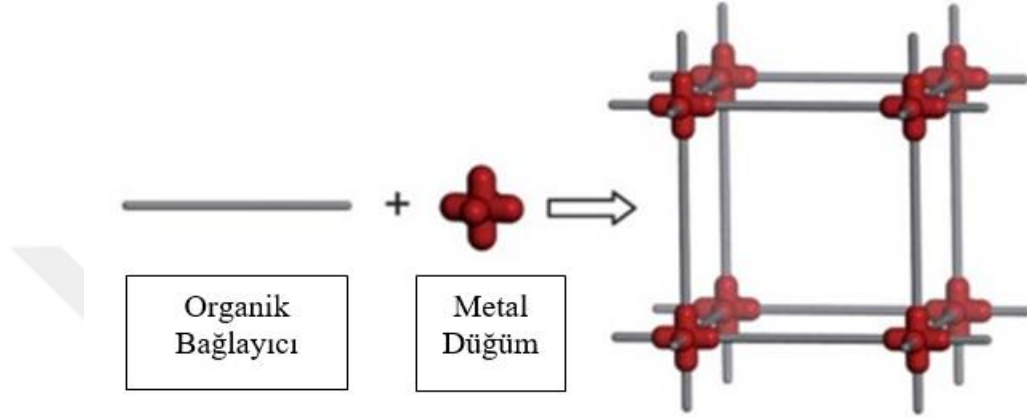
Harikulade antibakteriyel özellikleri olan ZIF-8 modifiye aljinat (SA) lifleri üretmek için basit, ölçeklenebilir ve uygun maliyete sahip harman eğirme stratejisi geliştirmişler. ZIF-8@SA eğirme haplarının akışkan davranışlarını ve ZIF-8@SA elyaflarının mikroskopik morfolojisini, mekanik ve antibakteriyel özelliklerini araştırdıkları belirtilmiştir (Zheng, X., ve ark., 2020).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür araştırmalarına göre nano gümüşün antibakteriyel özelliğinin önemi çok eskilere dayanmaktadır ve günümüzde farklı alanlarda geliştirilmekte olup insan yaşamı için kolaylıklar sunmaktadır. Nanoteknolojide, nano gümüş parçacıklarının antibakteriyel etkisi oldukça fazladır. Nano gümüş, sağlık, kozmetik endüstrisi gibi birçok sektörde kullanılabilir. AgNPs, yanan dokuda veya açık yaralarda olası yara enfeksiyonunu önlemek için yara kremlerinde, uzun süreli sonda kullanımlarında idrar yolu enfeksiyonunu önlemek için sonda yüzeylerinde, sabunlarda, duvar boyalarında, çamaşır makinaları gibi birçok alanda kullanılmasının temelini antibakteriyel özelliğinden kaynaklanmaktadır. Gümüş nanopartikülleri, antibakteriyel ve dezenfekte etme özelliğinden ve biyosensör uygulamalarındaki başarılı sonuçlarından dolayı, üzerinde çok çalışmaların yapıldığı malzemeler olup, günümüze kadar çeşitli yöntemlerle üretimleri yapılmıştır. Nano Gümüş ve koloidal gümüş, antibakteriyel özellikleri ve bakterilerin zamanla antimikrobiyal ajanlara karşı geliştirebildikleri direnci gümüşe karşı geliştiremediklerinden dolayı, uzun zamandır bilim insanlarının ilgi alanına girmektedir (Bhardwaj ve ark., 2018). Wang ve ark. (2015) tarafından yapılan ir çalışmada ise bakır bazlı metal-organik çerçeveler/selüloz lifleri kullanılarak HKUST-1/CF kompoziti, yeşil yöntemle hazırlandı. Sentezlenen HKUST-1/CF kompoziti, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı mükemmel antibakteriyel aktivite sergiledi. Gram-negatif *E. coli*'den daha fazla Gram pozitif *S. aureus* içermektedir. Süreç değişkenlerinin optimizasyonu, yeni kompozitin oda sıcaklığında kısa bir süre için hazırlanabileceğini gösterdi (Wang ve ark., 2015).

Metal organik çerçeve (MOF), iyi tanımlanmış koordinasyon geometrisi ve organik köprü ligandları ile metal iyonlarından yapılmış yeni bir hibrit malzeme sınıfını temsil eder (Şekil 2.1), (Kumar ve ark., 2015). MOF'lar, ilgi çekici çerçeve mimarisi, topolojisi ve optik özellikleri nedeniyle son birkaç yılda büyük ilgi gördü.

MOF'ler, kataliz, enerji depolama, ilaç dağıtım sistemleri, doğrusal olmayan optik ve gaz depolama gibi çeşitli araştırma alanlarında umut verici bakış açıları sağlamıştır. Son zamanlarda, MOF'lerin uygulaması, küçük moleküller, çözücüler, pestisitler, patlayıcılar ve biyolojik belirteçler dahil olmak üzere çeşitli hedef bileşenlere yönelik yeni, ilginç algılama alanlarını kapsayacak şekilde daha da genişletildi.



Şekil 2.1. MOF koordinasyon geometrisi.

Bir MOF sentezine yönelik en yaygın strateji, metal ve organik moleküllerin doğrudan birleştirildiği aşağıdan yukarıya bir yaklaşımı içerir. MOF'lerin laboratuvarında sentez yöntemleri bu günlerde iyi kurulduğundan, aşağıdaki konuların dikkate alınması gerekir:

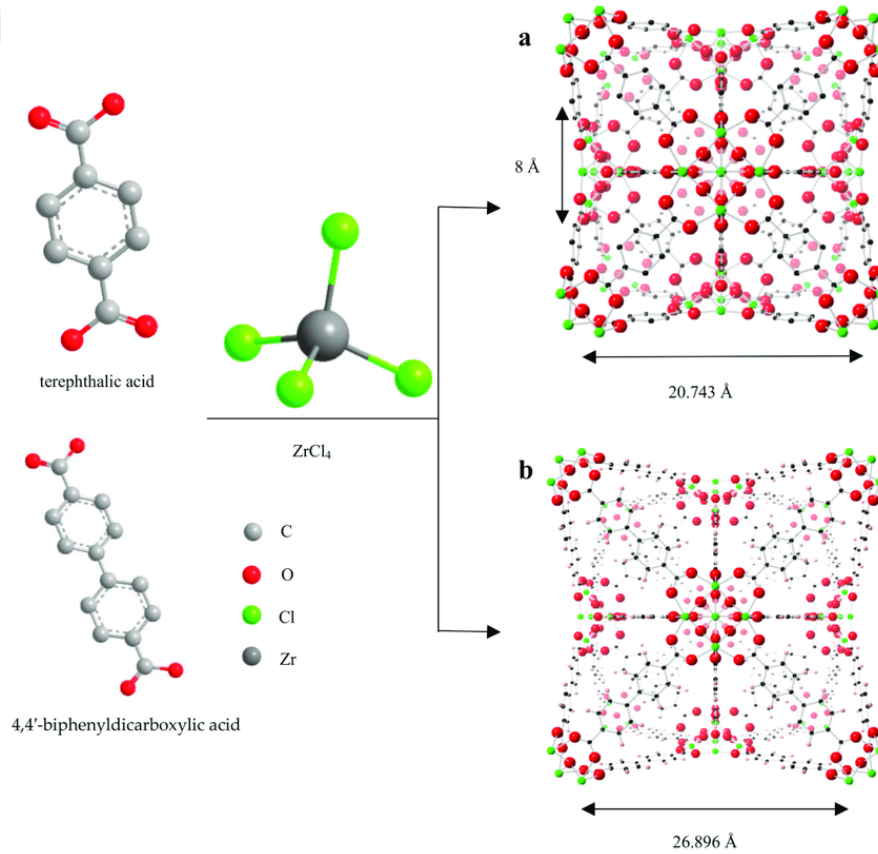
- Metal tipi seçimi;
- Organik bağlayıcılar;
- Çözücü ortam;
- Büyük miktarlarda safsızlıktan kaçınarak yüksek MOF verimleri elde etmek için gerekli sentez yöntemi ve
- Sentezi.

Lüminesan MOF sensörlerinin uygulanması, gözenekli malzeme sınıfları arasında MOF'un muazzam algılama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Gaz, buhar ve pestisitlerin MOF tabanlı doğrudan tespitinin, algılama sürecini basitleştirmesi ve taşınabilir bir algılama cihazı olarak daha kullanışlı hale getirmesi bekleniyor. Burada, MOF'nin gözlem sinyali büyük ölçüde sorpsiyon kapasitesine bağlıdır.

2.1. Zirkonyum-Temelli MOF'lar (UiO-66)

İlk zirkonyum metal-organik kafes yapılarını Lillerud ve çalışma arkadaşları sayesinde 2008 yılında sentezlenip UiO-66 ve UiO-67 adlarıyla not etmişlerdir. UiO-66 ve 67, $Zr_6O_4(OH)_4$ metal kümeleri ve dikarboksilat iyonlarından (birbirine bağlayan iyonlar) oluşmaktadır. UiO-66 ile UiO-67'nin yapısı Şekil 2.2' de verilmiştir. UiO-66 benzen dikarboksilat, UiO-67 ise bifenildikarboksilat köprü ligantları barındırmaktadır (Cavka ve ark., 2008). UiO-67 sentezinde kullanılan 4,4'-bifenil dikarboksilik asit (bpH_2) yerine 2,2 dikarboksilik asit ($bpyH_2$) kullanılarak yeni UiO-MOF yapılar ($UiO67(bpy)$) araştırmacılar sayesinde hazırlanıp not edilmiştir.



Şekil 2.2. (a) UiO-66, (b) UiO-67'nin yapısı.

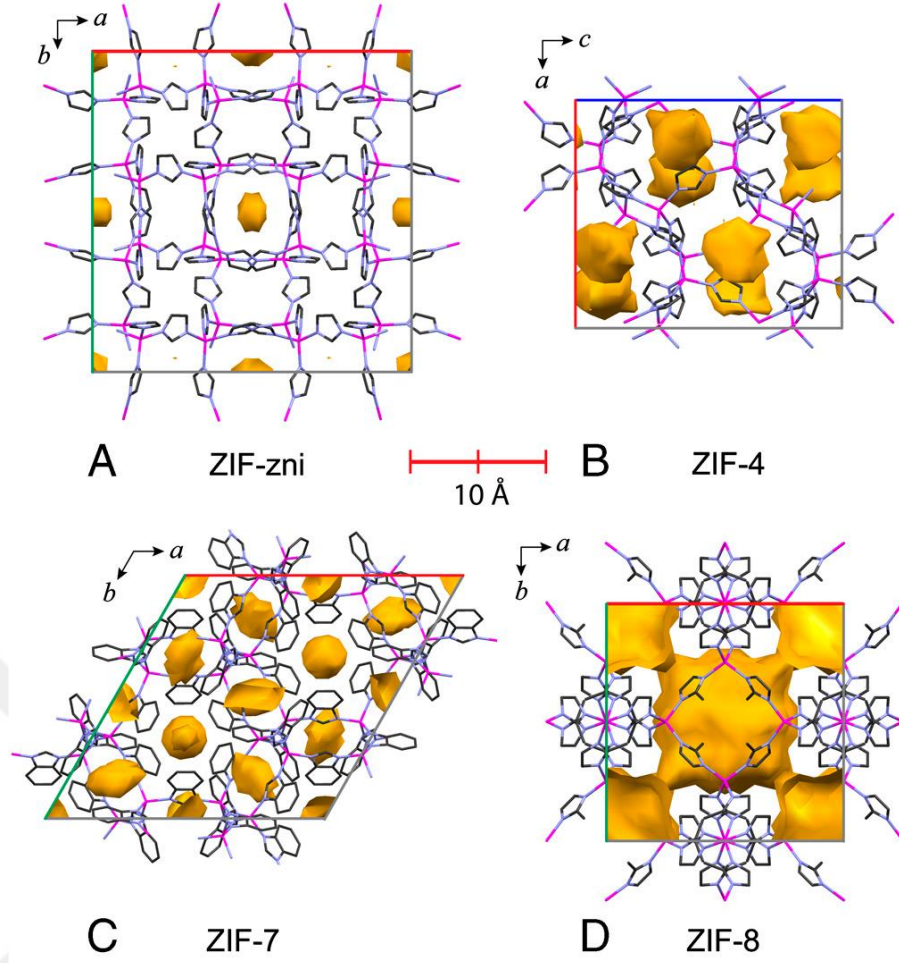
MOF yapılarından UiO-66, yüksek gözeneklilik, olağanüstü kimyasal ve termal dayanıklılık gösteren önemli özelliğe sahiptirler. Kimyasal dayanım, karboksilat oksijenler ile Zr atomları arasındaki güçlü asit-baz etkileşimleri arasındaki güçlü kovalent bağları ile sağlanmaktadır. Çok geniş olan pH aralığında suya ve organik solventlere yüksek kimyasal dayanımı sağlamaktadırlar (Wang ve ark., 2017; Xu ve Chung, 2017; Xu ve ark., 2018).

2.2. Çinko ve kobalt-Temelli MOF'lar (ZIF)

MOFların diğer bir alt sınıfı olan zeolitik imidazol kafesler (ZIF) son yıllarda gözenekli malzeme bilimi için önem kazanmıştır bunun sebebi ise yüksek kimyasal ve termal kararlılıklarıdır. Malzemelerin yapıları zeolitler ile izomorfiktir. Gaz adsorplamaları, ısı ve kimyasal açıdan kararlılıkları avantaj sağlayan bu yapılar çeşitli alanlarda kullanışlı olmuşlardır.

ZIF yapılarında, Zn^{+2} ve Co^{+2} gibi metal iyonları, protonlarından arındırılmış imidazol halkalarının N atomları ile bağlantılıdır. ZIF'ler metal iyonları ile imidazol yapıların bağlanması ile farklı konumların kullanılabilir hale getirilmesi ile sentezlenebilmektedir. Bu önemli tasarım özelliği sentetik gözenekli kristaller olan bu yeni sınıfın büyümesine olanak sağlamıştır.

İmidazolun farklı fonksiyonel gruplar bağlanarak farklı ZIF'ler oluşturulabilmektedir bunlar; $-CH_3$, $-OH$, $-Cl$, $-CN$, $-CHO$ ve $-NH_2$. Bağlanmaların sonucunda ZIF-7, ZIF-11, ZIF-68, ZIF-8 gibi birçok farklı özelliğe sahip ZIF sentezi oluşturulmaktadır (Şekil 1.18). Katalizör, algılama, elektronik cihazlar ve ilaç salımı gibi alanlarda uzun yıllardan beri kullanılan ZIF'lerin çeperle ayırma süreçlerinde kullanımını içeren yeni araştırmalar sayesinde gaz ayırımında işe yarayabileceği hususunda çalışmalar başlatılmıştır (He ve ark., 2013b; Wang ve ark., 2014; Sánchez-Láinez ve ark., 2015).



Şekil 2.3. ZIF-4, ZIF-7 ve ZIF-8' e ait kafes yapıları (Jin Chong Tan ark., 2010).

Zeolitik topolojik olarak izoformik özelliğe sahip hibrit çerçeveler, olarak kendiliğinden birleştirme yaklaşımı ile oluşturulan M-Im-M'den (burada M, Zn, Co kation ve Im, imidazolat bağlayıcı anlamına gelmektedir) bir MOF'ların alt familyası olan Zeolitik imidazol çerçeveler (ZIF) son yıllarda artarak araştırılmaktadır (Park ve ark., 2006). ZIF'ler aynı anda hem MOF'ların hem de zeolitlerin özelliklerine sahiptirler. Bu yüzden ZIF'lerin yüksek yüzey alanları, mikro gözenekliliği, yüksek kristallikleri, fonksiyonel işlevselliklerive yüksek ısıl/kimyasal kararlılıkları vb. avantajlı genel özellikleri kapsamaları sebebiyle başlıca dikkat çekmektedir.

Polietilen oksit, polipropilen oksit, polietilen oksit, polivinilpirolidon ve polidialil dimetil amonyum klorür gibi polimerlerin kristal dağıtıcılar olarak işlev görerek partikül boyutu ve morfoloji kontrolü verdiği bulunmuştur (Shieh ve ark., 2013; Yao ve ark., 2013)

Kristal işlevselliğini, morfolojisini ve dağılımını düzeltmeye yönelik çok çeşitli çözücüler, bazlar ve ortam koşulları araştırılmıştır. Prototip olarak, N, N-dimetilformamid (DMF) gibi bir amid çözücü olarak kullanılır. Uygulanan ısı işlem aminleri oluşturmak için amid çözücüyü ayrıştırır ve sonrasında imidazol türlerinden imidazolatı üretmiş olurlar. Araştırmalarda metanol, etanol, izopropanol, ve su ZIF oluşumu için alternatif çözücüler olarak kullanılmaktadır (Huang ve ark., 2006; Pan ve ark., 2011; Bennett ve ark., 2013; He ve ark., 2013a).

ZIF'ler (Zeolitik İmidazolat Çerçeveleri), kalımlı gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek boyutları, termal/kimyasal kararlılık ve basit üretilmesi sebebi ve üst düzey özellikleri sayesinde çeperleri ayırma süreçleri için umut edici malzemelerdir. ZIF'lerin, gözeneklilik ve kolay kullanım/oluşum özellikleri gaz ayırma süreçlerinde kullanımı için önemlidir. ZIF'ler solvotermal veya hidrotermal tekniklerle hazırlanır. Kristaller, hidratlanmış bir metal tuzu, bir ImH (asidik protonlu imidazol), bir çözücü ve bazın ısıtılmış bir çözeltisinden yavaşça büyür. İşlevselleşmiş hal alan ImH bağlayıcıları, ZIF yapısının kontrolünü sağlamasına olanak sağlar (Hayashi ve ark., 2007). Bu işlem, monokristal malzemeler üretmek için idealdir (Banerjee ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008).

Poli (etilen oksit) -poli (propilen oksit) poli (etilen oksit), polivinilpirolidon ve poli (dialildimetilamonyum klorür) gibi polimerlerin kristal dağıtıcılar olarak işlev görmesi partikül boyutları ve morfoloji kontrol sağlama özelliği verdiği bulunmuştur (Nune ve ark., 2010; Yao ve ark., 2013). Kristal işlevselliğini, morfolojisini ve dağılımını iyi hale getirmeye yön veren birçok çeşitli çözücüler, bazlar ve koşullar araştırma konusu olmuştur. Prototip olarak, N, N-dimetilformamid (DMF) gibi bir amid çözücü kullanılır. Uygulanan ısı aminleri oluşturmak için amid çözücüyü ayrıştırır. Sonuç olarak imidazol türlerinden imidazolatı üretirler. ZIF oluşumu için alternatif çözücüler de metanol, etanol, izopropanol, ve su olarak incelenmiştir (Huang ve ark., 2006; Bennett ve ark., 2013).

2.3. Selüloz

Selüloz; doğada yüksek miktarda bulunan bakteri, bitki ve alglerin önemli polimerik yapı taşlarındandır. Selülozun yapısı, birbirlerine bağlanmış D-glikoz birimlerinden oluşan düz halkalı bir yapıdan oluşmaktadır. Düz halkalı olan bu yapısal polimer bükülmez. Ayrıca, selüloz kiral özellikte, doğada çözünebilir olmakla beraber hidrofobik özellikler ve yüksek kimyasal aktivite özelliklerini göstermektedir. Selüloz fiberlerinde belli aralıkla kristal ve amorf yapılar bulunmaktadır.

Kristal yapı gösteren selüloz kısımları yapısı gereği güçlü hidrojen bağları içermekte ve bu neden ile de daha sert bir halde bulunmaktadır. Selülozun amorf kısımları göz önüne alındığında ise daha zayıf moleküller arası bağlara sahiptir. Nanoselüloz olarak isimlendirilen malzemeler ise selüloz fiberlerinin nano boyutundaki ölçülere indirgenmiş yapıları kapsamaktadır. Nanoteknolojinin gelişimi ve artan çevresel sorunlar ile bilim dünyasını ilgisini çekmeye başlamakta olan nanoselüloz üzerine yapılan çalışmalar yaklaşık 35-40 yıl öncesinde başlamış ve hızlanarak devam etmektedir. Nanoselüloz özellikle mekanik dayanıklılığı sebebi ile dikkat çekmekte ve potansiyeli yüksek bir yapısal katkı maddesi olarak görülmektedir.

2.3.1. Nanoselüloz Nedir ve Neden Önemlidir?

Nanoselüloz üretimi, ucuz hammadde, selülozun kolay işlenebilirliği sebebiyle çoğu endüstriyel malzemeye kıyasla daha ucuz ve basit bir prosestir.

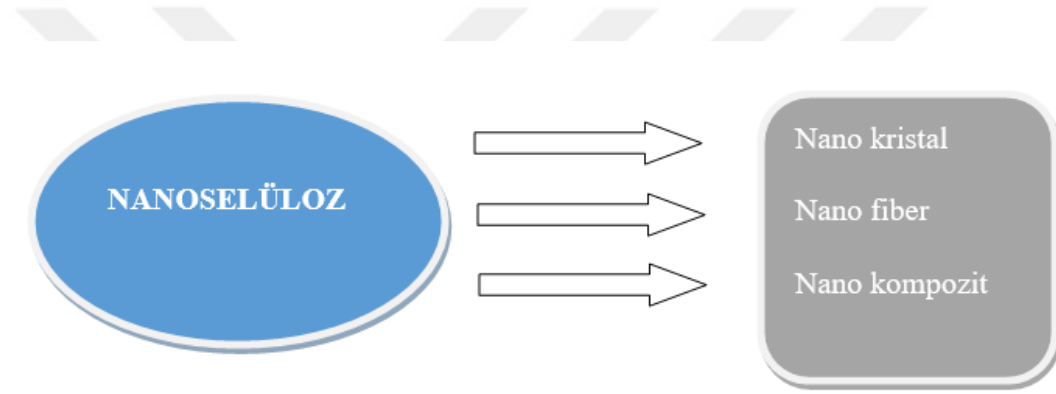
Nanoselüloz üretiminde selülozun yapısında bulunmakta olan amorf kısımların zayıflığından yararlanılmaktadır. Nanoselüloz üretiminin ilk aşaması olan önışlem uygulanarak bu amorf kısımlar koparılır. Üretiminde selüloz parçalayıcı enzimler, asit hidroliz yöntemi kullanılabileceği gibi yeni geliştirilmiş olan çevre dostu yöntemlerle enzime olan ihtiyaç da kaldırılmıştır.

Basınçlı su ile yaratılan (oluşturulan) türbülanslı ortamda selüloz fiberleri kolay bir şekilde nanoselüloz haline getirilebilmektedir. Nanoselülozda en önemli özelliklerden biri de doğal kaynaklı ve doğada çözünebilir olduğu için çevre dostu bir malzeme olmasıdır. Günümüzde endüstride kullanılan çoğu kimyasala alternatif olarak gösterilir nanoselüloz, yeşil üretimin önemli parçalarından biri olma yolunda ilerlemektedir (George, J., & Sabapathi, S. N., 2015).

Nanoselülozun yapısında bulunan hidroksil grupları, bu malzemelerin en çekici özelliklerinden biri yüksek kimyasal aktiviteden sorumludur. Bağ yapmaya fazlaca istekli olan bu aktif gruplar nanoselülozun diğer malzemelerle kolayca bağ kurabilmesini ve çeşitli kompozit yapılar oluşturabilmesini sağlar.

2.3.2. Nanoselüloz Varyasyonları Nelerdir?

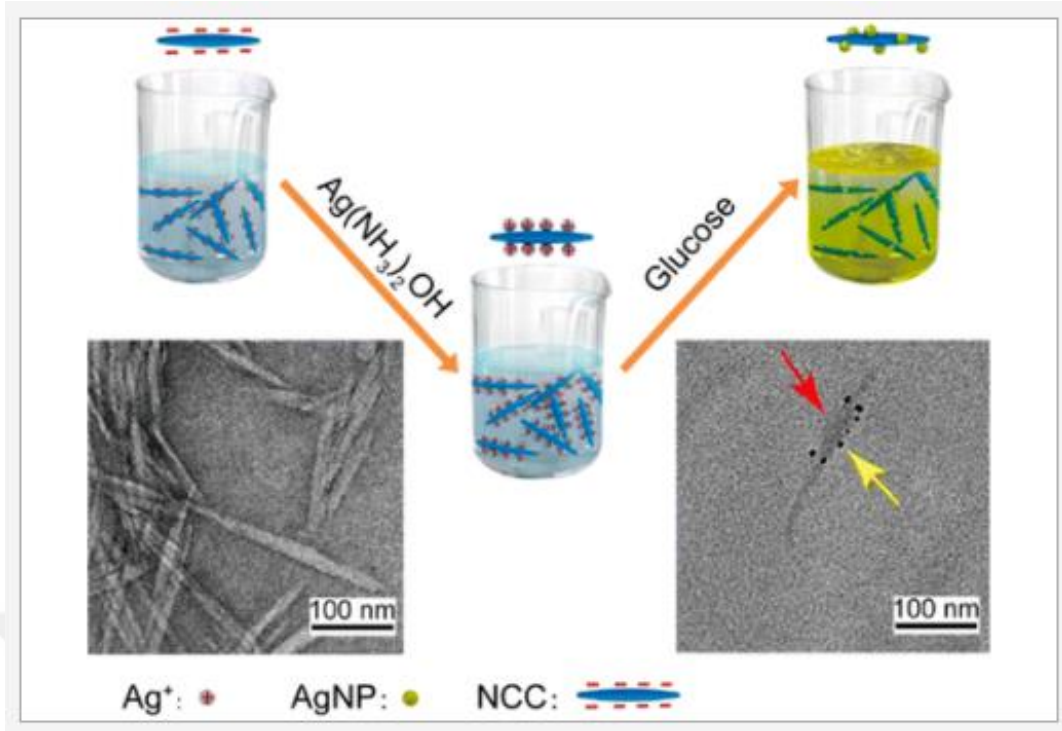
Nanoselüloz varyasyonları farklı özellikler göstermektedir. Çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. En sık araştırılıp kullanılan nanoselüloz varyasyonları selüloz nanokristal, selüloz nanofiber ve selüloz nanokompozitleridir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Nanoselüloz varyasyonları şematik gösterimi

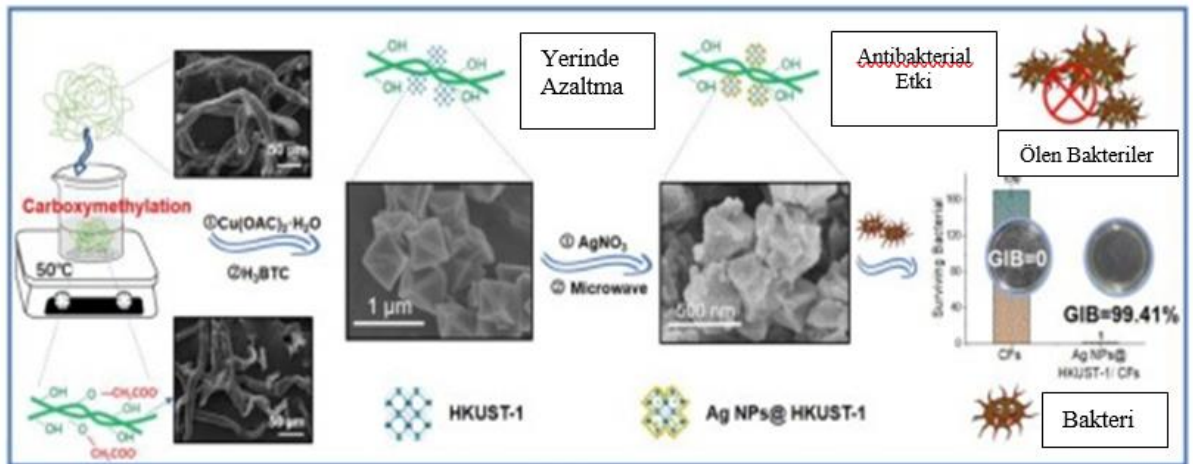
Wang ve ark. (2016) oda sıcaklığında sentezlenen AgNPs 'nin substrat olarak hizmet edebileceğini ve glikozun Tollens'in reaktifini Antibakteriyel aktivite için, Nanokristal selüloz ile oluşturulan AgNP'lerin minimum inhibitör konsantrasyonu, nanokristal selüloz varlığında AgNP'lerin iyi dağılımına atfedilen, ticari AgNP'lerinkinden çok daha düşüktür (Şekil 2.5.) (Wang ve ark., 2016).

nanokristal selüloz (NCC), yeşil, kararlı, ucuz ve benzersiz avantajlar sergilediğinden, nanokristal selüloz (NCC) tabanlı AgNP'ler nesli klinik teşhis, çevresel izleme ve bakteri kontrolünde umut verici uygulamalar bulabilir.



Şekil 2.5. AgNPs sentezi şematik gösterimi (Wang ve ark., 2016)

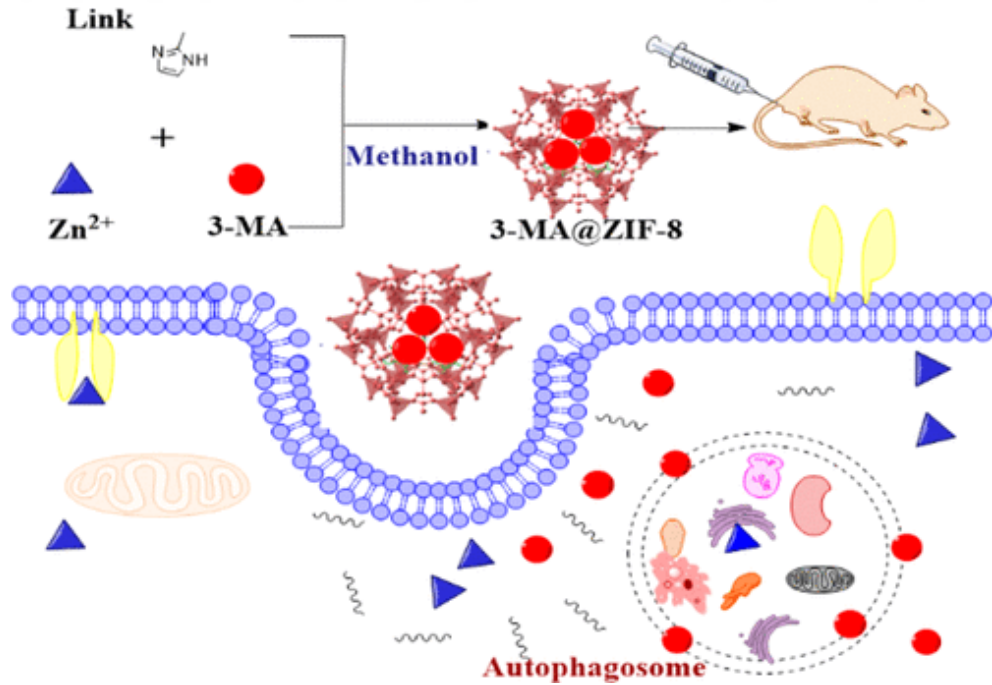
Literatür araştırmaları sonucunda (Duan ve ark., 2018) şekilde gösterilen, AgNPs HKUST-1 CFs kompozitlerinin hazırlanması selüloz lifleri önce karboksimetillenir, böylece karmaşık metal merkez atomları, bakır iyonları için daha fazla karboksil grubu sağlanır. Liflerin yüzeylerinde hareketsiz hale getirilen MOF'ler (HKUST-1), daha sonra koordineli bakır iyonları aracılığıyla yerinde sentezlenir. MOF'lerin yüzeyleri, üzerindeki gözeneklerden mikrodalga yardımı ile hapsedilir.



Şekil 2.6. AgNPs ve Cu antibakteriyel özellikleri (Duan ve ark. (2018).

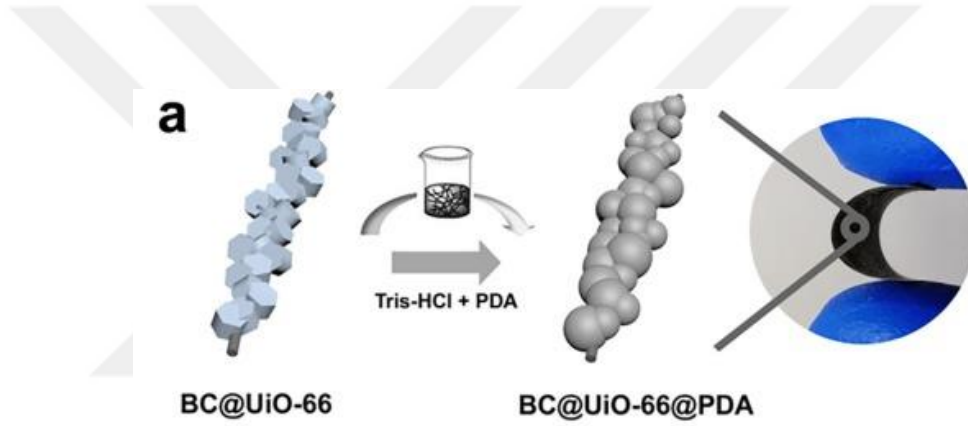
Duan ve ark. (2018) yapmış oldukları bu çalışmada AgNPs ve Cu antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.6). Bu incelemeler sonucunda CFs nin AgNPs ile etkileştirilmesi ve MOF içerisine hapsedilmesi sonuçları kıyaslandığında MOF içerisine hapsedilen maddenin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğunu bulmuşlardır. CFs nin Cu ile etkileşimi ve MOF içerisine hapsedildiğinde antibakteriyel etkisi görülmüş ancak AgNPs kadar etkili olmamıştır.

Chen ve ark. (2018b) tarafından sentezlenen selüloz temelli kirleticileri izole etmek ve bakterileri etkisiz hale getirmek için yerinde biriktirme yöntemiyle biyolojik olarak parçalanabilen kompozit filtreler üretildi. Bu Ag bazlı metal-organik çerçeveler selüloz lifleri (Ag-MOFs CF), 20,8 mm'lik bir inhibisyon zonu çapı ile *Escherichia coli*'ye (*E. coli*) karşı mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Burada, yüksek filtrasyon verimliliği, gaz adsorpsiyonu ve antibakteriyel özelliklere sahip bu metal-organik çerçeveler-selüloz lifleri (MOFs CF) kompozit filtreler, hava kirliliğini azaltmada ve sağlık alanlarında potansiyel olarak uygulanabilir.



Şekil 2.7. Selüloz temelli kirleticilerin izole edilmesinin şematik gösterimi (Chen ve ark., 2018b)

Chen ve ark. (2018b) ve ark. yapmış oldukları bu çalışmada yüksek gözenekler, geniş yüzey alanları ve ayarlanabilir işlevsellikler, metal-organik çerçeveleri (MOF'ler) ilaç dağıtımı için etkili taşıyıcılar haline getirdi. En umut verici MOF'lardan biri, yüksek yükleme kabiliyeti ve pH'a duyarlı bozunması nedeniyle küçük molekül dağıtımı için gelişmiş bir fonksiyonel malzeme olan zeolitik imidazolat (ZIF-8) kristalidir. Yeni bir taşıyıcı olarak, bu çalışmada bir otofaji inhibitörü olan 3-metiladenin (3-MA) salınımını kontrol etmek ve hedefe ulaşmadan önce büyük miktarda dağılmasını önlemek için ZIF-8 nanoparçacıkları kullanılmıştır. ZIF-8'in, antitümör tedavisinde, özellikle kanser hücrelerinin otofajisini inhibe etmede etkili bir ilaç dağıtım aracı olduğunu anlaşılmıştır.

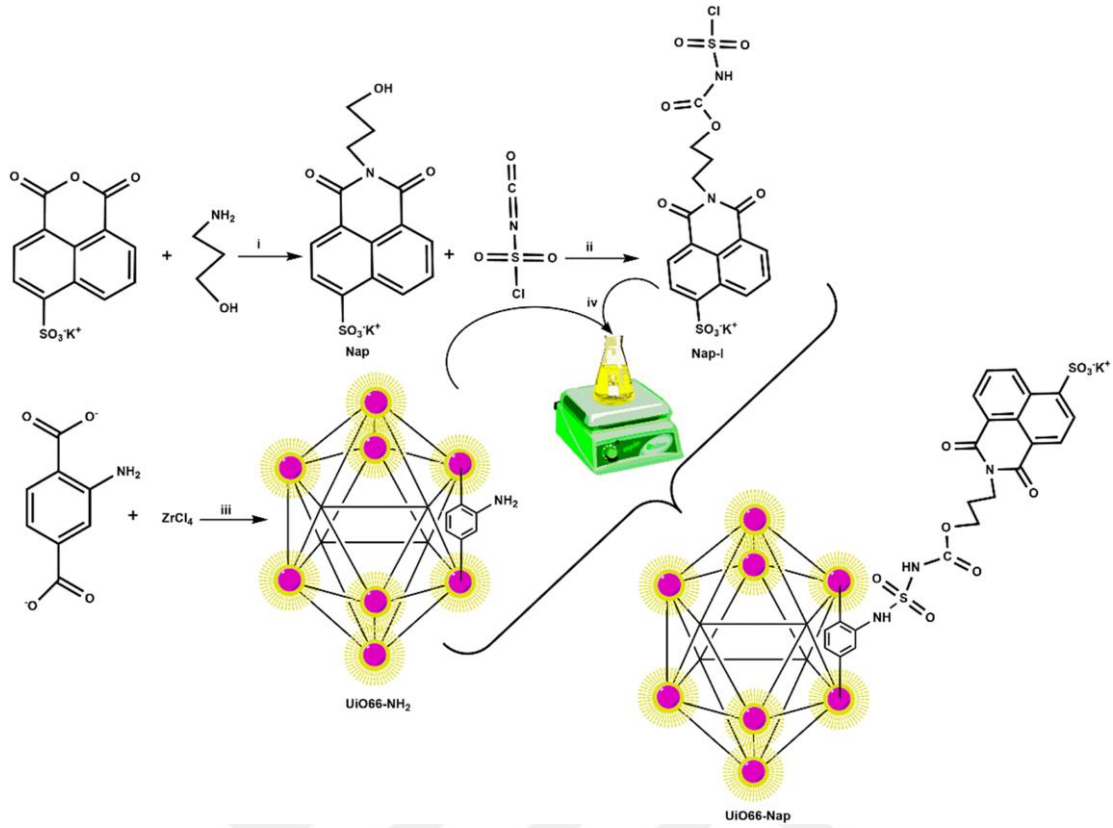


Şekil 2.8. (a) Bakteri Selülozu@UiO-66@PDA(polidopamin) üretim süreci.

Ma ve ark. (2019) tarafından hazırlanan bu çalışmada pratik makroskopik şekillendirilebilirliğe ve hiyerarşik gözenekliliğe sahip esnek metal-organik çerçeve (MOF) aerojelleri, MOF nanoparçacıklarının yerinde büyütülmesiyle hazırlandı, yani zeolitik imidazolat çerçeve-8 (ZIF-8) ve Oslo Üniversitesi-66 (UiO-66), bakteri selülozu (BC) üzerinde bulunmaktadır (Şekil 2.8). Elde edilen kompozit aerojeller, hammadde MOF'lerinden yüksek gözeneklilikleri ve BC şablonundan mekanik esnekliği devralır. BC şablonu, kompozit aerojellere yüksek gözeneklilik, mekanik esneklik sunar ve bu da bireysel MOF nanoparçacıklarının toplanmasını önemli ölçüde bastırır. MOF ve BC'nin yapısal özellikleri sayesinde, BC ZIF-8 kompozit aerojel süngerleri $0,03 \text{ g cm}^{-3}$ 'ün altında düşük bir yoğunluk sergiler., hiyerarşik gözeneklilik, geniş yüzey alanı, yüksek kütle transfer verimliliği ve ağır metal iyonlarının üstün adsorpsiyon performansı gösterirler.

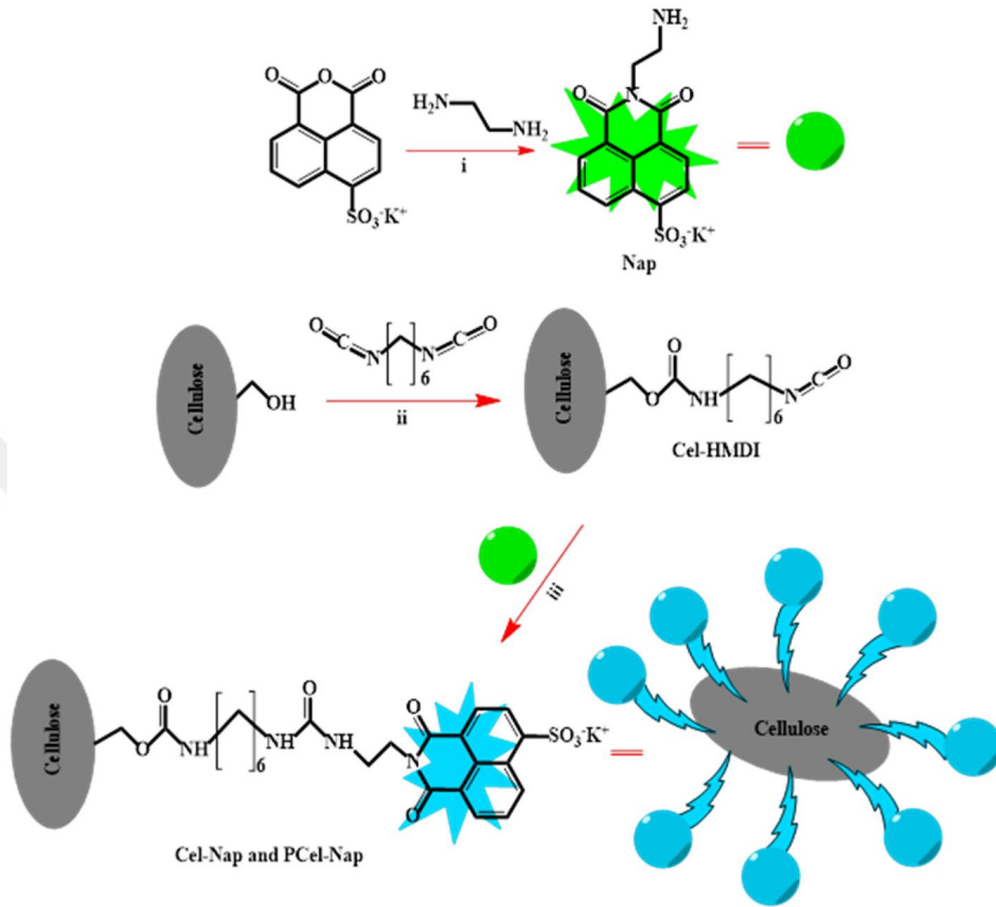
Toksik metallerin hızlı ve düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır. Araştırmacılar birçok toksik metalleri tespiti için bazı sistemleri geliştirme çabası içindedirler. Son zamanlarda floresan bazlı yöntemler krom gibi toksik metallerin tespiti için kullanılmıştır. MOF'ler organik malzemeler gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklere sahiptirler. Metal-organik çerçeveler (MOF'ler) mükemmel kimyasal-termal (ısı) kararlılık, tasarlanabilir yapı, iyi tanımlanmış gibi benzersiz özelliklere sahiptirler. Bu avantajlar sayesinde MOF'ler, floresan tabanlı sensörün geliştirilmesinde kullanılır.

Yılmaz ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, 4-sülfo-1,8-naftalimid immobilize edilmiş UiO66-NH₂ (UiO66- floresan özellikli Nap) sentezlenip Cr (III) ve Cr (VI) nın tespitinde kullanılıyor. Yapılar ¹H-NMR, FTIR, PXRD ve SEM teknikleri kullanılarak sentezlenen yapılar ayrıntılı inceleniyor. MOF tabanlı floresan sensör, yüksek seçicilikle Cr (III) ve Cr (VI) iyonları için iyi algılama performansları gösterdiği anlaşıyor Ayrıca bu bileşiklerin antimikrobiyal potansiyelleri standart bakteri ve mayaya karşı bir sıvı mikrodilüsyon testi ile gösterilmiştir. Sonuçlarında, Ag ile ilişkili olduğunu anlaşılmış ve UiO-66, Gram-pozitif ve Gram-negatiflere bakterilere karşı 0,019 mg/mL MİK değeri ile büyük antimikrobiyal potansiyele sahip olduğu tespit ediliyor. Ayrıca, bu bileşik belirli bir dozda *Candida*'ya karşı çok iyi antifungal aktivite göstermiştir (Yıldırım ve ark., 2022).



Şekil 2.9. UiO66-Nap sentez şeması.

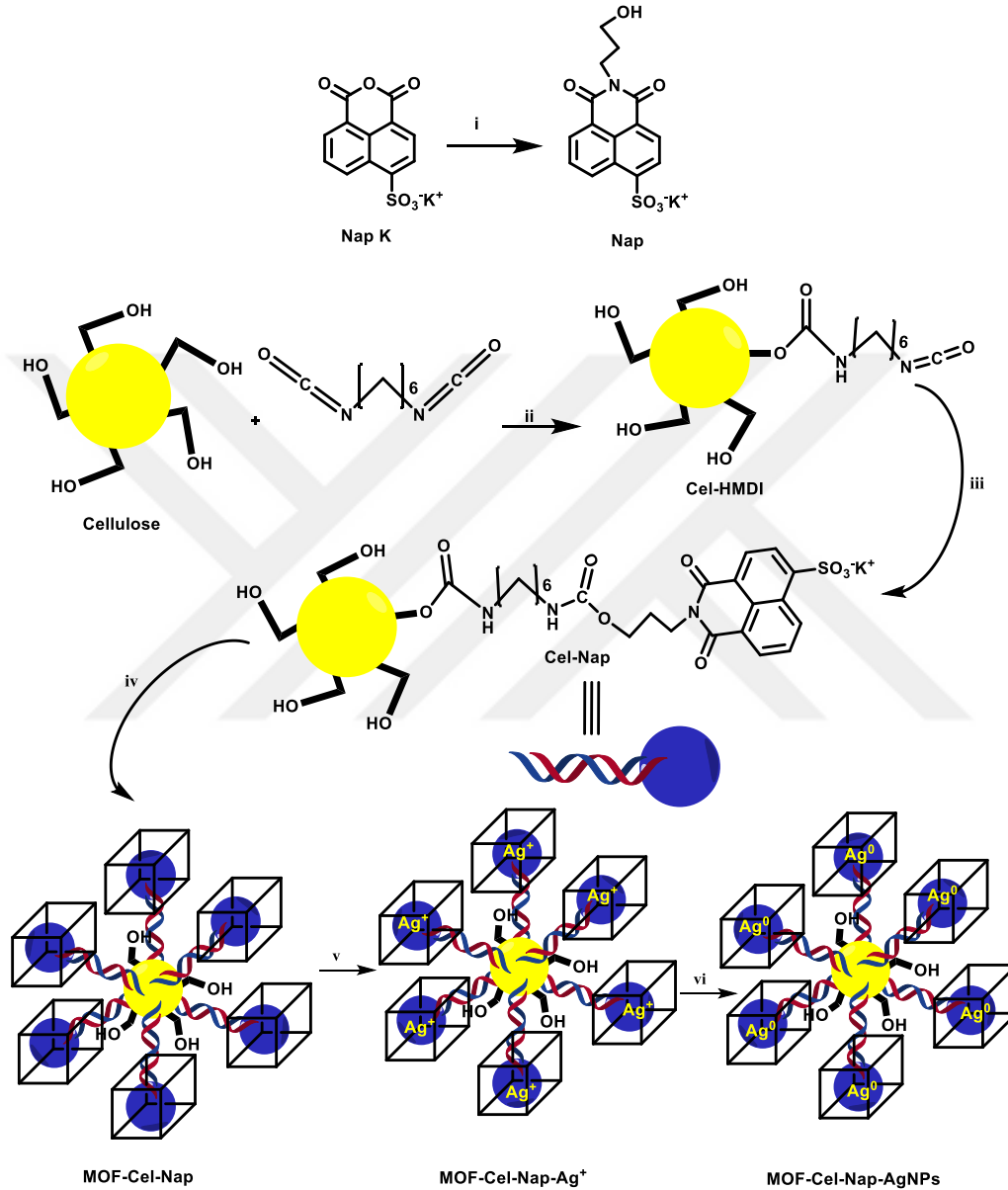
Yılmaz ve grubunun yapmış olduğu bir başka çalışmada, düşük maliyetli ve çevre dostu bir kolorimetrik ve florometrik sensörün tasarlanmaktadır. Fe (III)'ün saptanması, belirlenmesi için selüloz bazlı materyaller hazırlanmıştır. (Şekil 2.10). Tasarlanan sensörün çalışma aralığı 1.0×10^{-5} – 4.5×10^{-5} M gibi düşük bir tayin konsantrasyonu olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan materyallerin antimikrobiyal özellikleri beş bakteriye karşı test edilmiştir; *Bacillus cereus*, *Streptococcus mutans*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve iki mantar; *Candida albicans* ve *Candida tropicalis*. Hazırlanan bu selüloz bazlı materyaller önemli oranda antimikrobiyal ve antifungal etki gösterdiği anlaşılmıştır. (Yıldırım ve ark., 2021).



Şekil 2.10. Kolorimetrik ve florometrik sensör tasarımı şematik gösterimi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Gerçekleştirilen Deneylerin Özet Şeması



Şekil 3.1. UiO-66-Cel-HMDI-Nap ve ZIF8-Cel-HMDI-Nap materyallerinin sentez yolu (i) 3-Amino-1-propanol, H_2O , 4 saat, 90°C (ii) HMDI, DMF, 4 saat, 70°C (iii) DMF, 24 saat, oda sıcaklığında (iv) 1,4-benzen dikarboksilik asit, Cel-Nap, DMF, 24 saat, 120°C veya 4-metilimidazol, Cel-Nap, metanol, 2 saat, oda sıcaklığında (v) AgNO_3 , 3 saat, oda sıcaklığında (vi) NaBH_4 , 3 saat, oda sıcaklığında.

Şekil 3. 1' de sırası ile gerçekleştirilen deneylerde nap, 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum tuzunun 3-amino-1-propanol ile uygun koşullar altında reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi. Cel, aktif izosiyanat uçları içeren cel türevleri elde etmek için HMDI ile etkileşime girdi ve Nap ile reaksiyona sokularak floresans materyal Cel-Nap elde edildi. UiO-66-Cel-Nap/ZIF-8-Cel-Nap materyalleri, 1,4-benzendikarboksilik asit veya 4-metilimidazolün Cel-Nap ile uygun koşullar altında etkileşimi sonucu elde edildi (MOF-Cel-Nap). Elde edilen materyalin antimikrobiyal özelliklerinin incelendi (MOF-Cel-Nap-Ag⁺). Son olarak elde edilen maddenin nano boyut olabilmesi için indirgeniyor ve MOF-Cel-Nap-AgNPs elde ediliyor.

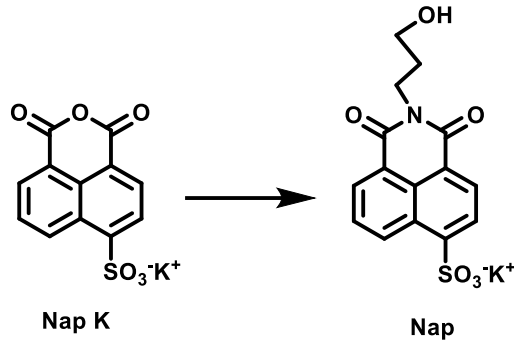
Kullanılan tüm kimyasallar, inorganik tuzlar Merck, Across Organics ve Sigma-Aldrich'ten temin edildi ve daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. ¹H NMR spektrumları, 25°C'de DMSO-d₆ içinde bir Varian 400 MHz spektrometre üzerinde kaydedilmiştir. Bileşiklerin tüm emisyon ölçümleri, bir Perkin Elmer LS55 floresan spektrofotometre üzerinde yapıldı. Kızılötesi ölçümlerde Bruker FTIR cihazı kullanıldı. TLC gözlemleri için Merck plakaları kullanıldı. Numunelerin yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskobu belirlendi. X-ışını difraktogramlarını (XRD) elde etmek için Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi kullanıldı; 2 açı 0 ile 50 arasında 3 dakika -1 tarama hızında tarandı.

3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

3.2.1. Naftalimid (4-sülfo-N-(3-hidroksipropil)-1,8-naftalimid, potasyum tuzu; Nap)

Nap'ı sentezlemek için 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum (0.5 g, 1.6 mmol) 10 mL distile su ile çözüldü ve çözelti geri akış altında 0.5 saat ısıtıldı. Çözelti, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra solüsyona yavaş yavaş 0.6 mL (8 mmol) 3-amino-1-propanol ilave edildi. Geri soğutucu altında N₂ atmosferinde 4 saat kaynatıldı. Reaksiyonun ince tabaka kromatografisi ile izledi. Vakumlu etüvde çözücünün tamamı uzaklaştırıldı ve oluşan sarı katı kütle, metanol ile yıkandı ve %75 verimle elde edildi. En >300°C; FTIR (KBr cm⁻¹): 3402 (O-H), 2980 (C-H), 2797(C-H), 1698 (C=O) amide. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 1.74-1.84 (m, 2H, -CH₂-), 3.48 (t, 2H, J=4.31Hz CH₂-N-), 4.06-4.11 (m, 2H, CH₂-O-), 4.51 (s, 1H -OH), 7.88 (d, 1H J=7.46

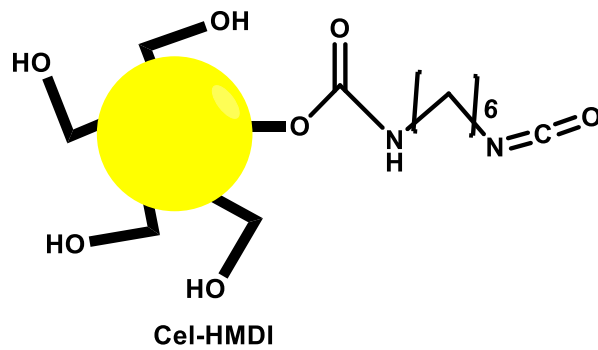
Hz -ArH), 8.22 (d, 1H, $J = 7.65$ Hz -ArH), 8.41-8.48 (m, 2H, -ArH), 9.21 (d, 1H, $J = 8.63$ Hz -ArH).



Şekil 3.2. UiO-66-Cel-HMDI-Nap ve ZIF8-Cel-HMDI-Nap'nın sentezi

3.2.2. Cel-HMDI Immobilizasyonu

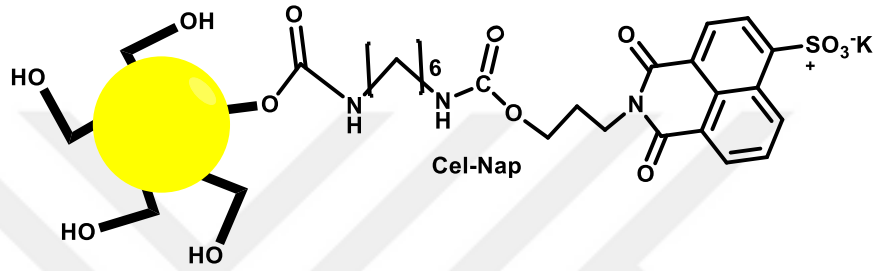
30 mL DMF içeren 100 mL'lik bir şişeye 1 g selüloz (cel) ilave edildi ve karışım, süspansiyon haline gelene kadar 25°C'de karıştırıldı. Karışıma 5 mL HMDI (hekzametilen diizosiyanat) ilave edildi ve karışımın 70°C'de N₂ atmosferinde 4 saat 70 °C ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı FTIR spektrumu ile izlendi ve 2260 cm⁻¹'de izosiyanat grubuna (N=C=O) ait bandın ortaya çıkmasıyla başarı ile sentezlendi. Reaksiyonun tamamlandığından emin olunduktan sonra elde edilen Cel-HMDI adı verilen sarı materyal aseton ile yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutuldu ve FTIR ile karakterize edildi.



Şekil 3.3. Cel-HMDI Sentezi

3.2.3. Cel-Nap Immobilizasyonu

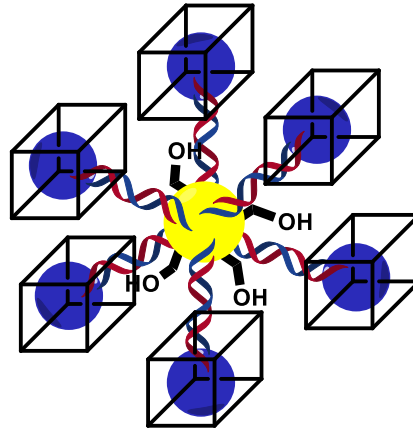
1 g Cel-HMDI ve 0.1 g (0.054 mmol) Nap, 10 mL DMF içinde çözüldü ve oda sıcaklığında N_2 atmosferinde karıştırıldı. Cel-HMDI'de bulunan izosiyanat (2260 cm^{-1}) bandının kayboluncaya kadar (FTIR spektrumu) ile reaksiyonun devam etmesine izin verildi. Fazla Nap miktarını uzaklaştırmak için Nap modifiye cel-HMDI saf su ve aseton ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.4. Cel-Nap sentezi.

3.2.4. UiO-66-Cel-Nap Sentezi

$ZrCl_4$ (0.075 g, 0.819 mmol), Cel-Nap (0.32 g) ve 1,4-benzendikarboksilik asit (H_2BDC) (0.136 g, 0.819 mmol), N,N' -dimetilformamid (DMF) (6 mL) içinde çözüldü ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım 120°C 'de 24 saat kapalı sistemde ısıtıldı ve oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Karışım santrifüj tüpüne alınarak DMF ve 2 kez etanol ile yıkandı. Vakumlu fırında kurutuldu. FTIR ($KBr\text{ cm}^{-1}$): 3330 (OH, CH, NH), 2898 (CH, NH), 1657 (C=O), 1581 (C=O), 1021 (S=O).

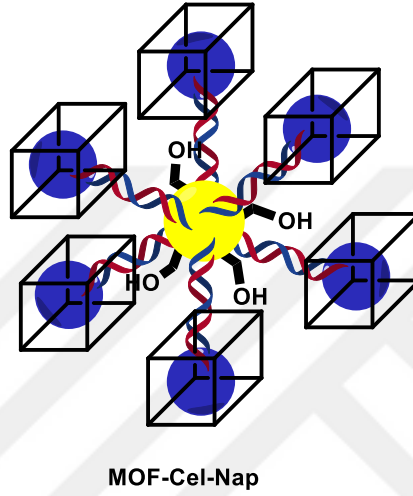


MOF-Cel-Nap

Şekil 3.5. UiO-66-Cel-Nap yapısı

3.2.5. ZIF-8-Cel-Nap Sentezi

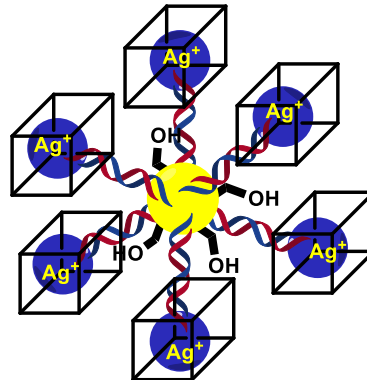
Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.978g 5.16 mmol), Cel-Nap (0.32g) ve 4-metilimidazol (3.39g 41.32 mmol) 70 mL metanol içinde çözüldü ve 2 saat karıştırıldı. Askıya alınan solüsyon santrifüjlendi ve çökelti metanol ile 3 kez yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutuldu. FTIR (KBr cm⁻¹): 3263 (OH), 3192 (CH, NH), 1695 (C=O), 1567 (C=O), 1104 (S=O).



Şekil 3.6. ZIF-8-Cel-Nap yapısı.

3.2.6. Antimikrobiyal MOF-selüloz bazlı materyallerin hazırlanması

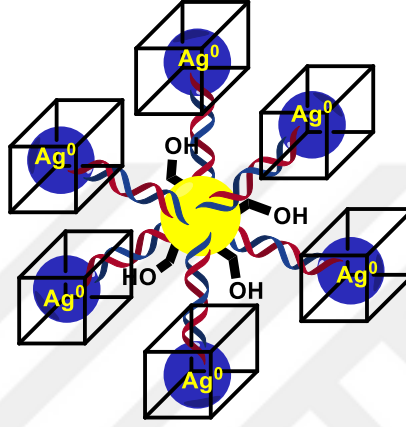
UiO-66-Cel-Nap ve ZIF-8-Cel-Nap materyaldeki K⁺ iyonları iyon değiştirme prensibine göre Ag⁺ iyonları ile değiştirilerek yeni antimikrobiyal material elde edilmiştir. 100.0 mg Ui-O66-Cel-Nap ve AgNO₃ (0.01 M, 10.0 mL) karanlıkta 24 saat aktive edildi. Nihai çözelti, süzildükten sonra saf su ile yıkandı. Aynı işlemler ZIF-8-Cel-Nap için de yapılmıştır.



Şekil 3.7. Antimikrobiyal materyallerin eldesi.

3.2.7. Antimikrobiyal MOF-cel bazlı AgNP malzemelerinin hazırlanması

Bir önceki adımda elde edilen materyallerdeki Ag^+ iyonları, $NaBH_4$ (0.01M, 10 mL) ile 3 saatlik etkileşimin ardından AgNP'lere indirgenmiştir. 3 saat sonra çözelti süzüldü ve saf su ile yıkandı, ardından vakum altında kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.8. MOF-Cel-Nap-AgNPs

3.2.8. Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

Bu çalışmada, MOF temelli malzemelerin antimikrobiyal potansiyelleri değerlendirildi. Mikrobiyal büyüme inhibisyon deneyi için yedi patojen bakteri ve bir maya kullanıldı. Bu standart suşlar Selçuk Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Mikrobiyoloji Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir. Mikrobiyal aşılarda yoğunluğu, gece boyunca taze bakteri kültürlerinden 0.5 McFarland bulanıklığına (108 CFU/mL) ayarlandı. Etsuyu mikrodilüsyon yöntemi, Qader ve ark. (2022). Her bileşik için 10 mg/mL olacak şekilde stok çözeltiler hazırlandı ve bu kimyasallar saf su içinde çözüldü. Çok kanallı pipet ile seri dilüsyonlar kullanıldı ve bileşik konsantrasyonları 2.5 mg/mL ile 0.0024 mg/mL arasında değişiyordu. Pozitif kontrol olarak gentamisin kullanıldı. İnkübasyon süresinden sonra (37°C 18-24 saat) MİK değerleri kaydedildi.

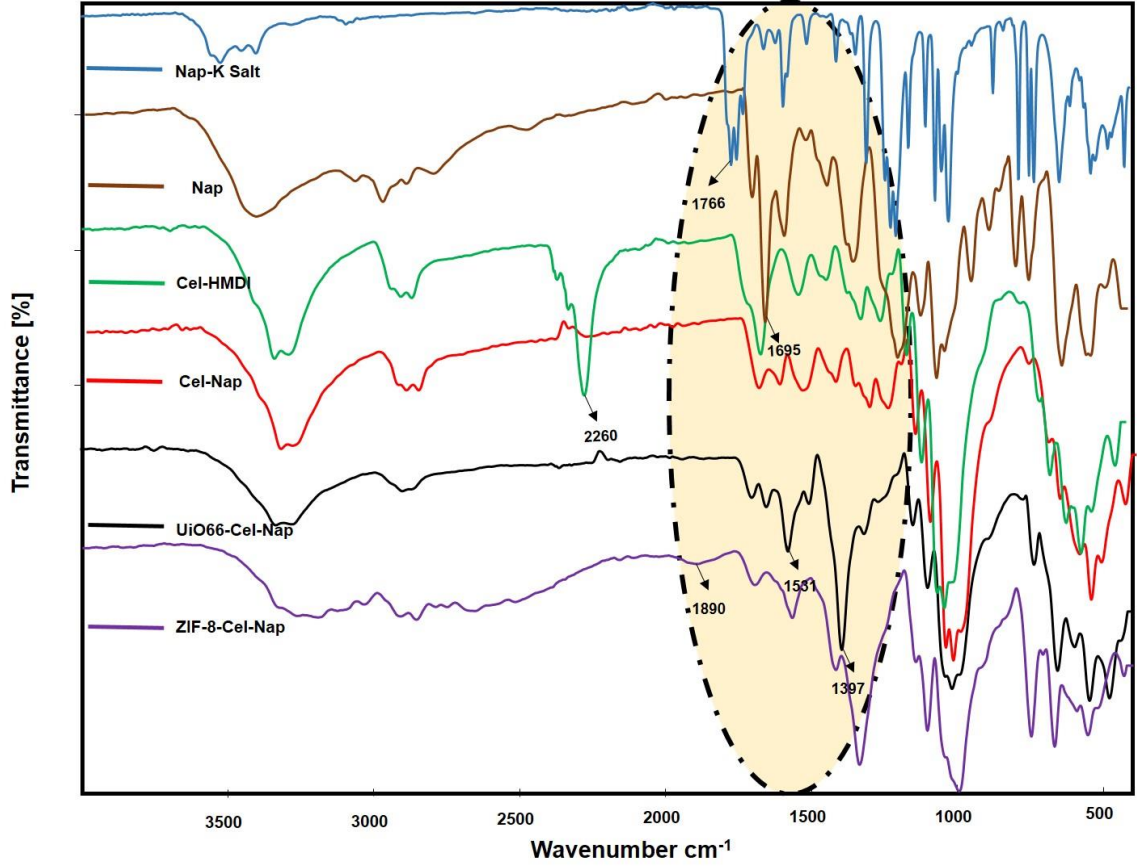
3.2.9. Spektroskopik Ölçümler

100 mL deiyonize suya 0.1 gram toz numune eklenerek Cel-Nap'ın bir çözeltisi hazırlandı. 30 dakika ultrasonik banyoya tabi tutuldu ve ardından lüminesans ölçümleri için kullanıldı. Anyon iyonlarının çözeltileri (F^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ 1.0×10^{-3} M) etanol/su (1:1) içinde sulu çözeltileri hazırlandı. Anyonların seçiciliğini belirlemek için, 3 mL'lik bir Cel-Nap süspansiyonuna 100 uL anyon solüsyonları eklendi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

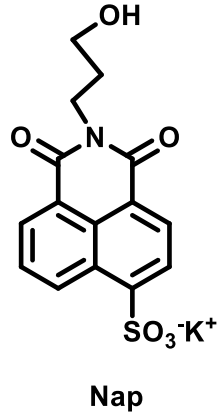
4.1.Naftalimid, Selüloz ve MOF Immobilizasyonu

Bu tez çalışmasının amacı; selüloz, geniş yüzey alanı, yüksek özgül mukavemet ve benzersiz optik özelliklere sahip bir tür doğal biyopolimer olan selüloz temelli floresans bir antimikrobiyal materyal tasarlamaktır. Bunun için 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum tuzu ve 3-amino-1-propanol ile tepkimeye sokularak, floresans bir bileşik elde edildi. Selüloz ile heksametilen diizosiyanat uygun koşullarda etkileştirilecek ve sentezlenen naftalimid bileşiği fonksiyonlu selüloz türevi ile etkileştirildi ve sulfonat grubundaki K^+ iyonu Ag^+ iyonu ile yer değiştirilerek floresans özellik gösteren antimikrobiyal bir materyal elde edildi. Daha sonra bu materyal metal kafeslerin sentezinde (UiO-66 ve ZIF-8) kullanılmıştır (Şekil 3.2). UiO-66 ve ZIF-8 Metal kafeslerin hazırlandıktan sonra $NaBH_4$ ile etkileştirilerek Ag^+ iyonları Ag nanopartikül haline getirilmiştir. Hazırlanan bu antimikrobiyal floresans metal organik kafeslerin yapıları farklı teknikler (^1H -NMR, FTIR, SEM, XRD) kullanılarak aydınlatılmıştır.

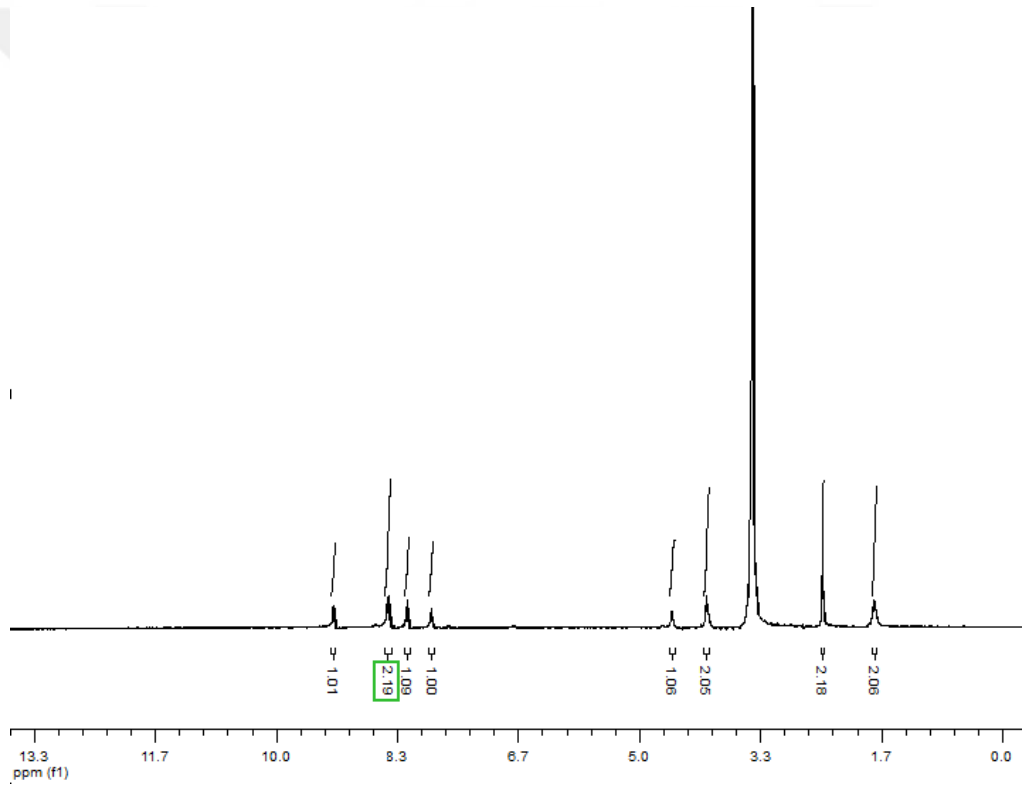


Şekil 4.1. Nap-K Salt, Nap, Cel-HMDI, Cel-Nap, UiO-66-Cel-Nap ve ZIF-8-Cel-Nap'in FTIR spektrumları.

İlk olarak 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum tuzu ve 3-amino-1-propanol ile etkileştirildi. Nap'ın ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde naftalimid gruplarında aromatik proton sinyalleri 7.90-9.22 ppm'de görülmektedir. Ayrıca C-CH₂-C, CH₂-N, CH₂-O ve -OH gruplarına ait proton sinyallerinin 1.76, 1.87, 3.41, 4.09, 4.11 ve 4.54 ppm'de görülmesi ile Nap yapısı doğrulandı. Nap'ın ^1H -NMR spektrumunda, 1,8-naftimid gruplarının aromatik proton sinyalleri 7,88-9,21 ppm'de gözlemlendi.

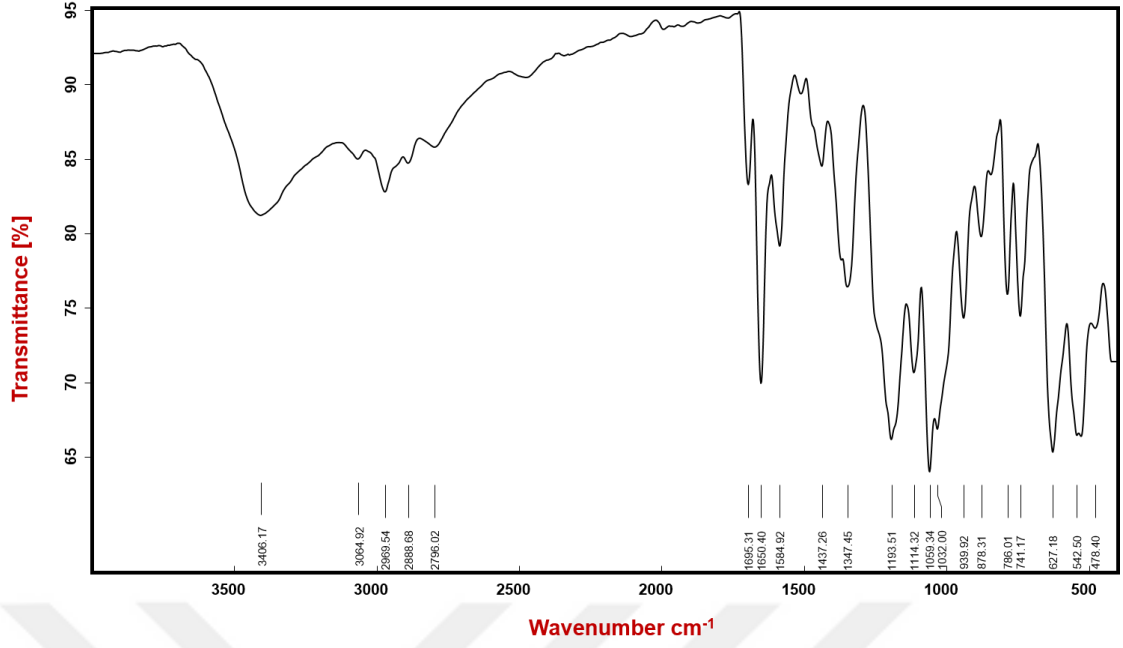


Şekil 4.2. Nap yapısı.

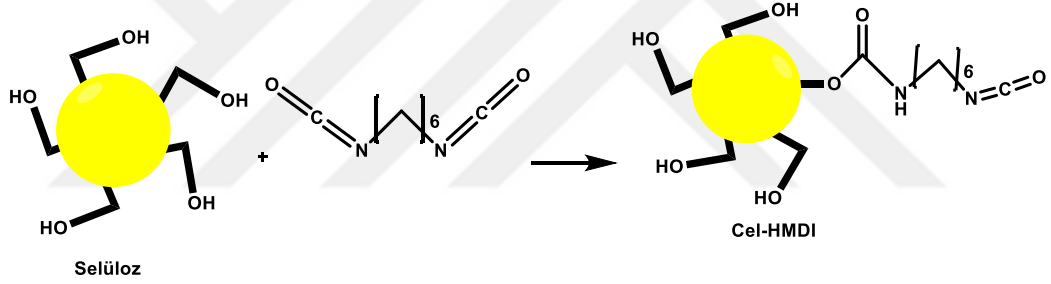


Şekil 4.3. Nap'in ^1H -NMR spektrumu

Tüm yapıların FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 1), 4-sülfo-1,8-naftil anhidrit potasyum tuzunun karbonil grubu bandının 1766 cm^{-1} 'de 1695 cm^{-1} 'e kayması, Nap oluşumu (Şekil 4.4), (Kayhan ve ark., 2023). Bu kayma, bir imid bağının oluşumunu ve 3-amino-1-propanol ile naftil arasındaki başarılı bağlanmayı gösterir.

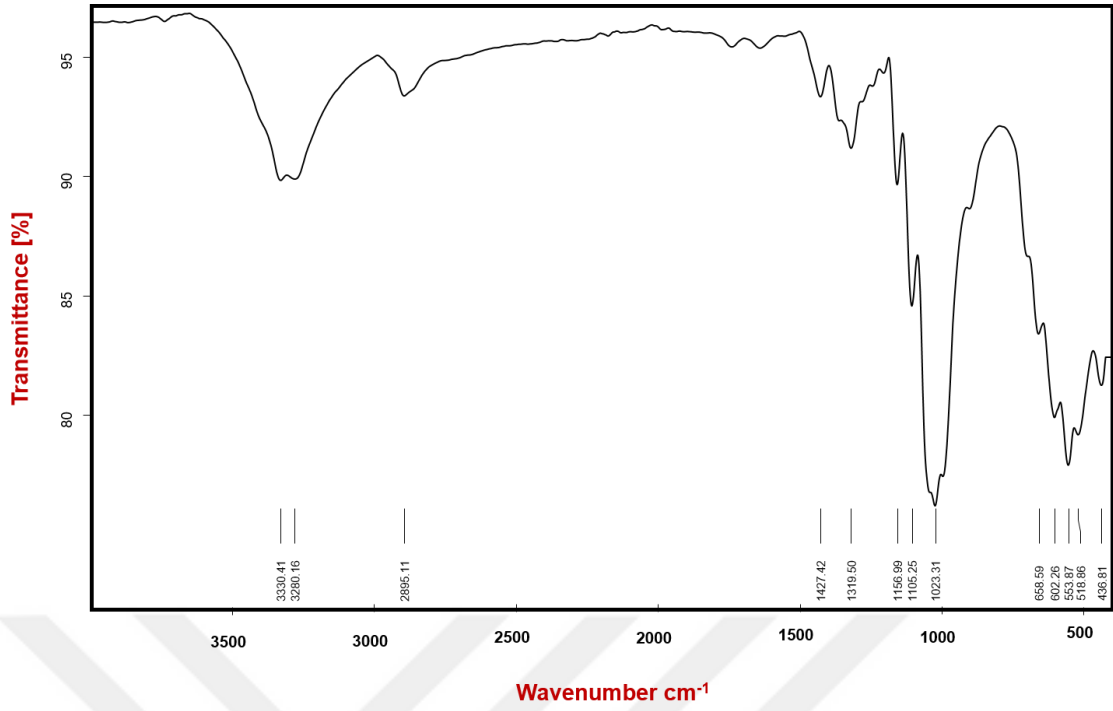


Şekil 4.4. Nap'in FTIR spektrumu

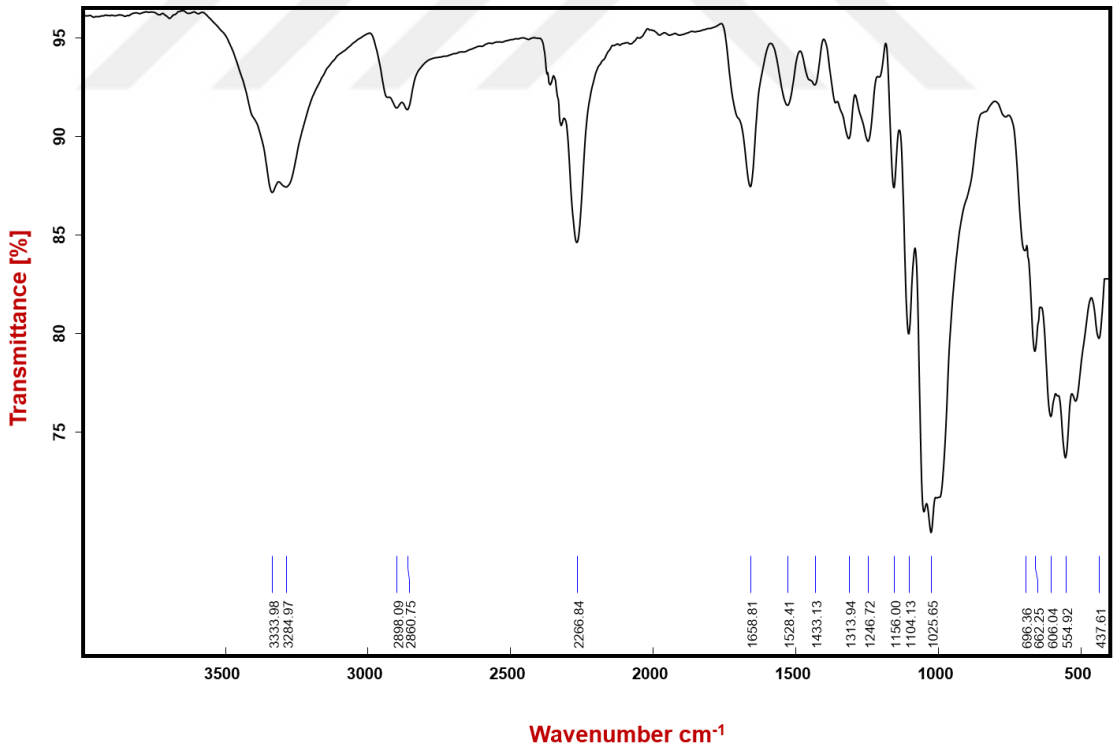


Şekil 4.5. Cel-HMDI'nin yapısı

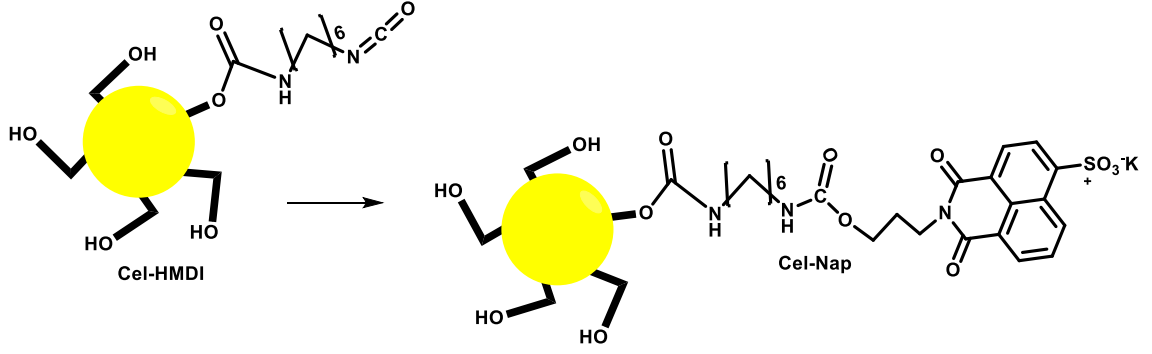
Bu çalışmada, Nap için uygun bir bağlanma yeri oluşturmak amacıyla Cel, HMDI ile etkileşime girmiştir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi 3333 cm^{-1} ($-\text{OH}$), 2898 ve 2860 cm^{-1} (CH_2) ve 2266 (izosiyanat) cm^{-1} 'deki bantlar Cel-HMDI'nin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. Selüloz'in FTIR spektrumu

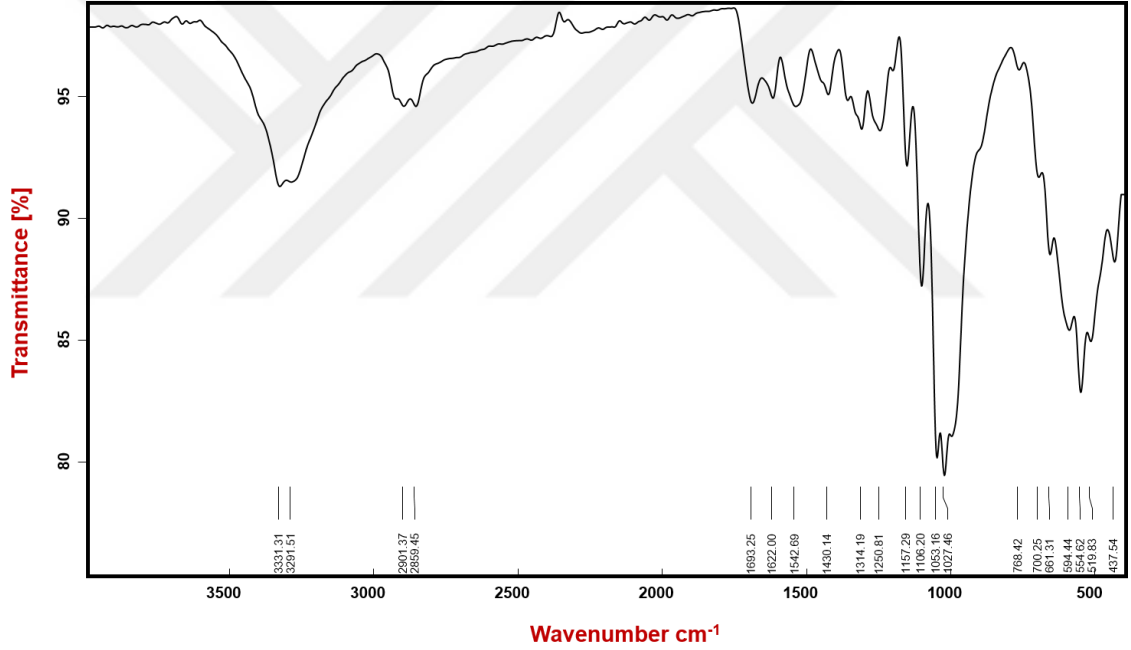


Şekil 4.7. Cel-HMDI'in FTIR spektrumu,



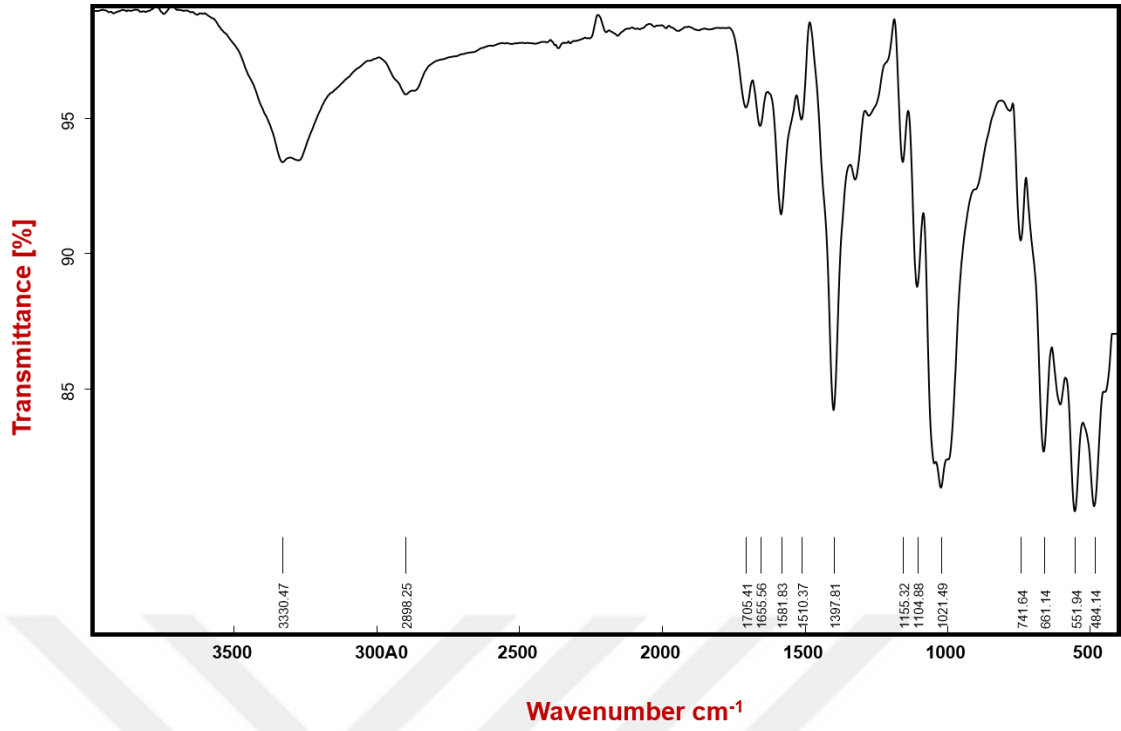
Şekil 4.8. Cel-Nap oluşumu

Cel-Nap oluşumu, Cel-HMDI'nin Nap ile etkileşimi ile izosiyanat grubuna ait 2266 cm^{-1} 'de gözlenen bandın kaybolması ile doğrulanmıştır (Şekil 4.8; Şekil 4.9).



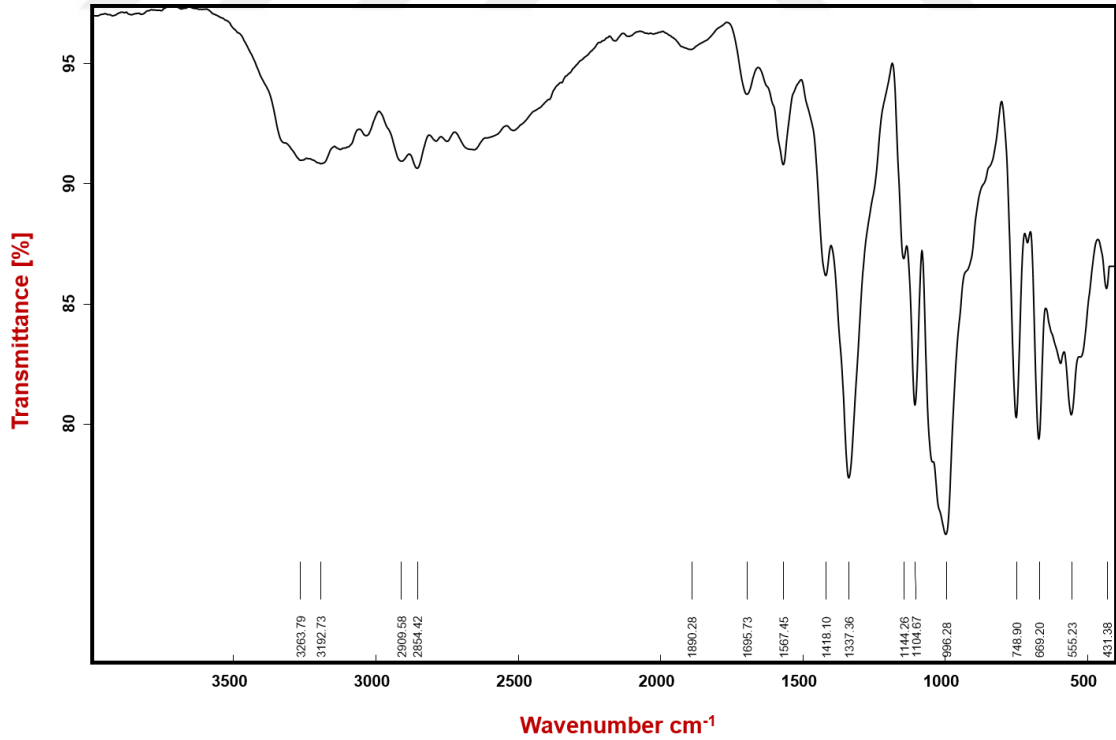
Şekil 4.9. Cel-Nap'in FTIR spektrumu

UiO-66'nın Cel-Nap ile başarılı etkileşimi, $1531\text{ ve }1397\text{ cm}^{-1}$ 'de bantların (UiO-66'nın spesifik bantları) oluşumuyla gösterildi.



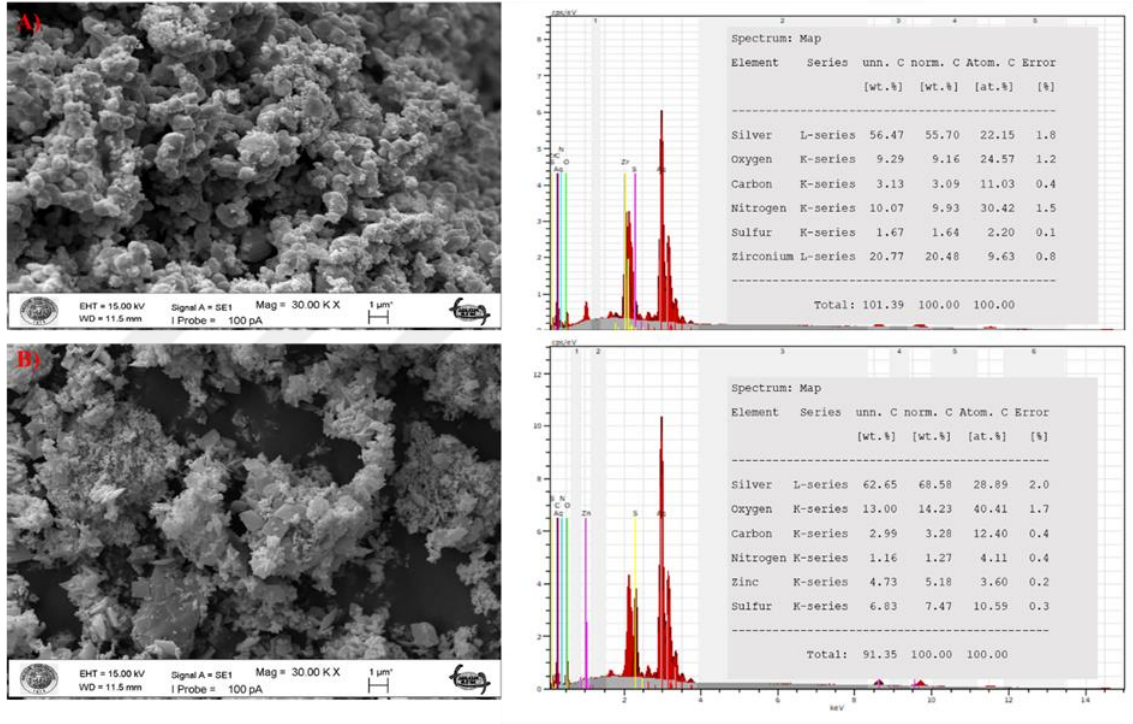
Şekil 4.10. UiO66-Cel-Nap'in FTIR spektrumu

ZIF-8-Cel-Nap materyalinin yapısı, 1695 ve 1567 cm^{-1} 'de spesifik ZIF-8 bantlarının oluşumu ile karakterize edildi (Şekil 4.11).



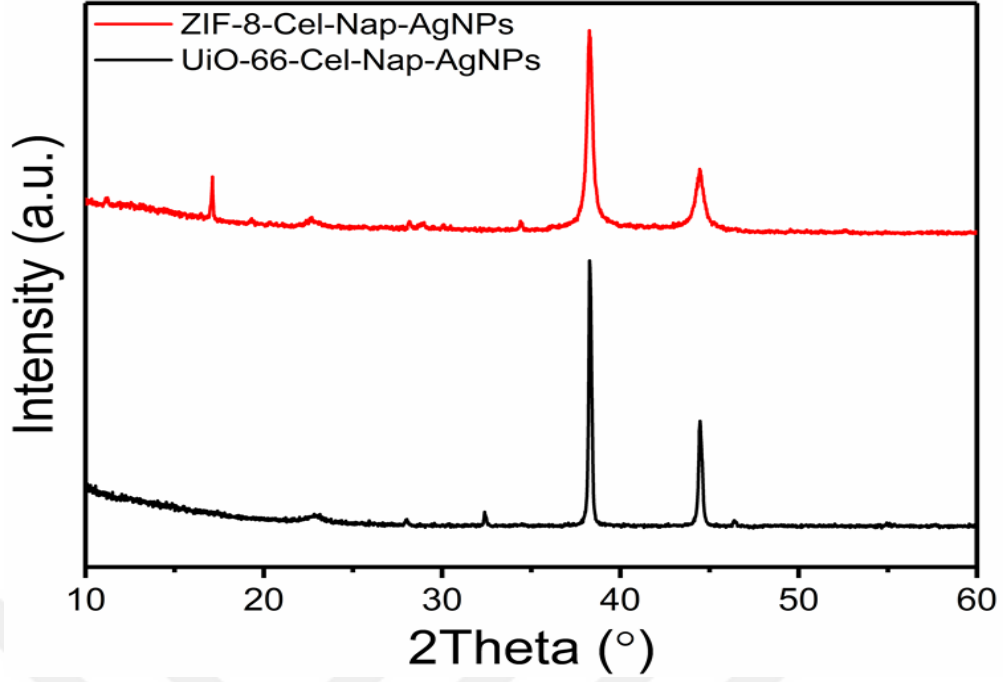
Şekil 4.11. ZIF8-Cel-Nap'in FTIR spektrumu

Cel-Nap'in UiO-66 veya ZIF-8'e kapsüllenmesinden sonra, UiO-66-Cel-Nap-AgNP'lerin ve ZIF-8-Cel-Nap-AgNP'lerin yüzey profillerini ve temel içeriklerini kontrol etmek için EDX kombine SEM uygulandı. MOF'lerin SEM mikrografları ve EDX örnekleme Şekil 2A ve B'de gösterildi. Selüloz, C, O ve H'nin temel bileşenlerine ek olarak, UiO-66-Cel-Nap yapısında Zr, N, O, C ve S elementlerinin varlığı UiO-66-Cel-Nap'in başarılı sentezini kanıtlıyor. Benzer şekilde selülozun temel bileşenlerine ek olarak ZIF-8 ve Nap içeriğinde Zn, O, C, S ve N'nin bulunması da ZIF-8 ile Cel-Nap arasındaki etkileşimi doğrulamaktadır. EDX sonuçlarında görülebilen yüksek Ag^+ iyon oranı, UiO66-Cel-Nap ve ZIF-8-Cel-Nap materyallerinin yapılarındaki K^+ iyonlarının Ag^+ ile yer değiştirdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.12. A) UiO-66-Cel-Nap-AgNP'ler ve B) ZIF-8-Cel-Nap-AgNP'lerin SEM görüntüleri ve EDX spektral verileri.

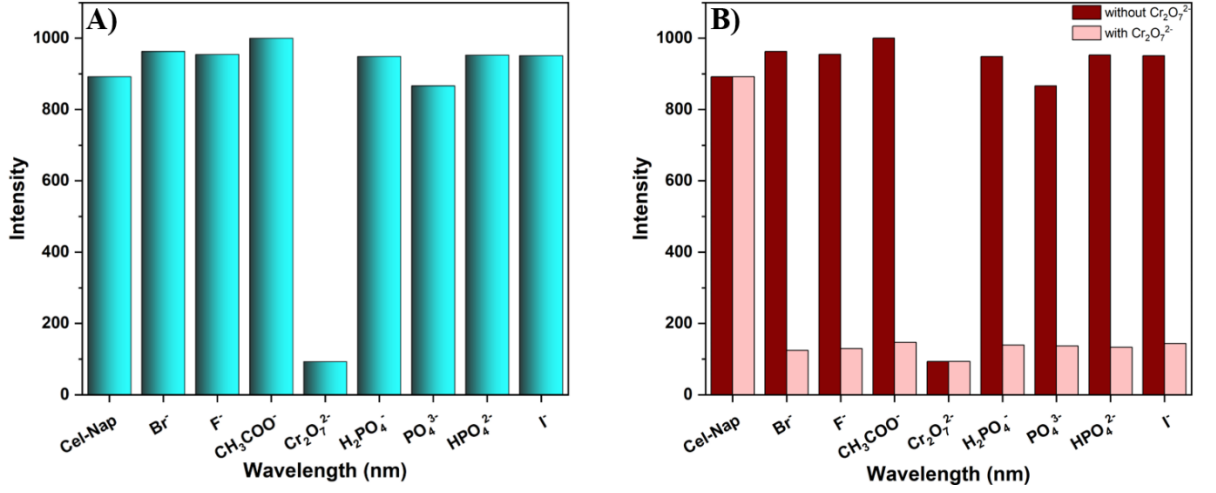
UiO-66-Cel-Nap-AgNP'lerin ve ZIF-8-Cel-Nap-AgNP'lerin XRD difraktogramları, Şekil 4.13'te gösterilmiştir. XRD modelleri, UiO-66 ve ZIF-8'in başarılı sentezini destekler.



Şekil 4.13. UiO-66-Cel-Nap-AgNP'lerin ve ZIF-8-Cel-Nap-AgNP'lerin XRD desenleri.

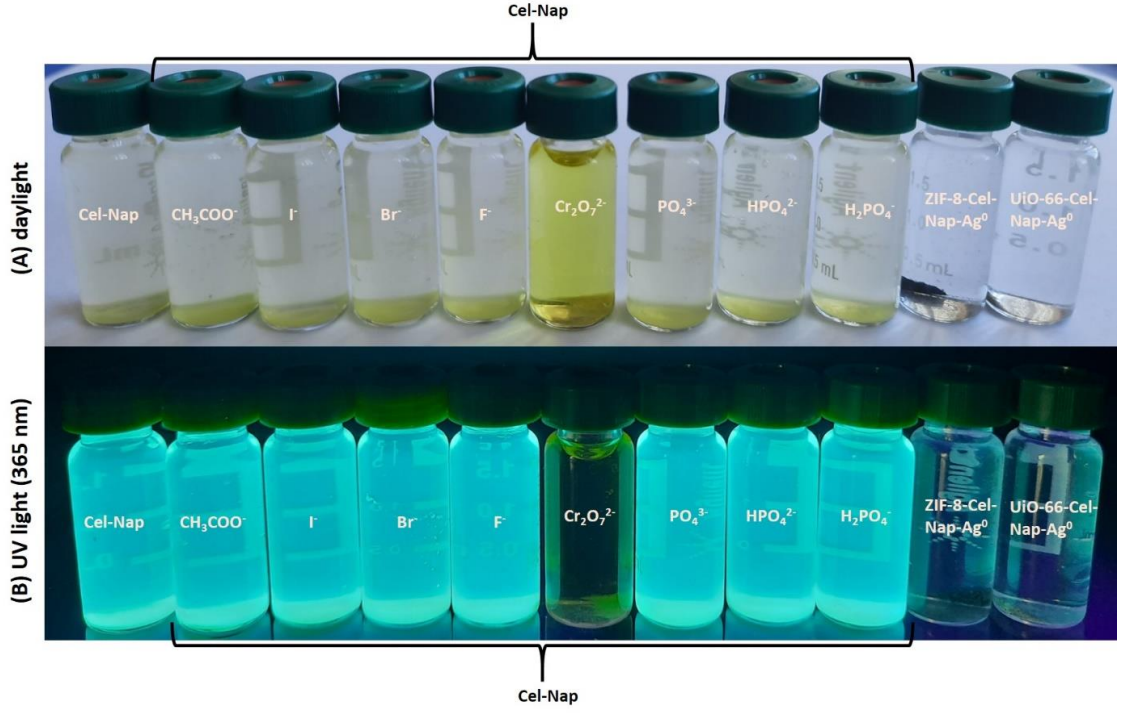
4.2. Cel-Nap'in seçicilik ve duyarlılık çalışmaları

Şekil 4.14A, farklı anyonların Cel-Nap'in floresan yoğunluğu üzerindeki etkisini gösterir. Şekil 4.14A'da görüldüğü gibi, Cr(VI), Cel-Nap'in floresan yoğunluğunda yaklaşık 6 kat azalmaya neden oldu ve bir söndürme etkisi gösterdi. Diğer anyonlar floresan yoğunluğunda herhangi bir azalmaya neden olmamıştır. Şekil 4.14B, Cel-Nap'in PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , I^- , Br^- ve F^- iyonları kullanılarak seçiciliği için gerçekleştirilen rekabetçi bir iyon ölçümünün sonuçlarını göstermektedir. Diğer anyonların Cel-Nap/Cr (VI) karışımının floresan yoğunluğunda bir azalmaya yol açmaması, Cel-Nap'in sadece Cr (VI) için spesifik olduğunu ve Cr (VI)'yı iyi bir seçicilikle belirleyebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. Cel-Nap'in floresans anyon seçiciliği

Floresans çalışmalarına ek olarak Cel-Nap'in Cr (VI)'ya karşı seçici olduğunu belirlemek ve PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , I^- , Br^- ve F^- anyonlarının floresans üzerindeki etkisini test etmek için Cel-Nap çözeltisinin yoğunluğu, çözeltiler hem gün ışığı hem de uzun dalga ışığı (365 nm) altında fotoğraflandı. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, Cel-Nap uzun dalga ışıktaki turkuaz renge sahipken, turkuaz rengi Cr (VI) ilavesinden sonra sarıya döndü ve ayrıca diğer anyonlar herhangi bir görsel değişikliğe neden olmadı. Cel-Nap'in emisyon yoğunluğunun Cr (VI) varlığında azaldığına ve Cel-Nap'in sadece Cr (VI)'ya karşı seçici olduğuna dair kanıt. Ayrıca floresan Cel-Nap'in UiO-66 ve ZIF-8 ile etkileşimi sonucunda elde edilen UiO-66-Cel-Nap-AgNPs ve ZIF-8-Cel-Nap-AgNPs materyallerinin de olduğu görülmektedir. Bu durum şemada da temsili olarak gösterildiği gibi yapıya floresans özelliği veren Nap'ın MOF'lar arasındaki boşluklara girerek floresans özelliğini kaybetmesi ile açıklanabilir.

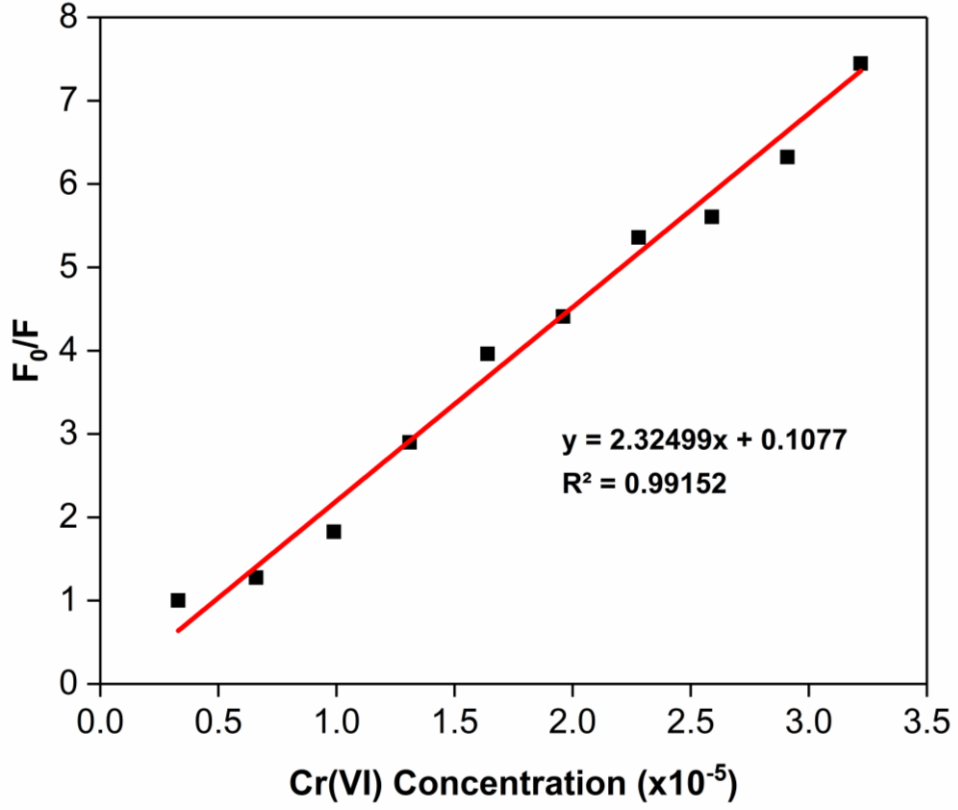


Şekil 4.15. Cel-Nap'in floresans anyon seçiciliği görüntüsü.

Şekil 4.16, Cr(IV) iyonlarının Cel-Nap ile etkileşiminin bir sonucu olarak floresan yoğunluk oranının (F_0/F) Cr(VI) konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir. Cr(VI) için Cel-Nap'in tespit limitini (LOD) hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$\text{LOD} = 3a/K \text{ (burada } a; \text{ standart sapma, } K; \text{ eğim)}$$

Cel-Nap'in Cr(VI) anyonuna karşı LOD değeri $1.07 \mu\text{M}$ olarak bulundu. Bu çalışma, μM seviyesinde Cr(VI) iyonlarının florometrik ölçümünü sağlamak için selüloz üzerinde Nap immobilizasyonunu kullanan ilk çalışmadır.



Şekil 4.16. Cel-Nap'in Cr(VI) kalibrasyon eğrisi.

4.3. Antimikrobiyal Etkinlik

AgNP'lerin *E. coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi bakterilere karşı kayda değer antibakteriyel özellikler sergiledikleri bildirilmiştir. AgNP'lerin bakteri hücre zarının yapısını bozduğu, DNA replikasyonunu engellediği ve bazı zar enzimlerinin aktivitesini düşürerek bakterilerin ölümüne neden olduğu ileri sürülmüştür. Ag⁺ iyonlarının hücre solunumunu bloke ettiği, hücre duvarlarını parçaladığı, hücre proteinlerini denatüre ettiği ve sonunda hücre ölümüne neden olduğu bilinmektedir (Holt ve Bard, 2005; Yamanaka ve ark., 2005). MOF-Cel bazlı materyallerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için uygulanan brot mikrodilüsyon testinden elde edilen sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir.

Test sonuçlarına göre UiO-66-Cel-Nap-Ag⁺ (1), 0,0024 mg/mL konsantrasyonda *E. coli*'ye karşı çok güçlü antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu değeri *S. lutea* için 0,0097 mg/mL doz izlemiştir. Kalan bakteri ve *Candida*, maya, bu materyalden 0,039 mg/mL'lik bir dozda etkilenmiştir.

UiO-66-Cel-Nap-AgNP'ler (1-N) değerlendirildiğinde 0,156 mg/mL dozunda *E. coli* ve *S. lutea*'ya karşı etkili olduğu gözlemlendi. 1-N, 0.312 mg/mL MIC değeri ile *S. aureus*, *S. enteritidis*, *P. aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel aktivite gösterdi. Ayrıca *Candida*'ya (2.5 mg/mL MIC) karşı zayıf antifungal aktivite göstermiştir. ZIF-8-Cel-Nap-Ag⁺ (2), 0,0024 mg/mL'lik bir MİK değerinde *E. coli*'ye karşı önemli antibakteriyel etki gösterdi. *S. enteritidis*, *S. lutea* ve *B. cereus* için MİK değeri 0,0097 mg/mL olarak belirlendi. Ayrıca bu kimyasalın 0,019 mg/mL dozu *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *S. aureus* (MRSA) üzerinde etkili ve *Candida*'ya karşı antifungal potansiyele sahipti. ZIF-8-Cel-Nap-AgNP'ler (2-N) çok iyi antimikrobiyal aktiviteler sergiledi. En güçlü etki *E. coli*'ye karşı belirlenmiş, bunu *P. aeruginosa* ve *S. lutea* izlemiştir ve MİK değerleri sırasıyla 0,0097 ve 0,0190 mg/mL olarak kaydedilmiştir. Kalan bakteriler, 0.078 mg/mL'lik bir dozda bu bileşikten etkilendi ve 0.156 mg/mL konsantrasyonda *Candida*'ya karşı antifungal aktivite gösterdi.

Toplamda test edilen kimyasallara karşı en duyarlı bakteri *E. coli* olmuş ve bunu *S. lutea* izlemiştir. Test edilen mikroorganizmalara karşı en etkili materyalin ZIF-8-Cel-Nap-Ag⁺ olduğu görüldü. Ayrıca test edilen tüm materyaller bu çalışmada önemli antimikrobiyal aktiviteler ortaya koymuştur. Çinko, gümüş, bakır ve kobalt içeren MOF'ler son yıllarda antimikrobiyal çalışmaların ilgi odağı haline gelmiştir (Riduan ve Zhang, 2021). Özellikle Zn içeren bir MOF olan ZIF-8'in *E. coli*'ye karşı çok iyi antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2019). MOF'lerin antibakteriyel mekanizması, membran hasarı ve DNA fragmentasyonu ile sonuçlanan organik ligandların ve metal iyonlarının salınmasıyla ilişkilidir (Ma ve ark., 2018). Domenech ve Prieto (1986) tarafından yapılan bir çalışmada Zn²⁺ iyonlarının salınımı sonucu antibakteriyel aktiviteye neden olduğu bildirilmiştir. Mikroorganizmaların dış hücre zarına elektrostatik adsorpsiyon ile bağlanan Zn²⁺ iyonları daha sonra peptidoglikan zarın hidroksil gruplarıyla etkileşerek hücre zarına daha fazla nüfuz ederek mikroorganizmaların ölümüne neden olurlar (Wahab ve ark., 2010). Bu çalışmada, ZIF-8 bazlı MOF'lerin UiO-66'lardan daha iyi antimikrobiyal aktiviteleri, ZIF-8 yapısındaki Zn iyonlarından kaynaklanmaktadır. Zn iyonları hücre zarından geçerek hücre kırılmasına ve bakteri ölümüne neden olur. Antimikrobiyal aktivite çalışmaları sonucunda Ag⁺ içeren materyallerin, AgNP içeren materyallere göre daha iyi aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

Bu durum yapıdaki Ag^+ iyonlarının bakterilerin içine girerek proteinlerin tiyol gruplarıyla etkileşerek zarın bütünlüğünün bozulmasına neden olması ile açıklanabilir (Nasrabadi ve ark., 2019).

Tablo 1.

Hazırlanan materyallerin maya ve patojen bakterilere karşı MİK değerleri (mg/mL)

Strains	UiO66	UiO66-N	ZIF	ZIF-N	Gentamicin ($\mu\text{g/mL}$)
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	0.0024	0.156	0.0024	0.0097	1.95
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	0.019	0.312	0.019	0.019	<0.97
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 70603	0.039	2.5	0.019	0.078	7.81
<i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA) ATCC 43300	0.039	0.312	0.019	0.078	1.95
<i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076	0.039	0.312	0.0097	0.078	1.95
<i>Sarcina lutea</i> ATCC 9341	0.0097	0.156	0.0097	0.019	1.95
<i>Bacillus cereus</i> ATCC 11778	0.019	0.625	0.0097	0.078	1.95
<i>Candida albicans</i> NRRL Y-417	0.039	2.5	0.019	0.156	7.81

5. SONUÇLAR

- Nap, 4-sülfo-1,8-naftalik anhidrit potasyum tuzunun 3-amino-1-propanol ile uygun koşullar altında reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi.
- Cel, aktif izosiyanat uçları içeren cel türevleri elde etmek için HMDI ile etkileşime girdi ve Nap ile reaksiyona sokularak floresans materyal Cel-Nap elde edildi.
- Cr (VI) iyonlarının florometrik tayini için 1,8-naftalimid ikameli selüloz bazlı yeni bir sensör geliştirildi
- UiO-66-Cel-Nap/ZIF-8-Cel-Nap materyalleri, 1,4-benzendikarboksilik asit veya 4-metilimidazolün Cel-Nap ile uygun koşullar altında etkileşimi sonucu elde edildi.
- ¹H NMR, FT-IR, SEM ve EDX teknikleri ile tüm sentez adımları aydınlatıldı.
- Elde edilen materyalin antimikrobiyal özelliklerinin incelendi.
- AgNP'lerin *E. coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi bakterilere karşı kayda değer antibakteriyel özellikler sergiledikleri gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Abbasi, A., Tarighi, S. ve Badiei, A., 2012, A three-dimensional highly stable cobalt (II) metal–organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties, *Transition Metal Chemistry*, 37, 679-685.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2008, High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture, *Science*, 319 (5865), 939-943.
- Bennett, T. D., Saines, P. J., Keen, D. A., Tan, J. C. ve Cheetham, A. K., 2013, Ball-milling-induced amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for the irreversible trapping of iodine, *Chemistry–A European Journal*, 19 (22), 7049-7055.
- Bhardwaj, N., Pandey, S. K., Mehta, J., Bhardwaj, S. K., Kim, K.-H. ve Deep, A., 2018, Bioactive nano-metal–organic frameworks as antimicrobials against Gram-positive and Gram-negative bacteria, *Toxicology research*, 7 (5), 931-941.
- Cao, J., Li, X. ve Tian, H., 2020, Metal-organic framework (MOF)-based drug delivery, *Current Medicinal Chemistry*, 27 (35), 5949-5969.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. ve Lillerud, K. P., 2008, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the american chemical society*, 130 (42), 13850-13851.
- Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y. ve Xia, Y., 2014, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (40), 16811-16831.
- Chen, G., Yu, B., Lu, C., Zhang, H., Shen, Y. ve Cong, H., 2018a, Controlled synthesis of Fe₃O₄@ ZIF-8 nanoparticles for drug delivery, *CrystEngComm*, 20 (46), 7486-7491.
- Chen, G., Kou, X., Huang, S., Tong, L., Shen, Y., Zhu, W., Zhu, F. ve Ouyang, G., 2020, Modulating the biofunctionality of metal–organic-framework-encapsulated enzymes through controllable embedding patterns, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (7), 2867-2874.
- Chen, X., Tong, R., Shi, Z., Yang, B., Liu, H., Ding, S., Wang, X., Lei, Q., Wu, J. ve Fang, W., 2018b, MOF nanoparticles with encapsulated autophagy inhibitor in

- controlled drug delivery system for antitumor, *ACS applied materials & interfaces*, 10 (3), 2328-2337.
- DeCoste, J. B. ve Peterson, G. W., 2014, Metal–organic frameworks for air purification of toxic chemicals, *Chemical Reviews*, 114 (11), 5695-5727.
- Della Rocca, J., Liu, D. ve Lin, W., 2011, Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery, *Accounts of chemical research*, 44 (10), 957-968.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A. ve Banerjee, R., 2014, Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70 (1), 3-10.
- Dhakshinamoorthy, A. ve Garcia, H., 2012, Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 41 (15), 5262-5284.
- Ding, S., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Li, X., Sun, J. ve Pu, M., 2021, Targeted degradation of dimethyl phthalate by activating persulfate using molecularly imprinted Fe-MOF-74, *Chemosphere*, 270, 128620.
- Domenech, J. ve Prieto, A., 1986, Stability of zinc oxide particles in aqueous suspensions under UV illumination, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (6), 1123-1126.
- Du, L., Chen, W., Zhu, P., Tian, Y., Chen, Y. ve Wu, C., 2021, Applications of functional metal-organic frameworks in biosensors, *Biotechnology Journal*, 16 (2), 1900424.
- Duan, C., Meng, J., Wang, X., Meng, X., Sun, X., Xu, Y., Zhao, W. ve Ni, Y., 2018, Synthesis of novel cellulose-based antibacterial composites of Ag nanoparticles@ metal-organic frameworks@ carboxymethylated fibers, *Carbohydrate polymers*, 193, 82-88.
- Farha, O. K., Özgür Yazaydın, A., Eryazici, I., Malliakas, C. D., Hauser, B. G., Kanatzidis, M. G., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q. ve Hupp, J. T., 2010, De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature chemistry*, 2 (11), 944-948.
- Fathieh, F., Kalmutzki, M. J., Kapustin, E. A., Waller, P. J., Yang, J. ve Yaghi, O. M., 2018, Practical water production from desert air, *Science advances*, 4 (6), eaat3198.

- Franssen, M. C., Steunenbergh, P., Scott, E. L., Zuilhof, H. ve Sanders, J. P., 2013, Immobilised enzymes in biorenewables production, *Chemical Society Reviews*, 42 (15), 6491-6533.
- George, J., & Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, science and applications*, 45-54.
- Halasz, I., Kimber, S. A., Beldon, P. J., Belenguer, A. M., Adams, F., Honkimäki, V., Nightingale, R. C., Dinnebier, R. E. ve Frišćić, T., 2013, In situ and real-time monitoring of mechanochemical milling reactions using synchrotron X-ray diffraction, *Nature Protocols*, 8 (9), 1718-1729.
- Hayashi, H., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2007, Zeolite A imidazolate frameworks, *Nature materials*, 6 (7), 501-506.
- He, M., Yao, J., Li, L., Wang, K., Chen, F. ve Wang, H., 2013a, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-7 in a water/ethanol mixture and its ethanol-induced reversible phase transition, *ChemPlusChem*, 78 (10), 1222-1225.
- He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z. ve Wang, H., 2013b, Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12, *Dalton Transactions*, 42 (47), 16608-16613.
- Holt, K. B. ve Bard, A. J., 2005, Interaction of silver (I) ions with the respiratory chain of *Escherichia coli*: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag⁺, *Biochemistry*, 44 (39), 13214-13223.
- Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R. E. ve Serre, C., 2012, Metal–organic frameworks in biomedicine, *Chemical Reviews*, 112 (2), 1232-1268.
- Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H. ve Hu, Y., 2010, Mixed-matrix membrane hollow fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and polyimide for gas separation and adsorption, *Industrial & engineering chemistry research*, 49 (24), 12605-12612.
- Hu, Z., Deibert, B. J. ve Li, J., 2014, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chemical Society Reviews*, 43 (16), 5815-5840.
- Huang, X. C., Lin, Y. Y., Zhang, J. P. ve Chen, X. M., 2006, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal–organic frameworks: zinc (II) imidazolates with unusual

- zeolitic topologies, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (10), 1557-1559.
- Jun, J. W., Tong, M., Jung, B. K., Hasan, Z., Zhong, C. ve Jhung, S. H., 2015, Effect of central metal ions of analogous metal–organic frameworks on adsorption of organoarsenic compounds from water: plausible mechanism of adsorption and water purification, *Chemistry–A European Journal*, 21 (1), 347-354.
- Kalaj, M., Bentz, K. C., Ayala Jr, S., Palomba, J. M., Barcus, K. S., Katayama, Y. ve Cohen, S. M., 2020, MOF-polymer hybrid materials: From simple composites to tailored architectures, *Chemical Reviews*, 120 (16), 8267-8302.
- Kampouraki, Z.-C., Giannakoudakis, D. A., Nair, V., Hosseini-Bandegharai, A., Colmenares, J. C. ve Deliyanni, E. A., 2019, Metal organic frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4, 6-DMDBT from fuels, *Molecules*, 24 (24), 4525.
- Kayhan, E. Y., Yildirim, A., Kocer, M. B., Uysal, A. ve Yilmaz, M., 2023, A cellulose-based material as a fluorescent sensor for Cr (VI) detection and investigation of antimicrobial properties of its encapsulated form in two different MOFs, *International Journal of Biological Macromolecules*, 124426.
- Kumar, P., Deep, A. ve Kim, K.-H., 2015, Metal organic frameworks for sensing applications, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 73, 39-53.
- Kurmoo, M., 2009, Magnetic metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1353-1379.
- Lee, Y.-R., Kim, J. ve Ahn, W.-S., 2013, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 1667-1680.
- Li, J.-R., Kuppler, R. J. ve Zhou, H.-C., 2009, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1477-1504.
- Li, P., Li, J., Feng, X., Li, J., Hao, Y., Zhang, J., Wang, H., Yin, A., Zhou, J. ve Ma, X., 2019, Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning, *Nature communications*, 10 (1), 2177.
- Liang, W. ve D'Alessandro, D. M., 2013, Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal–organic frameworks, *Chemical Communications*, 49 (35), 3706-3708.
- Liang, W., Wied, P., Carraro, F., Sumby, C. J., Nidetzky, B., Tsung, C.-K., Falcaro, P. ve Doonan, C. J., 2021, Metal–organic framework-based enzyme biocomposites, *Chemical Reviews*, 121 (3), 1077-1129.

- Lin, C., Xu, K., Zheng, R. ve Zheng, Y., 2019, Immobilization of amidase into a magnetic hierarchically porous metal–organic framework for efficient biocatalysis, *Chemical Communications*, 55 (40), 5697-5700.
- Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M. A., de Lourdes López-Núñez, M., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H. I. ve Flores, J., 2012, Electrochemical behavior of [Cu₃ (BTC) ₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis, *Journal of alloys and compounds*, 540, 113-120.
- Ma, S. ve Zhou, H.-C., 2006, A metal– organic framework with entatic metal centers exhibiting high gas adsorption affinity, *Journal of the american chemical society*, 128 (36), 11734-11735.
- Ma, S., Zhang, M., Nie, J., Yang, B., Song, S. ve Lu, P., 2018, Multifunctional cellulose-based air filters with high loadings of metal–organic frameworks prepared by in situ growth method for gas adsorption and antibacterial applications, *Cellulose*, 25, 5999-6010.
- Ma, X., Lou, Y., Chen, X.-B., Shi, Z. ve Xu, Y., 2019, Multifunctional flexible composite aerogels constructed through in-situ growth of metal-organic framework nanoparticles on bacterial cellulose, *Chemical engineering journal*, 356, 227-235.
- Mehta, J., Bhardwaj, N., Bhardwaj, S. K., Kim, K.-H. ve Deep, A., 2016, Recent advances in enzyme immobilization techniques: Metal-organic frameworks as novel substrates, *Coordination Chemistry Reviews*, 322, 30-40.
- Mispa, J. K., Subramaniam, P. ve Murugesan, R., 2010, Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal sulphides, *Chalcogenide Letters*, 7 (5).
- Mohamad, N. R., Marzuki, N. H. C., Buang, N. A., Huyop, F. ve Wahab, R. A., 2015, An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 29 (2), 205-220.
- Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. ve Pastre, J., 2006, Metal–organic frameworks—prospective industrial applications, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (7), 626-636.
- Nasrabadi, M., Ghasemzadeh, M. A. ve Monfared, M. R. Z., 2019, The preparation and characterization of UiO-66 metal–organic frameworks for the delivery of the

- drug ciprofloxacin and an evaluation of their antibacterial activities, *New Journal of Chemistry*, 43 (40), 16033-16040.
- Nune, S. K., Thallapally, P. K., Dohnalkova, A., Wang, C., Liu, J. ve Exarhos, G. J., 2010, Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks, *Chemical Communications*, 46 (27), 4878-4880.
- Osman, D. I., El-Sheikh, S. M., Sheta, S. M., Ali, O. I., Salem, A. M., Shousha, W. G., El-Khamisy, S. F. ve Shawky, S. M., 2019, Nucleic acids biosensors based on metal-organic framework (MOF): paving the way to clinical laboratory diagnosis, *Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111451.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L. ve Lai, Z., 2011, Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system, *Chemical Communications*, 47 (7), 2071-2073.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (27), 10186-10191.
- Peralta, D., Chaplais, G., Simon-Masseron, A., Barthelet, K. ve Pirngruber, G. D., 2012, Metal–organic framework materials for desulfurization by adsorption, *Energy & fuels*, 26 (8), 4953-4960.
- Phan, N. T., Nguyen, T. T., Luu, Q. H. ve Nguyen, L. T., 2012, Paal–Knorr reaction catalyzed by metal–organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 178-185.
- Qader, I. N. Q., Obalı, İ., Uçan, H. İ., Uysal, A., Obalı, A. Y. ve Kul, M., 2022, Ortho-hydroxy bioactive schiff base compounds: Design, comprehensive characterization, photophysical properties and elucidation of antimicrobial and mutagenic potentials, *Bioorganic Chemistry*, 119, 105507.
- Riduan, S. N. ve Zhang, Y., 2021, Recent Advances of Zinc-based Antimicrobial Materials, *Chemistry–An Asian Journal*, 16 (18), 2588-2595.
- Sánchez-Laínez, J., Zornoza, B., Mayoral, Á., Berenguer-Murcia, Á., Cazorla-Amorós, D., Téllez, C. ve Coronas, J., 2015, Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (12), 6549-6556.

- Severgün, O., 2018, Fe₃O₄ Katkılı Demir-Gallik Asit Metal Organik Kafes Destekli Paladyum Katalizörünün geliştirilmesi ve Heck Reaksiyonu Uygulaması, *Sakarya Üniversitesi (Turkey)*.
- Shieh, F. K., Wang, S. C., Leo, S. Y. ve Wu, K. C. W., 2013, Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-90 (ZIF-90) with a controllable particle size, *Chemistry–A European Journal*, 19 (34), 11139-11142.
- Sohail, M., Altaf, M., Baig, N., Jamil, R., Sher, M. ve Fazal, A., 2018, A new water stable zinc metal organic framework as an electrode material for hydrazine sensing, *New Journal of Chemistry*, 42 (15), 12486-12491.
- Son, W.-J., Kim, J., Kim, J. ve Ahn, W.-S., 2008, Sonochemical synthesis of MOF-5, *Chemical Communications* (47), 6336-6338.
- Tosa, T., Mori, T., Fuse, N. ve Chibata, I., 1966, Studies on continuous enzyme reactions. I. Screening of carriers for preparation of water-insoluble aminoacylase, *Enzymologia*, 31 (4), 214-224.
- Uemura, T., Yanai, N. ve Kitagawa, S., 2009, Polymerization reactions in porous coordination polymers, *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1228-1236.
- Wahab, R., Mishra, A., Yun, S.-I., Kim, Y.-S. ve Shin, H.-S., 2010, Antibacterial activity of ZnO nanoparticles prepared via non-hydrolytic solution route, *Applied microbiology and biotechnology*, 87, 1917-1925.
- Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2008, Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs, *Nature*, 453 (7192), 207-211.
- Wang, C., Qian, X. ve An, X., 2015, In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite, *Cellulose*, 22, 3789-3797.
- Wang, P., Fan, R., Yang, Y., Liu, X., Cao, W. ve Yang, B., 2012, Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-organic frameworks based benzene carboxylates with two/three-dimensional structure, *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 441-450.
- Wang, Q., Zhang, X., Huang, L., Zhang, Z. ve Dong, S., 2017, GOx@ ZIF-8 (NiPd) nanoflower: an artificial enzyme system for tandem catalysis, *Angewandte Chemie*, 129 (50), 16298-16301.
- Wang, S., Sun, J., Jia, Y., Yang, L., Wang, N., Xianyu, Y., Chen, W., Li, X., Cha, R. ve Jiang, X., 2016, Nanocrystalline cellulose-assisted generation of silver

- nanoparticles for nonenzymatic glucose detection and antibacterial agent, *Biomacromolecules*, 17 (7), 2472-2478.
- Wang, X., Huang, P., Yu, P., Yang, L. ve Mao, L., 2014, Rapid and Cost-Effective Synthesis of Nanosized Zeolitic Imidazolate Framework-7 with N, N'-Dimethylformamide as Solvent and Metal Acetate Salt as Metal Source, *ChemPlusChem*, 79 (7), 907-913.
- Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J. ve Yaghi, O. M., 2006, Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal– organic frameworks, *Journal of the american chemical society*, 128 (11), 3494-3495.
- Wu, H., Gong, Q., Olson, D. H. ve Li, J., 2012, Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks, *Chemical Reviews*, 112 (2), 836-868.
- Wu, M. X. ve Yang, Y. W., 2017, Metal–organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy, *Advanced Materials*, 29 (23), 1606134.
- Xu, H.-Q., Yang, S., Ma, X., Huang, J. ve Jiang, H.-L., 2018, Unveiling charge-separation dynamics in CdS/metal–organic framework composites for enhanced photocatalysis, *Acs Catalysis*, 8 (12), 11615-11621.
- Xu, Y. M. ve Chung, T.-S., 2017, High-performance UiO-66/polyimide mixed matrix membranes for ethanol, isopropanol and n-butanol dehydration via pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 531, 16-26.
- Xue, Y., Zheng, S., Xue, H. ve Pang, H., 2019, Metal–organic framework composites and their electrochemical applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (13), 7301-7327.
- Yamanaka, M., Hara, K. ve Kudo, J., 2005, Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis, *Applied and environmental microbiology*, 71 (11), 7589-7593.
- Yao, J., He, M., Wang, K., Chen, R., Zhong, Z. ve Wang, H., 2013, High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature, *CrystEngComm*, 15 (18), 3601-3606.
- Yildirim, A., Kocer, M. B., Demir, A. D., Arslan, E. ve Yilmaz, M., 2021, A bi-modal, cellulose-based sensor for fluorometric detection of Fe (III) and antimicrobial

studies of its silver-loaded form, *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 35-44.

Yildirim, A., Kocer, M. B., Uysal, A. ve Yilmaz, M., 2022, Synthesis of new fluorescent metal-organic framework (4-sulfo-1, 8-naphthalimide-UiO66) for detection of Cr (III)/Cr (VI) ions in aqueous media and its antimicrobial studies, *Materials Today Communications*, 32, 104117.

Zhang, T., Zhang, X., Yan, X., Kong, L., Zhang, G., Liu, H., Qiu, J. ve Yeung, K. L., 2013, Synthesis of Fe₃O₄@ ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor, *Chemical engineering journal*, 228, 398-404.

Zhao, Y., Zeng, H., Zhu, X.-W., Lu, W. ve Li, D., 2021, Metal-organic frameworks as photoluminescent biosensing platforms: mechanisms and applications, *Chemical Society Reviews*, 50 (7), 4484-4513.

Zhou, J., Tian, G., Zeng, L., Song, X. ve Bian, X. w., 2018, Nanoscaled metal-organic frameworks for biosensing, imaging, and cancer therapy, *Advanced Healthcare Materials*, 7 (10), 1800022.