

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**N-DONÖR LİGANT VE METAL KOMPLEKSİ İÇEREN
NANOMELEZ YAPILARIN SENTEZİ VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

**Hazırlayan
Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

Doktora Tezi

**Ocak 2024
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**N-DONÖR LİGANT VE METAL KOMPLEKSİ İÇEREN
NANOMELEZ YAPILARIN SENTEZİ VE KATALİTİK
UYGULAMALARI**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ**

**Danışman
Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FDK-2019-8855 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2024
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ



“N-Donör Ligant ve Metal Kompleksi İçeren Nanomelez Yapıların Sentezi ve Katalitik Uygulamaları” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ

Danışman

Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

TEŞEKKÜR

Yıllar boyunca ciddi bir emek ve özveri ile hazırladığım doktora tezimi tamamlamanın heyecanını ve gururunu yaşıyorum. Öncelikle danışmanlığımı üstlenen, bilgi, tecrübe ve deneyimleriyle bana yol gösteren, bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, bu uzun süreçte her daim desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN’a teşekkürü bir borç bilirim. Tez izleme komitemde bulunan ve tezim boyunca deneyimleriyle farklı bakış açıları edinmemi sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. Sema ÖZTÜRK YILDIRIM ve Prof. Dr. Nalan ÖZDEMİR hocalarıma teşekkür ederim. Çalışmalarımın tüm aşamasında her konuda büyük destek sağlayan kıymetli hocam Doç.Dr. Serkan DAYAN hocama yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Erciyes Üniversitesi, Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi, Moleküler Sentez ve Endüstriyel Uygulama Laboratuvarı ekibine yardımları ve destekleri için teşekkür ederim. Bu çalışmayı **FDK-2019-8855 kodu** ve **“N-donör ligant ve metal kompleksi içeren nanomelez yapıların sentezi ve katalitik uygulamaları”** başlığı ile destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi’ ne teşekkürlerimi sunarım. Yaptığım her işte, çıktığım her yolda bana güvenen, bu zor ve yorucu süreçte her daim desteklerini esirgemeyen eşim Mustafa ÖZSÖZLÜ’ye çok teşekkür ederim. Bu tezin asıl kahramanı olan, laboratuvarında deneylerin yapım aşamasından tezin yazım aşamasına kadar hep yanımda olan canım oğlum Hüseyin Aras ÖZSÖZLÜ’ ye sonsuz teşekkürler. Ayrıca; çalışmalarım boyunca beni daima destekleyen arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Sevgili oğlum Hüseyin Aras ÖZSÖZLÜ’ye ithaf ediyorum.

Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ

Ocak, 2024 KAYSERİ

***N*-DONÖR LİGANT VE METAL KOMPLEKSİ İÇEREN NANOMELEZ YAPILARIN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI**

Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Ocak 2024
Danışman: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN**

ÖZET

Sülfonamit içerikli *N*-donör ligantların sentezi sırasıyla gerçekleştirilerek (Ligant-1, Ligant-2 ve Ligant-3) yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, FT-IR spektroskopik ve erime noktası teknikleriyle aydınlatıldı.

Sentezlenen Ligant-3 bileşiği ile Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları kullanılarak çiçek benzeri şekillere sahip organik-inorganik hibrit nanoçiçek (ligant@metal-hNFs) malzemeler sentezlendi. Sentez pH'sı, ligant derişimi gibi deneysel parametrelerin ligant@metal-hNFs'lerin üzerine etkisi araştırıldı. Sentezlenen ligant@metal-hNFs'lerin yapısı çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edildi.

Sentezi gerçekleştirilen ve karakterizasyon işlemleri sonucunda yapısı aydınlatılan ligant@Mn-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Cu-hNFs, ligant@Zn-hNFs malzemeler ortam sıcaklığında ve sulu ortamda nitroarenlerin (organik kirleticiler) aminobenzenlere indirgenmesinde katalitik aktiviteleri tayin edildi. Sülfonamit içerikli *N*-donör ligant içeren hibrit nanoçiçek yapıların katalitik çalışmalarda oldukça yüksek performans gösterdiği belirlendi ve literatüre yeni hibrit nanoçiçek malzemeler kazandırıldı.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Kimya, Sülfonamit, *N*-Donör Ligant, Katalizör, Nitroaren, Hidrojen Aktarımı, Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek.

SYNTHESIS AND CATALYTIC APPLICATIONS OF NANO HYBRID STRUCTURES CONTAINING *N*-DONOR LIGAND AND METAL COMPLEX

Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, Ocak, 2024

Supervisor: Prof. Dr. Nilgün ÖZPOZAN

ABSTRACT

Sulfonamide containing *N*-donor ligands (Ligand-1, Ligand-2 and Ligand-3) were synthesised and their structures were elucidated by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, FT-IR spectroscopic and melting point techniques.

Organic-inorganic hybrid nanoflower (ligand@metal-hNFs) materials with flower-like shapes were synthesised using the synthesised ligand-3 compound and Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions. The effect of experimental parameters such as synthesis pH, ligand concentration on ligand@metal-hNFs was investigated. The structure of the synthesised ligand@metal-hNFs was characterised using various techniques.

The catalytic activities of ligand@Mn-hNFs, ligand@Co-hNFs, ligand@Cu-hNFs, ligand@Zn-hNFs materials, which were synthesised and whose structures were elucidated as a result of characterisation procedures, were determined for the reduction of nitroarenes (organic pollutants) to aminobenzenes at ambient temperature and in aqueous media. Hybrid nanoflower structures containing sulfonamide-containing *N*-donor ligand were found to show very high performance in catalytic studies and new hybrid nanoflower materials were introduced to the literature.

Keywords: Green Chemistry, Sulfonamide, *N*-Donor Ligand, Catalyst, Nitroarene, Hydrogen Transfer, Organic-Inorganic Hybrid Nanoflower.

İÇİNDEKİLER

N-DONÖR LİGANT VE METAL KOMPLEKSİ İÇEREN NANOMELEZ YAPILARIN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xv
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yeşil Kimya Nedir?	5
1.1.1. Yeşil Kimyanın Faydaları	7
1.2. Nano Malzemeler.....	8
1.3. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapılar (hNFs)	13
1.3.1. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçeklerin Sentez Mekanizması	17
1.3.2. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçeklerin Avantajları ve Dezavantajları	19

1.3.3. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Kullanım Alanları	21
1.3.4. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Katalitik Uygulamaları	28
1.3.5. Hibrit Nanoçiçek Yapıların Morfolojisini Etkileyen Faktörler	32
1.3.5.1. Biyomoleküllerin (Organik Malzeme) Etkileri	32
1.3.5.2. Metal İyonlarının Etkisi	35
1.3.5.3. Sentez Sıcaklığının Etkisi	36
1.3.5.4. Sentez pH'ının Etkileri	37
1.3.5.5. Reaksiyon Süresinin Etkisi	39
1.4. Katalizör Nedir?	40
1.4.1. Katalitik Çevrimler	43
1.4.2. Katalizör Çeşitleri	43
1.4.2.1. Homojen Katalizörler	44
1.4.2.2. Heterojen Katalizörler	44
1.4.3. Katalizör Terimleri	47
1.4.4. Devir Frekansı ve Devir Sayısı	48
1.5. Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	48
1.6. Azo Boyar Maddeler	57
1.7. Sülfonamit Ligandı Hakkında Genel Bilgi	60

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	63
2.1.1. DeneySEL Çalışma-I	63
2.1.2. DeneySEL Çalışma-II	65

Sülfonamit İçerikli <i>N</i>-Donör Ligant (Ligant-3) Kullanılarak ligant@metal-hNFs Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	65
2.1.3. Deneysel Çalışma-III	66
2.2. Kullanılan Kimyasallar	68
2.3. Yöntem.....	69
2.3.1. Deneysel Çalışma-I	69
2.3.1.1. <i>N,N</i> -4-klorobenzenesülfonil- <i>m</i> -fenilendiamin Ligandının Sentezi (Ligant-1)	69
2.3.1.2. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden)amino)fenil) benzenesülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-2)	70
2.3.1.3. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzenesülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-3)	71
2.3.2. Deneysel Çalışma-II	72
2.3.2.1. ligant@inorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@metal-hNFs)	72
2.3.2.1.1. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS-Phosphate Buffered Saline) Hazırlama	72
2.3.2.1.2. Ligant Çözeltisi Hazırlama	73
2.3.2.1.3. Metal İyon Çözeltisi Hazırlama	74
2.3.2.2. Mn(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Mn-hNFs)	74
2.3.2.4. Co(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Co-hNFs)	76
2.3.2.5. Cu(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Cu-hNFs)	77
2.3.2.6. Zn(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Zn-hNFs)	80

2.3.3. Deneysel Çalışma-III	82
2.3.3.1. Sentezlenen ligant@metal-hNFs Nitroarenlerin İndirgenmesi Tepkimesindeki Katalitik Aktiviteleri	82
2.3.3.2. Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerinin Genel Gösterimi	84

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Deneysel Çalışma-I: Sentezlenen Sülfonamit İçerikli <i>N</i>-Donör Ligantların Karakterizasyon Verileri	86
3.1.1. <i>N,N</i>-4-klorobenzen-sülfonil-<i>m</i>-fenilendiamin Ligandının (Ligant-1) Karakterizasyon Verileri.....	86
3.1.2. 4-kloro-<i>N</i>-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzen-sülfonamit Ligandının (Ligant-2) Karakterizasyon Verileri.....	88
3.1.3. 4-kloro-<i>N</i>-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzen-sülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-3) ve Karakterizasyon Verileri.....	93
3.2. Deneysel Çalışma-II: Sentezlenen ligant@metal-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	99
3.2.1. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları	101
3.2.1.1. Sentez pH'sının ligant@Mn-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	101
3.2.1.2. pH 6 için Ligant Değişiminin ligant@Mn-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi.....	111
3.2.1.3. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi	115

3.2.1.3.1. 2-nitroanilinin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi	116
3.2.1.3.2. 3-nitroanilinin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi	116
3.2.1.3.4. 4-nitroanilinin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi	117
3.2.1.3.5. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi	118
3.2.1.3.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi.....	119
3.2.1.3.7. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi.....	120
3.2.1.4. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri.....	121
3.2.2. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları	123
3.2.2.1. Sentez pH'sının ligant@Co-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi	123
3.2.2.2 pH 9 için Ligant Derişiminin ligant@Co-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi.....	133
3.2.2.3. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyarmaddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi	138
3.2.2.3.1. 2-nitroanilinin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi	138
3.2.2.3.2. 3-nitroanilinin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi	139
3.2.2.3.3. 4-nitroanilinin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi	140
3.2.2.3.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi	140
3.2.2.3.5. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi.....	141
3.2.2.3.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi.....	142
3.2.2.3.7. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri	143
3.2.3. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları	145

3.2.3.1. Sentez pH'sının ligant@Cu-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi	145
3.2.3.2. Sentez pH'sının ligant@Cu-hNFs Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	148
3.2.3.3. Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	156
3.2.3.3.1. pH 7 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	157
3.2.3.3.2. pH 8 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	161
3.2.3.3.3. pH 9 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	165
3.2.3.4. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyaz Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi.....	169
3.2.3.4.1. 2-nitroanilinin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi	170
3.2.3.4.2 3-nitroanilinin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi	171
3.2.3.4.3. 4-nitroanilinin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi	172
3.2.3.4.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi	174
3.2.3.4.5. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi	175
3.2.3.4.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi.....	176
3.2.3.4.7. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Azo Boyaz Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri	177
3.2.3.5. ligant@Cu-hNFs Malzemenin Tekrar Kullanılabilirliği	183
3.2.4. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları	187
3.2.4.1. Ligant Miktarının ligant@Zn-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi	189
3.2.4.2. Ligant Miktarının ligant@Zn-hNFs'lerin Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi.....	190

3.2.4.3. Sentez pH'sının ligant@Zn-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi	195
3.2.4.4. Sentez pH'sının ligant@Zn-hNFs Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi	197
3.2.4.5. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi.....	203
3.2.4.5.1. 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi	204
3.2.4.5.2. 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi	205
3.2.4.5.3. 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi	206
3.2.4.5.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi	207
3.2.4.5.5. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi.....	208
3.2.4.5.6. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi.....	209
3.2.4.5.7. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri.....	210

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Deneysel Çalışma-I: Sülfonamit İçerikli <i>N</i> -Donör Ligantların Sentezi ve Karakterizasyon Verileri Çalışmasının Tartışma ve Sonuçları.....	212
4.1.1. Karakterizasyon Verileri.....	212
4.2. Deneysel Çalışma-II: ligant@metal-hNFs Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmalarının Tartışma ve Sonuçları	214
4.3. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@metal-hNFs Yapılarının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi ile İlgili Çalışmaların Tartışma ve Sonuçları	224
4.3.1. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri	225

4.3.2. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri	227
4.3.3. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri.....	229
4.3.4. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri	233
4.3.5. Sentezlenen ligant@metal-hNFs Malzemeler için Kinetik Hesaplamalar	240
KAYNAKÇA.....	246
ÖZGEÇMİŞ.....	275

KISALTMALAR

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Cihazı
FT-IR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Toz Difraksiyon Cihazı
Uv-Vis	Morötesi ve Görünür Bölge Spektrofotometresi
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetre
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
µL	Mikrolitre
nm	Nanometre
PBS	Fosfat Tamponlu Salin
hNFs	Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek
pH	Asitlik ve bazlık değeri

THF	Tetrahidrofuran
MeOH	Metil Alkol
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamit
δ	Kimyasal Kayma
s	Singlet
t	Triplet
m	Multiplet
Ligant-1	<i>N,N</i> -4-klorobenzen Sülfonil- <i>m</i> -fenilendiamin
Ligant-2	4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden)amino)fenil) benzen Sülfonamit
Ligant-3	4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzen Sülfonamit
rpm	Revolutions per minute
CR	Cochenille Red
2-NA	2-nitroanilin
3-NA	3-nitroanilin
4-NA	4-nitroanilin
4-NBA	4-nitrobenzaldehit
2-NP	2-nitrofenol
NB	Nitrobenzen
NaBH₄	Sodyumborhidrür

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bakır(II) fosfat trihidrat

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kobalt(II) fosfat oktahidrat

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Mangan(II) heptahidrat

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Çinko(II) tetrahidrat

k Birinci dereceden hız sabiti

M Katalizör miktarı

Å Angstrom

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Bir Nikel taneciğinin nanoboyuta indiğinde değişen özellikleri	11
Tablo 1.2. Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar.....	46
Tablo 2.1. Deneysel Çalışma-I kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları.	64
Tablo 2.2. Deneysel Çalışma-II kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları	65
Tablo 2.3. Deneysel Çalışma-III kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları	67
Tablo 2.4. Kullanılan diğer cihazlar.....	67
Tablo 2.5. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar ve niteliksel bilgileri .	68
Tablo 2.6. 1L PBS tamponu (pH ~ 7,4) hazırlamak için gerekli olan kimyasal maddeler ve miktarları	73
Tablo 2.7. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.....	75
Tablo 2.8. Sentezlenen ligant@Co-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.....	76
Tablo 2.9. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.....	79
Tablo 2.10. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.....	81
Tablo 3.2. <i>N,N</i> -4-klorobenzen-sülfonil- <i>m</i> -fenilendiamin (Ligant-1) ligandına ait FT-IR verileri.	87
Tablo 3.3. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzen-sülfonamid (Ligant-2) ligandının fiziksel ve analitik özellikleri.....	88
Tablo 3.4. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzen-sülfonamid (Ligant-2) ligandına ait ¹ H-NMR, ¹³ C -NMR, FT-IR ve UV-Vis verileri	89
Tablo 3.5. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzen-sülfonamid (Ligant-3) bileşiğinin fiziksel ve analitik özellikleri.	93

Tablo 3.7. pH 5 ve pH 6’da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait FT-IR spektrum pikleri.	109
Tablo 3.8. pH 7, pH 8 ve pH 9’da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri.....	132
Tablo 3.9. Farklı pH’larda (pH 5-10) sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri.....	152
Şekil 3.87. 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları.....	192
Tablo 3.10. 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri (pH 7).	193
Tablo 3.11. pH 6, pH 7 ve pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR pikleri	200
Tablo 4.1. Deneysel Çalışma-1 kapsamında sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilen bileşikler.	212
Tablo 4.2. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm değerleri.....	225
Tablo 4.3. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Co-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.	227
Tablo 4.4. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.	229
Tablo 4.5. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.	233
Tablo 4.6. ligant@metal-hNFs katalizörleri kullanılarak nitroarenlerin ve azo boyaların (CR) katalitik çalışmalarının sonuçları	235

Tablo 4.7. Nitroaren substratları ve pH 7’de sentezlenen ligant@metal-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.	238
Tablo 4.8. Dayan ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda ligant yokluğunda elde edilen katalitik dönüşümler.	239
Tablo 4.10. İndirgeme reaksiyonlarının karşılaştırmalı verileri.....	243
Tablo 4.11. Literatürde nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesinde kullanılan hNFs katalizör örnekleri ve dönüşüm verileri.	244



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. ligant@Cu-hNFs yapıların sentez şeması	3
Şekil 1.1. Yeşil kimya yaklaşımının 12 ilkesi.....	8
Şekil 1.2. Yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilen bazı nanomalzemeler.....	10
Şekil 1.3. Sıfır boyutlu (0D) nanoyapılardan birisi olan fullerenin yapısı.....	12
Şekil 1.4. Nanomalzemelerin 3D, 2D, 1D ve OD boyuttaki görünüşleri.	12
Şekil 1.5. Organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılara ait özellikler.....	16
Şekil 1.6. Organik-İnorganik hibrit nanoçiçeklerin sentez mekanizması.	18
Şekil 1.7. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) avantajları ve dezavantajları.	20
Şekil 1.8. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin uygulama alanları.....	22
Şekil 1.9. Hibrit nanoçiçek yapıların (hNFs) morfolojisini etkileyen faktörler.	32
Şekil 1.10. Zamana karşı (t) gereken enerjiyi (E) gösteren bir katalitik tepkime diyagramı.	41
Şekil 1.11. Katalizör çeşitleri	44
Şekil 1.12. Heterojen katalizörlerin sentez basamakları	46
Şekil 1.13. Katalizörlere ait özellikler	47
Şekil 1.14. Aromatik nitro bileşiklere örnekler.....	49
Şekil 1.15. Nitrobenzen türevlerinin aminobenzen türevlerine indirgenmesi için genel bir mekanizma.....	50
Şekil 1.16. NaBH ₄ ve organik-inorganik hibrit nanoflower (hNFs) katalizör varlığında nitroarenlerin aminobenzenlere katalitik indirgenme mekanizması.....	55
Şekil 1.17. İndirgeyici NaBH ₄ ve katalizör varlığında 4-nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesinde oluşan ara ürünler.....	56
Şekil 1.18. Azo boyar maddelere örnekler.....	57

Şekil 1.19. Metil oranj azo boyar maddesinin PdNP'ler/Fe ₃ O ₄ @nanoselüloz katalizörü ile indirgenmesi için önerilen mekanizma.....	59
Şekil 1.21. Sülfonamit bileşiklerinin genel yapısı.	60
Şekil 2.1. Deneysel Çalışma-I kapsamında sentezlenen ligantlar ve kullanılan cihazlar	69
Şekil 2.2. 4-kloro- <i>N</i> -(3-aminofenil) benzensülfonamit (Ligant-1) ligandının sentez şeması.	70
Şekil 2.4. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino)fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) ligandının sentez şeması.	71
Şekil 2.5. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar a) Ligant-1, b) Ligant-2, c) Ligant-3.....	71
Şekil 2.6. ligant@Cu-hNFs yapının sentezinde kullanılan çözeltiler a) PBS çözeltisi, b) Metal İyon Çözeltisi, c) Ligant Çözeltisi.	74
Şekil 2.7. Bakır sülfat pentahidrattaki bağ yapısı (CuSO ₄ ·5H ₂ O).....	78
Şekil 2.8. ligant@Cu-hNFs yapısının sentez mekanizması	78
Şekil 2.9. Deneysel Çalışma-II kapsamında Cu(II), Mn(II) ve Co(II) (renklendirilmiş SEM görüntüsü) iyonlarını içeren ligant@metal-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi.....	80
Şekil 2.10. Deneysel Çalışma II kapsamında Zn(II) iyonlarını içeren ligant@Zn-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi	82
Şekil 2.12. Nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesi.	84
Şekil 2.13. ligant@metal-hNFs materyallerinin katalizör olarak kullanıldığı azo-boyar maddelerin indirgenme tepkimesinin genel gösterimi.....	85
Şekil 3.2. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	90
Şekil 3.3. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.	90
Şekil 3.4. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	91

Şekil 3.5. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	92
Şekil 3.6. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit ligandının (Ligant-3) kimyasal yapısı.....	93
Tablo 3.6. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ¹ H-NMR, ¹³ C -NMR, FT-IR ve UV-Vis verileri.	94
Şekil 3.7. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.8. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.9. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.	96
Şekil 3.10. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	97
Şekil 3.11. 4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin TG/DTG/DTA termogramı.....	98
Şekil 3.12. Farklı metal iyonları kullanılarak sentezlenen ligant@metal-hNFs görüntüleri A) ligant@Mn-hNFs, B) ligant@Co-hNFs, C) ligant@Cu-hNFs, D) ligant@Zn-hNFs.....	100
Şekil 3.13. .Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait SEM görüntüleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9; ligant derişimi= 0,02 mg/mL, [Mn ²⁺] = 0,8 mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat....	103
Şekil 3.14. Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılara ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Mn ₃ (PO ₄) ₂ ·7H ₂ O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9.....	105
Şekil 3.15. Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.....	107

- Şekil 3.16. pH 5 ve pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait FT-IR spektrumları. 109
- Şekil 3.17. pH 6'da farklı derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, ligant derişimi= 0,02 mg/mL, $[Mn^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 111
- Şekil 3.18. pH 6'da ve farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL. 113
- Şekil 3.19. pH 6'da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları. 114
- Şekil 3.20. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitroanilin'in zamana bağı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7. 116
- Şekil 3.21. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 3-nitroanilin'in zamana bağı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7. 117
- Şekil 3.22. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 4-nitroanilin'in zamana bağı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7. 118
- Şekil 3.23. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen nitrobenzen'in zamana bağı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7. 119
- Şekil 3.24. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitrofenolün zamana bağı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7. 120

- Şekil 3.25. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.....121
- Şekil 3.26. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen CR azo-boyar maddenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.....122
- Şekil 3.27. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarının SEM görüntüleri; A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10; ligant derişimi= 0,02 mg/mL, $[\text{Co}^{2+}] = 0,8 \text{ mM}$, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 125
- Şekil 3.28. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılara ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) pH 6, B) pH 7, C) pH 8, D) pH 9, E) pH 10.....127
- Şekil 3.29. Farklı pH’larda (pH 6-10) sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları. 129
- Şekil 3.30. pH 7, pH 8 ve pH 9 da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları. 131
- Şekil 3.31. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs [ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs] yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[\text{Co}^{+2}] = 0,8 \text{ mM}$, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 133
- Şekil 3.32. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılara ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.....135
- Şekil 3.33. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde (0,01, 0,02 ve 0,05 mg/mL) sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların XRD spektrumları. 137

- Şekil 3.34. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 138
- Şekil 3.35. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 3-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 139
- Şekil 3.36. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 140
- Şekil 3.37. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 141
- Şekil 3.38. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 142
- Şekil 3.39. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9..... 143
- Şekil 3.40. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen cochenille red (CR) azo boyar maddesinin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9. 144
- Şekil 3.41. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemeye ait SEM görüntüleri, A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10, ligant derişimi=0,02 mg/mL, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,8 \text{ mM}$, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 147
- Şekil 3.42. Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10. 150

- Şekil 3.43. Farklı pH’larda (pH 5-10) sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları; A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10..... 151
- Şekil 3.44. pH 8 ve pH 9’da sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ve Ligant-3 molekülüne ait FT-IR spektrumları. 153
- Şekil 3.45. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları. 155
- Şekil 3.46. pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri, A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 157
- Şekil 3.47. pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL..... 159
- Şekil 3.48. pH 7’de ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu. 160
- Şekil 3.49. pH 8’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 161
- Şekil 3.50. pH 8’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL..... 163
- Şekil 3.51. pH’8 de ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu. 164
- Şekil 3.52. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL,

B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık = 25 °C, İnkübasyon süresi = 72 saat.....	165
Şekil 3.53. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.....	167
Şekil 3.54. pH 9’da ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu.....	168
Şekil 3.55. pH 8’de sentezlenen (0,02 mg/mL) ligant@Cu-hNFs malzemesinin TG/DTG/DTA termogramı.	169
Şekil 3.56. 2-nitroanilin (2-NA) substratının ürün oluşumu nedeniyle renk değişimi (60-300-600 s).....	170
Şekil 3.57. 2-nitroanilinin 1,2-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.	171
Şekil 3.58. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 2-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	171
Şekil 3.59. 3-nitroanilinin 1,3-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.	172
Şekil 3.60. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 3-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	172
Şekil 3.61. 4-nitroanilin (4-NA) substratının ürün oluşumu nedeniyle 600. saniyedeki renk değişimi.	173
Şekil 3.62. 4-nitroanilinin 1,4-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.	173
Şekil 3.63. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 4-nitroanilinin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	174
Şekil 3.64. nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenme tepkimesi.....	174

Şekil 3.65. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	175
Şekil 3.66. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenme tepkimesi.....	175
Şekil 3.67. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 4-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	176
Şekil 3.68. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 2-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	177
Şekil 3.69. Cochenille Red (CR) azo boyar maddesinin indirgenme tepkimesi.....	178
Şekil 3.70. Cochenille Red (CR) azo boyar maddesinin indirgenmesi nedeniyle renk değişimi (60-300-600 s).	178
Şekil 3.71. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen cochenille red (CR) azo boyar maddesinin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.	179
Şekil 3.72. pH 8’de sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH ₄ ile indirgenen 2-NA’nin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumu (15-30-60 s).	180
Şekil 3.73. pH 8’de sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemeden 1 mg kullanıldığında elde edilen UV-Vis absorbands spektrumu.....	181
Şekil 3.74. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemenin SEM görüntüsü, [Cu ²⁺] =0,8 mM, Sıcaklık: 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.....	181
Şekil 3.75. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütülen ligant@Cu-hNFs malzemenin SEM görüntüsü, [Cu ²⁺]=0,8 mM, Sıcaklık: 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.....	182

- Şekil 3.76. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütölen ligant@Cu-hNFs yapıya ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri. 182
- Şekil 3.77. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütölen ligant@Cu-hNFs yapının katalitik çalışma sonucunda elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumu. 183
- Şekil 3.78. 2-nitroanilinin (2-NA) 600 saniyede indirgenmesi için katalizör olarak kullanılan ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin yeniden kullanılabilirlik çalışmaları. 184
- Şekil 3.80. ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası SEM görüntöleri, sentez pH= 8, ligant derişimi= 0,02 mg/mL, [Cu²⁺] = 0,8 mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 185
- Şekil 3.81. ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası EDX analizi ve sentezlenen nanoçiçek yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri. 185
- Şekil 3.82. ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası FT-IR spektrumu. 186
- Şekil 3.83. ligant@Cu-hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası XRD analizi. 187
- Şekil 3.84. Zn(II) metal iyonu kullanılarak elde edilen nano malzeme. 188
- Şekil 3.85. ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] yapısına ait pH 7’de farklı ligant miktarlarındaki SEM görüntöleri A) 4 mg, B) 8 mg, C) 16 mg; [Zn⁺²] = 0,05 mg/mL, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. 190
- Şekil 3.88. 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapısının XRD spektrumu. 194

- Şekil 3.89. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemelere ait SEM görüntüleri, A) pH 5, B) pH 6, C) pH, 7 D pH 8, E) pH 9; Ligant-3 miktarı= 8 mg, $[Zn^{+2}] = 0,05$ mg/mL, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat. ...196
- Şekil 3.90. Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9. ...198
- Şekil 3.91. pH 6, pH 7 ve pH 8'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları. 199
- Şekil 3.92. pH 6, pH 7 ve pH 8'de sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapılarına ait XRD spektrumları. 201
- Şekil 3.93. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 204
- Şekil 3.94. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 3-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 205
- Şekil 3.95. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 4-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 206
- Şekil 3.96. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen nitrobenzen'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 207
- Şekil 3.97. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitrofenol'ün zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 208
- Şekil 3.98. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8. 209

Şekil 3.99. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen CR azo-boyar maddenin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.....	210
Şekil 4.1. ligant@Co-hNFs yapıların pH 7 ve pH 9’da sentezi sonucunda oluşan nanoçiçek yapılara ait renkler (a) pH 7 ve (b) pH 9	215
Şekil 4.2. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısı	223
Şekil 4.3. 2-nitroanilin (a) ve 2-nitrofenolün (b) ligant@Cu-hNFs malzemesi ile indirgenmesi için $\ln (C_t/C_0)$ zamana bağlı kinetik grafikleri.....	243



GİRİŞ

Kimya sektörü, pek çok kimyasal üretim prosesi ve ürünü, beslenme, barınma, sağlık, bilgisayar gibi temel gereksinimlerin yanı sıra telekomünikasyon ve biyoteknoloji gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlara girdi sağlayan bir sektördür. Kimya endüstrisinin doğası gereği, kendi alanı ile ilgili olduğu kadar, bu ürünlerin üretimi için gerekli teknolojinin sürekli geliştirilmesi gerekmektedir. Kısacası, kimyasal üretim sürekli araştırma ve geliştirmeye (Ar-Ge) dayalı olmalıdır. Son yıllarda dünya bilimsel araştırmaları çoğunlukla kimyasal nanoteknoloji, biyokimya, katalizörler, genetik, organik ve polimer kimyası üzerine yapılmaktadır [1]. Günümüz dünyasının en büyük sorunlarından biri olan çevre kirliliğinin en büyük nedenlerinden biri doğaya atılan kimyasallar, fabrika bacalarından atılan zehirli gazlar, su, solvent karışımlarıdır. Hızla artan çevre kirliliğine kimyagerler ve kimya mühendisleri alternatif çözümler aramaya başladılar. Sürekli büyüyen bir nüfusa ve kısıtlı kaynaklara sahip bir dünyada sürdürülebilir bir gelişmeye ulaşmanın alternatif yollarından en önemlisi yeşil kimyadır.

Yeşil kimyanın 12 prensibinden birisi de **“Stokiyometrik reaktifler yerine katalizörler kullanın”** ilkesidir. Son zamanlarda, organik ve inorganik maddelerin kombinasyonundan oluşan hibrit nanoçiçek denilen yapılar, basit sentez yöntemi, yüksek yüzey pürüzlülüğü, düşük toksisite, yüksek absorblama yeteneği ve yüksek katalitik aktivite gibi özelliklerinden dolayı oldukça ilgi görmektedir [2].

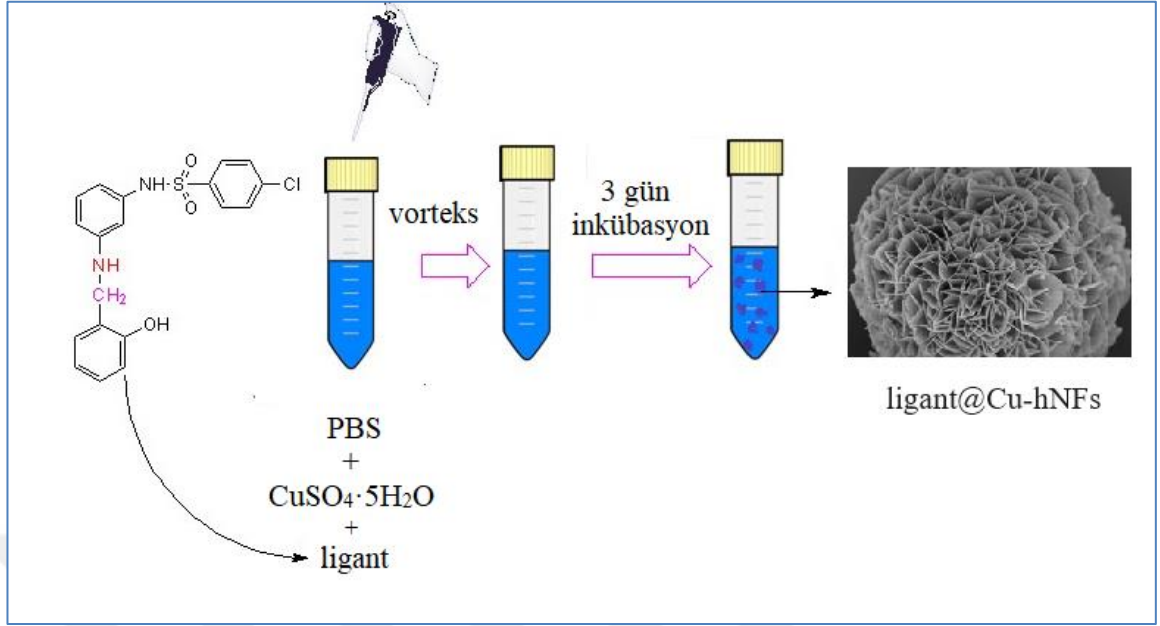
Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılarda; organik kısım bir protein, enzim, DNA, aminoasitler gibi bazı küçük organik moleküller vb iken, inorganik kısım bir metal iyonudur. Bu çalışmalar kapsamında, daha önce organik kısım olarak kullanılmamış bir sülfonamit içerikli *N*-donör ligant kullanılarak çiçek benzeri şekillere sahip nanoçiçek yapıların sentezi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmanın olmadığı görülmüştür. Tez çalışmasında, organik kısım olarak ilk kez laboratuvar koşullarında 3 basamakta sentezlenen sülfonamit içerikli *N*-donör ligant inorganik kısım olarak farklı metaller

[Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II)] kullanılarak; ligant-inorganik içerikli hibrit nanoçiçek yapıların farklı parametrelerdeki sentezi yapılmıştır. Sentezlenen bu ligant-inorganik içerikli hibrit nanoçiçek yapıların farklı substratlar kullanılarak nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesindeki katalitik çalışmaları tayin edilerek literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez kapsamında;

Deneysel Çalışma I: Öncelikle sülfonamit içerikli *N*-donör ligantların sentezi sırasıyla gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen ligantların (Ligant-1, Ligant-2 ve Ligant-3) karakterizasyonları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis, FT-IR spektroskopik ve erime noktası teknikleriyle yapıldı.

Deneysel Çalışma II: Elde edilen 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil)amino)fenil) benzensülfonamit ligandı (Ligant-3) ile farklı metal iyonları kullanılarak çiçek benzeri şekillere sahip ligant-metal (ligant@metal-hNFs) hibrit nano yapılar sentezlendi. Metal iyonları, organik bileşenle koordinasyonu içeren metal fosfat nanokristallerini oluşturmak için öncü görevi görür. Bundan dolayı kullanılan metalin türü hibrit nanoçiçek yapıların oluşumunda büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple çalışmamda sentezini gerçekleştirdiğim ligandın farklı metaller ile nasıl nanoçiçek yapıları oluşturacağını görmek amacıyla dört farklı metal ile çalışıldı. Mangan(II), kobalt(II), bakır(II) ve çinko(II) iyonları kullanarak; ligant@Mn-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Cu-hNFs, ligant@Zn-hNFs malzemeler sentezlendi. Ayrıca ligant derişimin çiçek benzeri şekillere sahip nanoçiçek yapılar üzerindeki etkisini görmek amacıyla 0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL sırasında artan derişimlerde ligant kullanılarak sentez çalışmaları ve karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Şekil 1’de ligant@Cu-hNFs yapıların sentez şeması verilmiştir.



Şekil 1. ligand@Cu-hNFs yapıların sentez şeması.

Nanoçiçek yapılar organik ve inorganik bileşenlerin türü ve miktarının yanı sıra pH, sıcaklık ve inkübasyon süresi gibi faktörlerden de etkilenmektedir. Bu sebeple; pH'nın hibrit nanoçiçeklerin (ligand@metal-hNFs) oluşumu üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH taraması yapıldı ve en uygun sentez pH'sı belirlendi. Sentezlenen ligand@metal-hNFs yapıların renklerinin kullanılan metal iyonu türüne göre değiştiği gözlemlendi. Sentezi gerçekleşen bütün ligand@Cu-hNFs için mavi, ligand@Co-hNFs için pembe-mor, ligand@Mn-hNFs ve ligand@Zn-hNFs için ise beyaz renkli çökelekler oluştuğu gözlemlendi.

Sentezlenen ligand@Cu-hNFs, ligand@Co-hNFs, ligand@Mn-hNFs, ligand@Zn-hNFs yapıların morfolojileri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile karakterize edildi ve en uygun sentez koşulu belirlendi. Sentezi gerçekleşen hibrit nanoçiçek yapılarda bulunan Cu, Co, Mn, Zn, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı EDX analizi ile belirlendi.

Kristal sistem analizleri XRD (X-Ray Powder Diffraction; X-Işınları Difraksiyonu) ile yapıldı. 2θ aralığında 0 ile 90 dereceye kadar veri alındı. Yapılan XRD çalışmaları ile ligand@metal-hNFs kristal yapılarının sentez koşullarına göre farklılıklar sergilediği

görüldü. Farklı metal iyonları kullanılarak sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların XRD spektrumlarının $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nano kristallerinin X-ışını difraksiyon analizi, JCPDS standartları ile uyumlu olduğu belirlendi.

Ayrıca farklı sentez koşullarında sentezlenen hibrit nanoçiçek yapıların moleküler bağ karakterizasyonu yani kimyasal yapıları FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) ile analiz edilerek malzemelerin yapıları aydınlatıldı.

Sülfonamit içerikli *N*-donör ligant kullanılarak farklı parametrelerde sentezlenen çiçek benzeri organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılar için uygun sentez pH'sı ve derişimi belirlendi.

Deneysel Çalışma III: Sentezi gerçekleştirilen ve karakterizasyon işlemleri sonucunda yapısı aydınlatılan ligant@metal-hNFs (ligant@Cu-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Mn-hNFs, ligant@Zn-hNFs) malzemelerin 6 farklı nitroaren grubunun aminobenzen türevlerine ve cochenille red (CR) azo boyar maddesinin indirgenmesinde katalizör olarak etkisi incelendi. Burada; öncelikle değişik derişimlerde (5×10^{-4} M, $2,5 \times 10^{-4}$ M, 1×10^{-4} M) nitroarenlerin sulu çözeltileri hazırlandı. Katalizör olarak sentezi gerçekleştirilen ligant@metal-hNFs malzemeler kullanıldı. Ayrıca nitroaren bileşiklerinin indirgenmesi için nanoçiçek katalizörünün katalitik etkinliği, sulu ortamda bir hidrojen kaynağı olarak NaBH_4 (0,03 M) varlığında araştırıldı. Burada 60-300-600 s sonunda UV-Vis spektumları alınarak katalitik dönüşümleri tayin edildi. Nano malzemelerin katalitik etkinliği, nitroarenlerin indirgenmesindeki absorpsiyon piklerinin düşüşüne göre belirlendi.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Yeşil Kimya Nedir?

20. yüzyılın ikinci yarısında ortaya çıkan bilim ve teknolojiye hızlı ilerlemeler; dünyanın birçok gelişmiş bölgesinde ekonomik kalkınma, yaşam standartlarında artış gibi olumlu gelişmelere neden olmuştur. Bu ekonomik gelişme beraberinde belirgin bir iklim değişikliğini ortaya çıkarmıştır. Değişen iklim koşulları ile birlikte çeşitli risk faktörleri kendini göstermeye başlamıştır. Bu durum kimyacıların çözüm arayışlarına girmelerine sebep olmuştur. Ayrıca kimyasal bileşiklerin üretimi sırasında ve kullanımı sonrasında oluşan atık ürünlerin zararlarının ortaya çıkmasıyla bu konularda alınan uluslararası önlemleri artırılmıştır. Bu önlemlerden biriside; çeşitli durumlar sonucunda çevreye salınan kimyasalları belirlemek ve bunları özelliklerine göre sınıflandırarak kayıt altına almaktır. Yeşil kimya ile ilgili ilk fikir, kirliliğin önlenmesi için arıtma ve bertaraf edilmesi amacıyla “Kirlilik Önleme Yasası” çerçevesinde 1990’larda geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA), 1991 yılında kimyasalların insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için birtakım çalışmalar yapmıştır. Böylece EPA, dünyada “*Yeşil Kimya*” araştırmalarının başlatılmasına öncülük etmiştir [3]. Ayrıca Yeşil kimya ile ilgili EPA tarafından kullanılan ve geliştirilen yeşil kimyanın ana hedefleri aşağıdaki gibidir:

- ✓ Çevreye zarar vermeyen ve yenilenebilir yeni ham maddelerin araştırılması, literatüre kazandırılması,
- ✓ Toksitesi az olan kimyasalların üretilmesi,
- ✓ Çevreye uyumlu kimyasalların tasarlanması,
- ✓ Katkı maddelerin kullanımının mümkün olduğunca en az düzeye getirilmesi,
- ✓ Yeni alternatif reaksiyon koşullarının keşfedilmesi,
- ✓ Zehirli hava ve suyun arıtılması için alternatif farklı yöntemlerin bulunması,
- ✓ Yüksek seçiciliğe sahip ve toksik yan ürün oluşturmeyen saf bileşikler elde etmek,
- ✓ Su, iyonik sıvılar ve süperkritik sıvıların kullanımı gibi yeni reaksiyon ortamlarının oluşturulması.

Yeşil kimyanın tanımından sonra, Massachusetts Üniversitesi Yeşil Kimya Enstitüsü başkanı Paul T. Anastas ve John C. Warner yeşil kimya yaklaşımının on iki ilkesini belirledi [4,5] (Şekil 1.1.).

1. Atık önleme,
2. Enerji etkinliğini arttırmak,
3. Atom ekonomisini en yüksek düzeye çıkarmak,
4. Daha güvenli kimyasallar ve ürünler tasarlamak,
5. Daha az zararlı kimyasal sentez yöntemleri tasarlamak,
6. Yenilenebilir hammaddeler kullanmak,
7. Stokiyometrik reaktifler yerine katalizör kullanmak,
8. Kimyasal türevlerden kaçınmak,
9. Daha güvenli çözücüler ve tepkime koşulları kullanmak,
10. Kullanımından sonra yıkıma uğrayabilecek kimyasallar ve ürünler ortaya koymak,
11. Gerçek zamanlı analizler yaparak kirliliği önlemek,
12. Kaza potansiyelini en aza indirmek.

Yukarıdaki 12 ilkeye bakıldığında; yeşil kimya toplumumuzun ve ekonomimizin temeli olan yeni nesil maddenin tasarımı ve icadı için uğraşmaktadır ki böylece insan sağlığına ve çevreye zararlı sonuçları en aza indirecektir [6].

1.1.1. Yeşil Kimyanın Faydaları

Yeşil kimya, ekonomi ve enerji alanlarında farklı çözümler sunmanın yanı sıra daha az atık üretir ve kaza riskini azaltır. Genel olarak bu, insan sağlığının ve çevrenin korunmasını sağlamak için yeni bir yaklaşımdır. Bu avantajlar, sırasıyla insan sağlığı, çevre ve ekonomi alt başlıkları olarak açıklanabilir.

Yeşil kimya;

- Kirliliğin moleküler düzeyde önlenmesini sağlar.
- Kimya tek bir alanda değil, her alanda geçerli olan bir felsefedir.
- Dünya çevre sorunlarına yenilikçi bilimsel çözümler uygular.
- Kirlilik oluşumunu engelleyerek kaynakların azaltılmasına yardımcı olur.
- Kimyasal ürün ve proseslerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltır.
- Mevcut ürün ve süreçlerin tehlikesini ortadan kaldırır.
- Yeni yöntemler tasarlamak için kimyasal ürünlerin ve süreçlerin tehlikelerini azaltır.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Atık madde oluşmasını azaltır.
- Son ürünlerin daha güvenli oluşmasına yardımcı olur.



Şekil 1.1. Yeşil kimya yaklaşımının 12 ilkesi.

1.2. Nano Malzemeler

21. yüzyılda medikal bilimlerden, tekstil alanına, temiz enerji kaynaklarından, savunma sanayisine kadar birçok alanda yenilikleri hayatımıza taşıyan nanoteknoloji, günümüz rekabet koşullarında ülkeler için büyük ve stratejik önem taşıyan bir alan olmuştur. Peki hayatımızda bu kadar büyük bir gelişime sahip olan nanoteknoloji nedir? Nanoteknoloji genel olarak; nanometre boyutlara sahip bir maddeyi gözlemleyerek, ölçerek ve işleyerek ortaya yeni bir ürün oluşturma ve sonrasında bu ürünü yeni uygulama alanlarına dönüştürme alanıdır [7].

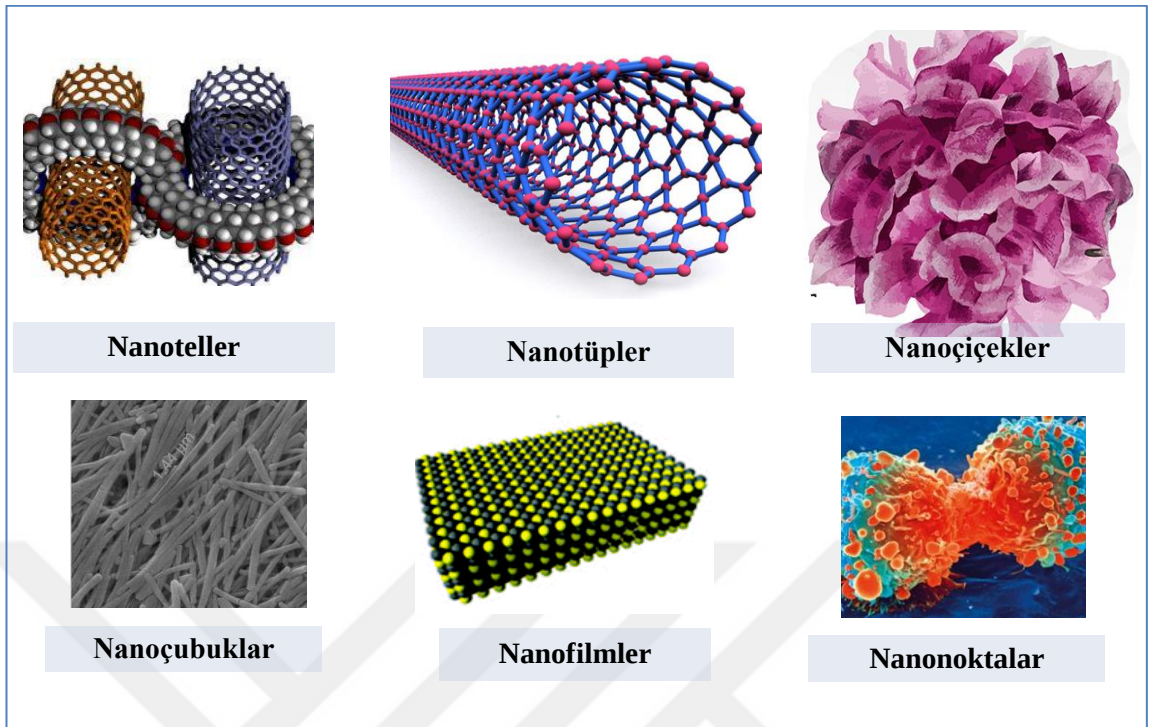
“Nano”, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoteknolojinin çalışma alanı genel olarak 1 nm ile 100 nm arasındadır [8].

$$1\text{m} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$$

Moleküler boyutlara sahip yeni malzemelerin gelişimi nanoteknoloji ile mümkündür. Örneğin, son zamanlarda büyük gelişme gösteren karbon nanotüpler kullanılarak gelecekte pek çok yönden hem sağlam hem de hafif ürünler elde edilebilecektir. Ayrıca son zamanlarda hidrojen depolaması alanında ve yüksek depolama yeteneğine sahip bataryaların üretilmesine kadar birçok farklı alanda çalışmalar yapılmaktadır [9].

Nanoteknolojinin gelişimine bakıldığında: Fizikçi Lord Faraday, 19. yüzyılda altın elementinde meydana gelen renk değiştirmenin nedenini keşfetmiştir. 1913 yılında Avusturyalı fizikçi Richard Zsigmondy yaptığı çalışmalar sonucunda mikroskobu icat ederek parçacıkları 1 nm’de görmememizi sağlamıştır [9]. Bununla birlikte, nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıç tarihi, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman’ın 1959 yılında yaptığı "Aşağıda Daha Çok Yer Var" isimli konuşmasına kadar dayandırılabilir. Richard Feynman bu konuşmada moleküler boyutta malzeme ve cihazların üretilmesi ile neler başarılacağını ve ortaya konulabileceğini vurgulamıştır. 1974 yılında ise bilim insanı Norio Taniguchi tarafından nanoteknoloji terimi, nanometre boyutundaki malzemelerin üretilmesini tanımlamak amacıyla oluşturularak ilk kez kullanılmıştır [10].

Nanoteknolojiyi diğer alanlardan ilginç kılan özelliği, bu ürünlerin benzer malzemelerden daha iyi özelliklere sahip olmasıdır. Sonuç olarak nanoteknoloji alanındaki çalışmalar son zamanlarda büyük gelişme göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda silindirik nanoyapılar olarak adlandırılan nanotüpler, çiçek şekilli görünüme sahip olan nanoçiçekler, çubuk şeklindeki nanoyapılar olan nanonoktalar, nanofilmler, nanoteller, nanolifler, nanoçubuklar gibi keşfedilen nanomalzemeler Şekil 1.2.’de verilmiştir.



Şekil 1.2. Yapılan çalışmalar sonucunda keşfedilen bazı nanomalzemeler.

Makro boyuttan nano boyuta doğru gidildiğinde ilginç bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Maddeler makro boyuttayken sergiledikleri özellikleri nano boyutta göstermeyip, bu boyutta olağanüstü yeni özellikler sergilemektedirler. Malzemenin büyüklüğü nanometre mertebelerine indikçe elektronik ve manyetik özellikleri, rengi, bağ yapısı ve mukavemeti gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok önemli değişimler gözlenebilmektedir [11].

Bir nikel tanesinin boyutu $10\ \mu\text{m}$ 'den $10\ \text{nm}$ 'ye indiğinde özelliklerinde birtakım değişiklikler meydana gelmektedir [12]. Bu değişiklikler;

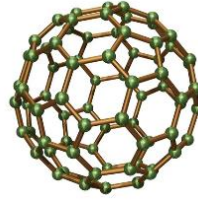
Tablo 1.1. Bir Nikel taneciğinin nanoboyuta indiğinde değişen özellikleri.

Sertlik	•5 kat artar
Korozyona Karşı Direnci	•Azalır ya da bölgesel korozyon durur
Sürtünme Katsayısı	•Yarıya iner
Dayanma Gücü ve Sağlamlık	•3 ila10 kat arasında artar
Aşınmaya Karşı Direnç	•170 kat artar
Elektrokatalitik Özellikler	•Hidrojen üretimi için gelişmiş elektrokatalitik aktivite
Hidrojen Difüzyonu	•Artar
Manyetik Özellikler	•Doygunluk mıknatıslanması %5 düzeyine iner

Nanomalzemenin iç yapısı incelendiğinde, atomlarının son yörüngesinde yer alan serbest elektronların serbestlik derecesinin malzemenin boyutu üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Eğer malzemenin serbest elektronları her üç boyutta da hareket edebilme yeteneğine sahipse üç boyutlu (3D) yapı elde edilir. Üç boyutlu nanoyapıların boyutları 100 nm'nin üstünde çeşitli boyutlara sahiptir. Ayrıca bu yapılar, çoklu nanokristalleri farklı yönlerde birleştirme özelliğine sahiptirler. Üç boyutlu nanoyapılar toz yapılı, lifli, çok katmanlı ve polikristal özellik gösterirler. Bu malzemeler örnek olarak elmas, grafit, nanokompozitler ve organik-inorganik hibrit nanoyapılar verilebilir [13, 14].

Atomların son yörüngesinde yer alan serbest elektronlar iki boyutta hareket edebilme yeteneğine sahipse iki boyutlu (2D) malzemeler elde edilir. Grafen ilk keşfedilen 2D nanomalzemedir [15]. Eğer atomların son yörüngesinde yer alan serbest elektronlar tek boyutta ise bir boyutlu (1D) malzemeler elde edilir. Tek boyutlu nanoyapıların en belirgin özelliği ise uzunlukları, genişliklerinden daha büyüktür. Tek boyutlu nanoyapılara örnek olarak nanotüpler, nanolifler, nanoteller ve nanoçubuklar verilebilir [16]. Yörüngedeki serbest halde bulunan elektronlar sınırlandırılmış bir hareket etme kabiliyetine sahip ise, sıfır boyutlu (0D) yapılar elde edilir [17]. Sıfır boyutlu (0D) malzemelerin uzunlukları

genişliklerine eşittir. Ayrıca bu malzemelerin boyutları 100 nm'den küçüktür. Sıfır boyutlu (0D) malzemelerden bazıları şunlardır; homojen parçacık yüzeyleri halinde bulunan kuantum noktalar, fullerenler, çekirdek nanoparçacıkları ve içi boş nanokürelerdir (Şekil 1.3.). Nanomalzemelerin 3D, 2D, 1D ve OD boyuttaki görünüşleri ise Şekil 1.4.'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Sıfır boyutlu (0D) nanoyapılardan birisi olan fullerenin yapısı.

Ayrıca nanomalzemelerin her üç boyutu da 100 nm'den küçük ise, bu tür yapılar kuantum nokta, nanopartikül, nanokabuk ve mikro kapsül; iki boyutu 100 nm'den küçükse nanotel, nanotüp ve nanofiber; sadece bir boyutu 100 nm'den küçükse katman, ince film ve kaplama olarak çeşitlendirilir [18].



Şekil 1.4. Nanomalzemelerin 3D, 2D, 1D ve OD boyuttaki görünüşleri.

Nanoölçek düzeyinde olan yapıların farkı, yalnızca küçük ebatlarda olmaları değil küçük ebatlarda farklı fiziksel özellikler göstermeleridir. Ebatlar küçüldükçe kuantum özellikler ortaya çıkmaktadır. Atomların geometrik düzeninin maddenin bazı fiziksel özelliklerini etkilemesi bu olayın önemli sonuçlarından biridir. Karbondan elde edilmiş malzemeler bu konuda iyi örnekler olarak gösterilebilir. Ayrıca karbondan farklı elementlerden oluşmuş yapıların da boyutları küçülünce benzer özellikler göstermesi olayın ilginç tarafıdır.

Nanomalzemelerin benzersiz özellikleri, birçok alanda iyileştirme için büyük olanaklar sunmaktadır [19]. Özellikle nanomateriyaller üzerine enzim immobilizasyonu yoğun olarak çalışılmıştır. Grafenler, nanolifler, nanopartiküller, nanotüpler vb. gibi çeşitli nanoyapılı malzemelerin etkili immobilizasyon destekleri olduğu kanıtlanmıştır [20]. Bununla birlikte, enzim immobilizasyonu için son zamanlarda hibrit malzemeler kullanılmaktadır.

1.3. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapılar (hNFs)

Son zamanlarda yeşil kimyanın hayatımıza girmesiyle katalitik tepkimelerin kullanımı oldukça artmıştır. Ayrıca toksik olmayan, sentezi sırasında az işlem gerektiren, basit yöntemlerle sentezlenebilen, düşük maliyetli tepkimeler yeşil kimya açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla günümüzde hem bu özellikleri sağlayan hem de katalitik olarak ta aktiflik gösteren melez nanoçiçek yapılar katalizör kimyasında önemli yer tutmaya başlamıştır. Son zamanlarda "Melez" terimi kimyadan malzeme bilimine, mühendisliğe, kadar birçok farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır ve farklı araştırmacılar tarafından farklı "melez malzeme" tanımlamaları yapılmıştır [21-24]. Melez malzemeler, yeni ve geliştirilmiş özelliklere sahip bir malzemedir en az iki (organik ve inorganik) bileşenin sinerjik bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Organik veya inorganik bileşenler kullanılarak üretilen nanomelez malzemeler mikroskobik görünümde çiçek şekillerini andıran 3D yapı olarak adlandırılır [25, 26]. Melez malzemeler olarak yeni keşfedilen çiçek biçimli organik-inorganik yapılar (organik-inorganik ya da protein-inorganik nanomelez malzemeler), yeni bir melez katalizör sınıfıdır.

Çiçek şekilli organik-inorganik hibrit malzemeler, organik ve inorganik bileşenlere sahip, mikro metre boyuttaki hibrit malzemelerdir [27, 28]. Yapıdaki organik ve inorganik bileşenler arasındaki etkileşimler, güçlü bir sinerjik etki ortaya çıkarmakta ve bu sinerjik etki de malzemelerin kullanılabilirliğini artıran birçok avantaj sağlamaktadır. Bu sebeple bu malzemeler son on yılda büyük ilgi görmektedir [29-31].

Çiçek şekilli organik-inorganik hibrit malzemeler, üç boyutlu küresel nanoparçacıklar ile karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey-hacim oranına sahiptirler. Bunun nedeni bu hibrit malzemelerin morfolojik olarak incelendiğinde üç boyutlu yaprak benzeri yapılara sahip

olmalarıdır. Sonuç olarak, bu yapılar üç boyutlu küresel nanoparçacıklara göre yüzey reaksiyonlarının verimliliğini daha fazla arttırırlar [32]. Yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları, kataliz, algılama ve enerji depolama gibi uygulamalar için oldukça faydalıdır.

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar, ilk olarak sığır serum albümini (BSA) içeren fosfat tamponlu tuz çözeltisine (PBS) yanlışlıkla bakır sülfat eklenmesi ve ardından oda sıcaklığında 3 gün inkübasyon edilmesi sonrasında Dr. Zare ve çalışma grubu tarafından keşfedildi [29]. Stanford Üniversitesi'nden Richard Zare, Jiandu Lei ve Jun Ge (2012), organik bileşen olarak lakkaz, lipaz, BSA, karbonik anhidraz gibi çeşitli protein ve enzimleri, inorganik bileşen olarak Cu^{2+} iyonunu kullanarak nano boyutta yapraklardan oluşan mikro boyutlu çiçek şeklinde hibrit yapıları oluşturdular. Burada proteinler ve enzimlerin kolaylıkla immobilize edildiği ve bu şekilde immobilize edilen lakkaz gibi enzimlerin serbest enzimlere göre oldukça yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir [33, 34].

İlk kez Dr. Zare ve arkadaşları tarafından tesadüfen sentezlenen bu protein-inorganik hibrit nanoçiçek yapıların katalitik aktivitelerinin yüksek olmasının nedenleri aşağıda verildiği şekilde rapor edilmiştir [29];

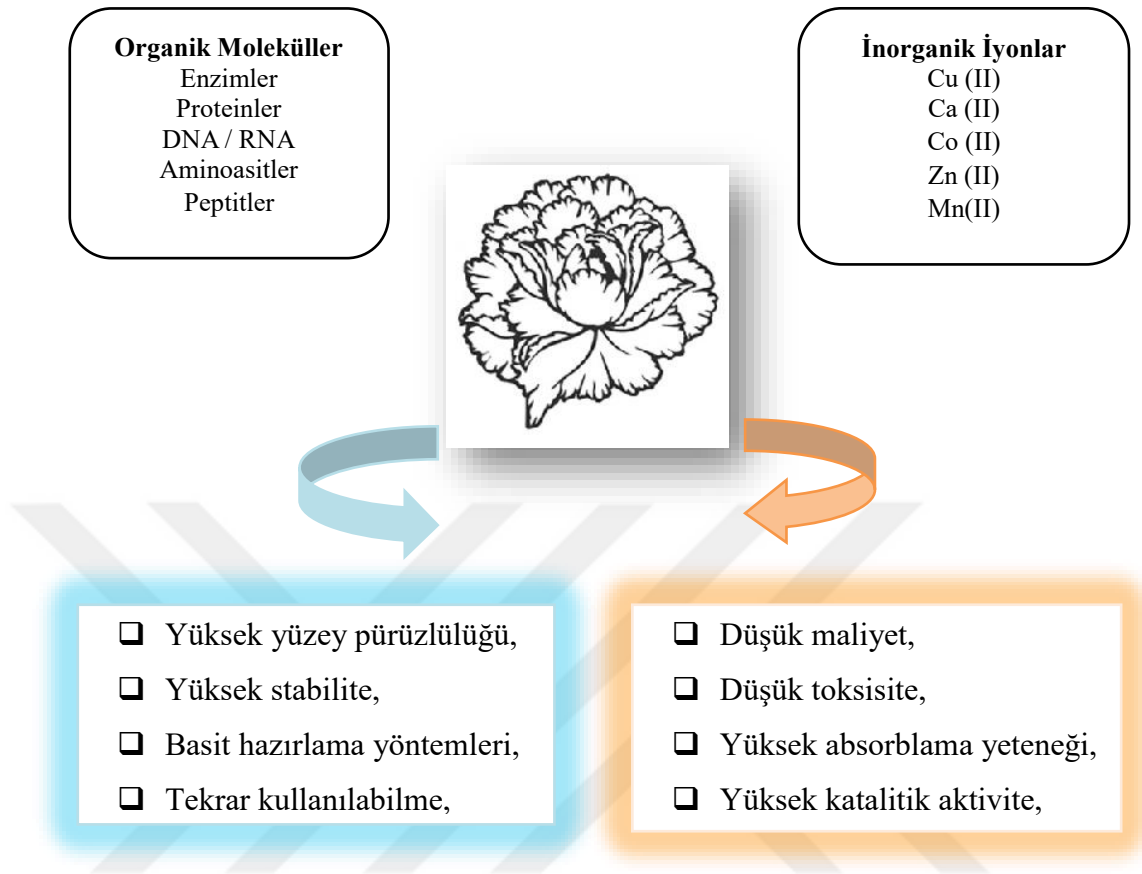
1. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) kütle transfer sınırlamalarına neden olmayan geniş yüzey alanına sahip olmaları,
2. Enzimin karşılıklı etkisi ve her birisi metal iyonu içeren organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) mikro çevresi,
3. Sıkıştırılmış enzim moleküllerinin ortak etkileşimi,

Hibrit nanoçiçek yapıların (hNFs) oluşumu sırasında öncelikle protein molekülleri, metal iyonları ile kompleksler oluşturarak, birincil metal fosfat kristalleri için çekirdeklenme bölgeleri haline gelir [35-37]. Protein ve metal iyonları arasındaki bu etkileşim sonrasında çiçek yaprakları şeklinde olan mikrometre büyüklüğünde parçacıkların büyümesine yol açar. Nanomelez malzemelerde organik bileşen olarak bir enzim kullanıldığında, serbest enzime kıyasla gelişmiş enzimatik aktivite ve stabilite sergiler. Bu durum, yüksek yüzey alanına ve nanomelez malzemelerde enzimlerin immobilizasyonuna bağlanmaktadır.

Dr. Zare ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada BSA (sığır serum albumini) kullanarak $\text{BSA-Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanomelez malzemeleri sentezlemişlerdir. Dr. Zare ve ekibi tarafından sentezlenen bu hibrit yapılar boyutları mikrometre (yaklaşık 5-6 μm) ölçeğinde olmasına rağmen nano boyutlu yapraklardan oluşması sebebi ile nano malzeme özelliği göstermektedirler. Tanım olarak “protein-inorganik hibrit nanoçiçekler” çiçek benzeri görünümde üç boyutlu (3D) bir yapıyı ifade eder [38-41]. Nanoçiçekler olarak adlandırılan, çiçek benzeri morfolojiye sahip protein-inorganik hibrit nanoyapılar, hapsolmuş biyomoleküllerin etkinliğini, kararlılığını ve dayanıklılığını büyük ölçüde artırma yetenekleri nedeniyle artan bir ilgi görmektedir. Dr. Zare ve arkadaşlarının ortaya koyduğu bu sentez yöntemi, bilim insanları tarafından kullanılarak benzer yapıdaki nanoçiçek malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu yapılarak farklı alanlarda uygulanmıştır [42-44].

Nanomalzemeler arasında artık özel bir sınıf olan nanoçiçek yapıları ayırt edebiliriz. Bu yeni nanoyapılar, özel konumu klasik küresel nanopartiküllere kıyasla daha yüksek bir yüzey-hacim oranına izin veren ve böylece nano-akışkanlar için yüzey reaksiyonlarının verimliliğini önemli ölçüde artıran nano tabakaların topografik özellikleri nedeniyle bilim insanlarının ilgisini çekmektedir.

Yapılan çalışmalarda nanoçiçek yapıların sentezinde organik kısım olarak; enzimler [45], nükleik asitler [46], amino asitler [47], proteinler [48], polimerler [49] yapılar ve inorganik kısım olarak bakır [50], kalsiyum [51], kobalt [52], çinko [53] gibi bazı metal iyonlarının kullanıldığı görülmektedir. Organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılara ait özellikler Şekil 1.5.’te verilmiştir.



Şekil 1.5. Organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılara ait özellikler.

Enzim moleküllerine ek olarak, enzimatik olmayan hNF'lerin hazırlanmasında farklı biyomoleküller de geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Yılmaz ve arkadaşları (2022) ilk kez bakır bazlı HNF'lerin sentezine taurin uyguladı. Bu HNF'ler, *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *Bacillus cereus* ve *Candida albicans*'a karşı önemli antibakteriyel aktivite göstermiştir [54]. Bazı yeni raporlar, bitki özleri kullanılarak sentezlenen HNF'lerin ayrıca gelişmiş antibakteriyel performansa sahip olduğunu göstermiştir [55, 56]. Ayrıca Çalışkan ve çalışma grubu (2022) [57] ve Bor ve çalışma grubu (2022) [58], bitki özlerini kullanarak sentezlenen HNF'lerin, enzim inhibitör aktivitesini artırabildiğini bildirmiştir. Bu nedenle tıbbi bitki özleri kullanılarak hazırlanan HNF'lerin ilaç, cilt bakımı ve kozmetik endüstrilerinde kullanılması beklenmektedir.

Proteinlerin yaklaşık üçte biri biyolojik işlevleri ve bu biyolojik işlevleri yerine getirmek üzere özelleştikleri yapıları için bir metal iyonuna ihtiyaç duyar. Cu(II), Co(II), Fe(II),

Ni(II), Zn(II), Ca(II) gibi bazı metal iyonları yaşam için zorunludur ve proteinlerle kompleks oluşturabilirler [59]. Bu metal iyonları elektron çifti alıcılarıdır ve proteinlerin yapısında bulunan *S*, *O* ve *N* gibi elektron verici atomlar ile koordinasyon bağı yapabilirler [60]. Metal iyonlarının reaktivitesinin proteinler ile birleşmesi sonucunda ortaya çıkan çiçek şekilli organik-inorganik hibrit yapılar benzersiz özelliklere ve fonksiyonlara sahip olurlar [61, 62].

1.3.1. Organik-Inorganik Hibrit Nanoçiçeklerin Sentez Mekanizması

Fosfat tamponu ve tuzların varlığında, organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) oluşumu üç basamakta açıklanmaktadır [63-65] (Şekil 1.6.).

1. Öncelikle çiçeklenme ve kristallerin oluşumu (çekirdeklenme)
2. Kristallerin büyümesi (büyüme)
3. Çiçek benzeri hibrit yapının oluşumu (tamamlanma)

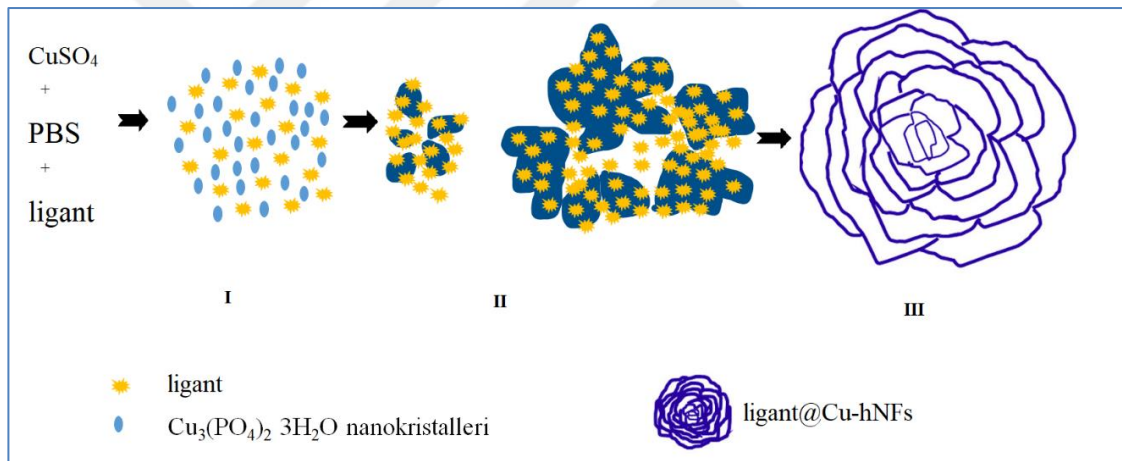
Çekirdeklenme: Bu aşamada kullanılan metalin türüne göre metal iyonları elektrostatik etkileşim yoluyla negatif yüklü fosfat gruplarına bağlanır ve birincil kristaller oluşur. Oluşan birincil kristaller, organik molekül için birkaç ayrı metal bağlanma bölgesi sağlar ve organik moleküldeki (protein, enzim, ligant) amino gruplarıyla metal iyonları koordinasyon oluşturur. Oluşan bu kompleksler, birincil metal fosfat kristalleri için çekirdeklenme alanları oluşturur.

Büyüme: Bu aşama, organik molekülün ve birincil kristallerin iri topaklar haline geldiği ve büyük agregatların oluştuğu aşamadır. Bu basamakta metal fosfat kristallerinin kinetik olarak kontrollü büyümesi gerçekleştirilir ve nano çiçeklerin ayrı taç yaprakları oluşturulur. Kinetik olarak, yüzey kaynaklı metal fosfat kristalinin gelişmesi/büyümesi kinetik olarak kontrol edilir, başlangıçta görünen yapraklar çiçek-şekilli oluşumuna sebep olur bu yığılmanın nedeni metalin bağlanma bölgeleridir.

Tamamlanma: Son aşama olan tamamlanma aşaması, dallı ve çiçek benzeri bir yapının oluşması ile sonuçlanır. Ayrıca bu basamak oluşan yaprakları birbirine bağlamak için bir “tutkal” olarak görev yapar. Nano boyuttaki bu yapraklar bir araya gelerek birbirine

bağlanırlar (anizotropik büyüme) ve çiçek benzeri şekillere sahip organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar oluşur [33, 66-68].

HNF'lerin gelişiminin erken aşamalarında olduğu göz önüne alındığında, HNF'lerin oluşum mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Bununla birlikte, metal fosfatların ve organik moleküllerin birincil çekirdeklenme bölgelerinin oluşumunun ve bu birincil çekirdeklenme bölgelerinin [69] zamana bağlı anizotropik büyümesinin oluşumundan sorumlu olduğuna inanılmaktadır. Ayrıca sentez sırasında kullanılan ultrasonikasyon ve vorteksleme gibi yöntemler ile öncüllere kinetik enerji verilerek HNF'lerin büyüme süresinin azaltıldığı yapılan çalışmalarda görülmüştür. Burada metal iyonları hem fosfat gruplarıyla hem de enzimle reaksiyona girme yeteneğine sahiptir. Sonuç olarak elde edilen bu üç boyutlu nanoçiçekler (hNFs) bir ve iki boyutlu benzerleriyle karşılaştırıldığında geniş yüzey alanı ve katalitik aktivite özelliği göstermektedir [33, 34].

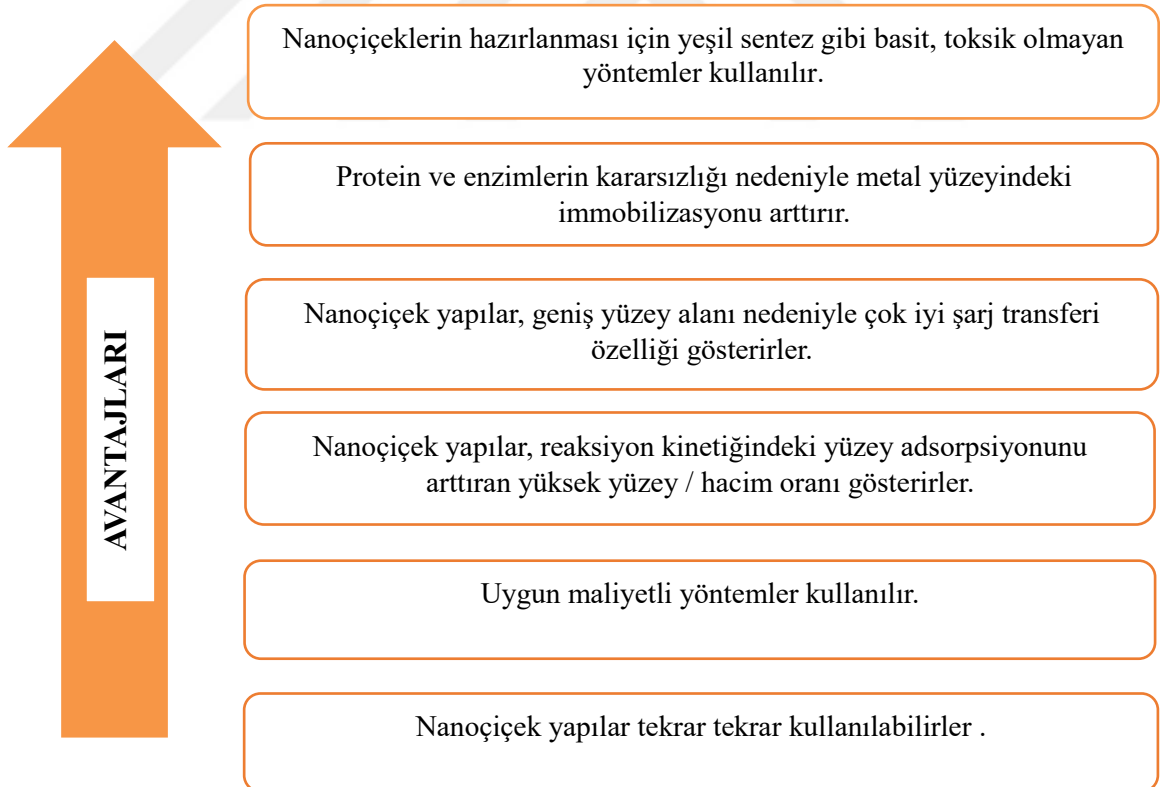


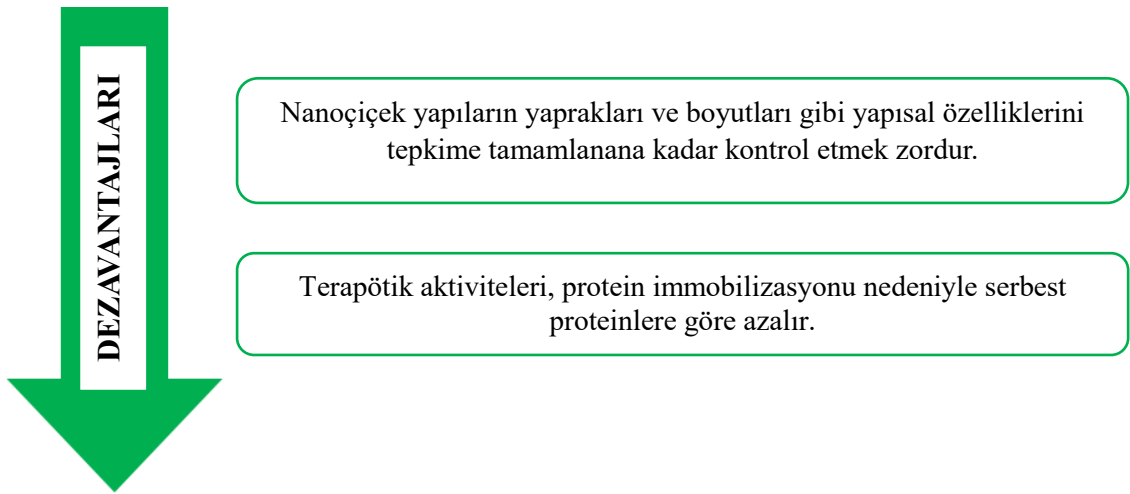
Şekil 1.6. Organik-İnorganik hibrit nanoçiçeklerin sentez mekanizması.

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapıların boyutunu etkileyen faktörlerden en önemlisi organik maddenin derişimidir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiş verilerin ortalama boyutuna dayanarak, organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin boyutu 2 ila 30 μm arasında değişmektedir. Ayrıca yaprakların gözenek boyutu da yaklaşık 0,10 μm 'dir. İlginç olan çiçek şeklindeki organik-inorganik hibrit yapılar mikrometre ölçekte olmalarına rağmen, bunlar nano boyuttaki yapraklardan meydana gelmektedir. [69].

1.3.2. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçeklerin Avantajları ve Dezavantajları

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar, basit sentez yöntemi, yüzey reaksiyonunun stabilitesini ve verimliliğini artırma gibi çeşitli avantajlarıyla son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Burada hem organik hem de inorganik maddelerin kombinasyonu oldukça önemlidir. Çok yönlü bir kompleks özelliği gösteren organik-inorganik hibrit malzeme, istenen özelliklere sahip yeni malzemelerin eldesi için alternatif bir form olarak ortaya çıkmıştır. Malzeme bilimi ve mühendisliğindeki son gelişmeler, organik-inorganik hibrit malzemelerin, benzersiz veya geliştirilmiş performanslarla makul tasarımında ve doğru sentezinde kesin bir yol kat etmiştir. Ayrıca, bu malzemeler, geniş spesifik yüzey alanları, güçlü adsorpsiyon kapasiteleri, mükemmel katalitik yetenekleri ve verimli yükleme kapasiteleri nedeniyle artan ilgi görmüştür. Organik-inorganik hibrit nanoçiçekler yapıların (hNFs) avantajları ve dezavantajları Şekil 1.7.'deki gibidir:





Şekil 1.7. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) avantajları ve dezavantajları.

Nanoçiçek yapılar üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, bu malzemenin dezavantajı uzun sentez süresidir. Üç günlük kuluçka (inkübasyon) süresi endüstriyel kullanımlar için pratik değildir. Bu sorunu çözmek için Batule ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada [70] ilk kez hızlı bir yöntem önerdi. Mevcut çalışmada, protein içeren bakır nanoçiçeklerin (protein-NF'ler), sonokimyasal yöntemi [71] kullanarak oda sıcaklığında 5 dakikadan daha kısa sürede hızlı ve kolay bir şekilde sentezlenebileceği gösterildi. Daha sonrasında, sonokimyasal olarak sentezlenmiş glikoz oksidaz (GOD)-bakır hibrit nanoçiçeklerin, hapsedilmiş GOD ve peroksidaz taklit eden nanoçiçeklerden türetilen ikili enzimatik aktiviteye sahip olduğu doğrulandı ve yüksek hassasiyet, seçicilik ve yeniden kullanılabilirlik ile glikoz tespiti için başarıyla uygulandı. Elde edilen veriler, insan kan serumundaki glikozu belirlemek için yapılan çalışmalarla da desteklendi. Bu sonokimyasal strateji, klinik olarak önemli hedef molekülleri tespit edebilen çeşitli oksidatif enzim-inorganik hibrit nanoçiçeklerin yapımı için genişletilmesinin büyük bir potansiyele sahip olduğunu gösterdi.

Kuluçka süresinin (inkübasyon) uzun olması ile ilgili yapılan başka bir çalışmada ise; Özdemir ve çalışma arkadaşları (2021); protein-inorganik hibrit nanoçiçekleri, hemoglobin ve bakır iyonu kullanılarak hızlı sonikasyon yöntemiyle 10 dakikada sentezlediler. Yapısı çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle aydınlatılan protein-inorganik

hibrit nanoçiçek yapılar; farklı metal iyonları, organik çözücüler, inhibitörler ve depolama koşulları varlığında aktivitesi ve stabilitesi de serbest hemoglobin ile karşılaştırılarak değerlendirildi. Sentezlenen hibrit nanoçiçek yapı, tüm inhibitörlerin varlığında başlangıç aktivitesinin %85'inden fazlasını korudu. Ayrıca serbest hemoglobinden farklı olarak farklı saklama koşullarında 3 gün boyunca tüm aktivitesini korudu. Sonuçlar, yeni hibrit nanoçiçeklerin, katalitik biyosensörler ve çevresel veya endüstriyel katalitik süreçler gibi farklı biyoteknolojik uygulamalarda umut verici olabileceğini gösterdi [43, 72].

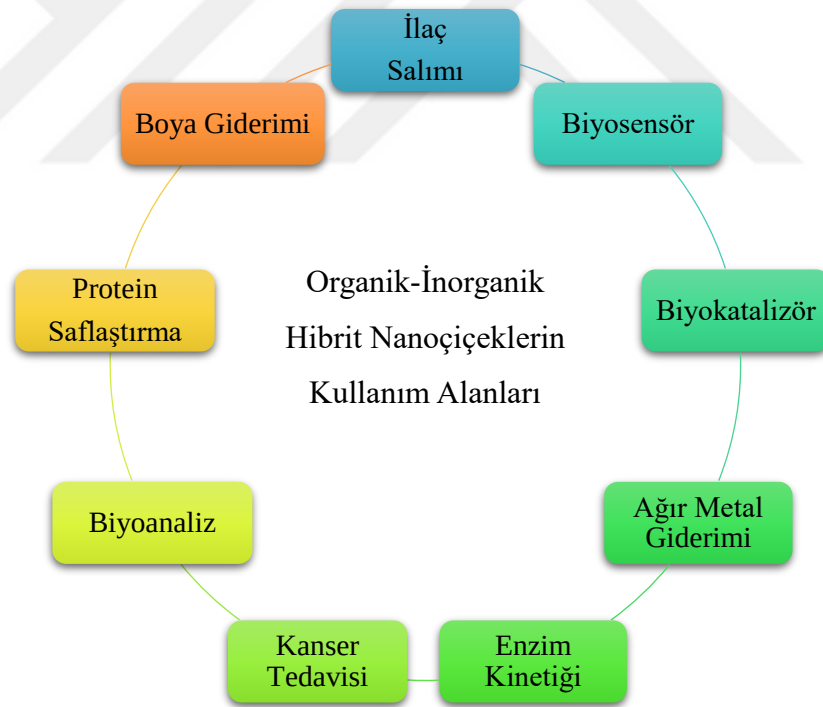
Diğer dezavantajlarından birisi de, organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin oluşumu için gerekli olan, içinde bir amit grubu bulunan moleküllerin zorunlu seçimidir. Bu amit grubu, nanoçiçek yapısının oluşumunu kolaylaştırır. Diğer dezavantajlar arasında hibrit nanoyapıların sentezinde zayıf tekrarlanabilirlik sayılabilir [73].

Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin başlıca avantajları yüksek katalitik stabiliteye ve geliştirilmiş enzim aktivitesine sahip çiçek benzeri bir yapıya enzim immobilizasyonu için yeşil ve verimli bir strateji içerir. Bu nanoçiçekler kararlı bir yapıya ve uzun süreli kararlılığa sahiptir. Maliyetleri düşüktür ve çok basit bir sentez prosedürüne sahiptirler [74].

1.3.3. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Kullanım Alanları

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar üstün katalitik potansiyellerinden dolayı geniş bir endüstriyel ve biyoteknolojik uygulama yelpazesi sunmaktadır. Şimdiye kadar, çeşitli enzim bazlı hibrit nano yapılar sentezlenmiştir. Bu sentezlenen yapıların biyomedikal cihazlar, biyosensörler, biyoanaliz, endüstriyel biyokataliz, atık su arıtımı ve kanser gibi biyoteknoloji ve tıp alanındaki uygulamaları mevcuttur. Nanomelez malzemelerin uygulama alanlarından bir diğeri de diyabet, Parkinson, Alzheimer vs. gibi durumların hızlı ve kesin bir şekilde tespiti için biyosensör olarak kullanılmasıdır. Ayrıca organik-inorganik hibrit nanoçiçek malzemeler bölgeye özgü etki göstermelerinden dolayı ilaçların kontrollü dağıtımı için kullanılmaktadır. Son araştırmalar, Raman spektroskopisi kullanarak yüzey hassasiyetini arttırmak için nanoçiçeklerin 3D yapısını göstermektedir. Bu malzemeler, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları nedeniyle gelecekte akıllı bir malzeme olarak hayatımızda daha fazla yere sahip olacaktır [75-77].

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ bazlı nanoçiçekler, Lewis asidik bakır bölgeleri ve geniş spesifik yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmiştir [78, 79]. Özellikle, gözenekli ve katmanlı yüzey yapısından yararlanan bu tür nanoçiçekler, kütle transfer direncini büyük ölçüde azaltabilir ve nanoçiçekler ile substratlar arasındaki etkileşimi büyük ölçüde iyileştirebilir [27, 80]. Geniş bir yüzey alanına ve yüksek stabiliteye sahip bu tür organik-inorganik bakır bazlı hibrit nanoçiçekler, organik boyaların katalitik indirgenmesi için ideal yapılar sağlayabilir [81, 82]. Organik boyalar tekstil, boya, plastik ve kâğıt gibi birçok kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [83]. Boyaların kanserojen doğası nedeniyle, boya içeren atık sular büyük çevresel kaygılara neden olur. Bu nedenle, organik boyaların atık sudan uzaklaştırılması çok zordur. Son yıllarda, kirlenmiş suyun arıtılması için çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler geliştirilmiş ve kullanılmıştır [84-87]. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin uygulama alanları Şekil 1.8.'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin uygulama alanları.

DNA/RNA, DNA/protein içeren hibrit nanoçiçek yapılar ve DNA/RNA/peptit gibi çeşitli biyomolekül türlerinin tek bir hibrit nanosistemde kombinasyonu, kanser terapisinde çok

çeşitli işlevleri gerçekleştirmek için geliştirilmiştir. Nano yapılar ile entegre edilmiş aptamerler, birçok uygulama alanına sahiptir. Bu uygulama alanları, biyo görüntüleme ajanları, ilaç yükleme bölgeleri, seçici kanser hücresi tanıma, hedeflenen antikanser ilaç dağıtımı şeklinde sıralanabilir. DNA/RNA hibrit nano yapılar, aptamerler, biyo görüntüleme ajanları ve ilaç yükleme yerleri gibi sayısız fonksiyonel kısım ile kolayca birleştirilebilir, çeşitli kanser terapileri için kullanılabilir [30].

Li ve çalışma arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, bir elektrokimyasal biyosensör geliştirmişlerdir. Burada örnek olarak *Escherichia coli* (*E. coli*) alınarak idrardaki canlı bakterileri doğru ve hızlı bir şekilde ölçmek için çalışmalar yapılmıştır. Burada elde edilen organik-inorganik hibrit nanoçiçekler (GOD&HRP-Cu₃(PO₄)₂), çok basit bir tek adımlı prosedürle elde edildi ve canlı *E. coli*'yi hızla ve spesifik olarak ölçmek için kullanılmış ve elde edilen sonuçlar, önerilen elektrokimyasal biyosensörün, klinik ortamlarda, idrardaki canlı bakterilerin tanısında ve izlenmesinde büyük bir potansiyel uygulamaya sahip olduğunu göstermiştir [88].

Minsoo ve çalışma arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, klinik insan kan örneklerinde çoklu kolesterol tespiti için mikro ölçekli iyi plakalı bir kolorimetrik test geliştirdiler. Bu sistem için kan numunelerindeki kolesterol seviyelerini belirlemek için çoklu enzim içeren organik inorganik hibrit nanoçiçek sentezlediler. Burada inorganik bileşen olarak bakır fosfat ile organik bileşenler olarak hem kolesterol oksidazı (ChOD) hem de yaban turpu peroksidazını (HRP) tutan yeni bir çoklu enzim kullandılar. Hibrit nanoçiçekler, oda sıcaklığında 5 dakika içinde son derece basit ama hızlı sonikasyon yöntemiyle sentezlendi. Nanoçiçeklerdeki ChOD, yalnızca numunede kolesterol varlığında H₂O₂ oluşumunu katalize etti. Oda sıcaklığında üç hafta boyunca mükemmel stabilite ile yüksek kolesterol düzeylerini (hiperkolesterolemi) teşhis etmek için uygun olan, 10 ila 70 µM doğrusal aralığı ile 8 µM kadar düşük hedef kolesterol konsantrasyonlarını saptamak için kullanıldı. Sonuç olarak; elde edilen biyosensör, insan kanında ortalama karışan biyomoleküllerin varlığında bile hedef kolesterolü saptamak için mükemmel bir seçicilik sergiledi ve insan kan serumu numunelerini kullanırken yüksek derecede kesinlik gösterdi [89]. Bu nedenle, bu hibrit nanoçiçek bazlı tahlil, klinik uygulamada kolesterolün çoklu ve güvenilir ölçümü için kullanılabilir ve çeşitli biyoteknolojik

uygulamalar için çok adımlı kademeli enzimatik reaksiyonlar hazırlamak üzere diğer enzimlerle kolayca genişletilebilir.

Liu ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, sinyal amplifikasyonu işlevlerini entegre eden çift fonksiyonlu streptavidin (SA)-horseradish peroksidaz (HRP) hibrit nanoçiçek yapılar, kolay olarak tek basamakta yeşil sentez yöntemi ile sentezlediler. Hazırlanan SA-HRP-Cu₃(PO₄)₂ hibrit nanoçiçek yapılara bol miktarda HRP yüklemişlerdir. Bu malzemeler, serbest enzime kıyasla yüksek katalitik aktivite, stabilite ve dayanıklılık gösterdiğinden dolayı biyo-tahlil için sinyal etiketi gereksinimine büyük ölçüde uyduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca, genel SA-biyotin bağlanma etkileşimi nedeniyle, SA-HRP-Cu₃(PO₄)₂ hibrit nanoflowerlar biyotinlenmiş antikoru evrensel yakalama yeteneğine sahiptir [90]. Sunulan bu yaklaşım, biyosensör ve biyotıptan biyokatalitik sürece kadar çeşitli uygulamalar için isteğe bağlı hibrit sistem geliştirmek için büyük umut vaat etmektedir.

Kirletici maddeler olan ağır metal iyonlarının ve farklı biyolojik moleküllerin tespiti, birçok çalışma için önemli bir yere sahiptir. Somtürk ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, organik kısım olarak sığır serum albumin ve inorganik kısım olarak Cu(II) iyonlarını kullanarak hibrit nanoçiçekleri (BSA-NF'ler) sentezlemişlerdir. Sonrasında bu sentezlenen yapıların, kadmiyum ve kurşun iyonları için sigara, su, gıda ve saç örneklerinde adsorban olarak kullanıldığını bildirilmişlerdir [91].

Chung ve çalışma grubu (2018) yaptıkları çalışmada; inorganik bileşen olarak bakır ve organik bileşen olarak lakkaz, fosfat glikoz oksidaz (GOD), katalaz enzimi kullanarak üç farklı hibrit nanoçiçek yapıları sentezlemişlerdir. Bu nano yapıları kullanarak glukoz biyoyakıt hücresi geliştirmişlerdir [92].

Munyemana ve çalışma arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada, kolajen (CL) proteinini kullanarak hibrit nanoçiçek yapı olan CL-Zn₃(PO₄)₂'nin sentezini gerçekleştirdiler. Burada metal olarak Zn₃(NO₃)₂ kullanıldı ve farklı sürelerde inkübe edildi. Daha sonrasında elde edilen hibrit nanoçiçek yapıların suyun oksidasyonuna karşı gösterdiği katalitik aktivite tayin edildi [93].

Mohammad ve çalışma arkadaşları (2020), manyetik polidopamin (PDA), Cu(II) ve Fe_3O_4 kullanarak manyetik PDA-Cu nanoçiçekleri sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Sonrasında ise sentezledikleri bu manyetik hibrit nanoçiçek yapıları organik boyaların indirgenmesi amacıyla kullanmışlardır. Burada azo boyar madde olarak; mutasyon, deformite, kanser ve çeşitli hastalıkları daha da indükleyen bozunmaya karşı direnci nedeniyle metilen mavisi (MB) kullanılmıştır. Sonuçlara göre, MNP'ler PDA-Cu NF'ler, bakır fosfat ve PDA bileşimlerinden dolayı MB'nin parçalanmasında etkili bir katalizör görevi sergilemiştir [81].

Ahmadpoor ve çalışma arkadaşları (2021) yaptıkları çalışmada [36], ahşabın hiyerarşik yapısından esinlenerek, hafif koşullar altında basit bir yöntemle hibrit lignosülfonat (LS) ve bakır fosfat nanoçiçeklerini sentezlemişlerdir. LS, ucuz, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilir olduğu için seçilmiştir. LS'nin Cu^{2+} 'ye kompleksleşme özellikleri, nanoçiçeklerin boyutu ve morfolojisi kontrol edilerek incelenmiştir. Yüksek katalitik aktiviteye sahip hazırlanmış Cu-LS nanoçiçekleri, metilen mavisi (MB) ve 4-nitrofenol (4-NP) dahil olmak üzere organik kirleticileri gidermek için kullanılmıştır. Ek olarak, geri dönüşüm testleri yaparak, neredeyse sabit katalitik performansla en az beş döngü için Cu-LS nanoçiçeklerin yüksek stabilitesini ve yeniden kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Cu-LS nanoçiçeklerinin sulu bir çözelti içindeki yapısal stabilitesini değerlendirmek için numuneler 30 gün boyunca oda sıcaklığında tutulmuştur. Katılar daha sonra santrifüjleme işlemiyle ayrılmış ve SEM analizi alınmıştır. Sonuç olarak, gözenekli ve çiçek benzeri Cu-LS yapısı 30 gün boyunca korunmuştur [94].

Gao ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada, hemoglobin (Hb) ve Mn(II) iyonu kullanarak (Hb)- $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ hibrit nano yapıyı sentezlediler ve bu sentezlenen hibrit nano yapıyı bir hidrojen peroksit (H_2O_2) elektrokimyasal biyosensörü oluşturmak amacıyla kullandılar. Yeni tasarlanmış bu biyosensör, H_2O_2 'nin seçici ve hassas ölçümünde beklenenden daha yüksek bir elektrokimyasal performans sergilemiştir [95].

Özdemir ve çalışma arkadaşları [46], lipaz-inorganik hibrit nanoçiçeklerin (L-hNF'ler), endüstriyel değer açısından önemli olan birkaç yeni özelliğe sahip olduğunu belirterek bununla ilgili bir çalışma yapmışlardır. Detaylı olarak, lipaz inorganik hibrit

nanoçiçeklerin farklı parametrelerde üretimini raporlayıp, sentezlenen nanoçiçeklerin farklı konsantrasyonlarda metal iyonları ve organik çözücüler varlığında enzimatik aktivitelerini değerlendirmişlerdir. Bu yeni lipaz-inorganik hibrit nanobiyokatalizör, kimyasal, biyokimyasal, farmasötik ve biyoteknolojik olanlar gibi birçok endüstriyel süreçte umut verici olmuştur.

Serinbaş ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada [34], $(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ CP-NFs yapının sentezini gerçekleştirdikten sonra, Fe^{3+} iyonlarını nanoçiçek yapının yüzeylerine bağlamışlardır. Karakterizasyon yöntemleriyle yapısı aydınlatılan Fe^{3+} -CP-NF'leri, DNA için bazı adsorpsiyon parametrelerinin araştırılmasında kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarından elde edilen bazı veriler şu şekildedir: Fe^{3+} -CP-NF'ler üzerinde maksimum DNA adsorpsiyonu 845,8 mg/g gibi mükemmel bir değer olarak bulunurken, Fe^{3+} iyonları içermeyen nanoçiçekler DNA'yı sadece 25,3 mg/g adsorbe etmiştir.

Huang ve arkadaşları BSA-bakır hibrit nanoçiçekleri, Rhodamine B gibi organik kirleticileri yüksek bir verimlilik oranıyla ayrıştırmak için uyguladılar ve burada kirleticilerin %97'ye kadarı 4 saat içinde uzaklaştırıldı. BSA-bakır hibrit nanoçiçekler ayrıca su, saç, yiyecek ve hatta sigara numunelerinde kadmiyum ve kurşun iyonları için etkili adsorbanlar olarak uygulandı [96]. Kırmızı kan hücresi benzeri BSA-çinko hibrit nanoçiçekler hazırlandı ve bakır iyonlarının adsorpsiyonu için kullanıldı. 30 dakikalık adsorpsiyon sırasında, bakır iyonlarının %98,9'u adsorbe edildi, bu sonuç bakır iyonlarının hızlı ve verimli bir şekilde uzaklaştırılma potansiyelini işaret etti.

Fatima ve arkadaşları (2021), mikrobiyal transglutaminaz (MTGase) hibrit nanoçiçek yapıların (MTGase HNF) meme kanseri hücreleri (MCF-7) üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla bir çalışma yaptılar [44]. Serbest MTGase, MCF-7 hücre hattına karşı önemli sitotoksik etkiler göstermemesine rağmen, MTGase HNF'ler 24 saatlik tedaviden sonra kanserli hücrelerin %80'ini öldürdü. Sonuç olarak; MTGase HNF'lerin hücre büyümesini durdurarak MCF-7 hücrelerine karşı etkili olduğu yapılan bu çalışma sonucunda belirlenmiştir [97].

Zhu ve çalışma arkadaşları (2013), lakkaz hibrit nano yapıları içeren bir membran kullanılarak fenolün hızlı bir şekilde tespit edildiğini bildiren bir çalışma yapmışlardır.

Aynı zamanda glukoz oksidaz (GOD), yaban turpu peroksidaz (HRP), lakkaz ve katalaz enzimleri kullanılarak çok enzimli organik-inorganik hibrit nano yapı sentezi geliştirilmiştir [98]. Bu yeni sensör H_2O_2 'nin difüzyonunu ve ayrışmasını büyük ölçüde azalttığını ve glukoz tespiti için hassasiyeti büyük ölçüde artırdığı belirlenmiştir.

Amit veya amin gruplarına sahip herhangi bir molekül teorik olarak hibrit nanoçiçeklerin sentezi için inorganik iyonlarla birlikte kullanılabileceğinden, hibrit nanoçiçeklerin hazırlanmasında organik bileşenler olarak proteinler dışındaki diğer biyomolekül türleri de kullanılmıştır. Wu ve arkadaşları (2016), hibrit nanoçiçekler hazırlamak için bakır sülfatla amino asitleri başarıyla kullanmıştır [99]. Sentez, çiçek benzeri yapıların tamamen çiçek açması için PBS'de (pH 7,4) bakır sülfat çözeltisine amino asit eklenmesini ve oda sıcaklığında 1 gün inkübe edilmesini içeriyordu. Ortaya çıkan nanoçiçekler, yüksek yüzey-hacim oranlarına sahip amino asitlerin R gruplarının hakim olduğu gözenekli yapılara sahipti. İlginç bir şekilde, bakır fosfatın varlığı nedeniyle, amino asit-bakır hibrit nanoçiçekler, bakır iyonları ve hidrojen peroksit arasındaki Fenton benzeri reaksiyon mekanizmasının bir sonucu olarak peroksidaz benzeri aktivite sergiledi.

Chung ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2018); kan örneklerinde kolesterol seviyelerini tespit etmek amacıyla organik inorganik hibrit nano yapıları sentezlediler. Burada organik bileşenler olarak hem kolesterol oksidazı hem de yaban turpu peroksidazı (HRP) ve inorganik bileşen olarak Cu^{2+} iyonunu kullanarak bakır fosfatı içeren organik inorganik hibrit nano yapıların sentezini gerçekleştirdiler. Nano yapılardaki kolesterol oksidaz, H_2O_2 oluşumunu yalnızca numunedeki kolesterol varlığında katalize eder. Böylece kullanılan kromojenik substrat olan 3,3',5,5'-tetrametilbenzidinin (TMB) mavi renkli bir ürüne dönüştürülmesine yol açar. Biyosensör, insan kanına karışan biyomoleküllerin varlığında bile hedef kolesterolü tespit etmek için mükemmel bir seçicilik gösterdiğini belirlemişlerdir [89].

Organik inorganik hibrit nanoçiçek yapıların, tıbbi alanda biyosensörlerin yanı sıra hastalıkların tedavisinde ve önlenmesinde gösterdikleri performans için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde verimli ve biyolojik olarak parçalanabilen hemostatik

malzemeler sivil ve askeri klinikte giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Ancak geleneksel hemostatik materyallerin özellikle damarlanma açısından zengin olan parankimal organlarda beklenen etkiyi sağlaması zordur. Bu zorlukları ortadan kaldırmak amacıyla Yan ve arkadaşları (2017) tarafından bir çalışma yapıldı. Bu çalışmada, hızlı hemostaz için kitosan/kalsiyum pirofosfat nanoçiçekleri (CPNFs-Col sünger) ile güçlendirilmiş, biyolojik olarak parçalanabilen bir kolajen sünger tasarlandı. CNPFs-Col süngeri, pıhtılaşma kademesinin içsel yolunu aktive edebilir, hemositlerin ve trombositlerin yapışmasını indükleyebilir, kan pıhtılaşmasını teşvik edebilir ve *in vitro* ve *in vivo* kanama kontrolünü sağlayabilme özelliklerinden dolayı klinik hemostatik uygulamalar için umut verici bir aday olacağı sonucuna varılmıştır [100].

1.3.4. Organik-İnorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Katalitik Uygulamaları

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapıların en önemli kullanım alanlarından birisi de katalizörlerdir. Şimdiye kadar, biyo-algılamadan kirletici giderme, protein sindirimi, biyoyakıt hücresi ve hatta endüstriyel biyokataliz dahil olmak üzere diğer katalitik uygulamalara kadar değişen biyoteknoloji uygulamaları için geliştirilmiş katalitik performanslara sahip birçok hibrit nanoçiçek geliştirildi.

Lin ve arkadaşları tarafından tripsin-bakır hibrit nanoçiçekler sentezlenmiş ve bunların proteom analizindeki uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [101]. Nanoçiçekler içinde hapsolmuş tripsin, en az 12 saat süren serbest tripsin ile karşılaştırıldığında, protein sindirimi için sadece 1 dakika alarak çok verimliydi. Başka bir proteolitik enzim olan kimotripsin de kalsiyum iyonları ile karıştırılarak hibrit nanoçiçekler hazırlandı ve BSA ve insan serum albümininin sindirimi için serbest enzimlerden sırasıyla %48 ve %34 daha yüksek proteolitik aktiviteler gösterdi [102].

Yapılan bir çalışmada Ge ve çalışma grubu (2012); lakkaz nanoçiçek yapıların stabiliteyi uzattığını ve lakkaz enzim aktivitesini doğal enzime kıyasla ~%500 artırdığını bildirmiştir [103]. Nadar ve arkadaşları (2016), bakır hibrit nanoçiçeklerin %204 daha fazla aktiviteye sahip olduğunu ve serbest glukozamilaz formuna göre yarı ömür (50-70 °C aralığında) açısından termal stabilitede iki kat iyileşme olduğunu gösterdiler [104].

Miranda ve çalışma grubunun (2022) yaptığı çalışmada, çiçek morfolojisine sahip ZnO nanoyapıları, bir *Aloysia triphylla* yaprağı ekstresi kullanılarak yeşil bir yaklaşımla sentezlendi. Ekstrakt, indirgeyici ve stabilize edici bir madde olarak görev yaptı. Ayrıca *Aloysia triphylla* özü, çiçek benzeri bir nanoyapı oluşturdu. ZnO nanoçiçeklerinin katalitik özellikleri, metilen mavisinin bozunmasıyla değerlendirildi. Bozunma hızı ve yüzdesi, ZnO konsantrasyonuna bağlıydı. En iyi sonuç, 100 mg/mL'lik bir konsantrasyon kullanılarak elde edildi ve organik boyanın 4 dakika içinde tamamen parçalanması sağlandı. Öte yandan, ZnO nanoçiçekleri, nanoçiçekler (pozitif) ve bakteriler (negatif) arasındaki birleşik diferansiyel yüklerden dolayı *P. aeruginosa* ile karşılaştırıldığında *S. aureus*'a karşı baskın antibakteriyel aktivite gösterdi [105].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların %10-15'inin atık suya geçtiği ve ön işlem görmeden doğrudan nehir ve göllere deşarj edildiği bildirilmiştir [106]. Ekolojik sosyallikleri, yüksek verimlilikleri ve ikincil kirlilik olmaması nedeniyle renkli atık suların arıtılması için özellikle enzimlerin kullanıldığı çeşitli yöntemler kullanılmış olsa da, serbest enzimlerin yeniden kullanılabilirliğinin olmaması ve yüksek maliyeti, birçok bilimsel ve teknik uygulamada kullanımlarını kesinlikle sınırlandırmaktadır.

Son zamanlarda yapılan bir diğer çalışmada ise Altınkaynak ve çalışma arkadaşları (2017), hibrit Türk karaturp peroksidaz-Cu²⁺ nanoçiçekleri hazırladılar [107]. Hibrit nanoçiçekler, victoria mavisi boya renk giderimi için verimli bir şekilde kullanıldı. Victoria mavisi için hibrit nanoçiçeklerin renk giderme etkinliği, 1 saat içinde serbest Türk karaturp peroksidazından %35 daha yüksekti. Ayrıca, hibrit nanoçiçekler mükemmel yeniden kullanılabilirlik sergilediler ve on döngüsel çalışmadan sonra bile victoria mavisi boyası için renk giderme verimliliğinin %77'sini korudular.

Zhang ve arkadaşları (2017), Weakley tipi bir polioksometalat Na₉[EuW₁₀O₃₆]-32H₂O ve biyomolekül dopaminden oluşan yeni inorganik-organik hibrit nanoçiçekler sentezlediler. Hibrit nanoçiçek, metil oranj ve rodamin B boyaalarına karşı mükemmel ayırma verimliliği gösterdi. Ayrıca, yapılan çalışmalar sonucunda, metil oranj için katalizörün katalitik verimde sadece hafif bir düşüşle en az 6 döngü yeniden kullanılabilirliğini

gösterdi. Sonuç olarak bu çalışma, hibrit nanoçiçeklerin atık su arıtımında umut verici uygulamalara sahip olduğunu gösterdi [108].

Alhayali ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2021), Fe_3O_4 'ün immobilizasyon ile katalizlenmesi sonrasında, Cu^{2+} metali ve katalaz Fe_3O_4 kullanılarak farklı pH değerlerinde enzim@inorganik hibrit nanoçiçeklerin (katalaz/ Fe_3O_4 @ Cu^{2+} hNFs) sentezi gerçekleştirildi [109, 110]. Sonrasında çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edildi. İdeal bir nanoçiçek üretmek için pH 7,4'ün belirlenmesine rağmen, diğer pH'larda daha yüksek katalitik aktivite gözlemlendi. Burada hem pH hem de substrat (2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzen) değişiminin katalitik reaksiyonun dönüşümü üzerindeki etkisi incelendi. Farklı substratlara verilen yanıtların da farklı olduğu görülmüş ve en yüksek aktivite sonuçları 4-nitroanilin ile elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada pH 7,4'te üretilen hibrit nanoçiçekler kompozitinin organik boyalarda aktif bir katalizör olduğu belirlendi. Burada hem pH hem de substrat değişiminin katalitik reaksiyonun dönüşümü üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Dayan ve çalışma grubu (2020) yaptıkları çalışmada; organik malzeme olarak tetrafenilporfirin (TPP), inorganik malzemeler olarak Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonları kullanılarak kontrollü pH ile hibrit nanoçiçek yapıların sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen TPP@CuhNfs ve TPP@CohNfs malzemelerine, pH seviyelerinin ve TPP konsantrasyonlarının etkisi ile ilgili çalışmalar yapılarak SEM, EDX, FT-IR ve XRD yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı. Ayrıca, elde edilen TPP@CuhNfs ve TPP@CohNfs malzemelerin nitroanilinlerin (organik kirleticiler) aminoanilinlere indirgeme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri tayin edildi. TPP@CuhNfs ve TPP@CohNfs katalizörleri, nitroanilinlerin (organik kirleticiler) hidrojenasyonuna yönelik bir tür metal iyonlarına bağlı katalitik etkinlik gösterdi ve TPP@CuhNfs'nin TPP@CohNfs'den daha etkili olduğu bulundu. En iyi sonuç; hem TPP@CuhNfs hem de TPP@CohNfs malzeme için en iyi dönüşüm 4-nitroanilin p-fenilendiamine 12 dakikada indirgenmesi ile elde edildi. Ayrıca, Dayan çalışmaları sonucunda TPP@CuhNfs ve TPP@CohNfs nanomalzemelerin, katalitik performansta belirgin bir düşüş olmadan en az beş kez geri dönüştürülebileceğini gösterdi. Sonuç olarak; kolayca kurulabilen bir reaksiyon olması, kısa reaksiyon süresinin olması ve nitroarenlerin hidrojenlenme için uygun olması gibi

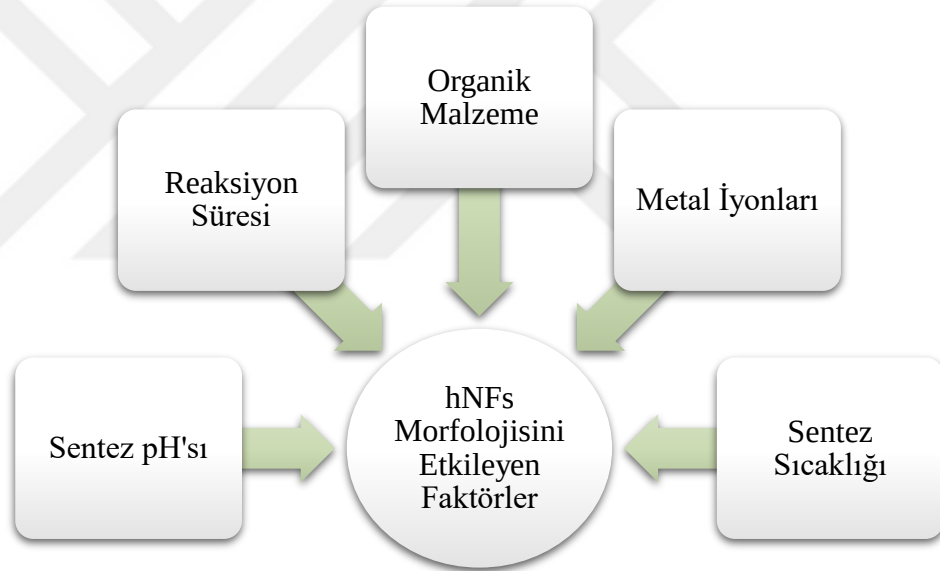
özelliklerinden dolayı sürdürülebilir, çevre dostu nanoçiçek malzemelerin sentezi Dayan ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Dayan tarafından yapılan bu çalışma TPP ilk kez hibrit organik-inorganik nanoçiçek yapıların sentezinde kullanılmıştır. Ayrıca hibrit nanoçiçek yapıların, nitroanilinlerin aminobenzenlere indirgenmesi ile ilgili katalitik çalışmalarda kullanılması yine ilk kez Dayan ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [110].

Somtürk ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2022); organik materyal olarak bir süperoksit dismutaz (SOD), inorganik materyal olarak Cu (II), Mn (II), Zn (II) ve Co (II) metal iyonları kullanılarak pH 7,4 de ilk kez çiçek benzeri enzim-inorganik hibrit nanoçiçekler sentezlendi. Sentezlenen nanoçiçekler, katalitik özellikler ve duyarlılık için sulu ortamda NaBH₄ ile organik kirleticilerin (2-nitrofenol (2-NP) ve Rhodamine B (RhB)) indirgenmesinde bir katalizör olarak kullanıldı. Burada, SOD@metalfosfat nanoçiçeklerin katalitik etkinliğinin, sentezlenen nanoçiçeklerin metal iyon merkezi tipleriyle ilgili olduğu kaydedilmiştir. Somtürk yaptığı çalışmalar sonucunda; SOD@metalfosfat nanoçiçekler, malzemelerin organik kirleticilerin su bazlı indirgeme reaksiyonu için etkili katalizörler olabileceğini ve nanoçiçeklerin üretilmesine yönelik basit ve ekolojik yaklaşım, bu malzemelerin kısa sürede yüksek katalitik aktiviteye ve ortam sıcaklığında suya sahip olabileceğini göstermiştir [111].

Türk ve çalışma arkadaşları (2022) yaptıkları çalışmada ise ilk kez organik-inorganik hibrit nanoçiçek yöntemi dikkate alınarak çeşitli pH değerlerinde ve protein konsantrasyonlarında miyogloblin hibrit nanoçiçekler (MbNFs@Cu) sentezlediler. Optimum morfolojiyi belirledikten sonra MbNFs@Cu, çeşitli pH değerlerine ve sıcaklığa karşı büyük stabilite gösterdi. İçinde %90'dan fazla evans mavisi (EB) ve kongo kırmızısı (CR) boyalar için 20 dakikada mükemmel boya renk giderme etkinliği sağladı. Sonuç olarak, sentezlenen bu nanoçiçek malzemenin bazı organik boyaların giderilmesinde ve katalitik uygulamalarda bir potansiyele sahip olduğu belirlendi [112].

1.3.5. Hibrit Nanoçiçek Yapıların Morfolojisini Etkileyen Faktörler

Genel olarak, hibrit nanoçiçek yapılar (hNFs) nano çiçeğin "taç yapraklarına" benzeyen, organik molekül/metal fosfattan oluşan çok sayıda nanoplaka içeren hiyerarşik bir yapıyı temsil eder. Farklı sentez sistemleri ve farklı hazırlama teknikleri, çeşitli mikro yapılara sahip farklı hNFs ürünleriyle sonuçlanır. Şekilleri, ince varyasyonlarla çoğunlukla yuvarlak çiçeklere benzemektedir. hNFs'lerin en yaygın morfolojileri rozet, küresel ve eşkenar dörtgendir. Sentez yöntemi basit olmasına ve sert koşullar gerektirmemesine rağmen, biyomoleküller, metal iyonları, sentez pH'ı, sentez sıcaklığı ve sentez süresi hibrit nanoçiçeklerin morfolojilerini ve karakterlerini etkilemektedir [113-115]. Hibrit nanoçiçek yapıların (hNFs) morfolojisini etkileyen faktörler Şekil 1.9.'da verilmiştir.



Şekil 1.9. Hibrit nanoçiçek yapıların (hNFs) morfolojisini etkileyen faktörler.

1.3.5.1. Biyomoleküllerin (Organik Malzeme) Etkileri

Biyomoleküller, hibrit nanoçiçeklerdeki ana bileşendir. Bunlar "tutkal" görevi gördüğü ve metal fosfat nanokristallerini birbirine bağladığı için hibrit nanoçiçeklerin (hNFs) oluşumu için gereklidir [38]. Farklı biyomoleküller ile sentezlenen hNFs'lerin morfolojileri oldukça değişken görünmektedir [116]. Hibrit nanoçiçeklerin oluşum süreçleri, esas olarak biyomolekül konsantrasyonundan etkilenebilir [117]. Ayrıca,

biyomoleküllerin farklı biyokimyasal ve yapısal özelliklerinden dolayı, hibrit nanoçiçeklerin morfolojileri ve karakterleri bir biyomolekülden diğerine değişebilir [118, 119]. Bu nedenle, biyomolekül konsantrasyonu çekirdeklenme, büyüme, aktivite ve birleşme için oldukça önemlidir.

Chung ve arkadaşları (2018), GOD, lakkaz ve katalaz dahil olmak üzere farklı enzimlerle $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ içeren hibrit nanoçiçekler (hNFs) geliştirmiştir. Bu morfolojik çeşitlilik esas olarak, fosfat kristallerinin bağlanması ve çiçek benzeri yapının anizotropik büyümesi için farklı geometrilere ve yoğunluklara sahip çekirdeklenme bölgeleri sunan, kullanılan enzimlerin yüzeyindeki farklı amit gruplarından gelmektedir [92].

Diğer yandan, enzim konsantrasyonu, hNFs'nin boyutu ve yaprağın yoğunluğu da dahil olmak üzere, hNFs'nin morfolojisini de açıkça etkiler [120]. Böylece, hNFs'lerin oluşumu sırasında boyut kontrol edici ajan ve kristal yüzey inhibitörü olarak belirli bir miktarda enzim kullanılabilir [121]. Farklı enzim difüzyon yetenekleri ve çeşitli enzim konsantrasyonlarında enzimler arasındaki farklı karşılıklı etkileşimler nedeniyle, enzim konsantrasyonunun etkisi, hNFs oluşumunun erken aşamasında enzim immobilizasyonundan başlar [122].

Gülmez ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda (2018); enzim içeriğinin daha fazla artmasıyla yoğun şekilde bir araya gelmiş mikro yapıların sentezlendiğini, enzim konsantrasyonu belirli bir değere yükseldiğinde enzim hibrit nanoçiçek yapıların (EHNF) boyutunun azaldığını bulmuşlardır [123]. Bunun başlıca nedeni, çekirdeklenme bölgelerinin sayısındaki artıştır [124-126].

Zhang ve çalışma grubu (2016), papain- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [24] ve lipaz- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hibrit nanoçiçek yapıların (HNF) hazırlanması sırasında [127], enzim konsantrasyonunun [128] artmasıyla ürünün morfolojisinin eşkenar dörtgenden kareye değiştiğini bulmuştur. Enzim konsantrasyonunu bir aşırı yük değerine daha da yükseltirsek, zarif çiçek mikro yapısı yerine çatlaklara ve geniş parçacık boyutu dağılımına sahip kompakt küme şeklinde bir yapı oluşur ve ürün de ciddi şekilde bozulur [129, 130]. Enzim hibrit nanoçiçek yapıların (EHNF) ikili veya çoklu enzimlerle sentez sistemlerinde, her iki

enzimin konsantrasyonu, elde edilen EHNF'lerin morfolojisinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar [131].

Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2013), tripsin konsantrasyonunun hibrit nanoçiçeklerin oluşumu üzerindeki etkisini araştırdı. Elde ettikleri sonuçlar, büyük amorf hacimli kristal benzeri yapıların, tripsin yokluğunda oluştuğunu, ancak hiçbir nanoçiçek gözlenmediğini gösterdi. Bununla birlikte, çiçek benzeri nanoyapılar, tripsin eklendiğinde ortaya çıktı. Ayrıca, 40 nm çapındaki nanoçiçekler, tripsin konsantrasyonu 0,02–0,5 mg/mL aralığında olduğunda birçok dilim oluşturdu. Tripsin konsantrasyonunun artmasıyla (0,5–5,0 mg/mL), birbirinden ayrılmış nanoçiçekler gözlemlendi [132]. Ayrıca, nanoçiçeklerin oluşumunun ve boyutunun, senteze eklenen tripsin konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ve nanoçiçeklerin morfolojik yapısının da biyomoleküllerin moleküler ağırlıkları tarafından belirlendiğini yaptıkları çalışmalar sonucunda bildirmişlerdir [133].

Cui ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada (2016), lipaz konsantrasyonu 0,025 mg/mL olduğunda tek tip lipaz-Cu²⁺ hibrit nanoçiçeklerin ortaya çıktığını bulmuşlardır. Lipaz konsantrasyonunun 0,10 mg/mL'ye çıkarılmasıyla nanoçiçekler yerine çiçek benzeri küresel yapılar gözlenmiştir. Lipaz konsantrasyonundaki bir başka artış sonucunda da daha kalın nano tabaka agregaları elde edilmiştir [134].

Benzer sonuçlar Park ve çalışma grubunun (2017) yaptığı çalışmalarda da gözlemlendi. DNA dizisinin ve uzunluğunun, DNA-bakır nanoçiçeklerin morfolojik yapısı ve boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulundu. Ayrıca, düşük DNA konsantrasyonlarında nispeten büyük nanoçiçekler gözlemlenebilirken, artan DNA konsantrasyonlarında küçük nanoçiçekler elde edildi [135].

Wu ve arkadaşları (2016) farklı doğal amino asitler tarafından hazırlanan HNF'lerin, seçilen amino asitlerin farklı yan zincirlere sahip olması nedeniyle farklı morfolojiler gösterdiğini rapor ettiler. Sonuçlar, amino asitlerin R grubu polaritesinin HNF'lerinin büyümesini ve morfolojisini etkilediğini gösterdi. Pozitif yüklü R grupları, polar veya yüksüz R gruplarına sahip amino asitlerden daha kompakt nanoçiçek yapısı sergiledi [67].

Bu literatür sonuçları, biyomoleküllerde farklı yan zincir gruplarının varlığının, farklı HNF'lerin morfolojik farklılıklarının ana nedeni olduğunu göstermektedir.

1.3.5.2. Metal İyonlarının Etkisi

Genel olarak, hibrit nanoçiçeklerin oluşumu sırasında, biyomoleküller, fosfat tamponunun varlığında metal iyonlarını bağlayarak ve metal fosfat mineralinin nanoçiçekler oluşturma kadar büyümeye başladığı çekirdeklenme noktalarını oluştururlar [136]. Metal iyonları genellikle metalfosfat kristallerinin çekirdeklenmesi ve EHNF'lerin oluşumu sırasında organik-inorganik koordinasyon için öncü görevi görür. Ayrıca organik moleküller metal iyonu türleri veya konsantrasyonlarından da ciddi şekilde etkilenirler.

Somtürk ve çalışma arkadaşları (2016) tarafından reaksiyon parametrelerinin hibrit nanoçiçeklerin (HNF) morfolojisi, katalitik aktivitesi ve stabilitesi üzerindeki etkileri ile ilgili bir çalışma yapıldı. Burada tek tip üreaz- Cu^{2+} hibrit nanoçiçekler oluşturmak için 0,8 mM'nin en uygun Cu^{2+} konsantrasyonu olduğu çalışmalar sonucunda tespit edildi. Aynı zamanda, Cu^{2+} yokluğunda veya 80 mM'nin altında bir Cu^{2+} konsantrasyonunda mavi renkli çökeltilerin elde edilmediğini bulund. Sonuçlar, metal (Cu^{2+}) iyonunun birincil nanokristalleri oluşturmak için önemli bir bileşen ve ana itici güç olduğunu gösterdi [130].

Ke ve arkadaşları (2016), Ca^{2+} konsantrasyonunun Burkholderia cepacia lipaz hibrit nanoçiçeklerinin oluşumu üzerindeki etkilerini araştırdı. Elde ettikleri sonuçlar, hibrit nanoçiçeklerin taç yapraklarının, artan Ca^{2+} konsantrasyonuyla kademeli olarak büyüdüğünü gösterdi. Daha düşük bir Ca^{2+} konsantrasyonunda, yapraklar eksikti ve çiçek benzeri nanopartiküller yoktu. 20 mM Ca^{2+} konsantrasyonunda belirgin ve kararlı bir çiçek benzeri yapı gözlemlendi [137].

Rai yaptığı çalışmada (2018), inorganik bileşen olarak 13 farklı metal iyonu kullanarak bir dizi L-Arabinos İzomeraz bazlı HNF geliştirdi. Mn^{2+} ve Co^{2+} 'nın enzimin katalitik aktivitesini önemli ölçüde artırabildiğini, Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Li^+ ve NH_4^+ 'nın enzimatik

aktivite üzerinde hiçbir etkisinin olmadığını hatta çok az inhibe edici etkisi olduğunu rapor etti [138].

Wang ve arkadaşları (2019) ise yaptıkları çalışma sonucunda, artan metal iyonları konsantrasyonunun, hNFs'lerdeki enzimlerin artan aktivitesine katkıda bulunduğu rapor etmişlerdir [139]. Bu nedenle, enzimin işlevselliğinin, bazı spesifik hNFs sistemlerindeki metal iyonlarının türlerinden veya konsantrasyonlarından da ciddi şekilde etkilendiği sonucuna varılabilir.

Wang ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2018), CPO bazlı hNFs'lerin sentezinde CPO- $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ sisteminin kelebek benzeri bir morfolojiye sahip HNF'ler oluşturduğunu, CPO- $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ve CPO- $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ sistemlerinin çiçek benzeri küre oluşturduğunu belirlemişlerdir. Öte yandan, metal fosfat nanokristallerinin oluşumunu sağlamak için metal iyonlarının konsantrasyonunun belirli bir değere ulaşması gerektiği yapılan çalışmalar sonucunda Wang ve ekibi tarafından önerilmiştir [140].

1.3.5.3. Sentez Sıcaklığının Etkisi

Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin sentez sıcaklığı da yapısını etkileyen faktörlerden biridir. Bunun nedeni, organik bileşenin farklı sıcaklıklarda farklı difüzyon aktivitelerinden kaynaklanabilir. Sonuç olarak bu durum çiçek "taç yapraklarının" farklı kompakt derecelerine ve farklı çiçek çaplarına yol açar [141].

Altınkaynak ve çalışma arkadaşları (2016) farklı inkübasyon sıcaklıklarının laktoperoksidaz (LPO)-bakır fosfat hibrit nanoçiçeklerin yapısı üzerindeki etkilerini araştırdılar [142]. LPO-bakır fosfat hibrit nanoçiçeklerin 4 °C'de daha küresel ve kompakt bir yapı sergilediğini, buna karşılık, 20 °C'de oluşan LPO-bakır fosfat hibrit nanoçiçeklerin neredeyse benzer morfoloji sergiledikleri ancak daha az kompakt yapıda oldukları sonucuna ulaştılar. 4 °C'de sentezlenmiş LPO-bakır fosfat hibrit nanoçiçeklerinin, LPO molekülleri ve bakır fosfat nanokristalleri arasında 20 °C'dekinden daha sıkı bağlanma oluşturabileceğini düşündüler.

Zhang ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada (2016) morfolojileri ve lipaz içerikleri üzerindeki reaksiyon sıcaklığının etkisini analiz etmek için değişen sıcaklıklarda

lipaz@Zn₃(PO₄)₂ HNF'ler hazırladı. 20 °C sentez sıcaklığı, çatlakları olan küresel tipte bir morfoloji ile sonuçlandı, ancak 30 °C'de bir nanoçiçek morfolojisi elde edildi. Reaksiyon sıcaklığı 40 °C'den yüksek olduğunda, bir nano tabaka ürünü elde edildi [143]. Li ve çalışma grubu (2016); 4 °C inkübasyon sıcaklığında lipaz@Zn₃(PO₄)₂ organik-inorganik hibrit nanoçiçekleri sentezlediler. Sıcaklık düştükçe nanoçiçek yapraklarının daha kompakt olduğu, kristal çekirdeğin etrafındaki enzimin düşük sıcaklıklarda suda zayıf dağılarak neden olduğu kristal çekirdek büyümesi sürecinde arttığını ve bunun da taç yaprakların yoğunluğunun artmasına yol açtığı sonucuna ulaştılar [144]. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının lipaz@Zn₃(PO₄)₂ hibrit nanoçiçeklerin morfolojisi ve lipaz içeriği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, hazırlanan hibrit nanoçiçeklerin 20 °C'de çatlaklı küresellik tipi sergilediğini, 30 °C'de iyi bir morfoloji sergilediğini ve hibrit nanoçiçeklerin sıcaklık 40 °C'den yüksek olduğunda yaprak oluşturma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tabakalar reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Aynı zamanda Zhang ve ekibinin (2016) yaptığı çalışmada lipaz@Zn₃(PO₄)₂ hibrit nanoçiçeklerin lipaz içeriğinin reaksiyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı sonucuna ulaşılmıştır [145].

Ghosh ve arkadaşları yaptıkları çalışma (2014) neticesinde; elastin benzeri polipeptit-kalsiyum iyonları hibrit nanoçiçek yapılarının morfolojisinin büyüme sıcaklığına bağlı olduğunu doğrulamışlardır. Çiçeğe benzer desenlerde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirgin bir morfolojik değişiklik olduğunu bulmuşlardır. 4 °C'de oluşan nanoçiçeklerin, daha geniş bir morfoloji ile daha büyük taç yapraklar sergilediğini fakat 37 °C'de oluşan nanoçiçeklerin daha kapalı bir morfolojiye sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır [146].

1.3.5.4. Sentez pH' sının Etkileri

Hibrit nanoçiçek yapıların sentez işlemi sırasında reaksiyon sisteminin pH değeri, biyomoleküllerin net yükünü etkileyerek farklı koşullar altında metal iyonları ile benzersiz bir etkileşime neden olur. Bu nedenle pH değeri, immobilize enzimin morfolojisi ve özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Enzim hibrit nanoçiçek yapılar için düşünüldüğünde, enzimin yükü pH değerinin değişmesiyle değişir, bu da HNF sentez sistemindeki farklı bileşenler arasında farklı etkileşim yeteneğine yol açar, bu nedenle pH değeri nihai ürünün morfolojisini ve özelliğini açıkça etkilemektedir.

Altınkaynak ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada (2017), kara turp peroksidaz- Cu^{2+} hibrit nanoçiçek yapıları farklı pH değerlerinde sentezleyerek pH'nın nanoçiçek yapının morfolojisi üzerindeki etkilerini belirlemişlerdir ve hibrit nanoçiçeklerin pH 6, pH 7,4 ve pH 8'de küresel ve kompakt bir yapı sergilediğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak, pH 7,4'te oluşan hibrit nanoçiçeklerin diğer pH'larda oluşan yapılardan daha kompakt ve üniform morfolojiye sahip olduklarını göstermiştir [141].

Altınkaynak ve çalışma arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada ise farklı pH değerlerinde (4-10) laktoperoksidaz-bakır fosfat hibrit nanoçiçekleri sentezini gerçekleştirdiler. pH 4 ve pH 5 değerlerinde hibrit nanoçiçeklerin oluşmadığını fakat pH 9 ve pH 10 da laktoperoksidaz-bakır fosfat hibrit nanoçiçeklerin kolayca sentezlendiğini gördüler. Bu olgunun şunlardan kaynaklanabileceğini düşündüler:

1. Laktoperoksidaz molekülleri yüksek oranda protonlanmış ve pozitif yüklüydü. Bu nedenle, pozitif yüklü laktoperoksidaz molekülü ile pozitif Cu^{2+} arasında ve laktoperoksidaz molekülleri arasında hibrit nanoçiçeklerin oluşumunu engelleyen oldukça güçlü itmeler vardır.
2. Bakır fosfatın bu pH'larda çözelti içinde kısmen çözünmesi nedeniyle hem fosfat kristalleri hem de hibrit nanoçiçek oluşumları meydana geldi.

Gao ve arkadaşları (2021), pH değerleri 7 ila 8,5 arasında değişen tampon çözeltilerde sentezlenen bakır bazlı HNF'lerin morfolojilerine baktıklarında izoelektrik noktadan daha uzak pH değerlerinin düzenli HNF morfolojisi ve daha büyük çiçek benzeri mikroküre çapları ile sonuçlandığını görmüşlerdir. pH değeri 8,0 olduğunda tamamen oluşmuş çiçek benzeri mikroküreler olduğunu ve tek tip partikül boyutuna sahip olduklarını belirlediler [147].

Dayan ve arkadaşları (2020), TPP kullanarak sentezledikleri hibrit nanoçiçek yapılar için pH 5,5'ten yüksek olduğunda TPP@CuhNfs'lerin çiçek benzeri morfolojisinin bozulduğunu ve yaprakların dağıldığını bildirmişlerdir. Ayrıca sentezledikleri TPP@CohNfs'lerin morfolojisinin de benzer şekilde sentez pH değerinden etkilendiği sonucuna ulaşmışlardır [110].

Sentez pH değerinin HNF'lerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır ve bildirilen etki mekanizmaları benzerdir. Wu ve arkadaşları (2016) bakır bazlı HNF'lerin peroksidaz benzeri aktivitesinin amino asit R grubunun elektronegatifliğinden etkilendiğini ve pozitif yüklü R grubunun elektron veren grubu, HNF'lerde Cu^{2+} iyonlarının ortaya çıkmasına yardımcı olarak daha yüksek peroksidaz benzeri aktiviteye sebep olduğunu rapor etmişlerdir [67]. Farklı biyomoleküller farklı yüklü gruplar içerebilir, bu nedenle uygun pH değerinin belirlenmesi çekici morfolojik özelliklere sahip HNF'lerin hazırlanması için oldukça önemli bir özelliktir.

1.3.5.5. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapıların morfolojilerine etki eden faktörlerden birisi de reaksiyon süresidir. Sentezin erken aşamasında, uzun bir sentez süreci boyunca yalnızca enzim ve metal fosfat nanokristal kompleksi olan nanoplakalar gözlemlenebilir. Çökeltme süresinin artmasıyla oluşan ürünler bağımsız olarak dağılmış nanoçiçeklerin morfolojisini sergiler ve çiçek şeklindeki ürünlerin kalınlığı ve partikül boyutu ciddi anlamda sentez süresinden etkilenir [148, 149]. Ayrıca reaksiyon süresinin çok uzun tutulmaması da önemlidir. Çünkü uzun tutulan reaksiyon süresi enzim nanoçiçeklerin sentez aşamasında enzim oranının önemli ölçüde azalmasına sebep olur. Bu durumda enzim hibrit nanoçiçek yapıların enzimatik aktivitelerinin bozulmasına yol açar [150-152].

Hibrit nanoçiçek yapıların oluşum süreci genellikle çok yavaştır, hatta bazı süreçler 3 günlük bir inkübasyon süresi gerektirir. Bu zaman alıcı süreçler, hibrit nanoçiçeklerin pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasını ciddi şekilde sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, hibrit nanoçiçeklerin hızlı sentezi için basit bir strateji geliştirmek gereklidir.

Batule ve arkadaşları (2015), bu sorunu çözmek için yeni bir ultra hızlı sonokimyasal sentez tekniği tasarladılar [71]. Ultrasonikasyon kullanarak sadece 5 dakikada $\text{lakkaz}@\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ HNF'leri sentezlediler. Ultrasonikasyon, öncü malzemelere önemli miktarda enerji sağlayarak hibrit nanoçiçek yapıların kendi kendine oluşumunu hızlandırmaktadır. Daha sonra, bu ultra hızlı sonokimyasal sentez prosedürü kullanılarak çeşitli enzim inorganik nanoçiçekler sentezlenmiştir.

Zhang ve çalışma arkadaşları (2016), $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hibrit nanoçiçek yapıların sentezini şu şekilde gerçekleştirdiler: 0,0560 g BSA, 70 mL PBS tamponu içerisinde çözüldükten sonra falkon tüpe 0,05 g/mL derişime sahip çinko asetat çözeltisinden 5,6 mL ilave edildikten sonra 12 saat oda sıcaklığında karıştırma işleminden sonra $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hibrit parçacıkları santrifüjleme yoluyla ayrıldı ve hibrit nanoçiçekler çökeltme yöntemi ile sentezlendi [153].

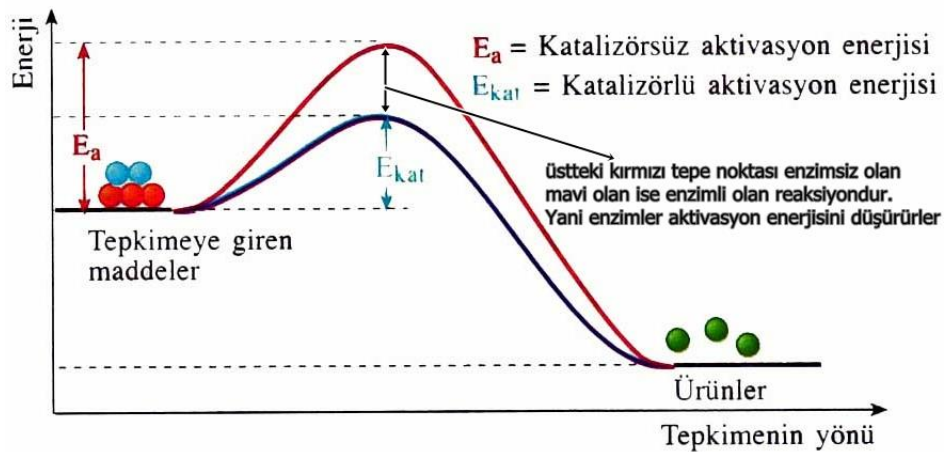
Burada $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hibrit nanoçiçek yapıların sentezi 4 basamakta gerçekleşti. Birinci basamak: Zn^{2+} ve fosfatın çökeltme reaksiyonudur ve BSA molekülleri koordinasyon sonucunda çinko iyonlarıyla kompleksler oluşurdu. Burada protein ve metal iyonlarındaki amit gruplarının etkileşimi sonucunda koordinasyon bileşiklerinin oluşumu gerçekleşti. İkinci basamak: Kompleksler fosfatla reaksiyona girdi ve aglomeratlar çinko fosfatla birlikte büyüyerek nanoplakalar oluşturdu. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ kristal çekirdeği sürekli olarak büyüdü. Çinko fosfat yerinde çökeltme yoluyla elde edildi ve bu aşamanın ürünü oluşan $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ plakalarıdır. Üçüncü basamak: Burada kompakt bir şekilde ve aralıklı gözenekler halinde düzenlenmiş nanoplakalar arasında kendiliğinden birleşme meydana gelerek öncü hibrit parçacıklar oluştu. Dördüncü basamak: Büyümenin gerçekleştiği basamaktır. Burada plakalar bir araya gelerek daha büyük boyutlu tamamen hibrit nanoçiçek yapıları oluşturdu.

1.4. Katalizör Nedir?

"Katalizör" terimi ilk olarak 1835 yılında İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır ve Berzelius "Katalizör reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir eder ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım eder" ifadesiyle katalizörü tanımlamıştır.

Günümüz koşullarına baktığımızda hammadde kaynaklarının gün geçtikçe sınırlı olmaya başlamasıyla çevre bilinci artmaya ve yeşil kimya giderek önem kazanmaya başlamıştır. Yeşil kimyanın 12 ilkesinden biri olan “stokiyometrik reaktifler yerine katalizör kullanmak” ilkesiyle etkin, yeni, tekrar kullanılabilen, çevre dostu katalizörler endüstriyel alanın önemli bir parçası haline gelmeye başlamıştır.

Katalizörler, gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını arttıran ve reaksiyon sonunda miktarında önemli değişiklik olmayan maddelerdir [154]. Ayrıca katalizörler, bir reaksiyonun denge dönüşümünü değiştirmezler, bir reaksiyonun normalden çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine izin verirler; daha düşük sıcaklıklar daha düşük enerji maliyetleri anlamına gelir (Şekil 1.10.). Bu durum kimya endüstrisi için çok büyük öneme sahiptir. Ayrıca, katalizörler oldukça spesifikler yani belirli reaksiyonların hızını artırırken diğerlerinin oranını arttırmazlar. Örneğin, bir endüstriyel kimyager bir karbon monoksit ve hidrojen karışımı ile başlayabilir ve bir katalizör kullanarak metan gazı üretebilir veya başka bir katalizör kullanarak benzin üretebilir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe ise kataliz denir. En dikkat çekici katalizörler enzimlerdir.



Şekil 1.10. Zamana karşı (t) gereken enerjiyi (E) gösteren bir katalitik tepkime diyagramı.

Katalitik reaksiyonlar verimliliği ve uygulanabilirliği açısından birkaç önemli kriteri içermelidir. Bu kriterler şu şekilde sıralanabilir:

- **Hız Artışı:** Katalitik reaksiyonlar, reaksiyon hızını artırarak tepkimeleri hızlandırırlar. Bu hız artışı, endüstriyel süreçlerin daha hızlı ve verimli şekilde gerçekleşmesini sağlar. Hız artışı, ürünlerin daha hızlı elde edilmesine ve reaksiyon koşullarının daha yumuşak olmasına olanak tanır.
- **Yan Ürün ve Safsızlıkların Azalması:** İyi bir katalitik süreç, istenmeyen yan ürünlerin ve safsızlıkların oluşumunu en aza indirir. Bu, ürün saflığını artırır ve istenilen ürünü izole etmeyi kolaylaştırır. Yan ürünlerin azalması aynı zamanda işlem ekonomisini de iyileştirir.
- **Katalizör Ömrü:** Katalizörün uzun ömürlü olması, maliyetleri düşürür ve süreç sürekliliğini sağlar.
- **Sürdürülebilirlik:** Katalitik süreçler, yeşil kimya prensiplerine uygun olmalıdır. Bu, çevresel etkilerin en aza indirilmesini ve atık miktarının azaltılmasını içerir. Ekonomik ve ekolojik sürdürülebilirlik, katalitik reaksiyonların endüstriyel uygulamalarının sürdürülebilirliği için önemli bir faktördür.
- **Katalizörün Geri Dönüşümü:** İyi bir katalitik süreç, katalizörün geri dönüşümünü veya yeniden kullanımını mümkün kılar. Bu, katalizör maliyetlerini düşürür ve sürdürülebilirliği artırır.
- **Substrat ve Ürün Seçiciliği:** Katalitik reaksiyonların istenilen ürünleri oluşturmaları ve istenmeyen yan ürünlerin minimize edilmesi önemlidir. Bu, ürünlerin kalitesini ve verimini artırır.
- **Katalizörün Kolay Ayrılabilirliği:** Katalizörün reaksiyon sonrası kolayca ayrılabilmesi veya dönüştürülebilmesi, ürünlerin saflığını artırır ve katalizörün geri kazanımını kolaylaştırır.

Bu kriterlerin hepsi, bir katalitik reaksiyonun başarılı bir şekilde geliştirilmesi ve uygulanması için önemlidir. Kimyasal endüstride, süreçlerin verimli, ekonomik ve çevre dostu olması büyük bir önem taşır.

Katalizörlerin sanayileşmiş ülkelerde üretilen tüm malların değerinin altıda birine katkıda bulundukları tahmin edilmektedir. Örneğin, baskın bir endüstriyel kimyasal olan sülfürik

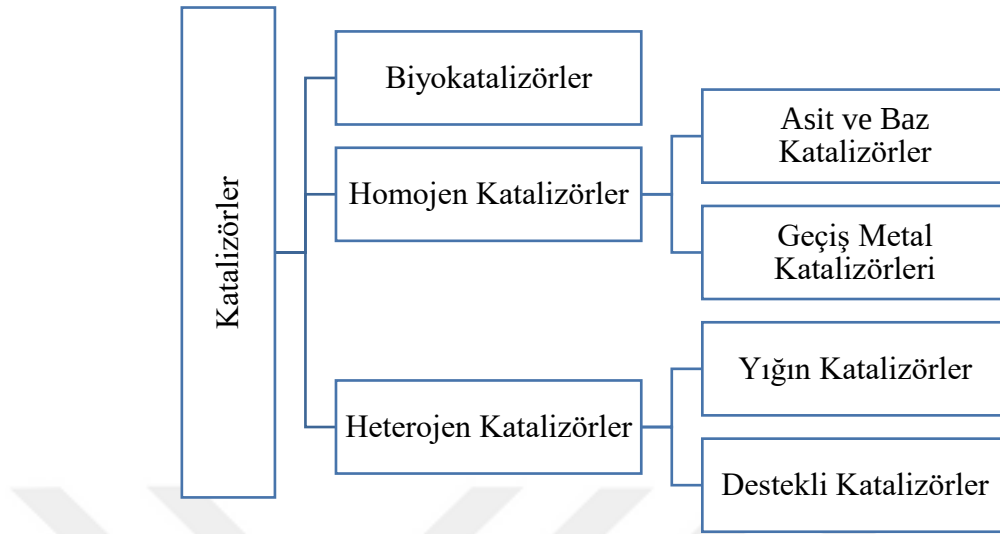
asidin üretimindeki önemli bir adım, SO_2 'nin SO_3 'e katalitik oksidasyonudur. Sanayi ve tarım için gerekli diğer bir kimyasal olan amonyak, N_2 'nin H_2 tarafından katalitik olarak indirgenmesiyle üretilir. İnorganik katalizörler ayrıca yakıtlar, petrokimya ve polialken plastikler gibi başlıca organik kimyasalların ve petrol ürünlerinin üretiminde de kullanılır. Katalizörler, hem kirleticilerin yok edilmesi hem de daha az miktarda yan ürün içeren daha temiz endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi yoluyla daha temiz bir çevreye ulaşmada giderek artan bir rol oynamaktadır.

1.4.1. Katalitik Çevrimler

Katalizin özü, reaktanları tüketen, ürünler oluşturan ve katalitik türleri yeniden üreten bir reaksiyonlar döngüsüdür. Katalizlenmiş bir reaksiyon yolu genellikle bir katalitik döngü ile temsil edilir. Bir katalitik döngü, kapalı bir döngü oluşturan bir dizi stokiyometrik reaksiyondan (genellikle geri dönüşümlü) oluşur; Katalizörün, reaksiyon döngüsüne birden fazla katılabilmesi için rejenere edilmesi gerekir. Bir katalitik çevrimin verimli olabilmesi için ara ürünlerin kısa ömürlü olması gerekir.

1.4.2. Katalizör Çeşitleri

Katalizörler farklı formlarda bulunabilir ve kullanıldıkları süreçlere göre farklı kategorilere ayrılırlar. Katalizörler genellikle katı, sıvı ya da gaz fazında bulunabilirler. Homojen, biyokatalizörler (enzimler) ve heterojen olmak üzere üç katalizör kategorisi, her biri işlemin türüne bağlı olarak Şekil 1.11.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Katalizör çeşitleri.

1.4.2.1. Homojen Katalizörler

Kimyasal bir tepkimede, tepkimeye giren reaktanlar ile katalizör aynı fazda ise (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı) bu tür katalizörlere homojen katalizör denir [155]. Katalitik reaksiyon sıvı fazda gerçekleşiyorsa katalizör sıvı, gaz fazda gerçekleşiyorsa katalizör gaz fazda karışmış haldedir. Homojen katalizörlerde reaktanlar aynı fazda olduğundan dolayı endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar için ısı aktarım problemi bulunmamaktadır. Ayrıca tepkime sırasında homojen katalizörlerin az miktarları yeterli olabilmektedir.

1.4.2.2. Heterojen Katalizörler

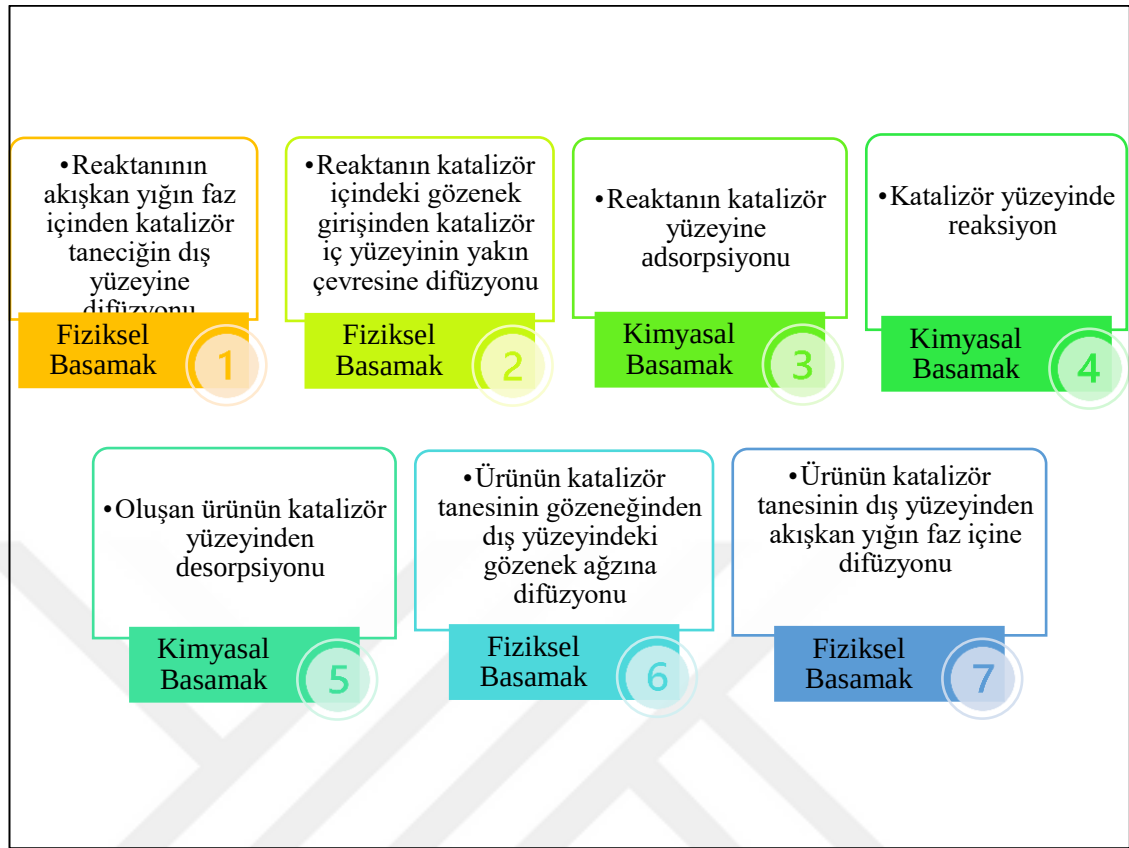
Katalitik bir reaksiyonda, reaktanlar ve katalizör farklı fazlarda olduğunda (örneğin, gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz), bu tür katalizörlere heterojen katalizörler denir [155]. Heterojen katalizde, reaktanlar katalizör yüzeyinde adsorbe edilir. Sonuç olarak, katalizör yüzeyinde bir reaksiyon gerçekleşir. Bu adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşir (Şekil 1.12.).

- ✓ Fiziksel adsorpsiyon, reaktanlar ve katalizör arasında zayıf fiziksel bağların oluşumu yoluyla gerçekleşir.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyon reaktanlar ve katalizör arasında güçlü bağlar oluşturarak elde edilir.

Heterojen katalizde, kataliz kimyasal adsorpsiyon işlemi yoluyla gerçekleşir. Katalizör yüzeyinde bu bağların oluşumu, adsorbe edilen reaktant moleküllerinin elektronik yapısında bir değişikliğe neden olur. Heterojen katalizörler için en yaygın kullanılan yapılar, tek tek veya birlikte kullanılan yüksek atom numarasına sahip olan platin, rutenyum, rodyum, paladyum gibi 3D geçiş metalleridir (platin, rutenyum, rodyum ve paladyum gibi). Heterojen katalizörlerin sentez basamakları ise Şekil 1.12.'de verilmiştir.

Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre çeşitli avantajları vardır (Tablo 1.2.). Bunlar;

- Heterojen katalizörler tepkime sonunda tekrar tekrar kullanılabilirler. Bu özelliklerinden dolayı da daha ekonomik ve çevre dostudurlar [156-158].
- Heterojen katalizörler, ekstraksiyon, süzme, distilasyon, filtrasyon gibi yöntemlerle ortamdan kolaylıkla ve yüksek verimle ayrılmaları mümkündür.
- Homojen katalizörler genellikle çözücü sınırlamalarına sahiptir. Tam tersi heterojen katalizörlerde ise genellikle çözücü sınırlaması yoktur.
- Homojen katalizörlerin hazırlanması zor ve karmaşıktır. Tam tersi heterojen katalizörlerin hazırlanması kolaydır.



Şekil 1.12. Heterojen katalizörlerin sentez basamakları.

Tablo 1.2. Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar.

Özellik	Homojen	Heterojen
Aktivite	Aktivite Yüksek	Aktivite Değişken
Seçicilik	Seçicilik Yüksek	Seçicilik Değişken
Tepkime Koşulları	Daha Yumuşak	Daha Zor
Katalizör Ömrü	Değişken, kolayca zehirlenir	Uzun
Kararlılık	Karasız olabilir	Çok kararlı
Katalizörlerin Geri Kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan Atomlar	Bütün atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü Sınırlaması	Zor	Yok

1.4.3. Katalizör Terimleri

Bir katalizörün performansını etkileyen birçok özellik vardır. Bu özellikler Şekil 1.13.'te görüldüğü gibi kararlılık, seçicilik, aktivite, aktif merkez, katalizör ömrü, karbonlaşma ve zehirlenmedir.



Şekil 1.13. Katalizörlere ait özellikler.

Aktivite, belirli koşullar altında bir katalizörün ağırlık, hacim veya alanındaki dönüşüm oranını temsil etmektedir ve bir katalizörün en önemli özelliklerinden birisidir [159]. Zehirlenme ve karbonlaşma ise katalizör ilavesi sonrası tepkimede meydana gelebilen olaylar için kullanılan ifadelerdir. Katalizör performansında önemli bir yere sahip olan seçicilik ise, reaksiyon sonunda elde edilmek istenilen ürünün yüksek miktarda elde edilmesi ve yan ürünlerin de ortaya çıkmaması ya da en az düzeyde kalmasıdır. Katalizör ömrü ise katalizörün verimliliğini ve ekonomik etkisini etkileyen önemli faktörlerden birisidir ve katalizörün çok sayıda reaksiyon gerçekleştikten sonra varlığını sürdürüyor olabilmesidir. Sonuç olarak bir katalizör ne kadar uzun süre kullanılabilirse, o kadar verimli ve ekonomiktir.

1.4.4. Devir Frekansı ve Devir Sayısı

Katalizörler, gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını arttıran maddeler olmalarına rağmen her katalizör her reaksiyon için uygun değildir. Bir reaksiyon için en iyi katalizör seçimi deneysel olarak elde edilir.

Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır.

Çevrim sayısı (TON-turnover number), bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısı iken çevrim frekansı (TOF-turnover frequency), birim zamandaki çevrim sayısı anlamına gelmektedir.

Bir katalizörün aktifliğinin derecesini ölçmek için TON kullanılırken, katalitik etkinliğinin derecesini ölçmek için de TOF kullanılmaktadır. İdeal bir katalizörde çevrim sayısı (TON) ve birim zamandaki çevrim sayısı (TOF) yüksek olmalıdır.

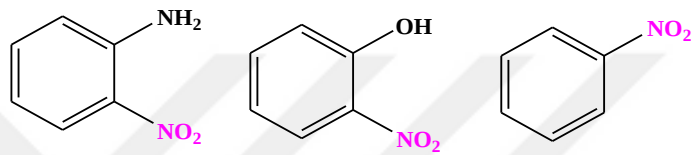
$$\text{TON} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / \text{Katalizörün mol sayısı}$$

$$\text{TOF} = \text{Oluşan ürünün mol sayısı} / (\text{Katalizörün mol sayısı} \times \text{Zaman})$$

1.5. Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

Sanayileşmenin büyümesiyle birlikte, tehlikeli kirleticilerin çevreye salınmasında katlanarak bir artış vardır. Tehlikeli kirleticiler genellikle çok çeşitli su ve organik bazlı kimyasalların tüketildiği tekstil, kağıt ve kağıt hamuru, matbaa, demir-çelik, petrol, tarım ilaçları, boya, ilaç vb. sektörlerden kaynaklanmaktadır. Bu tür endüstrilerden kaynaklanan atık sular büyük hacimlerde organik ve inorganik kirleticiler içerir. Sentetik boyarmadde, benzen hidrokarbonlar, sülfonamitler, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), ftalatlar, aromatik nitro bileşikler ve fenoller gibi organik kirleticilerin varlığı, toksik ve kanserojen yapıları nedeniyle ciddi bir sorundur [160]. Bunların arasında aromatik nitro bileşikleri (Şekil 1.14.), özellikle nitrofenoller, endüstriyel ve tarımsal atık sularda bulunan başlıca kirleticilerdir. Bunun nedeni suda çözünürlükleri ve kararlılıklarıdır. EPA tarafından zararlı yapıları nedeniyle nitrofenoller öncelikli kirleticiler olarak

belirlenmiştir [161]. Ayrıca nitrofenoller biyolojik ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir ve doğal mikrobiyal bozunma ile uzaklaştırılmaları zordur [162, 163]. Bu nedenle bu tür kirleticilerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması için çevre dostu ve temiz tekniklerin geliştirilmesi gerekmektedir. Katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAO) [163], foto-katalitik bozunma [164, 165], elektrokimyasal yöntemler [166-168], hidrojenasyon reaksiyonları [169-171] gibi nitrofenollerin uzaklaştırılması için birçok oksidasyon ve indirgeme işlemi bildirilmiştir.



Şekil 1.14. Aromatik nitro bileşiklere örnekler.

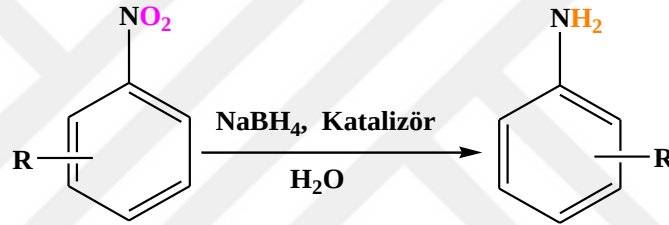
Nitro bileşiklerinin nitroarenlere indirgenmesi bu bileşiklerin atık sularda yaygın olarak bulunmaları nedeniyle yeşil kimya açısından önemli bir konudur. Bu organik kirleticilerin dönüşümü amacıyla fotokataliz, katalitik hidrojenasyon, elektro-fenton yöntemi, elektrokimyasal işlem gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca nitroanilin türevleri, azo boyalarının, antioksidan bileşiklerin, kümes hayvanı ilaçlarının, antiseptik ajanların vb. kimyasal sentezinde öncül olarak kullanılmıştır.

Aromatik aminler, boya, ilaç ve tarımsal kimyasalların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan faydalı ara maddelerdir [171]. Aminlerin üretilme metotları esas olarak aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile sağlanmaktadır [172]. Aromatik nitro bileşiklerini indirgemek için amonyum hidroksit içindeki sodyum hidrosülfid, demir, kalay veya çinko gibi çeşitli stokiometrik indirgeme ajanları başarıyla kullanılmıştır [173, 174].

Nitro bileşiklerinin indirgenmesi için çeşitli ticari katalizörler kullanılmıştır. Bununla birlikte, bir nitro grubunun seçici olarak yeniden indirgenmesi de zordur [175-179]. H_3PO_2 veya $N(CH_3)_4Cl$ gibi katkı maddeleri genellikle aromatik nitro bileşiklerin hidrojenasyon oranını düşürür ve katkı maddelerinin ayrıştırılması için de ilave işlem

gereklidir. Bu nedenle, nitro bileşiklerin seçici hidrojenlenmesi için oldukça etkili bir katalizör geliştirmek, aminler üretimi için önemlidir.

Yeşil kimya açısından oldukça önemli olan nitroarenlerin aminobenzen türevlerine dönüşümü, organik çözücü kullanılmadan su içerisinde yapılmaktadır. Hem maliyeti düşürmesi hem de organik bir çözücü kullanılmaması açısından ideal tepkimelerdir. Bu tepkimelerde kuvvetli bir indirgen ajan olan NaBH_4 kullanılarak tepkime sonunda hem yüksek verimlerde aminler elde edilir hem de ortaya çıkan zararsız atıklar kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılabilir. Nitrobenzen türevlerinin aminobenzen türevlerine indirgenmesi için genel bir mekanizma Şekil 1.15.'te verilmiştir.



Şekil 1.15. Nitrobenzen türevlerinin aminobenzen türevlerine indirgenmesi için genel bir mekanizma.

Ahmadpoor ve arkadaşları (2021) yaptıkları çalışmada; sulu ortamda organik boyaların katalitik indirgenmesinde kullanmak için yüksek katalitik bölgelere sahip bakır fosfat-lignosülfonat (Cu-LS) nanoçiçekleri sentezlemişlerdir. Sonrasında, yaptıkları katalitik çalışmalar ile Cu-LS nanoçiçeklerinin NaBH_4 varlığında metilen mavisi (MB) ve 4-nitrofenol (4-NP)'ye karşı mükemmel katalitik bozunma aktivitesi olduğunu rapor etmişlerdir. Ek olarak, geri dönüşüm testleri yaparak, neredeyse sabit katalitik performansla en az beş döngü için Cu-LS nanoçiçeklerinin yüksek stabilitesini ve yeniden kullanılabilirliğini göstermişlerdir [94].

Baran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2021), destek olarak CoFe_2O_4 /kitosan içeren manyetik hibrit mikro boncuklar üzerinde yeni bir heterojen Pd nanokatalizörü hazırlanmış ve kimyasal yapısı karakterize edilmiştir. Pd/ CoFe_2O_4 /kitosan hibrit nanokatalizörünün katalitik özelliği 2-nitroanilin indirgenme tepkimesinde

belirlenmiştir. Geliştirilen Pd/CoFe₂O₄/kitosan hibrit nanokatalizörü de 2-NA'yı çok kısa bir reaksiyon süresi içinde (65 s) *o*-fenilendiamine başarıyla dönüştürmüştür. Ayrıca Pd/CoFe₂O₄/kitosan hibrit nanokatalizörü, manyetik geri kazanılabilirliği nedeniyle 2-NA indirgemedede yüksek yeniden kullanılabilirlik sergilemiştir [180].

Dayan ve çalışma ekibi tarafından yapılan çalışmada (2015) ise 1300 °C' de bilinen katıhal tepkimesi ile öncelikle MgAl₂Si₂O₈: M 0,01 (M = Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ ve Ru³⁺), materyallerinin sentezi gerçekleştirildi. Sonrasında sentezlenen MgAl₂Si₂O₈: M0,01 maddelerinin nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesinde indirgeyici olarak NaBH₄ kullanılarak, sulu bir ortamda gösterdikleri katalitik aktiviteleri tayin edildi [181].

Kayacı tarafından yapılan çalışmada (2018); başlangıç maddesi olarak 3-aminopropil silika jel (3-APSG) kullanılarak yeni sülfonamitlerin sentezi ve bu maddeler kullanılarak da fonksiyonelleştirilmiş Ru(0) silika maddelerinin sentezi gerçekleştirildi. Sonrasında sentezlenen bu silika maddelerin nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesindeki katalitik aktiviteleri tayin edildi [182].

Goyal ve çalışma ekibinin (2014) yaptıkları çalışmada (2014); sol jel tekniği kullanılarak sentezlenen MFe₂O₄ (M= Ni, Cu, Zn) formülüne sahip nano ferritler, nitrofenollerin aminofenollere indirgeyici dönüşümünü katalize etmek için kullanıldı. Katalitik indirgeme, oda sıcaklığında sulu ortamda indirgeme maddesi olarak NaBH₄ ile gerçekleştirildi. CuFe₂O₄ ve NiFe₂O₄'ün nitrofenollerin indirgenmesinde aktivitelerinde önemli bir farkla aktif olduğu, ZnFe₂O₄'ün ise inaktif olduğu bulundu. Nitrofenolün üç izomerinin indirgeme oranları da incelendi ve 2-nitrofenol > 4-nitrofenol > 3-nitrofenol sırasını takip ettikleri gözlemlendi [183].

Arumugam ve çalışma grubu (2018), yeni bir tri-katyonik fosfonat iyonik sıvı (TCPIL), bakır ferrit manyetik nanopartiküller (CuFe₂O₄NP) ve kısmen oksitlenmiş modifiye bor nitrür nano tabaka (BNONS) içeren bir nanomalzeme sentezlediler ve karakterizasyon işlemleriyle yapısını aydınlattılar. Sonrasında ise 2-nitroanilin, 3-nitroanilin 4 nitroanilin, ve azo-boyar maddeler (metilen mavisi (MB) ve allura kırmızısı (AR)) kullanılarak katalitik aktivitelerini belirlemek amacıyla katalitik çalışmalar yaptılar. Reaksiyon süresine dayalı olarak indirgeme sırası şu şekilde bulundu: 4-nitro-2-fenilendiamin > 4-

nitroanilin > 3-nitroanilin > 2-nitroanilin. Ayrıca çeşitli sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar, sıcaklıktaki artışın reaksiyonu hızlandırdığını, katalizör miktarının artmasıyla reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. Ek olarak, nanomateryal kolayca geri kazanıldı ve katalitik aktivitesinde ihmal edilebilir bir kayıpla yedi defadan fazla yeniden kullanıldı [184].

Nitrofenol bileşikleri; önemli endüstriyel organik bileşiklerdendir. Bunun nedeni; boya, ilaç, pestisit, patlayıcı gibi birçok alanda hem materyal ya da ara ürün olarak kullanılmasıdır [185, 186]. Nitrofenollerin bir diğer özelliği ise karsinojenik ve mutajenik yapıları sebebiyle önemli sağlık problemleri yaratmalarıdır [187, 188]. Ayrıca nitrofenoller, mikroorganizmalar için de toksisiteye sebep olmaktadır [189].

Tseng ve Yang (1994); nitrofenollerin mikroorganizma metan Archea üzerine nasıl bir toksik etki yaptığını görmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda nitrofenoller metan Archea mikroorganizması üzerinde kesikli toksisiteye sebep olmuştur. Sonuç olarak da en toksik olarak 4-nitrofenol belirlenmiştir. En az toksik etki gösteren nitrofenol grubunun 2-nitrofenol olduğu belirlenmiştir [190].

Nitrofenollerin toksik etkisini belirlemek için yapılan bir diğer çalışma Podeh ve çalışma grubu tarafından (1995) yapılmıştır. Bu çalışmada, propiyonat ve asetat içeren serum şişeleri kullanılmıştır. Sonuç olarak 4-nitrofenol, 2- nitrofenol ve 4-dinitrofenolün inhibitör özelliği göstererek biyolojik ayrışmayı engellediği sonucuna varılmıştır [189].

4-nitrofenol (4-NF) önemli bir reaktif ara maddedir ve ilaç, fotoğrafçılık ve plastik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak aynı zamanda boya, patlayıcı, pestisit, plastikleştirici ve herbisit endüstrilerinden çıkan tehlikeli ve toksik bir organik kirleticidir ve insan vücudunu deri, solunum ve sindirim sistemi yoluyla istila edebilir [191-196]. 4-NF, parasetamol ve asetaminofen gibi ateş düşürücü ve analjezik ilaçların yanı sıra boyaların, pigmentlerin, zirai kimyasalların ve fotoğraf malzemelerinin üretiminde bir ara maddedir [197-199]. Bu nedenle 4-NF 'ün katalitik indirgenmesi umut verici ve çevreye zarar vermeyen bir süreçtir [200-202].

Dong ve çalışma grubu (2017), yüksek oranda dağılmış Pd nanoparçacıkları, indirgenmiş grafen oksit üzerine başarılı bağlayarak elde ettikleri katalizörü, hidrojen kaynağı olarak

NaBH_4 ile oda sıcaklığında 4-nitrofenolün indirgenmesi için kullanılmışlardır. Sonuç olarak sentezlenen bu nano yapı yüksek katalitik aktivite sergilemiştir [203].

Gao ve çalışma grubunun (2019) yapmış olduğu çalışmada, üçlü PdNiP-indirgenmiş grafen oksit (PdNiP/RGO) nanokompozitlerinin hazırlanması için basit bir sıvı faz indirgeme yöntemi bildirilmiştir. Pd, Ni, P ve RGO arasındaki sinerjistik elektronik etkiye dayanan PdNiP/RGO nanokompozitleri, 4-nitrofenolün (4-NP) indirgenmesine yönelik üstün katalitik aktivite sergilemiştir. 4-NP, oda sıcaklığında çok hızlı bir şekilde PdNiP/RGO katalizörü üzerinden NaBH_4 ile tamamen 4-aminofenole (4-AP) indirgenmiştir [204].

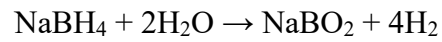
Dayan (2021) yılında yaptığı çalışmada, ultraviyole ışınlama ve kalsinasyon yoluyla sentezlenen çevre dostu bir hibrit nanomalzeme olan kobalt destekli nano-hidroksiapatit ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{nHAP}$) yapıyı sentezlemiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{nHAP}$ nanomalzemesi 2-nitrofenol (2-NP) ve Rhodamine B (Rh B) indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{nHAP}$ nanomalzemenin katalitik dönüşümleri 2-NP için 12 dakikada %97,8 ve Rh B için 15 dakikada %86,7 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sentezlenen katalizörün, organik kirleticilerin ortam sıcaklığında su içinde parçalanmasında oldukça etkili olduğu yapılan çalışma sonucunda gözlemlenmiştir [205].

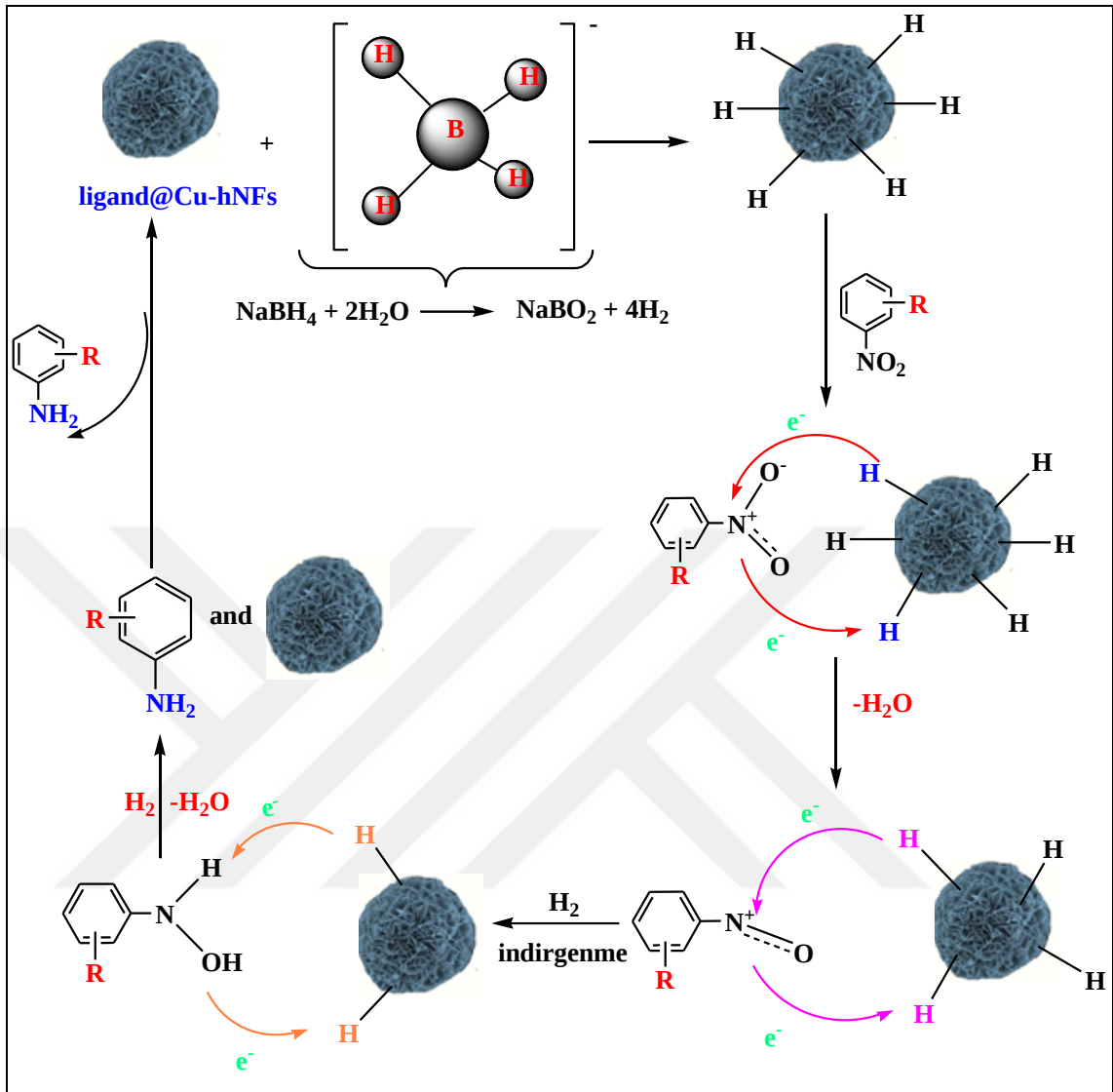
Hamed ve çalışma arkadaşları (2023) tarafından, glikoz-CQD'ler ve CuFe_2O_4 -CQD'nin nanokompoziti sırasıyla hidrotermal ve birlikte çökeltme yöntemleriyle sentezlediler. Daha sonra gelecek vaat eden bir nanokatalizör olan bu nanokompozitin katalitik aktivitesini tayin etmek amacıyla çalışmalar yapıldı. Burada bir indirgeyici olan sodyum borohidrür (NaBH_4) ve substrat olarak ta 2-nitroanilin (2-NA), 4-nitroanilin (4-NA) nitroarenleri kullanıldı. Sonuçlar, CuFe_2O_4 -CQD katalizörünün yüksek aktivite sergilediğini gösterdi. 2-NA için 45 saniye içinde yaklaşık %96,7 dönüşüm ve 4-NA için 18 saniye içinde yaklaşık %96,5 dönüşüm olduğu görüldü. Ayrıca elde edilen katalizörlerin 5 döngüye kadar geri dönüştürülebilirlik gösterdiği görüldü [206].

4-nitrofenolün (4-NP) indirgenme ürünü olan 4-aminofenol (4-AP), anestezi ve antipiretik ilaçların sentezinde kullanılan en önemli ara maddelerden biridir [207, 208]. 4-NP'yi 4-AP'ye dönüştürmek için metal/asit indirgeme, elektrolitik indirgeme ve

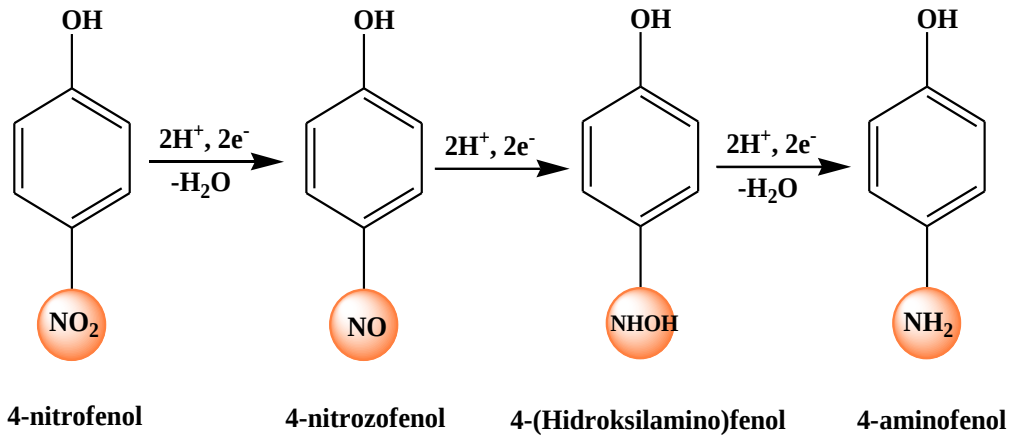
katalitik hidrojenasyon gibi çeşitli indirgeme yöntemleri bildirilmiştir [209, 210]. Bu yöntemler arasında katalitik indirgeme, düşük enerji tüketimine sahip olması ve büyük miktarda metal oksit çamuru üretmemesi nedeniyle alternatif bir yeşil süreçtir [211].

NaBH₄ kullanılarak 4-nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesi ile ilgili mekanizma Şekil 1.16.'da verilmiştir. Ayrıca indirgeyici NaBH₄ ve katalizör varlığında 4-nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesinde oluşan ara ürünlerde Şekil 1.17.'de gösterilmiştir.





Şekil 1.16. NaBH_4 ve organik-inorganik hibrit nanoflower (hNFs) katalizör varlığında nitroarenlerin aminobenzenlere katalitik indirgenme mekanizması.



Şekil 1.17. İndirgeyici NaBH_4 ve katalizör varlığında 4-nitrofenolün 4-aminofenole katalitik indirgenmesinde oluşan ara ürünler.

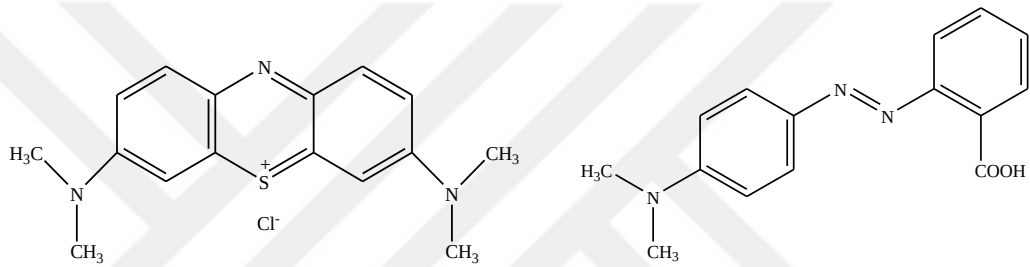
Temel katalitik indirgeme, bir vericiden bir alıcıya elektron transferidir [212]. Bu süreçte, sentezlenen organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılar, substrat ve NaBH_4 'ün yüzeylerinde emilmesi için bir elektron aktarma merkezi rolü oynar. Substrat elektrofilikken $[\text{BH}_4]^-$ iyonları ise nükleofiliktir. Böylece nanoçiçek yapılar, $[\text{BH}_4]^-$ 'den (verici) elektronları kabul eder ve substrata aktarır, bunun sonucunda hidrojen aktarımı ile nitroarenler oluşur [213].

Katalitik verimlilik, literatürde ayrıntılı olarak belirtildiği gibi, hem katalizörün bileşimine hem de substrat tipine bağlıdır. Katalitik sistemler, yüzey alanı, parçacık boyutu, geri dönüşüm, uzun süreli kararlılık, gözeneklilik, fonksiyonel gruplar, metal iyonunun redoks potansiyeli ve elektron yükü potansiyeli gibi çeşitli parametrelere göre değerlendirilir [183]. Metal taşıyan nanomalzemelerin, nitrobenzenlerin hidrojenasyonunda özellikle etkili katalizörler olduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Katalitik döngü, reaksiyon ortamına hibrit nanomalzemeler eklenir eklenmez başlar. Nitroarenler ve $[\text{BH}_4]^-$ iyonları sulu çözeltiden Cu(II) veya Co(II) gibi metal iyonlarının yüzeyinde ve çevresinde bulunan hibrit nanomalzemelere doğru yayılırlar. Çiçeksi yapının, malzemelerin yüzey alanlarını artırmasının yanı sıra katalitik verimleri de artırdığı bilinmektedir [214, 215]. Bu nedenle, mevcut metal merkez, elektronları borhidrür iyonlarından nitroarenlere aktararak aminobenzenlerin oluşumunu sağlayan bir ortam görevi görür. Böylece reaksiyon karışımı, nitroarenlerin hidrojenlenmesi için gerekli olan H^+ iyonlarını sağlar. Bu çevrimdeki elektron aktarım

hızı arttığında hız sabitinin değeri de yükselir. Ayrıca malzemelerin substrat türüne göre seçiciliği de gözlemlenir.

1.6. Azo Boyar Maddeler

Yapısında birden fazla sayıda benzen ya da naftalin halkaları ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşikler azo boyar maddeler olarak adlandırılmaktadır. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 melezleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanır. Şekil 1.18.'de azo boyar maddelere örnekler verilmiştir.



Şekil 1.18. Azo boyar maddelere örnekler.

Azo boyar maddeler, en çok kullanılan boyar maddeler grubudur. Bunun nedeni; sentezlerinin kolay olması, sentezinde kullanılan maddelerin ucuz olması, birden fazla renk skalasına sahip olmaları gibi özellikleridir. Yapısına bakıldığında ise azo boyar maddeler;

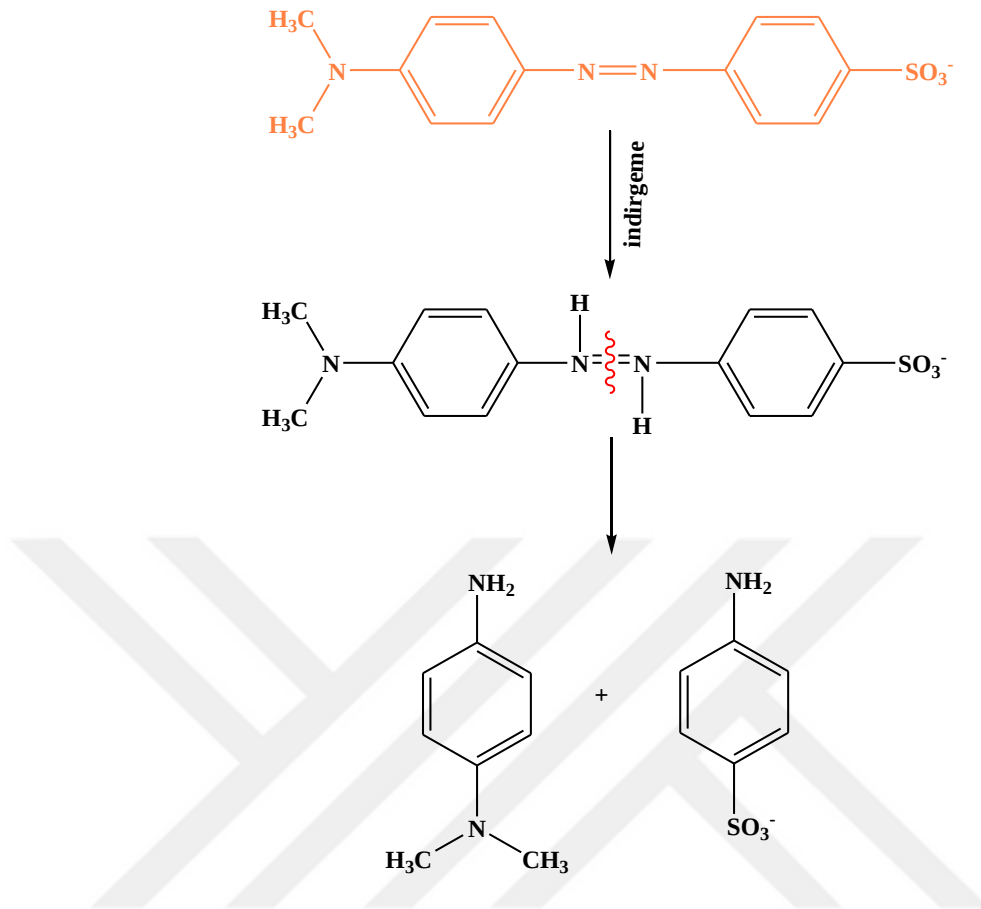
- en az bir ya da daha fazla sayıda aromatik halka,
- en az bir ya da daha fazla sayıda alifatik zincir
- ve bu aromatik halkaları ya da alifatik zincirleri birleştiren kromofor azo grubu ($-N=N-$) içermelidir.

Azo boyar maddeler, boyar maddelerin içeriğindeki çift bağdan dolayı insan sağlığı için oldukça zararlı yapılardır. Azo boyar maddelerin en önemli kullanım alanlarından birisi olan tekstil alanında bu boyalar, boyaların ürünün yüzeyine tam olarak oturtulmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Oldukça fazla kullanım alanı bulan azo boyar maddelerin atıklarının mutlaka ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapılan

çalışmalar sonucunda azo boyar maddelerin zararsızlaştırılmasının bu boyaların indirgenmesi ile gerçekleştirilebileceği belirlendi.

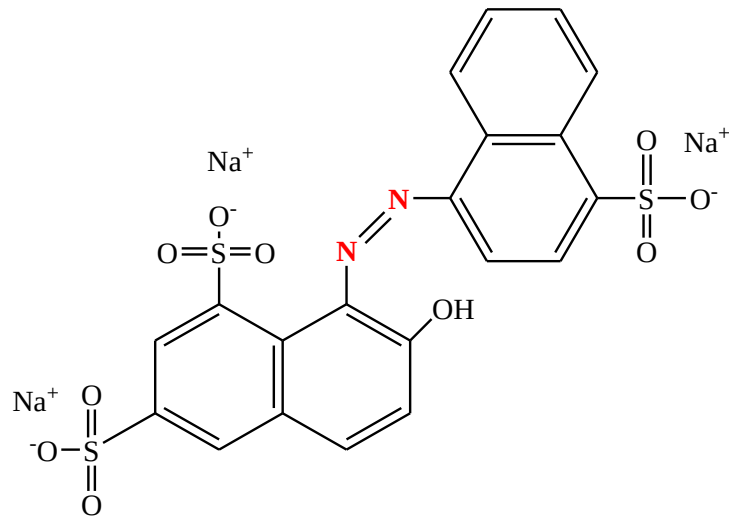
Kimyasal yapısında $-N=N-$ grubu içeren azo boyalarından olan cochenille kırmızısı (CR) (Asit Kırmızısı-18) boyaları, tekstil ve gıda endüstrisinde ve diğer azo boya malzemeleri gibi birçok alanda kullanılır. Cochenille kırmızısı (CR) (Asit kırmızısı-18), tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan birçok azo boyadan biridir. Asit-Kırmızı 18 gibi azo boyalar, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan en büyük boya grubudur; ticari boyaların yarısından fazlası azo boyalarıdır. Boya içeren atık su, deniz yaşamı için tehlikeli olan bazı toksik, kanserojen veya mutajenik maddeler içerebilir [216, 217]. Ciddi bir çevre sorunu olan boya atık sularının arıtılması, son yıllarda birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Boyanmış atık su arıtımında, fizikokimyasal ve biyokimyasal bozunma yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır, ancak azo boyaları gibi boyalar aktif çamur ve damlama filtresi gibi geleneksel biyo bozunma işlemlerine karşı dirençlidir [218].

Kalantari ve arkadaşları (2021), Chelidonium majus'un (büyük kırlangıçotu) kök bitkisinin özünü, yeşil sentez yöntemiyle $Fe_3O_4@nanoselüloz$ tarafından desteklenen manyetik olarak yeniden kullanılabilir bir Pd nanoparçacıklarını sentezlemek için kullandılar. Bu çalışmada, PdNPs/ $Fe_3O_4@nanoselüloz$ katalizörü Chelidonium majus ekstresi kullanılarak hazırlandı. Sentezlenen PdNP'ler/ $Fe_3O_4@nanoselüloz$, çeşitli yöntemler kullanılarak karakterize edildi. Bu heterojen katalizör, oda sıcaklığında indirgeyici madde olarak $NaBH_4$ varlığında metilen mavisi, metil oranj, rodamin B ve kongo kırmızısının indirgenmesi için mükemmel aktiviteyi gösterdi. Sentezlenen katalizör ayrıca önemli aktivite kaybı olmadan indirgeme reaksiyonları için dört kez tekrar kullanıldı [219]. Şekil 1.19.'da metil oranj azo boyar maddesinin PdNP'ler/ $Fe_3O_4@nanoselüloz$ katalizörü ile indirgenmesi için önerilen mekanizma verilmiştir.



Şekil 1.19. Metil oranj azo boyar maddesinin PdNP'ler/Fe₃O₄@nanoselüloz katalizörü ile indirgenmesi için önerilen mekanizma

Diğer azo boyaları gibi, CR boyası hem ultraviyole hem de görünür ışık altında kararlıdır ve oldukça toksiktir. Asit Kırmızı 18, birçok gıda ürünü ve tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılan sentetik azo boyadır [220]. Bu azo boyar maddeler suda yüksek oranda çözünürler ve atık sudan uzaklaştırılmaları zordur [221]. CR boyasının toksisitesi giderilirken, adsorpsiyon, pıhtılaşma ve katalitik vb. birçok yöntem geliştirilmiştir. Azo boyar madde olan Cochenille kırmızısının (Asit Kırmızı 18) kimyasal yapısı Şekil 1.20.'de verilmiştir.

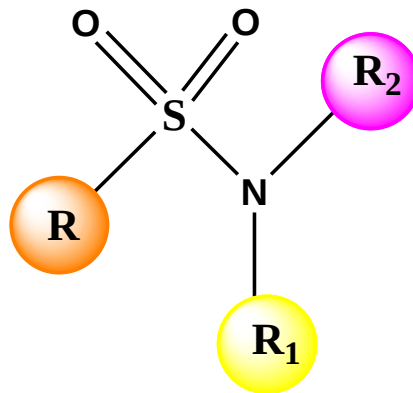


Şekil 1.20. Azo boyar madde olan Cochenille kırmızısının (Asit Kırmızı 18) kimyasal yapısı.

1.7. Sülfonamit Ligandı Hakkında Genel Bilgi

Organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin sentezinde kullanılan sülfonamit bileşiklerinin tarihsel sürecine baktığımızda özellikle ilaç endüstrisinde geniş kullanım alanına sahipken, biyoaktif özelliklerinden dolayı da antimikrobiyal, antibakterial, antifungal, anti kanser gibi birçok alanda da karşımıza çıkmaktadır [222-228].

Sülfonamitlerin genel yapısı Şekil 1.21.'de görülmektedir. Bu bileşiklerin yapısında bulunan R, R₁ ve R₂ grupları düz zincirli, aromatik ve hetero aromatik yapılar olabilir. Ayrıca yapısında bulunan R grubu hidrojen atomu da olabilir [229].



Şekil 1.21. Sülfonamit bileşiklerinin genel yapısı.

Sülfonamit yapıları bileşikler son zamanlarda çeşitli özelliklerinden dolayı kimya alanında da geniş uygulama alanları bulmuştur. Sülfonamitler kataliz, fotovoltaiik, azo-boyar maddelerin indirilmesi gibi birçok alanda literatüre önemli katkılar sağlamıştır [230-233].

Sülfonamitler, çeşitli hastalıklara karşı keşfedilen ilk antibiyotiklerden biridir [234]. 1908 yılında Alman kimyager P. Gelmo ilk sülfanilamidin sentezini gerçekleştirdi. Sülfonamit ilaçları, akne ve idrar yolu enfeksiyonları gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde halen yaygın olarak kullanılmaktadır ve diğer antibiyotiklere dirençli bakterilerin neden olduğu enfeksiyonların tedavisinde büyük ilgi görmektedir. Şu anda, kompleksler ligandlardan daha etkili olduğundan, bazı metal sülfonamitler büyük ilgi görmektedir. Özellikle Ag-sülfadiazin yanık tedavilerinde önemli bir antimikrobiyal ajan olduğunu kanıtlamıştır.

Sülfonamitler, *N*, *O* ve *S*-verici kısımlar içeren ilginç yapısal çeşitliliğe sahip oldukları için ligant olarak kullanılacak optimal bir ilaç sınıfını temsil eder. Metal bazlı ilaçlar, bir dizi hastalığın tedavisi ve teşhisi için yaygın olarak kullanılmaktadır [235-239]. Örneğin, platin kompleksleri antikanser olarak, altın antiartritik olarak ve gümüş bileşikleri antimikrobiyal maddeler olarak kullanılırken, gadolinyum ve mangantürevleri MRG kontrast maddeleri olarak önemli bir rol oynamaktadır [240]. Bu özellik, birkaç araştırma grubunun klinik olarak kullanılan heterosiklik sülfonamitlerin metal komplekslerini hazırlamasına yol açtı ve bunlar biyolojik özellikleri açısından değerlendirildi [241]. Sülfonamitlerin çok yönlü ligandlar olduğu ve çok çeşitli geçiş metal iyonları ile alkollü çözeltilerde temel koşullar altında ilginç koordinasyon kompleksleri oluşturduğu ortaya çıktı. Örneğin asetazolamid, Ag(I), Zn(II), Cu(II) Co(II) [242, 243] gibi çeşitli metal iyonları ile koordinasyon kompleksleri oluşturmuştur. Tüm bu bileşiklerde, anyonik asetazolamid, sülfonamitat nitrojen ve endosiklik nitrojen atomu aracılığıyla koordine edildi ve mono-, bi- veya tridentat ligant olarak görev yaptı [244].

Dayan ve çalışma ekibinin yapmış oldukları çalışmada (2017); [Ru(p-simen)Cl₂]₂ ve ligant olarak sülfonamit kullanarak homojen katalizör [RuLCl(p-simen)] (L=Narilsülfonilfenilendiamin) komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Ek olarak, SBA-15-[RuLCl(p-cymene)] türevli katalizörler, kolay erişilebilir bir yaklaşımla mezogözenekli silika (SBA-15) üzerine başarıyla immobilize edilerek heterojen katalizörün sentezi gerçekleştirildi. Tüm komplekslerin ve malzemelerin katalitik

aktiviteleri test edildi ve asetofenonların ve aromatik aldehyitlerin TH'sinde yüksek katalitik aktivite gösterdi. Ru(II) kompleksleri ve malzemelerinin, aldehyitlerin ve ketonların transfer hidrojenasyon (TH) reaksiyonu (hidrojen aktarımı tepkimesi) için oldukça aktif ve seçici katalizörler olduğu bulundu [245].

Yine Dayan ve grubu (2020) yapmış oldukları diğer bir çalışmada; sülfonamit ligandı içeren bis[*N*-(2-aminofenil)benzensülfonamit]-di-kloro-bis[*O*-*N,N*-dimetil-formamid]-nikel(II) kompleksi sentezlediler. Sentezlenen bu kompleksin katalitik etkinliği, suda ve NaBH₄ varlığında 2-nitroanilin, 4-nitroanilin ve nitrobenzenin indirgeme reaksiyonunda UV-Vis spektrofotometrisi ile belirlendi. 10 dakika sonunda 2-nitroanilin için % 62.5, nitrobenzen için % 56.5 ve 4-nitroanilin için % 25.5 olacak şekilde dönüşüm elde edildi [246].

Güler ve ekibi (2021), sülfonamit içerikli *N*-(4-(*N* asetilsülfamoil)fenil)-2-benzoil-3-okso-3-fenilpropanamit yapısını sentezlediler. Sonrasında ise sentezledikleri bu ligandı ve çeşitli metalleri [Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Co(II) ve Mn(II)] kullanarak 1:2 oranında metal komplekslerinin sentezini gerçekleştirdiler. Sentezlenen bu kompleksler bileşiklerin DNA parçalanması, antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelerini incelemek için kullanıldı. Sonuç olarak, özellikle Pd ve Zn kompleksleri olmak üzere, bu kompleksler yüksek antioksidan aktivite göstermiştir. Ayrıca bu komplekslerin farklı mikroorganizma türlerine karşı antimikrobiyal aktivitelerini tayin etmek amacıyla çalışmalar yapıldı ve kompleksler orta derecede antimikrobiyal etki gösterdi [247].

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

2.1.1. Deneysel Çalışma-I

Sülfonamit İçerikli *N*-Donör Ligantların Sentezi

Deneysel Çalışma-I kapsamında, *m*-fenilendiamin ve benzensülfonil klorür içeren *N*-donör ligandların (Ligant-1, Ligant-2 ve Ligant-3) sentezi sırasıyla gerçekleştirildi. Burada Ligant-1 ve Ligant-2 başlangıç maddesi olarak kullanılırken sentezlenen Ligant-3 organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapıların sentezinde kullanıldı. Öncelikle başlangıç maddesi Ligant-1 sentezlendi ve Ligant-1 kullanılarak diğer başlangıç maddesi olan Ligant-2'nin sentezi gerçekleştirildi. Sonrasında da Ligant-2 kullanılarak Ligant-3'ün sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen bu ligandların yapıları FT-IR, NMR, UV-Vis, erime noktası gibi karakterizasyon yöntemleriyle aydınlatıldı. Bu sentezler sırasında kullanılan cihaz/marka/modelleri ve kullanım amaçları Tablo 2.1. 'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel Çalışma-I kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları.

Cihazın Adı	Marka / Model/ Bulunduğu Yer	Kullanım Amacı
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FT-IR)	Shimadzu IR Tracer-100 Spektrofotometresi/Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen sülfonamit türevli <i>N</i> -donör ligantların yapısındaki fonksiyonel grupların tayininde kullanıldı.
Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)	Bruker Axs D8 Advance Model/Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen sülfonamit türevli <i>N</i> -donör ligantların yapı tayininde kullanıldı.
UV-Vis Spektrofotometre Cihazı	Perkin Elmer Lamda 25 UV/Vis Spektrofotometresi / Erciyes Üniversitesi- Kimya Bölümü	Çalışma kapsamında sentezlenen sülfonamit türevli <i>N</i> -donör ligantların yapı tayininde kullanıldı.
Erime Noktası Cihazı	Electrothermal 9100/Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü	Çalışma kapsamında sentezlenen sülfonamit türevli <i>N</i> -donör ligantların erime noktaları tayin edildi.

2.1.2. Deneysel Çalışma-II

Sülfonamit İçerikli *N*-Donör Ligant (Ligant-3) Kullanılarak ligant@metal-hNFs Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu aşamada, Deneysel Çalışma-I kapsamında sentezlenen 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) ligandı ile Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları kullanılarak çiçek benzeri şekillere sahip ligant-metal (ligant@metal-hNFs) hibrit nano yapılar sentezlendi. Burada organik kısım olarak sentezlenen Ligant-3 molekülü, inorganik kısım olarak ise metal grupları kullanılarak ligant@Mn-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Cu-hNFs, ligant@Zn-hNFs çiçek benzeri şekillere sahip hibrit nanoçiçek yapılar sentezlendi. Sentezlenen bu nanomalzemelerin SEM, EDX, XRD ve FT-IR cihazları kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Deneysel çalışmalar-II için kullanılan cihazlar Tablo 2.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Deneysel Çalışma-II kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları.

Cihazın Adı	Marka / Model/ Bulunduğu Yer	Kullanım Amacı
Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FT-IR)	Shimadzu IRTracer-100 Spektrofotometresi, Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların karakterizasyon işleminde kullanıldı.
X- Işınları Toz Difraksiyon Cihazı (XRD)	Bruker AXS D8 Erciyes Üniversitesi-Teknoloji Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs'lerin kristal yapılarının tayininde kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	ZEISS/GEMINI 500 Erciyes Üniversitesi-Teknoloji Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların morfolojilerini tayin etmek amacıyla kullanıldı.
Termal Analiz (DTA / TG / DTG)	STA 7300 Thermal Analysis System HITACHI / Erciyes Üniversitesi-Teknoloji Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların termal özelliklerinin tespit edilmesinde kullanıldı.
pH Metre	PRECİSA EP125 SM/Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	ligant@metal-hNFs yapıların sentezi sırasında kullanılan PBS tamponu için pH ayarı yapıldı.
Vortex	Velp Scientifica Zx3 / Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	ligant@metal-hNFs yapıların sentezinde kullanıldı.
Santrifüj Cihazı	Eppendorf 5810R / Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların yıkama işleminde kullanıldı.

2.1.3. Deneysel Çalışma-III

Sentezlenen ligant@metal-hNFs Yapıların Katalitik Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen ve karakterizasyon işlemleri sonucunda yapısı aydınlatılan ligant@metal-hNFs (ligant@Mn-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Cu-hNFs ve ligant@Zn-hNFs) melez yapıların, nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini görmek amacıyla çalışmalar yapıldı. Burada; öncelikle farklı

derişimlerde (5×10^{-4} M, $2,5 \times 10^{-4}$ M, 1×10^{-4} M) nitrobenzen türevlerinin sulu çözeltileri hazırlandı. Katalizör olarak sentezi gerçekleştirilen ligant@metal-hNFs malzemeler kullanıldı. Ayrıca nitrobenzen bileşiklerinin indirgenmesi için nanoçiçek katalizörünün katalitik etkinliğı, sulu ortamda bir hidrojen kaynağı olarak NaBH_4 (0.03 M) varlığında araştırıldı ve 60-300-600 s sonunda katalitik dönüşüm yüzde olarak tayin edildi. Deneysel Çalışma-III için kullanılan cihazlar Tablo 2.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Deneysel Çalışma-III kapsamında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları.

Cihazın Adı	Marka / Model/ Bulunduğı Yer	Kullanım Amacı
UV-Vis Spektrofotometre Cihazı	SHİMADZU UV-2700 / Erciyes Üniversitesi-Ziya Eren İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi	Çalışma kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların katalitik çalışmaları yapıldı.

Ayrıca bu kullanılan cihazlar dışında tüm çalışmalarda ortak olarak kullanılan cihazlar Tablo 2.4.'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Kullanılan diğer cihazlar.

Cihaz	Marka / Model
Hassas terazi	SWISS MADE EP 125SM
Ultrasonik Banyo	Bandelin Sonorex RK100H
Pipet seti	Eppendorf N17073F
Manyetik karıştırıcı	Weight Lab WN-H320

2.2. Kullanılan Kimyasallar

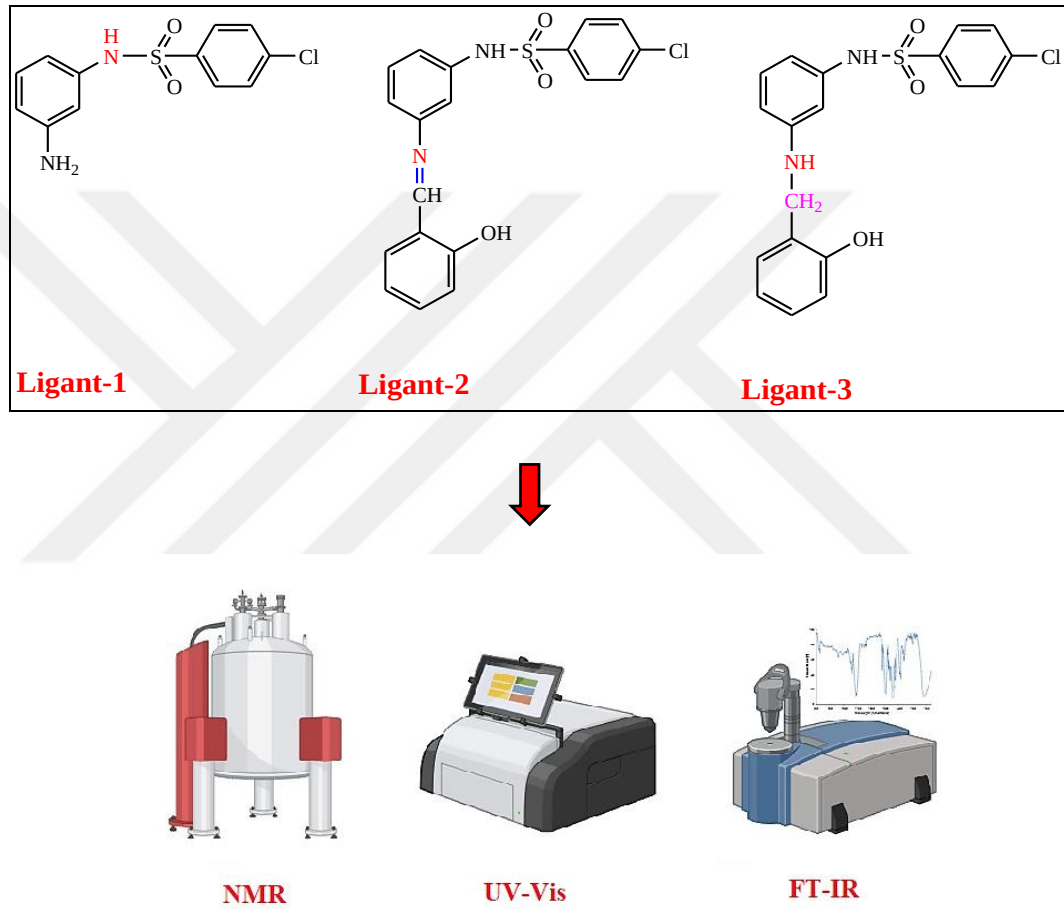
Tablo 2.5. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar ve niteliksel bilgileri

Sıra	Kimyasal Adı	Niteliksel Bilgiler
1	<i>m</i> -fenilendiamin	Sigma Aldrich, %98, C ₆ H ₈ N ₂ , M _A = 108,14 g/mol
2	4-klorobenzenesülfonil klorür	Sigma Aldrich, %97, C ₆ H ₄ SO ₂ Cl ₂ , M _A = 211,07 g/mol
3	Trietilamin	Merck, % 99, C ₆ H ₁₅ N, M _A = 101,19 g/mol
4	Tetrahidrofuran (THF)	Merck, % 99, C ₄ H ₈ O, M _A =72,11 g/mol
5	2-hidroksi benzaldehit	Sigma-Aldrich, % 98, C ₇ H ₆ O ₂ , M _A = 122,12 g/mol
6	Metil Alkol (MeOH)	Sigma-Aldrich, % 97, CH ₃ OH, M _A = 32,04 g/mol
7	Sodyum bor hidrür	Merck, % 98, NaBH ₄ , M _A =37,83 g/mol
8	Dietileter	Merck, % 99,7, (C ₂ H ₅) ₂ O, M _A =74,12 g/mol
9	2-nitroanilin	Aldrich, % 98, C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ , M _A =138,12 g/mol
10	3-nitroanilin	Aldrich, % 98, C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ , M _A = 138,12 g/mol
11	4-nitroanilin	Aldrich, % 98, C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ , M _A = 138,12 g/mol
12	Nitrobenzen	Merck, % 99, C ₆ H ₅ O ₂ N, M _A = 123,11 g/mol
13	2-nitrofenol	Aldrich, % 98, C ₆ H ₅ O ₃ N, M _A =139.11 g/mol
14	4-nitrobenzaldehit	Aldrich, % 98 C ₇ H ₅ NO ₃ , M _A =151,12 g/mol
15	Cochenille Red	AppliChem, C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃ , M _A = 604,46 g/mol
16	Silika Jel	Merck, SiO ₂ , M _A = 60.09 g/mol
17	Sodyum klorür	Sigma-Aldrich, % 98, NaCl, M _A = 58,44 g/mol
18	Potasyum klorür	Sigma-Aldrich, % 98, KCl, M _A = 74,55 g/mol
19	Sodyum fosfat di hidrat	Sigma-Aldrich % 98, Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O, M _A = 177.99 g/mol
20	Potasyum dihidrojen fosfat	Sigma-Aldrich, % 98, KH ₂ PO ₄ , M _A = 136,086 g/mol
21	Bakır(II) sülfat pentahidrat	Sigma-Aldrich, CuSO ₄ ·5H ₂ O, M _A = 249.70 g/mol
22	Mangan (II) sülfat monohidrat	Acros Organics, MnSO ₄ ·H ₂ O, M _A = 169,02 g/mol
23	Kobalt (II) sülfat pentahidrat	Sigma-Aldrich, CoSO ₄ ·5H ₂ O, M _A = 245,07 g/mol
24	Çinko (II) asetat dihidrat	Sigma-Aldrich, Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O, M _A = 219,51 g/mol
25	Hidroklorik asit	Merck, HCl, M _A = 36.46 g/mol
26	Sodyum hidroksit	Merck, 99%, NaOH, M _A = 74,55 g/mol

2.3. Yöntem

2.3.1. Deneysel Çalışma-I

Deneysel Çalışma-I kapsamında sentezlenen ligantlar ve kullanılan cihazlar Şekil 2.1.'de verilmiştir.

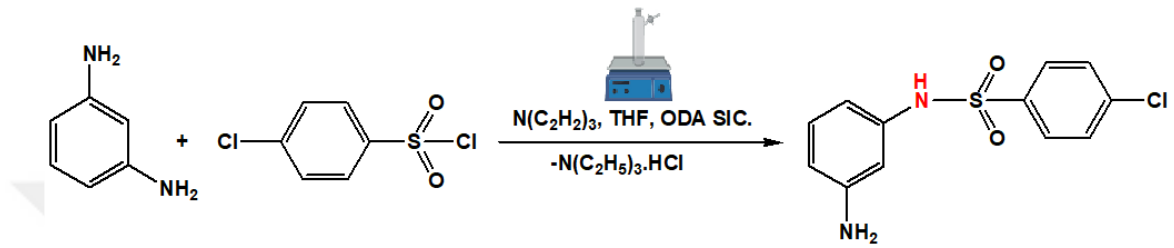


Şekil 2.1. Deneysel Çalışma-I kapsamında sentezlenen ligantlar ve kullanılan cihazlar.

2.3.1.1. *N,N*-4-klorobenzensülfonil-*m*-fenilendiamin Ligandının Sentezi (Ligant-1)

10 mL tetrahidrofuran (THF) bulunan Schlenk tüp içerisine 1 mmol 4-klorobenzen sülfonil klorür çözeltisi eklendi ve üzerine 5 mL THF içerisindeki 1,25 mmol trietilamin çözeltisi damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. 20 dakika oda sıcaklığında karışan bu karışıma 5 mL THF içerisindeki 1 mmol *m*-fenilendiamin çözeltisi ekzotermik bir

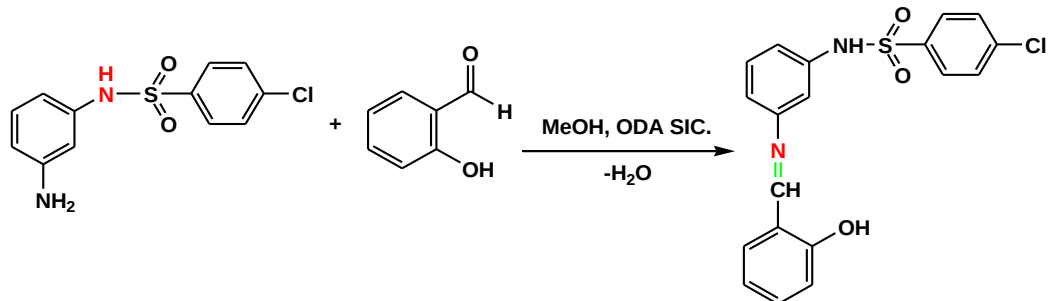
tepkime olması nedeniyle yavaş yavaş eklendi ve oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcı sisteminde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı yüksek verim elde etmek amacıyla 70 °C'de 1 saat süreyle ısıtıldı. Elde edilen karışım süzüldü, katı kısım olan $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ yapıdan ayrıldı ve kalan sıvı kısmın çözücüsü vakum/gaz sisteminde kuruyana kadar uzaklaştırıldı. Ürün kloroform-dietil eter kullanılarak kristalleştirildi (Şekil 2.2.) [248].



Şekil 2.2. 4-kloro-*N*-(3-aminofenil) benzensülfonamit (Ligant-1) ligandının sentez şeması.

2.3.1.2. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden)amino)fenil) benzensülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-2)

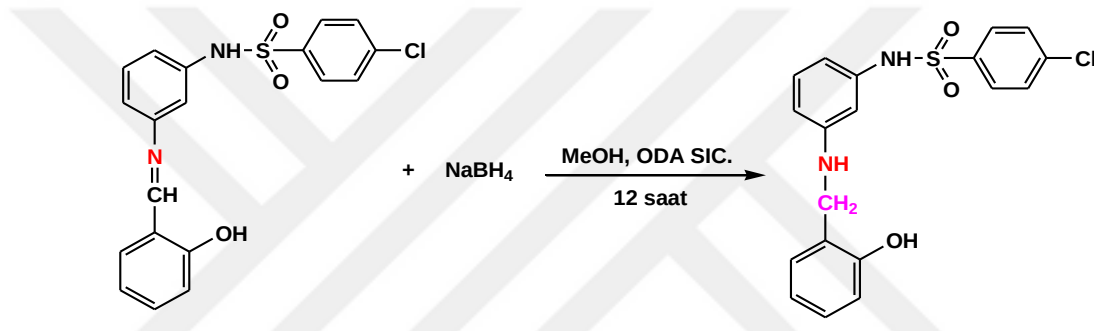
Sentezlenen 1 mmol Ligant-1 bileşiği Schlenk içerisinde metanol (MeOH) yardımıyla çözünerek üzerine 1 mmol 2-hidroksi benzaldehit ilave edildi. Ardından Schlenk içerisindeki MeOH miktarı 10 ml ye tamamlanarak oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime süreci tamamlandıktan sonra elde edilen karışım süzüldü ve geri kalan sıvının çözücüsü vakum/gaz sisteminde kurutuldu (Şekil 2.3.) [248-251].



Şekil 2.3. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) ligandının sentez şeması.

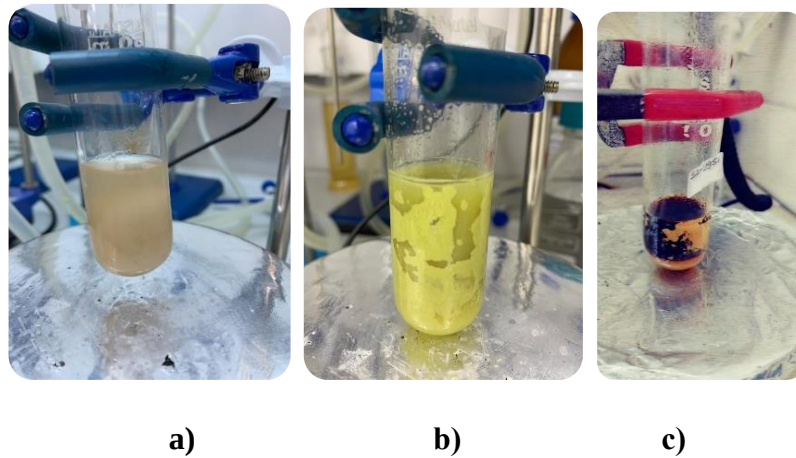
2.3.1.3. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-3)

Sentezlenen 1 mmol Ligant-2 bileşiği Schlenk içerisinde metanol (MeOH) yardımıyla çözünerek üzerine 1 mmol sodyum borhidrür (NaBH_4) ilave edildi. Ardından Schlenk içerisindeki MeOH miktarı 10 ml ye tamamlanarak oda sıcaklığında 12 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım vakum/gaz sistemi içerisinde kuruluğa ulaşana kadar kurutuldu (Şekil 2.4.) [248-251]. Böylece Ligant-1 ve Ligant-2 kullanılarak hNFs'lerin sentezinde kullanılacak olan ligant bileşiği (Ligant-3) sentezlendi.



Şekil 2.4. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino)fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) ligandının sentez şeması.

Sentezi gerçekleştirilen ligantlara ait sentez aşamasında çekilen fotoğraflar Şekil 2.5.'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar a) Ligant-1, b) Ligant-2, c) Ligant-3.

2.3.2. Deneysel Çalışma-II

2.3.2.1. ligant@inorganik Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@metal-hNFs)

Deneysel Çalışma-II kapsamında ligant@inorganik hibrit nanoçiçek yapıların sentezi gerçekleştirildi. Burada organik kısım olarak sentezlenen Ligant-3 kullanılırken inorganik kısım olarak Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları kullanıldı. Metal iyonları, organik bileşenle koordinasyonu içeren metal fosfat nanokristallerini oluşturmak için öncü görevi görür. Bundan dolayı metal iyon türünün hibrit nanoçiçek yapıların morfolojisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla bu çalışmada 4 farklı türde metal iyonları kullanıldı. Ayrıca sentez pH'sı ve kullanılan ligandın derişimi de hibrit nanoçiçek yapıların morfolojilerinde büyük rol oynamaktadır. Bu sebeple bu çalışma kapsamında farklı sentez pH'ları ve farklı ligant derişimleri kullanılarak ligant@metal-hNFs yapıların sentezi gerçekleştirildi.

ligant@Zn-hNFs malzemeler hariç ligant@metal-hNFs malzemelerin sentezinde literatürde bulunan Dr. Zare ve grubunun sentez yöntemi kullanıldı [252]. ligant@metal-hNFs yapıların sentezinde 3 farklı çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler Şekil 2.6.'da verilmiştir.

1. PBS Tampon Çözeltisi (Phosphate Buffered Saline)
2. Ligant Çözeltisi
3. Metal İyon Çözeltisi

2.3.2.1.1. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS-Phosphate Buffered Saline) Hazırlama

Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS), nanoçiçek yapılarının oluşması için gerekli olan kimyasal maddeleri (PO_4^{3-}) yapısında bulundurduğundan dolayı nanoçiçek yapıların sentezinde oldukça büyük öneme sahiptir. Organik bileşenlerle metal iyonları tampon çözeltisinden gelen fosfat iyonlarının varlığında karıştırılır. PBS tampon çözeltisi, metal iyonları ile birlikte organik bileşenden gelen amin gruplarının bağlanmasını sağlayarak nanoçiçek yapıların sentez basamaklarından ilk basamak olan çekirdeklenme evresini oluştururlar [75]. Bu çalışma kapsamında farklı pH değerlerinde (10 mM) PBS (fosfat tampon tuz çözeltisi) tamponu hazırlandı. Tampon hazırlama sırasında gerekli olan

kimyasal maddeler (Tablo 2.6.) tartıldı, balon jojeye koyuldu ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlandı. Saf su ile 1 litreye tamamlandı ve HCl veya NaOH kullanılarak istenilen pH ayarı yapıldı.

Tablo 2.6. 1L PBS tamponu (pH ~ 7,4) hazırlamak için gerekli olan kimyasal maddeler ve miktarları.

Kullanılan Kimyasal	Gerekli Olan Miktar (g olarak)
NaCl	8
KCl	0,2
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	1,44
KH ₂ PO ₄	0,24

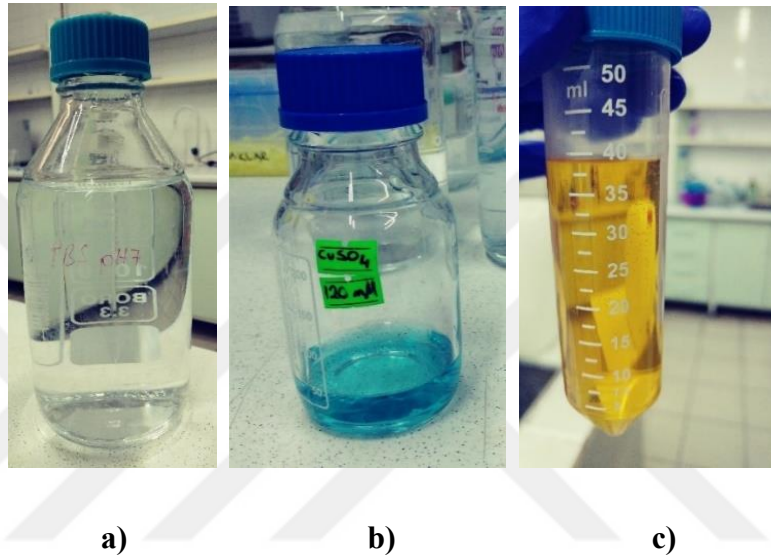
PBS, bir sistemin pH değerini sabit tutmak ve çok değerlikli katyonları yapıya bağlayıp çöktürmek için kullanılır. PBS tamponunun hazırlanmasında kullanılan kimyasallardan NaCl ve KCl tuz yapısını sağlamak amacıyla kullanılır. Çiçek benzeri organik-inorganik hibrit nanoçiçeklerin yapısında fosfat bulunur ve PBS tamponunun içerisinde bulunan Na₂HPO₄ ve KH₂PO₄ kimyasalları da hibrit nanoçiçek yapıya fosfat iyonunu sağlayarak çöktürme yapar.

2.3.2.1.2. Ligant Çözeltisi Hazırlama

Ligant-1 ve Ligant-2 bileşikleri hNFs'lerin sentezinde kullanılacak Ligant-3 bileşiğini sentezlemek amacıyla sırasıyla senezenen öncül ligantlardır. Sentezlenen Ligant-3 maddesi kullanılarak %30'luk metanol içeren 1 mg/mL'lik bir stok ligant çözelti hazırlandı. Ayrıca ligant@metal-hNFs yapıların sentezinde ligant derişiminin etkisini görmek amacıyla hazırlanan 1 mg/mL'lik ligant çözeltisinden derişimi 0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL olacak şekilde kullanılarak derişim taraması yapıldı.

2.3.2.1.3. Metal İyon Çözeltisi Hazırlama

ligant@metal-hNFs yapıların sentezinde 120 mM'lık stok metal iyon çözeltiler hazırlanırken ligant@Mn-hNFs sentezinde $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ligant@Co-hNFs yapıların sentezinde $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve ligant@Cu-hNFs sentezinde $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve ligant@Zn-hNFs sentezinde $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılarak stok metal iyon çözeltileri hazırlandı.



Şekil 2.6. ligant@Cu-hNFs yapının sentezinde kullanılan çözeltiler a) PBS çözeltisi, b) Metal İyon Çözeltisi, c) Ligant Çözeltisi.

2.3.2.2. Mn(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Mn-hNFs)

Mn(II) iyonları içeren hibrit nano yapıların (ligant@Mn-hNFs) sentezinde literatürde bulunan sentez yöntemi kullanıldı [252]. ligant@Mn-hNFs hibrit malzemelerin sentezinde PBS tamponu (pH 5-9), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile hazırlanan metal iyon çözeltisi ve ligant çözeltisi kullanıldı. Ayrıca ligant@Mn-hNFs hibrit malzemelerin sentezinde ligant derişiminin etkisini görmek amacıyla hazırlanan stok ligant çözeltisinden farklı derişimlerde (0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL) kullanılarak derişim taraması yapıldı. pH'nın hibrit nanoçiçek malzemelerin sentezine nasıl etki ettiğini belirlemek amacıyla ligant@Mn-hNFs yapıların sentezinde pH 5, pH 6, pH 7, pH

8 ve pH 9 olmak üzere 5 farklı pH değerinde sentezler yapıldı. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemenin sentez parametreleri Tablo 2.7.'de görülmektedir.

Tablo 2.7. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.

	PBS Tamponu (10mM (pH)	Mn(II) Derişimi (mM)	Ligant Derişimi (mg/mL) $\times 2,85.10^{-6} \text{ mM}$
ligant@Mn-hNFs	5	0,80	0,02
ligant@Mn-hNFs	6	0,80	0,01
ligant@Mn-hNFs	6	0,80	0,02
ligant@Mn-hNFs	6	0,80	0,05
ligant@Mn-hNFs	6	0,80	0,10
ligant@Mn-hNFs	7	0,80	0,02
ligant@Mn-hNFs	8	0,80	0,02
ligant@Mn-hNFs	9	0,80	0,02

Öncelikle 50 mL'lik falkon tüpe PBS tamponu konuldu, hazırlanan 120 mM'lık stok metal çözeltisinden Mn(II) derişimi 0,8 mM (333 μL) olacak şekilde PBS (pH 5-9) tamponuna eklendi ve 30 saniye boyunca vorteks işlemi uygulandı. Bu işlemten sonra hazırlanan stok ligant çözeltisinden gerekli konsantrasyonda [0,01 mg/mL(500 μL) , 0,02 mg/mL (1000 μL), 0,05 mg/mL (2500 μL) ve 0,10 mg/mL (5000 μL)] bu karışıma ilave edilerek son hacim 50 mL'ye tamamlandı. Vorteks işlemiyle tekrar karıştırıldı ve 72 saat karanlık ortamda, oda koşullarında (25 °C) inkübe edildi. 72 saat sonunda sütlü kahve-beyaz renkli çökelekler elde edildi. Daha sonra her tüp 20 dakika boyunca 3.900 rpm'de santrifüj edilip bağlanmamış molekülleri uzaklaştırmak için üç kez suyla yıkandı ve kurutuldu.

2.3.2.4. Co(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Co-hNFs)

Co(II) iyonları içeren hibrit nano yapıların (ligant@Co-hNFs) sentezinde literatürde bulunan sentez yöntemi kullanıldı [252]. ligant@Co-hNFs hibrit malzemelerin sentezinde aynı şekilde PBS (pH 5-10) tamponu, CoSO₄·5H₂O bileşiği ile hazırlanan metal iyon çözeltisi ve ligant çözeltisi kullanılarak ligant@Mn-hNFs yapıların sentez mekanizması aynı şekilde uygulandı. ligant@Co-hNFs hibrit malzemelerin sentezinde hem sentez pH'sının hem de ligant derişiminin morfoloji üzerine etkisini görmek amacıyla farklı pH değerlerinde ve ligant derişimlerinde çalışmalar yapıldı. Sentezlenen ligant@Co-hNFs malzemenin sentez parametreleri Tablo 2.8.'de görülmektedir.

Tablo 2.8. Sentezlenen ligant@Co-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.

	<i>PBS Tamponu (10mM) (pH)</i>	<i>Co(II) Derişimi (mM)</i>	<i>Ligant Derişimi (mg/mL) x 2,85.10⁻⁶ mM</i>
<i>ligant@Co-hNFs</i>	5	0,80	0,02
<i>ligant@Co-hNFs</i>	6	0,80	0,02
<i>ligant@Co-hNFs</i>	7	0,80	0,02
<i>ligant@Co-hNFs</i>	8	0,80	0,02
<i>ligant@Co-hNFs</i>	9	0,80	0,01
<i>ligant@Co-hNFs</i>	9	0,80	0,02
<i>ligant@Co-hNFs</i>	9	0,80	0,05
<i>ligant@Co-hNFs</i>	9	0,80	0,10
<i>ligant@Co-hNFs</i>	10	0,80	0,02

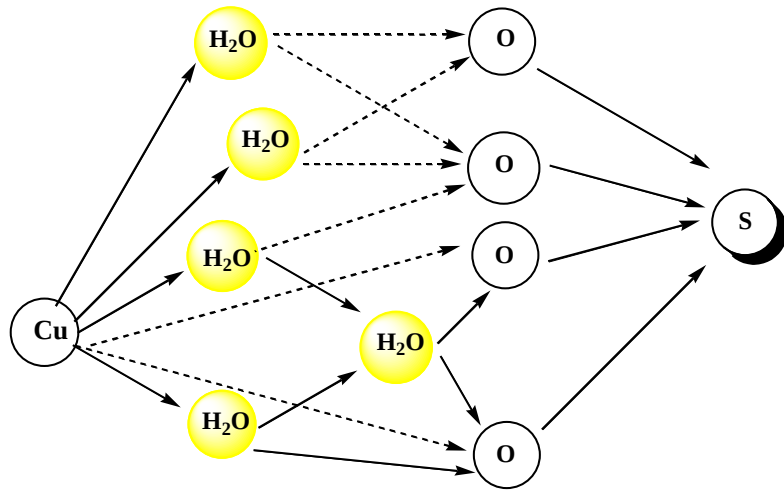
Hazırlanan 120 mM'lık stok metal iyon çözeltisinden Co(II) derişimi 0,8 mM olacak şekilde PBS (pH 5-10) tamponuna eklendi ve 30 saniye boyunca vorteks işlemi uygulandı. Bu işlemden sonra hazırlanan stok ligant çözeltisinden gerekli konsantrasyonda (0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL) bu karışıma ilave edilerek vorteks yardımıyla tekrar karıştırıldı ve 72 saat karanlık ortamda, oda

koşullarında (25 °C) inkübe edildi. 72 saat sonunda mor-pembe renkli çökelekler elde edildi. Daha sonra her tüp 20 dakika boyunca 3.900 rpm'de santrifüj edilip bağlanmamış molekülleri uzaklaştırmak için üç kez suyla yıkandı ve kurutuldu.

2.3.2.5. Cu(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Cu-hNFs)

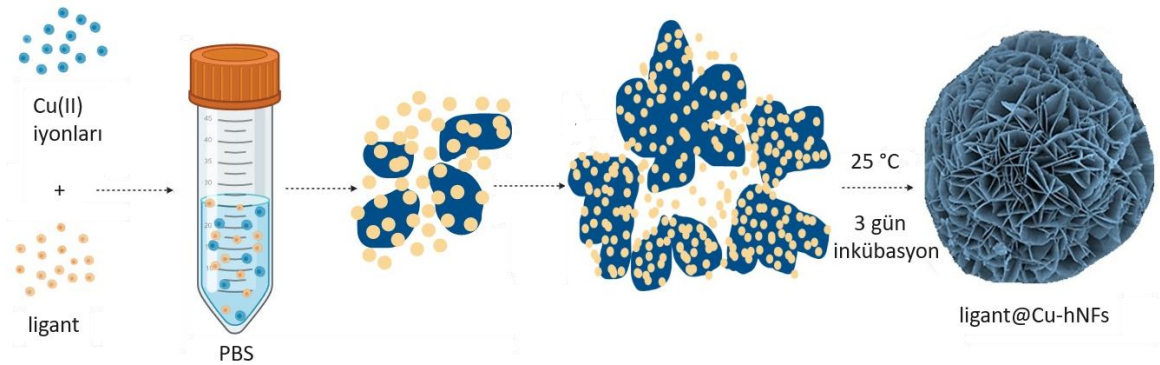
Cu(II) iyonları içeren hibrit nano malzemelerin (ligant@Cu-hNFs) sentezinde literatürde bulunan Dr. Zare ve çalışma grubunun sentez yöntemi kullanıldı [252]. ligant@Cu-hNFs sentezinde, PBS tampon çözeltisi, ligant çözeltisi ve metal çözeltisi hazırlandı. ligant@Cu-hNFs yapının sentezinde kullanılmak üzere 120 mM'lık stok çözelti $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlandı.

Bakır sülfat pentahidratın yapısına bakıldığında; dört yapısal su molekülü bakır atomlarını koordine eder; ancak bunların her biri aynı zamanda SO_4 gruplarının iki oksijen atomu tarafından da koordine edilir ve bu nedenle komşular tarafından oktahedral olarak çevrelenir. Beşinci su molekülü yalnızca diğer su molekülleri ve oksijen atomları tarafından koordine edilir. Yine görülecektir ki su molekülleri sırasıyla 3'lü ve 4'lü tiptedir ve bu moleküllerin polar karakteri etraflarındaki bağların dağılımına ve polaritesine yansır (Şekil 2.7.). Açıklanan iki yapıdaki "tuhaf" yapısal su molekülü, diğer su moleküllerine ve SO_4 gruplarının bir oksijen atomuna bağlıdır. Ancak halojenürlerin nadiren tek sayıda su molekülüyle kristalleştiğini belirtmek ilginçtir, çünkü genel olarak halojen atomlarına (flor atomu hariç) hidrojen bağları oluşmaz ve bu nedenle yapısal su kristalde tutulamaz.



Şekil 2.7. Bakır sülfat pentahidrattaki bağ yapısı ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

ligant@Cu-hNFs yapıların sentezi sırasında hem pH hem de ligant için derişim taraması yapıldı. Öncelikle falkon tüpe PBS tamponu konuldu, hazırlanan 120 mM’lık stok metal iyon çözeltisinden Cu(II) derişimi 0,8 mM olacak şekilde PBS (pH 5-10) tamponuna eklendi ve 30 saniye boyunca vorteks işlemleri uygulandı. Bu işlemden sonra hazırlanan 1 mg/mL’lik stok ligant çözeltisinden gerekli konsantrasyonda (0,01 mg/mL, 0,02 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL) bu karışıma ilave edilerek vorteks işlemiyle tekrar karıştırıldı ve 72 saat karanlık ortamda, oda koşullarında (25 °C) inkübe edildi. 72 saat sonunda mavi-turkuaz arasında bir renk elde edildi. Daha sonra 5.000 rpm (revolutions per minute)’de 20 dakika santrifüj edilip, bağlanmamış molekülleri uzaklaştırmak için üç kez suyla yıkandı ve kurutuldu. Şekil 2.8.’de ligant@Cu-hNFs yapısının sentez mekanizması gösterilmiştir.



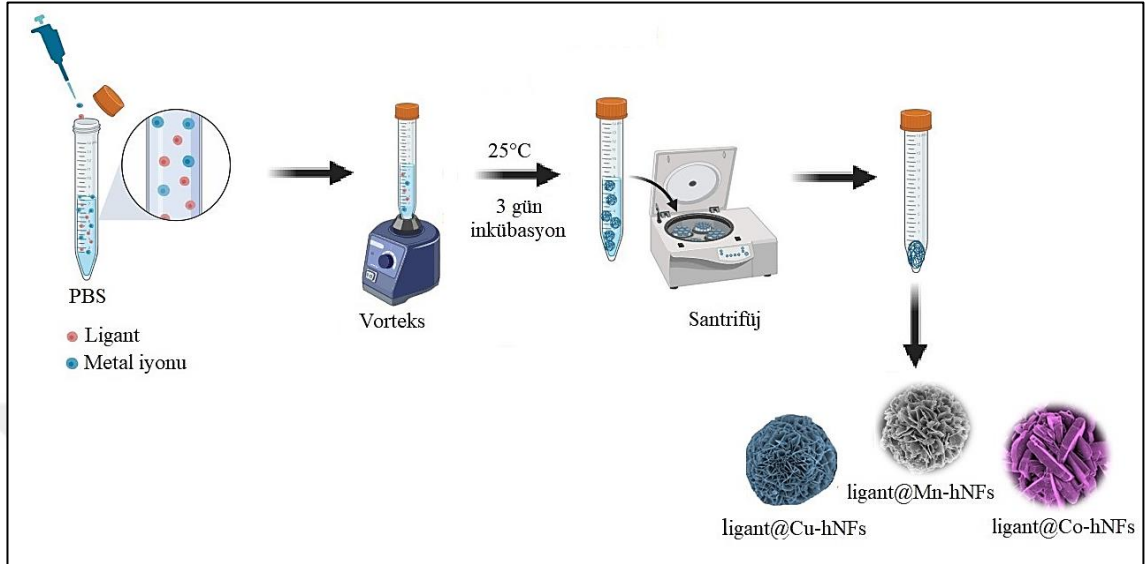
Şekil 2.8. ligant@Cu-hNFs yapısının sentez mekanizması.

Sentezlenen *ligant@Cu-hNFs* malzemenin sentez parametreleri Tablo 2.9.'da görülmektedir.

Tablo 2.9. Sentezlenen *ligant@Cu-hNFs* malzemelerin sentez parametreleri.

	<i>PBS Tamponu</i> (10mM) (pH)	<i>Cu(II) Derişimi</i> (mM)	<i>Ligant Derişimi</i> (mg/mL) $\times 2,85.10^{-6} \text{ mM}$
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	5	0,80	0,02
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	6	0,80	0,02
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	7	0,80	0,01
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	7	0,80	0,02
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	7	0,80	0,05
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	7	0,80	0,10
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	8	0,80	0,01
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	8	0,80	0,02
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	8	0,80	0,05
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	8	0,80	0,10
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	9	0,80	0,01
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	9	0,80	0,02
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	9	0,80	0,05
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	9	0,80	0,10
<i>ligant@Cu-hNFs</i>	10	0,80	0,02

Şekil 2.9.'da Deneysel Çalışma-II kapsamında Cu(II), Mn(II) ve Co(II) iyonlarını içeren ligant@metal-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.9. Deneysel Çalışma-II kapsamında Cu(II), Mn(II) ve Co(II) (renklendirilmiş SEM görüntüsü) iyonlarını içeren ligant@metal-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi.

2.3.2.6. Zn(II) İyonları Kullanılarak Hibrit Nanoçiçek Yapıların Sentezi (ligant@Zn-hNFs)

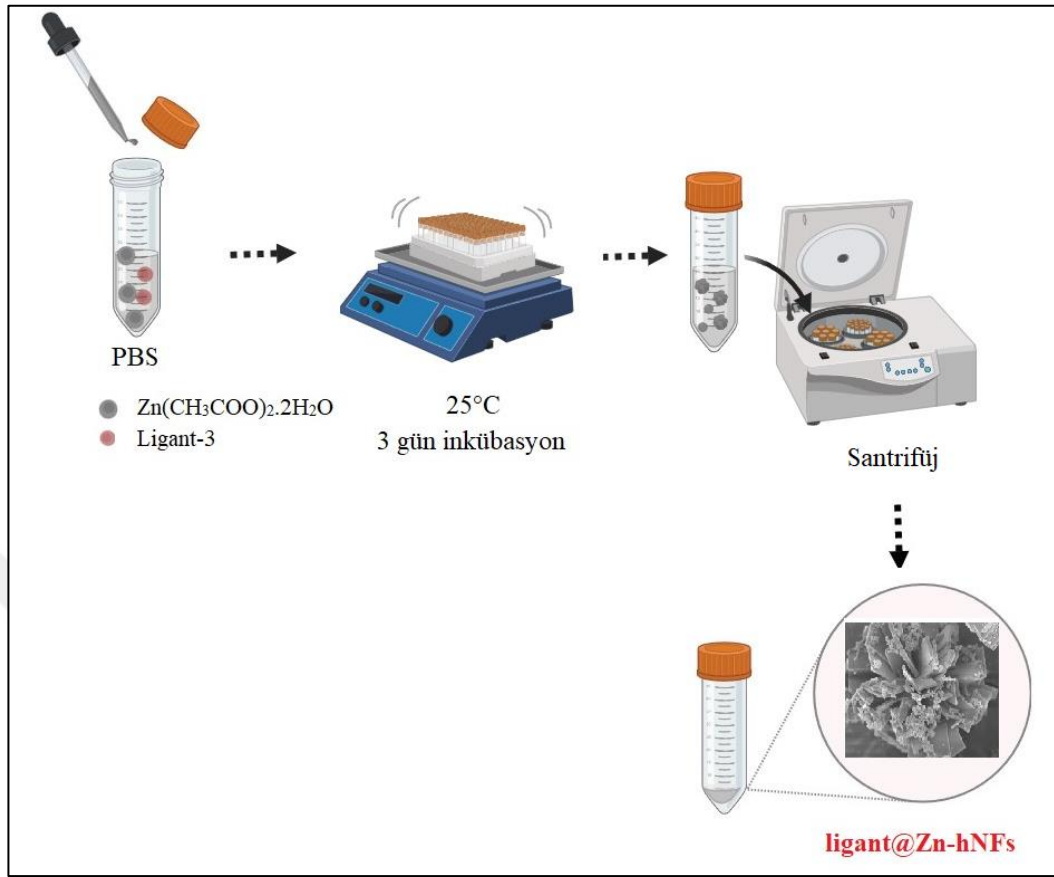
Zn(II) iyonları içeren ligant@Zn-hNFs yapıların sentezi, diğer üç metal iyonu kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapılarından sentezinden farklıdır. 2016 yılında Zhang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma sonucunda uyguladıkları yöntem dikkate alınarak ligant@Zn-hNFs yapılar sentezlenmiştir [253].

ligant@Zn-hNFs yapılar, Zhang ve arkadaşlarının sentez yöntemiyle sentezlendiklerinde kullanılan ligant miktarı oldukça fazladır. Bu yüzden bu sentez yöntemini uygulamadan önce ligant@Zn-hNFs yapı klasik nanoçiçeklerin sentez yöntemiyle sentezlendi. Fakat oluşan yapı morfolojik olarak nanoçiçek yapı yerine farklı bir nano malzeme morfolojisi sergilediğinden dolayı ligant@Zn-hNFs yapı Zhang sentez yöntemiyle sentezlendi.

Öncelikle 0,75 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartıldı, falkon tüpe konuldu ve saf su ile 15 mL ye tamamlanarak $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 g/mL) çözeltisi hazırlandı. Burada Ligant-3 kullanılarak bir ligant çözeltisi hazırlanmadı. En uygun ligant derişimini belirlemek amacıyla her bir tüpe 4 mg, 8 mg ve 16 mg ligant konuldu ve ligandın çözünmesi için her bir tüpe metanol ilave edildi. Sonrasında üzerine sırasıyla PBS tamponu ve hazırlanan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (5,6 mL) eklenerek son hacim 20 mL'ye tamamlandı. Manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 3 gün karışmaya bırakıldı. İnkübasyondan sonra 20 dakika boyunca 3.900 rpm'de santrifüj edilip bağlanmamış molekülleri uzaklaştırmak için üç kez suyla yıkandı ve kurutularak ligant@Zn-hNFs yapılar elde edildi. Zn(II) iyonlarını içeren ligant@Zn-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi Şekil 2.10.'da ve sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemelerin sentez parametreleri Tablo 2.10.'da verilmiştir.

Tablo 2.10. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemelerin sentez parametreleri.

	PBS Tamponu (10mM) (pH)	Zn(II) Derişimi (g/mL) ($2,278 \times 10^{-4} \text{mM}$)	Ligant Miktarı (mg)
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	5	0,05	8
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	6	0,05	8
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	7	0,05	4
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	7	0,05	8
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	7	0,05	16
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	8	0,05	8
<i>ligant@Zn-hNFs</i>	9	0,05	8



Şekil 2.10. Deneysel Çalışma II kapsamında Zn(II) iyonlarını içeren ligant@Zn-hNFs yapıların sentezinin şematik gösterimi.

2.3.3. Deneysel Çalışma-III

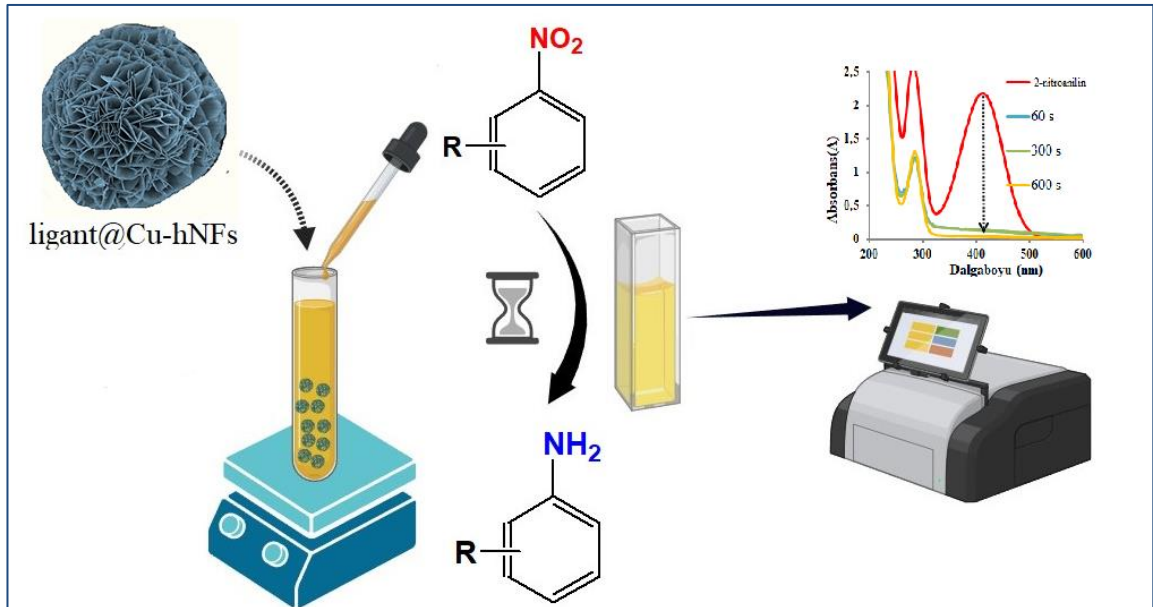
2.3.3.1. Sentezlenen ligant@metal-hNFs Nitroarenlerin İndirgenmesi Tepkimesindeki Katalitik Aktiviteleri

Nitroarenlerin indirgenme tepkimeleri, bileşiklerin yapılarında bulunan $-\text{NO}_2$ grubundaki çift bağların indirgenmesi temeline dayanır. Peki neden $-\text{NO}_2$ grubundaki çift bağların indirgenmesi önemli?

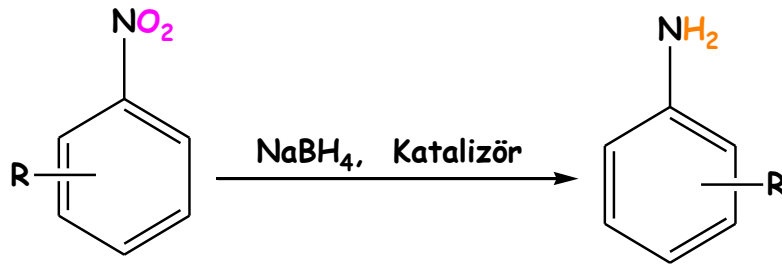
$-\text{NO}_2$ grubu gibi çift bağ içeren yapıların atık sular için kirletici olmasından dolayı bu grupların indirgenmesi yeşil kimya açısından oldukça önemlidir. Atık sulardaki bu kirleticilerin temizlenmesi için ya bir ayrıştırma yöntemi kullanılır ya da bir katalizör yardımıyla yapılır. Nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesi katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tür tepkimelerde NaBH_4 maddesi indirgen ajan olarak

kullanılmaktadır ve NaBH_4 ajanının indirgenmede nasıl rol oynadığı literatür çalışmaları kısmında ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Kısacası, NaBH_4 , öncelikle $[\text{BH}_4]^-$ iyonları haline gelir ve katalizör içeriğinde bulunan metalin etrafında dağılır. Ortamda bulunan metal ise, indirgen ürünlerin oluşumunu sağlayan $[\text{BH}_4]^-$ ten substrat görevindeki maddelere elektron aktarımı sağlar. Sonuç olarak indirgenme için gerekli H^+ iyonları elde edilmiş olur [254].

Tipik reaksiyon için, 2 mg katalizör (ligant@metal-hNFs), 5 mL farklı derişimlerdeki ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve $1 \times 10^{-4} \text{ M}$) nitroaren sulu çözeltisinden ve 5 mL 0,03 M'lık yeni hazırlanan NaBH_4 sulu çözeltisi 10 ml saf su içerisinde test edilen zamanlarda (60-300-600 s) karıştırıldı, numune hızlıca bir mini kolondan süzöldü ve ardından UV-Vis spektrumu alınarak katalitik dönüşüm tayin edildi. Nano malzemelerin katalitik etkinliği, nitrobenzenlerin indirgenmesindeki absorpsiyon piklerinin azalışına göre belirlendi. ligant@Cu-hNFs kullanılarak nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesi ile ilgili şematik gösterim şekil 2.11.'de ve nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesi ile ilgili genel mekanizma şekil 2.12.'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Deneysel Çalışma-III kapsamında ligant@Cu-hNFs kullanılarak nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesi ile ilgili şematik gösterim.



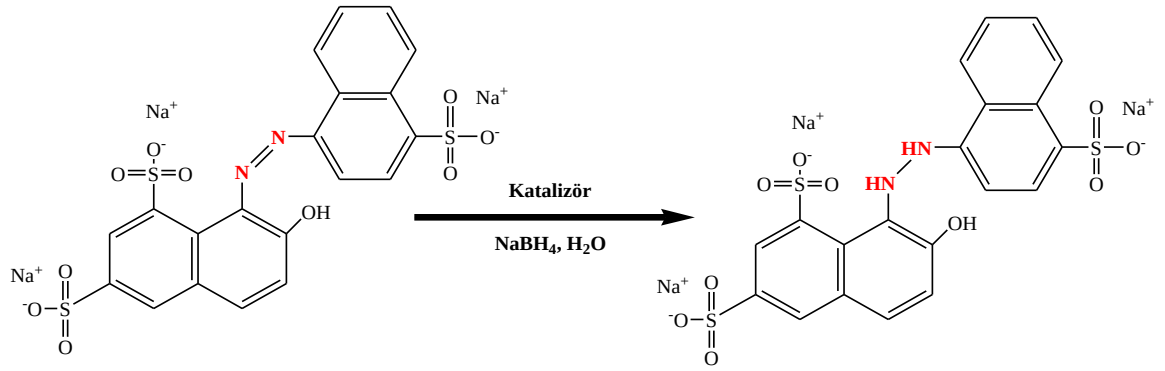
Şekil 2.12. Nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesi.

Katalitik çalışmalar sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardan birisi; 0,03M'lık sulu NaBH_4 çözeltisinin deney sırasında taze olarak hazırlanıp kullanılmasıdır.

Katalitik çalışmalar sırasında katalizör miktarının 2 mg olarak kullanılması bu konu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları dikkate alınarak belirlenmiştir. Ayrıca bu tez kapsamında kullanılan katalizör miktarının etkisini görmek amacıyla çalışma yapıldı. Burada 1 mg ligant@Cu-hNFs katalizörü, 5×10^{-4} M'lık 2-nitroanilin (2-NA) substratı ve 0,03 M'lık NaBH_4 çözeltisi kullanılarak reaksiyon aynı şartlarda gerçekleştirildi. UV-Vis spektrofotometre yardımıyla katalitik dönüşüm tayin edildi. Diğer çalışmada ise sürenin etkisini görmek amacıyla 2 mg ligant@Cu-hNFs katalizörü, 5×10^{-4} M'lık 2-nitroanilin (2-NA) substratı ve 0,03 M'lık NaBH_4 çözeltisi kullanılarak 15-30-60 s sonunda tepkime ortamından numune alınarak UV-Vis spektrofotometre yardımıyla katalitik dönüşüm tayin edildi.

2.3.3.2. Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerinin Genel Gösterimi

Azo boyar maddelerin katalitik etkisini görmek amacıyla yapılan çalışmada azo boyar madde olarak cochenille red (CR) (Acid Red-18) kullanıldı. Katalitik çalışma sırasında substrat olarak kullanılan $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık sulu cochenille red azo boyar maddesinin çözeltisinden 5 mL, sentezlenen ligant@metal-hNFs materyalinden 2 mg ve indirgen olarak kullanılan 0,03 M'lık sulu NaBH_4 çözeltisinden 5 mL kullanıldı. Tepkime karışımından 60-300-600 saniye sonunda alınan numunelerin UV-Vis spektrofotometresinde ölçümü alındı (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. ligant@metal-hNFs materyallerinin katalizör olarak kullanıldığı azo-boyar maddelerin indirgenme tepkimesinin genel gösterimi.

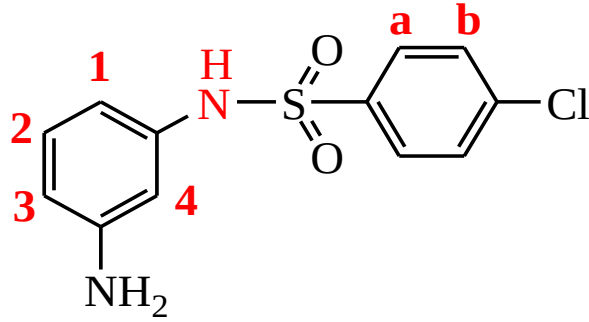
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Deneysel Çalışma-I: Sentezlenen Sülfonamit İçerikli *N*-Donör Ligantların Karakterizasyon Verileri

3.1.1. *N,N*-4-klorobenzensülfonil-*m*-fenilendiamin Ligandının (Ligant-1) Karakterizasyon Verileri

Kimyasal Yapısı:



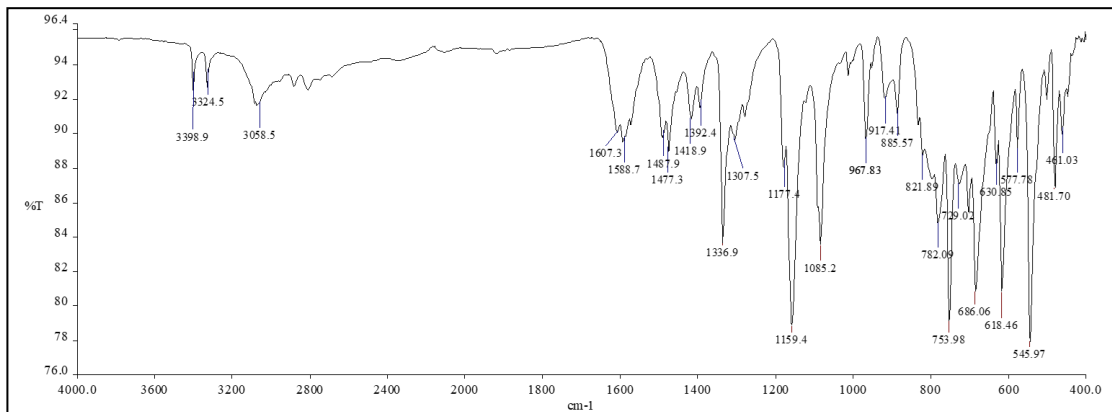
Ligant-1 bileşiğine ait fiziksel ve analitik özellikler, FT-IR verileri Tablo 3.1., Tablo 3.2. ve Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. *N,N*-4-klorobenzen-sülfonil-*m*-fenilendiamin (Ligant-1) ligandının fiziksel ve analitik özellikleri.

Renk	Açık Kahve
Kapalı Formülü	$C_{12}H_{11}ClN_2O_2S$
Molekül Ağırlığı	266,11 g/mol
Erime Noktası (°C)	170-172 °C

Tablo 3.2. *N,N*-4-klorobenzen-sülfonil-*m*-fenilendiamin (Ligant-1) ligandına ait FT-IR verileri.

IR (cm⁻¹)	3389 (-NH ₂), 3324 (-NH), 3058 (Ar -CH), 1607 (C=C), 1588 (C=C), 1477, 1392, 1336 (-SO ₂), 1177, 1159 (-SO ₂), 1085, 967 (-S-N-), 917, 885, 782, 686, 618, 577, 545, 481.

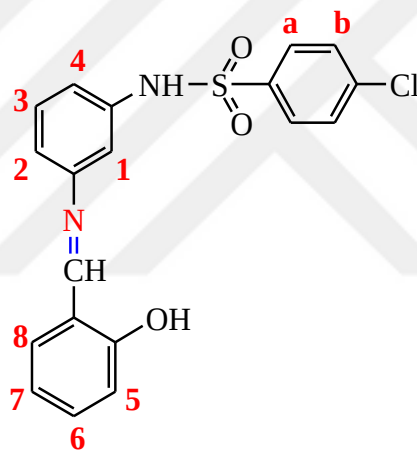


Şekil 3.1. *N,N*-4-klorobenzen-sülfonil-*m*-fenilendiamin (Ligant-1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

N,N-4-klorobenzensülfonil-*m*-fenilendiamin (Ligant-1) ait FT-IR spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 3389 cm^{-1} ’de görülen pik $-\text{NH}_2$ ’ye ve 3324 cm^{-1} ’de görülen pik ise $-\text{NH}-$ bağına ait titreşim bantlarıdır. 1336 cm^{-1} ve 1159 cm^{-1} ’de görülen pikler ise SO_2 yapısına ait olan gerilme bantlarıdır. 1607 ve 1588 cm^{-1} civarındaki pikler $-\text{C}=\text{C}-$ grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca $\text{S}-\text{N}$ gerilme titreşimi 967 cm^{-1} ’de kaydedilmiştir. Sonuç olarak belirlenen bu değerlerdeki frekanslar sonucunda Ligant-1 bileşiğinin yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu gözlemlendi.

3.1.2. 4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit Ligandının (Ligant-2) Karakterizasyon Verileri

Kimyasal Yapısı :



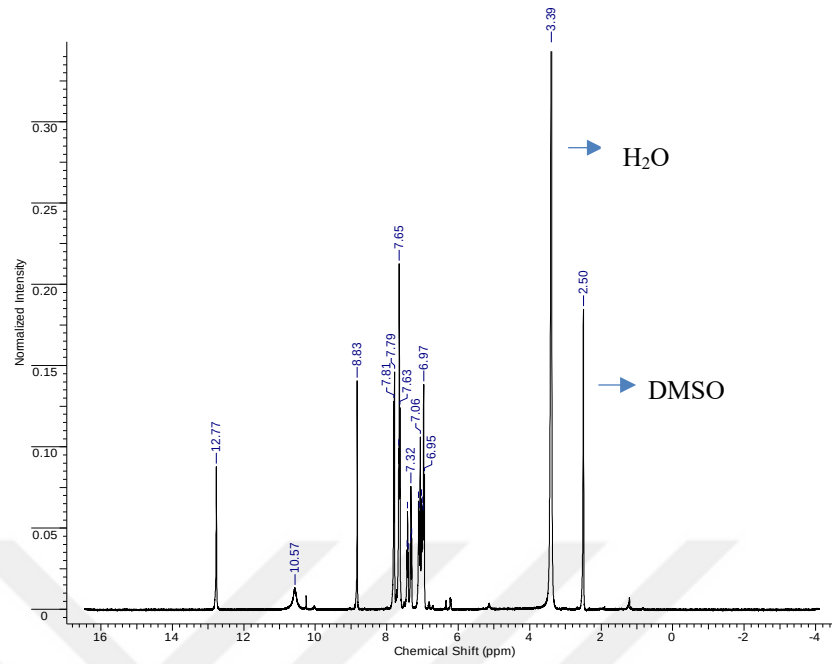
Tablo 3.3. 4-kloro-N- (3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) ligandının fiziksel ve analitik özellikleri.

Renk	Sarı-Turuncu arası
Kapalı Formülü	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{N}_2\text{Cl}$
Molekül Ağırlığı	414,844 g/mol
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	183-185 $^{\circ}\text{C}$

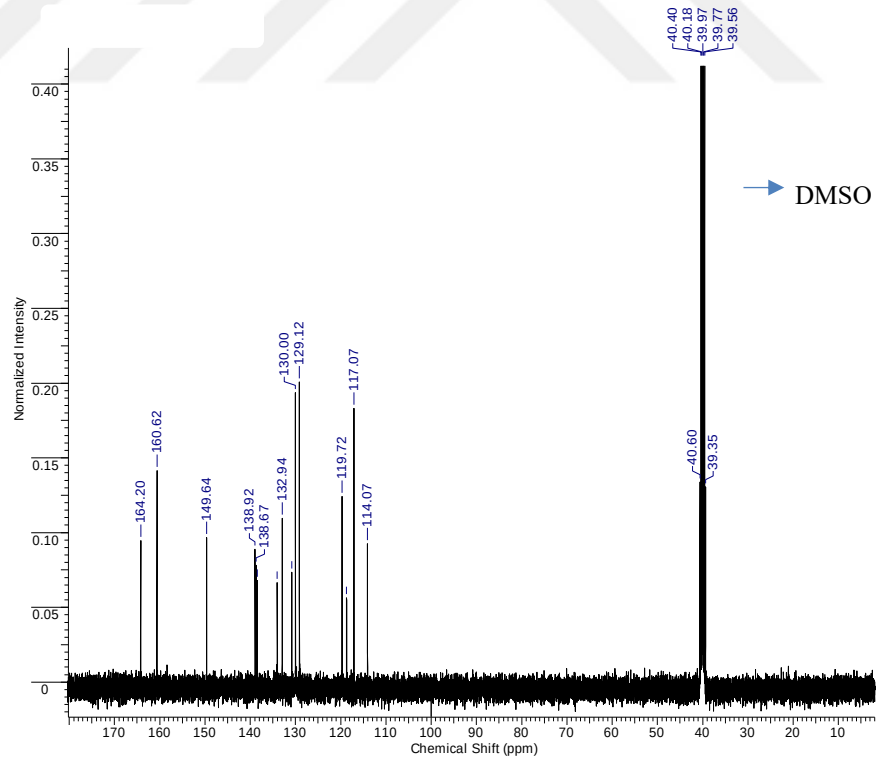
Tablo 3.4. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) ligandına ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve UV-Vis verileri.

^1H-NMR Verileri (DMSO-d_6, δ ppm)	12,77 (s, 1H, -CH=N-), 10,57 (s, 1H, -OH,), 8,83 (Ar-H) , 7,81 (Ar-H), 7,79 (Ar-H), 7,65 (Ar-H), 7,32 (Ar-H), 7,06 (Ar-H), 6,97 (Ar-H), 6,95 (Ar-H).
^{13}C-NMR Verileri (DMSO-d_6, δ ppm)	164,2 (CH=N-), 160,6, 149,6, 138,9, 138,6, 132,9, 130,0, 129,1, 119,7, 117,0, 114,0.
IR (cm^{-1})	3741(-NH), 3240 (O-H), 3070 (arom. C-H), 2985 (C-H), 2870(C-H), 2731, 2360, 2337, 1566(-CH=N-), 1473 (C=C), 1388, 1357, 1327(SO ₂), 1273, 1219, 1157(SO ₂), 1080, 1010, 964, 910 (-S-N), 817 (arom. C-H), 748 (arom. C-H), 686, 655, 617, 578.
UV-Vis (λ) (nm) (Abs.)	269 nm (0,663 A) 344 nm (0,497 A)

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden)amino) fenil)benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2.), aromatik protonlara ait olan pikler 8,83-6,95 ppm aralığında gözlemlendi. İmin bağı (-CH=N-) üzerindeki proton ise $\delta=12,77$ ppm'de pik vermiştir. Ayrıca -OH yapısında bulunan proton ise 10,57 ppm de pik vermiştir.

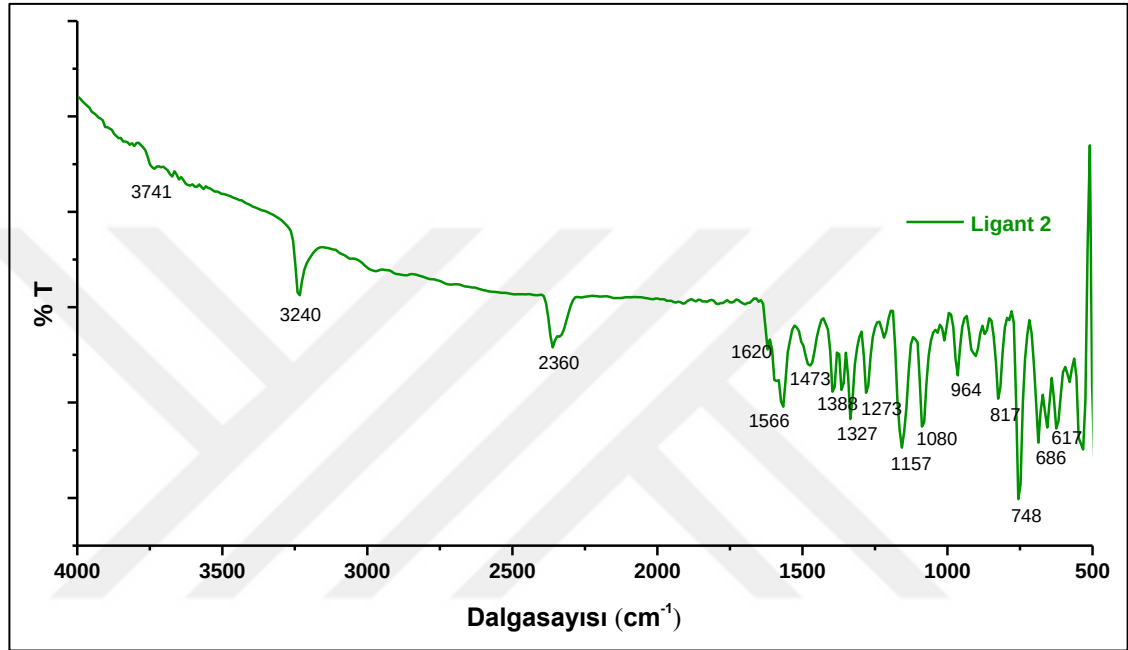


Şekil 3.2. 4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.3. 4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.

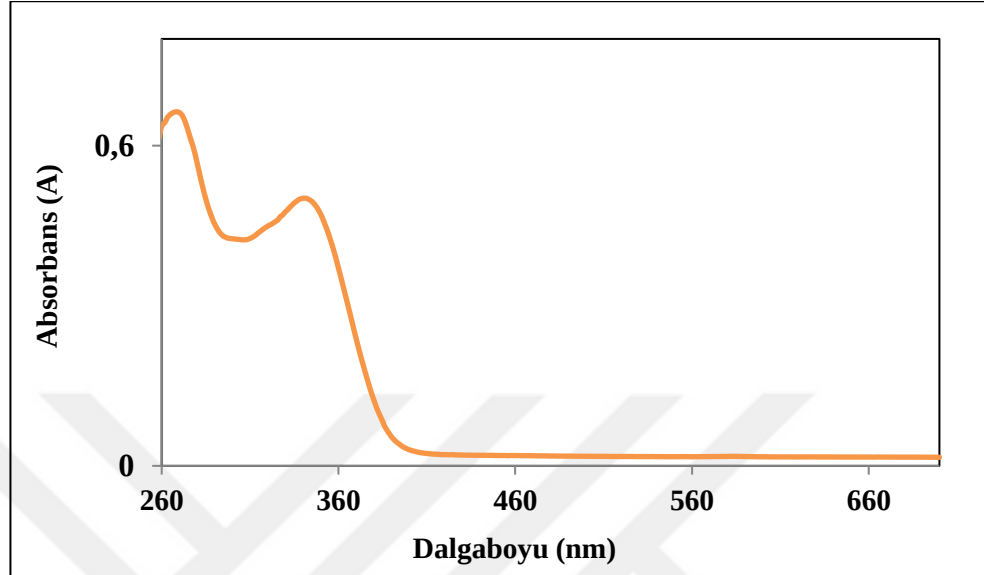
4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna bağlı karbon piki ($-\text{CH}=\text{N}-$) 164,2 ppm de gözlemlenirken, aromatik bölgede bulunan karbon gruplarına ait pikler (arom. $-\text{CH}$) 114,0-160,6 ppm aralığındaki piklerle gözlemlendi (Şekil 3.3.) [248-251].



Şekil 3.4. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.4.'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 3741 cm^{-1} de $-\text{NH}-$ bağına ait gerilme bandı belirlendi. 3300- 3600 cm^{-1} 'deki gerilme bandı yapıdaki $-\text{OH}$ yapısına, 3000-3300 cm^{-1} 'deki titreşim bantları aromatik CH gruplarına aittir. 2800-3000 cm^{-1} 'deki titreşim bantları alifatik $-\text{CH}$ gruplarına aittir. Schiff bazlarında $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimleri genellikle 1610-1640 cm^{-1} de görülür ve spektrumda da 1566 cm^{-1} de $-\text{C}=\text{N}-$ bağına ait gerilme titreşimleri belirlendi. 1327 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} de görülen pikler ise SO_2 yapısına ait olan gerilme bantlarıdır. Ayrıca S-N gerilme titreşimi 910 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Sonuç olarak belirlen bu değerlerdeki

frekanslar sonucunda Ligant-2 bileşiğinin yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.5. 4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri yasaklıdır.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri : Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ gereken enerji oldukça yüksektir.

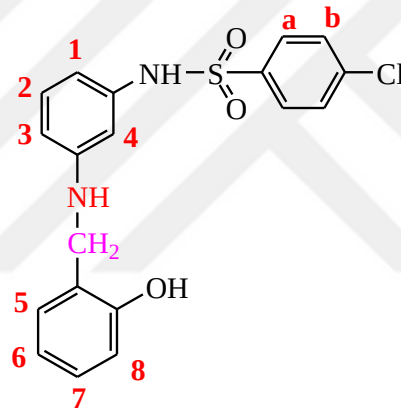
$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Doymamış bileşiklerde gözlenen geçişlerdir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Hetero atomlu doymamış bileşiklerin gösterdiği geçişlerdir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Hemen hemen daima spektrumun en sağında gözlenen geçiştir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de yasaklı geçişlerdir.

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu için ligandın 1×10^{-4} M'lık çözeltileri DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde hazırlandı. Genel olarak, aromatik yapı ve ortaklanmamış elektron çifti içeren bileşiklerde gözlemlenen $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait bantlar 200-700 nm aralığında ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine bantlar ise 200-250 nm aralığında gözlenmektedir. Ligant-2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde 269 nm ve 344 nm de görülen pikler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin gerçekleştiğini gösterdi (Şekil 3.5.)

3.1.3. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit Ligandının Sentezi (Ligant-3) ve Karakterizasyon Verileri

Kimyasal Yapısı :



Şekil 3.6. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit ligandının (Ligant-3) kimyasal yapısı.

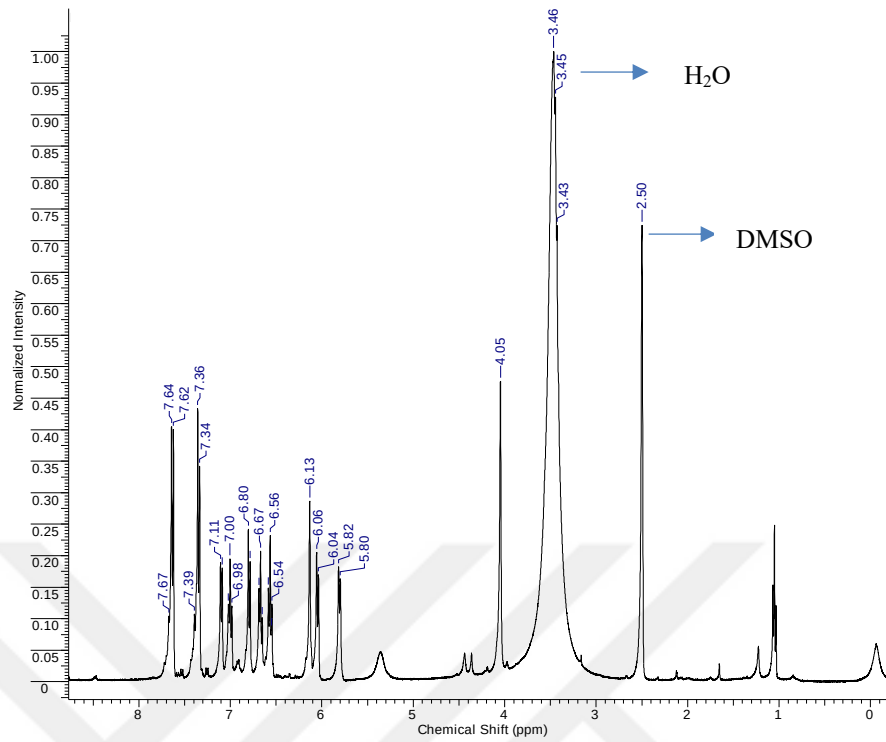
Tablo 3.5. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin fiziksel ve analitik özellikleri.

Renk	Koyu Kahve
Kapalı Formülü	$C_{19}H_{17}SO_3N_2Cl$
Molekül Ağırlığı	414,844 g/mol

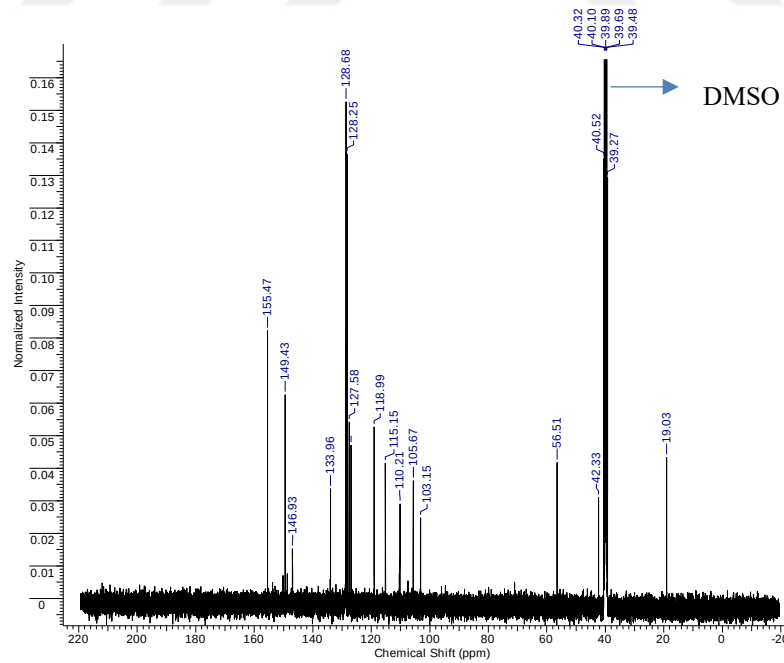
Tablo 3.6. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve UV-Vis verileri.

^1H-NMR Verileri (DMSO-d_6, δ ppm)	7,67 (Ar-H) , 7,63 (Ar-H), 7,36 (Ar-H), 7,34 (Ar-H), 7,11 (Ar-H), 6,80 (Ar-H), 6,13 (Ar-H), 6,06 (Ar-H), 5,81 (Ar-H), 4,05 (d, 2H, J= 8.0 Hz, -CH ₂).
^{13}C-NMR Verileri (DMSO-d_6, δ ppm)	155, 149,4, 146,9, 133,9, 132,9, 128,8, 118,9, 115,1, 105,6, 103,1, 58,5, 42,3 (-N-CH ₂ -), 19,0.
IR (cm⁻¹)	3757 (-NH), 3533 (-NH), 3209 (O-H), 3147 (arom. C-H), 3078 (arom. C-H), 2900 (C-H), 2360, 2083, 1674 (C=C), 1589 (C-C), 1481 (-CH ₂), 1396 (-SO ₂), 1342 (-C-N-), 1211, 1157 (-SO ₂), 1080, 1002, 941(-S-N), 825 (arom. C-H), 748 (arom. C-H), 694, 555.
UV-Vis (λ) (nm) (Abs.)	261 nm (2,020 A) 306 nm (0,713 A)

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.7.'de verilmiştir. Burada 7,36-5,81 ppm arasında aromatik protonlara ait olan pikler gözlemlendi. -NH- yapısında bulunan proton 5-6 ppm arasında pik verirken, -CH₂ üzerindeki proton ise δ =4,05 ppm'de pik vermiştir.

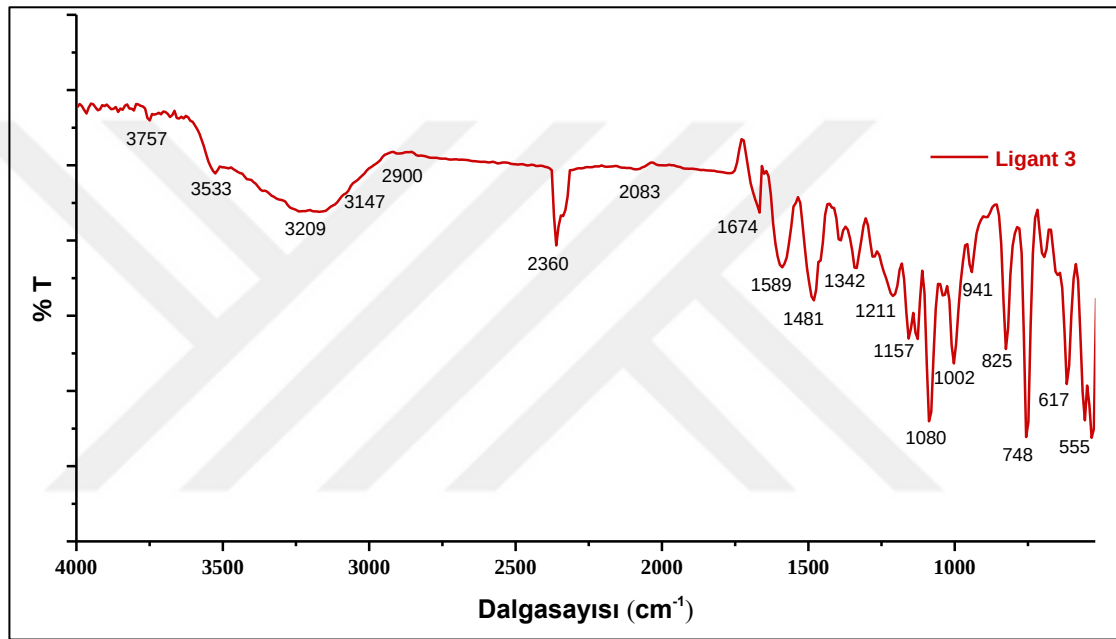


Şekil 3.7. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 3.8. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu.

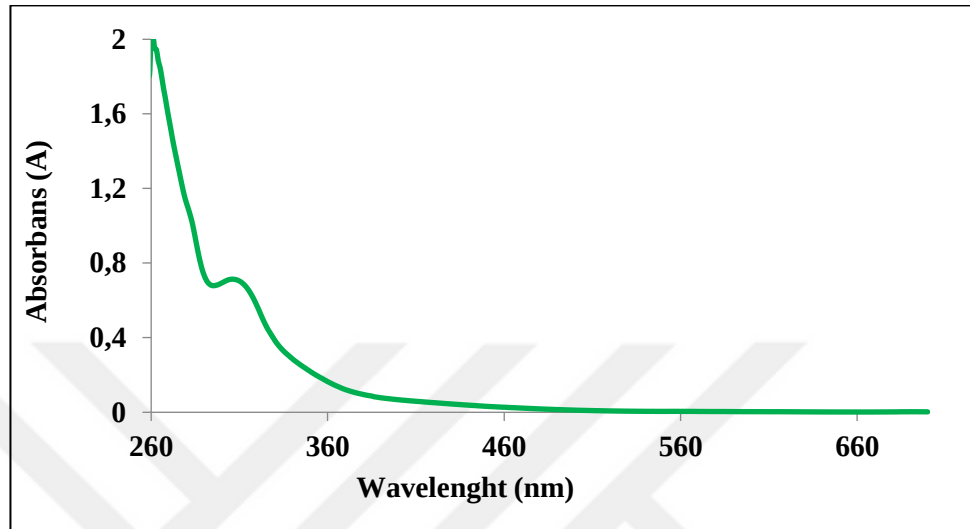
4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, $-\text{N}-\text{CH}_2$ grubuna bağlı karbon piki 42,3 ppm de gözlemlenirken, aromatik bölgede bulunan karbon gruplarına ait pikler 103,1-155,4 ppm aralığındaki piklerle gözlemlendi (Şekil 3.8.). Ligant-2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 164,2 ppm’de imin yapısına ait ($-\text{CH}=\text{N}-$) pik gözlenirken Ligant-3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda bu pik kaybolarak 42,3 ppm’de $-\text{N}-\text{CH}_2-$ grubuna ait pik olarak kendini göstermiştir.



Şekil 3.9. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

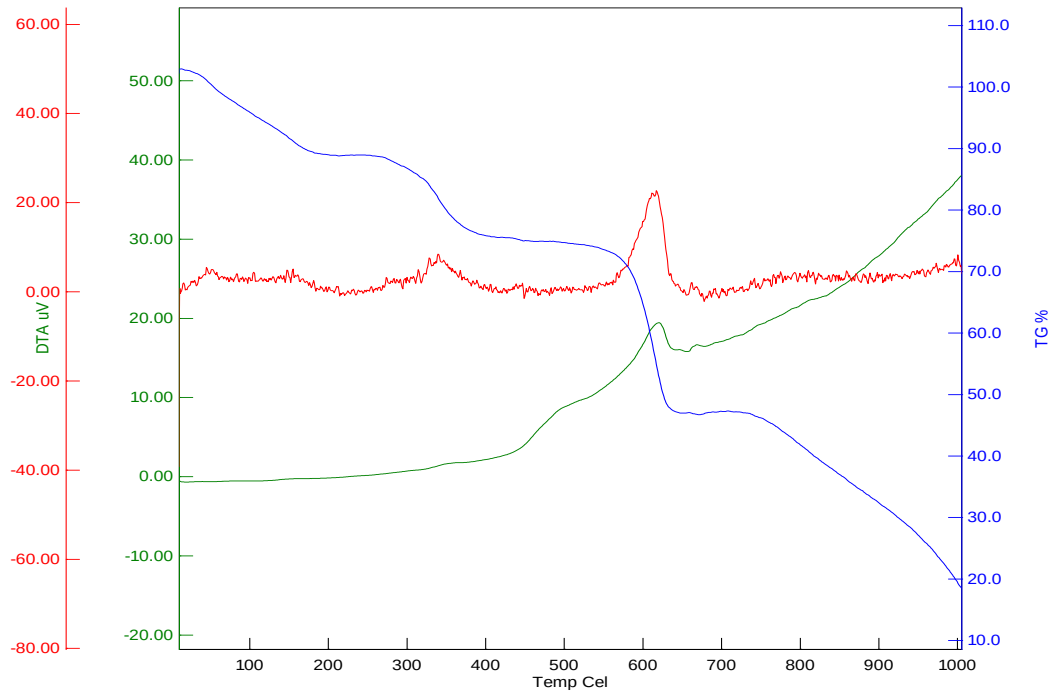
4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.9.’da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 3757 cm^{-1} ve 3533 cm^{-1} de görülen pikler $-\text{NH}-$ bağına ait titreşim bantlarıdır. Bileşiğin yapısında bulunan $-\text{OH}$ bağına ait yayvan olan gerilme piki 3209 cm^{-1} ’de açıkça görülmektedir. $\text{Ar}-\text{H}$ ve $\text{C}-\text{H}$ (alifatik) bağlarına ait gerilme titreşim sırasıyla $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ ve $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ de görüldü. 1396 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} de görülen pikler ise SO_2 yapısına ait olan gerilme bantlarıdır. 1674 cm^{-1} civarındaki pik $-\text{C}=\text{C}-$ grubunun varlığını göstermektedir. $-\text{C}-\text{N}-$ bağına ait gerilme bandı ise 1342 cm^{-1} ’de görülmektedir. Ayrıca $\text{S}-\text{N}$ gerilme titreşimi

941 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Sonuç olarak belirlenen bu değerlerdeki frekanslar sonucunda Ligant-3 bileşiğinin yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu gözlemlendi [248-251].



Şekil 3.10. 4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu.

4-kloro-N-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu için ligandın 1×10^{-4} M'lık çözeltileri DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde hazırlandı. 260-700 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis spektrumu görüntülendi. UV-Vis spektrumu incelendiğinde; $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ bantlarına ait geçişleri gösteren pikler ise sırasıyla 261 nm ve 306 nm civarında gözlemlendi (Şekil 3.10.).



Şekil 3.11. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin TG/DTG/DTA termogramı.

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğinin 0-1000 °C sıcaklık aralığındaki TG/DTG/DTA termogramı incelendiğinde, burada TG yüzde kütle kaybını göstermektedir. 50 °C'nin biraz altında nemden kaynaklı olarak küçük bir kütle kaybı vardır. Madde 350 °C ve 640 °C olmak üzere iki kademede bozunmaya uğramıştır. 350 °C'de yaklaşık % 15'lik bir kütle kaybı varken 640 °C'de % 30'luk kütle kaybı olmuştur. Toplamda madde % 82'lik kütle kaybına uğramıştır ve sonuçta 1000 °C'ye gelindiğinde maddenin % 18'i ortamda kalmıştır. Burada DTG ise, yüzde kütle kaybının türev alınmış halini ifade etmektedir. DTA ise diferansiyel termal analizdir ve entalpi değişimini ifade eder. Reaksiyon endotermik bir reaksiyondur. 2. bozunma pikiinde maddenin erimeden bozunduğu görülmüştür.

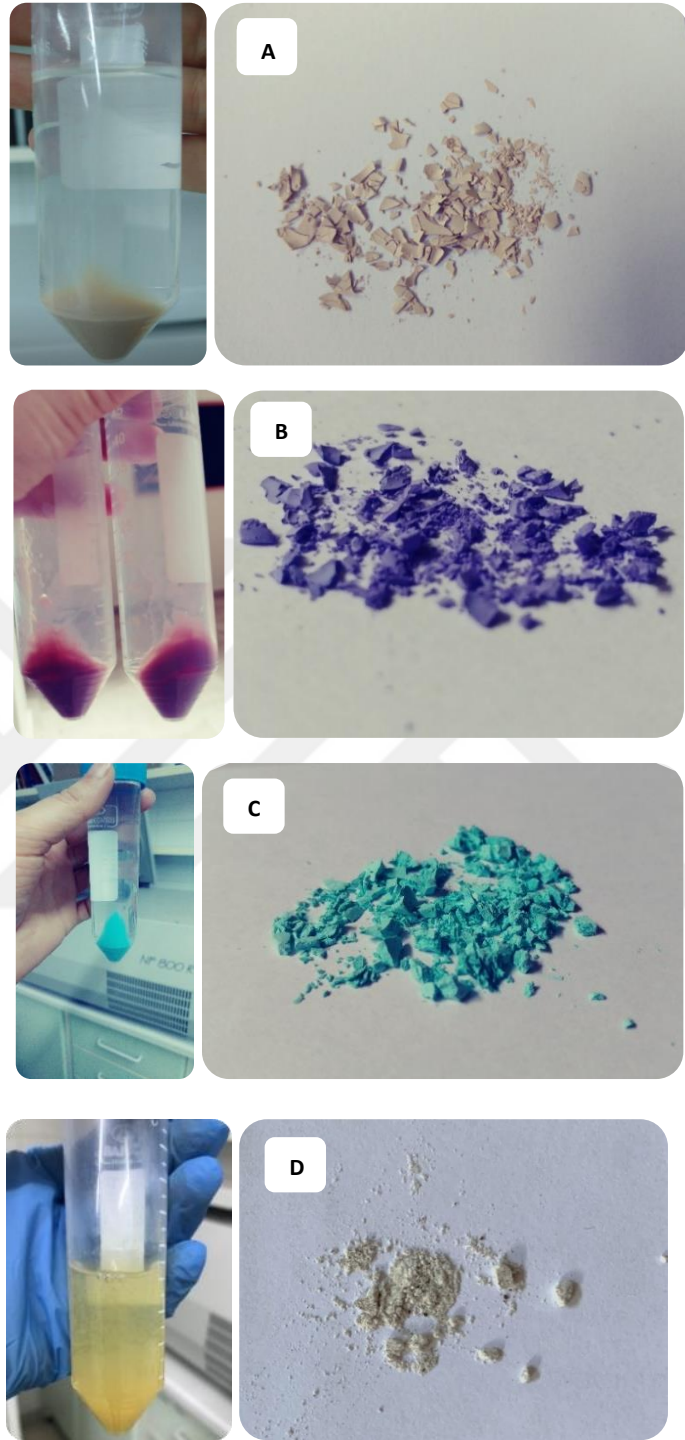
3.2. Deneysel Çalışma-II: Sentezlenen ligant@metal-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

ligant@metal-hNFs malzemeler sentezlenirken organik kısım olarak laboratuvar koşullarında sentezlen Ligant-3 ve inorganik kısım olarak ise farklı metal iyonları kullanıldı.

Literatür çalışmaları kısmında ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi hibrit nanoçiçek yapıların morfolojisini etkileyen faktörler bulunmaktadır. Bunlar sentez pH'sı, reaksiyon süresi, kullanılan organik maddenin türü, metal iyonlarının türü, sentez sıcaklığı olarak sayılabilir. Bu kısım “Hibrit Nanoçiçek Yapıların (hNFs) Morfolojisini Etkileyen Faktörler” kısmında ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Kullanılan metal iyonu türünün sentezlenen nanoçiçek yapı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla Deneysel Çalışma-II kapsamında 4 farklı metal [Mn(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II)] kullanılmıştır. Bu metal gruplarını içeren nanoçiçeklerin sentezi metallerin periyodik tabloda sıralanışı dikkate alınarak gerçekleştirildi.

Ayrıca ligant derişimin ve sentez pH'sının sentezlenen ligant@metal-hNFs malzeme üzerinde etkisini görmek amacıyla farklı derişim ve pH'larda sentezler yapılmıştır.

Sentezlenen ligant@metal-hNFs hibrit yapıların renkleri yapıya giren metal iyonu türüne göre değişmektedir. Mn(II) iyonu kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs için açık kahve-beyaz arası renkli çökelekler, Co(II) iyonu kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs için pembe-mor çökelekler, Cu(II) iyonu kullanılarak elde edilen ligant@Cu-hNFs için mavi-turkuaz çökelekler ve Zn(II) iyonu kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs için beyaz renkli çökelekler elde edilmiştir. Farklı metal iyonları kullanılarak sentezlenen ligant@metal-hNFs malzemelere ait görüntüler Şekil 3.12.'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Farklı metal iyonları kullanılarak sentezlenen ligand@metal-hNFs görüntüleri A) ligand@Mn-hNFs, B) ligand@Co-hNFs, C) ligand@Cu-hNFs, D) ligand@Zn-hNFs.

Deneyisel Çalışma-II kapsamında sentezlenen ligant@metal-hNFs yapıların SEM, EDX, FT-IR ve XRD karakterizasyon yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı. Periyodik tabloda elementlerin sıralanması dikkate alınarak elde edilen yapı aydınlatmaları sırasıyla verilmiştir.

3.2.1. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

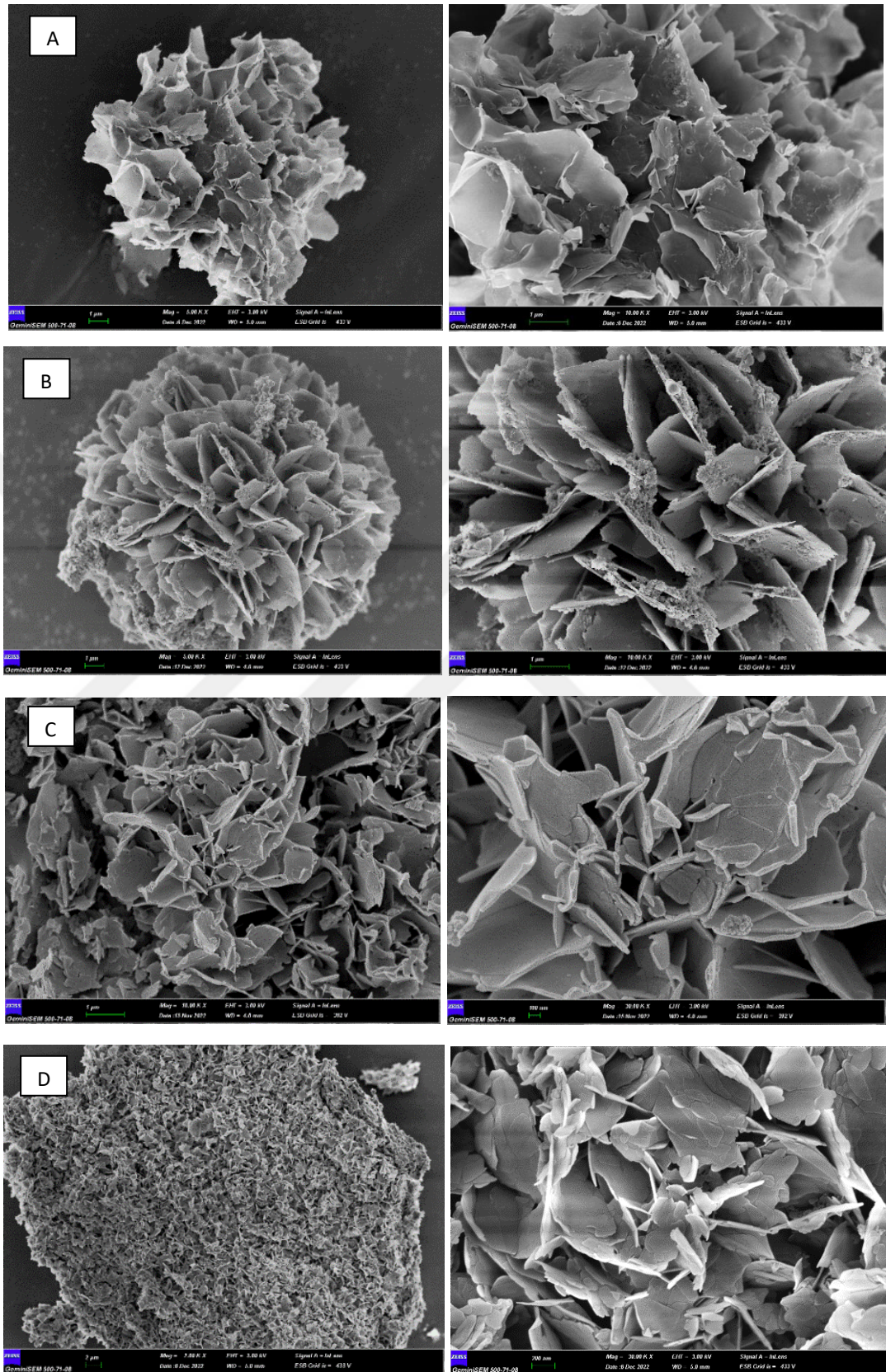
Mn(II) metal iyonları ve Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısı için;

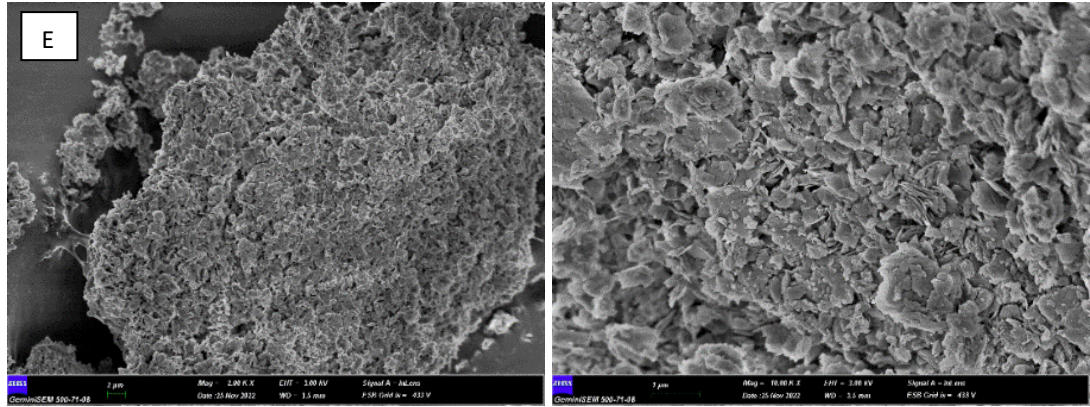
- ✓ Ligant derişimi 0,02 mg/mL alınarak farklı pH'larda (pH 5-9) sentezler yapıldı. Sentezlenen bu nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı.
- ✓ Sonuç olarak ligant@Mn-hNFs sentezi için en uygun pH ve bu pH değeriindeki en uygun ligant derişimi belirlenerek literatüre kazandırıldı. Tablo 2.7.'de ligant@Mn-hNFs yapılarının sentezi için kullanılan parametreler verildi.

Sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Yapısında bulunan Mn, C, O, P, S, N ve Cl elementlerinin elementel analizi enerji dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ile belirlendi. Hibrit nanoçiçek yapıların moleküler bağ karakterizasyonu yani kimyasal yapıları FT-IR ile analiz edilerek aydınlatıldı. Kristal yapı analizleri XRD ile yapıldı. 2 θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı.

3.2.1.1. Sentez pH'sının ligant@Mn-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

0,02 mg/mL derişiminde Ligant-3 kullanılarak farklı pH'larda (pH 5-9) 25 °C de sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 3.13.'te verilmiştir.



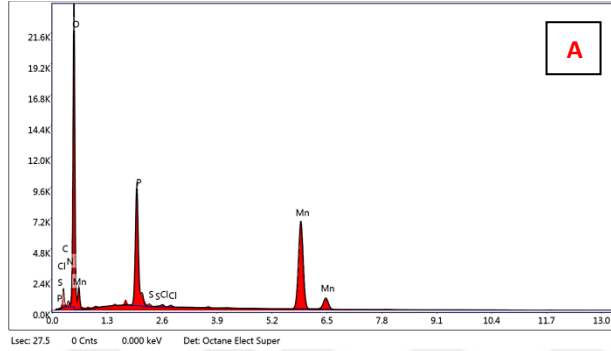


Şekil 3.13. .Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait SEM görüntüleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9; ligant derişimi= 0,02 mg/mL, $[Mn^{2+}] = 0,8 \text{ mM}$, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

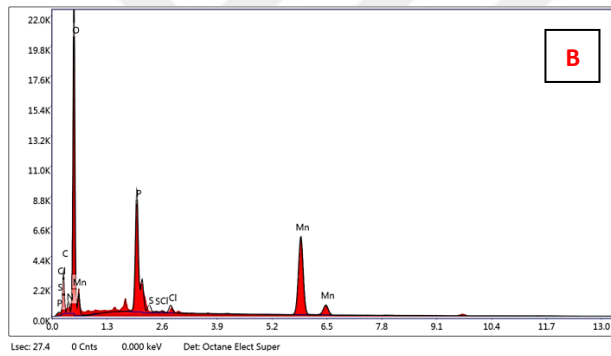
Ligant derişimi 0,02 mg/mL olan farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıya ait SEM görüntüleri Şekil 3.13.’te verildi. pH 5’te sentezlenen nanoçiçek yapıya bakıldığında küresel formda bir nanoçiçek morfolojisi elde edildi fakat taç yapraklar arasında tam bir homojenlik olmadığı ve yüksek gözeneklilik sergilemediği belirlendi. pH 6’da sentezlenen nanoçiçek yapıda ise yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip tek dağılımlı kompakt bir çiçek morfolojisi görüldü. pH 7’ye bakıldığında çekirdeklenme bölgelerinin yapıda mevcut olduğu ve nano ölçekli yaprakların olduğu açıkça görülmektedir. Fakat bu yapraklar bir araya gelerek nanoçiçek benzeri yapıları oluşturamamıştır. pH değeri 7 üzerine çıkıldığında ise sentezlenen nano yapıların parçalandığı görülmektedir. pH 8’de petal benzeri yapılar elde edildi fakat herhangi bir nanoçiçek morfolojisi gözlemlenemedi. pH 9’da ise çekirdeklenme bölgeleri mevcuttu fakat herhangi bir çiçek yapısı oluşmadı. En üniform ve kompakt çiçek benzeri morfoloji pH 6’da görüldü. Bu sebeple ligant@Mn-hNFs yapının sentezi için optimum sentez koşulu olarak pH 6 belirlendi.

Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarının elementel analizini belirlemek için EDX analizleri yapıldı. Şekil 3.14.’te ligant@Mn-hNFs’lerin EDX analizleri ve yapıda bulunan elementlerin yüzdeleri verilmiştir.

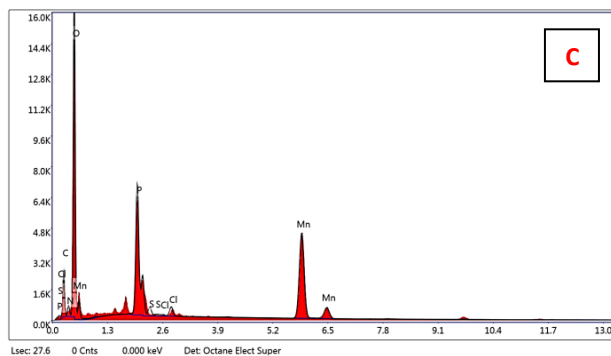
Sentezlenen ligant-inorganik hibrit nanoçiçekler (ligant@Mn-hNFs); ligant ve $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nanokristalleri olmak üzere 2 ana bileşen içerir. ligant@Mn-hNFs'lerin EDX spektrumundaki N atomuna ait spektrum ligantdan, Mn, P atomlarına ait spektrumlar $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nanokristallerinden ve O atomuna ait spektrum ise hem liganttan hem de $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nanokristalinden gelmektedir.



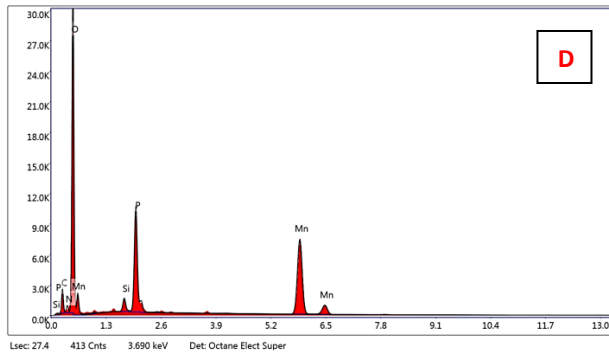
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	31,09	12,11
N	2,16	3,30
O	44,44	59,44
S	0,24	0,10
P	12,88	8,90
C	8,95	15,95
Cl	0,23	0,10



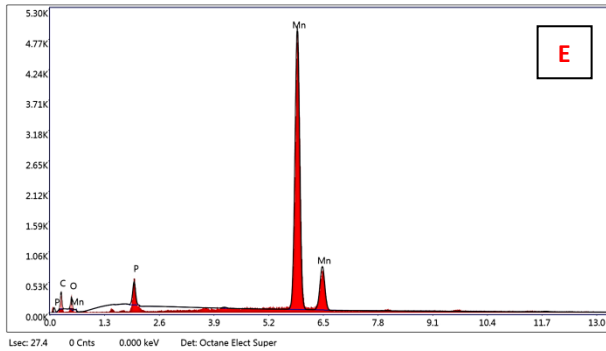
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	23,14	8,03
N	3,73	5,08
O	46,2	55,01
S	0,61	0,36
P	10,36	6,37
C	15,81	25,08
Cl	0,10	0,08



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	24,31	8,50
N	3,37	4,62
O	44,58	53,55
S	0,61	0,37
P	10,62	6,59
C	16,46	26,34
Cl	0,06	0,03



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	26,82	9,86
N	2,47	3,57
O	47,26	59,65
P	11,11	7,25
C	11,23	18,88

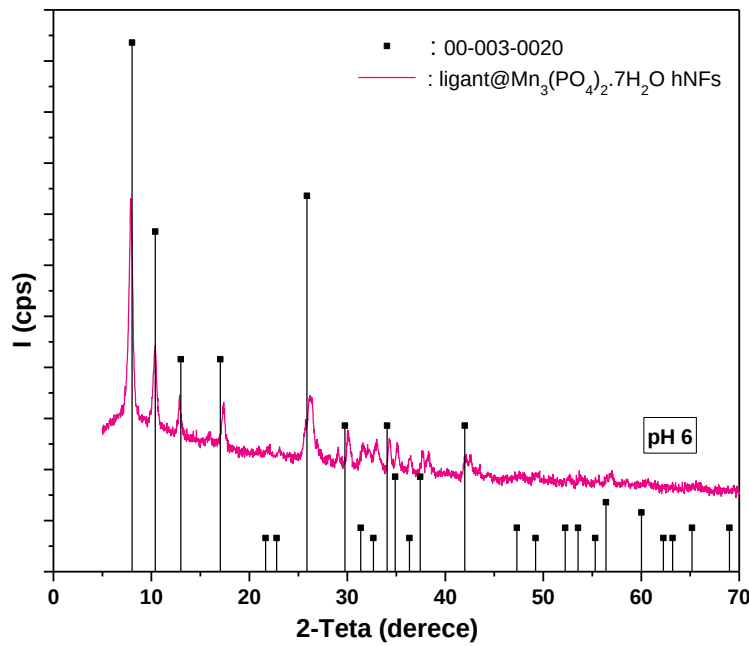
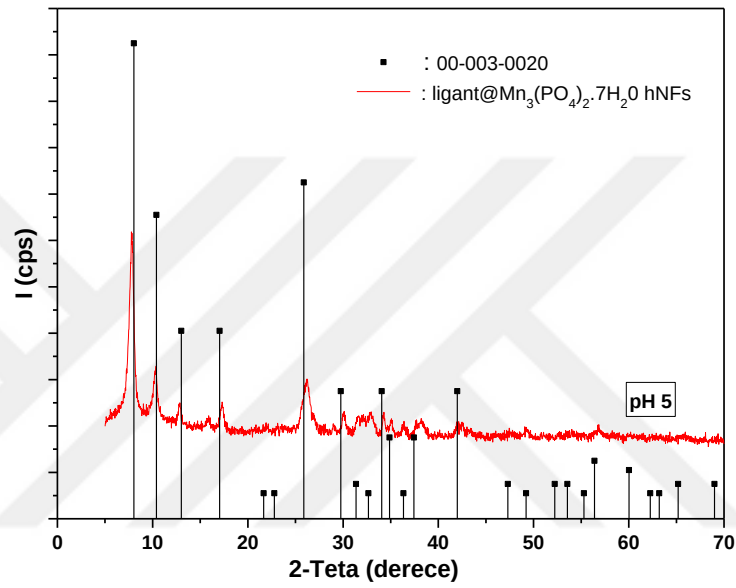


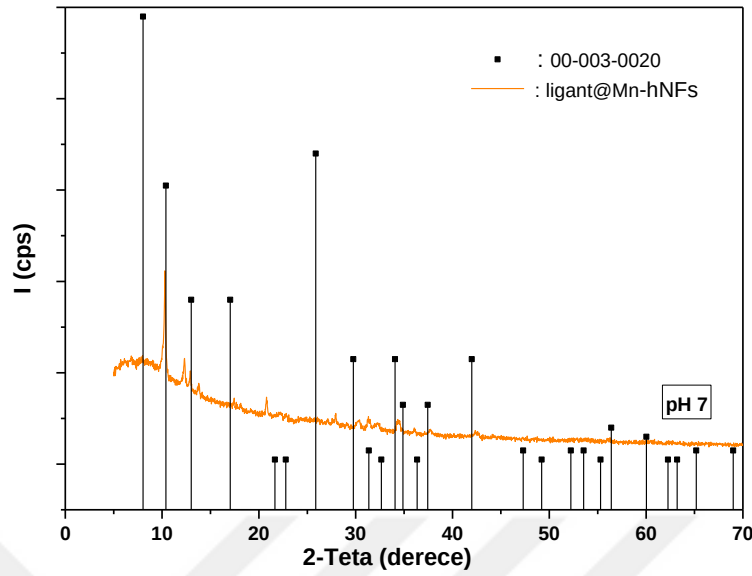
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	89,73	70,28
O	0,99	2,67
P	2,81	3,91
C	6,46	23,15

Şekil 3.14. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9.

EDX spektrumuna baktığımızda, yapıda bulunan elementlerden Mn ve P elementleri sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs nanoçiçek yapıda bulunan Mn₃(PO₄)₂·7H₂O nanokristallerinden gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir. O atomu ise hem liganttan hem de Mn₃(PO₄)₂·7H₂O nanokristallerinden gelmektedir. EDX analizi ile pH 5, pH 6 ve pH 7 için sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısında bu elementlerin tespiti, yapıların oluştuğunu doğruluyor. pH 8 ve pH 9 için bu elementlerin tamamının yapıda bulunmadığı bu pH’larda sentezlenen nanoçiçek yapıların oluşmadığını doğruluyor. Ayrıca metal iyonlarının hibrit nanoçiçeklerin oluşumunda kritik bir rol oynadığını EDX analizi ile görüyoruz. Ayrıca elemental haritalama sonuçlarına göre ligant@Mn-hNFs malzemelerin yapılarında bulunan elementlerin yapıya homojen bir şekilde dağıldığı görüldü.

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri de X-Işını Kırınımı (XRD)'dır. SEM-EDX analizleri sonucunda pH 5, pH 6 ve pH 7'de sentezlenen ligant@Mn-hNFs [ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs] yapının kristal yapısı XRD ile aydınlatıldı. pH 8 ve pH 9 için SEM-EDX analizleri sonucunda nanoçiçek yapı oluşmadığı için XRD analizleri alınmadı. Sentezlenen bu yapılara ait XRD spektrumları Şekil 3.15.'te verilmiştir.





Şekil 3.15. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.

Şekil 3.15.’te ligant@Mn-hNFs yapılarının farklı pH’lardaki XRD spektrumları verilmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı (K α_1 dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α_2 dalgaboyu: 1,544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, pH 5 ve pH 6’da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Mn₃(PO₄)₂·7H₂O’nun (JCPDS Card No:00-003-0020) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Mn₃(PO₄)₂·7H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu Şekil 3.15’te görülmektedir. pH 7’de sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısının kristal yapı sergilemediği ve kırınım piklerinin Mn₃(PO₄)₂·7H₂O’nun (JCPDS Card No: 00-003-0020) kırınım pikleriyle çakışmadığı ve kristal yapısının Mn₃(PO₄)₂·7H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olmadığı görülmektedir.

Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs [ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs] yapılarının XRD spektrumundaki kırınım açıları ve pH 6’da sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs kristal yapısına ait hkl değerleri şu şekildedir;

pH 5 için: 7.89°, 10.39°, 12.91°, 15.96°, 17.32°, 26.25°, 28.98°, 30.06°, 31.61°, 32.05°, 32.87°, 34.23°, 34.99°, 36.44°, 37.67°, 38.25°, 42.06°, 47.50°, 49.28°, 56.92°, 59.92°, 65.69°.

pH 6 için: 8.16° (0 0 1), 10.34° (0 1 1), 12.83° (-1 1 1), 16.01°, 17.27° (1 1 1), 22.02° (-1 3 0), 23.02°, 26.22° (-1 3 2), 29.01° (-2 2 3), 30.08°, 31.63° (1 4 1), 32.97° (1 2 3), 34.34° (-3 1 0), 35.18° (0 2 4), 36.36° (0 4 3), 37.67° (1 5 1), 38.30°, 42.06° (0 5 3), 42.56° (-2 6 2), 43.53°, 44.34°, 47.65° (-2 6 2), 49.18° (4 1 1), 52.69° (2 5 3), 53.80° (4 0 2), 56.95° (-4 2 6), 57.08°, 60.73° (3 7 0), 65.85° (3 6 3), 69.50° (3 8 1).

pH 7 için: 10,108°, 12.17°, 13.86°, 20.87°, 28.01°, 30.35°, 31.45°, 34.55°, 37.54°, 42.43°.

pH 6’da sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs için kristalografik parametreler ise şu şekildedir:

Kristal sistem: Monoklinik

Uzay Grubu : P21/a

a (Å): 8.5450

b (Å): 13.1640

c (Å): 11.8780

Alfa (°): 90.0000

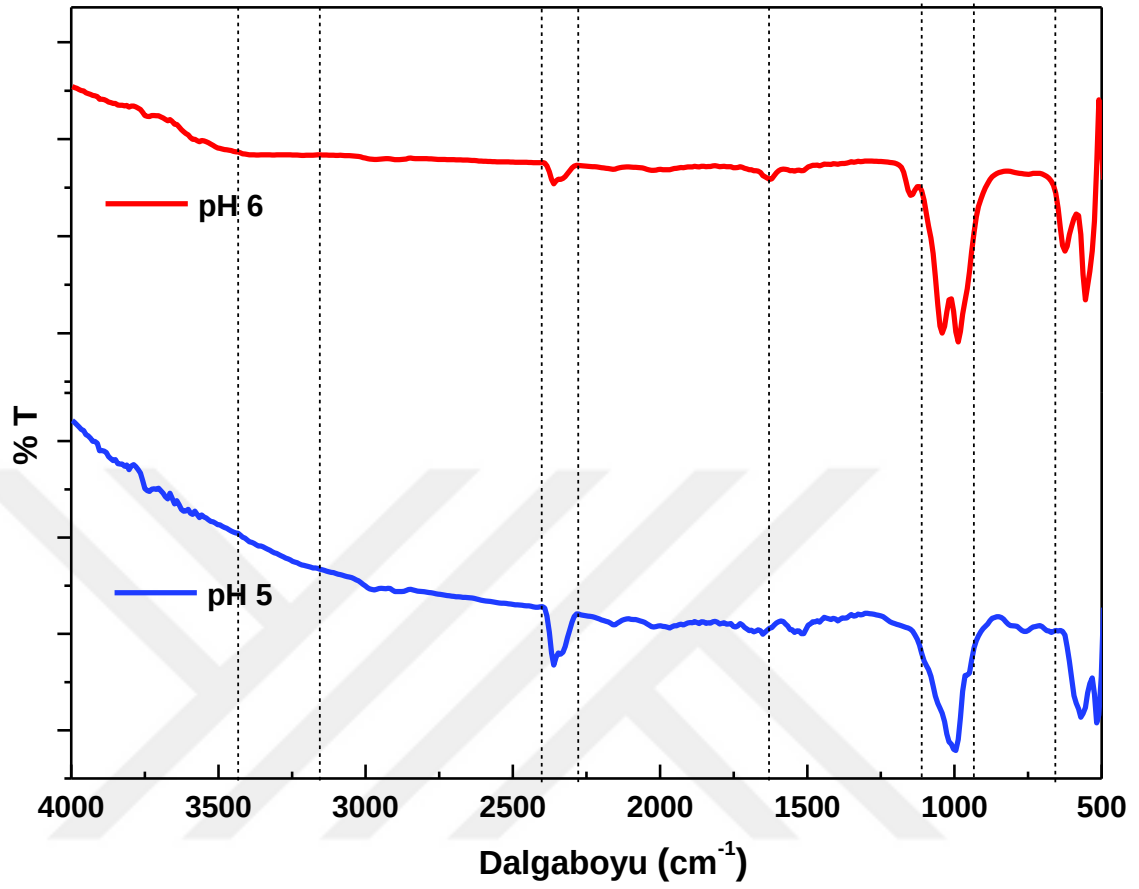
Beta (°): 110.1200

Gama (°): 90.000

Ölçülen yoğunluk (g/cm³): 2.54

Hücre hacmi (10⁶ pm³): 1254.58

Sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemenin kimyasal yapısını araştırmak için FT-IR analizi de yapıldı. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapının bileşenler arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı (Şekil 3.16.).



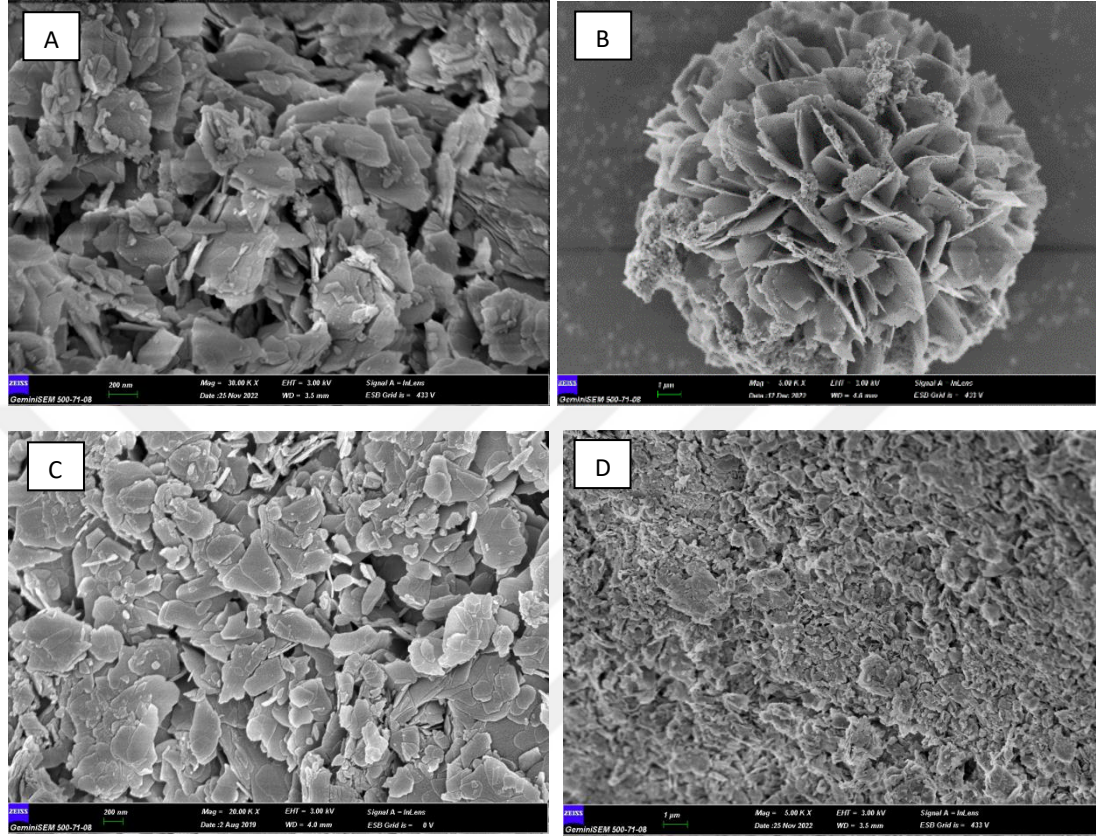
Şekil 3.16. pH 5 ve pH 6’da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait FT-IR spektrumları.

Tablo 3.7. pH 5 ve pH 6’da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait FT-IR spektrum pikleri.

pH	IR (cm ⁻¹)
pH 5	3741(-NH), 3610(-NH), 3217(O-H), 2978(C-H), 2160, 2021, 1967, 1651(C=C), 1527(C=C), 1458, 1396, 1342(-C-N-), 1002(P=O), 570(PO ₄ ³⁻), 516(PO ₄ ³⁻).
pH 6	3749(-NH), 3572(-NH), 3394(O-H), 2970(C-H), 2885(C-H), 2160, 2021, 1975, 1620(C=C), 1512(C=C), 1458, 1396(-C-N-), 1149(SO ₂), 1041(P=O), 987(P-O), 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).

Sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. Şekil 3.16.'da görüldüğü üzere, pH 5 ve pH 6'da elde edilen FT-IR spektrumunda ligant@Mn-hNFs malzemelerin yapısında bulunan PO_4^{3-} (primer fosfat kristalleri) iyonlarına ait karakteristik pikler açıkça görülmektedir. pH 6 için ligant@Mn-hNFs yapısına ait PO_4^{3-} gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 624 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. P=O ve P-O germe bantları $\sim 1041 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 987 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca $3500\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bantları -NH- yapısına aittir. $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan gerilme bandı -OH grubuna aittir. Alifatik -CH yapısına ait titreşim bantları $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. FT-IR spektrumunda gösterilen ve nanoçiçek yapının sentezinde kullanılan Ligant-3'e ait karakteristik pikler sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısında ligandın varlığını göstermektedir. pH 5 için ise Ligant 3'ün karakteristik pikleri yapıda açıkça görülmektedir. Tüm FT-IR verilerinin (gerilme ve bükülme titreşimleri) elde edilen nanoçiçek yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Fakat ligant@Mn-hNFs'lerin karakteristik piklerinden birisi olan $\sim 987 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen (P-O) germe bandı spektrumda gözlenememiştir. Ligant-3'e ait karakteristik pikler pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısında ligandın varlığını göstermektedir. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 6'da sentezlenen nanoçiçek yapı için vermiştir ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumludur.

3.2.1.2. pH 6 için Ligant Derişiminin ligant@Mn-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi

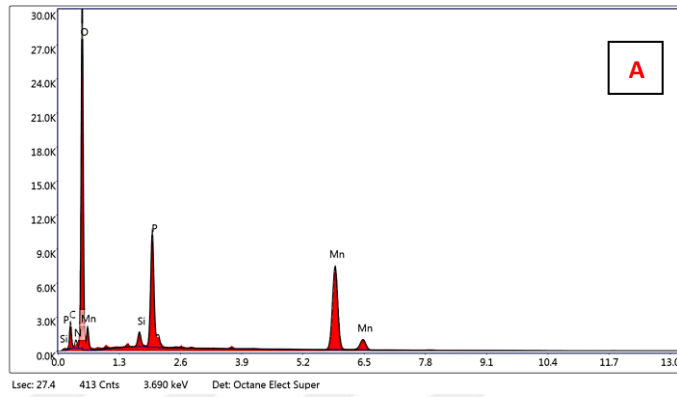


Şekil 3.17. pH 6’da farklı derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, ligant derişimi= 0,02 mg/mL, $[Mn^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

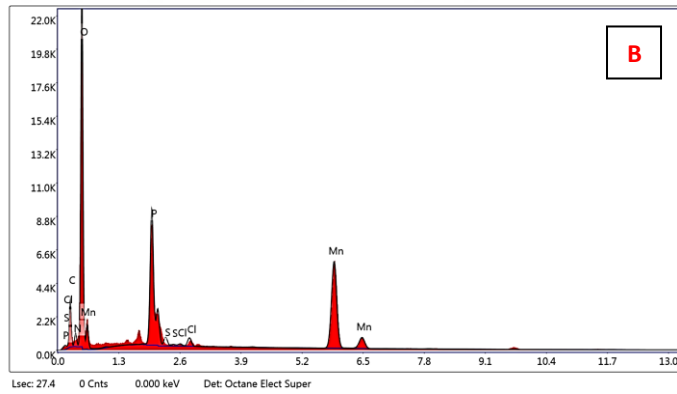
Farklı ligant konsantrasyonlarının (0,01, 0,02, 0,05 ve 0,10 mg/mL) ligant@Mn-hNFs sentezi üzerindeki etkisi test edildi. Farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 6’da sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs malzemelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.17.’de verilmiştir. Daha düşük ligant konsantrasyonunda (0,01 mg/mL), yeterli çekirdeklenme bölgeleri gözlemlendi, ancak ayrı nano ölçekli yapraklar ortaya çıktı. Aynı şekilde 0,05 mg/mL ligant konsantrasyonunda çekirdeklenme bölgeleri mevcuttu fakat herhangi bir nanoçiçek morfoloji görülmedi. 0,10 mg/mL ligant derişiminde ise herhangi bir çekirdeklenme ve morfolojik nanoçiçek yapısı gözlemlenmedi.

Bu nedenle çiçek benzeri morfolojiye sahip ligant@Mn-hNFs için optimal sentez koşulu şu şekilde belirlendi: 0,02 mg/mL Ligant-3, 0,8 mM MnSO₄, PBS (pH 6) ve 25 °C’de 3 günlük inkübasyon süresi.

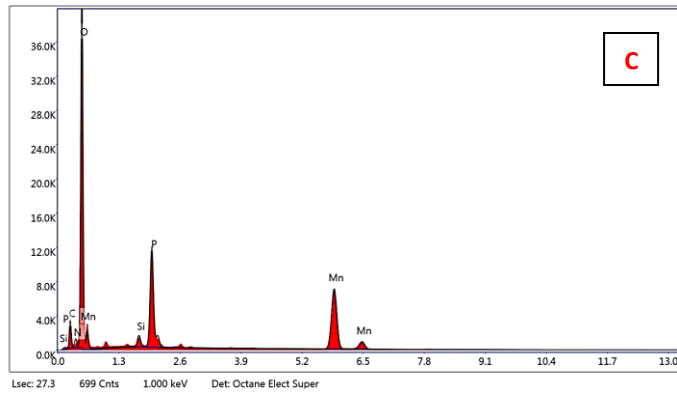
ligant@Mn-hNFs’nin kendiliğinden birleşmesi, metal iyonları ile azot atomları içeren ligant molekülleri arasındaki koordinasyon etkileşimi ile sağlandı. Ligant molekülleri, metal-fosfat kristallerinin çekirdeklenmesini tetiklemek için hibrit nanoçiçeklerin taşıyıcı yapılarını birbirine bağlayan bir "yapıştırıcı" görevi görür.



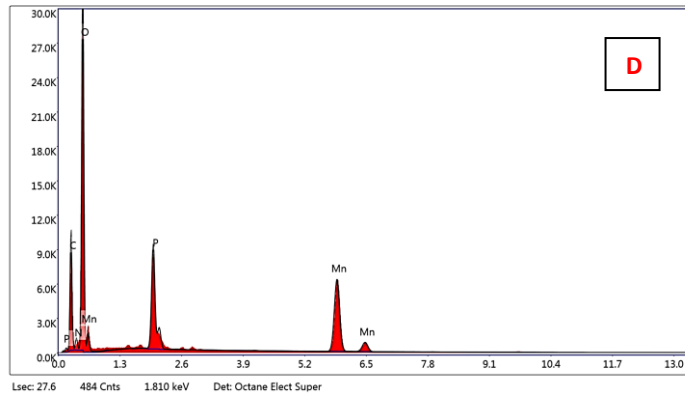
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	26,82	9,86
N	2,47	3,57
O	47,26	59,65
P	11,11	7,25
C	11,23	18,88



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	23,14	8,03
N	3,73	5,08
O	46,2	55,01
S	0,61	0,36
P	10,36	6,37
C	15,81	25,08
Cl	0,14	0,08



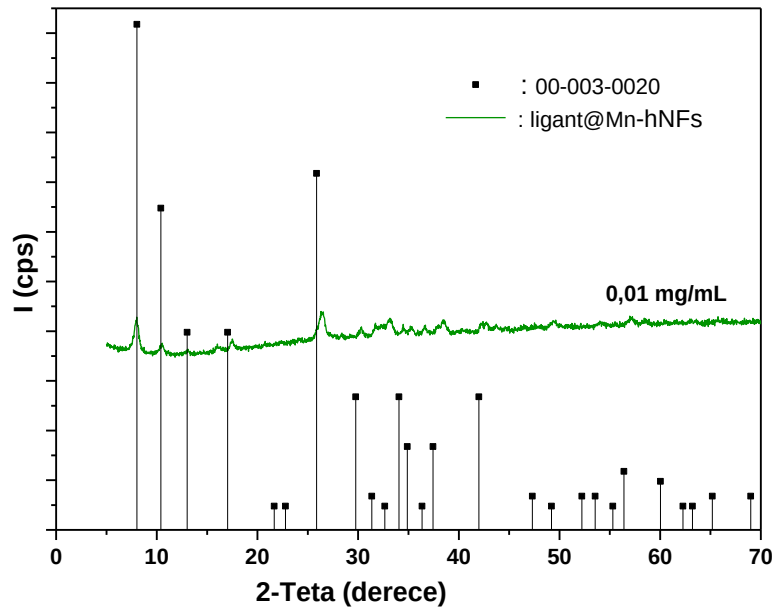
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	21,27	7,37
N	2,94	3,99
O	52,58	62,58
P	10,22	6,28
C	12,09	19,16

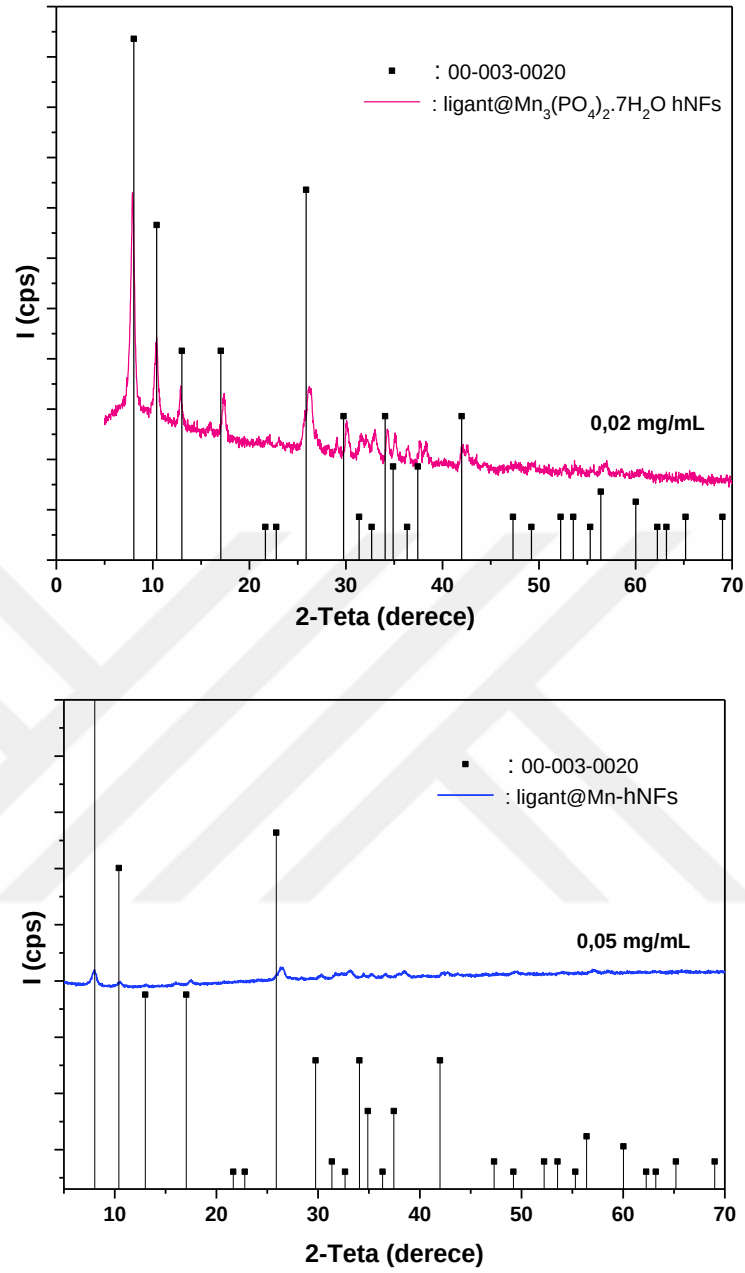


Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Mn	16,86	5,22
N	3,43	4,17
O	46,75	49,74
P	6,73	3,70
C	26,23	37,17

Şekil 3.18. pH 6’da ve farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.

Farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 6’da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların EDX spektrumuna bakıldığında, ligant konsantrasyonu 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda S ve Cl elementleri yapıda görülmedi. EDX verilerinden elde edilen bu sonuç pH 6 için en uygun ligant derişiminin 0,02 mg/mL olduğunu gösterdi.





Şekil 3.19. pH 6’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.

Şekil 3.19.'da pH 6'da farklı Ligant-3 derişimleri kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarının XRD spektrumları verilmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı (K α_1 dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α_2 dalgaboyu:1.544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, pH 6'da 0,02 mg/mL ligant derişiminde sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapının kristal yapı sergilediğı ve kırınım piklerinin Mn₃(PO₄)₂·7H₂O'nun (JCPDS Card No: 00-003-0020) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Mn₃(PO₄)₂·7H₂O'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğı Şekil 3.59'da görölmektedir. pH 6'da 0,01 ve 0,05 mg/mL ligant derişimi kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapılarının kristal yapı sergilemediğı ve Mn₃(PO₄)₂·7H₂O'nun (JCPDS Card No: 00-003-0020) kırınım pikleriyle çakışmadığı göröldü.

3.2.1.3. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi

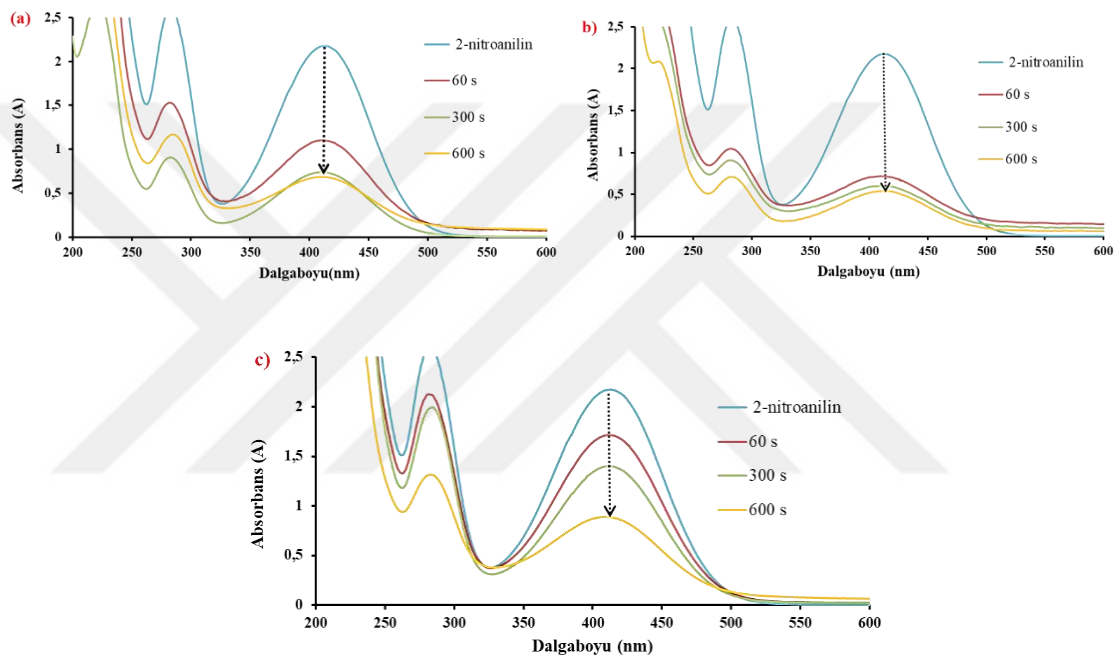
Gözenekli ve katmanlı yüzey yapısından yararlanan hibrit nanoçiçek malzemeler, kütle transfer direncini büyük ölçüde azaltabilir ve nanoçiçekler ile substratlar arasındaki etkileşimi büyük ölçüde iyileştirebilir [27, 80].

Nitroarenlerin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesinde sulu tepkime ortamında 2-nitroanilin, 3-nitroanilin, 4-nitroanilin, 4-nitrobenzaldehit, 2-nitrofenol ve nitrobenzen substrat olarak kullanıldı. Buradaki temel amaç, farklı substratlar kullanıldığında en aktif katalizör dizisinde bir değışiklik olup olmadığını kontrol etmektir. Ayrıca NaBH₄ ise indirgeyici ajan olarak kullanıldı ve deney sırasında taze olarak hazırlandı. İndirgenme tepkimesi sonucunda elde edilen UV-Vis spektrumlarında substratlara ait piklerin absorbans değerlerinde katalizörlerin kullanılmasıyla belirli miktarlarda azalmalar gözlemlendi. Anilin halkasına bağlı -NO₂ fonksiyonel grubunun konumuna ve varlığına göre yapılan deneylerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri farklılık göstermektedir.

Sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapının nitroaren türevlerinin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesindeki katalitik etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda pH 5, pH 6, pH 7'de 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen Mn(II) nanoçiçek yapılar katalizör olarak kullanıldı.

3.2.1.3.1. 2-nitroanilin'in 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi

pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların 2-nitroanilin'in 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık 2-nitroanilin substratı kullanıldı ve ürün oluşumu nedeniyle sarı renk yavaş yavaş açıldı. 2-nitroanilin (2-NA) substratı için 410 nm'deki absorbands değerlerindeki azalmalara göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.20.'de gösterilmiştir [255].

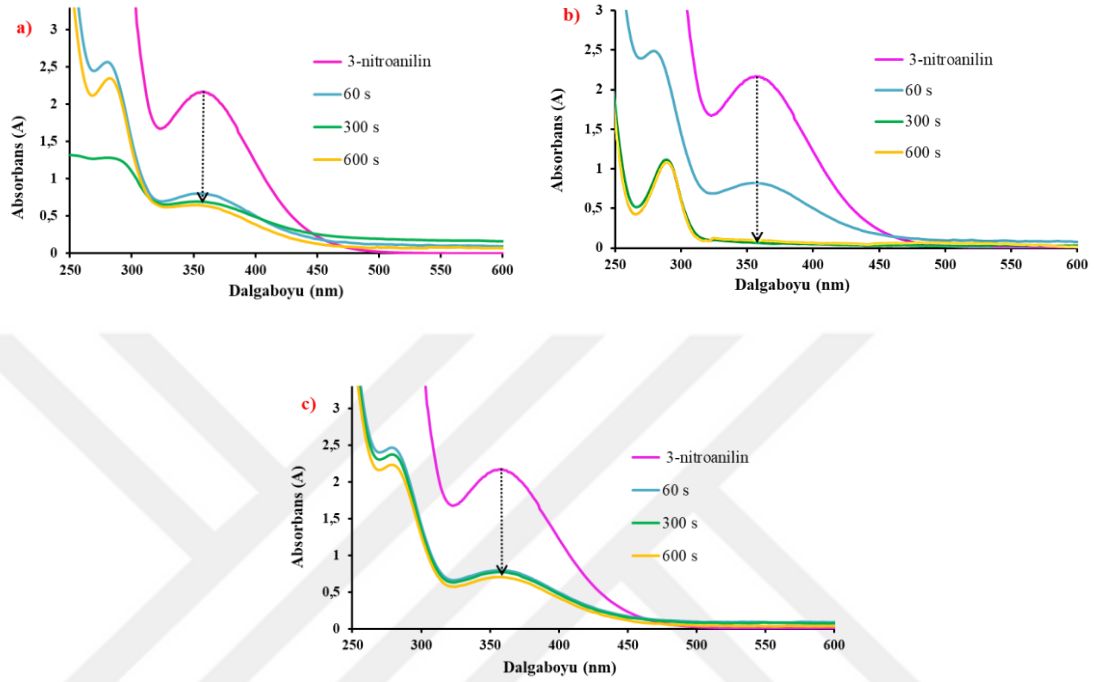


Şekil 3.20. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.3.2. 3-nitroanilin'in 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi

pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs'lerin 3-nitroanilin'in 1,3-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık 3-nitroanilin substratı kullanıldı ve 60-300 ve 600 saniye sonunda dönüşüm tayin edildi. 360 nm'de absorbands piklerine sahip 3-nitroanilin (3-NA)

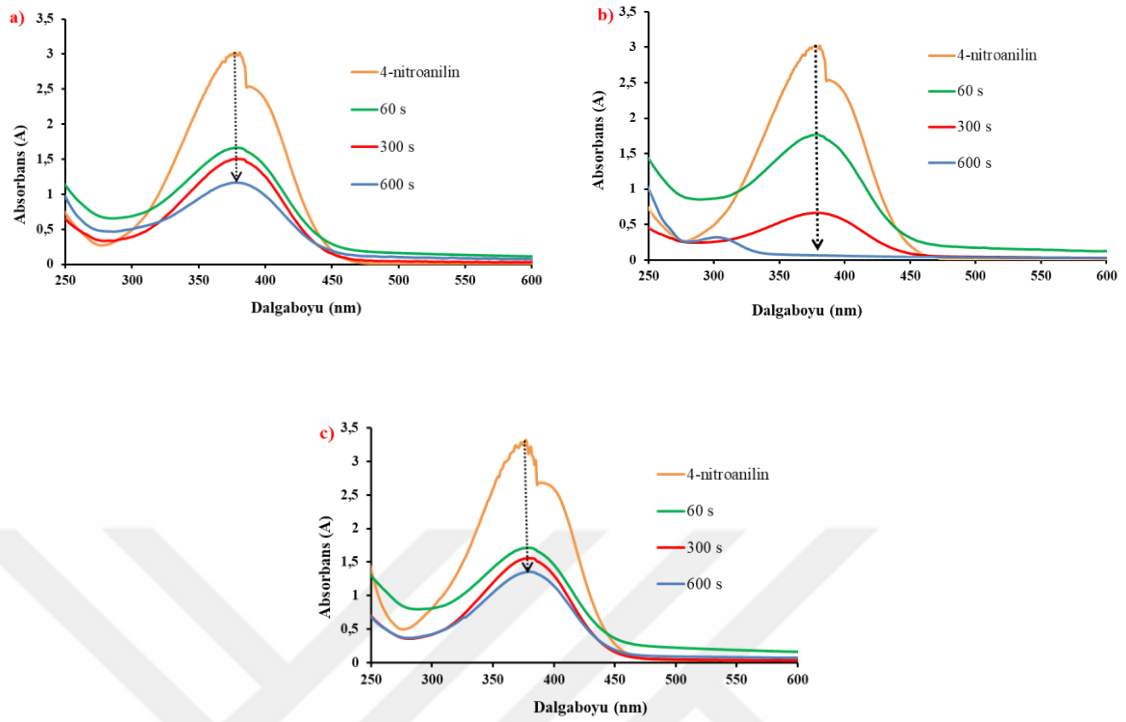
substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı ve absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.21.'de gösterilmiştir [184].



Şekil 3.21. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 3-nitroanilin zamanına bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.3.4. 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi

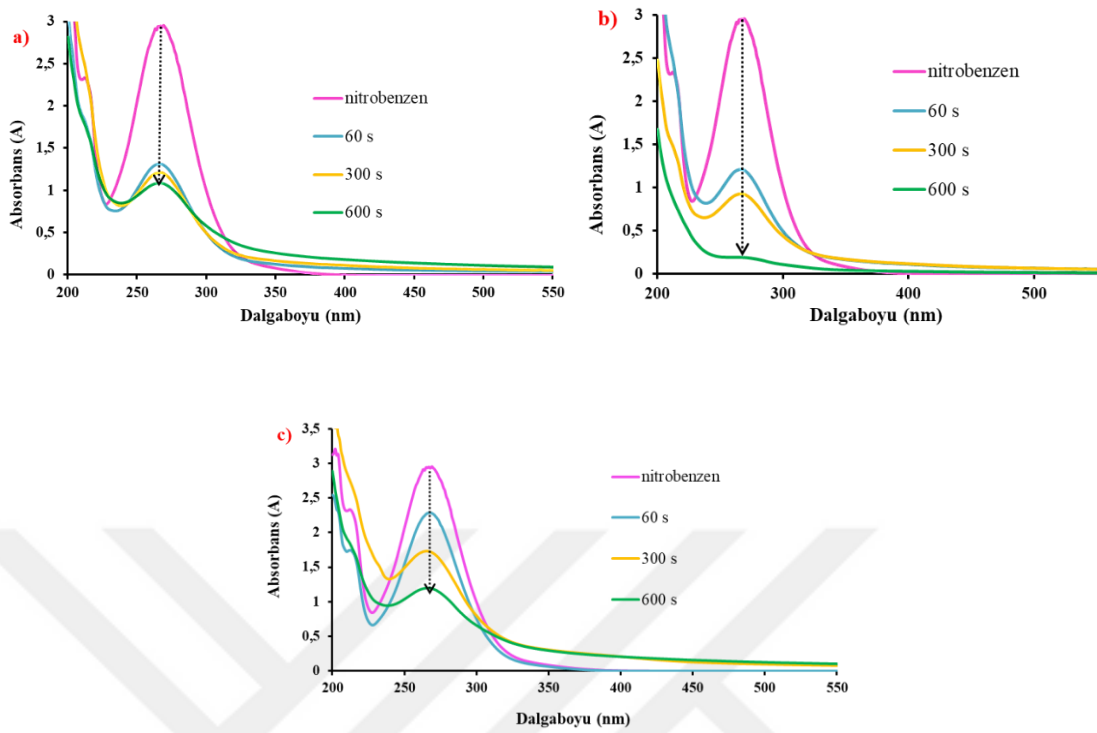
pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs'lerin 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık 4-nitroanilin substratı kullanıldı ve 250-600 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 380 nm'de absorbans bantlarına sahip 4-nitroanilin (4-NA) substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı. 380 nm'de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.22.'de gösterilmiştir [207].



Şekil 3.22. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.3.5 Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi

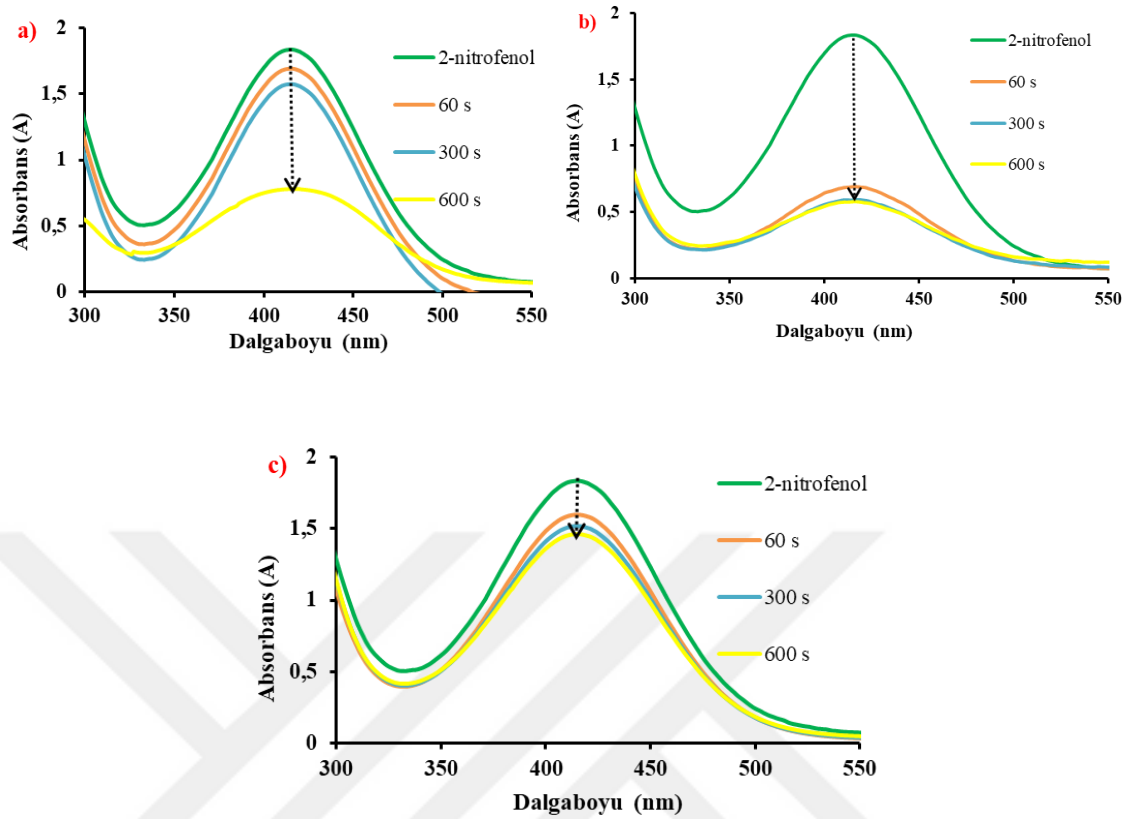
pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs'lerin nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık nitrobenzen substratı kullanıldı ve 200-500 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. Nitrobenzen (NB) substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 265 nm de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları 3.23.'de gösterilmiştir [256].



Şekil 3.23. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.3.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi

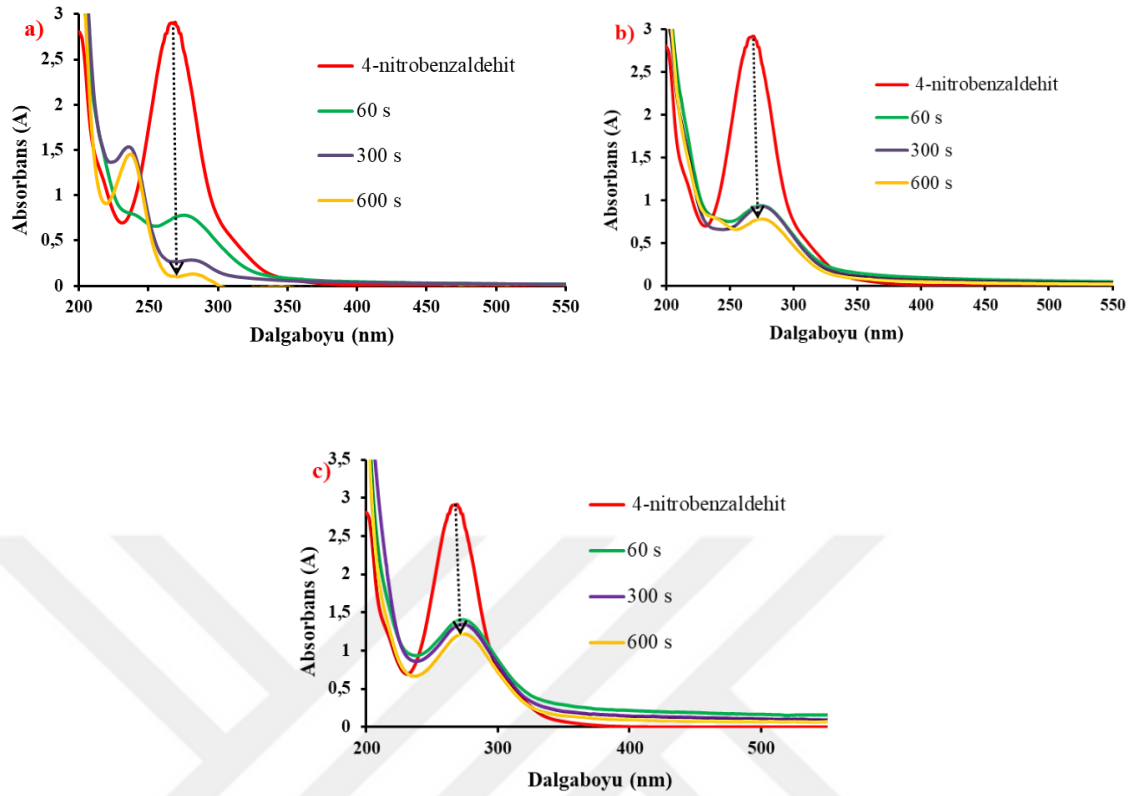
pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların 2-nitrofenolün 2-aminofenole indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. 2-nitrofenol (2-NP) substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 414 nm’de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 5×10^{-4} M konsantrasyon karışımına sahip 2-nitrofenol, BH_4^- iyonu ile oluşan 2-nitrofenolata ait absorbans bandı ($\lambda_{\text{max}}=414$ nm) sebebiyle sarı bir renge sahiptir ve bu renk yavaş yavaş ürünün (2-aminofenol) oluşması nedeniyle ortadan kaybolmuştur ve 600 saniye sonunda katalitik dönüşüm tamamlanmıştır. 2-NP için 300-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 414 nm’de absorbans değerlerindeki azalmalara göre elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.24.’te gösterilmiştir [205].



Şekil 3.24. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.3.7. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi

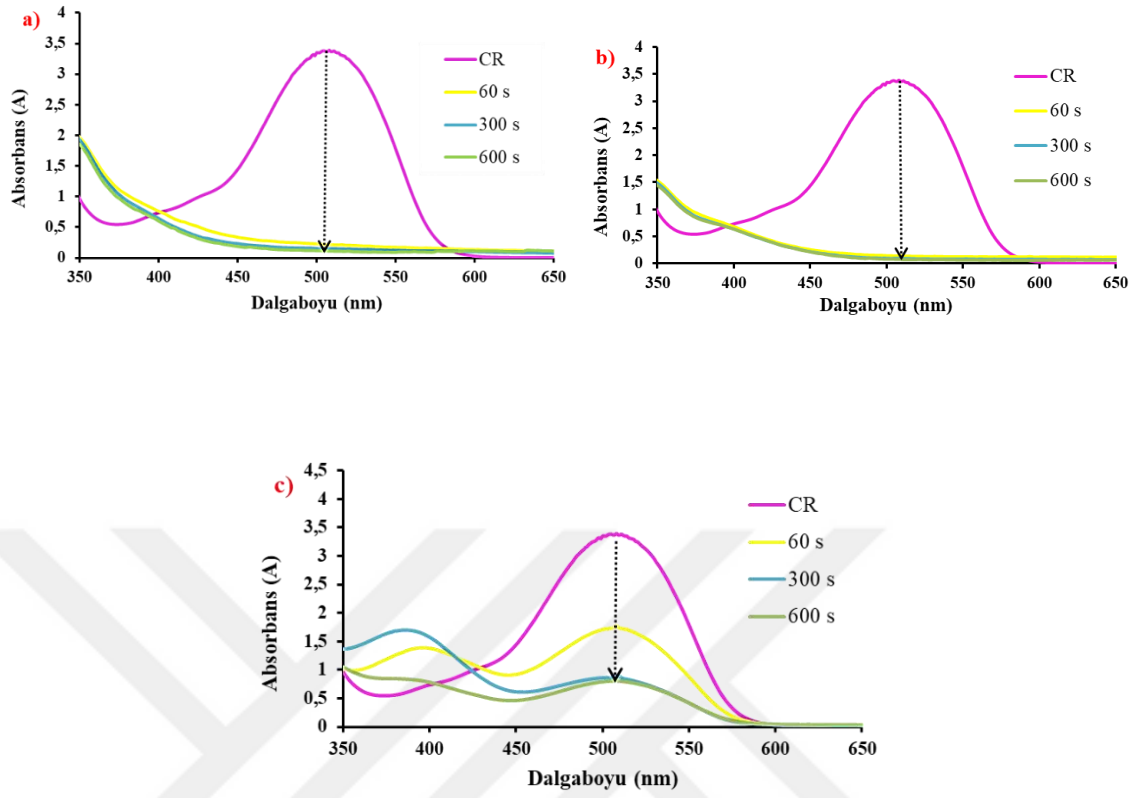
pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 1×10^{-4} M'lık 4-nitrobenzaldehit (4-NBA) substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 4-NBA için 269 nm'de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları 3.25.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 4-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.1.4. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

pH 5, pH 6 ve pH 7 için 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların cochenille red azo boyar maddesinin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık azo boyar madde kullanıldı ve 350-650 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. CR'nin sulu çözeltisi UV-Vis spektrumunda 508 nm'de geniş ve belirgin bir pik göstermiştir. Ayrıca ürün oluşumu nedeniyle CR'nin rengi yavaş yavaş açıldı. 508 nm'de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.26.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.26. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Mn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen CR azo-boyar maddenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.

3.2.2. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

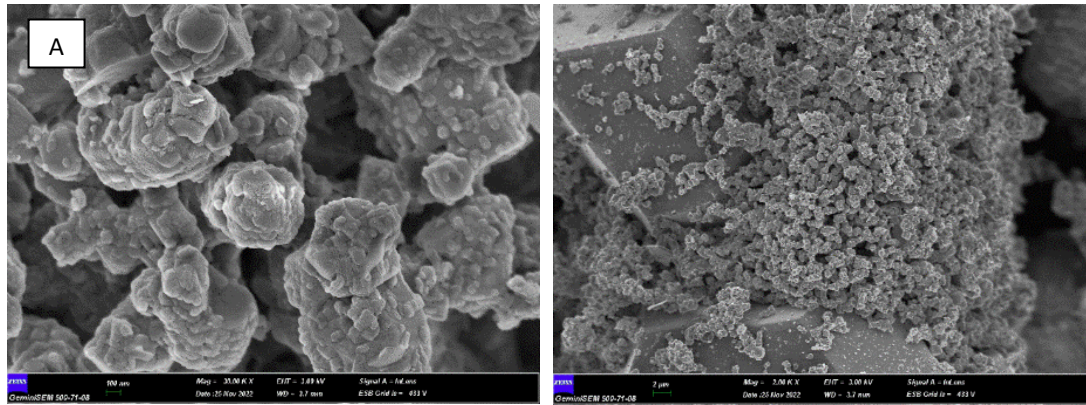
Co(II) metal iyonları ve Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısı için;

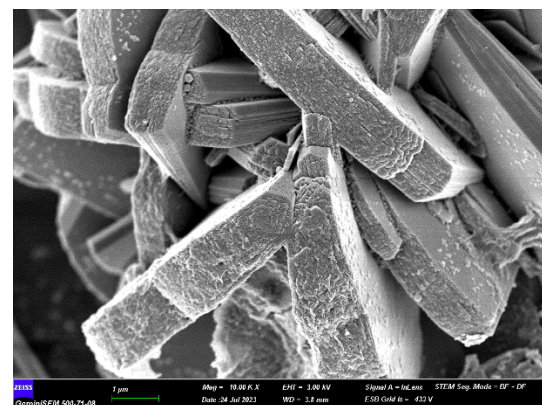
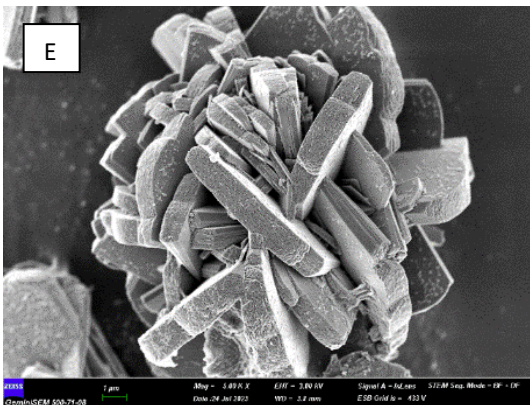
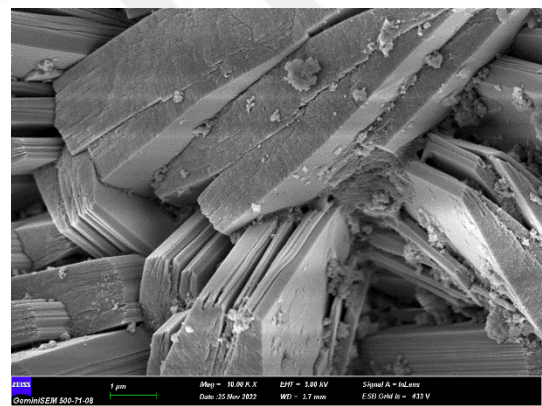
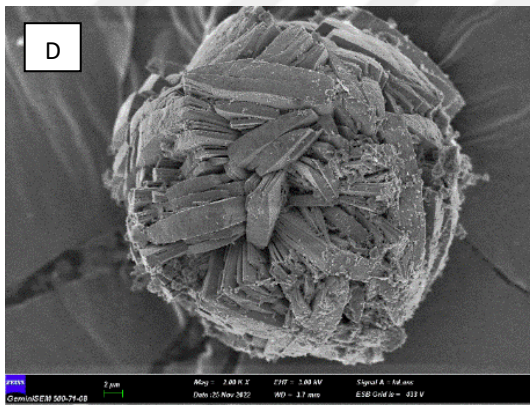
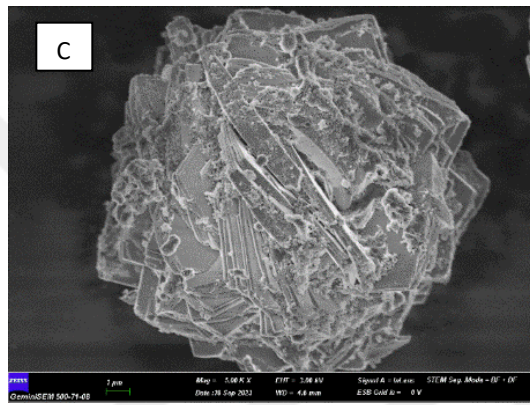
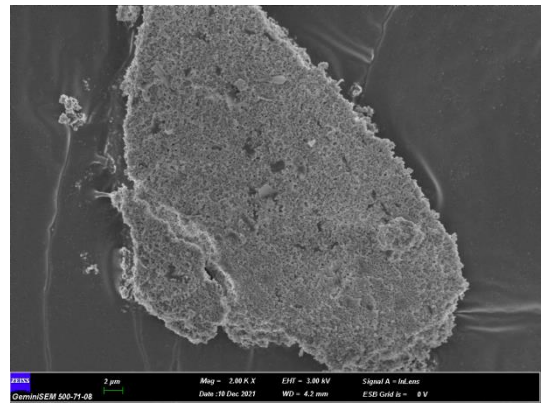
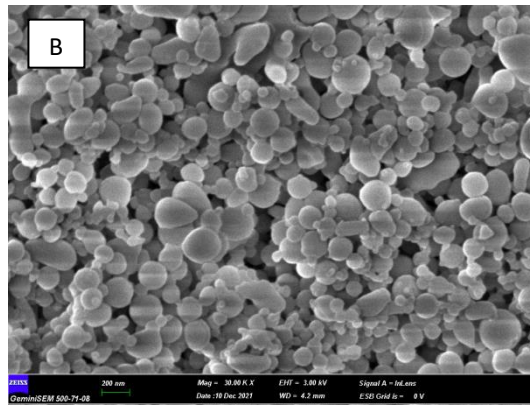
- ✓ Ligant derişimi 0,02 mg/mL alınarak farklı pH'larda (pH 5-10) sentezler yapıldı. Sentezlenen bu nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı.
- ✓ ligant@Co-hNFs sentezi için optimum sentez pH'sı belirlendikten sonra farklı ligant derişimleri kullanılarak derişim taramaları yapıldı ve sentezlenen bu Co(II) nanoçiçek yapıların kimyasal yapıları aydınlatıldı.
- ✓ Sonuç olarak ligant@Co-hNFs sentezi için en uygun pH ve bu pH değeriindeki en uygun ligant derişimi belirlenerek literatüre kazandırıldı. Tablo 2.8.'de ligant@Co-hNFs yapıların sentezi için kullanılan parametreler verilmiştir.

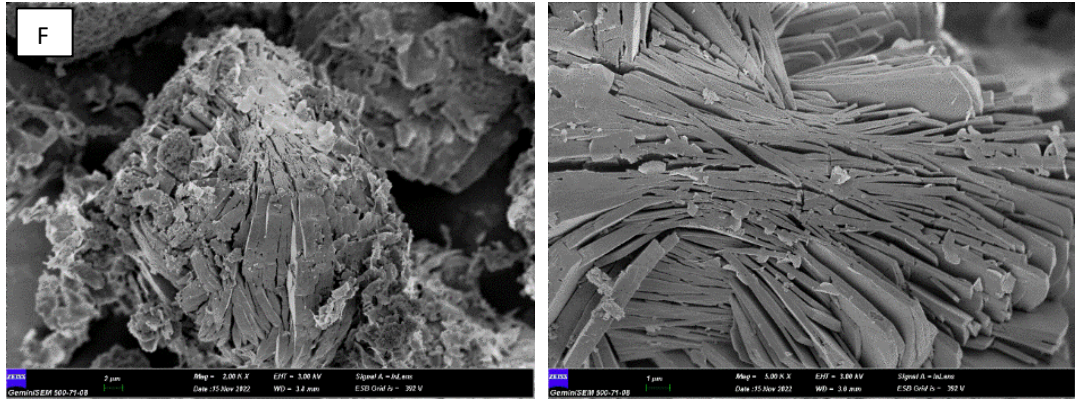
Sentezlenen ligant@Co-hNFs malzemenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Yapısında bulunan Co, C, O, P, S, N ve Cl elementlerinin elementel analizi Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ile belirlendi. Hibrit nanoçiçek yapıların moleküler bağ karakterizasyonu yani kimyasal yapıları FT-IR ile analiz edilerek aydınlatıldı. Kristal yapı analizleri XRD ile yapıldı. 2 θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı.

3.2.2.1. Sentez pH'sının ligant@Co-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi

0,02 mg/mL derişiminde Ligant-3 kullanılarak farklı pH'larda (pH 5-10) 25 °C'de sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 3.27.'de verilmiştir.



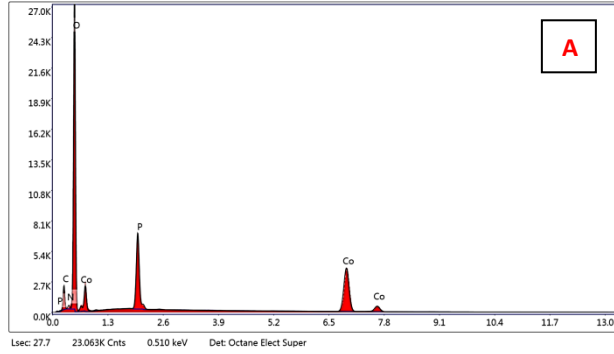




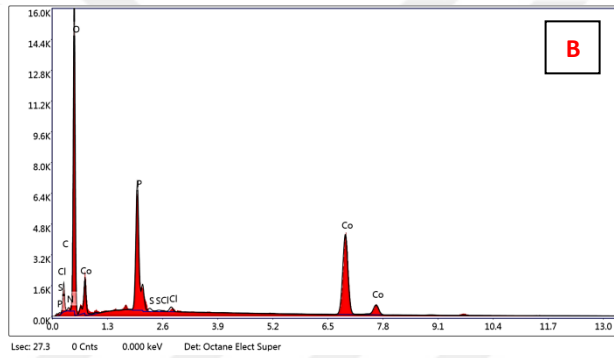
Şekil 3.27. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarının SEM görüntüleri; A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10; ligant derişimi= 0,02 mg/mL, $[Co^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

Ligant derişimi 0,02 mg/mL olan farklı pH’larda sentezlenmiş ligant@Co-hNFs yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 3.27.’de görölmektedir. pH değıştikçe morfolojilerinin değıştiğı göröldü. pH 5 ve pH 6’da sentezlenen yapılara bakıldığında nano ölçekli yaprak oluşumu olmadığından dolayı herhangi bir çiçek morfoloji görölmedi. pH 7 için ise çiçek morfolojisinin oluştuğı fakat yapının gözenekli olmadığı aksine plaka şeklinde daha kalın yapraklardan oluştuğı göröldü. pH 8 ve pH 9’da yaprak kalınlığının giderek arttığı ve nano yapıların gözeneklerinin kaybolup daha sıkı bir hal aldığı görölmektedir. Özellikle pH 9’da oluşan nanoçiçek yapının gözenekli olmayıp tersine plaka şeklinde daha kalın yapraklardan oluşarak oldukça sıkı bir morfolojiye sahip kompakt ve üniform formda olduğu göröldü. pH 10’da ise nanoçiçek yapıyı oluşturan kalın yaprak kısımlarının tam olarak oluşmadığı ve sentezlenen nano yapıların parçalandığı görölmektedir. Bu sebeplerden dolayı ligant@Co-hNFs yapının sentezi için optimum sentez pH’sı olarak pH 9 belirlendi.

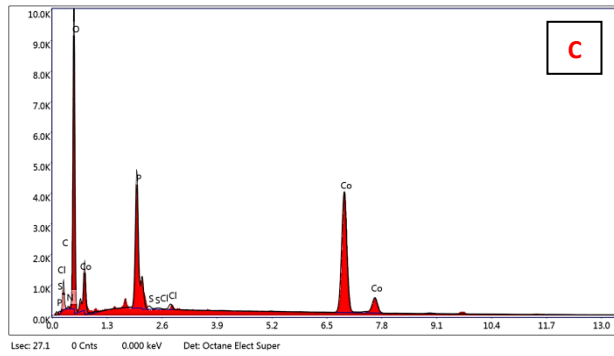
Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve yapıda bulunan elementlerin yüzdeleri Şekil 3.28.'de verilmiştir.



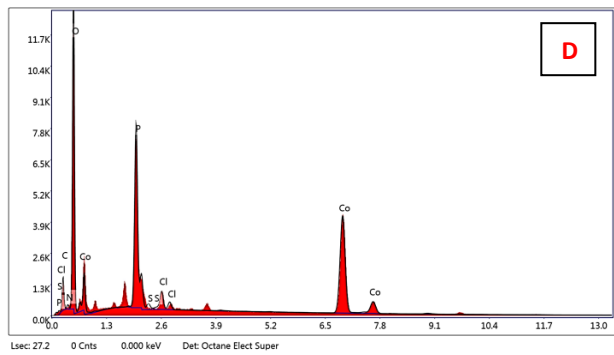
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	2,41	8,51
N	1,49	2,10
O	51,5	63,54
P	9,58	6,11
C	12,01	19,74



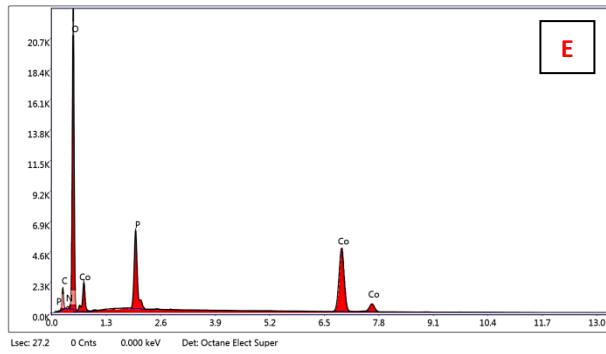
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	32,8	11,95
N	1,24	1,90
O	41,66	55,90
S	0,21	0,10
P	11,80	8,18
C	12,26	21,91
Cl	0,05	0,03



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	42,24	17,00
N	0,79	1,34
O	34,70	51,45
S	0,20	0,10
P	11,17	8,55
C	10,90	21,52
Cl	0,01	0



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	33,20	12,44
N	1,36	2,15
O	37,32	51,53
S	0,26	0,10
P	13,97	9,96
C	12,41	22,82
Cl	1,46	0,91

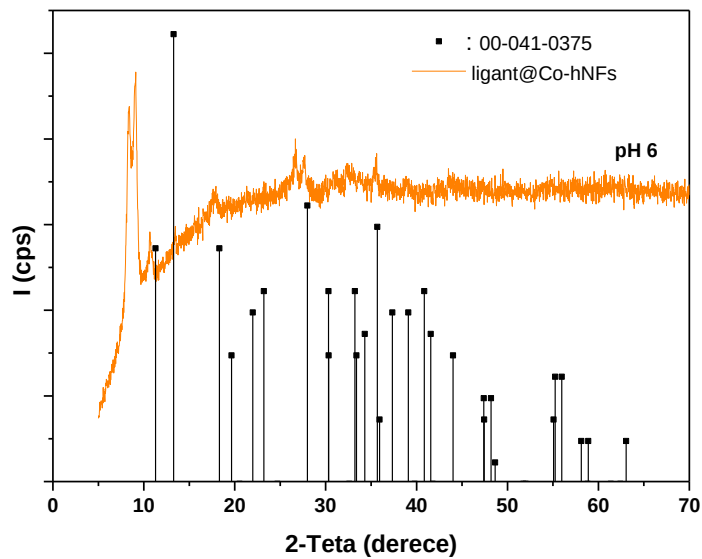


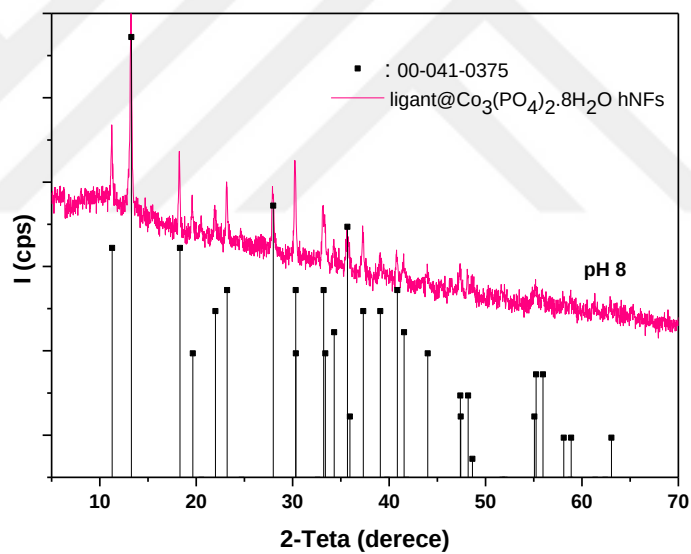
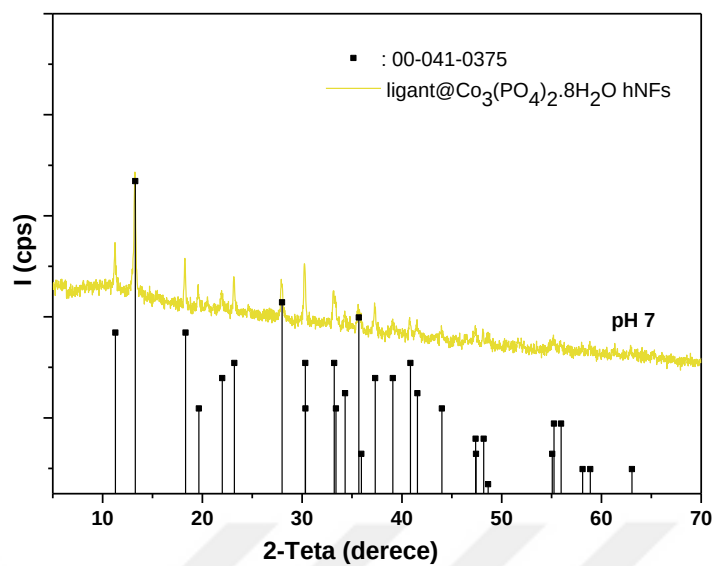
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	32,52	11,69
N	1,05	1,58
O	46,35	61,36
P	9,30	6,36
C	10,78	19,01

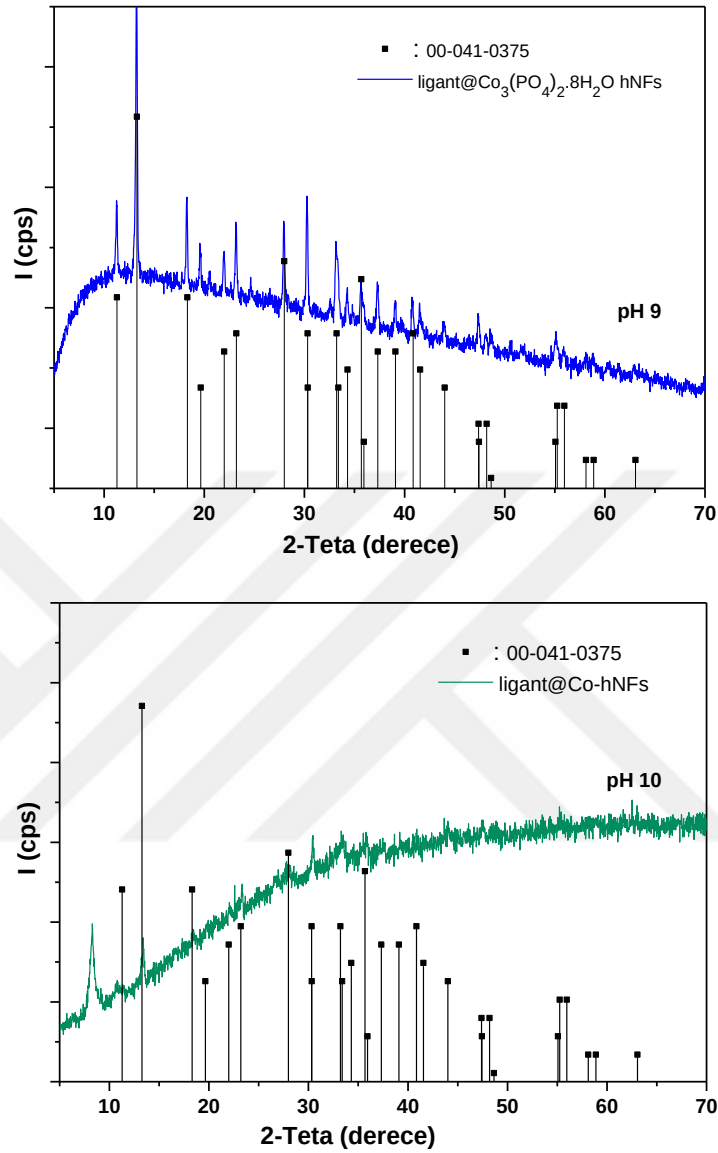
Şekil 3.28. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) pH 6, B) pH 7, C) pH 8, D) pH 9, E) pH 10.

EDX analizlerine bakıldığında en çok O elementi bulunmaktadır. O elementini Co, C ve P elementleri takip etmektedir. Özellikle, Co, O ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, ligant@Co-hNFs yapısındaki Co₃(PO₄)₂·8H₂O nanokristallerinin varlığını göstermektedir. pH 6 ve pH 10’da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarda ise ligant yapısından gelen S ve Cl elementleri EDX spektrumunda görünmüyor.

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri de X-Işını Kırınımı (XRD)’dır. Sentezi gerçekleştirilen ligant@Co-hNFs yapının kristal yapısı XRD ile aydınlatıldı. Farklı pH değerlerinde (pH 6-10) sentezlenen ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs yapısına ait XRD spektrumu Şekil 3.29.’da verilmiştir.







Şekil 3.29. Farklı pH’larda (pH 6-10) sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.

Şekil 3.29.’da ligant@Co-hNFs [$\text{ligant@Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs] yapılarının farklı pH’lardaki XRD spektrumları verilmektedir. Cu $K\alpha$ tüpü kullanılarak, 2θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı ($K\alpha_1$ dalgaboyu: 1,5405 Å ve $K\alpha_2$ dalgaboyu: 1.544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, pH 7, pH 8 ve pH 9’da sentezlenen $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs yapılarının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'nın (JCPDS Card No: 00-041-0375) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu Şekil 3.29'da görülmektedir. pH 6 ve pH 10'da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarının kristal yapı sergilemediği ve kırınım piklerinin $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'nın (JCPDS Card No: 00-041-0375) kırınım pikleriyle çakışmadığı görüldü.

Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarının XRD spektrumundaki kırınım açıları ve pH 9'da sentezlenen ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs kristal yapısına ait hkl değerleri şu şekildedir;

pH 6 için: 8.63°, 8.92°, 10.73°, 13.41°, 17.85°, 21.34°, 26.64°, 27.59°, 32.74°, 35.42°, 38.93°, 42.87°, 47.52°, 55.48°, 57.66°, 63.83°.

pH 7 için : 11.15°, 13.09°, 18.29°, 19.53°, 21.84°, 23.23°, 27.99°, 30.32°, 33.34°, 35.68°, 37.20°, 39.09°, 40.85°, 41.53°, 44.00°, 47.47°, 55.16°, 59.08°, 61.28°, 63.15°, 65.43°.

pH 8 için : 11.28°, 13.33°, 18.16°, 19.53°, 21.97°, 23.23°, 27.83°, 30.29°, 33.37°, 34.50°, 35.55°, 37.32°, 39.22°, 40.80°, 41.56°, 47.42°, 52.04°, 55.08°, 58.21°, 61.28°, 63.09°.

pH 9 için : 11.18° (1 1 0), 13.04° (0 2 0), 18.19° (2 0 0), 19.63° (0 0 1), 20.53° (1 1 -1), 22.02° (1 3 0), 23.13° (2 0 -3), 24.60° (1 1 1), 26.41° (2 2 -1), 28.01° (1 3 -1), 30.32° (2 0 1), 33.24° (2 2 1), 33.34° (0 4 1), 34.23° (3 3 0), 35.63° (2 4 -1), 37.36° (4 0 -1), 38.91°, 39.01° (1 5 -1), 39.70° (4 2 -1), 40.67° (2 4 1), 41.61° (1 5 1), 44.00° (3 5 0), 45.37° (0 6 1), 47.36° (5 1 0), 47.31° (3 3 -2), 47.47° (4 0 -2), 48.10° (1 3 2), 48.65° (2 0 2), 48.73°, 50.46°, 50.59°, 50.70°, 55.14°, 55.90° (3 5 -2), 58.18° (5 5 -1), 58.89° (5 5 0), 60.57° (5 3 1), 61.39° (6 0 -2), 62.91° (4 0 2), 66.40° (2 4 -3), 66.22° (2 4 -3), 68.56°.

pH 10 için : 8.16°, 10.34°, 13.28°, 22.57°, 23.31°, 30.53°, 32.21°, 33.47°, 35.49°, 39.25°, 40.96°, 44.05°, 46.13°, 47.63°, 48.89°, 53.61°, 55.43°, 57.55°, 62.62°.

pH 9'da sentezlenen ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs için kristalografik parametreler ise şu şekildedir:

Kristal sistem: Monoklinik

Uzay Grubu : C2/m

a (Å): 10.0210

b (Å): 13.3310

c (Å): 4.6730

Alfa (°): 90.0000

Beta (°): 104.9000

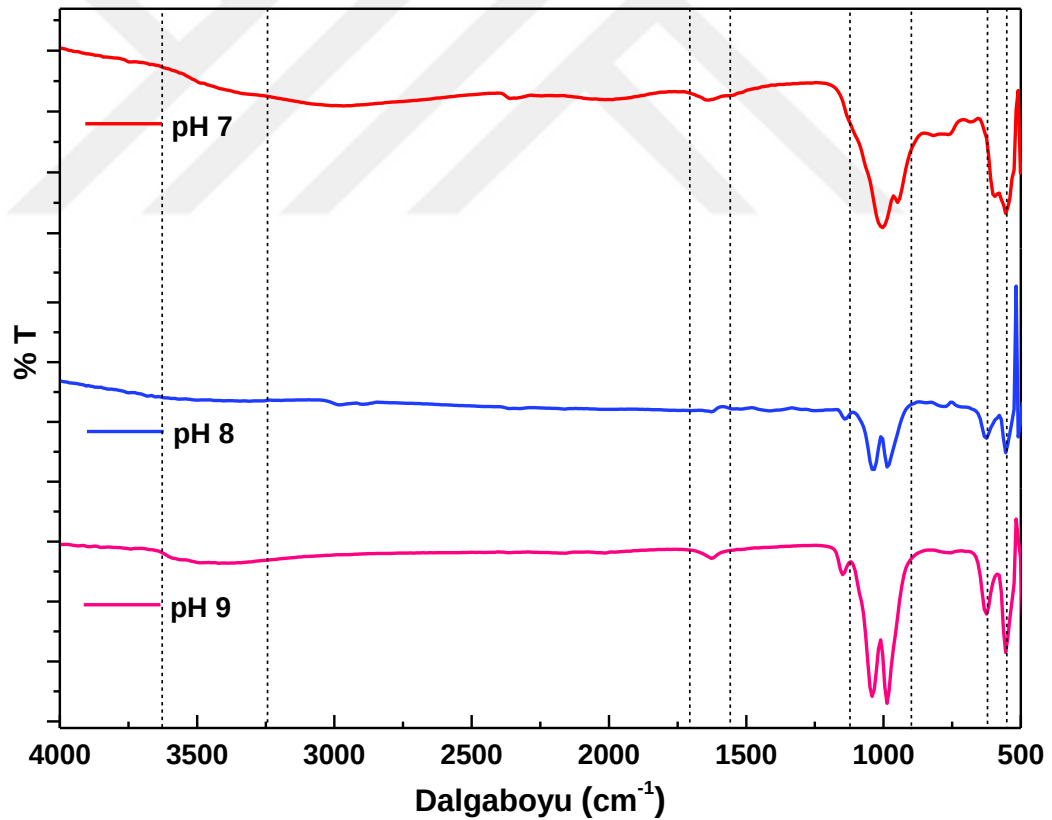
Gama (°): 90.0000

Ölçülen yoğunluk (g/cm³): 2.78

Hücre hacmi (10⁶ pm³): 603.28

Z: 2.00

Sentezlenen ligant@Co-hNFs malzemenin kimyasal yapısını araştırmak için FT-IR analizi yapıldı. Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı.



Şekil 3.30. pH 7, pH 8 ve pH 9 da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları.

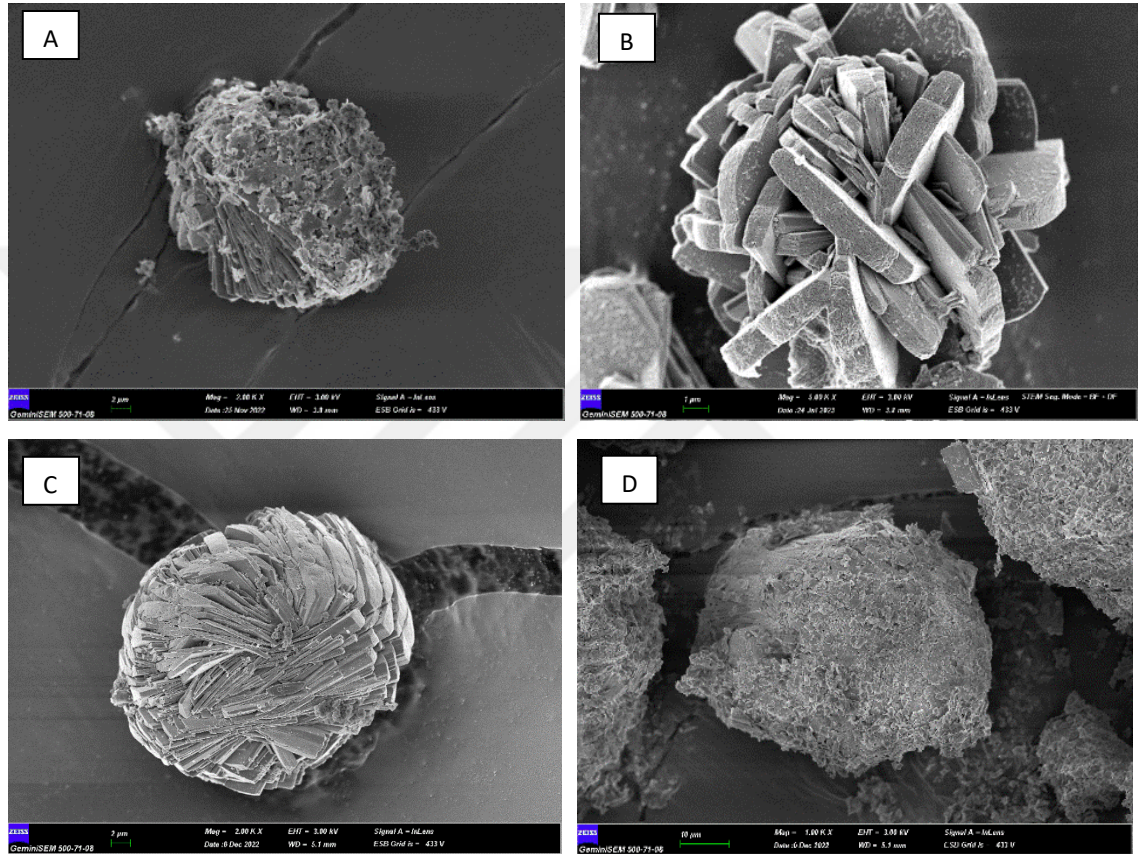
Tablo 3.8. pH 7, pH 8 ve pH 9’da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri.

pH	IR (cm ⁻¹)
pH 7	3842(-NH), 3749(-NH), 3332(O-H), 3001(arom. C-H), 2360, 2252, 2013, 1643(C=C), 1550(C=C), 1458(-C-N-), 1002(P=O), 948(P-O), 817, 763, 678, 594(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 8	3826(-NH), 3749(-NH), 3348(O-H), 3255(arom. C-H), 2985(C-H), 2893(C-H), 2360, 2322, 1743, 1627(C=C), 1550(C=C), 1519(C=C), 1411(-C-N-), 1381, 1288, 1249, 1141(SO ₂), 1041(P=O), 979(P-O), 840, 779, 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 9	3849(-NH), 3741(-NH), 3564, 3417(O-H), 2980(C-H), 2368, 2167, 2013, 1975, 1627(C=C), 1512(C=C), 1458(-C-N-), 1141(SO ₂), 1041(P=O), 979(P-O), 763, 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).

Sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. Şekil 3.30.’da görüldüğü üzere, PO₄³⁻ (primer fosfat kristalleri) iyonlarına ait karakteristik P–O, P=O titreşimleri ligant@Co-hNFs molekülünün spektrumlarında açıkça görülmektedir. Sentezlenen ligant@Co-hNFs [ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs] yapısına ait PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~624 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. P=O ve P–O germe bantları ~1041 cm⁻¹ ve ~987 cm⁻¹’de ortaya çıkmıştır. Ayrıca 3500-3800 cm⁻¹ aralığındaki titreşim bantları -NH- yapısına aittir. 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan gerilme bandı -OH grubuna aittir. Alifatik -CH yapısına ait titreşim bantları 2800-3000 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. 1300-1400 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. Tüm FT-IR verilerinin (gerilme ve bükülme titreşimleri) elde edilen nanoçiçek yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Fakat pH 7’de sentezlenen ligant@Co-hNFs’nin karakteristik piklerinden birisi olan P=O germe bandının spektrumda kaydı olduğu görülmüştür. Ayrıca moleküler bağlanmanın meydana geldiği N-H gerilme titreşimlerinde küçük frekans kaymalarının gözlemlendiği açıktır. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 9’da sentezlenen nanoçiçek yapı için vermiştir ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumludur.

3.2.2.2 pH 9 için Ligant Derişiminin ligant@Co-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

Ligant-3 ve farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 9'da 25 °C de sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 3.31.'de verilmiştir.

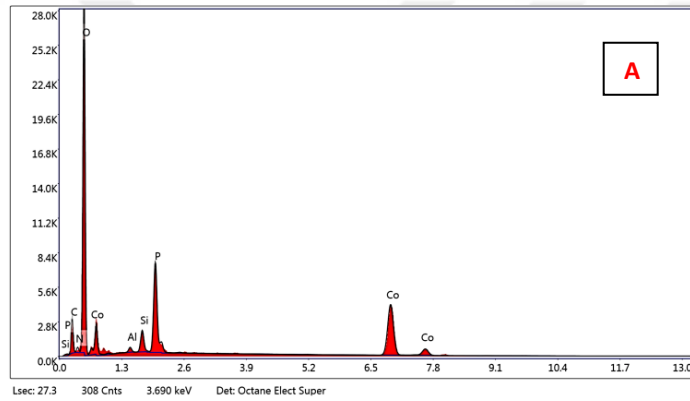


Şekil 3.31. pH 9'da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs [ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs] yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, [Co²⁺] = 0,8 mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

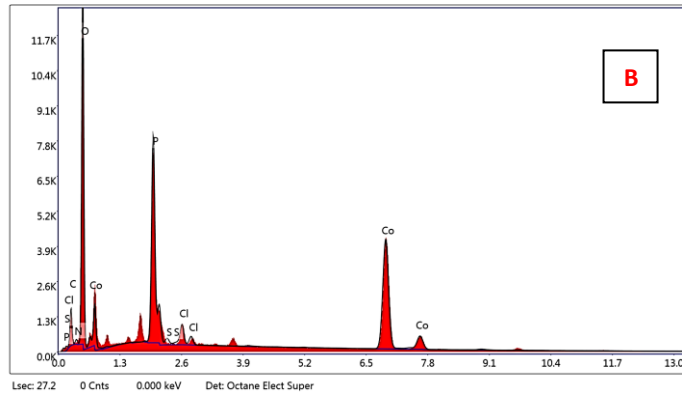
Farklı ligant konsantrasyonlarının (0,01, 0,02, 0,05 ve 0,10 mg/mL) ligant@Co-hNFs sentezi üzerindeki etkisi test edildi. Farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 9'da sentezlenen ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 3.31.'de verilmiştir. Daha düşük ligant konsantrasyonunda (0,01 mg/mL), nanoçiçek görüntüsü ve yeterli çekirdeklenme bölgeleri gözlemlendi fakat plaka şeklindeki kalın

yaprakların henüz oluşmadığı görüldü, inkübasyon süresinin yetersizliğinden kaynaklı bir durum olabilmesi nedeniyle inkübasyon süresi arttırılarak sorun çözülebilir. Aynı şekilde 0,10 mg/mL ligant derişiminde herhangi bir oluşum gözlenmedi. 0,05 mg/mL ligant konsantrasyonunda plaka şeklindeki kalın yaprakların oluştuğu ve bunların bir araya gelerek nanoçiçek benzeri bir yapıyı oluşturduğu görüldü. Fakat morfolojik olarak nanoçiçek yapıya en yakın olan 0,02 mg/mL ligant konsantrasyonunda pH 9'da sentezlenen çiçek yapısıdır.

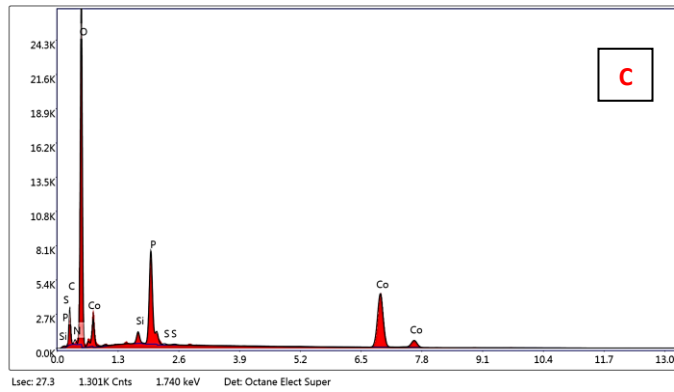
Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılara ait EDX analizleri ve yapıda bulunan elementlerin yüzdeleri Şekil 3.32.'de verilmiştir.



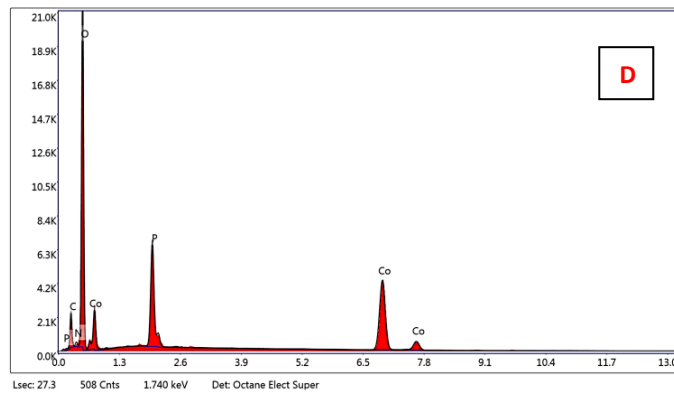
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	22,66	7,38
N	1,69	2,32
O	50,28	60,28
P	8,83	5,47
C	14,50	23,16



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	33,20	12,44
N	1,36	2,15
O	37,32	51,53
S	0,26	0,10
P	13,97	9,96
C	12,41	22,82
Cl	1,46	0,91



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	23,79	7,78
N	1,67	2,30
O	49,7	59,9
S	0,04	0,03
P	9,11	5,67
C	14,74	23,66

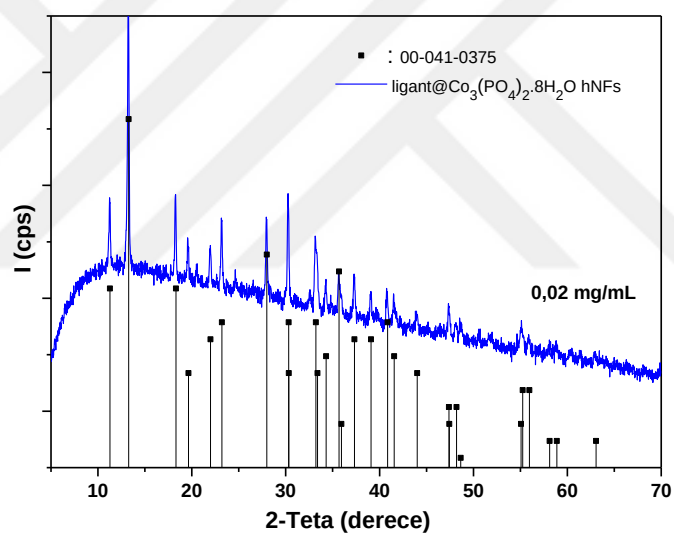
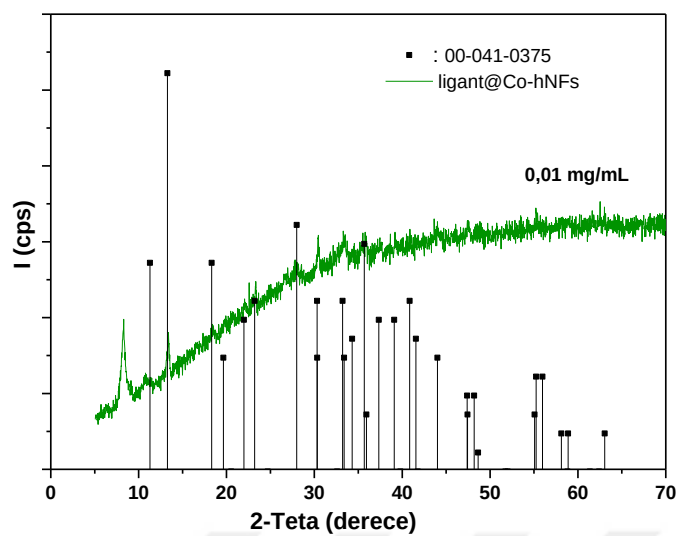


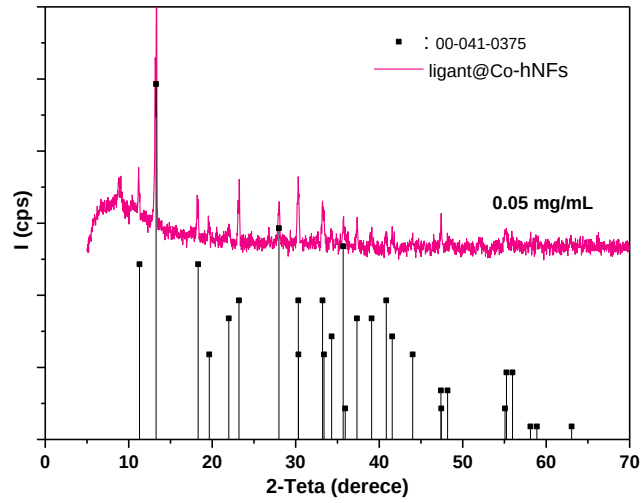
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Co	28,93	9,94
N	1,68	2,43
O	46,08	58,33
P	9,68	6,33
C	13,63	22,57

Şekil 3.32. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarına ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.

Farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 9’da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların EDX spektrumuna bakıldığında, derişimin 0,01 mg/mL ve 0,10 mg/mL olduğunda S ve Cl elementlerinin yapıda olmadığı görüldü. Derişim 0,05 mg/mL iken yapıda Cl elementinin olmadığı ve metal iyonunun ağırlık yüzdesinin düşük olduğu görüldü. EDX verilerinden elde edilen bu sonuç pH 9 için en uygun ligant derişiminin 0,02 mg/mL olduğunu gösterdi.

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri de X-ışını kırınımı (XRD)’dır. pH 9’da farklı konsantrasyonlarda sentezlenen ligant@Co-hNFs [ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs] yapının kristal yapısı XRD ile aydınlatıldı (Şekil 3.33.).





Şekil 3.33. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde (0,01, 0,02 ve 0,05 mg/mL) sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların XRD spektrumları.

pH 9’da farklı ligant derişimlerinde (0,01, 0,02 ve 0,05 mg/mL) sentezlenen ligant@Co-hNFs’lerin XRD spektrumları Şekil 3.33.’te görölmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 70 dereceye kadar veri alındı (K α_1 dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α_2 dalgaboyu: 1,544 Å). Verilen spektrum sonuçlarına göre, sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarından ligant derişiminin 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen yapının kırınım piklerinin Co₃(PO₄)₂·8H₂O’nun (JCPDS Card No:00-041-0375) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Co₃(PO₄)₂·8H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görölmektedir. Sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarından ligant derişiminin 0,01 ve 0,05 mg/mL kullanılarak sentezlenen yapıların piklerinin Co₃(PO₄)₂·8H₂O’nun (JCPDS Card No:00-041-0375) kırınım pikleriyle çakışmadığı ve kristal yapılarının Co₃(PO₄)₂·8H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olmadığı görüldü.

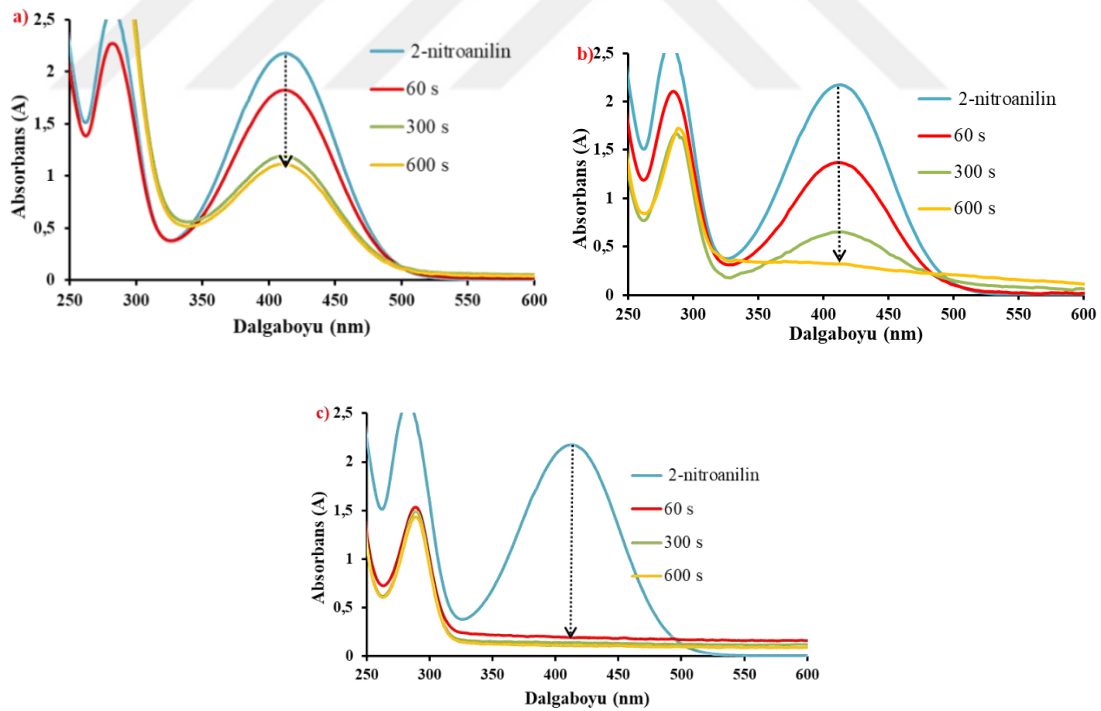
Sonuç olarak, Co₃(PO₄)₂·8H₂O parametrelerinde kristallenen ve ligant içerikli ligant@Co₃(PO₄)₂·8H₂O hNFs için en uygun XRD spektrumu pH 9 için 0,02 mg/mL olarak belirlenmiştir.

3.2.2.3. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Sentezlenen ligant@Co-hNFs yapının nitroaren türevlerinin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesindeki katalitik etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen Co(II) nanoçiçek yapılar katalizör olarak kullanıldı.

3.2.2.3.1. 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi

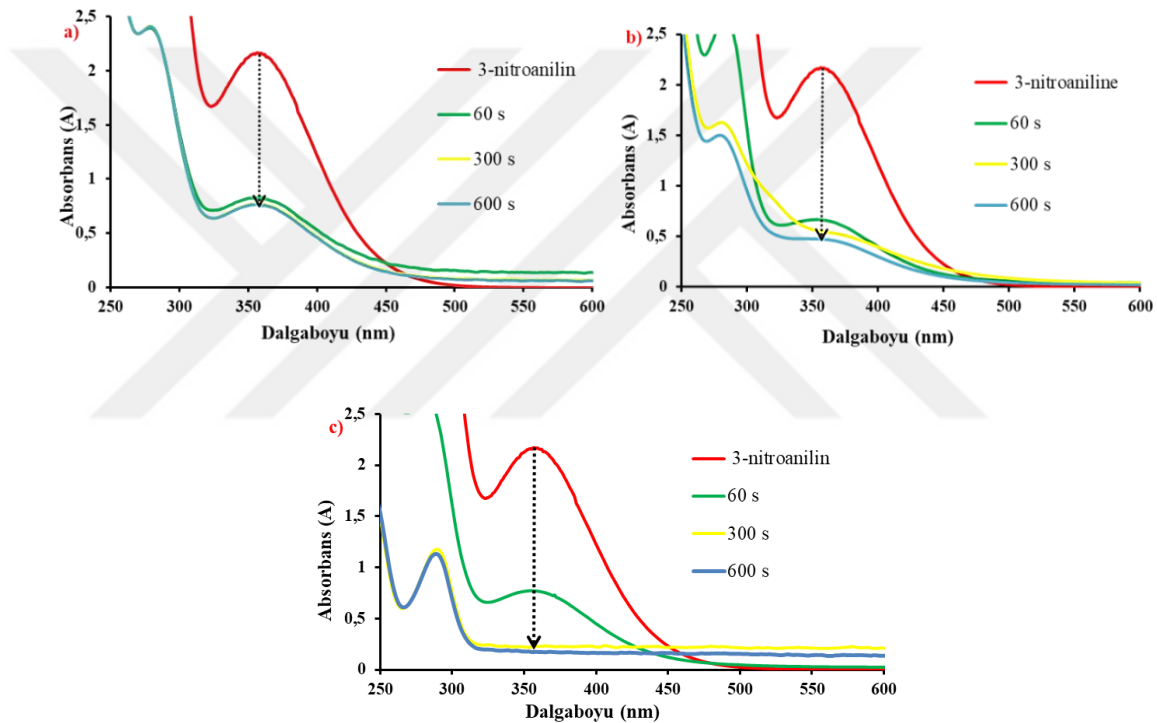
pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M’lık 2-nitroanilin(2-NA) substratı kullanıldı ve ürün oluşumu nedeniyle sarı renk yavaş yavaş açıldı. 2-nitroanilin substratı için 410 nm’deki absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.34.’te gösterilmiştir.



Şekil 3.34. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edilen zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.2. 3-nitroanilin'in 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi

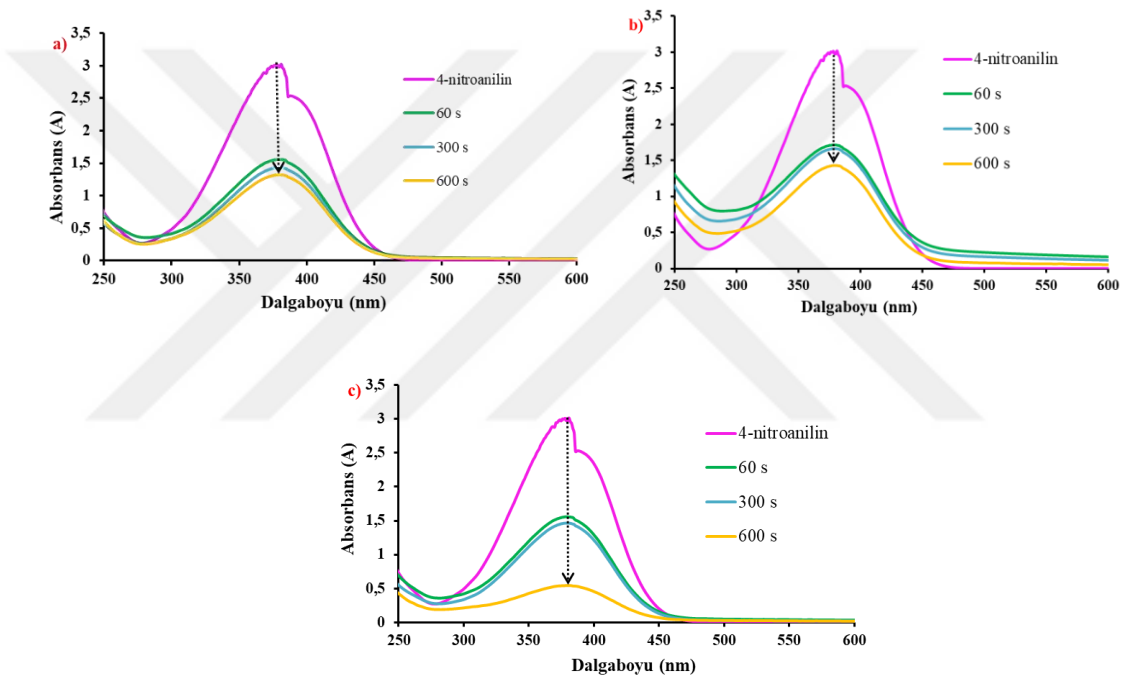
pH 7, pH 8 ve pH 9'da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların 3-nitroanilin'in 1,3-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık 3-nitroanilin (3-NA) substratı kullanıldı ve 250-600 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 360 nm'de absorbans piklerine sahip 3-nitroanilin substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı. 360 nm'deki pikin azalışına göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.35.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.35. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 3-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.3. 4-nitroanilin'in 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi

pH 7, pH 8 ve pH 9'da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların 4-nitroanilin'in 1,4-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık 4-nitroanilin(4-NA) substratı kullanıldı ve 250-600 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 380 nm'de absorbanans bantlarına sahip 4-nitroanilin substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı. 380 nm'de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.36.'da gösterilmiştir.

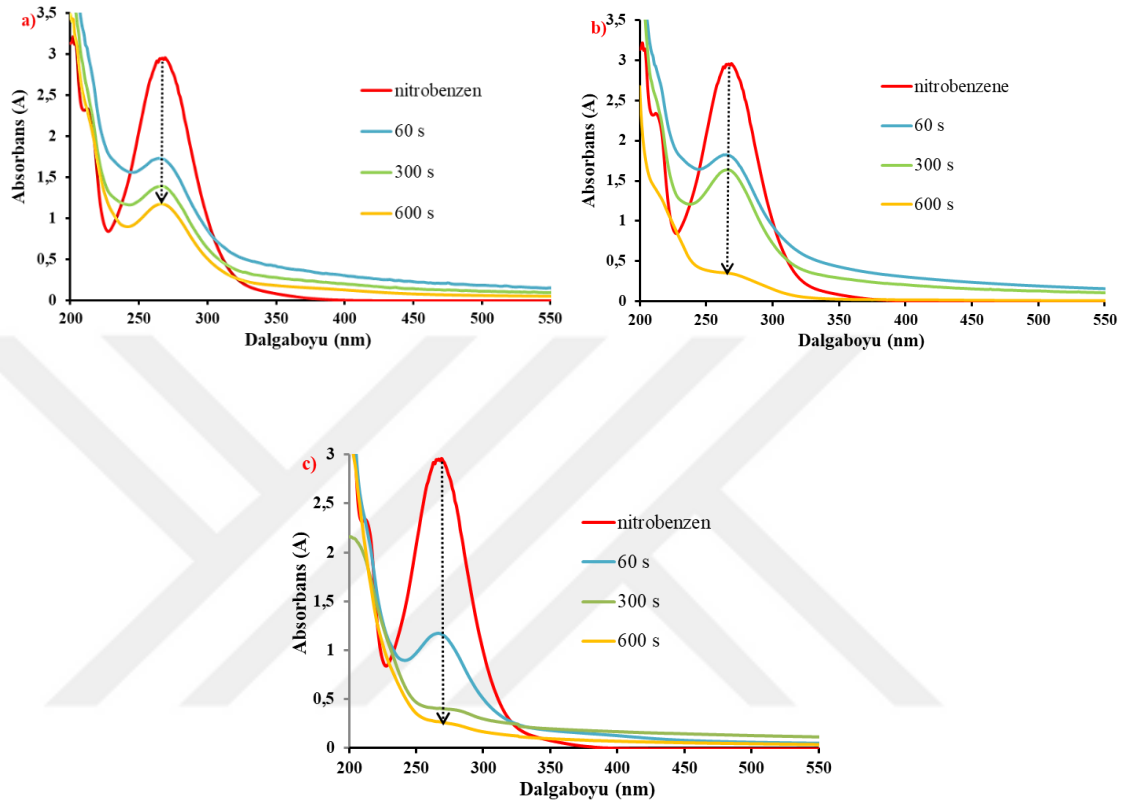


Şekil 3.36. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitroanilin'in zamana bağlı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi

pH 7, pH 8 ve pH 9'da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık nitrobenzen (NB) substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. Nitrobenzen substratı

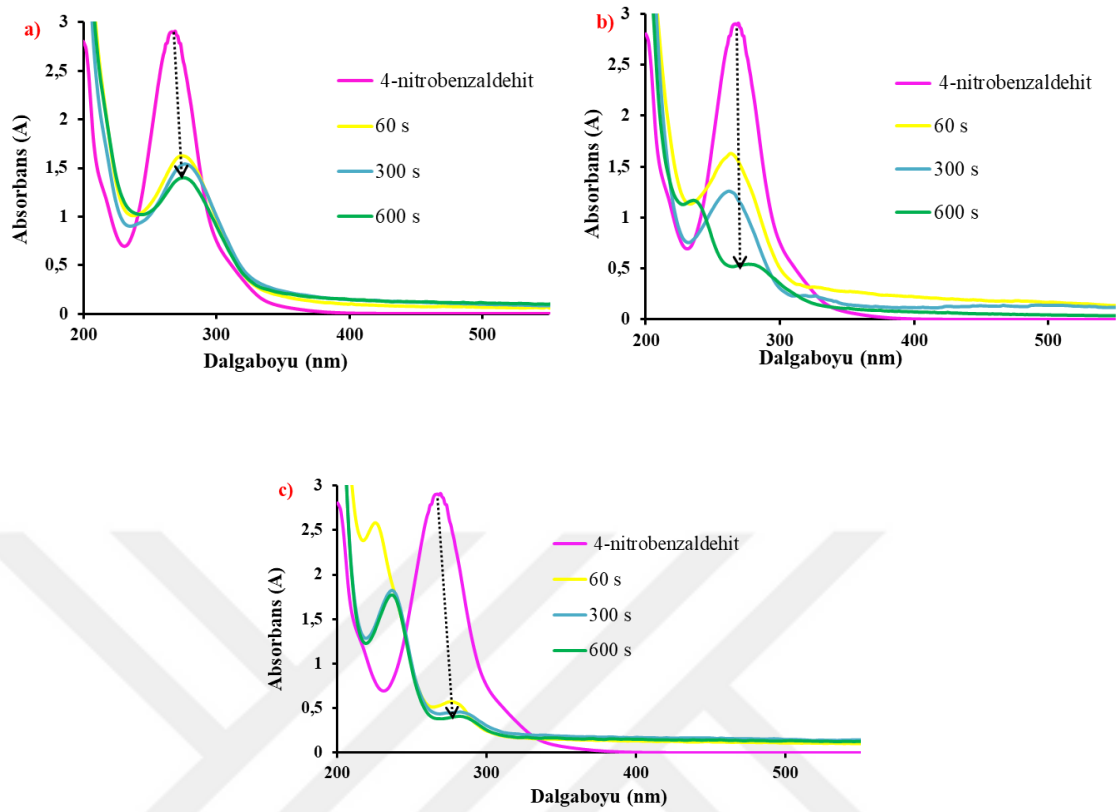
için yapılan katalitik çalışmalar; 265 nm de $-NO_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600. s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları 3.37.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.37. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen $NaBH_4$ ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.5. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi

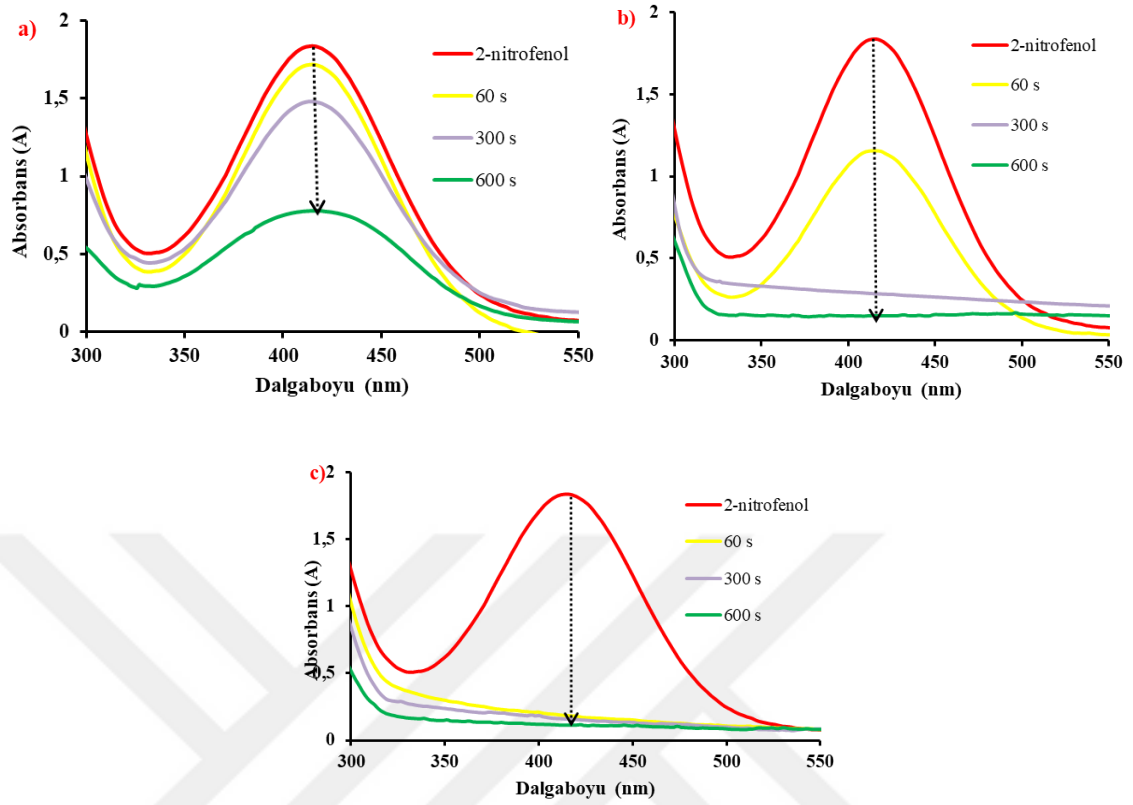
pH 7, pH 8 ve pH 9'da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 1×10^{-4} M'lık 4-nitrobenzaldehit (4-NBA) substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 4-NBA için 269 nm'de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600. s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.38.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.38. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrobenzaldehyit zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi

pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların 2-nitrofenolün 2-aminofenole indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. 2-nitrofenol (2-NP) substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 414 nm de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 5×10^{-4} M konsantrasyon karışımına sahip 2-nitrofenol, BH_4^- iyonu ile oluşan 2-nitrofenolata ait absorbans bandı ($\lambda_{\text{max}}=414$ nm) sebebiyle sarı bir renge sahiptir ve bu renk yavaş yavaş ürünün (2-aminofenol) oluşması nedeniyle ortadan kaybolmuştur. 2-NP için 300-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 414 nm’de absorbans değerlerindeki azalmalara göre edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.39.’da gösterilmiştir.



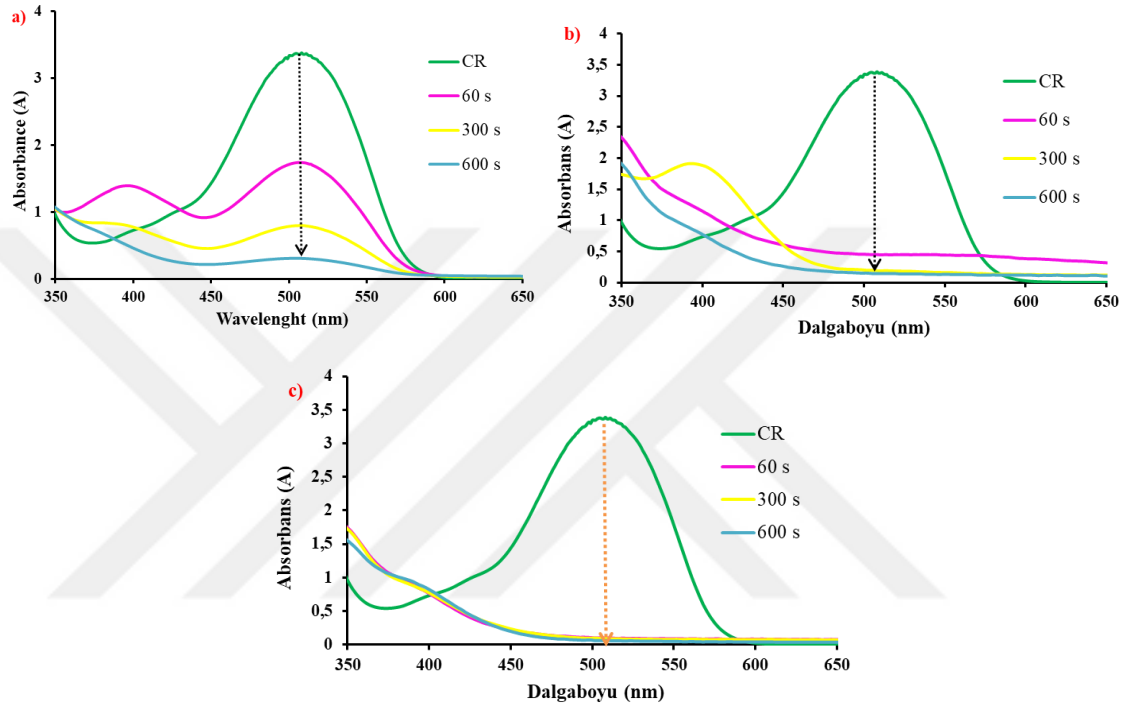
Şekil 3.39. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.

3.2.2.3.7. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

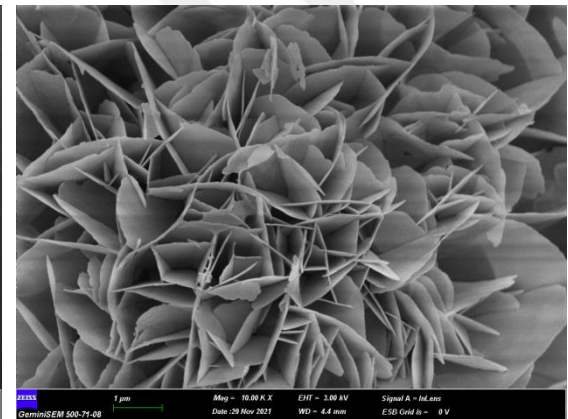
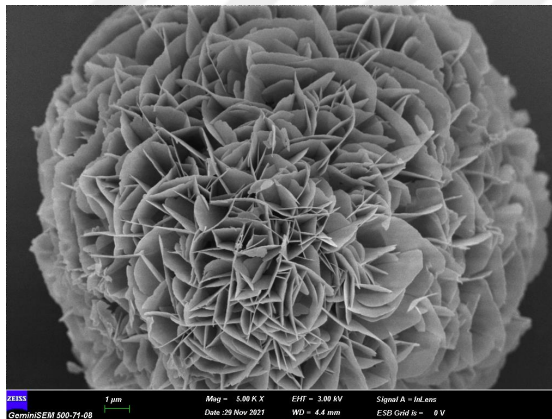
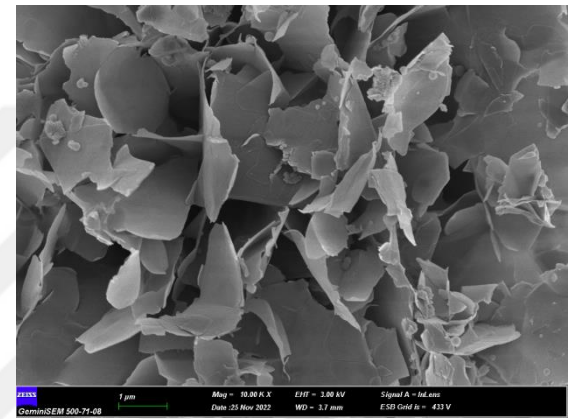
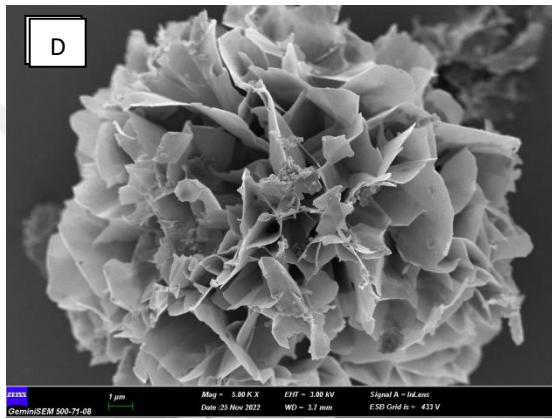
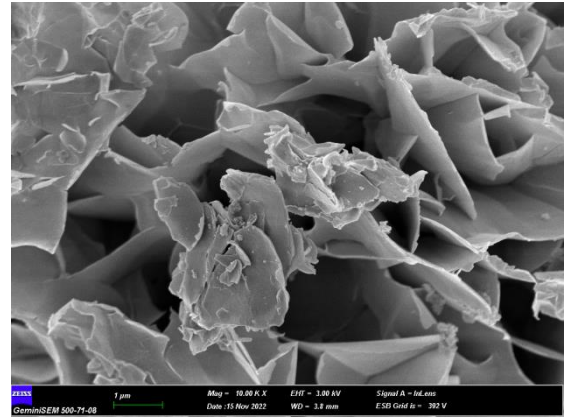
Azo-boyar maddelerin bulunduğu bir tepkime ortamına katalizör ilave edildiğinde nitroarenlerin katalitik çalışmalarında olduğu gibi, sulu ortamdaki NaBH_4 tarafından üretilen BH_4^- iyonları materyal içerisinde bulunan Co(II) metalinin etrafına dağılır ve ortamda bulunan bakır, indirgen ürünlerin oluşumuna katkıda bulunarak BH_4^- den azo-boyar maddelere elektron aktarımı sağlar. Sonuç olarak indirgenme için gerekli H^+ iyonları elde edilmiş olur.

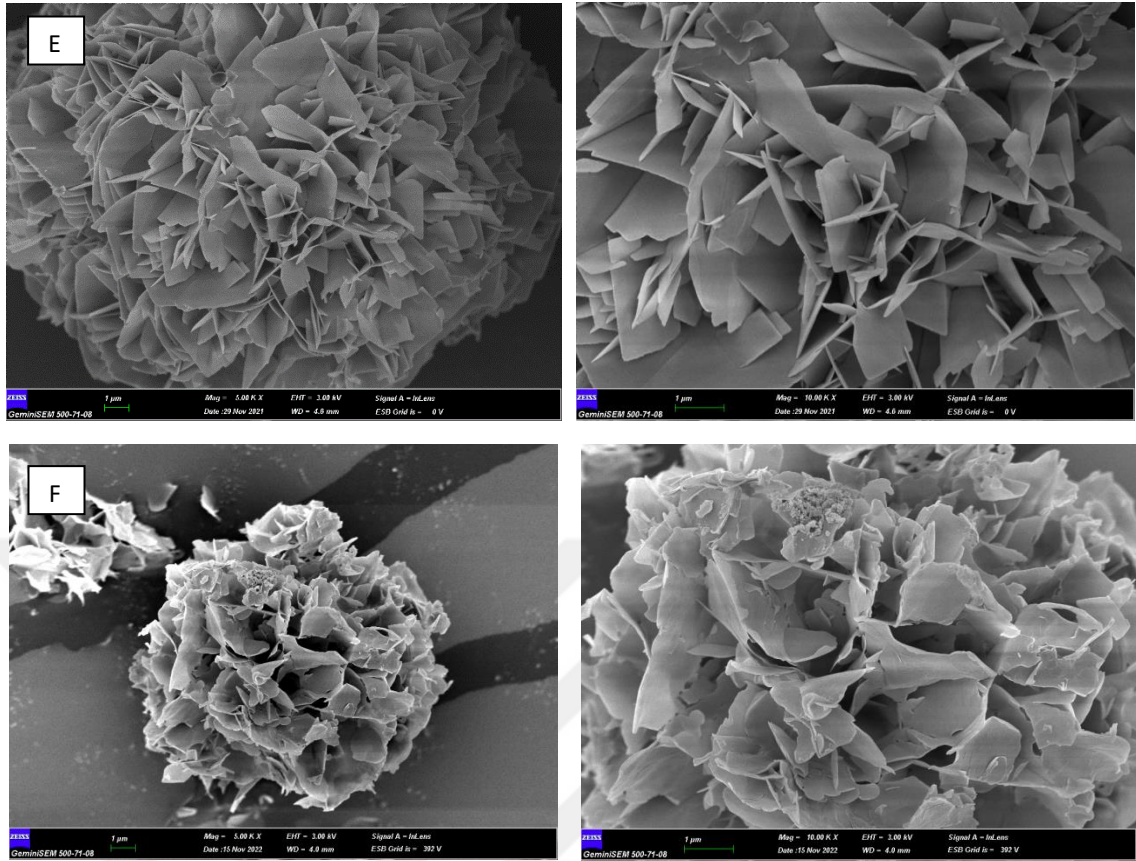
pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Co-hNFs yapıların cochenille red azo boyar maddesinin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M’lık azo boyar madde kullanıldı ve 350-650 nm aralığında 0

saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. CR'nin sulu çözeltisi UV-Vis spektrumunda 508 nm'de geniş ve belirgin bir pik göstermiştir. Ayrıca ürün oluşumu nedeniyle CR'nin rengi yavaş yavaş açıldı. 508 nm'de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.40.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.40. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Co-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen cochenille red (CR) azo boyar maddesinin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 7, b) pH 8, c) pH 9.





Şekil 3.41. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligand@Cu-hNFs malzemeye ait SEM görüntüleri, A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10, ligant derişimi=0,02 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

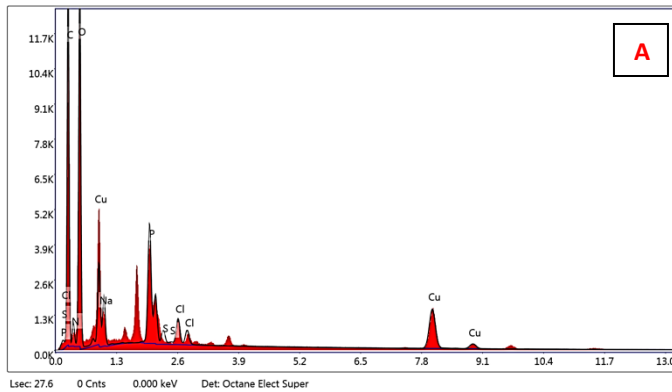
pH 5-10 da sentezlenen ligand@Cu-hNFs yapıların SEM görüntüleri Şekil 3.41.'de verilmiştir. Bütün pH'larda oluşan yapıların küresel formda nanoçiçek benzeri morfolojiye sahip oldukları görüldü. pH 5'te oluşan yapıda yapraklar üzerinde oluşan yığılmalar olduğu ve bu sebeple eşit sergilemediği görüldü. pH 6 ve pH 10'da sentezlenen nanoçiçek yapılarda ise taç yapraklar dağınık ve parçalı olduklarından dolayı homojen özellik göstermeyip istenilen hNFs morfolojisinde olmadıkları görüldü. pH 7'de ise yaprakların homojen dağılmadığı ve üniform yapıda olmadığı açıkça görüldü. pH 8 ve pH 9'da yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip tek dağılımlı çiçek morfolojisi görülmüştür. pH 8'de oluşan nanoçiçek yapıdaki yaprakların tek düzen ve daha sıkı olması nedeniyle üniform ve kompakt çiçek benzeri morfoloji pH 8'de görüldü. Bu

sebeplerden dolayı ligant@Cu-hNFs yapısının sentezi için optimum sentez pH'sı olarak pH 8 belirlendi.

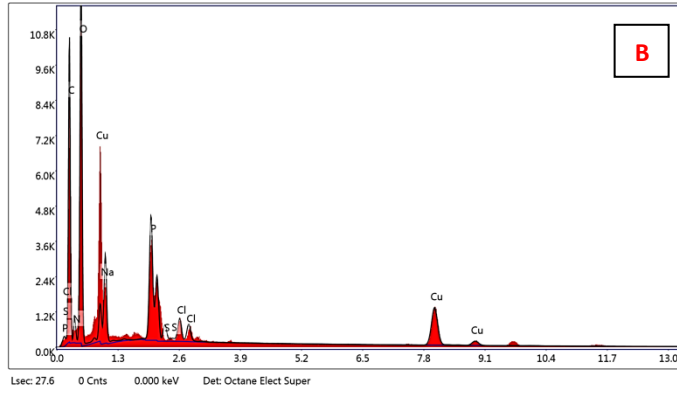
3.2.3.2. Sentez pH'sının ligant@Cu-hNFs Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri ise EDX (Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi)'dir. Sabit dalga boyundaki X-ışınları, bir metalin vakum altında yüksek enerjili elektronlarla bombandırmanı ile elde edilir. Bu yüksek enerjili elektronlar, metal atomunun çekirdeğe yakın tabakalarındaki (K veya L) elektronları daha üst tabakalara uyarır veya fırlatır. Bu elektronların yeri daha yüksek enerjili tabakalardaki elektronlarla doldurulur. İki tabaka arasındaki enerji farkına karşılık gelen X-ışınları yayımlanır. X ışını ile kristal arasındaki etkileşim şu şekilde olmaktadır: Kristali oluşturan tanecikler, kristal içinde düzgün bir şekilde sıralanmış olarak bulunur. Bu kristal üzerine X-ışını gönderildiğinde, kristal içindeki bu tanecikler X-ışınını kırınıma uğrattırılar. Kırınıma uğrayan X-ışınlarından aynı fazda olanlar birbirlerini kuvvetlendirerek bir dedektöre giderler.

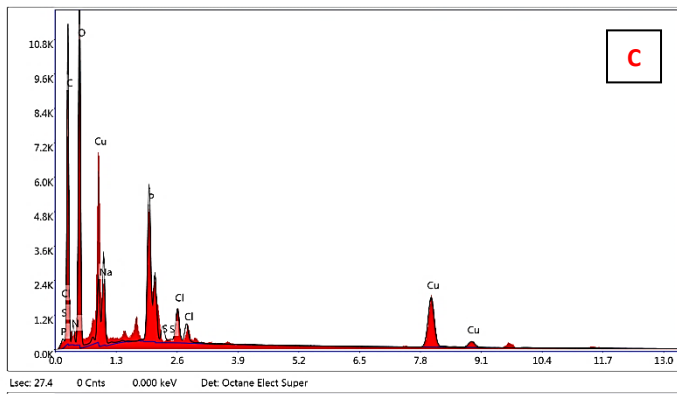
Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri Şekil 3.42'de verilerek bu nanoçiçek yapılarda bulunan Cu, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı belirlendi. Ayrıca ligant@Cu-hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelерinin dağılımı verilen tablolarda gösterilmektedir.



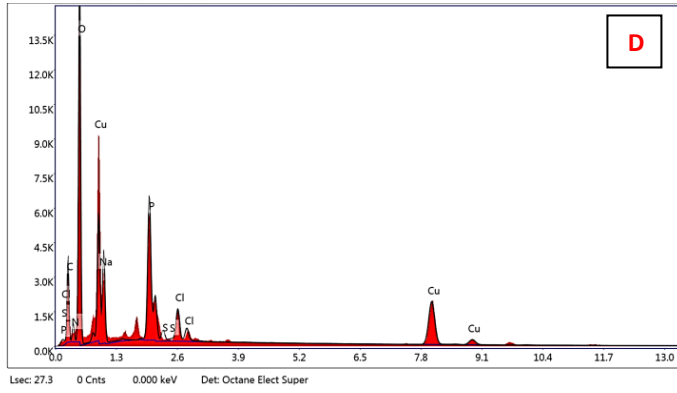
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	9,38	9,34
N	4,69	5,22
O	34,56	33,69
S	0,43	0,21
P	4,55	2,99
C	40,44	52,51
Cl	0,93	0,41



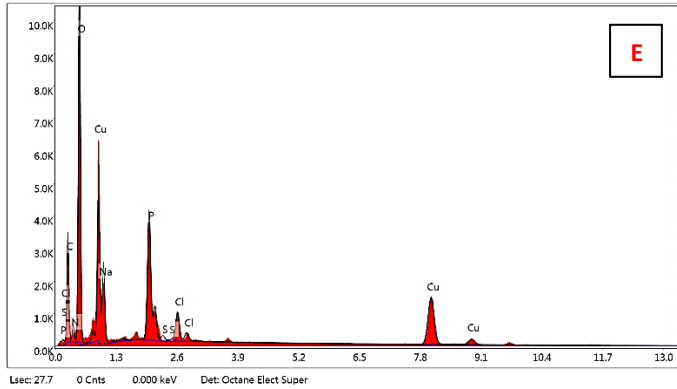
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	9,34	2,30
N	4,95	5,54
O	36,44	35,66
S	0,46	0,22
P	4,31	2,18
C	38,53	50,24
Cl	0,86	0,38



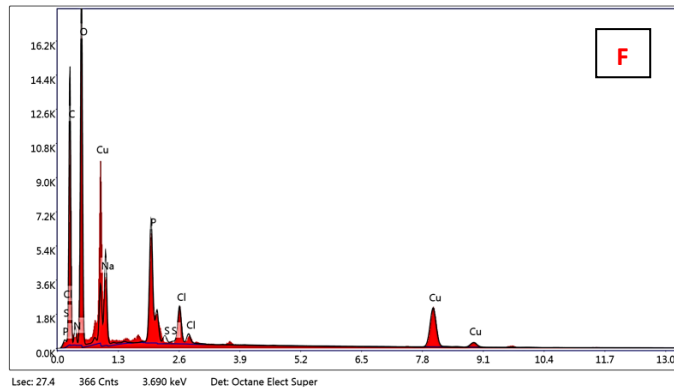
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	11,37	2,85
N	3,77	4,28
O	33,65	33,50
S	0,38	0,10
P	5,01	2,57
C	39,72	52,67
Cl	1,21	0,54



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	15,59	4,46
N	4,12	5,34
O	39,95	45,35
S	0,45	0,26
P	7,83	4,59
C	21,08	31,87
Cl	1,91	0,98



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	16,28	4,56
N	3,65	4,63
O	39,71	35,98
S	0,10	0,100
P	6,74	3,87
C	24,27	35,98
Cl	1,63	0,82

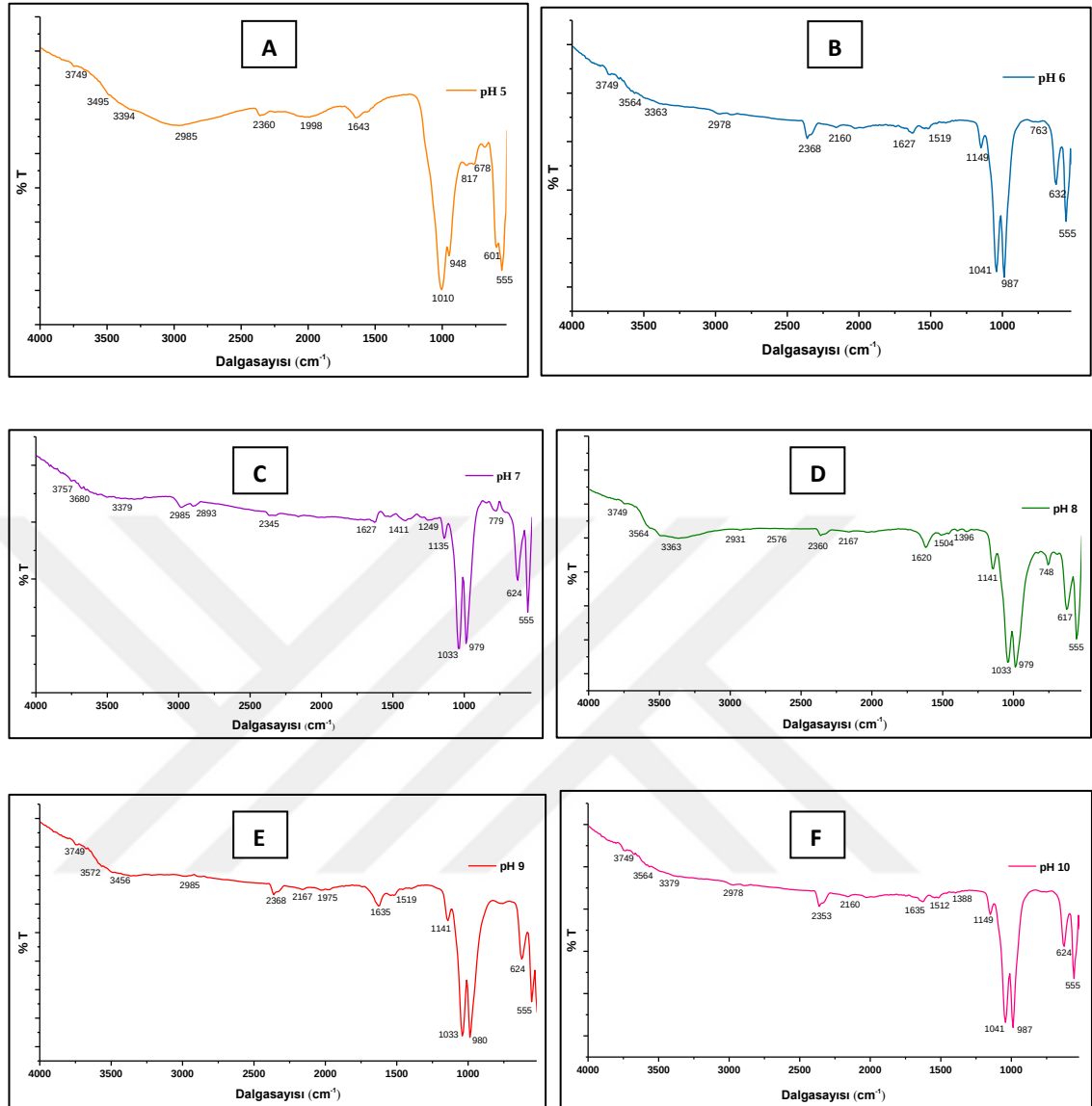


Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	10,20	2,55
N	3,73	4,24
O	35,66	35,44
S	0,10	0,09
P	4,59	2,36
C	38,18	50,54
Cl	1,55	0,70

Şekil 3.42. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıları ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10.

EDX analizi sonucunda sentezlenen nanoçiçek malzemenin yapısında bulunan elementlerden Cu ve P elementleri Cu₃(PO₄)₂·3H₂O yapısından gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir. Ayrıca spektrumda görülen O elementi hem kristalden hem de ligantdan gelmektedir. pH 5-10 aralığında sentezlenen nanoçiçek yapıların hepsinde olması gereken elementlerin bulunduğu görülmektedir. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruluyor. Şekil 3.42’de ligant@Cu-hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdesinin dağılımı da verilmiştir. Yapıda ağırlık olarak en çok O elementi bulunmaktadır. O elementini ise C ve Cu elementi takip etmektedir. Özellikle, Cu ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, ligant@Cu-hNFs yapısındaki Cu₃(PO₄)₂’nin varlığını göstermektedir.

Sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemenin kimyasal yapısını araştırmak için FT-IR analizi de yapıldı. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı.



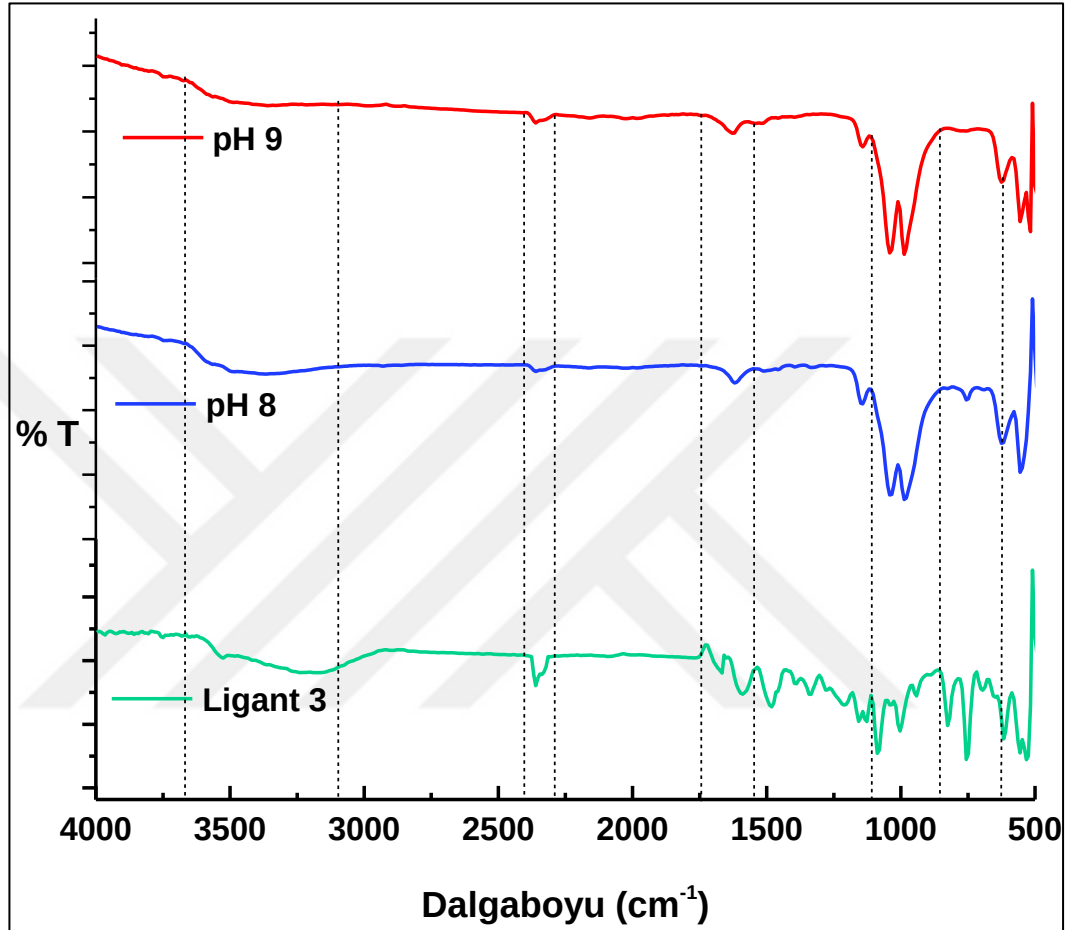
Şekil 3.43. Farklı pH’larda (pH 5-10) sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları; A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9, F) pH 10.

Tablo 3.9. Farklı pH’larda (pH 5-10) sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri.

pH	IR (cm ⁻¹)
pH 5	3749(-NH), 3495(-NH), 3394(O-H), 2985(C-H), 2360, 1643(C=C), 1010(P=O), 948(P-O), 817, 678, 601(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 6	3749(-NH), 3564(-NH), 3363(O-H), 2978(C-H), 2368, 2160, 1627(C=C), 1519(C=C), 1149(-SO ₂), 1041(P=O), 987(P-O), 763, 632(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 7	3757(-NH), 3680(-NH), 3370(O-H), 2985(C-H), 2893(C-H), 2345, 1627(C=C), 1411, 1249(-C-N-), 1135(-SO ₂), 1033(P=O), 979(P-O), 779, 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 8	3749(-NH), 3564(-NH), 3363(O-H), 2931(C-H), 2862(C-H), 2576, 2360, 2167, 2021, 1620(C=C), 1504(C=C), 1396(-C-N-), 1141(SO ₂), 1033(P=O), 979(P-O), 748, 617(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 9	3749(-NH), 3572(-NH), 3456(O-H), 2985(C-H), 2870(C-H), 2368, 2167, 2021, 1635(C=C), 1519(C=C), 1396(-C-N-), 1141(SO ₂), 1033(P=O), 980(P-O), 771, 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
pH 10	3749(-NH), 3564(-NH), 3379(O-H), 2978(C-H), 2885(C-H), 2353, 2160, 2021, 1635(C=C), 1512(C=C), 1388(-C-N-), 1149(SO ₂), 1041(P=O), 987(P-O), 771, 624(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).

Şekil 3.43. ve Tablo 3.9. incelendiğinde bütün pH’larda, PO₄³⁻ (primer fosfat kristalleri) iyonlarına ait karakteristik pikler açıkça görülmektedir. ligant@Cu-hNFs yapıya ait karakteristik pikler olan PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~620 cm⁻¹ civarında, P=O ve P-O germe bantlarının varlığı ~1033 cm⁻¹ ve ~980 cm⁻¹ civarında bütün pH’larda gözlenmiştir. -OH grubuna ait 3000-3300 cm⁻¹’de görülen yayvan pik bütün pH’larda belirgin olarak görüldü. Ayrıca N-H, Ar-H ve C-H (alifatik) germe bantları sırasıyla ~3800-3300 cm⁻¹, ~3150- 3000 cm⁻¹ ve ~3000-2850 cm⁻¹

arasında bütün pH'larda görüldü. Ayrıca $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ 'de -C-N- grubuna ait titreşim bandı pH 7, pH 8, pH 9 ve pH 10'da sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait spektrumlarında görüldü. Bu sonuçlar, Ligant-3'ün yapıya dahil olduğunu gösterdi.

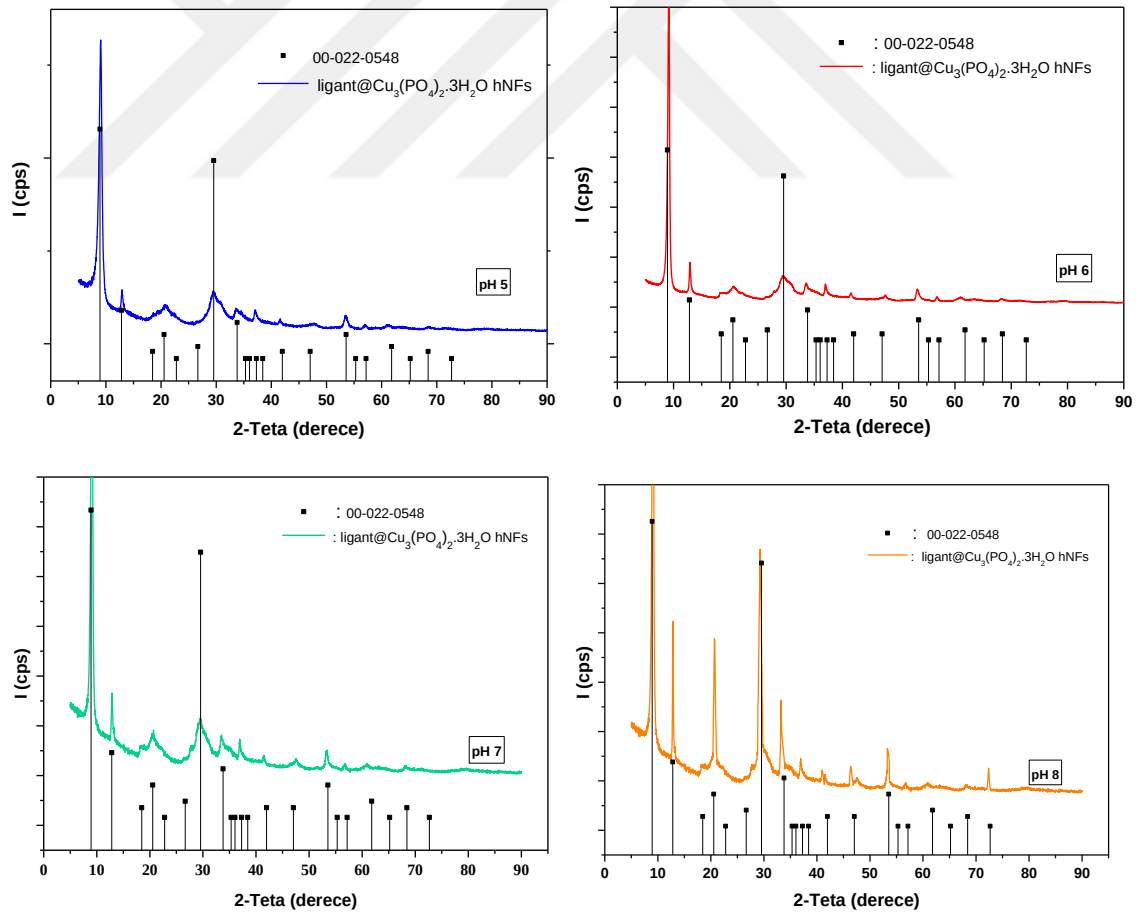


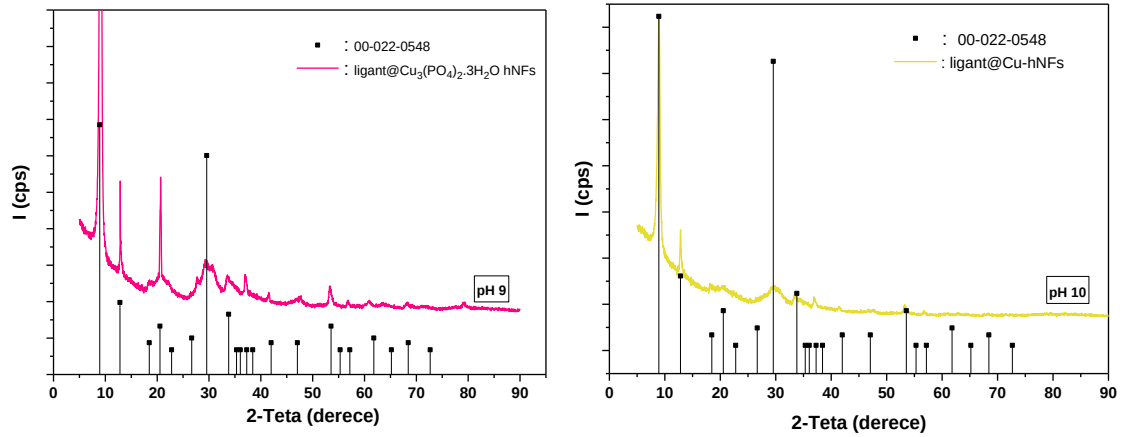
Şekil 3.44. pH 8 ve pH 9'da sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ve Ligant-3 molekülüne ait FT-IR spektrumları.

Sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. Ayrıca sentezinde organik kısım olarak kullanılan Ligant-3 maddesinin yapıya katıldığı bu ligandın karakteristik piklerinin ligant@Cu-hNFs yapısıyla örtüştüğü Şekil 3.44.'te açıkça görülmektedir. Elde edilen FT-IR spektrumunda ligant@Cu-hNFs ve Ligant-3 yapılarına ait karakteristik pikler spektrumda gözlenmiştir. pH 8 ve pH 9'da sentezlenen ligant@Cu-hNFs ya ait PO_4^{3-} gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı $\sim 555\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. P=O ve P-O

germe bantları $\sim 1033\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca $3500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bantları -NH- yapısına aittir. Moleküler bağlanmanın meydana geldiği -NH- gerilme titreşimlerinde küçük frekans kaymaları görüldü. $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yayvan gerilme bandı -OH grubuna aittir. Alifatik -CH yapısına ait titreşim bantları $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlar amin grubu ve metal iyonları arasındaki koordinasyon ile Ligant-3'ün yapıya dahil olduğunu ifade etmektedir.

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri de X-Işını Kırınımı (XRD)'dır. Sentezi gerçekleştirilen ligant@Cu-hNFs yapının kristal yapısı XRD ile aydınlatıldı. Farklı pH değerlerinde (pH 5-10) sentezlenen bu yapıya ait XRD spektrumu Şekil 3.45.'te verilmiştir.





Şekil 3.45. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.

Şekil 3.45.’te ligant@Cu-hNFs yapılarının farklı pH’lardaki XRD spektrumları verilmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 90 dereceye kadar veri alındı (K α_1 dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α_2 dalgaboyu:1.544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre pH 5, pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun (JCPDS Card No: 00-022-0548) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu Şekil 3.45’te görülmektedir.

Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarının XRD spektrumundaki kırınım açıları ve pH 8’de sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısına ait Miller İndis (hkl) değerleri şu şekildedir;

pH 5 için: 9.10°, 12.88°, 20.68°, 29.32°, 33.55°, 37.15°, 41.69°, 47.55°, 53.69°, 57.11°, 61.20°, 68.53°, 71.81°.

pH 6 için: 9.10°, 12.99°, 18.19°, 20.71°, 26.46°, 27.80°, 29.53°, 30.50°, 33.60°, 37.04°, 41.61°, 47.71°, 53.13°, 56.82°, 60.99°, 68.11°, 71.68°.

pH 7 için : 9.02°, 12.80°, 18.21°, 20.79°, 29.32°, 33.29°, 36.91°, 41.01°, 41.56°, 46.31°, 47.63°, 53.40°, 56.63°, 60.94°, 68.16°, 72.36°.

pH 8 için : 9.12° (2 0 0), 12.80° (0 0 0), 18.27° (1 1 0), 20.74° (2 0 2), 26.43° (-1 1 3), 27.80°, 29.32° (5 1 0), 33.26° (3 1 3), 37.04° (2 2 2), 40,93°, 41.14°, 41.56° (6 0 2),

46.44°, 46.31°, 47.55° (4 2 2), 53.30° (3 3 0), 56.79° (7 3 0), 61.02° (2 4 1), 68.08° (4 4 2), 72.42° (4 4 4), 79.32°.

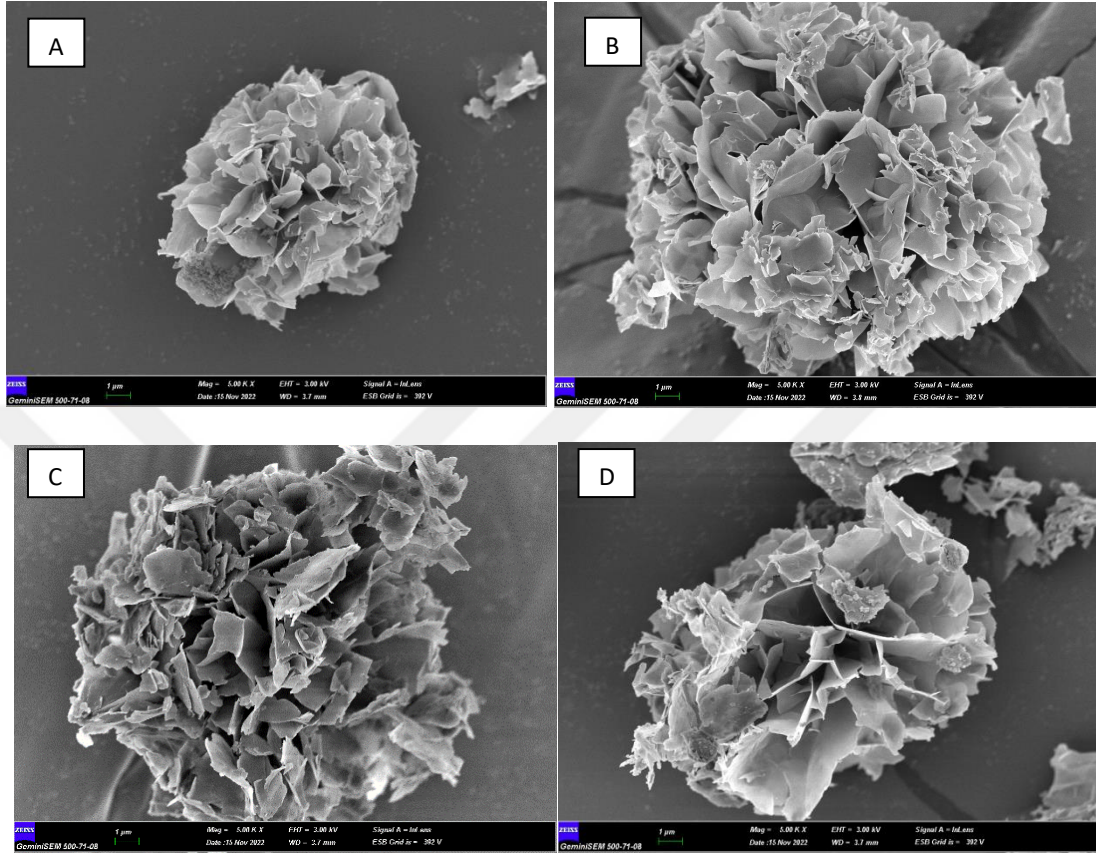
pH 9 için : 9.05°, 12.86°, 18.29°, 20.39°, 29.66°, 33.47°, 36.99°, 41.51°, 47.50°, 53.38°, 56.79°, 60.84°, 62.96°, 68.32°, 71.47° ve **pH 10 için :** 9.05°, 12.88°, 18.42°, 20.55°, 27.72°, 29.56°, 30.61°, 33.50°, 37.02°, 41.64°, 47.76°, 53.27°, 56.84°, 60.89°, 63.54°, 68.21°, 79.14° şeklindedir.

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısı için ortorombik kristal hücre yapısı önerilmiştir. Bu sistemde a, b ve c eksenleri farklı boylarda, bunlar arasındaki açılar da 90°'e eşittir. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olmalıdır.

3.2.3.3. Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

Literatür çalışmaları kısmında anlatıldığı gibi kullanılan organik madenin derişimi hibrit organik-inorganik nanoçiçek yapıların morfolojisinde rol oynamaktadır. Bu konu ile ilgili daha önceden yapılan literatür çalışmaları dikkate alındığında ligant@Cu-hNFs yapının farklı pH değerlerinde sentezinde öncelikle 0,02 mg/mL derişime sahip Ligant-3 maddesi kullanıldı. ligant@Cu-hNFs yapıların morfolojileri üzerine ligant derişiminin etkisini belirlemek amacıyla pH 7, pH 8 ve pH 9 için Ligant-3 derişimi 0,01 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL kullanılarak ligant@Cu-hNFs malzemenin sentezi gerçekleştirildi ve karakterizasyon çalışmalarıyla yapıları aydınlatılarak optimum sentez ligant derişimi belirlendi.

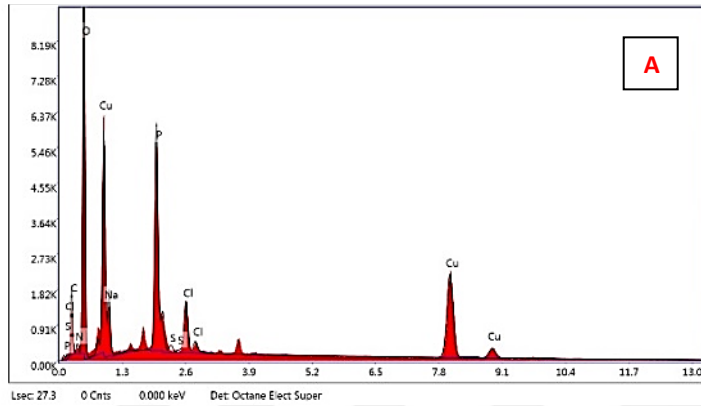
3.2.3.3.1. pH 7 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi



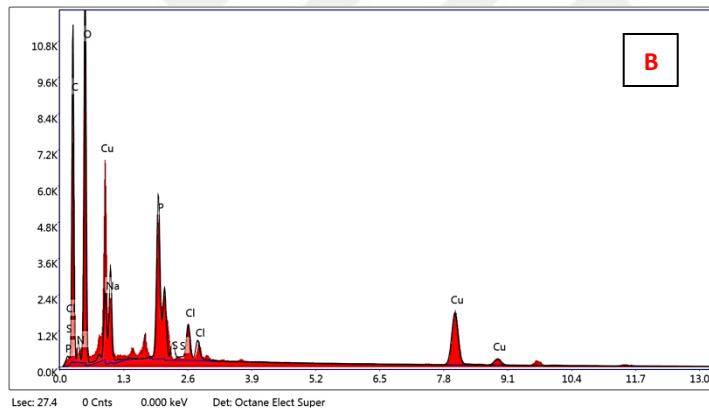
Şekil 3.46. pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri, A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

Şekil 3.46.’da görüldüğü gibi ligant@Cu-hNFs yapının pH 7’de farklı derişimlerde Ligant-3 maddesi kullanılarak sentezi sonucunda elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Baktığımızda bütün derişim değerlerinde taç yaprakların bir araya gelerek hibrit nanoçiçek yapıları oluşturduğu yani tamamlanma evresinin sona erdiği görüldü. Oluşan yapı 0,02 mg/mL ligand derişiminde en düzgün morfolojiye sahiptir. Ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda nanoçiçeklerin gözenek boyutları değişmeye başladı.

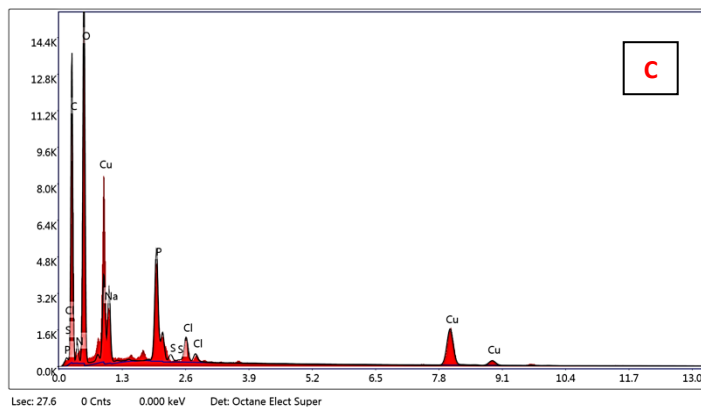
pH 7 için farklı ligant konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri Şekil 3.47’de verilerek bu nanoçiçek yapılarında bulunan Cu, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı belirlendi. Ayrıca ligant@Cu-hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelерinin dağılımı verilen tablolarda gösterilmektedir.



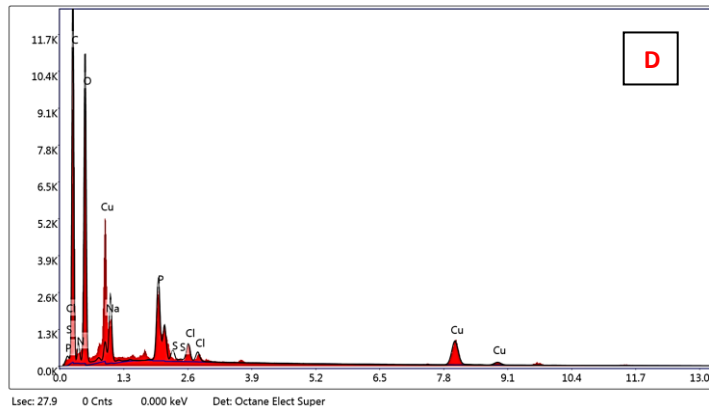
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	11,73	2,96
N	4,39	5,02
O	33,68	38,72
S	0,43	0,22
P	5,23	2,71
C	38,66	51,55
Cl	1,08	0,49



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	11,37	2,85
N	3,77	4,28
O	33,65	33,5
S	0,38	0,10
P	5,01	2,57
C	39,72	52,67
Cl	1,21	0,54



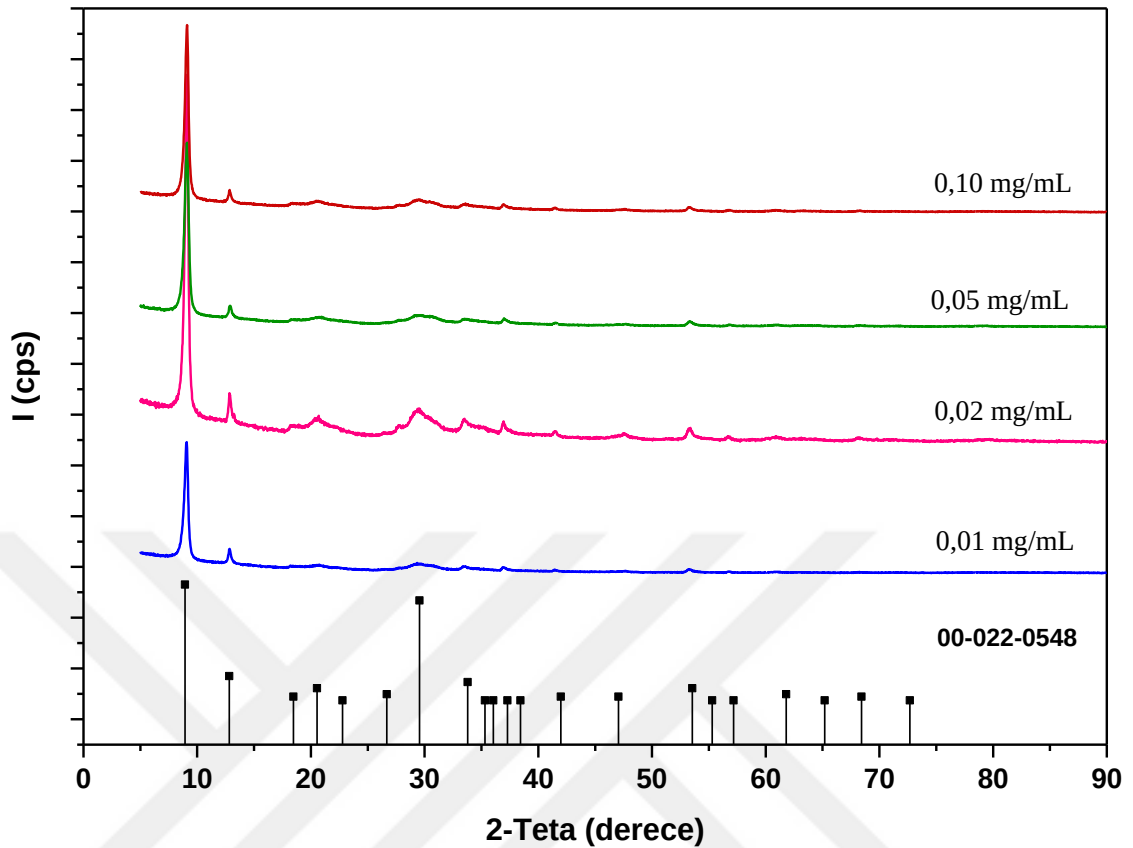
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	9,11	2,23
N	4,17	4,64
O	37,56	36,59
S	0,106	0,08
P	4,03	2,03
C	39,01	50,62
Cl	0,98	0,43



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	6.23	1.45
N	4.53	4.80
O	35.76	33.12
S	0.30	0,10
P	2.97	1.42
C	45.6	56.27
Cl	0.72	0.30

Şekil 3.47. pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.

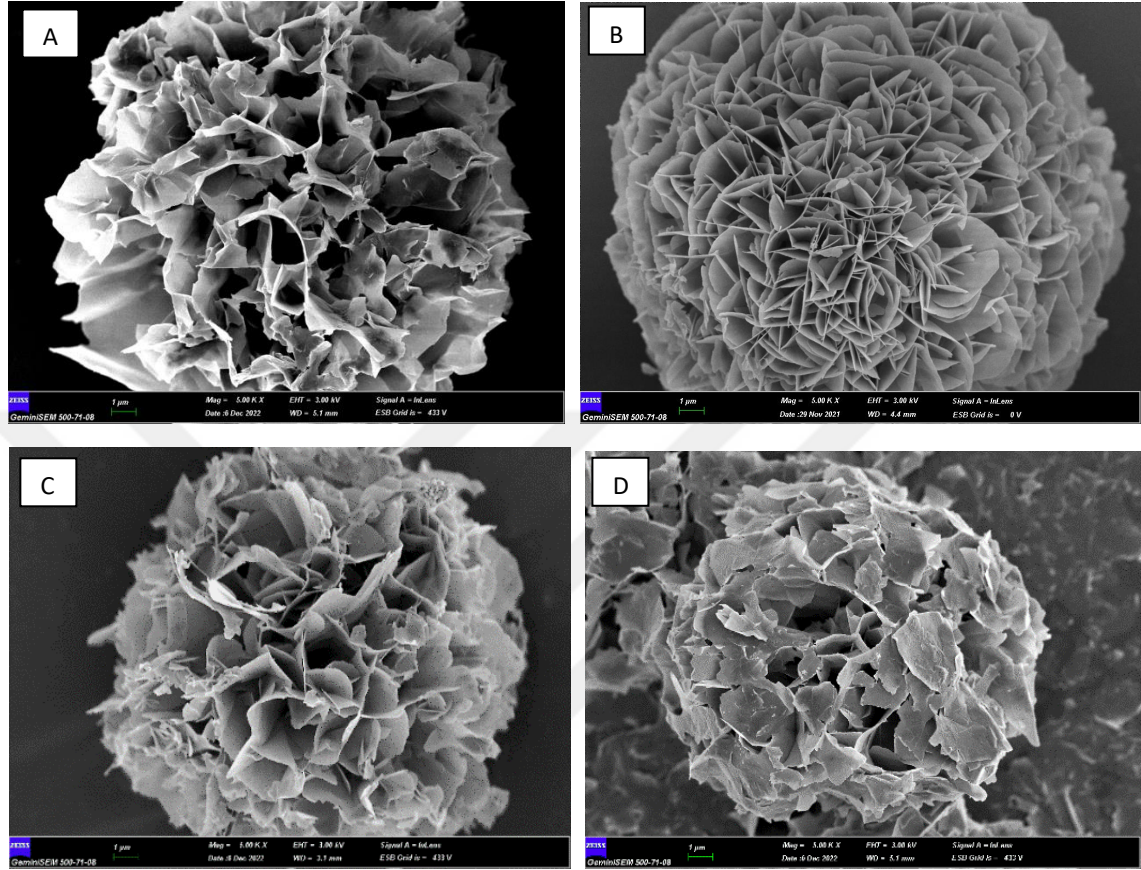
pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların EDX verilerine bakıldığında bütün derişim değerlerinde yapıda bulunması gereken elementlerin (Cu, C, O, S, P, Cl ve N) bulunduğu görülmektedir. Spektrumda görülen C ve N elementinin pikleri yapıdaki Ligant-3’ten gelirken Cu ve P elementlerine ait pikler ise Cu₃(PO₄)₂’den gelmektedir. O elementi ise hem ligandın yapısında hem de Cu₃(PO₄)₂·3H₂O kristalinin yapısında bulunduğundan dolayı yapıda oldukça yüksek oranda bulunmaktadır. Ayrıca ligant derişimi arttıkça ligandın yapısında bulunan C ve O miktarlarının da arttığı EDX analizinde görülmektedir. pH 7 için 0,02 mg/mL için Cu ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi oluşan nanoçiçek yapısındaki Cu₃(PO₄)₂’nin varlığını göstermektedir.



Şekil 3.48. pH 7’de ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu.

ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs molekülünün pH 7’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenmiş XRD spektrumları Şekil 3.48.’de görölmektedir. Farklı ligant derişimleri kullanılarak sentezlenen bu ligant@Cu-hNFs yapılarına bakıldığında 0,02 mg/mL derişiminde elde edilen yapının kırınım piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun (JCPDS Card No: 00-022-0548) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarından ligant derişiminin 0,01, 0,05 ve 0,10 mg/mL kullanılarak sentezlenen yapıların piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun kırınım pikleriyle çakışmadığı ve kristal yapılarının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olmadığı belirlendi.

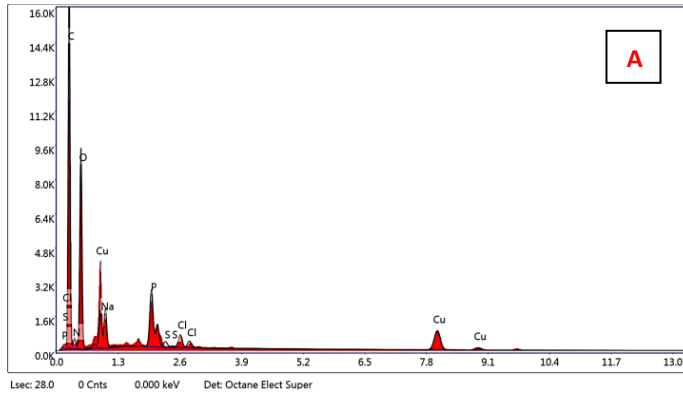
3.2.3.3.2. pH 8 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi



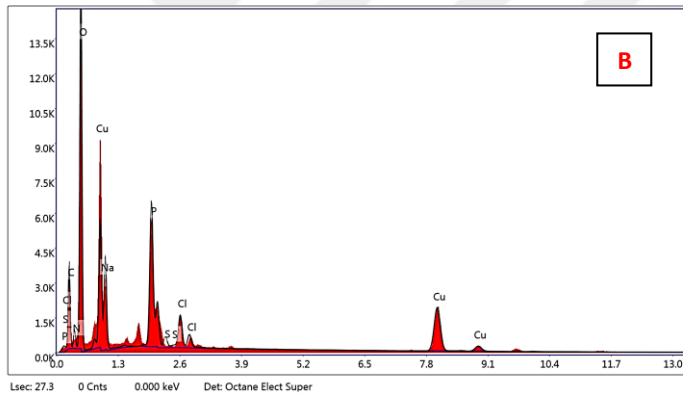
Şekil 3.49. pH 8’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

Şekil 3.49.’da görüldüğü gibi ligant@Cu-hNFs yapısının pH 8’de farklı derişimlerdeki sentezi sonucunda elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda nanoçiçeklerin morfolojilerinin tamamen değıştiği açıkça görülmektedir. Oluşan yapı 0,02 mg/mL ligant derişiminde en düzgün morfolojiye sahiptir. Ligant derişimi 0,10 mg/mL kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapıda taç yapraklar arasındaki homojenlik yok olmaya başlıyor. Sonuç olarak; ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda çiçek benzeri morfoloji bozuldu ve gözeneklilik azaldı.

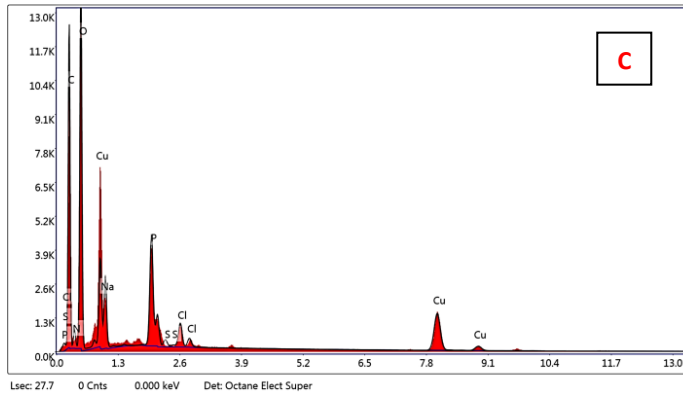
pH 8 için farklı ligant konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri Şekil 3.50.'de verilerek bu nanoçiçek yapılarında bulunan Cu, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı belirlendi. Ayrıca ligant@Cu-hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelерinin dağılımı verilen tablolarda gösterilmektedir.



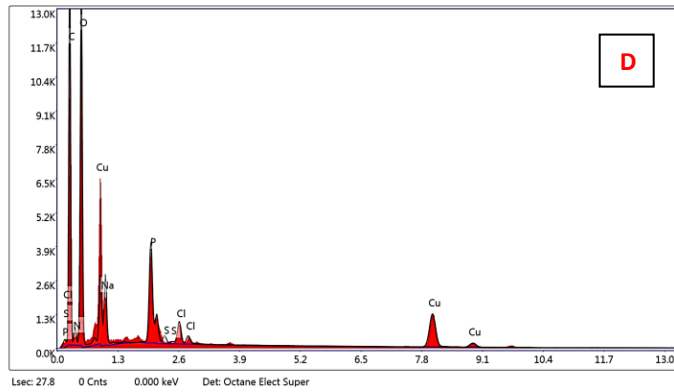
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	6,33	1,45
N	3,32	3,44
O	31,70	28,76
S	0,21	0,09
P	2,62	1,23
C	51,88	62,69
Cl	0,67	0,27



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	15,59	4,46
N	4,12	5,34
O	39,95	45,35
S	0,45	0,26
P	7,83	4,59
C	21,08	31,87
Cl	1,91	0,98



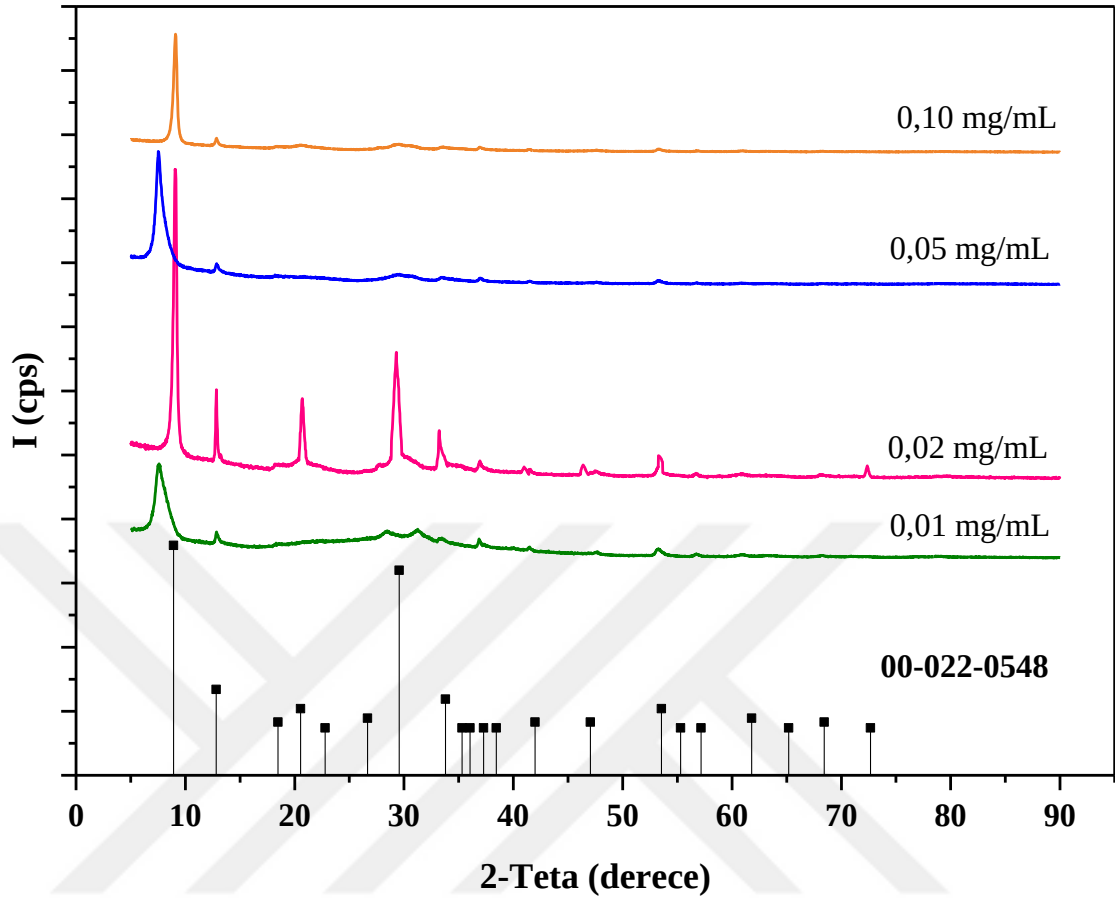
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	9,31	2,28
N	3,80	4,22
O	37,08	36,00
S	0,10	0,07
P	3,97	1,99
C	40,10	51,93
Cl	0,92	0,40



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	8,16	1,95
N	3,58	3,89
O	36,02	34,20
S	0,10	0,08
P	3,50	1,72
C	43,49	55,01
Cl	0,84	0,36

Şekil 3.50. pH 8’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.

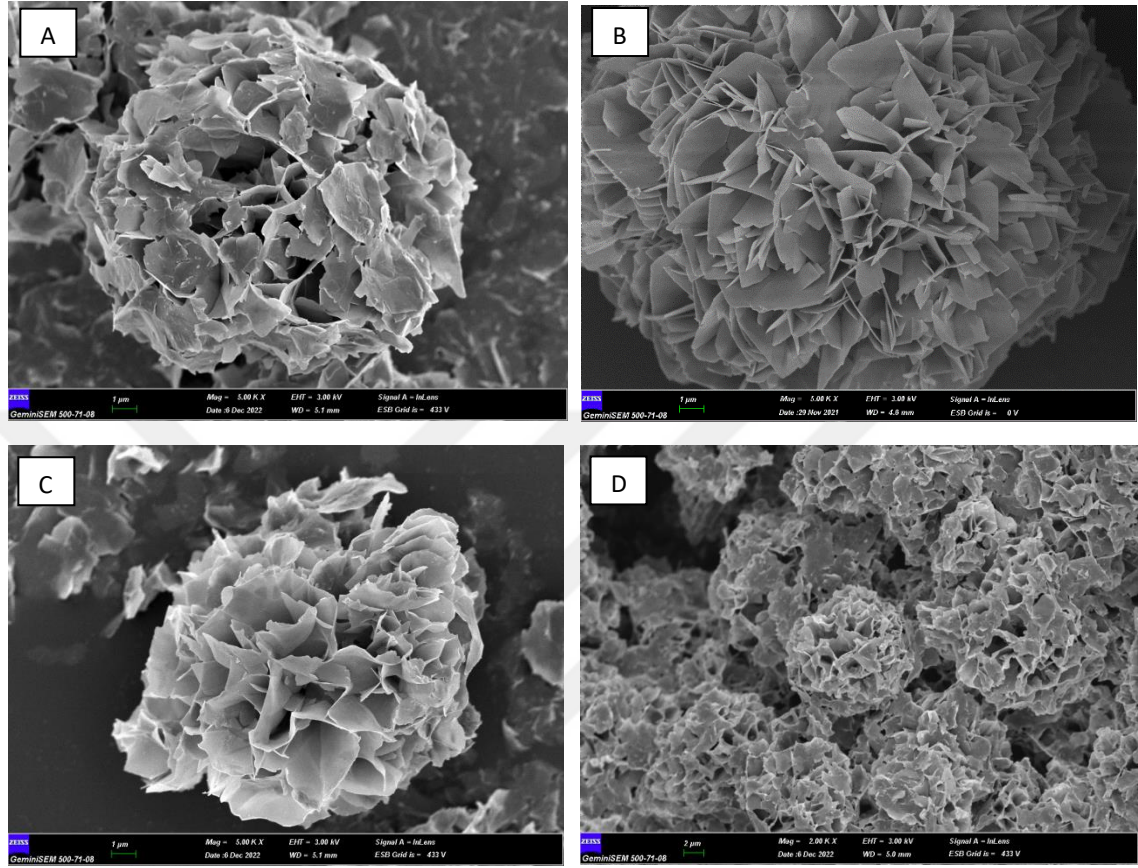
pH 8’de farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarının EDX spektrumuna bakıldığında bütün nanoçiçek yapılarda bulunması gereken elementlerin (Cu, C, O, S, P, Cl ve N) bulunduğu görülmektedir. Cu ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, oluşan nanoçiçek yapılarıdaki Cu₃(PO₄)₂’nin varlığını göstermektedir.



Şekil 3.51. pH'8 de ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu.

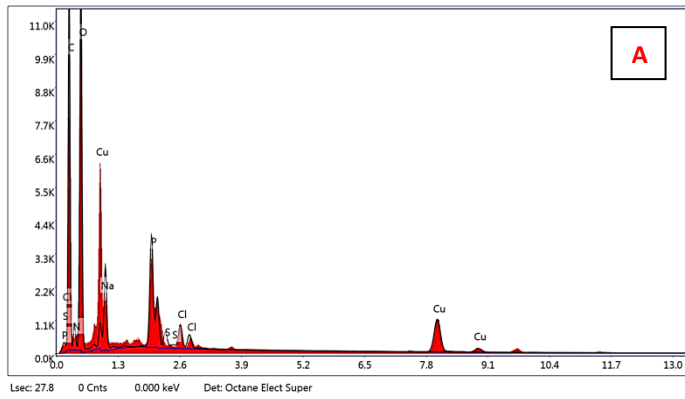
ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs molekülünün pH 8'de farklı ligant derişimlerinde sentezlenmiş XRD spektrumları Şekil 3.51.'de görölmektedir. 2θ aralığında 0 ile 90 dereceye kadar veri alındı. Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, pH 8'de farklı ligant derişimlerinde oluşan bu ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapılarından ligant derişiminin 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen yapının kırınım piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O'nun (JCPDS Card No: 00-022-0548) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görölmektedir.

3.2.3.3.3. pH 9 için Ligant Derişiminin ligant@Cu-hNFs Morfolojisi ve Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

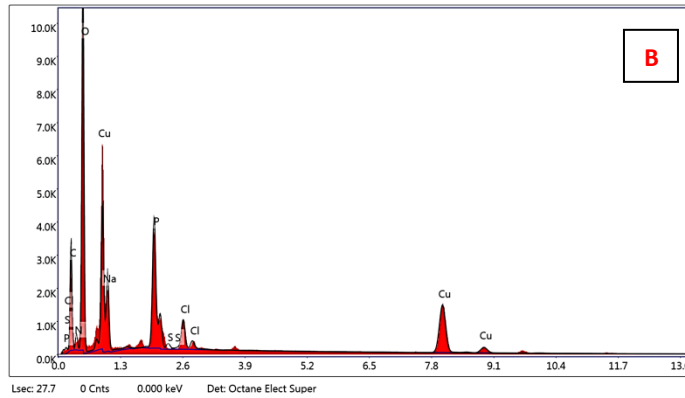


Şekil 3.52. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait ligant derişimindeki artışa göre sırası ile SEM görüntüleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

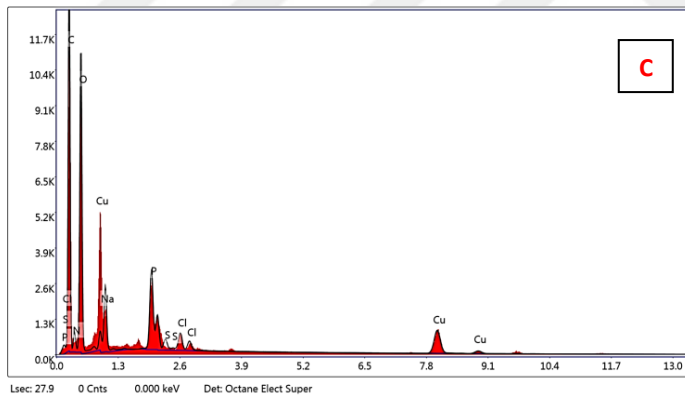
Şekil 3.52.’de görüldüğü gibi ligant@Cu-hNFs yapının pH 9’da farklı derişimlerde Ligant-3 maddesi kullanılarak sentezi sonucunda elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmiştir. Ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda nanoçiçeklerin morfolojisinin değışmeye başladığı görülmektedir. Oluşan yapı 0,02 mg/mL ligant derişiminde en düzgün morfolojiye sahiptir. Derişim 0,10 mg/mL olduğunda çekirdeklenme bölgelerinin olduğu fakat çiçek benzeri yapının oluşmadığı SEM görüntüsünden açıkça anlaşılmaktadır. Ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda çiçek benzeri morfoloji bozuldu ve taç yapraklar dağıldı.



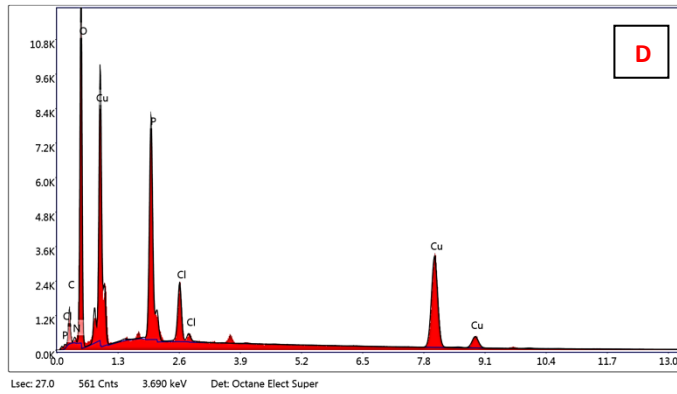
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	6,23	1,45
N	4,53	4,80
O	35,76	33,12
S	0,30	0,104
P	2,97	1,42
C	45,60	56,27
Cl	0,72	0,30



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	16,28	4,56
N	3,65	4,63
O	39,71	35,9
S	0,10	0,10
P	6,74	3,87
C	24,27	35,98
Cl	1,63	0,82



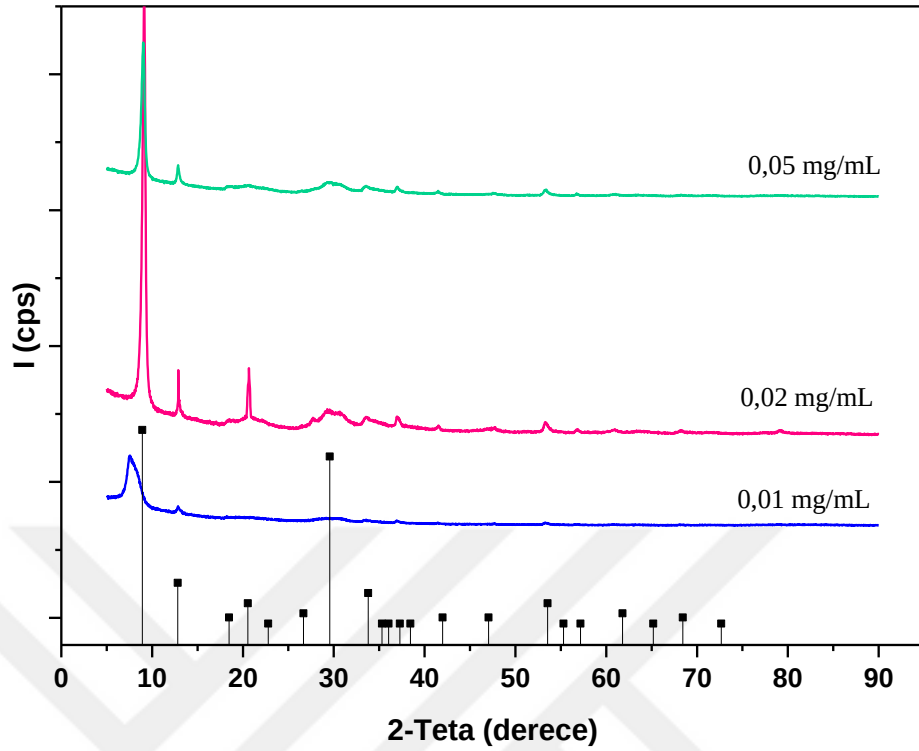
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	7,72	1,85
N	4,95	5,39
O	36,67	34,98
S	0,41	0,20
P	3,69	1,82
C	41,28	52,45
Cl	0,86	1,85



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	33,86	12,18
N	1,54	2,51
O	35,48	50,69
P	13,63	10,06
C	11,58	22,03
Cl	3,91	2,52

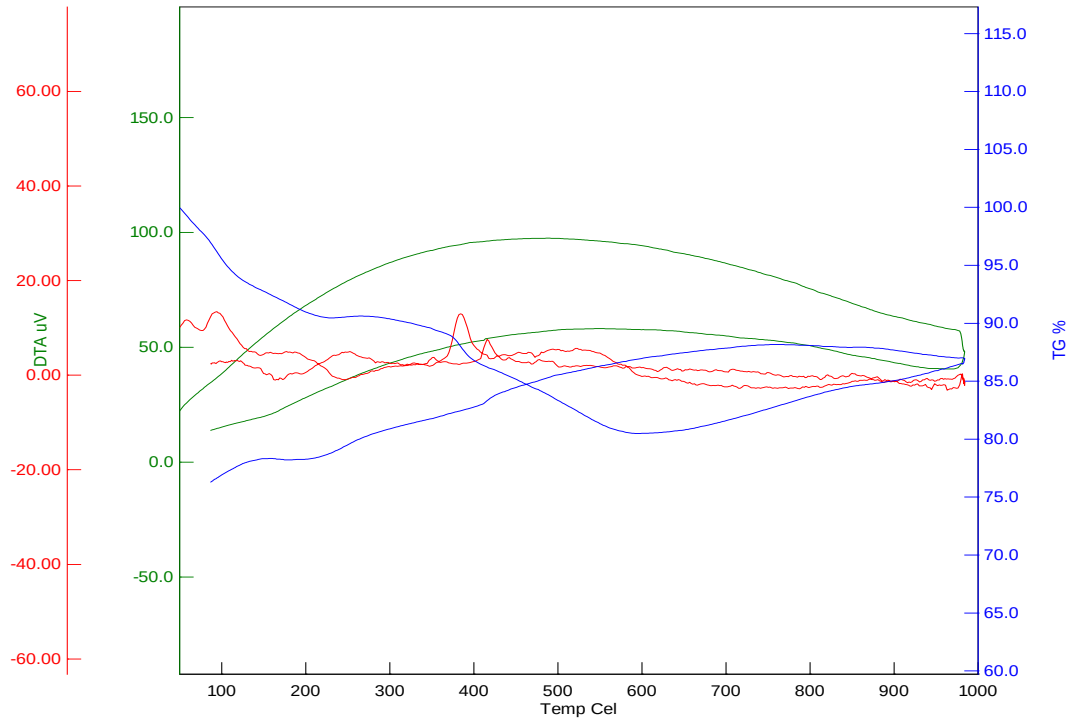
Şekil 3.53. pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) 0,01 mg/mL, B) 0,02 mg/mL, C) 0,05 mg/mL, D) 0,10 mg/mL.

Farklı ligant derişimleri kullanılarak pH 9’da sentezlenen ligant@Cu-hNFs [ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs] yapıların EDX spektrumuna bakıldığında (Şekil 3.53.), ligant derişimi 0,10 mg/mL kullanıldığında oluşan nanoniçek yapıda S elementi görölmedi. Diğer ligant derişimleri kullanılarak sentezlenen Cu(II) nanoiçek malzemelerde ise yapıda bulunması gereken elementlerin (Cu, C, O, P, Cl ve N) bulunduğu görölmektedir.



Şekil 3.54. pH 9’da ve farklı Ligant-3 derişimlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarına ait XRD spektrumu.

ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs molekülünün pH 9’da farklı ligant derişimlerinde sentezlenmiş XRD spektrumları Şekil 3.54.’te görölmektedir. Farklı ligant derişimlerinde oluşan bu Cu₃(PO₄)₂·3H₂O yapılarından ligant derişiminin 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen yapının JCPDS (00-022-0548) standardı ile uyumlu olduğu, 0,05 mg/mL ve 0,01 mg/mL ligant derişimlerinde oluşan yapının ise standart ile uyumlu olmadığı görölmektedir.



Şekil 3.55. pH 8’de sentezlenen (0,02 mg/mL) ligant@Cu-hNFs malzemesinin TG/DTG/DTA termogramı.

pH 8’de sentezlenen (0,02 mg/mL) ligant@Cu-hNFs malzemesinin 50-1000 °C sıcaklık aralığındaki TG/DTG/DTA termogramı incelendiğinde (Şekil 3.55.), madde 3 büyük kademedeki bozunmaya uğramıştır. Madde 600 °C’ye gelene kadar kütle kaybı %20’sini kaybetmiştir. 600 °C’den sonra 1000 °C’ye gelene kadar maddenin kütlede artış olmuş ve kütle % 80’den % 87’ye çıkmıştır. 1000 °C’den geri soğutulup oda sıcaklığına döndürülürken ise aldığı miktarı geri vererek kütle kaybı % 80’nin altına düşmüştür.

3.2.3.4. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Gözenekli ve katmanlı yüzey yapısından yararlanan hibrit nanoçiçek malzemeler, kütle transfer direncini büyük ölçüde azaltabilir ve nanoçiçekler ile substratlar arasındaki etkileşimi büyük ölçüde iyileştirebilir [27, 80].

Nitroarenlerin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesinde sulu tepkime ortamında 2-nitroanilin, 3-nitroanilin, 4-nitroanilin, 4-nitrobenzaldehit, 2-nitrofenol ve nitrobenzen substrat olarak kullanıldı. Buradaki temel amaç, farklı substratlar kullanıldığında en aktif katalizör dizisinde bir değişiklik olup olmadığını kontrol etmektir. Ayrıca NaBH_4 ise indirgeyici ajan olarak kullanıldı ve deney sırasında taze olarak hazırlandı. İndirgenme tepkimesi sonucunda elde edilen UV-Vis spektrumlarında substratlara ait piklerin absorbans değerlerinde katalizörlerin kullanılmasıyla belirli miktarlarda azalmalar gözlemlendi. Anilin halkasına bağlı $-\text{NO}_2$ fonksiyonel grubunun konumuna ve varlığına göre yapılan deneylerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri farklılık göstermektedir.

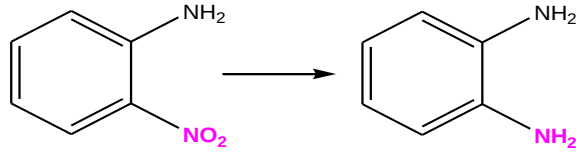
Sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapının nitroaren türevlerinin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesindeki katalitik etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen Cu(II) nanoçiçek yapılar katalizör olarak kullanıldı.

3.2.3.4.1. 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi

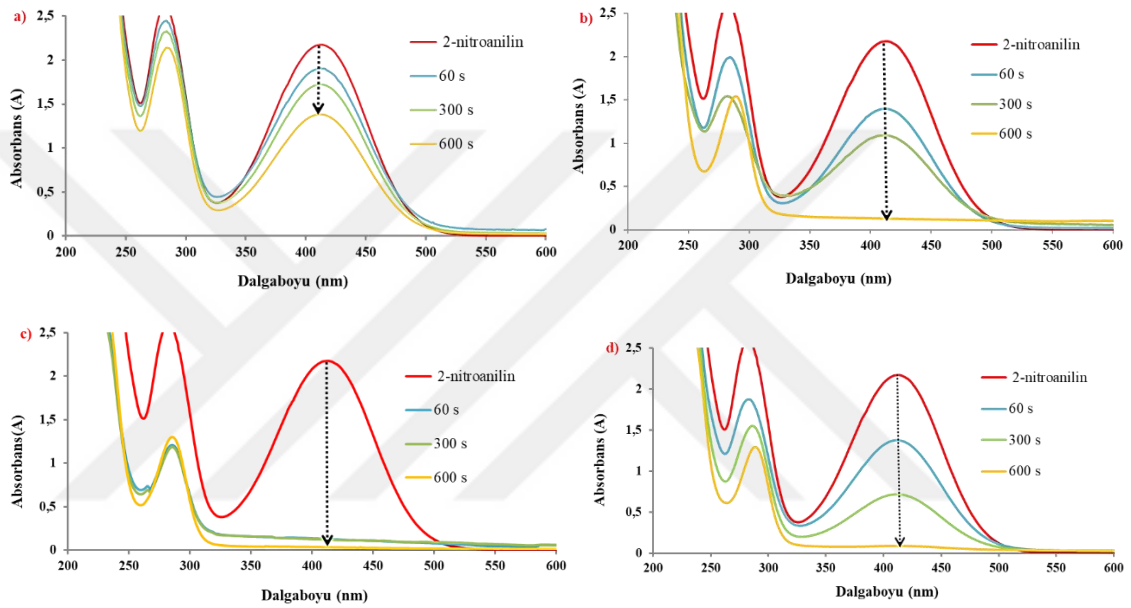
pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki (Şekil 3.57.) katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M’lık 2-nitroanilin substratı kullanıldı ve ürün oluşumu nedeniyle sarı renk yavaş yavaş açıldı (Şekil 3.56.). 2-nitroanilin (2-NA) substratı için 410 nm’deki absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.58.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.56. 2-nitroanilin (2-NA) substratının ürün oluşumu nedeniyle renk değişimi (60-300-600 s).



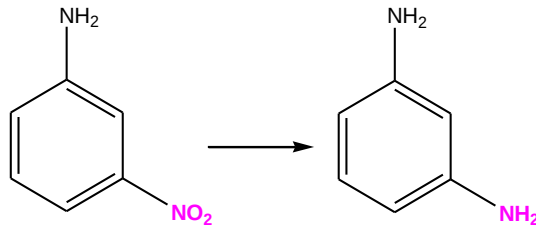
Şekil 3.57. 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.



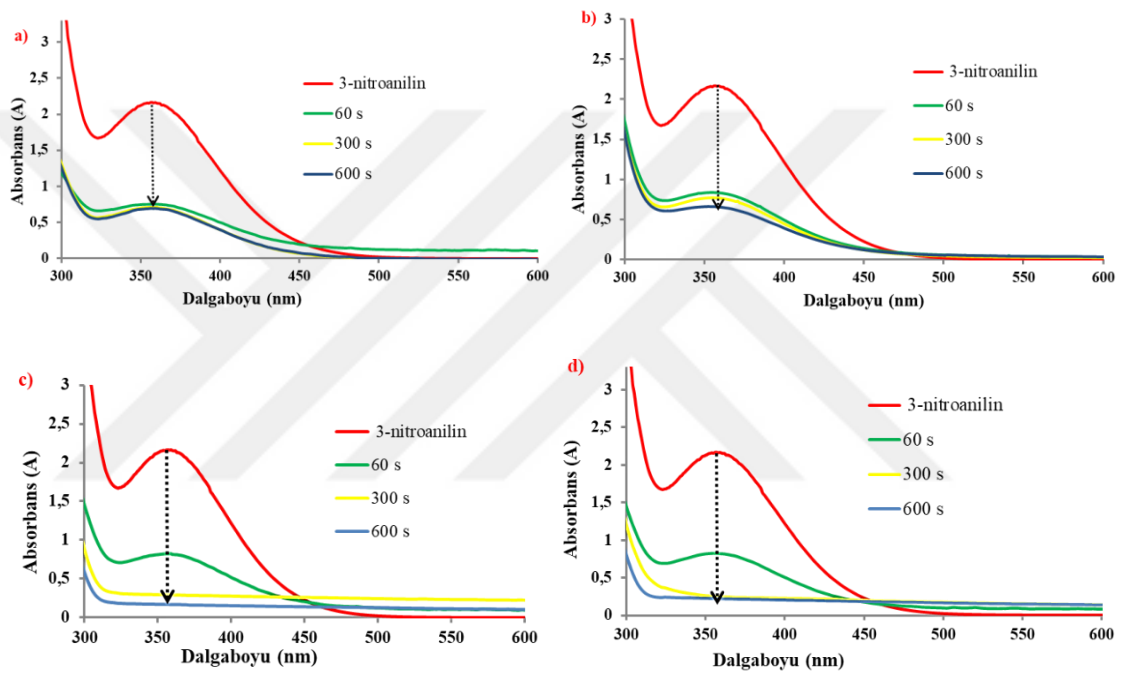
Şekil 3.58. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilin zamanla bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

3.2.3.4.2 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene indirgenmesindeki (Şekil 3.59.) katalitik aktivitesi test edildi. Burada 5×10^{-4} M’lık 3-nitroanilin substratı kullanıldı ve 60-300 ve 600 saniye sonunda dönüşüm tayin edildi. 360 nm’de absorbans piklerine sahip 3-nitroanilin (3-NA) substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı ve absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.60.’da gösterilmiştir.



Şekil 3.59. 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.

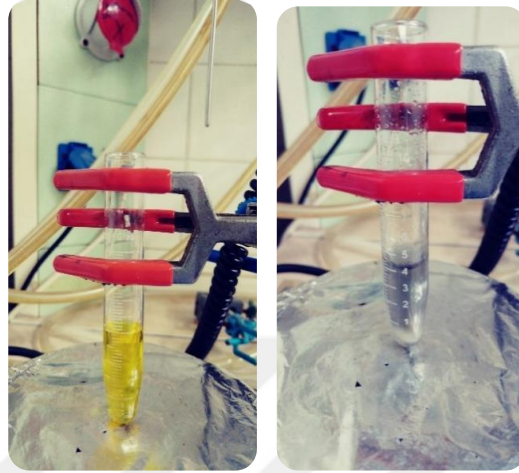


Şekil 3.60. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 3-nitroanilin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

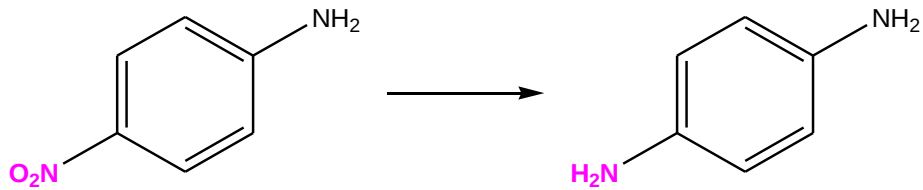
3.2.3.4.3. 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene İndirgenmesi

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9'da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların 4-nitroanilin 1,4-diaminobenzene indirgenmesindeki (Şekil 3.62.) katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık 4-nitroanilin(4-NA) substratı kullanıldı ve 250-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 380 nm'de absorbans bantlarına sahip 4-nitroanilin (4-NA) substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı ve 600. saniye sonunda siyaha döndü (Şekil 3.61.).

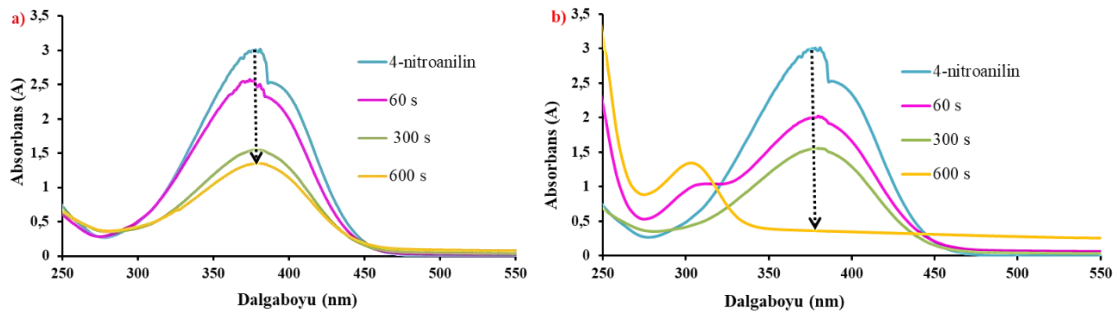
4-NA substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 380 nm’de -NO₂ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.63.’te gösterilmiştir.

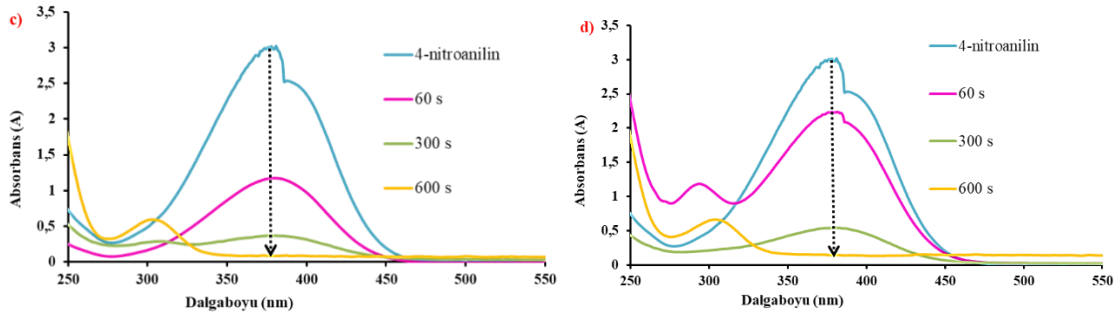


Şekil 3.61. 4-nitroanilin (4-NA) substratının ürün oluşumu nedeniyle 600. saniyedeki renk değişimi.



Şekil 3.62. 4-nitroanilinin 1,4-diaminobenzene indirgenme tepkimesi.

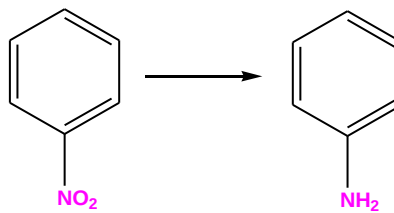




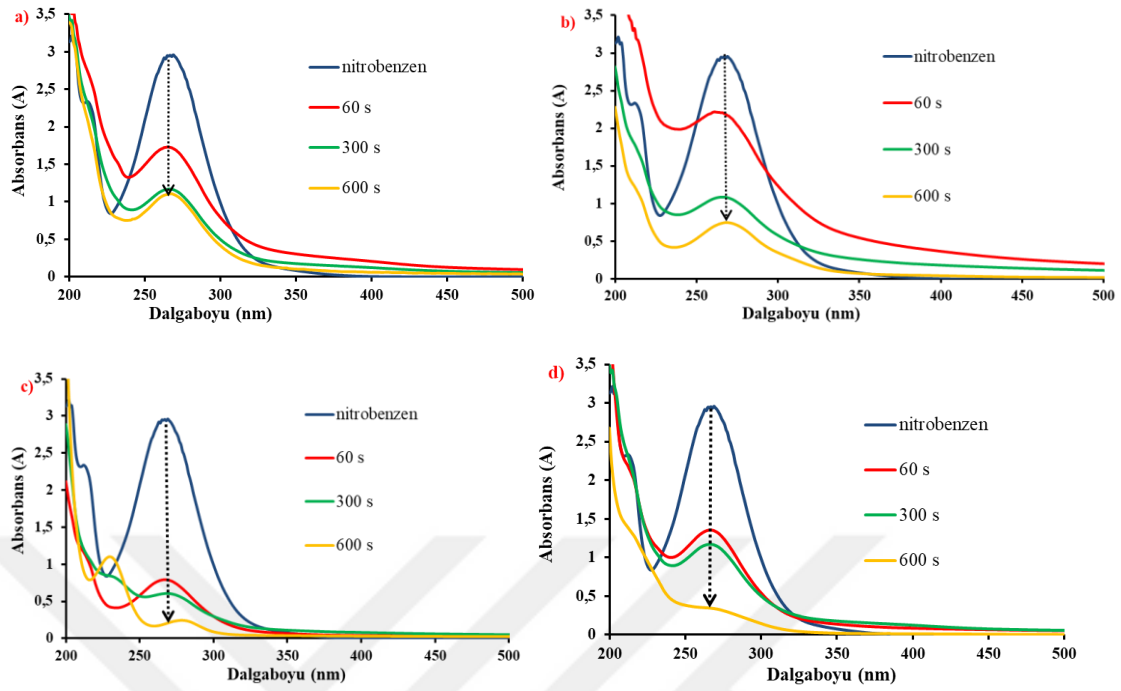
Şekil 3.63. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitroanilinın zamana bağılı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

3.2.3.4.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenmesindeki (Şekil 3.64.) katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M’lık nitrobenzen substratı kullanıldı ve 200-500 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. Nitrobenzen substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 265 nm de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 265 nm’de absorbanans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.65.’te gösterilmiştir.



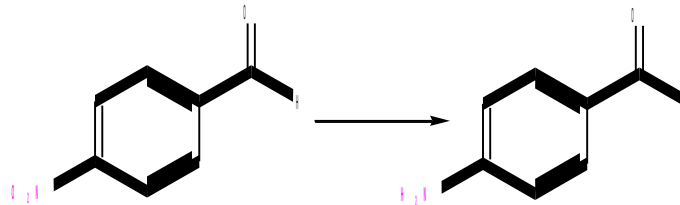
Şekil 3.64. Nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenme tepkimesi.



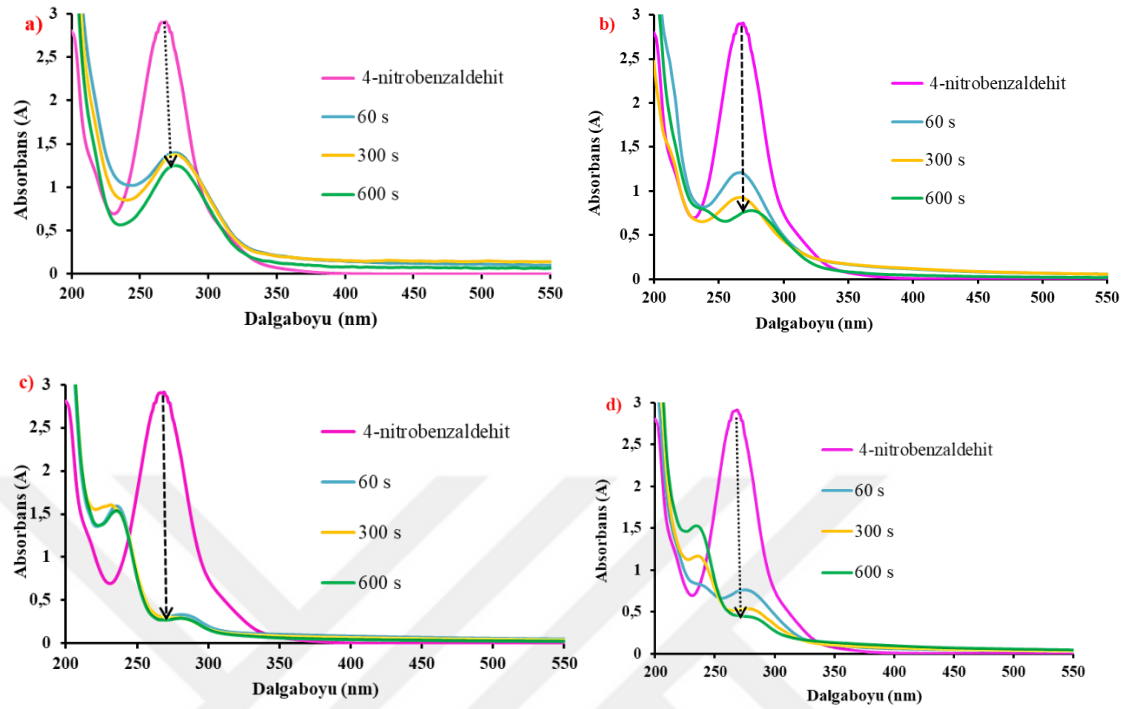
Şekil 3.65. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

3.2.3.4.5. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemelerin 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenmesindeki (Şekil 3.66.) katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 1×10^{-4} M’lık 4-nitrobenzaldehit (4-NBA) substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 4-NBA için 269 nm’de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.67.’de gösterilmiştir.



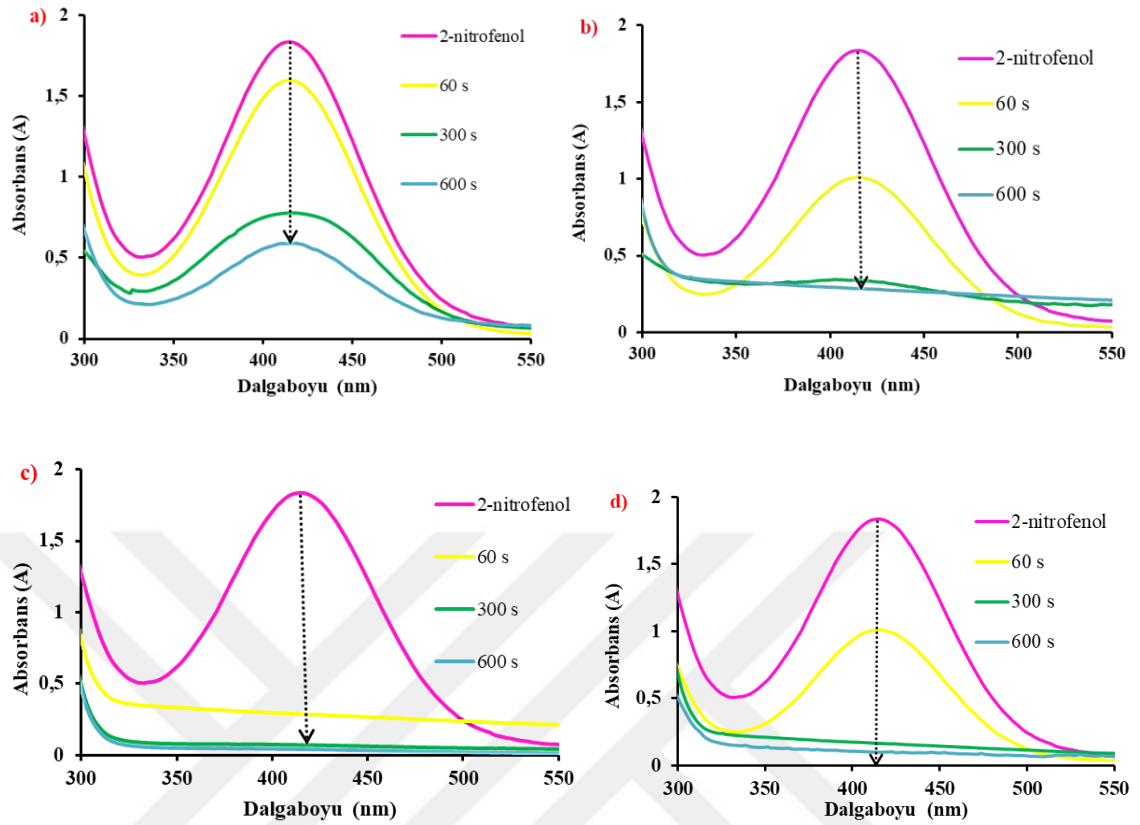
Şekil 3.66. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenme tepkimesi.



Şekil 3.67. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 4-nitrobenzaldehyit in zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

3.2.3.4.6. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemelerin 2-nitrofenolün 2-aminofenole indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. 2-nitrofenol (2-NP) substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 414 nm de - NO_2 grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 5×10^{-4} M konsantrasyon karışımına sahip 2-nitrofenol, BH_4^- iyonu ile oluşan 2-nitrofenolata ait absorbans bandı ($\lambda_{\text{max}}=414$ nm) sebebiyle sarı bir renge sahiptir ve bu renk yavaş yavaş ürünün (2-aminofenol) oluşması nedeniyle ortadan kaybolmuştur. 2-NP için 300-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 414 nm’de absorbans değerlerindeki azalmalara göre edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.68.’de gösterilmiştir.



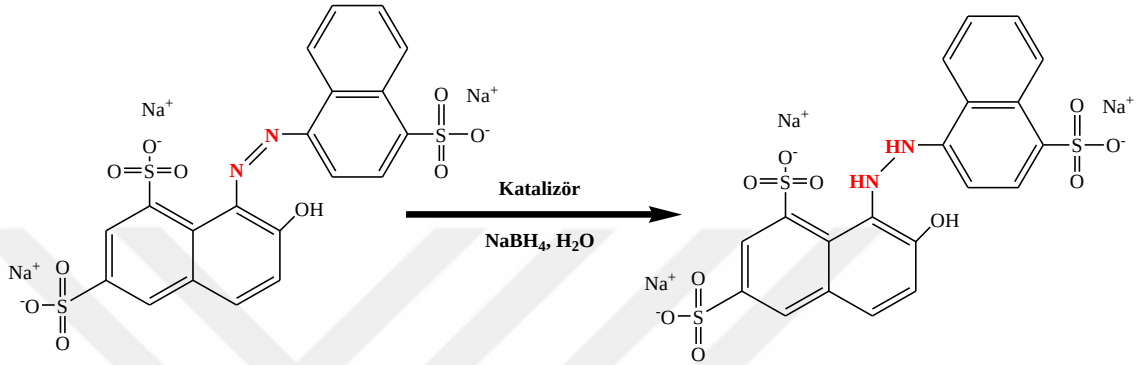
Şekil 3.68. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH₄ ile indirgenen 2-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

3.2.3.4.7. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

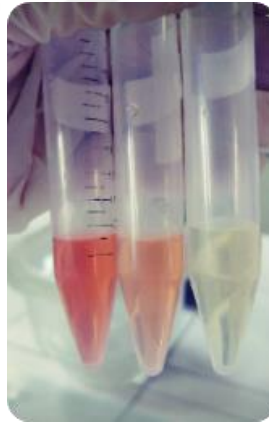
Azo boyar maddelerin bulunduğu bir tepkime ortamına katalizör ilave edildiğinde nitroarenlerin katalitik çalışmalarında olduğu gibi, sulu ortamdaki NaBH₄ tarafından üretilen BH₄⁻ iyonları materyal içerisinde bulunan Cu(II) metalinin etrafına dağılır ve ortamda bulunan bakır, indirgen ürünlerin oluşumuna katkıda bulunarak BH₄⁻ den azo boyar maddelere elektron aktarımı sağlar. Sonuç olarak indirgenme için gerekli H⁺ iyonları elde edilmiş olur.

pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların cochenille red azo boyar maddesinin indirgenmesindeki (Şekil 3.69.) katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 2,5x10⁻⁴ M’lık azo-boyar madde kullanıldı ve 350-

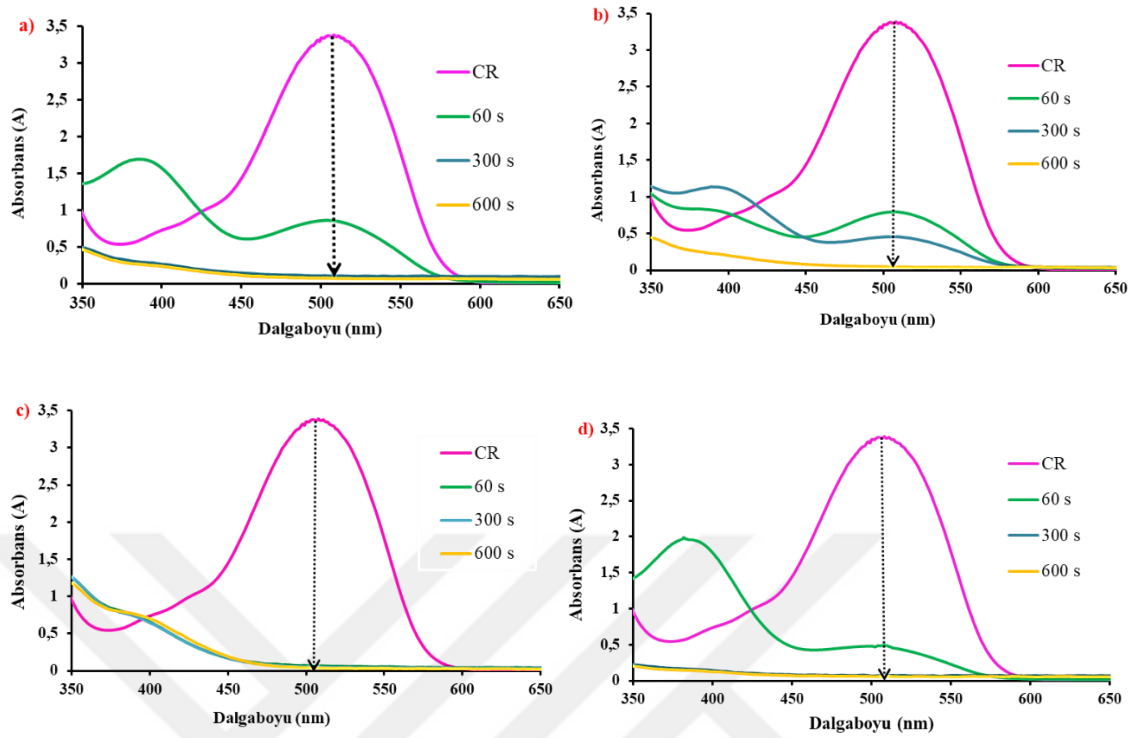
650 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. CR'nin sulu çözeltisi UV-Vis spektrumunda 508 nm'de geniş ve belirgin bir pik göstermiştir. Ayrıca ürün oluşumu nedeniyle CR'nin rengi yavaş yavaş açıldı (Şekil 3.70.). 508 nm'de absorbans değerlerindeki azalmalara göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.71.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.69. Cochenille Red (CR) azo boyar maddesinin indirgenme tepkimesi.

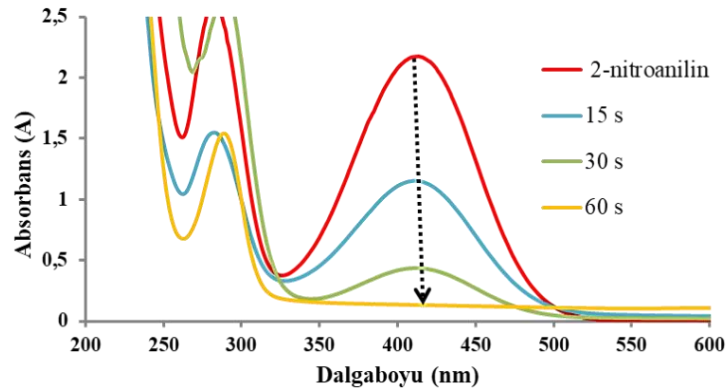


Şekil 3.70. Cochenille Red (CR) azo boyar maddesinin indirgenmesi nedeniyle renk değişimi (60-300-600 s).



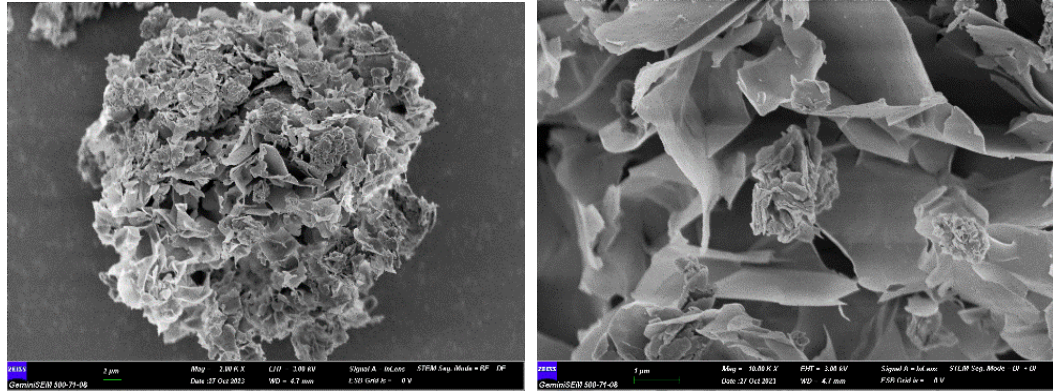
Şekil 3.71. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen cochenille red (CR) azo boyar maddesinin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8, d) pH 9.

Katalitik çalışmalar sonucunda; pH 8’de sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzeme için 2-nitroanilin (2-NA) substratı kullanılarak 60-300-600 s sonundaki katalitik dönüşüm; %93,8, %94,1 ve %98,3 olarak kaydedildi (Şekil 3.58.). Aynı katalitik çalışma bütün şartlar aynı tutulup sadece süre 15-30-60 s şeklinde değiştirilerek tekrarlandı. 410 nm’de absorbans piklerindeki azalmaya göre 60.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumu Şekil 3.72.’de gösterilmiştir.

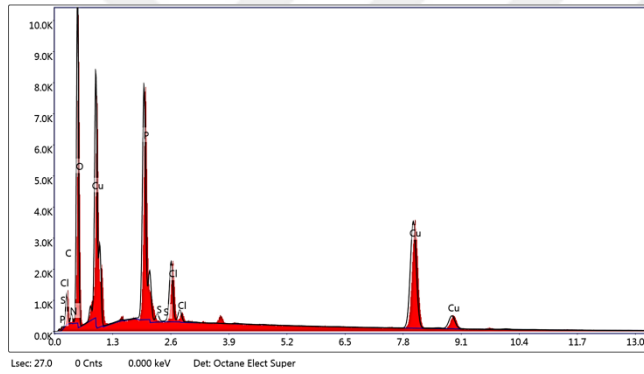


Şekil 3.72. pH 8’de sentezlenen ligant@Cu-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-NA’nin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumu (15-30-60 s).

Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemenin farklı substratlar kullanılarak nitrobenzenlerin aminobenzenlere indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini belirlemek için yapılan çalışmalarda daha önce yapılan çalışmalar dikkate alınarak katalizör miktarı 2 mg olarak kullanıldı [205, 251]. Peki kullanılan katalizör miktarı dönüşümü ne kadar etkiliyor? Bu amaçla; pH 8’de 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizöründen 1 mg kullanılarak 2-nitroanilin’in 1,2 aminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi (Şekil 3.73.). 410 nm’de 60-300-600 saniye sonunda elde edilen dönüşümler şu şekilde kaydedildi: %38,0 %44,0 ve %48,7’dir. Şekil 3.27.’de 2 mg ligant@Cu-hNFs malzeme kullanıldığında katalitik dönüşüm %93,8, %94,1 ve %98,3 olarak kaydedildi ve sonuç olarak katalitik çalışmalar için optimum katalizör miktarı 2 mg olarak belirlendi.



Şekil 3.75. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütülen ligant@Cu-hNFs malzemenin SEM görüntüsü, $[Cu^{2+}] = 0,8$ mM, Sıcaklık: 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.



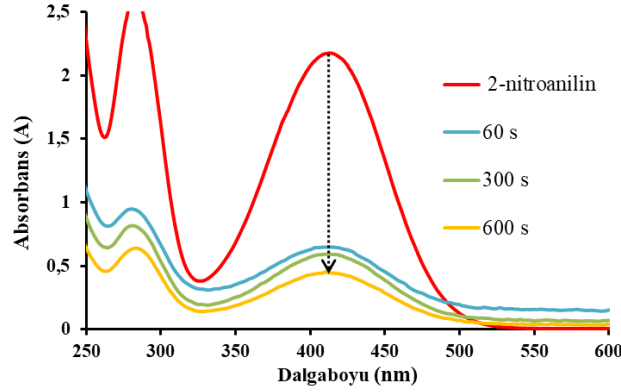
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Cu	36,04	13,43
N	2,69	4,54
O	33,3	49,29
S	0,36	0,27
P	13,94	10,66
C	9,73	19,18
Cl	3,93	2,63

Şekil 3.76. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütülen ligant@Cu-hNFs yapıya ait EDX analizi ve sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri.

pH 8’de sentezlenen ve öğütülen ligant@Cu-hNFs yapıya ait SEM görüntüsüne bakıldığında morfolojik olarak en baştaki çiçek yapısını koruyamayarak deforme olduğu görüldü.

Agat havanda öğütülen bu Cu(II) nanoçiçek malzeme 2-nitroanilin substratı kullanılarak (katalizör miktarı 2 mg) katalitik aktivitesi test edildi. Yapılan katalitik çalışma sonucunda %70,3, %72,8 ve %79,4’lük dönüşüm tayin edildi (Şekil 3.77.). Yüzey alanı büyütme

işleminde önce yapılan katalitik çalışmada ise elde edilen dönüşümler; %93,8, %94,1 ve %98,3 şeklindeydi (Şekil 3.58.).

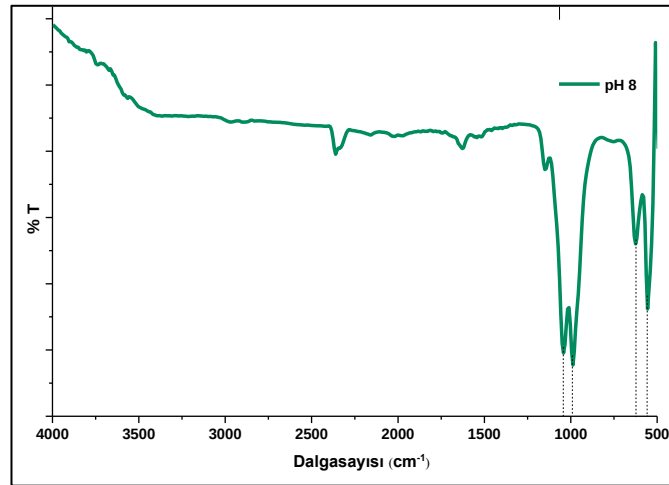


Şekil 3.77. pH 8’de ligant derişimi 0,02 mg/mL kullanılarak sentezlenen ve öğütülen ligant@Cu-hNFs yapının katalitik çalışma sonucunda elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

3.2.3.5. ligant@Cu-hNFs Malzemenin Tekrar Kullanılabilirliği

Organik kısım olarak Ligant-3 ve inorganik kısım olarak Cu(II) iyonları kullanılarak farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs için yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 2-nitroanilin (2-NA) substratı için en iyi katalitik dönüşüm pH 8 de % 98,3 lük dönüşüm ile elde edilmiştir. pH 8’de sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs için optimize edilmiş reaksiyon şartlarında 2-nitroanilin için 600 saniyede 5 kez yeniden kullanılabilirlik çalışmaları yapıldı. Her katalitik çalışma sonunda katalizör santrifüjlendi ve saf su ile yıkandı. (%Dönüşüm=([A₀-A_t]/A₀)×100, A₀, (t=0) zamanındaki absorbanstır.) Yapılan geri dönüşüm çalışmaları sonucunda geri dönüşümler (1-5) %98.3, % 96.1, %94.9, %92.4, %83.8 olarak kaydedildi. Katalitik aktivite her döngüde azalmasına rağmen, indirgeme reaksiyonunun dönüşüm oranı minimum %83.8’i gösterdi (Şekil 3.78.).

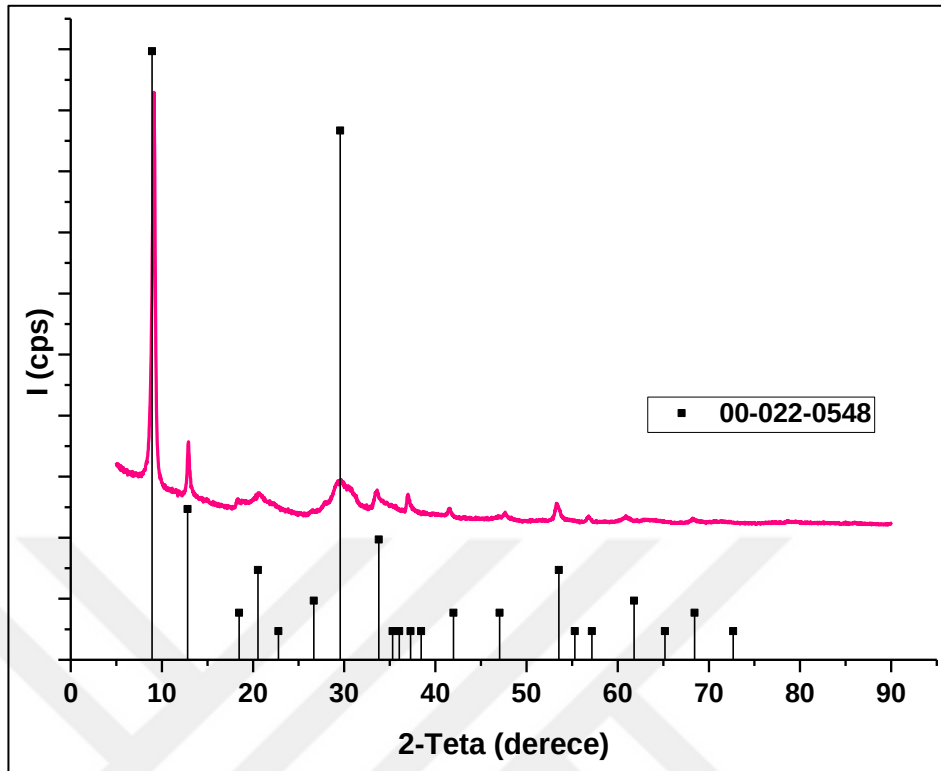
Sonuç olarak performans kayıpları az miktarda da olsa yaşandı fakat yeniden kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda dönüşümlerin iyi düzeyde sonuçlar verdiği görüldü.



Şekil 3.82. ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası FT-IR spektrumu.

FT-IR (cm⁻¹): 3741 (-NH-), 3624 (-NH-), 3564 (-OH), 3325 (arom. -CH), 3217 (arom. -CH), 2978 (alif. -CH), 2893 (alif. -CH), 2353, 2167, 2021, 1627 (C=C), 1519 (C=C), 1458, 1388 (C-N), 1149, 1033 (P=O), 987 (P-O), 763, 624 (O=P-O), 547 (O=P-O).

Sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası FT-IR spektrumu Şekil 3.82.'de verildi. PO₄³⁻ (primer fosfat kristalleri) iyonlarına ait karakteristik P-O, P=O titreşimleri ligant@Cu-hNFs molekülünün spektrumlarında açıkça görülmektedir. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapısına ait O=P-O gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı 547 cm⁻¹ ve 624 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. P=O ve P-O germe bantları 987 cm⁻¹ ve 1033 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca 3600-3800 cm⁻¹ aralığındaki titreşim bantları -NH- yapısına aittir. 3564 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan gerilme bandı -OH grubuna, 3000-3300 cm⁻¹ aralığında görülen gerilme bantları aromatik -CH grubuna ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığında görülen bantlarda alifatik -CH yapısına ait bantlardır. 1348 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. Tüm FT-IR verilerinin (gerilme ve bükülme titreşimleri) elde edilen nanoçiçek yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 3.83. ligant@Cu-hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası XRD analizi.

Kırınım pikleri şu şekildedir: 8.76°, 12.99°, 18.66°, 20.89°, 26.62°, 27.93°, 29.61°, 33.58°, 36.94°, 41.59°, 47.76°, 53.40°, 56.87°, 61.07°, 68.11°, 79.42°.

pH 8 de sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışması sonrası XRD analizi ile kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O (JCPDS Card No: 00-022-0548) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu Şekil 3.83.'te görülmektedir.

3.2.4. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Zn(II) metal iyonları ve Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısı için;

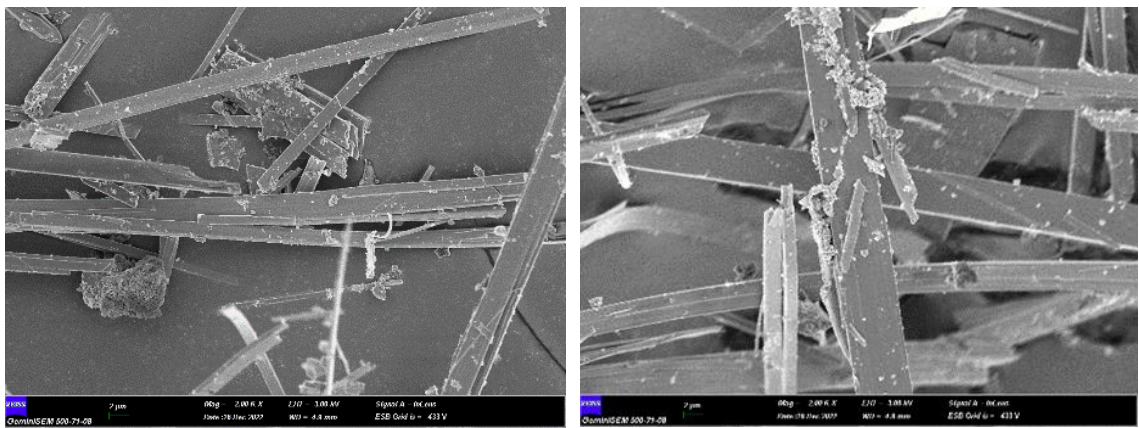
- ✓ Zn(II) metal iyonu kullanılarak nanoçiçek yapıların sentezi klasik nanoçiçek yapıların sentezinden farklıdır. Öncelikle hNFs'lerin sentezinde kullanılacak optimum ligant miktarı (mg) belirlendi. Bu sebeple pH 7'de 4 mg, 8 mg ve 16 mg

Ligant-3 kullanılarak sentez yapıldı ve karakterizasyon çalışmalarıyla yapısı aydınlatılarak en uygun ligant miktarı belirlendi.

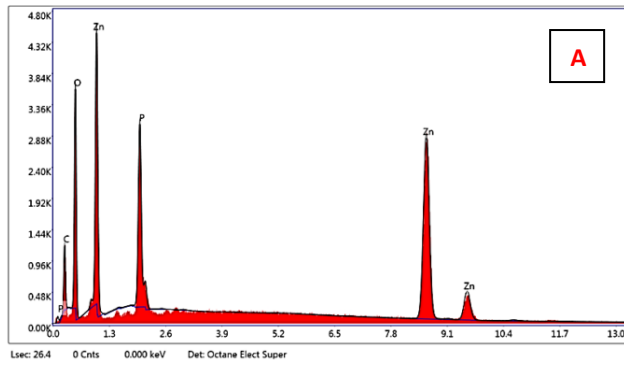
- ✓ Optimum ligant miktarı belirlendikten sonra farklı pH'larda (pH 5-9) ligant@Zn-hNFs'lerin sentezi gerçekleştirilerek karakterizasyon çalışmaları ile morfolojileri ve kimyasal yapıları aydınlatıldı. Böylece optimum sentez pH'sı belirlendi.
- ✓ Sonuç olarak ligant@Zn-hNFs sentezi için en uygun pH ve bu pH değerindeki en uygun ligant miktarı (mg) belirlenerek literatüre kazandırıldı. Tablo 2.10.'da ligant@Zn-hNFs yapıların sentezi için kullanılan parametreler verilmiştir.

Sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemenin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Yapısında bulunan Zn, C, O, P, S, N ve Cl elementlerinin Elementel Analizi Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ile belirlendi. Hibrit nanoçiçek yapıların moleküler bağ karakterizasyonu yani kimyasal yapıları FT-IR ile analiz edilerek aydınlatıldı. Kristal yapı analizleri XRD ile yapıldı. 2θ aralığında 0 ile 80 dereceye kadar veri alındı.

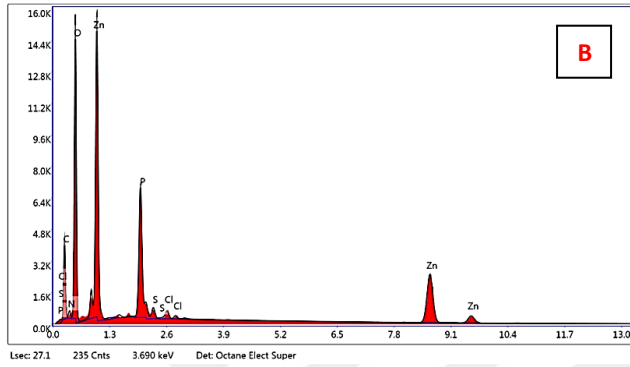
Cu(II), Co(II) ve Mn(II) nanoçiçek yapıların sentez yöntemi [referans] ligant@Zn-hNFs yapıların sentezinde aynı parametreler uygulanarak sentezlendiğinde elde edilen nano yapıya ait SEM görüntüleri Şekil 3.84.'te verilmiştir.



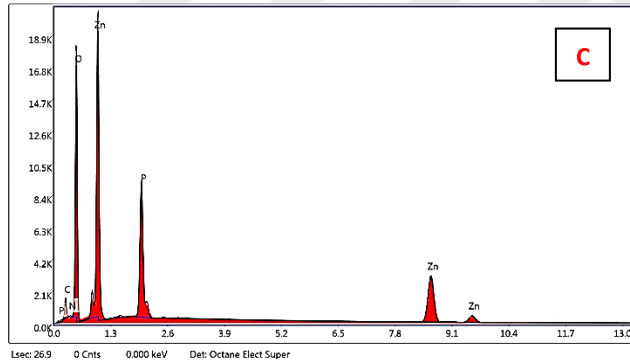
Şekil 3.84. Zn(II) metal iyonu kullanılarak elde edilen nano malzeme.



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	56,71	23,76
O	17,22	29,48
P	9,11	8,05
C	16,97	38,71



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	24,01	6,84
N	2,75	3,66
O	39,07	45,50
S	0,59	0,35
P	8,32	5,00
C	24,75	38,38
Cl	0,51	0,27



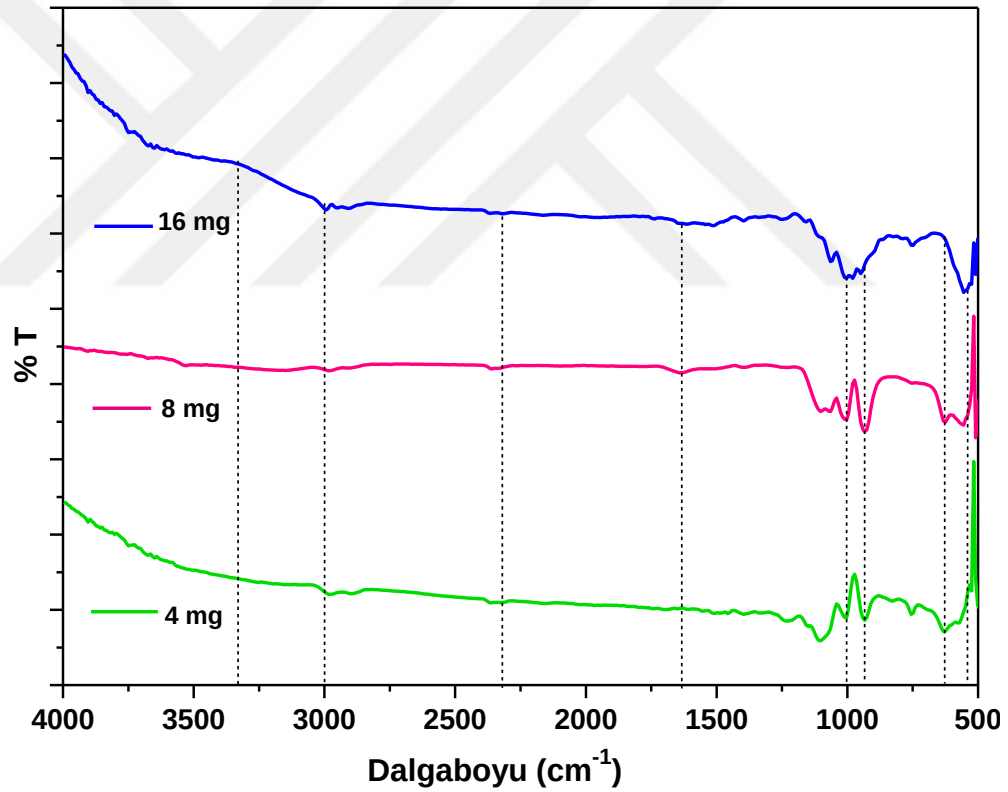
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	34,08	11,71
N	0,73	1,16
O	40,80	57,28
P	13,76	9,98
C	10,63	19,87

Şekil 3.86. pH 7’de farklı ligant miktarları kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısına ait EDX veri analizi ve ligant@Zn-hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdesi A) 4 mg ligant, B) 8 mg ligant, C) 16 mg ligant.

ligant@Zn-hNFs yapılarına ait EDX analizleri ve yapıda bulunan elementlerin yüzdeleri verilmiştir (Şekil 3.86.). Bulunan elementlerden Zn, P, O elementleri $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanokristal yapısından gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir. 4 mg ligant kullanılarak sentezi gerçekleşen yapıda moleküler bağlanmayı sağlayan N elementi bulunmadığı, 16 mg ligant kullanılarak sentezlenen yapıda ise N atomunun ağırlık

yüzdesinin oldukça düşük olduğu görüldü. Ayrıca 16 mg ligant kullanılarak sentezlenen yapıda S ve Cl elementlerinin bulunmadığı belirlendi. 8 mg ligant kullanılarak sentezlenen yapıda hNFs yapıdan ve ligantdan gelmesi gereken elementlerin tamamının yapıda mevcut olduğu görüldü. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruluyor. Ayrıca metal iyonlarının hibrit nanoçiçeklerin oluşumunda kritik bir rol oynadığını görüyoruz.

Sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemenin kimyasal yapısını araştırmak için FT-IR analizi yapıldı. pH 7’de, 8 mg Ligant-3 ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı (Şekil 3.87.).



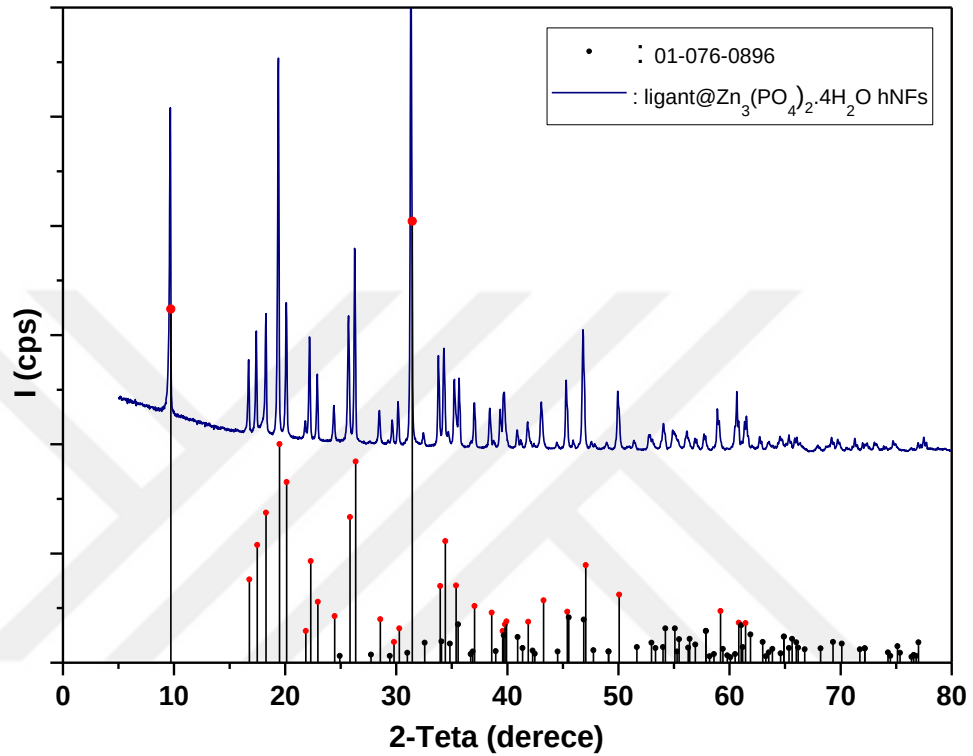
Şekil 3.87. 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları

Tablo 3.10. 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrum pikleri (pH 7).

Ligant Miktarı	IR (cm ⁻¹)
4 mg	3749 (-NH), 3325(O-H), 2985 (C-H), 2808 (C-H), 2160, 1635 (C=C), 1512 (C=C), 1388 (-C-N-), 1226, 1110 (SO ₂), 1002 (P=O), 933 (P-O), 756, 632 (PO ₄ ³⁻), 570 (PO ₄ ³⁻).
8 mg	3680 (-NH), 3533(O-H), 3170 (arom. -CH), 2978 (C-H), 2908 (C-H), 2360, 2090, 1635 (C=C), 1512 (C=C), 1396 (-C-N-), 1242, 1103 (SO ₂), 1010 (P=O), 941 (P-O), 756, 632 (PO ₄ ³⁻), 555 (PO ₄ ³⁻).
16 mg	3757 (-NH), 3410 (O-H), 3001 (arom. -CH), 2908 (C-H), 2368, 1735, 1519 (C=C), 1396 (-C-N-), 1249, 1157 (SO ₂), 1056, 1002 (P=O), 948 (P-O), 748, 555 (PO ₄ ³⁻).

Şekil 3.87.'de görüldüğü üzere, 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarının FT-IR spektrumuna bakıldığında, nanoçiçek yapılara ait karakteristik pikler 4 mg Ligant-3 kullanıldığında spektrumda gözlenememiştir. 8 mg Ligant-3 için ligant@Zn-hNFs ya ait PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~630 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. P=O ve P-O germe bantları ~1010 cm⁻¹ ve ~950 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Bunlar yapıda fosfat gruplarının varlığını gösterdi. Ayrıca 3500-3800 cm⁻¹ aralığındaki titreşim bantları -NH- yapısına aittir. 3300-3500 cm⁻¹ aralığında görülen yayvan gerilme bandı -OH grubuna aittir. Alifatik -CH yapısına ait titreşim bantları 2800-3000 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. 1300-1400 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. FT-IR spektrumunda gösterilen ve nanoçiçek yapının sentezinde kullanılan Ligant-3'e ait karakteristik pikler sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısında ligandın varlığını göstermektedir. 16 mg Ligant-3 ve 4 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzeme için hNFs absorpsiyon pikleri tam olarak yapıda gözlemlenemedi. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapı için vermiştir ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumludur.

Hibrid nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden diğeri X-Işını Kırınımı (XRD)'dır. 8 mg Ligant-3 kullanılarak elde edilen ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] maddesine ait XRD grafikleri aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu grafik Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (JCPDS : 01-076-0896) ile karşılaştırıldı (Şekil 3.88.)



Şekil 3.88. 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapısının XRD spektrumu.

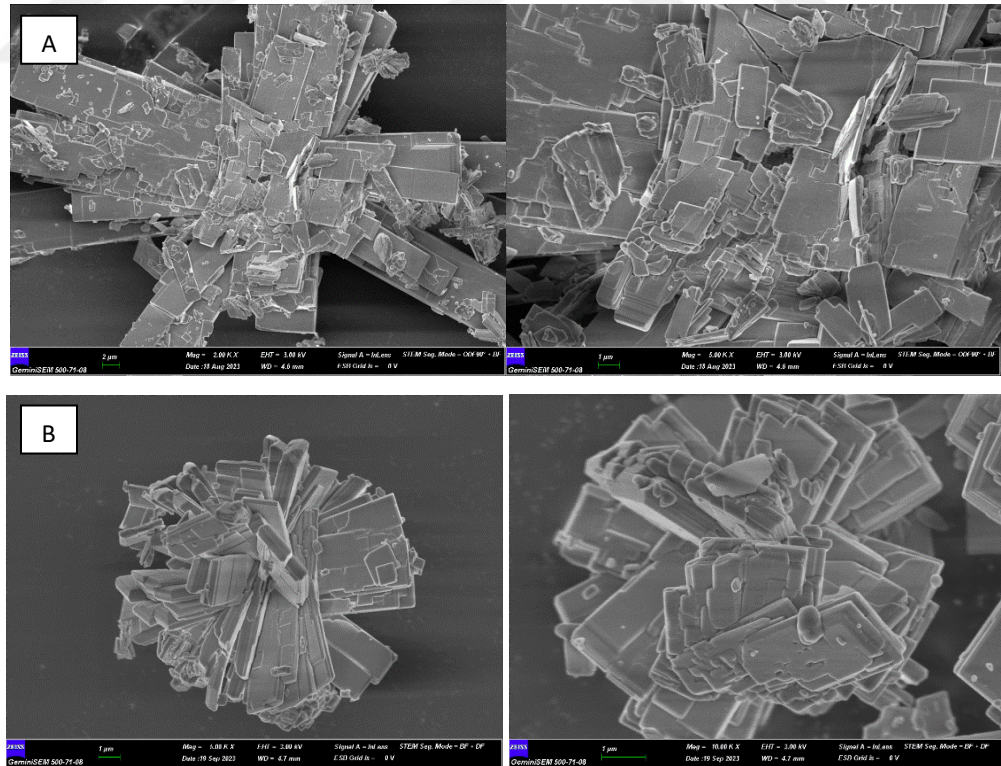
Sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapısının XRD spektrumu Şekil 3.88.'de verilmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 80 dereceye kadar veri alındı. (K α ₁ dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α ₂ dalgaboyu:1.544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının kristal yapı sergilediğı ve kırınım piklerinin Zn₃(PO₄)₂·4H₂O'nun (JCPDS Card No:01-076-0896) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Zn₃(PO₄)₂·4H₂O'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğı Şekil 3.88'de görölmektedir.

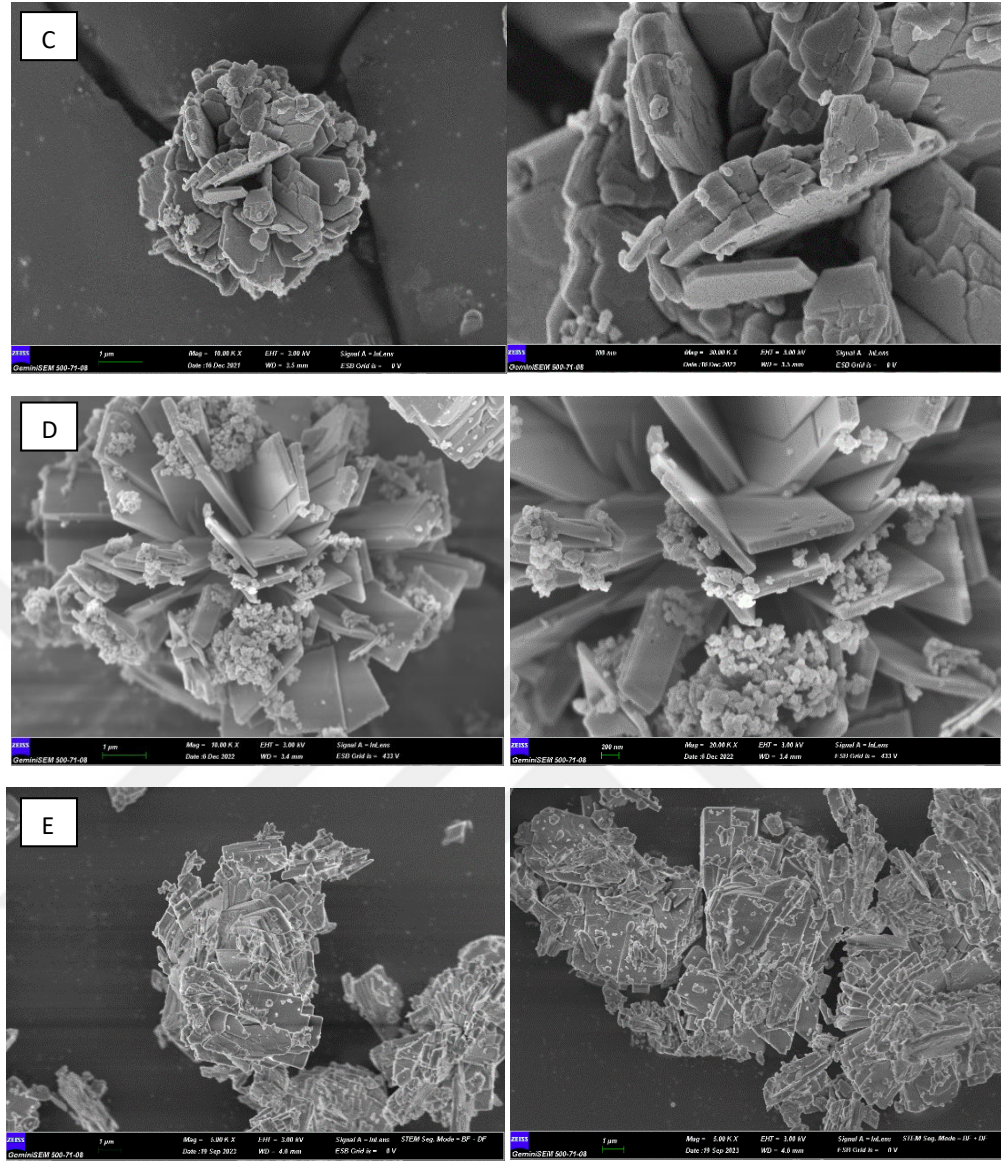
8 mg ligant kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] yapısının XRD spektrumundaki kırınım açısı ve h k l değeri (miller indis) şu şekildedir;

8 mg için (pH 7) : 9.52° (0 2 0), 16.67° (2 0 0), 17.35° (2 1 0), 18.21° (0 1 1), 19.32° (2 2 0), 20,103° (1 1 1), 21.86° (1 2 1), 22.15° (2 3 0), 22.84° (0 3 1), 24.46° (2 0 1), 25.67° (2 4 0), 26.20° (2 2 1), 28.48° (2 3 1), 29.64° (2 5 0), 30,109° (0 5 1), 31.45° (2 4 1), 32.43° (3 2 1), 33.79° (4 0 0), 34.26° (3 3 1), 34.71° (2 5 1), 35.23° (4 2 0), 35.65° (0 0 2), 37.02° (1 1 2), 38.44° (4 0 1), 38.75° (0 7 1), 39.33° (1 3 2), 39.72° (1 7 1), 40.90° (2 2 2), 41.19° (4 3 1), 41.82° (1 4 2), 42.43°, 43.03° (2 8 0), 44.48°, 45.26° (4 6 0), 45.92° (4 5 1), 46.92° (2 7 1), 47.50° (5 2 1), 47.84°, 48.97°, 49.94° (4 0 2), 50.07° (4 2 2), 51.43° (2 9 1), 52.77° (6 2 0), 53.06°, 54.09° (4 4 2), 54.85° (1 8 2), 56.32°, 56.19° (4 8 1), 56.87° (0 3 3), 57.68° (5 2 2), 58.92° (6 4 1), 60.70° (6 6 0), 60.78° (3 8 2), 61.33° (2 4 3), 61.54° (4 10 0), 62.83°, 64.83°, 65.40° (4 8 2), 66.14°, 69.11° (3 6 3), 71.18°, 72.09°, 73.15°, 74.77° (8 2 1), 77.51°.

3.2.4.3. Sentez pH'sının ligant@Zn-hNFs Morfolojisi Üzerine Etkisi

8 mg Ligant-3 kullanılarak farklı pH'larda (pH 5-9) 25 °C'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 3.89.'da verilmiştir.





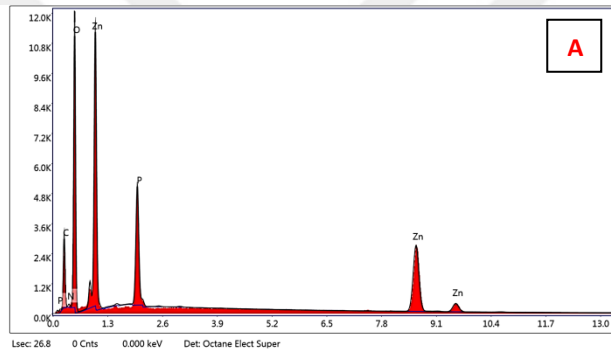
Şekil 3.89. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemelere ait SEM görüntüleri, A) pH 5, B) pH 6, C) pH, 7 D pH 8, E) pH 9; Ligant-3 miktarı= 8 mg, $[Zn^{+2}] = 0,05$ mg/mL, Sıcaklık= 25 °C, İnkübasyon süresi= 72 saat.

Şekil 3.89.'da ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] yapısına ait SEM görüntülerine bakıldığında; pH 5 ve pH 9'da plaka şeklindeki kalın yaprakların olduğu fakat bu plakaların bir araya gelerek nanoçiçek morfolojisine sahip bir yapı oluşturamadıkları görüldü. pH 6, pH 7 ve pH 8 için ise plakaların bir araya gelerek nanoçiçek yapısına benzer yapıları oluşturduğu görüldü. pH 6'da oluşan plakalar parçalı şekilde olup homojen değildir. pH 7'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs için ise plakalar

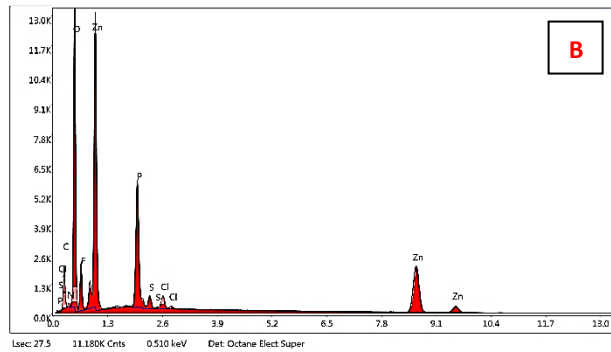
biraz daha kalınlaşıp daha düzenli hale gelmeye başladığı görüldü. pH 8 için ise oluşan plakalar boyut olarak daha düzenli hale gelip homojen durumdadır ve boyut olarak hepsi aynı kalınlıktadır. Çiçek benzeri morfolojiye en yakın olan pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısıdır.

3.2.4.4. Sentez pH’sının ligant@Zn-hNFs Kimyasal Yapısı Üzerine Etkisi

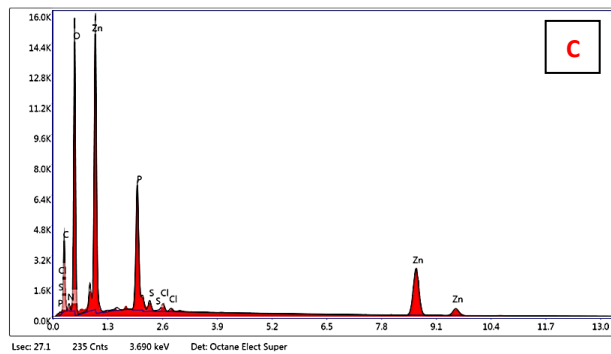
Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılara ait EDX analizleri Şekil 3.90.’da verilerek bu nanoçiçek yapılarda bulunan Zn, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı belirlendi. Ayrıca verilen tablolarda ise ligant@Zn-hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdelerinin dağılımı gösterilmektedir.



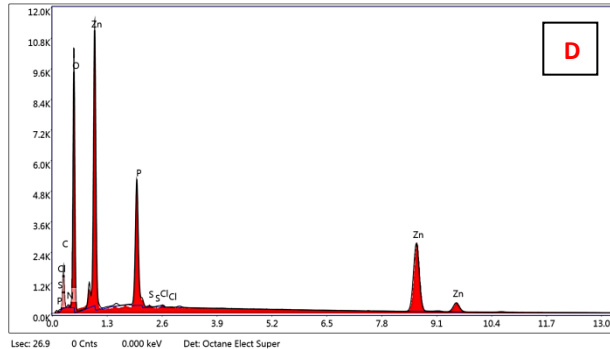
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	29,28	38,59
N	1,56	2,16
O	37,72	45,79
P	7,59	4,76
C	23,86	38,59



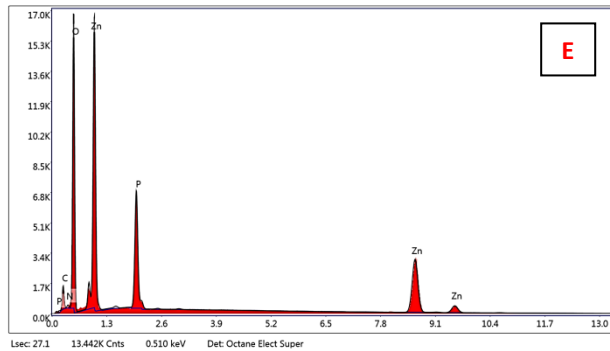
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	26,72	8,34
N	1,22	1,78
O	37,29	47,56
S	0,87	0,55
P	9,46	6,23
C	15,66	26,6
Cl	0,99	0,57



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	24,01	6,84
N	2,75	3,66
O	39,07	45,50
S	0,59	0,35
P	8,32	5,00
C	24,75	38,38
Cl	0,51	0,27



Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	35,11	31,71
N	1,31	2,00
O	35,91	48,01
S	0,06	0,04
P	9,67	6,68
C	17,81	31,71
Cl	0,103	0,08

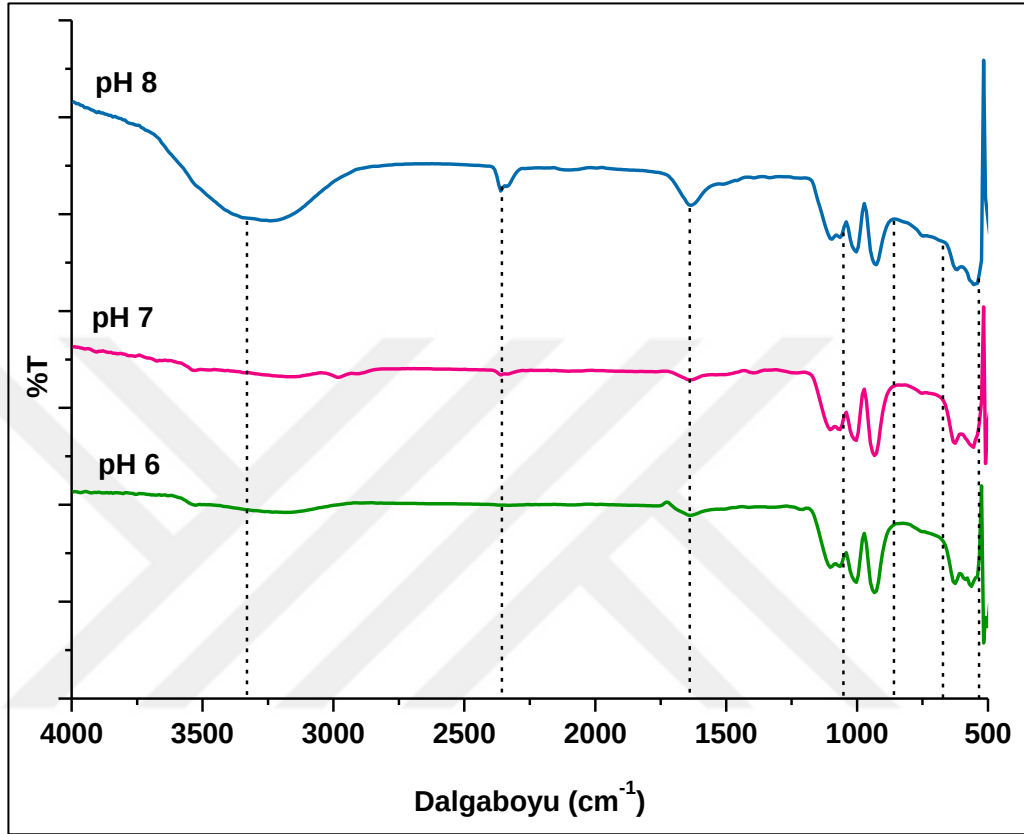


Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)
Zn	36,79	12,75
N	1,39	2,26
O	39,65	56,14
P	11,21	8,20
C	10,95	20,66

Şekil 3.90. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıları ait EDX analizleri ve sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapısında bulunan elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri A) pH 5, B) pH 6, C) pH 7, D) pH 8, E) pH 9.

EDX analizi sonucunda sentezlenen nanoçiçek malzemenin yapısında bulunan elementlerden Zn ve P elementleri Zn₃(PO₄)₂·4H₂O nanokristallerden gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir (Şekil 3.90.). Ayrıca O elementi hem de kristal yapıdan hem de liganttan gelmektedir. pH 6, pH 7 ve pH 8’de sentezlenen nanoçiçek yapıların hepsinde olması gereken elementlerin bulunduğu görülmektedir. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruluyor. Ayrıca metal iyonlarının hibrit nanoçiçeklerin oluşumunda kritik bir rol oynadığı EDX spektrumunda açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.90.’da ligant@Zn-hNFs yapılarında bulunan elementlerin ağırlık ve atomik yüzdesinin dağılımı da verilmiştir. Yapıda ağırlık olarak en çok O elementi bulunmaktadır. O elementini ise C ve Zn elementi takip etmektedir. Özellikle Cu ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, ligant@Zn-hNFs yapısındaki Zn₃(PO₄)₂’nin varlığını göstermektedir.

Sentezlenen ligant@Zn-hNFs malzemenin kimyasal yapısını araştırmak için FT-IR analizi yapıldı. Farklı pH’larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı (Şekil 3.91.).



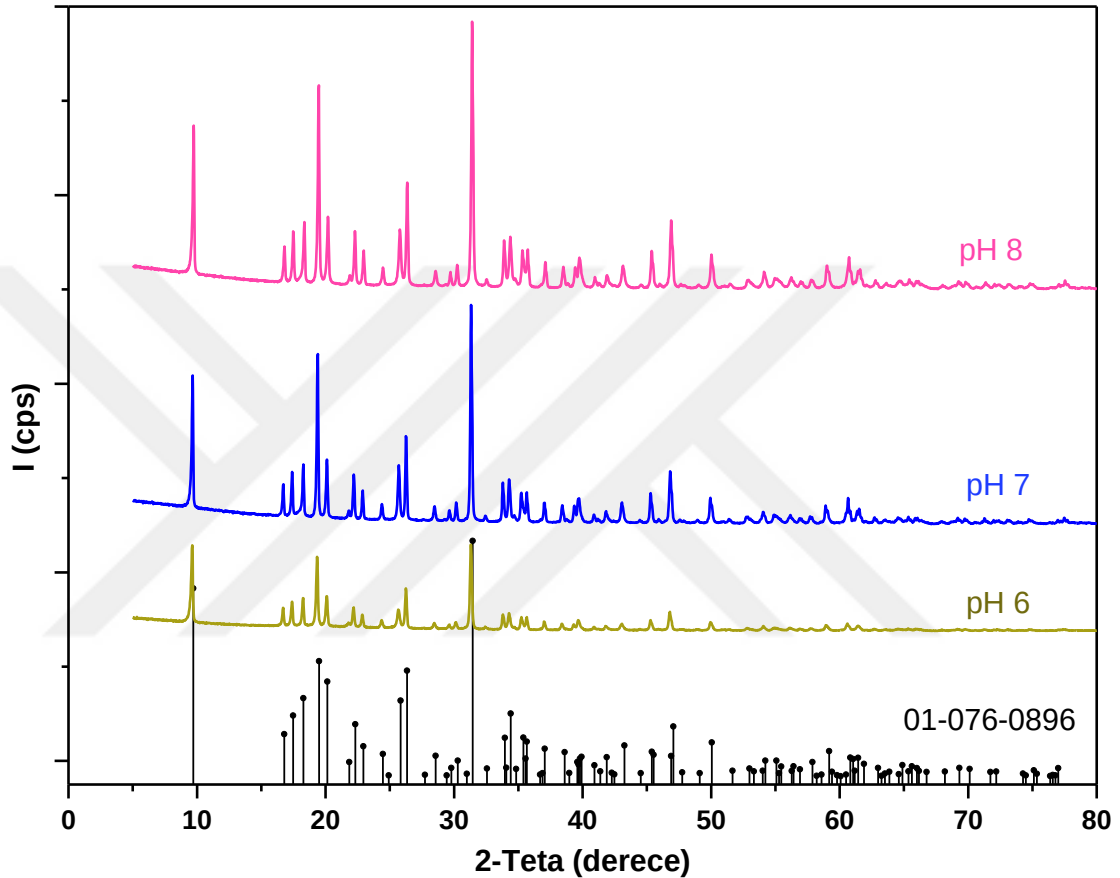
Şekil 3.91. pH 6, pH 7 ve pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR spektrumları.

Tablo 3.11. pH 6, pH 7 ve pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapılarına ait FT-IR pikleri.

<i>pH</i>	<i>IR (cm⁻¹)</i>
<i>pH 6</i>	3757(-NH), 3525(O-H), 3178 (arom. -CH), 2893(C-H), 2330, 1635(C=C), 1411, 1327(-C-N-), 1226, 1095(SO ₂), 1010(P=O), 933(P-O), 632(PO ₄ ³⁻), 563(PO ₄ ³⁻).
<i>pH 7</i>	3680(-NH), 3533(O-H), 3170(arom. -CH), 2978(C-H), 2908(C-H), 2360, 2090, 1635(C=C), 1512(C=C), 1396(-C-N-), 1242, 1103(SO ₂), 1010(P=O), 941(P-O), 756, 632(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).
<i>pH 8</i>	3842(-NH), 3788(-NH), 3263(O-H), 2839(C-H), 2738(C-H), 2360, 2106, 2098, 1643(C=C), 1512(C=C), 1396(-C-N-), 1334, 1219, 1103(SO ₂), 1002(P=O), 925(P-O), 756, 632(PO ₄ ³⁻), 555(PO ₄ ³⁻).

Şekil 3.91. ve Tablo 3.11. incelendiğinde pH 6, pH 7 ve pH 8 için ligant@Zn-hNFs yapısının oluştuğu açıkça görülmektedir. ligant@Zn-hNFs yapıya ait karakteristik pikler olan PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~632 cm⁻¹ civarında, P=O ve P-O germe bantlarının varlığı ~1010 cm⁻¹ ve ~940 cm⁻¹ civarında bütün pH’larda gözlenmiştir bu da bize sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların hepsinde fosfat gruplarının bulunduğunu gösterdi. -OH grubuna ait 3300-3500 cm⁻¹ de görülen yayvan pik bütün pH’larda belirgin olarak görüldü. Ayrıca N-H, Ar-H ve C-H (alifatik) germe bantları sırasıyla ≈3800–3500 cm⁻¹, ≈3150– 3000 cm⁻¹ ve ≈3000–2700 cm⁻¹ arasında bütün pH’larda görüldü. 1300-1400 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı -C-N- grubunun yapıda olduğunu açıkça göstermektedir. Bu sonuçlar amin grubu ve metal iyonları arasındaki koordinasyon ile Ligant-3’ün yapıya dahil olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca moleküler bağlanmanın meydana geldiği N-H gerilme titreşimlerinde küçük frekans kaymalarının gözlemlendiği açıktır. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 8’de sentezlenen nanoçiçek yapı için vermiştir ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumludur.

Hibrit nanoçiçek yapıların karakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri de X-Işını Kırınımı (XRD)'dır. Farklı pH değerlerinde (pH 6-8) sentezlenen ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] yapılarına ait XRD grafikleri Şekil 3.92.'de verilmiştir. Elde edilen bu grafik Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (JCPDS Card No: 01-076- 0896) ile karşılaştırıldı.



Şekil 3.92. pH 6, pH 7 ve pH 8'de sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs yapılarına ait XRD spektrumları.

Şekil 3.92.'de ligant@Zn-hNFs yapılarının pH 6, pH 7 ve pH 8'de sentezlenen yapılarına ait XRD spektrumları verilmektedir. Cu K α tüpü kullanılarak, 2 θ aralığında 0 ile 80 dereceye kadar veri alındı (K α ₁ dalgaboyu: 1,5405 Å ve K α ₂ dalgaboyu:1.544 Å). Bu eşleştirilmiş spektrum sonuçlarına göre, pH 8'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Zn₃(PO₄)₂·4H₂O'nun (JCPDS Card No: 01-

076-0896) kırınım pikleriyle karşılaştığı ve kristal yapısının $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu Şekil 3.92.'de görülmektedir.

8 mg Ligant-3 kullanılarak pH 6, pH 7 ve pH 8'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs [ligant@ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hNFs] yapılarının XRD spektrumundaki kırınım açıları ve pH'de sentezlenen ligant@ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hNFs için hkl değerleri (miller indis) şu şekildedir;

pH 6 için (8 mg) : 9.63°, 16.67°, 17.35°, 18.29°, 19.32°, 20,103°, 22.23°, 22.94°, 24.46°, 25.75°, 26.30°, 28.53°, 29.69°, 30.24°, 31.45°, 33.76°, 34.34°, 35.31°, 35.73°, 37.07°, 38.46°, 39.77°, 40.93°, 41.77°, 43.16°, 45.29°, 46.86°, 50,02°, 52.88°, 54.01°, 54.82°, 56.19°, 57.00°, 57.87°, 59.05°, 60.63°, 61.57°, 62.80°, 64.62°, 68.00°, 69.11°, 74.83°, 77.67°.

pH 7 için (8 mg) : 9.52°, 16.67°, 17.35°, 18.21°, 19.32°, 20,103°, 22.15°, 22.84°, 24.46°, 26.20°, 26.30°, 28.38°, 29.74°, 30.08°, 31.19°, 32.58°, 33.84°, 34.36°, 35.18°, 35.68°, 36.94°, 38.49°, 39.38°, 39.62°, 40.77°, 41.90°, 42.98°, 45.39°, 46.94°, 50,02°, 52.9°, 53.96°, 54.82°, 56.32°, 56.84°, 57.61°, 58.87°, 60.70°, 61.39°, 62.83°, 64.83°, 65.51°, 66.14°, 69.03°, 63.9°, 71.18°, 72.09°, 73.15°, 74.75°, 77.51°.

pH 8 için (8 mg) : 9.71° (0 2 0), 16.77° (2 0 0), 17.45° (2 1 0), 18.29° (0 1 1), 19.50° (2 2 0), 20,106° (1 1 1), 21.84° (1 2 1), 22.31° (2 3 0), 22.92° (0 3 1), 24.39° (2 0 1), 25.73° (2 4 0), 26.30° (2 2 1), 28.67° (2 3 1), 29.74° (2 5 0), 30.29° (0 5 1), 31.37° (2 4 1), 32.63° (3 2 1), 33.97° (4 0 0), 34.31° (3 3 1), 35.44° (4 2 0), 35.78° (0 0 2), 37.04° (1 1 2), 38.54° (4 0 1), 39.51° (1 3 2), 39.85° (1 7 1), 41.06° (4 3 1), 41.95° (1 4 2), 43.24° (2 8 0), 45.42° (4 6 0), 46.97° (2 7 1), 50.07° (4 2 2), 51.49° (2 9 1), 53.04° (4 4 2), 54.19° (1 8 2), 55.19°, 56.29° (4 8 1), 57.11° (5 2 2), 57.84°, 59.00° (6 4 1), 60.68° (6 6 0), 61.52° (4 10 0), 62.91°, 63.54°, 64.70° (4 8 2), 68.03° (3 6 3), 69.29°, 69.87°, 71.42°, 73.31°, 74.86° (8 2 1), 77.46°.

pH 8’de sentezlenen ligant@Zn₃(PO₄)₂.4H₂O hNFs için kristalografik parametreler ise şu şekildedir:

Kristal sistem: Ortorombik

Uzay Grubu : Pnma

a (Å): 10.5970

b (Å): 18.3130

c (Å): 5.0310

Alfa (°): 90.0000

Beta (°): 90.000

Gama (°): 90.000

Ölçülen yoğunluk (g/cm³): 3.07

Hücre hacmi (10⁶ pm³): 976.60

Z: 4.00

ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂.4H₂O hNFs] için sentez koşulu:

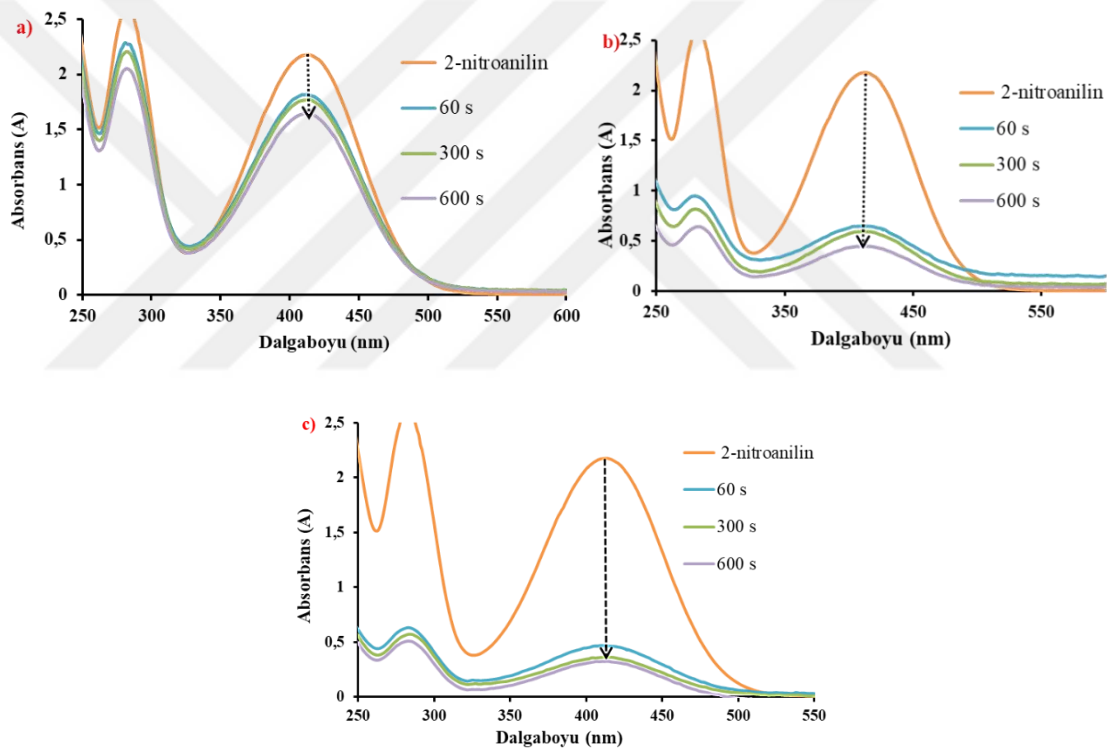
PBS: pH 8, Ligant-3: 8 mg, [Zn²⁺] = 0,05 mg/mL, 25 °C ve 72 saat inkübasyon.

3.2.4.5. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyalar Maddelerinin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının nitroaren türevlerinin fenilendiaminlere indirgenmesi tepkimesindeki katalitik etkilerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda pH 6, pH 7 ve pH 8’de 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen Zn(II) nanoçiçek yapılar katalizör olarak kullanıldı.

3.2.4.5.1. 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene İndirgenmesi

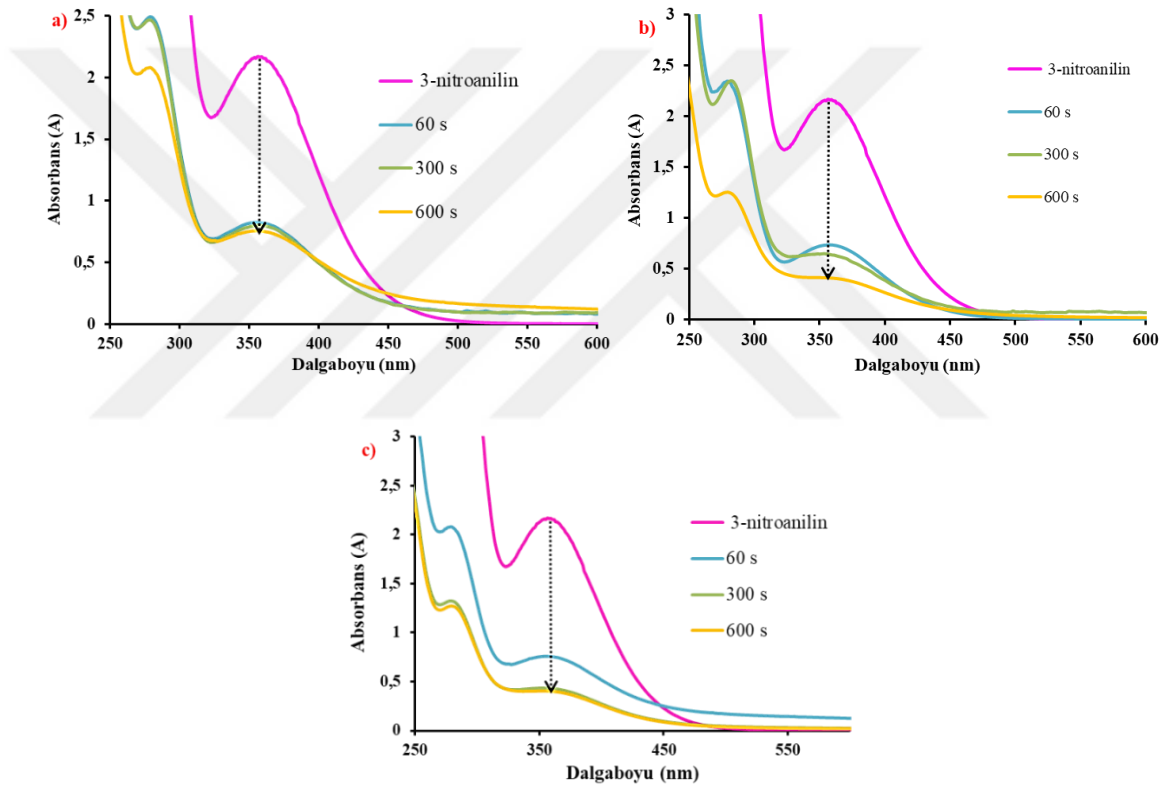
pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların 2-nitroanilin 1,2-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık 2-nitroanilin substratı kullanıldı ve 250-600 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 410 nm'de absorbans bantlarına sahip 2-nitroanilin (2-NA) substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle değişti. 2-NA substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 410 nm'de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı ve elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.93.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.93. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitroanilin zamanla bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

3.2.4.5.2. 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene İndirgenmesi

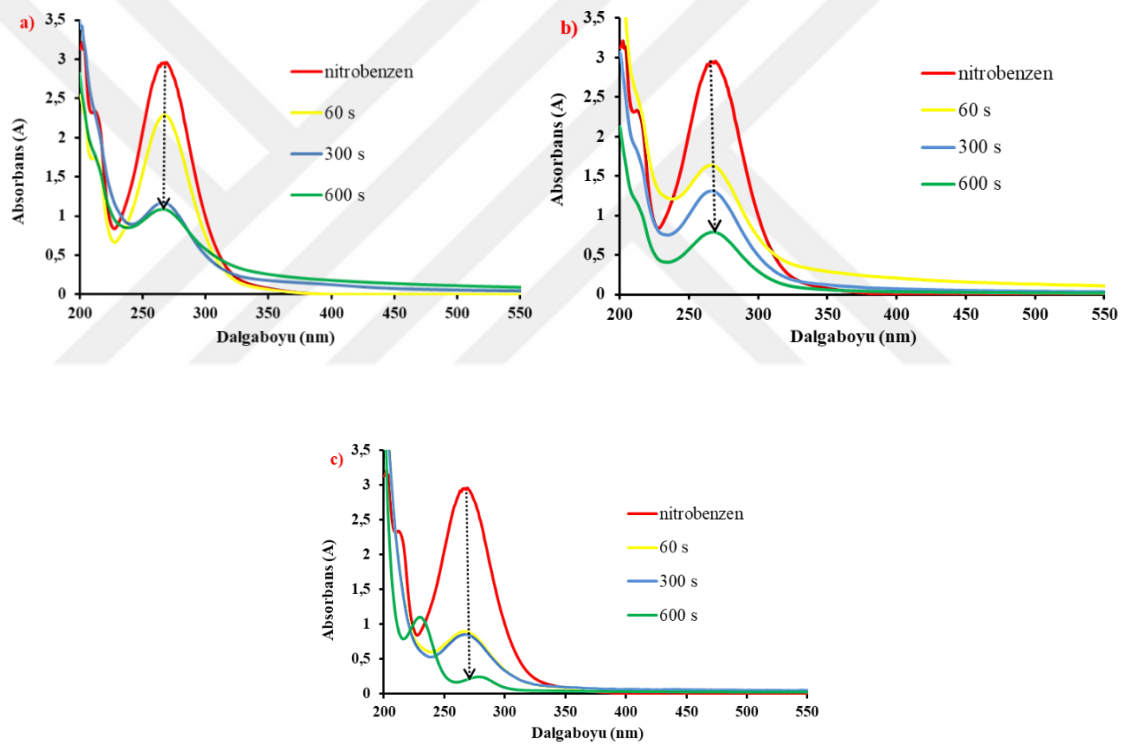
pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık 3-nitroanilin (3-NA) substratı kullanıldı ve 250-600 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 360 nm'de absorbanans piklerine sahip 3-nitroanilin substratının rengi ürün oluşumu nedeniyle yavaş yavaş açıldı. 360 nm'de absorbanans değerlerindeki azalmaya göre 600 s. sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.94.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.94. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 3-nitroanilin 1,3-diaminobenzene zamana bağlı UV-Vis absorbanans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

3.2.4.5.4. Nitrobenzenin Aminobenzene İndirgenmesi

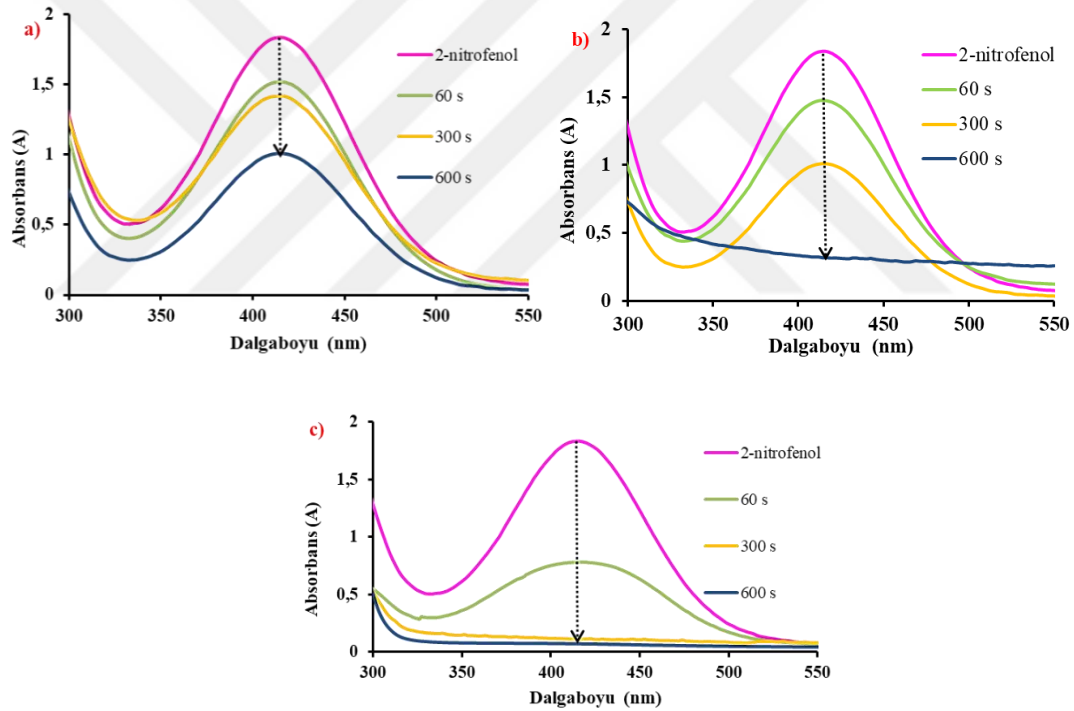
pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların nitrobenzenin aminobenzene (anilin) indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. Burada 5×10^{-4} M'lık nitrobenzen substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. Nitrobenzen substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 265 nm de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 265 nm'de absorbans değerlerindeki azalmaya göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.96.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.96. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen nitrobenzenin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

3.2.4.5.5. 2-nitrofenolün 2-aminofenole İndirgenmesi

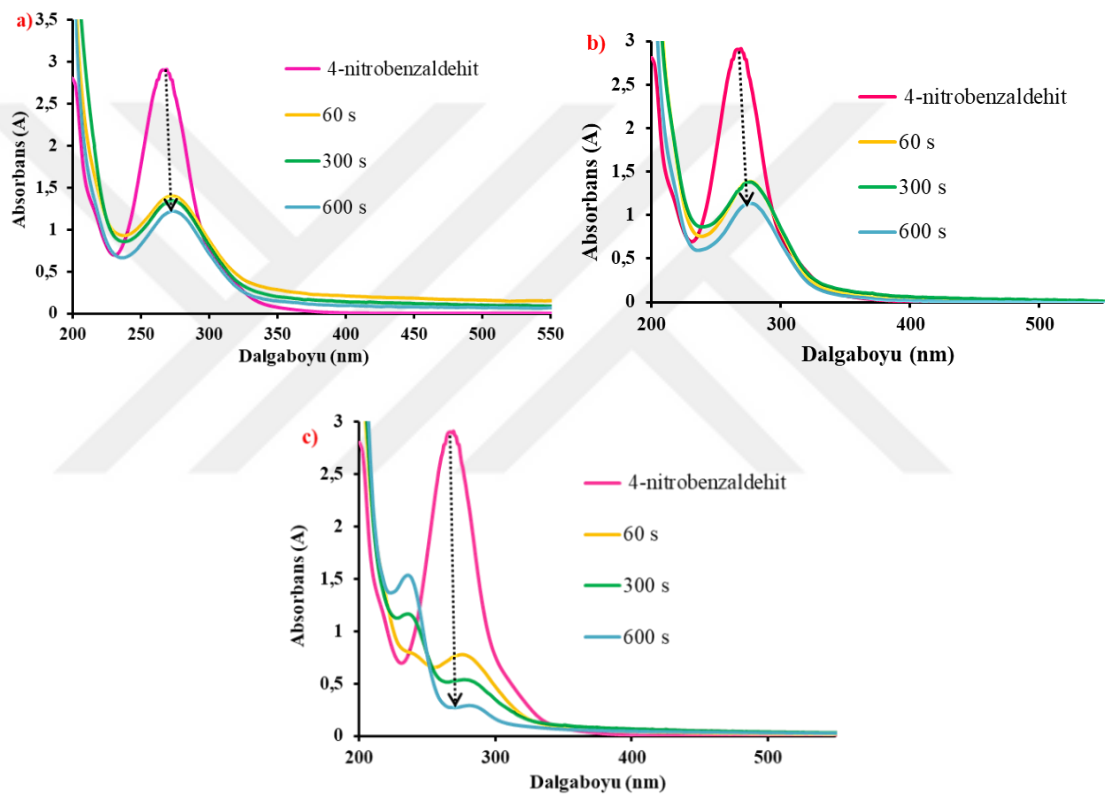
pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların 2-nitrofenolün 2-aminofenole indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi. 2-nitrofenol (2-NP) substratı için yapılan katalitik çalışmalar; 414 nm de $-\text{NO}_2$ grubuna ait pikin UV-Vis spektrumundaki değişimi ölçülerek yapıldı. 5×10^{-4} M konsantrasyon karışımına sahip 2-nitrofenol, BH_4^- iyonu ile oluşan 2-nitrofenolata ait absorbands bandı ($\lambda_{\text{max}}=414$ nm) sebebiyle sarı bir renge sahiptir ve bu renk yavaş yavaş ürünün (2-aminofenol) oluşması nedeniyle ortadan kaybolmuştur. 2-NP için 300-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 414 nm'de absorbands değerlerindeki azalmaya göre edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.97.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.97. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitrofenolün zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

3.2.4.5.6. 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite İndirgenmesi

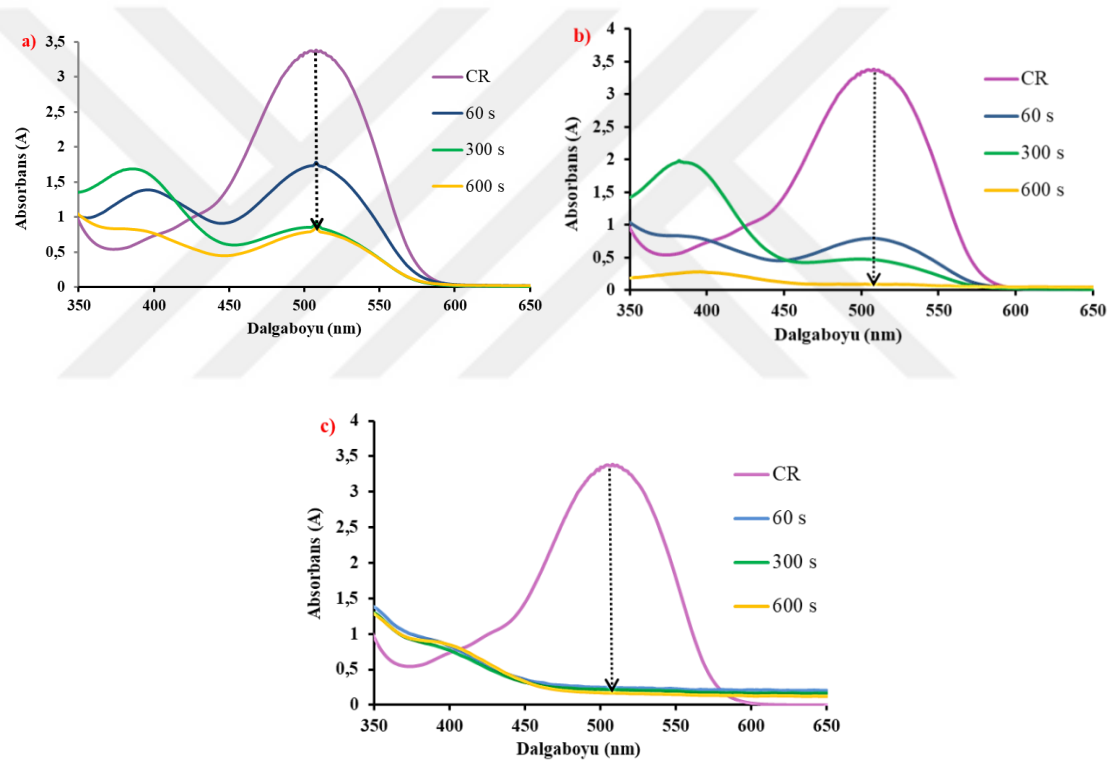
pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların 4-nitrobenzaldehitin 4-aminobenzaldehite indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada 1×10^{-4} M'lık 4-nitrobenzaldehit (4-NBA) substratı kullanıldı ve 200-550 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar dönüşüm kaydedildi. 4-NBA için 269 nm'de absorbans değerlerindeki azalmaya göre 600.s sonunda elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.98.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.98. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen 2-nitrobenzaldehitin zamana bağlı UV-Vis absorbans spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

3.2.4.5.7. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

pH 6, pH 7 ve pH 8 için 8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların cochenille red azo boyar maddesinin indirgenmesindeki katalitik aktivitesi test edildi. Burada $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık azo boyar madde kullanıldı ve 350-650 nm aralığında 0 saniyeden 600 saniyeye kadar kaydedildi. 508 nm civarında absorbands bantlarına sahip cochenille red (CR) reaktan ve oluşan ürün nedeniyle renkte dönüşüm meydana geldi ve absorbands değerlerindeki azalmaya göre elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 3.99.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.99. Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Zn-hNFs tarafından katalize edilen NaBH_4 ile indirgenen CR azo-boyar maddenin zamana bağlı UV-Vis absorbands spektrumları a) pH 6, b) pH 7, c) pH 8.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

Çiçek şekilli organik-inorganik hibrit nano malzemeler, üç boyutlu küresel nanoparçacıklar ile karşılaştırıldığında, üç boyutlu yaprak benzeri yapılara sahip olmaları nedeniyle daha yüksek yüzey-hacim oranına sahiptirler. Bu nano yapılar yüksek katalitik aktivite göstermelerinden dolayı yeni bir melez katalizör sınıfı olarak literatürde yer almıştır.

Tez kapsamında; sülfonamit içerikli bir *N*-donör ligant ve farklı metaller kullanılarak; ligant-inorganik içerikli hibrit nanoçiçek yapıların farklı parametrelerdeki sentezleri yapılarak karakterizasyon çalışmalarıyla yapıları aydınlatılmıştır. Farklı substratlar kullanılarak nitroaren türevlerinin aminobenzen türevlerine indirgenmesindeki katalitik çalışmaları yapılarak literatüre kazandırılmıştır.

Organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapıların sentezinde literatür çalışmalarına bakıldığında organik kısım olarak enzim ya da protein kullanılıyor. İlk kez Dayan ve çalışma arkadaşları tarafından TPP kullanılarak hibrit nanoçiçek yapıların sentezi gerçekleştirildi ve ilk kez nanoçiçek yapılar nitroarenlerin indirgenmesinde katalizör olarak kullanılarak katalitik aktiviteleri tayin edilerek literatüre kazandırıldı.

Bu tez kapsamında da ilk kez laboratuvar koşullarında 3 basamakta sentezlenen sülfonamit içerikli *N*-donör ligant kullanılarak (Ligant-3) ligant@metal-hNFs'lerin sentezi gerçekleştirildi. Burada Ligant-1 ve Ligant-2 başlangıç maddesi olarak kullanılırken sentezlenen Ligant-3 organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapıların sentezinde kullanıldı. Nitroaren türevleri ve azo-boyar maddelerdeki katalitik dönüşümleri tayin edilerek literatüre kazandırıldı.

4.1. Deneysel Çalışma-I: Sülfonamit İçerikli *N*-Donör Ligantların Sentezi ve Karakterizasyon Verileri Çalışmasının Tartışma ve Sonuçları

Deneysel Çalışma-I kapsamında öncelikle ligant-inorganik içerikli hibrit nanoçiçek yapıların sentezinde kullanılacak ligandın (Ligant-3) sentezi gerçekleştirildi. Öncelikle başlangıç maddesi Ligant-1 sentezlendi ve Ligant-1 kullanılarak diğer başlangıç maddesi olan Ligant-2'nin sentezi gerçekleştirildi. Sonrasında da Ligant-2 kullanılarak Ligant-3'ün sentezi gerçekleştirildi. Sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilen bileşiklerin isimleri ve kodları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel Çalışma-1 kapsamında sentez ve karakterizasyonları gerçekleştirilen bileşikler.

Sentez ve Karakterizasyonu Gerçekleştirilen Bileşik Adı (IUPAC)	Kodu
<i>N,N</i> -4-klorobenzen-sülfonil- <i>m</i> -fenilendiamin	Ligant-1
4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzen-sülfonamit	Ligant-2
4-kloro- <i>N</i> -(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzen-sülfonamit	Ligant-3

4.1.1. Karakterizasyon Verileri

Sülfonamit içerikli *N*-donör ligantların sentez yolları Şekil 2.2., 2.3. ve 2.4.'te gösterildi ve ayrıntılı olarak anlatıldı. ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR karakterizasyon işlemleri sonucunda elde edilen spektrumlar daha öncesinde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldı.

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden)amino) fenil)benzen-sülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2.), aromatik protonlara ait olan pikler 8,83-6,95 ppm aralığında gözlemlendi. İmin bağı (-CH=N-) üzerindeki proton ise δ=12,77 ppm'de pik vermiştir. Ayrıca -OH yapısında bulunan proton ise 10,57 ppm de

pik vermiştir. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenziliden) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-2) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubuna bağlı karbon piki (-CH=N-) 164,2 ppm de gözlemlenirken, aromatik bölgede bulunan karbon gruplarına ait pikler 114,0-160,6 ppm aralığındaki piklerle gözlemlendi (Şekil 3.3.)

4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.7.'de verilmiştir. Burada 7,36-5,81 ppm arasında aromatik protonlara ait olan pikler gözlemlendi. -NH- yapısında bulunan proton 5-6 ppm arasında pik verirken, -CH₂ üzerindeki proton ise δ =4,05 ppm'de pik vermiştir. 4-kloro-*N*-(3-((2-hidroksibenzil) amino) fenil) benzensülfonamit (Ligant-3) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, -N-CH₂ grubuna bağlı karbon piki 42,3 ppm de gözlemlenirken, aromatik bölgede bulunan karbon gruplarına ait pikler 103,1-155,4 ppm aralığındaki piklerle gözlemlendi (Şekil 3.8.). Ligant-2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 164,2 ppm'de imin yapısına ait (-CH=N-) pik gözlenirken Ligant-3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda bu pik kaybolarak 42,3 ppm'de -N-CH₂- grubuna ait pik olarak kendini göstermiştir.

Ligant-2 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda -NH- ve -OH bağına ait bantlar sırasıyla 3741 cm⁻¹ ve 3240 cm⁻¹'de belirlendi. İmin bazlarına ait -C=N- gerilme titreşimleri genellikle 1610-1640 cm⁻¹ de görülür ve spektrumda da 1620 cm⁻¹ de -C=N- bağına ait gerilme titreşimleri belirlendi (Şekil 3.4.).

Ligant-3 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda -NH- bağına ait titreşim bantları 3757 cm⁻¹ ve 3533 cm⁻¹ de görüldü. Ayrıca -OH bağına ait yayvan olan gerilme piki 3209 cm⁻¹ de varlığını gösterdi. C-N- bağına ait gerilme bandı ise 1152 cm⁻¹ de belirlendi. Sonuç olarak bu frekans değerleri sonucunda Ligant-3 bileşiğinin yapısını doğrulayıcı titreşim piklerine sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 3.9.).

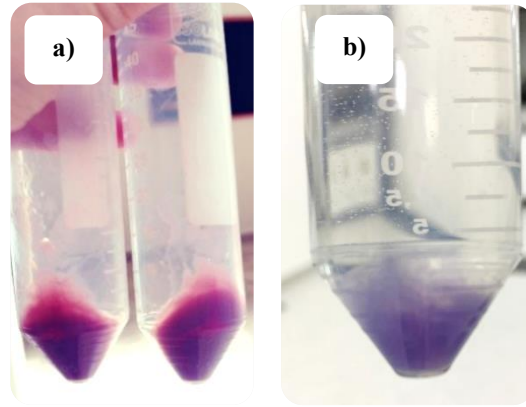
Ligant-2 ve Ligant-3'ün karakterizasyon işlemleri UV-Vis spektrofotometresiyle de desteklendi. Ligant-2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumunda, 269 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ ve 344 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görüldü. (Şekil 3.5.) Ligant-3 için UV-Vis spektrumu incelendiğinde; $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ bantlarına ait geçişleri gösteren pikler ise sırasıyla 261 nm ve 306 nm civarında gözlemlendi (Şekil 3.10.).

4.2. Deneysel Çalışma-II: ligant@metal-hNFs Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmalarının Tartışma ve Sonuçları

Bölüm 3 “Bulgular” kısmında Şekil 3.12’de farklı metal iyonları kullanılarak sentezlenen ligant@metal-hNFs’lerin görüntüleri verildi. Sentezlenen ligant@inorganik hNFs malzemelerin renklerini belirleyen temel faktör, nanoçiçek yapıların sentezinde kullanılan metal iyonudur. ligant@inorganik hNFs’lerin sentezinde kullanılan metal iyonunun türüne göre renklerin değiştiği belirlendi. Mn(II) iyonu kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapı beyaz-sütlü kahve arası, Co(II) iyonu kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapı pembe-mor, Cu(II) iyonu kullanıldığında oluşan nanoçiçek yapı mavi-turkuaz ve Zn(II) iyonu kullanılarak sentezlenen nanoçiçek yapı beyaz renkli olarak elde edildi.

Deneysel çalışmalar sırasında, ligant@Cu-hNFs yapıların sentezinde metal iyonu olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanıldı. ligant@Cu-hNFs malzeme sentezlendiğinde elde edilen nanoçiçek yapının rengi sentez için kullanılan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin renginden daha soluk bir renkti. Bunun nedeni; d-d geçişlerinden biri olan Laporte yasaklı geçişler ve yapıdaki kristal suyudur. Bu geçişler oluşan komplekslerin soluk renkli olmalarına yardımcı olurlar. Ayrıca renk değişiminin oluşması kompleks oluştuğunu gösteriyor. Zn metali $4s^2 3d^{10}$ elektron yapısına sahiptir. d orbitalleri dolu olduğundan dolayı geçişler yoktur. Bu durum ligant@Zn-hNFs’nin rensiz olmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, ligant@inorganik hNFs’lerin sentezinde kullanılan organik maddeden (enzim, protein, ligant) bağımsız olarak sentezlenen yapıların renklerinin metal iyonu türüne göre değiştiği görüldü.

Sentezlenen ligant@inorganik hNFs’lerin renkleri üzerinde sentez pH’sının da etkisi bulunmaktadır. Deneysel çalışmalar sırasında, ligant@Co-hNFs yapıların sentezi için pH 5-10 aralığında sentezler gerçekleştirildi. ligant@Co-hNFs malzemeler pH 7’de sentezlendiğinde pembe-mor arasında bir renk elde edilirken, pH 9’da sentezlendiğinde ise rengin koyulaşarak mor renk aldığı gözlemlendi (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. ligant@Co-hNFs yapıların pH 7 ve pH 9’da sentezi sonucunda oluşan nanoçiçek yapılara ait renkler (a) pH 7 ve (b) pH 9.

Deneysel Çalışma-II kapsamında, öncelikle farklı pH değerlerinde (pH 5-9) ve ligant derişimlerinde ligant@Mn-hNFs [ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs] yapıların sentezi gerçekleştirildi ve karakterizasyon çalışmalarıyla yapıları aydınlatılarak optimum sentez koşulları belirlendi.

10 mM’lık PBS (pH 5-10) içerisine 120 mM’lık MnSO₄·H₂O stok çözeltisinden Mn(II) derişimi 0,8 mM olacak şekilde metal çözeltisi ve 1 mg/mL’lik stok Ligant-3 çözeltisinden 0,02 mg/mL’lik Ligant-3 eklendi. Sonrasında vorteks işlemi yapılarak oda koşullarında 3 gün inkübe edilerek ligant@Mn-hNFs’ler sentezlendi. 0,02 mg/mL ligant derişiminde Ligant-3 kullanılarak farklı pH’larda (pH 5-9) 25 °C de sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısına ait SEM görüntülerine bakıldığında, pH 5’te sentezlenen nanoçiçek yapıya bakıldığında küresel formda bir nanoçiçek morfolojisi elde edildi fakat taç yapraklar arasında tam bir homojenlik olmadığı ve yüksek gözeneklilik sergilemediği belirlendi. pH 6’da sentezlenen nanoçiçek yapıda ise yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip tek dağılımlı kompakt bir çiçek morfolojisi görüldü. pH 7’ye bakıldığında çekirdeklenme bölgelerinin yapıda mevcut olduğu ve nano ölçekli yaprakların oluştuğu açıkça görülmektedir. Fakat bu yapraklar kompakt nanoçiçek benzeri yapıları oluşturmamıştır. pH değeri 7 üzerine çıkarıldığında yani PBS bazik olduğunda ise sentezlenen nano yapıların parçalandığı görüldü ve pH 8 ve pH 9’da herhangi bir çiçek yapısı oluşmadı. En üniform ve kompakt çiçek benzeri morfoloji pH 6’da görüldü. Bu sebeple ligant@Mn-hNFs yapının sentezi için optimum sentez koşulu

olarak pH 6 belirlendi. EDX spektrumlarında pH 5, pH 6 ve pH 7 için sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısında Mn, P, O, C, N, S ve Cl elementlerin tespiti yapıların oluştuğunu doğruladı. pH 5, pH 6 ve pH 7'de sentezlenen ligant@Mn-hNFs [ligant@Mn₃(PO₄)₂·7H₂O hNFs] yapının kristal yapısı XRD ile aydınlatıldı. pH 5 ve pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapıların kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Mn₃(PO₄)₂·7H₂O'nun (JCPDS Card No :00-003-0020) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapılarının Mn₃(PO₄)₂·7H₂O'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. pH 5 ve pH 6'da elde edilen FT-IR spektrumunda ligant@Mn-hNFs'nin karakteristik absorpsiyon pikleri spektrumda gözlemlendi. pH 6 için ligant@Mn-hNFs ya ait PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~624 cm⁻¹ civarında gözlemlendi. P=O ve P-O germe bantlarının ~1041 cm⁻¹ ve ~987 cm⁻¹'de ortaya çıktığı görüldü. -NH-, -OH ve alifatik -CH gruplarına ait bantlar sırasıyla 3500-3800 cm⁻¹, 3300-3500 cm⁻¹ ve 2800-3000 cm⁻¹ aralığında görüldü. 1300-1400 cm⁻¹ de görülen titreşim bandı ise ligandın yapısında bulunan -C-N- yapısına ait banttır. Bu sonuçlar, Ligant-3 bileşiğinin yapıya dahil olduğu gösterdi.

pH 5 için ise Ligant-3 ün karakteristik piklerinin yapıda bulunduğu ve tüm FT-IR verilerinin (gerilme ve bükülme titreşimleri) elde edilen nanoçiçek yapı ile uyumlu olduğu görüldü. Fakat ligant@Mn-hNFs'nin karakteristik absorpsiyon piklerinden birisi olan ~987 cm⁻¹'de görülen (P-O) germe bandı pH 5'e ait spektrumda gözlenemedi. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs nanoçiçek yapı için verdi ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumlu olduğu görüldü.

ligant@Mn-hNFs'lerin morfolojileri üzerine ligant derişiminin etkisini belirlemek amacı ile farklı derişimlerde (0,01 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL) Ligant-3 bileşiği kullanılarak sentezler yapıldı. Bu sentezler optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 6'da gerçekleştirildi. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs'lerin SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere ligant derişimi değıştikçe nano yapıların parçalandığı görüldü. 0,01 mg/mL ve 0,05 mg/mL ligant derişiminde, çekirdeklenme bölgeleri ve nano yapraklar oluştu fakat bu yapraklar bir araya gelerek herhangi bir nanoçiçek morfoloji oluşturmamıştı.

EDX verilerinden de elde edilen sonuçlar doğrultusunda pH 6 için en uygun ligant derişiminin 0,02 mg/mL olduğu belirlendi.

10 mM'lık PBS (pH 5-10) içersine 120 mM'lık $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisinden Co(II) derişimi 0,8 mM olacak şekilde metal çözeltisi ve 1 mg/mL'lik stok Ligant-3 çözeltisinden 0,02 mg/mL'lik Ligant-3 eklendi. Sonrasında vorteks işlemleri yapılarak oda koşullarında 3 gün inkübe edilerek ligant@Co-hNFs malzemeler sentezlendi. Sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısına ait SEM görüntülerine bakıldığında, pH değıştikçe morfolojilerinin değıştiği görüldü. pH 5 ve pH 6'da sentezlenen yapılara bakıldığında nano ölçekli yapraklar oluşmadığından dolayı herhangi bir çiçek morfoloji görülmeydi. pH 7 için ise çiçek morfolojisinin oluştuğu fakat yapının gözenekli olmadığı aksine plaka şeklinde daha kalın yapraklardan oluştuğu görüldü. pH 8 ve pH 9'da yaprak kalınlığının giderek arttığı ve nano yapıların gözeneklerinin kaybolup daha sıkı bir hal aldığı belirlendi. Özellikle pH 9'da oluşan nanoçiçek yapının gözenekli olmayıp tersine plaka şeklinde daha kalın yapraklardan oluşarak oldukça sıkı bir morfolojiye sahip olduğu görüldü. pH 10'da ise nanoçiçek yapıyı oluşturan kalın yaprak kısımlarının tam olarak oluşmadığı ve sentezlenen nano yapıların parçalandığı görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı ligant@Co-hNFs yapının sentezi için optimum sentez koşulu olarak pH 9 belirlendi. EDX analizlerinde ise yapıda en çok O elementinin bulunduğu, O elementini Co, C ve P elementlerinin takip ettiği görüldü. Özellikle, Co ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, ligant@Co-hNFs yapısındaki $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nanokristallerinin varlığını göstermektedir. XRD spektrumlarına göre, pH 7, pH 8 ve pH 9'da sentezlenen ligant@Co-hNFs yapılarının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'nın (JCPDS Card No: 00-041-0375) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapılarının $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü. Sentezlenen ligant@Co-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. PO_4^{3-} (primer fosfat kristalleri) iyonlarına ait karakteristik P–O, P=O titreşimler bantları ligant@Co-hNFs molekülünün FT-IR spektrumunda açıkça görüldü. Sentezlenen ligant@Co-hNFs [ligant@ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ hNFs] ya ait PO_4^{3-} gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 624 \text{ cm}^{-1}$ civarında, P=O ve P–O germe bantlarının varlığı $\sim 1041 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 987 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. ligant@Co-hNFs'nin $3500\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$, $3300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ ve $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler

sırasıyla -NH-, -OH ve alifatik -CH gruplarının varlığını gösterdi. -C-N- grubunun yapıda olduğu 1300-1400 cm^{-1} de görülen titreşim bandı ile anlaşıldı. Tüm FT-IR verilerinin (gerilme ve bükülme titreşimleri) elde edilen nanoçiçek yapı ile uyumlu olduğu görüldü. pH 7’de sentezlenen ligant@Co-hNFs’nin karakteristik absorpsiyon piklerinden birisi olan P=O germe bandının spektrumda kaydığı görüldü. Ayrıca moleküler bağlanmanın meydana geldiği N-H gerilme titreşimlerinde küçük frekans kaymaları gözlemlendi. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 9’da sentezlenen nanoçiçek yapı için verdi ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumlu olduğu görüldü.

pH 9 için ligant derişiminin ligant@Co-hNFs’nin morfolojisi ve kimyasal yapısı üzerine etkisine bakıldığında; SEM görüntüleri sonucunda ligant derişimi 0,10 mg/mL kullanıldığında herhangi bir çiçek oluşumu gözlenmedi. 0,01 mg/mL ligant konsantrasyonunda yeterli çekirdeklenme bölgelerinin oluştuğu fakat plaka şeklindeki kalın yaprakların yapıda oluşmadığı görüldü. 0,05 mg/mL ligant konsantrasyonunda plaka şeklindeki kalın yaprakların oluştuğu ve bunların bir araya gelerek nanoçiçek benzeri bir yapıyı oluşturduğu görüldü. Fakat morfolojik olarak nanoçiçek yapıya en yakın olan 0,02 mg/mL ligant konsantrasyonunda pH 9’da sentezlenen yapıdır. EDX spektrumuna bakıldığında, her bir derişim için yapıdaki elementler ve bu elementlerin ağırlık / atomik yüzdeleri de pH 9’da nanoçiçek yapıya en yakın ligant derişiminin 0,02 mg/mL olduğunu destekledi.

Deneyssel Çalışma-II kapsamında ligant@Cu-hNFs malzemelerin sentezinde öncelikle farklı pH değerlerinde (pH 5-10) ve ligant derişimlerinde ligant@Cu-hNFs [ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs] yapıların sentezi gerçekleştirildi ve karakterizasyon çalışmalarıyla yapıları aydınlatılarak optimum sentez koşulları belirlendi.

10 mM’lık PBS (pH 5-10) içersine 120 mM’lık CuSO₄·5H₂O stok çözeltisinden Cu(II) derişimi 0,8 mM olacak şekilde metal çözeltisi ve 1 mg/mL’lik stok Ligant-3 çözeltisinden 0,02 mg/mL’lik Ligant-3 eklendi. Sonrasında vorteks işlemi yapılarak oda koşullarında 3 gün inkübe edilerek ligant@Cu-hNFs yapılar sentezlendi. Burada ligant@Cu-hNFs’lerin morfolojileri üzerine pH ve ligant derişiminin etkilerini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde ve farklı pH değerlerinde çalışmalar yapıldı.

Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde, pH 5, pH 6 ve pH 10 da oluşan yapıların morfolojik olarak çiçek şeklinde oldukları fakat küresel formda bulunmadıkları görüldü. Bunun nedeni de oluşan taç yaprakların dağınık ve parçalı şekilde olmasıydı. pH 7'de çiçek benzeri bir yapının oluştuğu fakat yaprakların homojen dağılmadığı ve üniform yapıda olmadığı görüldü. pH 8 ve pH 9'da sentezlenen nanoçiçek yapılarda yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip tek dağılımlı çiçek morfolojisi görüldü. pH'8 de oluşan nanoçiçek yapıdaki yaprakların tek düzen ve daha sıkı olması nedeniyle üniform ve kompakt çiçek benzeri morfoloji pH 8 de görüldü. Bu sebeplerden dolayı ligant@Cu-hNFs yapının sentezi için optimum sentez koşulu olarak pH 8 belirlendi. Hibrit nanoçiçek malzemelerin yüksek yüzey alanına, gözenekliliğe ve katmanlı yapıya sahip olmaları katalitik çalışmalarda bu malzemelerin kullanılabilmesine olanak sağlayan önemli bir özelliktir.

0,02 mg/mL Ligant-3 bileşiği kullanılarak elde edilen ligant@Cu-hNFs'lerin EDX ile nanoçiçek yapılarda bulunması gereken Cu, C, O, N, P, S ve Cl elementlerinin varlığı belirlendi. Bütün pH'larda, sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapıların hepsinde olması gereken elementlerin bulundu görüldü. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruladı. Cu ve P elementlerinin pikleri sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs nanoçiçek yapıda bulunan Cu₃(PO₄)₂·3H₂O nanokristallerinden gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir. O elementine ait pik ise hem ligantdan hem de kristal yapıdan gelmektedir. Ayrıca Cu, O ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri, yapıdaki Cu₃(PO₄)₂·3H₂O'nun varlığını gösterdi.

Sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemenin kimyasal yapısı FT-IR analizi ile belirlendi. ligant@Cu-hNFs yapıya ait karakteristik pikler olan PO₄³⁻ gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı ~555 cm⁻¹ ve ~620 cm⁻¹ civarında, P=O ve P-O germe bantlarının varlığı ~1033 cm⁻¹ ve ~980 cm⁻¹ civarında bütün pH'larda gözlemlendi. -OH grubuna ait olan yayvan pik 3000-3300 cm⁻¹'de, N-H, Ar-H, C-H (alifatik) ve -C-N- germe bantları sırasıyla ~3800-3300 cm⁻¹, ~3150-3000 cm⁻¹, ~3000-2850 cm⁻¹ ve 1300-1400 cm⁻¹'de bütün pH'larda görüldü. Bu durum ligandın yapıya dahil olduğunu gösterdi.

Farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemelerin kristal yapıları XRD ile aydınlatıldı. pH 5, pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9’da sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılarının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun (JCPDS Card No: 00-022-0548) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının Cu₃(PO₄)₂·3H₂O’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü.

Daha sonra ligant derişimin nanoçiçek yapıların morfolojisine ve kimyasal yapısına nasıl etki ettiğini görmek amacıyla; pH 7, pH 8 ve pH 9 için ligant derişimi 0,02 mg/mL, 0,01 mg/mL, 0,05 mg/mL ve 0,10 mg/mL olacak şekilde ligant derişim taraması yapıldı. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda; bütün pH’larda ligant@Cu-hNFs malzemelerin sentezinde ligant derişimi 0,02 mg/mL’den farklı olduğunda nanoçiçeklerin gözenek boyutlarının değişmeye başladığı ve dolayısıyla morfolojilerinin tamamen değiştiği görüldü. EDX, FT-IR ve XRD analizleri de ligant@Cu-hNFs malzemenin sentezinde en uygun ligant derişiminin 0,02 mg/mL olduğunu doğruladı. Sonuç olarak, nanoçiçek yapıların sentezinde kullanılan organik maddenin derişimi hibrit nanoçiçek yapıların morfolojisinde ve kimyasal yapısında önemli bir rol oynamaktadır.

Zn(II) metal iyonu kullanılarak nanoçiçek yapıların sentezi klasik nanoçiçek yapıların sentezinden farklıdır. Zn, 4s² 3d¹⁰ yapısında olan bir geçiş elementi olmasından dolayı Zn(II) metali kullanılarak nanoçiçek yapıların sentezi zordur. ligant@Zn-hNFs yapıların sentezinde Zhang ve arkadaşlarının önerdiği sentez yöntemi kullanıldı. Öncelikle hNFs’lerin sentezinde kullanılacak optimum ligant miktarı (mg) belirlendi. Bu sebeple pH 7’de 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentez yapıldı ve karakterizasyon çalışmalarıyla yapısı aydınlatılarak en uygun ligant miktarı belirlendi.

pH 7’de farklı miktarlarda Ligant-3 kullanılarak (4 mg, 8 mg ve 16 mg) sentezlenen ligant@Zn-hNFs [ligant@Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hNFs] yapısına ait SEM görüntülerine bakıldığında 4 mg ligant kullanıldığında yapının henüz herhangi bir oluşum göstermediği ve plakaların nanoçiçek yapı oluşturmak için bir araya gelmediği görüldü. 16 mg ligant kullanıldığında ise nanoçiçek yapının oluştuğu fakat yapraklarda yığılmaların olduğu belirlendi. Kullanılan ligant miktarı 8 mg olduğunda ise yapının gözenekli olmadığı

aksine plaka şeklinde daha kalın yapraklardan oluştuğu ve bu yaprakların nanoçiçek yapı oluşturmak için bir araya geldiği görüldü. Optimum sentez ligant miktarı olarak en iyi morfolojik oluşum 8 mg ligant kullanıldığında oluştuğu belirlendi. 8 mg ligant kullanılarak sentezlenen yapıda nanoçiçek yapıdan ve ligantdan gelmesi gereken elementlerin tamamının yapıda mevcut olduğu görüldü. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruladı.

pH 7’de, 4 mg, 8 mg ve 16 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısının bileşenleri arasındaki kimyasal yapı ve etkileşim FT-IR analiziyle açıklandı. Sonuç olarak; ligant@Zn-hNFs yapıları için karakteristik hNFs absorpsiyon pikleri 4 mg ve 16 mg kullanıldığında spektrumda tam olarak görülemedi. 8 mg için ligant@Zn-hNFs yapıya ait PO_4^{3-} gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı $\sim 555 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. P=O ve P–O germe bantları $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi. Ligant molekülüne ait olan karakteristik -NH- titreşim bandı $3500\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, -OH grubuna ait yayvan bant $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, alifatik -CH yapısına ait titreşim bantları ise $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görüldü. -C-N- grubuna ait olan bant ise $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görüldü. Sonuç olarak; FT-IR spektrumu da nanoçiçek oluşumu için en uygun ligant miktarının 8 mg olduğunu destekledi.

8 mg Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hNFs yapısına ait XRD spektrumu incelendiğinde yapının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’nun (JCPDS Card No:00-003-0020) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü.

8 mg Ligant-3 kullanılarak sentez pH’sını belirlemek amacıyla farklı pH’larda (pH 5-9) ligant@Zn-hNFs yapılar sentezlendi. SEM görüntülerine bakıldığında, pH 5 ve pH 9 için plaka şeklindeki kalın yapraklar oluştu fakat bu plakalar bir araya gelerek çiçek benzeri yapıları oluşturamadı. pH 6, pH 7 ve pH 8 için ise plakaların bir araya gelerek nanoçiçek yapısına benzer yapılar oluşturduğu görüldü ve pH 6’da oluşan plakalar parçalı şekilde olup homojen halde değilken, pH 7’de sentezlenen yapıda ise plakalar biraz daha kalınlaşıp daha düzenli hale gelmeye başladığı belirlendi. pH 8’de ise oluşan plakaların daha düzenli ve hep aynı kalınlıkta olduğu görüldü. Çiçek benzeri morfolojiye en yakın olan yapının pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapısının olduğu görüldü.

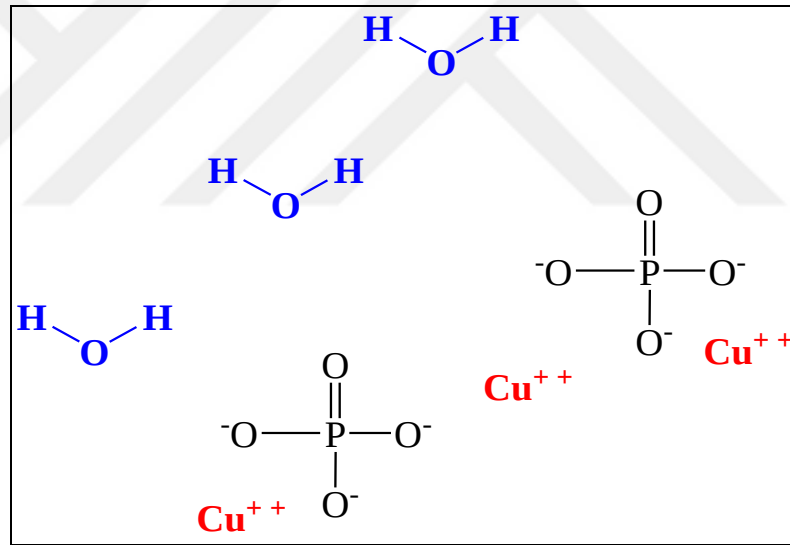
EDX analizine bakıldığında, Zn ve P elementleri $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ nanokristallerden gelirken C, N, S, Cl ise ligantdan gelmektedir. O elementi ise hem nanokristal yapısından hem de ligantdan gelmektedir. pH 6, pH 7 ve pH 8’de sentezlenen nanoçiçek yapıların hepsinde olması gereken elementlerin bulunduğu görüldü. Bu elementlerin EDX analizi ile yapıda tespiti, yapının oluştuğunu doğruladı. Yapıda ağırlık olarak en çok O elementinin bulunduğu, O elementini ise C ve Zn elementi takip ettiği görüldü. Özellikle, Cu ve P elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdesi, ligant@Zn-hNFs yapısındaki $Zn_3(PO_4)_2$ ’nin varlığını göstermektedir.

pH 6, pH 7 ve pH 8 için ligant@Zn-hNFs yapısının FT-IR spektrumlarına bakıldığında, nanoçiçek yapısına ait karakteristik pikler olan PO_4^{3-} gruplarının bükülme titreşimlerinin varlığı $\sim 555\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 632\text{ cm}^{-1}$ civarında, P=O ve P–O germe bantlarının varlığı $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ civarında bütün pH’larda görüldü. Elde edilen bu veriler sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapıların hepsinde fosfat gruplarının bulunduğunu gösterdi. Nanoçiçek yapının sentezinde kullanılan Ligant-3’ün yapısındaki karakteristik pikler bütün pH’larda belirgin olarak görüldü. N–H, –OH, Ar–H ve C–H (alifatik) germe bantları sırasıyla $\sim 3800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, $\sim 3150\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlendi. FT-IR spektrumu en iyi sonucu pH 8’de sentezlenen nanoçiçek yapı için gösterdi ve tahmin edilen malzeme yapısıyla uyumlu olduğu belirlendi.

XRD spektrumuna bakıldığında, pH 8’de sentezlenen ligant@Zn-hNFs yapının kristal yapı sergilediği ve kırınım piklerinin $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ’nun (JCPDS Card No: 01-076-0896) kırınım pikleriyle çakıştığı ve kristal yapısının $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ’nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu görüldü.

ligant@metal-hNFs malzemelerin sentezinde kullanılan ligant sülfonamit içerikli N-donör ligandır. Koordinasyon kimyasına bakıldığında, N-donör ligantlar metal ile kompleks oluştururken ortaklanmamış elektron çiftlerini metale sunarlar ve aralarında koordine kovalent bağ oluşur. Hibrit nanoçiçek yapıların sentezinde organik kısım olarak protein veya enzim kullanıldığında, büyüme mekanizması 3 basamakta bildirilmiştir. Fakat biyomoleküller ile metal fosfatlar arasındaki etkileşimler tam olarak anlaşılamamıştır. Biyomoleküller ve metal fosfatlar arasındaki etkileşimler, bu hibrit malzemelerin ilave işlevselliklerinin sinerjik bir şekilde artmasında önemli bir rol

oyunadığı tahmin edilmektedir. Aynı şekilde organik kısım olarak ligant kullanıldığında bu ligandın nanoçiçeklerin oluşum-büyüme aşamalarındaki etkisi bilinmemektedir. ligant@Cu-hNFs yapıların kendiliğinden birleşmesi, metal iyonları ile nitrojen atomları içeren ligant molekülleri arasındaki koordinasyon etkileşimi ile sağlandı. Ligant molekülleri, metal-fosfat kristallerinin çekirdeklenmesini tetiklemek için hibrit nanoçiçeklerin taç yapraklarını birbirine bağlayan bir "yapıştırıcı" görevi görür. Fakat net bir bağdan bahsedilemiyor, ligant ile metal fosfat arasındaki etkileşimler tam olarak aydınlatılamamıştır. Ligant, ortaklanmamış elektron çifti sayesinde Cu atomunun boş d orbitallerine girerek metal ile fosfat arasında köprü görevi yapıyor. Bu çalışmanın devamı olarak ligandın hibrit nanoçiçek yapıya nasıl bağlandığının araştırılarak literatüre kazandırılması hedeflenmektedir. Şekil 4.2.'de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısı görülmektedir.



Şekil 4.2. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısı.

4.3. Deneysel Çalışma-III: Sentezlenen ligant@metal-hNFs Yapılarının Nitroaren Türevlerinin ve Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Etkilerinin İncelenmesi ile İlgili Çalışmaların Tartışma ve Sonuçları

Sentezi ve karakterizasyonu yapılan ligant@metal-hNFs materyallerinin nitroarenlerin ve azo-boyar maddelerin indirgenmesi tepkimesindeki katalitik çalışmaları yapılarak katalitik aktiviteleri belirlendi. ligant@metal-hNFs materyalleri tepkime ortamında çözünmeden kalarak tepkime ortamından farklı bir fazda bulunurlar. Katalizörler, reaktant ve substratların katalizörlerin yüzeyine kısa bir süreliğine adsorbe olmasından dolayı elde edilen katalitik tepkime ortamından kolaylıkla ayrılabilirler.

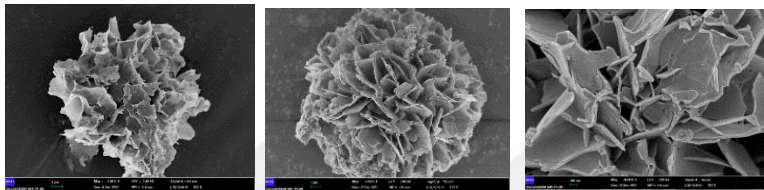
Katalitik indirgeme, bir vericiden bir alıcıya elektron transferidir ve çiçek benzeri hibrit nanoçiçek yapılar elektron aktarım merkezi olarak görev alır. Katalitik bir reaksiyon, reaksiyon ortamına katalizörün eklenmesiyle hızlı bir şekilde başlar. Burada nitroaren ve NaBH_4 , çözelti ortamının tamamına yayılmış halde bulunurlar ve metal merkezi çevresinde katalizör ile etkileşime girerler. İlk olarak BH_4^- iyonları katalizör görevi yapan nanoçiçek yapıdaki metalin etrafında dağılır. Sonrasında ise metal, BH_4^- ten substrata elektron aktarımını sağlar. Bu çevrimdeki elektron aktarım hızı arttıkça hız sabitinin değeri de artar. Sonuç olarak; katalitik çalışmalarda verimlilik, katalizör bileşimine yani metalin türüne ve substratın türüne bağlıdır. Bununla beraber çiçek yapısı da malzemelerin katalitik verimliliğine etki eden diğer bir etkidir. Ayrıca fonksiyonel gruplar, aromatik/alifatik gruplar, gözeneklilik, parçacık boyutu/yüzey alanı, yeniden kullanılabilirlik gibi bazı parametreler katalitik verimlilikte önemlidirler ve katalitik dönüşümü etkilerler.

Azo boyar madde yapısında olan boyar maddeler genelde içeriğindeki çift bağdan kaynaklı olarak çevreye ve insan sağlığına zararlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. ligant@metal-hNFs materyallerinin azo boyar maddelerin indirgenmesi tepkimelerindeki katalitik aktifliğinin araştırılması için substrat olarak cochenille red (CR) azo boyar maddesi seçildi.

4.3.1. Sentezlenen ligant@Mn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

ligant@Mn-hNFs materyallerin katalitik verimlilikleri, sulu ortamda hidrojen kaynağı olarak BH_4^- iyonu ve nitroaren içeren substratlar kullanılarak belirlendi.

Tablo 4.2. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Mn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm değerleri.



Substrat	pH 5 Dönüşüm (%)	pH 6 Dönüşüm (%)	pH 7 Dönüşüm (%)
2-nitroanilin	49,1	67,1	21,0
	65,9	72,5	35,6
	68,4	75,2	59,0
3-nitroanilin	63,1	61,9	63,0
	68,1	88,4	64,2
	70,5	89,6	67,4
4-nitroanilin	44,1	40,6	46,2
	49,5	77,6	51,2
	60,9	97,6	67,6
Nitrobenzen	55,6	59,0	23,1
	58,9	68,6	41,1
	63,1	93,4	59,4
2-Nitrofenol	7,1	62,3	13,2
	14,2	67,9	17,0
	53,9	68,6	20,3
4-nitrobenzaldehit	68,5	73,8	52,3
	69,4	90,7	54,7
	74,0	96,2	59,2

Elde edilen çiçek yapılarının morfolojileri, malzemelerin yüzey alanlarını arttırdığı gibi katalitik verimi de artırıyor mu acaba? Bu sebeple ligant@Mn-hNFs yapılar için sentez pH'sı 6 olmasına rağmen çiçek görüntüsünün elde edildiği pH 5, pH 6 ve pH 7 için katalitik çalışmalar gerçekleştirildi.

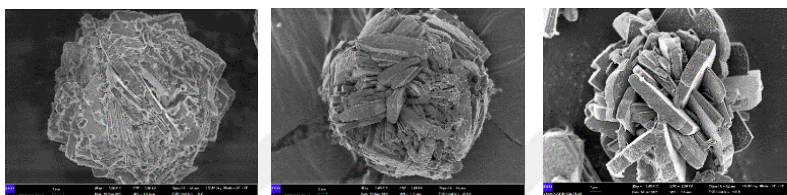
Farklı nitroaren substratları ve farklı pH'larda (pH 5-7) sentezlenen ligant@Mn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm değerleri Tablo 4.2.'de verildi. Tablo incelendiğinde; pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs malzemelerin dönüşüm değerlerinin yüksek olduğu ve sonuç olarak en aktif katalizör özelliği gösterdiği belirlendi. ligant@Mn-hNFs yapılar için optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 6 en aktif katalizör özelliği gösterdi. pH 6'da sentezlenen ligant@Mn-hNFs katalizörü en iyi katalitik özelliğini 4-nitroanilin substratında gösterdi ve nitroanilinin üç izomerinin indirgenme oranlarının 4-NA > 3-NA > 2-NA sırasını takip ettiği görüldü. Tabloya bakıldığında 2-nitrofenol substratı kullanıldığında pH 5 (%53,9) ve pH 7'de (%20,3) sentezlenen yapının oldukça düşük dönüşüm verdiği görüldü. ligant@Mn-hNFs için optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 6 katalizörü 2-nitrofenolde 600 saniye sonunda %68,6'lık göstererek en düşük aktifliği bu substratta verdi. ligant@Mn-hNFs malzeme için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 6'nın (ligant derişimi: 0,02 mg/mL) aynı zamanda katalitik verimliliğinin en yüksek çıkması, çiçek morfolojisinin malzemelerin katalitik verimi üzerinde etkisinin olduğunu doğruladı.

ligant@Mn-hNFs katalizörünün azo boyar maddelerin indirgenmesi tepkimelerindeki aktifliğinin araştırılması için, substrat olarak cochenille red azo boyar maddesi seçildi. 600 saniyelik tepkime süresi sonucunda; pH 5'te sentezlenen katalizör için: %93,4 - %95,4 - %96,8'lik dönüşüm elde edildi. pH 6'da sentezlenen katalizör için: %95,6 - %97,1 - %97,4'lik dönüşüm elde edildi. pH 7'de sentezlenen katalizör için: %47,5 - %73,8 - %76,1'lik dönüşüm elde edildi.

4.3.2. Sentezlenen ligant@Co-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

ligant@Co-hNFs materyallerin katalitik verimlilikleri, sulu ortamda hidrojen kaynağı olarak BH_4^- iyonu ve nitroaren içeren substratlar kullanılarak belirlendi.

Tablo 4.3. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Co-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.



<i>Substrat</i>	<i>pH 7 Dönüşüm (%)</i>	<i>pH 8 Dönüşüm (%)</i>	<i>pH 9 Dönüşüm (%)</i>
<i>2-nitroanilin</i>	16,0	36,8	91,0
	45,0	69,8	93,4
	48,6	85,3	95,0
<i>3-nitroanilin</i>	61,2	69,4	64,4
	63,7	74,7	89,4
	65,2	78,0	91,8
<i>4-nitroanilin</i>	47,7	42,3	48,5
	51,9	44,1	51,4
	55,6	52,0	81,9
<i>Nitrobenzen</i>	41,3	38,0	60,10
	52,8	44,5	85,9
	60,3	88,0	90,7
<i>2-Nitrofenol</i>	6,5	37,1	89,9
	19,5	84,5	91,4
	48,6	91,8	93,9
<i>4-nitrobenzaldehit</i>	45,6	40,8	81,7
	49,6	60,0	84,8
	53,3	81,8	86,9

Elde edilen çiçek yapılarının morfolojileri, malzemelerin yüzey alanlarını arttırdığı gibi katalitik verimi de artırıyor mu acaba? Bu sebeple ligant@Co-hNFs yapılar için sentez pH'sı 9 olmasına rağmen çiçek görüntüsünün elde edildiği pH 7, pH 8 ve pH 9 için katalitik çalışmalar gerçekleştirildi.

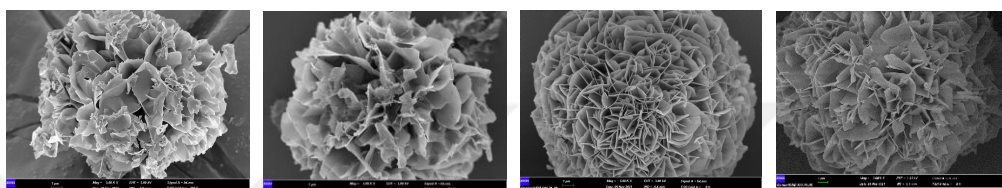
Nitroaren içeren substratlar ve farklı pH'larda (pH 7-9) sentezlenen ligant@Co-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm değerleri Tablo 4.3.'te verildi. Tablo incelendiğinde; ligant@Co-hNFs yapılar için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 9, bütün substratlarda en iyi dönüşümü göstererek (% 81'in üzerinde dönüşüm) en aktif katalizör olarak belirlendi. pH 9'da sentezlenen ligant@Co-hNFs katalizörü, en iyi dönüşümü %95 ile 2-nitroanilinde ve en düşük dönüşümü %81,9 ile 4-nitroanilinde gösterdi. Katalitik performansın arttığı 2-nitroanilin indirgenmesinde elektron veren bir grup mevcut olmasına rağmen, bu elektron veren grubun (-NH₂) konumu *para* pozisyonunda olduğunda katalitik performansta bir düşüş meydana geldi. pH 7, pH 8 ve pH 9 için morfolojileri ve kimyasal yapıları düşünüldüğünde elde edilen dönüşüm değerleri, çiçek morfolojisinin malzemelerin katalitik verimi üzerinde oldukça etkili olduğunu gösterdi.

ligant@Co-hNFs katalizörünün azo-boyar maddelerin indirgenmesi tepkimelerindeki aktifliğinin araştırılması için, substrat olarak cochenille red azo boyar maddesi seçildi. 600 saniyelik tepkime süresi sonucunda; pH 7'de sentezlenen katalizör için: %48,6 - %76,1 - %90,9'lik dönüşüm elde edildi. pH 8'de sentezlenen katalizör için: %86,8 - %94,5 - %95,8 dönüşüm elde edildi. pH 9'da sentezlenen katalizör için: %96,9 - %97,4 - %98,2'lik dönüşüm elde edildi.

4.3.3. Sentezlenen ligant@Cu-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin ve Azo Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

ligant@Cu-hNFs materyallerin katalitik verimlilikleri, sulu ortamda hidrojen kaynağı olarak BH_4^- iyonu ve nitroaren içeren substratlar kullanılarak belirlendi.

Tablo 4.4. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.



<i>Substrat</i>	<i>pH 6 Dönüşüm (%)</i>	<i>pH 7 Dönüşüm (%)</i>	<i>pH 8 Dönüşüm (%)</i>	<i>pH 9 Dönüşüm (%)</i>
<i>2-nitroanilin</i>	12,4	35,5	93,8	36,6
	20,6	49,8	94,1	66,9
	36,4	93,0	98,3	95,8
<i>3-nitroanilin</i>	65,0	61,6	62,4	61,9
	67,0	64,4	86,2	88,4
	67,9	69,4	92,1	89,6
<i>4-nitroanilin</i>	16,8	32,0	60,5	25,1
	48,4	47,0	87,5	81,7
	55,1	87,9	97,1	95,3
<i>Nitrobenzen</i>	41,4	25,0	73,3	54,0
	60,2	63,2	79,4	59,9
	62,3	75,1	93,0	88,2
<i>2-nitrofenol</i>	13,0	44,3	84,5	44,6
	57,1	81,1	96,8	91,1
	67,9	84,3	97,5	94,7
<i>4-nitrobenzaldehit</i>	54,2	58,2	89,3	74,6
	55,5	68,1	89,5	81,9
	60,10	74,3	90,7	84,2

Nitroaren türevi substratları ve farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik çalışmalarda elde edilen dönüşüm değerleri Tablo 4.4.'te verildi. Buradaki temel amaç; farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörlerinin farklı nitroaren içeren substratlar kullanıldığında aktif katalizör özelliği gösterip göstermediğine bakarak substrat türünün katalitik verimliliğe etkisini görmektir. Ayrıca ligant@Cu-hNFs malzeme için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda optimum sentez pH'sı pH 8 (ligant derişimi:0,02 mg/mL) olarak belirlenmişti. Yapılan katalitik çalışmalar acaba bu sonucu destekliyor mu? Elde edilen çiçek yapılarının morfolojileri, malzemelerin yüzey alanlarını arttırdığı gibi katalitik verimi de arttırıyor mu acaba? Bu sebeple ligant@Cu-hNFs yapılar için sentez pH'sı 8 olmasına rağmen çiçek görüntüsünün elde edildiği pH 6, pH 7, pH 8 ve pH 9 için katalitik çalışmalar gerçekleştirildi. Tablo incelendiğinde; pH 8 ve pH 9'da sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörlerinin aktif katalizörler olduğu ve dönüşüm değerlerinin yüksek olduğu belirlendi. ligant@Cu-hNFs yapılar için optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 8'de, ligant@Cu-hNFs katalizörü bütün substratlarda %90'ın üzerinde dönüşüm göstererek en aktif katalizör olarak belirlendi. Ayrıca %98,3'lük dönüşüm ile en iyi katalitik özelliğini 2-nitroanilin ve %90,7'lik dönüşüm göstererek diğer substratlara göre en düşük dönüşümü 4-nitrobenzaldehit substratı gösterdi. Nitroanilinin üç izomerinin indirgenme oranlarının 2-NA > 4-NA > 3-NA sırasını takip ettiği ve dönüşümün %90'ın üzerinde olduğu görüldü.

2-nitroanilin (2-NA) substratı kullanılarak farklı pH değerlerinde sentezlenen ligant@Cu-hNFs yapılar için 600 s sonundaki dönüşümler; pH 6 için %36,4, pH 7 için %93, pH 8 için %98,3 ve pH 9 için %95,8 olarak elde edildi. Sonuç olarak, çiçek morfolojisinin malzemelerin katalitik verimi üzerinde etkisinin olduğu dönüşüm yüzdelerinden de açıkça görülmektedir.

ligant@Cu-hNFs katalizörünün azo-boyar maddelerin indirgenmesi tepkimelerindeki aktifliğinin araştırılması için substrat olarak cochenille red azo boyar maddesi seçildi. 600 saniyelik tepkime süresi sonucunda; pH 6'da sentezlenen katalizör için: %74,7 - %96,9 - %97,2'lik dönüşüm elde edildi. pH 7'de sentezlenen katalizör için: %76,4 - %86,5 - %98,7'lik dönüşüm elde edildi. pH 8'de sentezlenen katalizör için: %97,1 - %98,4 -

%98,8'lik dönüşüm elde edildi. pH 9'da sentezlenen katalizör için: %85,1 - %97,8 - %98,2'lik dönüşüm elde edildi. cochenille red, bütün pH'larda sentezlenen nanoçiçek katalizörler ile %95'in üzerinde dönüşüm gösterdi.

Katalitik çalışmalar sonucunda; pH 8'de sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzeme için 2-nitroanilin (2-NA) substratı kullanılarak 60-300-600 s sonundaki katalitik dönüşüm; %93,8, %94,1 ve %98,3 olarak kaydedildi (Şekil 3.58.). Aynı katalitik çalışma bütün şartlar aynı tutulup sadece süre 15-30-60 s şeklinde değiştirilerek tekrarlandı. 410 nm'de 15.s'de %46,8'lik dönüşüm, 30.s'de %79,9'luk dönüşüm ve 60.s'de % 93,9'luk bir dönüşüm elde edildi (Şekil 3.72.). Bu sonuç; katalitik dönüşümün yaklaşık %94'lük kısmının 60 saniyede gerçekleştiğini gösterdi.

Farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu-hNFs malzemenin farklı substratlar kullanılarak nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini belirlemek için yapılan çalışmalarda daha önce yapılan çalışmalar dikkate alınarak katalizör miktarı 2 mg olarak kullanıldı. Peki kullanılan katalizör miktarı dönüşümü ne kadar etkiliyor? Bu amaçla; pH 8'de 0,02 mg/mL Ligant-3 kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizöründen 1 mg kullanılarak 2-nitroanilin'in 1,2 diaminobenzene indirgenmesindeki katalitik aktivitesi tayin edildi (Şekil 3.73.). 410 nm'de 60-300-600 saniye sonunda elde edilen dönüşümler şu şekilde kaydedildi: %38,0 %44,0 ve %48,7'dir. Şekil 3.27.'de 2 mg ligant@Cu-hNFs malzeme kullanıldığında katalitik dönüşüm %93,8, %94,1 ve %98,3 olarak kaydedildi ve sonuç olarak katalitik çalışmalar için optimum katalizör miktarı 2 mg olarak belirlendi.

Organik-inorganik çiçek benzeri hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar için yüzey alanının büyüklüğü oldukça önemli bir özelliktir. Bu sebeple sentezlenen Cu(II) nanoçiçek yapılar için en iyi morfolojik ve kimyasal yapıya sahip olarak optimum sentez pH'sı olan pH 8'de sentezlenen nanoçiçek yapı (ligant derişimi 0,02 mg/mL) örnek nanoçiçek olarak belirlenerek agat havan yardımıyla homojen olarak ezildi ve katalitik çalışmalardaki aktivitesi tayin edildi. Öğütme işleminden sonra 2-nitroanilin substratı kullanılarak (katalizör 2 mg) yapılan katalitik çalışma sonucunda %70,3, %72,8 ve %79,4'lük dönüşüm tayin edildi (Şekil 3.77.). Öğütme işleminden önce yapılan katalitik çalışmada

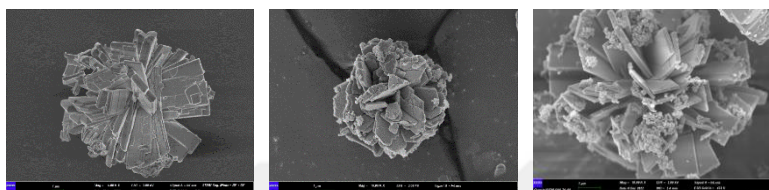
ise elde edilen dönüşümler; %93,8, %94,1 ve %98,3 şeklindeydi (Şekil 3.58.). Sonuç olarak; yüzey alanı küçüldüğünde katalitik aktivite de düşüyor.

Organik kısım olarak Ligant-3 ve inorganik kısım olarak Cu(II) kullanılarak farklı pH'larda sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs için yapılan katalitik çalışmalar sonucunda 2-nitroanilin (2-NA) substratı için en iyi katalitik dönüşüm % 98,3'lük dönüşüm ile pH 8'de elde edilmiştir. pH 8'de sentezlenen ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs için optimize edilmiş reaksiyon şartlarında 2-nitroanilin için 600 saniyede 5 kez yeniden kullanılabilirlik çalışmaları yapıldı. Yapılan geri dönüşüm çalışmaları sonucunda geri dönüşümler (1-5) %98.3, % 96.1, %94.9, %92.4, %83.8 olarak kaydedildi. Katalitik aktivite her döngüde azalmasına rağmen, indirgeme reaksiyonunun dönüşüm oranı minimum %83.8 'i gösterdi. Sonuç olarak performans kayıpları az miktarda da olsa yaşandı fakat yeniden kullanılabilirlik çalışmaları sonucunda dönüşümlerin iyi düzeyde sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs malzemenin geri dönüşüm çalışması sonrası morfolojisi ve kimyasal yapısı ile ilgili bilgi almak için karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Elde edilen karakterizasyon verileri (SEM, EDX, FT-IR ve XRD) sonucunda Cu(II) nanoçiçek yapısının morfolojik olarak en baştaki çiçek yapısını koruyamamaya deformasyon olduğu SEM (Şekil 3.80.) analizinde açıkça görüldü. EDX, FT-IR ve XRD analizleri sonucunda da geri dönüşüm çalışması sonrasında ligant@Cu₃(PO₄)₂·3H₂O hNFs'nin kimyasal yapısını büyük ölçüde koruduğu belirlendi (Şekil 3.81., Şekil 3.82. ve Şekil 3.83.).

4.3.4. Sentezlenen ligant@Zn-hNFs Yapının Nitroaren Türevlerinin Azo-Boyar Maddelerin İndirgenmesi Tepkimelerindeki Katalitik Etkileri

ligant@Zn-hNFs materyallerin katalitik verimlilikleri, sulu ortamda hidrojen kaynağı olarak BH_4^- iyonu ve nitroaren içeren substratlar kullanılarak belirlendi.

Tablo 4.5. Nitroaren substratları ve farklı pH’larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.



Substrat	pH 6 Dönüşüm (%)	pH 7 Dönüşüm (%)	pH 8 Dönüşüm (%)
2-nitroanilin	16,4	70,2	78,4
	18,6	72,7	83,4
	24,5	79,2	85,0
3-nitroanilin	62,0	66,0	65,0
	63,0	70,5	79,9
	65,1	80,9	81,4
4-nitroanilin	48,0	50,9	51,9
	49,5	55,1	93,4
	50,2	57,6	94,7
Nitrobenzen	22,6	44,5	69,5
	60,10	55,6	71,1
	63,2	73,2	93,8
2-nitrofenol	17,3	19,5	57,5
	22,8	47,2	93,9
	44,9	82,8	96,2
4-nitrobenzaldehit	52,1	54,3	73,9
	54,0	55,0	81,8
	58,9	62,5	90,6

Elde edilen çiçek yapılarının morfolojileri, malzemelerin yüzey alanlarını arttırdığı gibi katalitik verimi de artırıyor mu acaba? Bu sebeple ligant@Zn-hNFs yapılar için sentez pH'sı 8 olmasına rağmen çiçek görüntüsünün elde edildiği pH 6, pH 7 ve pH 8 için katalitik çalışmalar gerçekleştirildi.

Nitroaren türevi substratları ve farklı pH'larda sentezlenen ligant@Zn-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm değerleri Tablo 4.5.'te verildi. Tablo incelendiğinde; ligant@Zn-hNFs yapılar için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda optimum sentez pH'sı olarak belirlenen pH 8, bütün substratlarda en yüksek dönüşümü göstererek en aktif katalizör olarak belirlendi. pH 8'de sentezlenen ligant@Zn-hNFs katalizörü, en iyi dönüşümü % 96,2 ile 2-nitrofenolde ve en düşük dönüşümü %81,4 ile 3-nitroanilinde gösterdi. Nitroanilin'in üç izomerinin indirgenme oranlarının 4-NA > 2-NA > 3-NA sırasını takip ettiği görüldü. Tablodaki dönüşümler incelendiğinde; ligant@Zn-hNFs (pH 8) > ligant@Zn-hNFs (pH 7) > ligant@Zn-hNFs (pH 6) sonucuna varılabilir. Elde edilen bu sonuçlar, çiçek morfolojisinin malzemelerin katalitik verimi üzerinde oldukça etkili olduğunu gösterdi. ligant@Zn-hNFs yapının sentezi sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarının katalitik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ile uyumluluk gösterdiği görüldü.

ligant@Zn-hNFs katalizörünün azo-boyar maddelerin indirgenmesi tepkimelerindeki aktifliğinin araştırılması için, substrat olarak cochenille red azo boyar maddesi seçildi. 600 saniyelik tepkime süresi sonucunda; pH 6'da sentezlenen katalizör için: %47,2 - %72,1 - %74,7'lik dönüşüm elde edildi. pH 7'de sentezlenen katalizör için: %76,1 - %86 - %97,1'lik dönüşüm elde edildi. pH 8'de sentezlenen katalizör için: %92,5 - %93,5 - %95,0'lik dönüşüm elde edildi.

Tablo 4.6. ligant@metal-hNFs katalizörleri kullanılarak nitroarenlerin ve azo boyaların (CR) katalitik çalışmalarının sonuçları.

	Dönüşüm (%)						
	2-NA ^a	3-NA ^a	4-NA ^b	4-NBA ^c	NB ^a	2-NP ^a	CR ^b
ligant@Mn-hNFs (pH 6)	67.1	61.9	40.6	73.8	59.0	62.3	95.6
	72.5	88.4	77.6	90.7	68.6	67.9	97.1
	75.2	89.6	97.6	96.2	93.4	68.6	97.4
ligant@Co-hNFs (pH 9)	91.0	64.4	48.5	81.7	60.1	89.9	96.9
	93.4	89.4	51.4	84.8	85.9	91.4	97.4
	95.0	91.8	81.9	86.9	90.7	93.9	98.2
ligant@Cu-hNFs (pH 8)	93.8	62.4	60.5	89.3	73.3	84.5	97.1
	94.1	86.2	87.5	89.5	79.4	96.8	98.4
	98.3	92.1	97.1	90.7	93.0	97.5	98.8
ligant@Zn-hNFs (pH 8)	78.4	65.0	51.9	73.9	69.5	57.5	92.5
	83.4	79.9	93.4	81.8	71.1	93.9	93.5
	85.0	81.4	94.7	90.6	93.8	96.2	95.0

^a 5x10⁻⁴ M, ^b 2,5x10⁻⁴ M, ^c 1x10⁻⁴ M

Sentezlenen ligant@metal-hNFs yapılar için yapılan katalitik çalışmalarda elde edilen dönüşümlere bakıldığında (Tablo 4.6.);

- ✓ ligant@Cu-hNFs için en iyi katalitik performans, pH 8’de sentezlenen hNFs ve 2-nitroanilin substratına aittir.
- ✓ ligant@Mn-hNFs için en iyi katalitik performans, pH 6’da sentezlenen hNFs ve 4-nitroanilin substratına aittir.
- ✓ ligant@Co-hNFs için en iyi katalitik performans, pH 9’da sentezlenen hNFs ve 2-nitroanilin substratına aittir.
- ✓ ligant@Zn-hNFs için en iyi katalitik performans, pH 8’de sentezlenen hNFs ve 2-nitrofenol substratına aittir.

Elde edilen bu sonuçlar, ligant@metal-hNFs’lerin sentezi sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla ve elde edilen morfolojik görüntüleriyle uyumlu olduğunu ve çiçek morfolojisinin malzemelerin katalitik verimi üzerinde oldukça etkili olduğunu gösterdi.

Nitroaren substratlarının indirgenmesinde ligant@metal-hNFs'lerin aktiflik sıralamaları şu şekildedir:

- 2-nitroanilin substratı için: ligant@Cu-hNFs > ligant@Co-hNFs > ligant@Zn-hNFs > ligant@Mn-hNFs
- 3-nitroanilin substratı için: ligant@Cu-hNFs > ligant@Co-hNFs > ligant@Mn-hNFs > ligant@Zn-hNFs
- 4-nitroanilin substratı için: ligant@Mn-hNFs > ligant@Cu-hNFs > ligant@Zn-hNFs > ligant@Co-hNFs
- Nitrobenzen substratı için: ligant@Cu-hNFs > ligant@Zn-hNFs > ligant@Mn-hNFs > ligant@Co-hNFs
- 2-Nitrofenol substratı için: ligant@Cu-hNFs > ligant@Zn-hNFs > ligant@Co-hNFs > ligant@Mn-hNFs
- 4-nitrobenzaldehit substratı için: ligant@Mn-hNFs > ligant@Zn-hNFs > ligant@Cu-hNFs > ligant@Co-hNFs

Sentezlenen ligant@metal-hNFs'lerin, nitroarenlerin indirgenmesindeki katalitik aktifliklerine bakıldığında; ligant@Cu-hNFs (pH 8) için %90-%98'lik dönüşüm, ligant@Mn-hNFs (pH 6) için %68-%97'lik dönüşüm, ligant@Co-hNFs (pH 9) için %81-%95'lik dönüşüm ve ligant@Zn-hNFs (pH 8) için %81-%96'lık dönüşüm elde edildi. Cu(II) metali kullanılarak sentezlenen ligant@Cu-hNFs katalizörü, diğer metal merkezli katalizörlere göre en aktif katalizör olarak belirlendi.

Tablo 4.6. incelendiğinde 2-nitrofenol bütün ligant@metal-hNFs'lerde yüksek katalitik verim gösterirken ligant@Mn-hNFs için düşük katalitik dönüşüm sergilemiştir. Bunun nedeni; metal merkezidir. Yine tabloya baktığımızda ligant@Mn-hNFs için bütün substratlar yüksek dönüşüm gösterirken 2-NA ve 2-NP substratları için bu dönüşüm değerleri düşüktür. ligant@Mn-hNFs yapılar için; nitro grupları *-orto* konumundan bağlandığında yapıdan kopmasının zorlaştığı, *-para* konumuna doğru gidildikçe kopmanın kolaylaştığı elde edilen katalitik dönüşümlerden anlaşılmaktadır. Ayrıca ligant@Mn-hNFs yapılar için; 2-NP ile metal iyonu tam olarak uyum sağlayamamış

olabilme ihtimalinden dolayı düşük katalitik dönüşüm göstermiş olabilir. Bu sebeplerle; burada kullanılan substratların türü aktiviteyi etkilemiştir.

Katalitik çalışmalardaki verimliliği etkileyen en önemli etkenlerden birisi kullanılan substratın türüdür. Substrata bağlı olan gruplar katalitik aktiviteyi etkilemektedir. Fakat yapılan bu katalitik çalışmalarda kullanılan bütün substratlar nerdeyse benzer dönüşüm verdiler. Dört farklı metali karşılaştırdığımızda, farklı substratlara verilen yanıtların, indirgeme reaksiyonundaki eğilimlerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü. Substratın konumu ve türü katalitik verimlilikte çok etkili olmamıştır. Bu da metal merkezinin katalitik döngü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca birbirlerinin izomerleri olan 2-NA, 3-NA ve 4-NA organik kirleticiler için asidik kuvvet, -NO₂ grubunun indüktif etkisi ve sterik engel katalitik aktifliği etkilemektedir. Buna göre katalitik aktiflik sıralamasının 4-NA > 2-NA > 3-NA sırasında değişmesi gerekirken, Tablo 4.6.'da bu sıramaya göre aktiflik sıralaması olan sadece ligant@Zn-hNFs katalizörüdür. Diğer ligant@metal-hNFs yapılarda sıralama birbirinden farklı olarak değişmiştir. Bütün bunlar bize şu sonucu veriyor: katalitik aktiviteye etki eden asıl etken metalin türüdür.

Sentezlenen ligant@metal-hNFs'lerin katalitik çalışmalarında, kullanılan metal iyonunun türü aktivitede aktif rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalar Zn, Co, Cu ve Mn metal iyonlarının farklı katalitik aktivitelere sahip olduğunu gösterdi.

ligant@metal-hNFs malzemeler sentezlenirken hepsi öncelikle pH 7'de sentezlendi. Daha sonra uygun sentez pH'sını belirlemek amacıyla pH taramaları gerçekleştirildi. Tablo 4.7.'de pH 7'de (0,02 mg/mL) sentezlenen ve nitroarenlerin indirgenmesinde katalizör olarak kullanılan ligant@Cu-hNFs, ligant@Co-hNFs, ligant@Mn-hNFs ve ligant@Zn-hNFs malzemelerin farklı substratlardaki 60, 300 ve 600 saniye sonundaki yüzde dönüşümleri verildi. Katalitik çalışmalarda metal merkez, borhidrür iyonlarından nitrobenzenlere elektronları aktarımını sağladığından dolayı burada sentezlenen nanoçiçek yapıda bulunan metalin türü önemlidir.

Tablo 4.7. Nitroaren substratları ve pH 7’de sentezlenen ligant@metal-hNFs katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik tepkimelerde elde edilen dönüşüm yüzdeleri.

Substrat	ligant@Mn-hNFs pH 7 Dönüşüm (%)	ligant@Co-hNFs pH 7 Dönüşüm (%)	ligant@Cu-hNFs pH 7 Dönüşüm (%)	ligant@Zn-hNFs pH 7 Dönüşüm (%)
2-nitroanilin	21,0	16,0	35,5	70,2
	35,6	45,0	49,8	72,7
	59,0	48,6	93,0	79,2
3-nitroanilin	63,0	61,2	61,6	66,0
	64,2	63,7	64,4	70,5
	67,4	65,2	69,4	80,9
4-nitroanilin	46,2	47,7	32,0	50,9
	51,2	51,9	47,0	55,1
	67,6	55,6	87,9	57,6
Nitrobenzen	23,1	41,3	25,0	44,5
	41,1	52,8	63,2	55,6
	59,4	60,3	75,1	73,2
2-Nitrofenol	13,0	6,5	44,3	19,5
	17,0	19,5	81,1	47,2
	20,3	48,6	84,3	82,8
4-nitrobenzaldehit	52,3	45,6	58,2	54,3
	54,7	49,6	68,1	55,0
	59,2	53,3	74,3	62,5

Tablo 4.7.’ye bakıldığında, pH 7’de sentezlenen ligant@metal-hNFs’lerin, nitroarenlerin indirgenmesindeki katalitik aktifliklerine bakıldığında; ligant@Cu-hNFs için %69-%93’lük dönüşüm, ligant@Mn-hNFs için %20-%60’lık dönüşüm, ligant@Co-hNFs için %48-%65’lik dönüşüm ve ligant@Zn-hNFs için %57-%82’lik dönüşüm elde edildi. Cu(II) metali kullanılarak sentezlenen katalizör, diğer metal merkezli katalizörlere göre en aktif katalizör olarak belirlendi. 2-Nitrofenol substratı ise Zn(II) metali kullanılarak elde edilen katalizörde %82,8’lik bir dönüşüm, Cu(II) metali kullanılarak elde edilen katalizörde %84,3’lük bir dönüşüm verirken Mn(II) ve Co(II) metalleri kullanılarak elde edilen katalizörlerde sırasıyla %20,3 ve %48,6’lik dönüşüm verdi.

Peki aynı katalitik çalışmaların ligant yokluğunda yapılması sonucu ne kadar etkiler? Dayan ve çalışma arkadaşları yaptıkları katalitik çalışma sonucunda 2-nitroanilin (2-NA) substratı kullanarak 4, 8 ve 12. dakika sonunda sentezledikleri TPP@CuhNfs (%26, %67 ve %94) ve TPP@CohNfs (%30, %47 ve %64) yapılar için katalitik dönüşümleri tayin etmişlerdir. Aynı çalışmayı ligant yokluğunda yaptıklarında 2-NA için 12. dakika sonunda %15'lik bir dönüşüm, 4-nitroanilin (4-NA) substratı için 12. dakika sonunda %14'lük dönüşüm ve nitrobenzen substratı kullanıldığında 12. dakika sonunda %30'luk dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca Dayan farklı bir nanomalzeme sentezleyerek 2-nitrofenol (2-NP) varlığında katalitik çalışmalarını yaparak katalitik etkisini tayin etmiştir. Ligant yokluğunda 2-NP substratının etkisini görmek amacıyla yaptığı çalışma sonucunda da $\approx$ %7'lik bir dönüşüm olduğunu belirlemiştir.

Tablo 4.8. Dayan ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda ligant yokluğunda elde edilen katalitik dönüşümler.

Katalizör	Substrat	Süre (s)	Katalitik Dönüşüm (%)	Ligant Yokluğunda Dönüşüm (%)	Referanslar
TPP@CuhNfs	2-NA	720	94	15	[110]
TPP@CuhNfs	4-NA	720	98	14	[110]
TPP@CuhNfs	Nitrobenzen	720	90	30	[110]
TPP@CohNfs	2-NA	720	64	15	[110]
TPP@CohNfs	4-NA	720	98	14	[110]
TPP@CohNfs	Nitrobenzen	720	91	30	[110]
Co ₃ O ₄ @nHAP	2-NP	720	97.8	$\approx$ 7	[205]

Tablo 4.8.'de ligant yokluğunda elde edilen katalitik dönüşümlere bakıldığında, bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen ligant@metal-hNFs'lerin nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesinde katalizör olarak aktivite gösterdikleri belirlendi.

4.3.5. Sentezlenen ligant@metal-hNFs Malzemeler için Kinetik Hesaplamalar

Tablo 4.9. ligant@metal-hNFs malzemelerin katalitik aktivite hız sabitleri.

Substrat	k (s ⁻¹) ^a			k/M (s ⁻¹ g ⁻¹) ^b		
	60 s	300 s	600 s	60 s	300 s	600 s
	(x10 ⁻²)	(x10 ⁻³)	(x10 ⁻³)	(x10 ¹)	(x10 ⁰)	(x10 ⁰)
2-NA (ligant@Cu-hNFs)	4,66	9,45	6,85	2,33	4,72	3,43
2-NA (ligant@Co-hNFs)	4,02	9,07	5,00	2,01	4,53	2,50
2-NA (ligant@Mn-hNFs)	1,85	4,31	2,33	0,93	2,15	1,16
2-NA (ligant@Zn-hNFs)	2,56	6,00	3,17	1,28	3,00	1,58
3-NA (ligant@Cu-hNFs)	1,63	6,61	4,24	0,82	3,30	2,12
3-NA (ligant@Co-hNFs)	1,72	7,51	4,18	0,86	3,75	2,09
3-NA (ligant@Mn-hNFs)	1,61	7,20	3,77	0,81	3,60	1,89
3-NA (ligant@Zn-hNFs)	1,75	5,36	2,81	0,88	2,68	1,40
4-NA (ligant@Cu-hNFs)	1,55	6,94	5,95	0,77	3,47	2,97
4-NA (ligant@Co-hNFs)	1,11	2,41	2,85	0,55	1,21	1,43
4-NA (ligant@Mn-hNFs)	0,86	4,99	6,28	0,43	2,49	3,14
4-NA (ligant@Zn-hNFs)	1,22	9,09	4,93	0,61	4,54	2,46
NB (ligant@Cu-hNFs)	2,20	5,28	4,45	1,10	2,64	2,22
NB (ligant@Co-hNFs)	1,53	6,55	3,97	0,77	3,28	1,98
NB (ligant@Mn-hNFs)	1,49	3,86	4,53	0,74	1,93	2,27
NB (ligant@Zn-hNFs)	1,98	4,14	4,66	0,99	2,07	2,33
4-NBA (ligant@Cu-hNFs)	3,74	7,52	3,97	1,87	3,76	1,99
4-NBA (ligant@Co-hNFs)	2,84	6,29	3,39	1,42	3,14	1,70
4-NBA (ligant@Mn-hNFs)	2,24	7,94	5,46	1,12	3,97	2,73
4-NBA (ligant@Zn-hNFs)	2,24	5,69	3,95	1,12	2,84	1,97
2-NP (ligant@Cu-hNFs)	3,11	1,09	6,20	1,55	5,46	3,10
2-NP (ligant@Co-hNFs)	3,84	8,18	4,68	1,92	4,09	2,34
2-NP (ligant@Mn-hNFs)	1,63	3,79	1,93	0,81	1,90	0,96
2-NP (ligant@Zn-hNFs)	1,43	9,36	5,46	0,71	4,68	2,73
CR (ligant@Cu-hNFs)	6,42	13,6	7,40	3,21	6,78	3,70
CR (ligant@Co-hNFs)	5,84	12,2	6,78	2,92	6,10	3,39
CR (ligant@Mn-hNFs)	5,22	11,9	6,14	2,61	5,96	3,07
CR (ligant@Zn-hNFs)	4,32	9,13	5,00	2,16	4,56	2,50

^aReaksiyon hızı sabiti, ^bTest edilen katalizörün miktarı (2 mg) başına reaksiyon hızı sabiti.

Ayrıca, sentezlenen ligant@metal-hNFs katalizörün katalitik performansı hakkında daha fazla bilgi edinmek için katalitik indirgeme reaksiyonlarının kinetiği analiz edilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.9.'da verilmiştir.

Katalitik reaksiyonlar için çok önemli olan bir diğer konu ise kinetik parametrelerdir. Kinetik parametreler kısacası ürün oluşumunun zamana bağlılığı anlamına gelmektedir. Kinetik denklemi belirlemek için, $\lambda_{\max}$ (nm) değerleri, ilgili denkleme bağlı olarak oluşturulmuştur. Katalitik çalışmalarda kullanılan organik kirleticilerin indirgenmesi ile ilgili kinetik denklem;

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \text{ şeklindedir.}$$

C_0 ve C_t , 0 ve t zamanlarındaki organik kirleticilerin konsantrasyonu,

k , birinci dereceden hız sabiti (s^{-1})

t , katalitik reaksiyon için zaman

UV-Visible spektrumlarında nitroarenlerin absorbanısı, reaksiyon ortamındaki konsantrasyonu ile orantılı olarak, herhangi bir t zamanındaki absorbanının (A_t) t=0 zamanındakine (A_0) oranı, herhangi bir t zamanındaki konsantrasyonun (C_t) t=0 zamanındakine (C_0) oranı ile orantılıdır. Dolayısıyla, katalitik çalışmalarda kullanılan organik kirleticilerin indirgenmesi ile ilgili kinetik denklem (birinci dereceden hız yasası denklemi) şu şekilde yazılabilir:

$$\ln(A_t/A_0) = -kt$$

A_0 ve A_t , 0 ve t zamanındaki organik kirleticilere ait absorbanstır

Sonuç olarak; indirgeme oranı (dönüşüm oranı) ne kadar yüksek olursa, hız sabiti değeri de o kadar büyük olur.

Tablo 4.9.'da katalitik aktivite hız sabiti parametreleri incelendiğinde; en iyi sonucu 2-nitroanilin ve CR substratları göstermiştir. CR substratı için bütün ligant@metal-hNFs katalizörleri yüksek reaksiyon hız sabiti değerlerine sahiptir. CR substratı dışında; 2-NA için ligant@Cu-hNFs katalizörü ile reaksiyon hızı 600. saniyede $6,85 \times 10^{-3} s^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. 2-NP substratı için bakıldığında ligant@Cu-hNFs katalizörü

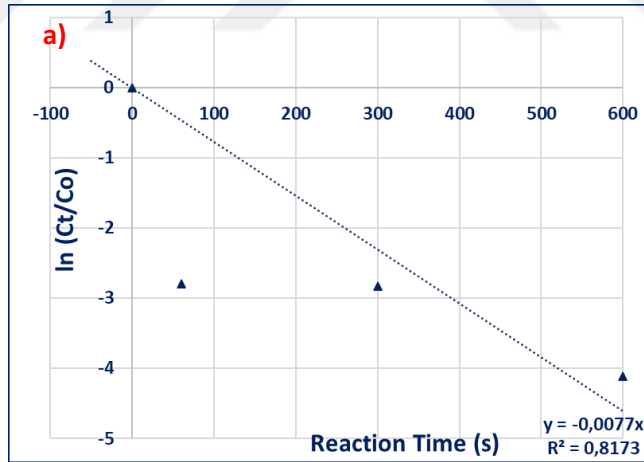
kullanıldığında hız sabiti $6,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak; ligant@Cu-hNFs katalizörü diğer katalizörlere göre bütün substratlarda yüksek katalitik hız göstermiştir.

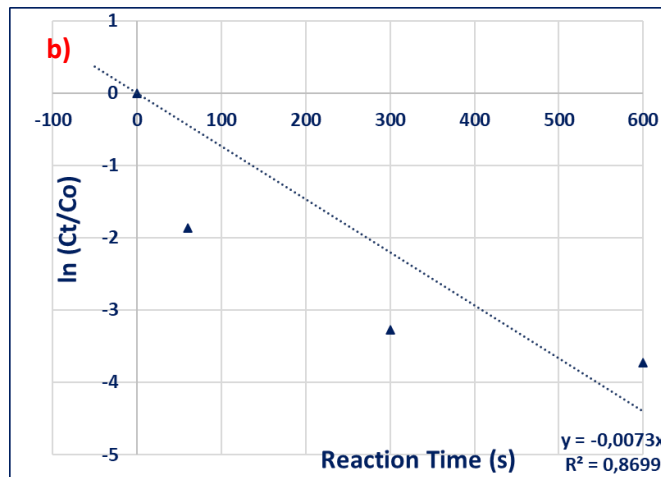
Reaksiyon hız sabitine katalizörün etkisi olduğu gibi kullanılan katalizörün miktarı da oldukça önemlidir. Bu sebeple diğer bir kinetik parametre ise k' dır. Bu parametre, k hız sabitinin eklenen katalizör miktarına oranı olarak tanımlanmıştır [259-261]. Burada M , katalizör miktarını ifade etmektedir.

$$k' = k/M$$

Sentezlenen ligant@metal-hNFs malzemelerin katalitik testler için verimlilik hız sabitleri karşılaştırılmıştır ve Tablo 4.9'da verilmiştir.

Kinetik parametrelere bakıldığında, ligant@Cu-hNFs malzemesinin bütün substratların indirgenmesinde etkili bir katalizör olarak bulunduğu açıkça görüldü. Bu performans, ligant@Cu-hNFs malzeme için 2-nitroanilin ve 2-nitrofenol substratlarının Şekil 4.3.'te reaksiyon süresine karşı $\ln (C_t/C_0)$ kinetik grafikleri ile gösterilmiştir.





Şekil 4.3. 2-nitroanilin (a) ve 2-nitrofenolün (b) ligant@Cu-hNFs malzemesi ile indirgenmesi için $\ln (C_t/C_0)$ zamana bağlı kinetik grafikleri.

Tablo 4.10.'da kimyasal kinetik reaksiyon çalışmaları ile ilgili önceden yapılan literatür çalışmalarıyla, tez çalışması kapsamında yaptığım çalışmaların karşılaştırılması verildi. Tablo 4.11'de görüldüğü gibi, sentezlediğimiz ligant@metal-hNFs nano katalizörleri, organik kirleticilerin katalitik indirgeme reaksiyonları için daha önce bildirilen katalitik çalışmalar ile karşılaştırıldığında, indirgeme reaksiyon sistemi çok kullanışlı, basit, ultra hızlı ve iyi yüzde verim eldesi özellikleriyle çevre dostu olduğu görüldü.

Tablo 4.10. İndirgeme reaksiyonlarının karşılaştırmalı verileri.

Katalizör	Substrat	Süre (s)	Katalitik Hız Sabiti (s^{-1})	Referanslar
AG-CuO hydrogel	2-NP	420	5.11×10^{-3}	[257]
Cu/Ligand@Fullerene	2-NP	300	6.78×10^{-3}	[259]
ligant@Cu-hNFs	2-NP	600	$6,20 \times 10^{-3}$	Bu Çalışma
Co_3O_4 @nHAP	2-NP	720	5.27×10^{-3}	[205]
M_1	2-NA	90	4.17×10^{-2}	[251]
M_1	4-NA	90	4.40×10^{-2}	[251]
M_1	NB	90	3.00×10^{-2}	[251]
ligant@Cu-hNFs	2-NA	600	6.85×10^{-3}	Bu Çalışma
ligant@Mn-hNFs	4-NA	600	6.28×10^{-3}	Bu Çalışma

Tablo 4.11. Literatürde nitroarenlerin indirgenmesi tepkimesinde kullanılan hNFs katalizör örnekleri ve dönüştürme verileri.

Substrat	Katalizör	Süre (s)	Dönüşüm (%)	Referanslar
2-nitroanilin	TPP@CuhNFs	720	94,0	[110]
	TPP@CohNFs	720	68,0	[110]
	Catalase/Fe ₃ O ₄ @Cu ²⁺ hNFs	1800	72,5	[109]
	ligant@Cu-hNFs	600	98,3	Bu çalışma
	ligant@Co-hNFs	600	95,0	Bu çalışma
4-nitroanilin	TPP@CuhNFs	720	98,0	[110]
	TPP@CohNFs	720	94,0	[110]
	Catalase/Fe ₃ O ₄ @Cu ²⁺ hNFs	1800	68,6	[109]
	ligant@Cu-hNFs	600	97,1	Bu çalışma
	ligant@Zn-hNFs	600	94,7	Bu çalışma
	ligant@Mn-hNFs	600	97,6	Bu çalışma
	ligant@Co-hNFs	600	81,9	Bu çalışma
Nitrobenzen	TPP@CuhNFs	720	90,0	[110]
	TPP@CohNFs	720	91,0	[110]
	Catalase/Fe ₃ O ₄ @Cu ²⁺ hNFs	1800	49,6	[109]
	ligant@Cu-hNFs	600	93,9	Bu çalışma
	ligant@Zn-hNFs	600	93,8	Bu çalışma
	ligant@Mn-hNFs	600	93,4	Bu çalışma
	ligant@Co-hNFs	600	90,7	Bu çalışma
2-nitrofenol	SOD@Cu(II) ÇhNY	300	92,5	[111]
	SOD@Co(II) ÇhNY	300	32,1	[111]
	SOD@Zn(II) ÇhNY	300	18,8	[111]
	SOD@Mn(II) ÇhNY	300	20,1	[111]
	ligant@Cu-hNFs	600	97,5	Bu çalışma
	ligant@Mn-hNFs	600	68,6	Bu çalışma
	ligant@Zn-hNFs	600	96,2	Bu çalışma
	ligant@Co-hNFs	600	93,9	Bu çalışma

Tablo 4.11.'de nitroarenlerin indirgenmesi çalışmaları ile ilgili önceden yapılan literatür çalışmalarıyla, tez çalışması kapsamında yaptığım çalışmaların karşılaştırılması verildi. Tabloda, önceki çalışmalarda katalizör olarak kullanılan maddeler, çeşitli metaller kullanılarak sentezlenen organik-inorganik hibrit nanoçiçek yapılarıdır ve bu hNFs'lerin sentezinde organik kısım olarak SOD(enzim), TPP ve Catalase/Fe₃O₄ kullanılarak nitroarenlerin indirgenmesindeki katalitik aktiviteleri tayin edilmiştir. Bu çalışmada ise organik kısım olarak sentezlenen sülfonamit türevli *N*-donör ligant kullanılarak ligant-inorganik hibrit nanoçiçek yapılar sentezlendi ve bu hNFs'ler katalizör olarak kullanıldı. Tabloda farklı metal grupları içeren hNFs'lerin, farklı substratlar için 600.s sonunda elde edilen katalitik dönüşümleri verilmiştir. Sonuç olarak, hem reaksiyon süreleri hem de dönüşüm yüzdeleri dikkate alındığında ligant@metal-hNFs'lerin katalitik performans açısından oldukça etkili katalizörler olduğu görüldü.

Organik-inorganik hibrit nanoçiçekler (hNFs), yüksek absorblama yeteneği, yüksek yüzey pürüzlülüğü, yüksek katalitik aktivite ve basit hazırlama yöntemleri gibi özellikleriyle son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir. Ayrıca organik-inorganik hibrit nanoçiçek (hNFs) yapılar üstün katalitik potansiyellerinden dolayı geniş bir endüstriyel ve biyoteknolojik uygulama yelpazesi sunmaktadır. **Çalışma kapsamında,**

1. Sülfonamit içerikli *N*-donör ligant bileşiği kullanılarak, ligant@inorganik hNFs'lerin farklı pH'larda sentezleri gerçekleştirilerek farklı substratlarda, kısa sürede, su içerisinde ve ortam sıcaklığında katalitik aktiviteleri tayin edilerek literatüre yeni nanoçiçek yapılar kazandırıldı. Sentezlenen sülfonamit içerikli *N*-donör ligant içeren ligant-metal nanoçiçek yapılar; yüksek katalitik verimlilik göstermeleri, düşük maliyetli olmaları, kolay sentezlenebilirlik özellik göstermeleri ve yeniden kullanılabilirlik özellikleriyle bilim dünyasına farklı uygulama alanlarını sunacağı düşünülmektedir.
2. Ayrıca sülfonamit içerikli *N*-donör ligant bileşiği I.sıra geçiş metallerinden olan Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Zn(II) metalleri ile nitroarenlerin aminobenzenlere indirgenmesinde oldukça yüksek katalitik aktivite göstererek düşük maliyetli, sentezi kolay katalizörler olarak literatüre kazandırıldı.

KAYNAKÇA

1. Gür, B., Karagölge, Z., 2016. Sustainable Chemistry: Green Chemistry. **Journal of the Institute of Science and Technology**, 6(2): 89–89.
2. Zhang, M., Zhang, Y., Yang, C., Ma, C., Tang, J., 2021. Enzyme-inorganic hybrid nanoflowers: Classification, synthesis, functionalization and potential applications. **Chemical Engineering Journal**, 415: 129075.
3. Afonso, C. A. M., Crespo, J. G., 2005. Green separation processes : fundamentals and applications. **Wiley-VCH, Weinheim**, 363 pp.
4. Joubert, E., Richards, E. S., Van Der Merwe, J. D., De Beer, D., Manley, M., Gelderblom, W. C. A., 2008. Effect of species variation and processing on phenolic composition and in vitro antioxidant activity of aqueous extracts of cyclopia spp. **In Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56.
5. Ivanković, A., 2017. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. **International Journal of Sustainable and Green Energy**, 6(3).
6. Manley, K., Sanders, K., Cardiff, S., Webster, J., 2011. Effective workplace culture: the attributes, enabling factors and consequences of a new concept. **International Practice Development Journal**, 1(2).
7. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F., 2020. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. **Molecules** 25(1):112
8. Yokoyama, T., Masuda, H., Suzuki, M., Ehara, K., Nogi, K., Fuji, M., Fukui, T., Suzuki, H., Tatami, J., Hayashi, K., Toda, K., 2012. Basic properties and measuring methods of nanoparticles Nanoparticle Tehcnology Handbook. Amsterdam: Elsevier Ltd., 5–48.
9. Farré, M., Gajda-Schranz, K., Kantiani, L., Barceló, D., 2009. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 393(1): 81–95.
10. Köseoğlu, P., Mercan, G., 2018. Biyoloji Öğretmen Adaylarının Nanoteknolojiye Yönelik Algıları. **Erzincan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 20(3): 687–706.
11. Erkoç, Ş., 2007. Nanobilim ve nanoteknoloji, ODTÜ Yayıncılık, 113 pp.

12. Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., Murday, J., 2013. Textbook of Nanoscience and Nanotechnology. Textbook of Nanoscience and Nanotechnology. **Springer Science & Business Media**, 244.
13. Saleh, T. A., 2020. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology & Innovation**, **20**: 101067.
14. Abbasi, R., Shineh, G., Mobaraki, M., Doughty, S., Tayebi, L., 2023. Structural parameters of nanoparticles affecting their toxicity for biomedical applications: a review. **Journal of Nanoparticle Research**, **25**: 43.
15. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., Rizzolio, F., 2020. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. **In Molecules**, **25**(1): 112.
16. Sudha, P. N., Sangeetha, K., Vijayalakshmi, K., Barhoum, A., 2018. Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. **Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends**, 341–384.
17. Tüylek, Z., 2016. Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme. **Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi**, **5**(2): 130.
18. Ersoz, F., Ersoz, T., & Soydan, M., 2018. Research on Factors Affecting Real Estate Values by Data Mining. **Baltic Journal of Real Estate Economics and Construction Management**, **6**(1): 220–239.
19. Wulandari, I. O., Mardila, V. T., Santjojo, D. J. D. H., Sabarudin, A., 2018. Preparation and Characterization of Chitosan-coated Fe₃O₄ Nanoparticles using Ex-Situ Co-Precipitation Method and Tripolyphosphate/Sulphate as Dual Crosslinkers. IOP Conference Series. **Materials Science and Engineering**, **299**(1): 012064.
20. Fotiadou, R., Patila, M., Hammami, M. A., Enotiadis, A., Moschovas, D., Tsirka, K., Spyrou, K., Giannelis, E. P., Avgeropoulos, A., Paipetis, A., Gournis, D., Stamatis, H., 2019. Development of Effective Lipase-Hybrid Nanoflowers Enriched with Carbon and Magnetic Nanomaterials for Biocatalytic Transformations. **Nanomaterials**, **9**(6): 808.

21. Zhang, G., Deng, C., Shi, H., Zou, B., Li, Y., Liu, T., Wang, W., 2017. ZnO/Ag composite nanoflowers as substrates for surface-enhanced Raman scattering. **Applied Surface Science**, **402**: 154–160.
22. Wang, X., Shi, J., Li, Z., Zhang, S., Wu, H., Jiang, Z., Yang, C., Tian, C., 2014. Facile one-pot preparation of chitosan/calcium pyrophosphate hybrid microflowers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **6**(16): 14522–14532.
23. Lee, S. W., Cheon, S. A., Kim, M. Il, Park, T. J., 2015. Organic-inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects. **Journal of Nanobiotechnology**, **13**: 54.
24. Tran, T. D., Kim, M. Il., 2018. Organic-Inorganic Hybrid Nanoflowers as Potent Materials for Biosensing and Biocatalytic Applications. **Biochip Journal**, **12**(4): 268–279.
25. Da Cunha, T. T., de Souza, T. E., do Pim, W. D., de Almeida, L. D., do Nascimento, G. M., García-España, E., Inclán, M., Julve, M., Stumpf, H. O., Oliveira, L. C. A., Pereira, C. L. M., 2017. A hybrid catalyst for decontamination of organic pollutants based on a bifunctional dicopper(II) complex anchored over niobium oxyhydroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, **209**: 339–345.
26. Ge, J., Lei, J., Zare, R. N., 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 428–432.
27. Han, J., Luo, P., Wang, L., Wu, J., Li, C., Wang, Y., 2020. Construction of a Multienzymatic Cascade Reaction System of Coimmobilized Hybrid Nanoflowers for Efficient Conversion of Starch into Gluconic Acid. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **12**(13): 15023–15033.
28. Zhang, H., Fei, X., Tian, J., Li, Y., Zhi, H., Wang, K., Xu, L., Wang, Y., 2018. Synthesis and continuous catalytic application of alkaline protease nanoflowers–PVA composite hydrogel. **Catalysis Communications**, **116**: 5–9.
29. Ge, J., Lei, J., Zare, R. N., 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 428–432.
30. Liu, Y., Ji, X., He, Z., 2019. Organic-inorganic nanoflowers: From design strategy to biomedical applications. **Nanoscale**, **11**(37): 17179–17194.

31. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Özdemir, N., Ocsoy, I., 2016. A new generation approach in enzyme immobilization: Organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability. **Enzyme and Microbial Technology**, **93–94**: 105–112 pp.
32. Lee, S. W., Cheon, S. A., Kim, M. Il, Park, T. J., 2015. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects. **Journal of Nanobiotechnology**, **13**(54).
33. Luo, Y. K., Song, F., Wang, X. L., Wang, Y. Z., 2017. Pure copper phosphate nanostructures with controlled growth: a versatile support for enzyme immobilization. **CrystEngComm**, **19**(22): 2996–3002.
34. Serinbaş, A., Önal, B., Acet, Ö., Özdemir, N., Dzmitruk, V., Halets-Bui, I., Shcharbin, D., Odabaşı, M., 2020. A new application of inorganic sorbent for biomolecules: IMAC practice of Fe³⁺-nano flowers for DNA separation. **Materials Science and Engineering**, **113**: 111020.
35. Li, Y., Wu, H., Su, Z., 2020. Enzyme-based hybrid nanoflowers with high performances for biocatalytic, biomedical, and environmental applications. **Coordination Chemistry Reviews**, **416**.
36. Cui, J., Jia, S. 2017. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: A novel host platform for immobilizing biomolecules. **Coordination Chemistry Reviews**, **352**: 249–263.
37. Dube, S., Rawtani, D., 2021. Understanding intricacies of bioinspired organic-inorganic hybrid nanoflowers: A quest to achieve enhanced biomolecules immobilization for biocatalytic, biosensing and bioremediation applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, **295**: 102484.
38. Ge, J., Lei, J., Zare, R. N., 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 428–432.
39. Negrón, L. M., Díaz, T. L., Ortiz-Quiles, E. O., Dieppa-Matos, D., Madera-Soto, B., Rivera, J. M., 2016. Organic Nanoflowers from a Wide Variety of Molecules Templated by a Hierarchical Supramolecular Scaffold. **HHS Public Access**, **32**(10): 2283–2290.

40. Ma, Q., Liao, J., Tian, T., Zhang, Q., Cai, X., 2017. A potential flower-like coating consisting of calcium-phosphate nanosheets on titanium surface. **Chinese Chemical Letters**, **28**(9): 1893–1896.
41. Shende, P., Kasture, P., Gaud, R. S., 2018. Nanoflowers: the future trend of nanotechnology for multi-applications. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**, **46**(1): 413–422.
42. Zhang, M., Zhang, Y., Yang, C., Ma, C., Tang, J. 2021. Enzyme-inorganic hybrid nanoflowers: Classification, synthesis, functionalization and potential applications. **Chemical Engineering Journal**, **415**: 129075.
43. Somturk, B., Hancer, M., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2015. Synthesis of copper ion incorporated horseradish peroxidase-based hybrid nanoflowers for enhanced catalytic activity and stability. **Dalton Transactions**, **44**(31): 13845–13852.
44. Somturk, B., Yilmaz, I., Altinkaynak, C., Karatepe, A., Özdemir, N., Ocsoy, I., 2016. Synthesis of urease hybrid nanoflowers and their enhanced catalytic properties. **Enzyme and Microbial Technology**, **86**: 134–142.
45. Zhang, Y., Sun, W., Elfeky, N. M., Wang, Y., Zhao, D., Zhou, H., Wang, J., Bao, Y., 2020. Self-assembly of lipase hybrid nanoflowers with bifunctional Ca^{2+} for improved activity and stability. **Enzyme and Microbial Technology**, **132**: 109408.
46. Park, K. S., Batule, B. S., Chung, M., Kang, K. S., Park, T. J., Kim, M. Il, Park, H. G., 2017. A simple and eco-friendly one-pot synthesis of nuclease-resistant DNA–inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Materials Chemistry B**, **5**(12): 2231–2234.
47. Özdemir, N., Altinkaynak, C., Türk, M., Geçili, F., Tavlaşoğlu, S., 2022. Amino acid-metal phosphate hybrid nanoflowers: their preparation, characterization and anti-oxidant capacities. **Polymer Bulletin**, **79**(11): 9697–9716.
48. Kong, D., Jin, R., Zhao, X., Li, H., Yan, X., Liu, F., Sun, P., Gao, Y., Liang, X., Lin, Y., Lu, G., 2019. Protein-Inorganic Hybrid Nanoflower-Rooted Agarose Hydrogel Platform for Point-of-Care Detection of Acetylcholine. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **11**(12): 11857–11864.

49. Li, P., Zheng, J., Xu, J., Zhang, M., 2021. Keratin-inorganic hybrid nanoflowers decorated with Fe₃O₄ nanoparticles as enzyme mimics for colorimetric detection of glucose. **Dalton Transactions**, **50**(41): 14753–14761.
50. Tran, T. D., Nguyen, P. T., Le, T. N., Kim, M. Il., 2021. DNA-copper hybrid nanoflowers as efficient laccase mimics for colorimetric detection of phenolic compounds in paper microfluidic devices. **Biosensors and Bioelectronics**, **182**: 113187.
51. Zhang, Y., Sun, W., Elfeky, N. M., Wang, Y., Zhao, D., Zhou, H., Wang, J., Bao, Y., 2020. Self-assembly of lipase hybrid nanoflowers with bifunctional Ca²⁺ for improved activity and stability. **Enzyme and Microbial Technology**, **132**: 109408.
52. Gulmez, C., Altinkaynak, C., Turk, M., Ozdemir, N., Atakisi, O., 2022. Hemoglobin-Inorganic Hybrid Nanoflowers with Different Metal Ions as Potential Oxygen Carrying Systems. **Chemistry and Biodiversity**, **19**(1).
53. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Preparation of lipase/Zn₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower and its catalytic performance as an immobilized enzyme. **Chemical Engineering Journal**, **291**: 287–297.
54. Yilmaz, S. G., Demirbas, A., Karaagac, Z., Dadi, S., Celik, C., Yusufbeyoglu, S., Ildiz, N., Mandal, A. K., Cimen, B., Ocsoy, I., 2022. Synthesis of taurine-Cu₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower and their peroxidase-mimic and antimicrobial properties. **Journal of Biotechnology**, **343**: 96–101.
55. Koca, F. D., Demirezen Yilmaz, D., Ertas Onmaz, N., Yilmaz, E., Ocsoy, I., 2020. Green synthesis of allicin based hybrid nanoflowers with evaluation of their catalytic and antimicrobial activities. **Biotechnology Letters**, **42**(9): 1683–1690.
56. Koca, F. D., Demirezen Yilmaz, D., Ertas Onmaz, N., Ocsoy, I., 2020. Peroxidase-like activity and antimicrobial properties of curcumin-inorganic hybrid nanostructure. **Saudi Journal of Biological Sciences**, **27**(10): 2574–2579.
57. Koca-Caliskan, U., Donmez, C., Eruygur, N., Ayaz, F., Altinkaynak, C., Ozdemir, N., 2022. Synthesis and Characterization of Copper-Nanoflowers with the

- Utilization of Medicinal Plant Extracts for Enhanced Various Enzyme Inhibitory Activities. **Chemistry and Biodiversity**, **19**(11).
58. Bor, E., Koca Caliskan, U., Anlas, C., Durbilmez, G. D., Bakirel, T., Ozdemir, N., 2022. Synthesis of Persea americana extract based hybrid nanoflowers as a new strategy to enhance hyaluronidase and gelatinase inhibitory activity and the evaluation of their toxicity potential. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**.
 59. Leal, S. S., Botelho, H. M., Gomes, C. M., 2012. Metal ions as modulators of protein conformation and misfolding in neurodegeneration. **Coordination Chemistry Reviews**, **256**(19–20): 2253–2270.
 60. Gaberc-Porekar, V., Menart, V., 2001. Perspectives of immobilized-metal affinity chromatography. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, **49**(1–3): 335–360.
 61. Matsuo, T., Hirota, S., 2014. Artificial enzymes with protein scaffolds: Structural design and modification. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, **22**(20): 5638–5656.
 62. Petrik, N. G., Monckton, R. J., Koehler, S. P. K., Kimmel, G. A., 2014. Distance-dependent radiation chemistry: Oxidation versus hydrogenation of CO in electron-irradiated H₂O/CO/H₂O ices. **Journal of Physical Chemistry**, **118**(47): 27483–27492.
 63. Ge, J., Lei, J., Zare, R. N., 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 428–432.
 64. Cui, J., & Jia, S., 2017. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: A novel host platform for immobilizing biomolecules. **Coordination Chemistry Reviews**, **352**: 249–263.
 65. Lei, Z., Gao, C., Chen, L., He, Y., Ma, W., Lin, Z., 2018. Recent advances in biomolecule immobilization based on self-assembly: Organic-inorganic hybrid nanoflowers and metal-organic frameworks as novel substrates. **Journal of Materials Chemistry**, **6**(11): 1581–1594.
 66. Wang, S., Ding, Y., Chen, R., Hu, M., Li, S., Zhai, Q., Jiang, Y., 2018. Multilayer petal-like enzymatic-inorganic hybrid micro-spheres [CPO-(Cu/Co/Cd)₃(PO₄)₂]

- with high bio-catalytic activity. **Chemical Engineering Research and Design**, **134**: 52–61.
67. Wu, Z. F., Wang, Z., Zhang, Y., Ma, Y. L., He, C. Y., Li, H., Chen, L., Huo, Q. S., Wang, L., Li, Z. Q., 2016. Amino acids-incorporated nanoflowers with an intrinsic peroxidase-like activity. **Scientific Reports**, **6**(1): 1–7.
 68. He, G., Hu, W., Li, C. M., 2015. Spontaneous interfacial reaction between metallic copper and PBS to form cupric phosphate nanoflower and its enzyme hybrid with enhanced activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, **135**: 613–618.
 69. Lee, S. W., Cheon, S. A., Kim, M. Il, Park, T. J., 2015. Organic-inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects. **Journal of Nanobiotechnology**, **13**: 54.
 70. Batule, B. S., Park, K. S., Gautam, S., Cheon, H. J., Kim, M. Il, Park, H. G., 2019. Intrinsic peroxidase-like activity of sonochemically synthesized protein copper nanoflowers and its application for the sensitive detection of glucose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, **283**: 749–754.
 71. Batule, B. S., Park, K. S., Kim, M. Il, Park, H. G., 2015. Ultrafast sonochemical synthesis of protein-inorganic nanoflowers. **International Journal of Nanomedicine**, **10**: 137–142.
 72. Gulmez, C., Altinkaynak, C., Ozturkler, M., Ozdemir, N., Atakisi, O., 2021. Evaluating the activity and stability of sonochemically produced hemoglobin-copper hybrid nanoflowers against some metallic ions, organic solvents, and inhibitors. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, **132**(4): 327–336.
 73. Cui, J., Jia, S., 2017. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: A novel host platform for immobilizing biomolecules. **Coordination Chemistry Reviews**, **352**: 249–263.
 74. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Kalin, R., Sadeghian, N., Ozdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2017. A hierarchical assembly of flower-like hybrid Turkish black radish peroxidase-Cu²⁺ nanobiocatalyst and its effective use in dye decolorization. **Chemosphere**, **182**: 122–128.
 75. Altinkaynak, C., Yilmaz, I., Koksall, Z., Özdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2016. Preparation of lactoperoxidase incorporated hybrid nanoflower and its excellent

- activity and stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, **84**: 402–409.
76. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Özdemir, N., Ocoy, I., 2016. A new generation approach in enzyme immobilization: Organic-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced catalytic activity and stability. **Enzyme and Microbial Technology**, **93–94**: 105–112.
 77. Somturk, B., Yilmaz, I., Altinkaynak, C., Karatepe, A., Özdemir, N., Ocoy, I., 2016. Synthesis of urease hybrid nanoflowers and their enhanced catalytic properties. **Enzyme and Microbial Technology**, **86**: 134–142.
 78. M Chen, M., Zhang, G., Jiang, Y., Yin, K., Zhang, L., Li, H., Hao, J., 2019. Fullerene-Directed Synthesis of Flowerlike $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ Crystals for Efficient Photocatalytic Degradation of Dyes. **Langmuir**, **35**(26): 8806–8815.
 79. Arsalan, M., Alam, F., Khan, I., Oves, M., 2018. Synthesis and characterization of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ composite membranes based on PVC: A Comparative electrochemical studies through aqueous electrolyte solutions. **Journal of Membrane Science and Research**, **4**(1): 41–50.
 80. Kouassi, G. K., Irudayaraj, J., McCarty, G., 2005. Examination of cholesterol oxidase attachment to magnetic nanoparticles. **Journal of Nanobiotechnology**, **3**(1): 1–9.
 81. Mohammad, M., Ahmadpoor, F., Shojaosadati, S. A., 2020. Mussel-Inspired Magnetic Nanoflowers as an Effective Nanozyme and Antimicrobial Agent for Biosensing and Catalytic Reduction of Organic Dyes. **Cite This: ACS Omega**, **5**: 18766–18777.
 82. Jadhav, R. W., Duc La, D., More, V. G., Tung Vo, H., Anh nguyen, D., Lam tran, D., Bhosale, S. V., 2020. Self-assembled kanamycin antibiotic-inorganic microflowers and their application as a photocatalyst for the removal of organic dyes. **Scientific Reports**, **13**(10): 154.
 83. Sargin, I., Baran, T., Arslan, G., 2020. Environmental remediation by chitosan-carbon nanotube supported palladium nanoparticles: Conversion of toxic nitroarenes into aromatic amines, degradation of dye pollutants and green synthesis of biaryls. **Separation and Purification Technology**, **247**: 116987.

84. Orooji, Y., Ghanbari, M., Amiri, O., Salavati-Niasari, M., 2020. Facile fabrication of silver iodide/graphitic carbon nitride nanocomposites by notable photo-catalytic performance through sunlight and antimicrobial activity. **Journal of Hazardous Materials**, **389**: 122079.
85. Mehdizadeh, P., Orooji, Y., Amiri, O., Salavati-Niasari, M., Moayedi, H., 2020. Green synthesis using cherry and orange juice and characterization of TbFeO₃ ceramic nanostructures and their application as photocatalysts under UV light for removal of organic dyes in water. **Journal of Cleaner Production**, **252**: 119765.
86. Orooji, Y., Mohassel, R., Amiri, O., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., 2020. Gd₂ZnMnO₆/ZnO nanocomposites: Green sol-gel auto-combustion synthesis, characterization and photocatalytic degradation of different dye pollutants in water. **Journal of Alloys and Compounds**, **835**: 155240.
87. Sajjadi, M., Ahmadpoor, F., Nasrollahzadeh, M., Ghafuri, H., 2021. Lignin-derived (nano)materials for environmental pollution remediation: Current challenges and future perspectives. **International Journal of Biological Macromolecules**, **178**: 394–423.
88. Li, Y., Xie, G., Qiu, J., Zhou, D., Gou, D., Tao, Y., Li, Y., Chen, H., 2018. A new biosensor based on the recognition of phages and the signal amplification of organic-inorganic hybrid nanoflowers for discriminating and quantitating live pathogenic bacteria in urine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **258**: 803–812.
89. Chung, M., Jang, Y. J., Kim, M. Il., 2018. Convenient Colorimetric Detection of Cholesterol Using Multi-Enzyme Co-Incorporated Organic–Inorganic Hybrid Nanoflowers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, **18**(9): 6555–6561.
90. Liu, Y., Chen, J., Du, M., Wang, X., Ji, X., He, Z., 2017. The preparation of dual-functional hybrid nanoflower and its application in the ultrasensitive detection of disease-related biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, **92**: 68–73.
91. Somturk, B., Hancer, M., Öçsoy, I., & Özdemir, N., 2015. Synthesis of copper ion incorporated horseradish peroxidase-based hybrid nanoflowers for enhanced catalytic activity and stability. **Dalton Transactions**, **44**(31): 13845-13852.

92. Chung, M., Nguyen, T. L., Tran, T. Q. N., Yoon, H. H., Kim, I. T., Kim, M. Il., 2018. Ultrarapid sonochemical synthesis of enzyme-incorporated copper nanoflowers and their application to mediatorless glucose biofuel cell. **Applied Surface Science**, **429**: 203–209.
93. Munyemana, J. C., He, H., Ding, S., Yin, J., Xi, P., Xiao, J., 2018. Controlled fabrication of collagen-zinc phosphate hierarchical hybrid nanoflowers via a biomineralization process. **New Journal of Chemistry**, **42**(15): 12824–12829.
94. Ahmadpoor, F., Nasrollahzadeh, M., Mohammad, M., 2021. Self-assembled lignosulfonate-inorganic hybrid nanoflowers and their application in catalytic reduction of methylene blue and 4-nitrophenol. **Separation and Purification Technology**, **272**: 118864.
95. Gao, J., Liu, H., Tong, C., Pang, L., Feng, Y., Zuo, M., Wei, Z., Li, J., 2020. Hemoglobin-Mn₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower with opulent electroactive centers for high-performance hydrogen peroxide electrochemical biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **307**: 127628.
96. Huang, Y., Ran, X., Lin, Y., Ren, J., Qu, X., 2015. Self-assembly of an organic-inorganic hybrid nanoflower as an efficient biomimetic catalyst for self-activated tandem reactions. **Chemical Communications**, **51**(21): 4386–4389.
97. Fatima, S. W., Khare, S. K., 2018. Current insight and futuristic vistas of microbial transglutaminase in nutraceutical industry. **Microbiological Research** **215**: 7–14
98. Zhu, L., Gong, L., Zhang, Y., Wang, R., Ge, J., Liu, Z., Zare, R. N., 2013. Rapid Detection of Phenol Using a Membrane Containing Laccase Nanoflowers. **Chemistry – An Asian Journal**, **8**(10): 2358–2360.
99. Wu, Z. F., Wang, Z., Zhang, Y., Ma, Y. L., He, C. Y., Li, H., Chen, L., Huo, Q. S., Wang, L., Li, Z. Q., 2016. Amino acids-incorporated nanoflowers with an intrinsic peroxidase-like activity. **Scientific Reports**, **6**(1): 1–7.
100. Yan, T., Cheng, F., Wei, X., Huang, Y., He, J., 2017. Biodegradable collagen sponge reinforced with chitosan/calcium pyrophosphate nanoflowers for rapid hemostasis. **Carbohydrate Polymers**, **170**: 271–280.
101. Lin, Z., Xiao, Y., Yin, Y., Hu, W., Liu, W., Yang, H., 2014. Facile synthesis of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers and its application as a colorimetric

- platform for visual detection of hydrogen peroxide and phenol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **6**(13): 10775–10782.
102. Yin, Y., Xiao, Y., Lin, G., Xiao, Q., Lin, Z., Cai, Z., 2015. An enzyme–inorganic hybrid nanoflower based immobilized enzyme reactor with enhanced enzymatic activity. **Journal of Materials Chemistry B**, **3**(11): 2295–2300.
 103. Ge, J., Lei, J., Zare, R. N., 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 428–432.
 104. Nadar, S. S., Gawas, S. D., Rathod, V. K., 2016. Self-assembled organic-inorganic hybrid glucoamylase nanoflowers with enhanced activity and stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, **92**: 660–669.
 105. López-Miranda, J. L., España Sánchez, B. L., Esparza, R., Estévez, M., 2022. Self-assembly of ZnO nanoflowers synthesized by a green approach with enhanced catalytic, and antibacterial properties. **Materials Chemistry and Physics**, **289**: 126453.
 106. White, F., Stallones, L., Last, J. M., 2013. Global Public Health: Ecological Foundations: Global Public Health. Oxford Academic Press, New York, 259481870.
 107. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Kalin, R., Sadeghian, N., Ozdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2017. A hierarchical assembly of flower-like hybrid Turkish black radish peroxidase-Cu²⁺ nanobiocatalyst and its effective use in dye decolorization. **Chemosphere**, **182**: 122–128.
 108. Zhang, H., Guo, L. Y., Jiao, J., Xin, X., Sun, D., Yuan, S., 2017. Ionic self-assembly of polyoxometalate-dopamine hybrid nanoflowers with excellent catalytic activity for dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, **5**(2): 1358–1367.
 109. Alhayali, N. I., Kalaycioğlu Özpozan, N., Dayan, S., Özdemir, N., Yılmaz, B. S., 2021. Catalase/Fe₃O₄@Cu²⁺ hybrid biocatalytic nanoflowers fabrication and efficiency in the reduction of organic pollutants. **Polyhedron**, **194**: 114888.
 110. Dayan, S., Altinkaynak, C., Kayaci, N., Doğan, Ş. D., Özdemir, N., Ozpozan, N. K., 2020. Hybrid nanoflowers bearing tetraphenylporphyrin assembled on copper(II)

- or cobalt(II) inorganic material: A green efficient catalyst for hydrogenation of nitrobenzenes in water. **Applied Organometallic Chemistry**, **34**(3).
111. Somtürk Yılmaz, B., Dayan, S., Özdemir, N., Kalaycioğlu Özpozan, N., 2022. Catalytic performance improvement with metal ion changes for efficient, stable, and reusable superoxide dismutase–metalphosphates hybrid nanoflowers. **Chemical Papers**, **76**(7): 4245–4260.
 112. Turk, M., Altinkaynak, C., Yangin, N., Özdemir, N., 2022. Fabrication of myoglobin hybrid nanoflowers for decolorization process of evans blue and congo red. **Material Letters**, **325**: 132853.
 113. Li, Y., Fei, X., Liang, L., Tian, J., Xu, L., Wang, X., Wang, Y., 2016. The influence of synthesis conditions on enzymatic activity of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **133**: 92–97.
 114. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Kalin, R., Sadeghian, N., Ozdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2017. A hierarchical assembly of flower-like hybrid Turkish black radish peroxidase-Cu²⁺ nanobiocatalyst and its effective use in dye decolorization. **Chemosphere**, **182**: 122–128.
 115. Li, Z., Ding, Y., Li, S., Jiang, Y., Liu, Z., Ge, J., 2016. Highly active, stable and self-antimicrobial enzyme catalysts prepared by biomimetic mineralization of copper hydroxysulfate. **Nanoscale**, **8**(40): 17440–17445.
 116. Yu, J., Wang, C., Wang, A., Li, N., Chen, X., Pei, X., Zhang, P., Gang Wu, S., 2018. Dual-cycle immobilization to reuse both enzyme and support by reblossoming enzyme-inorganic hybrid nanoflowers. **RSC Advances**, **8**(29): 16088–16094.
 117. Lin, Z., Xiao, Y., Wang, L., Yin, Y., Zheng, J., Yang, H., Chen, G., 2014b. Facile synthesis of enzyme–inorganic hybrid nanoflowers and their application as an immobilized trypsin reactor for highly efficient protein digestion. **RSC Advances**, **4**(27): 13888–13891.
 118. Demirbas, A., Karsli, B., Ocsoy, I., 2023. Facile Synthesis of Hybrid Nanoflowers Using Glycine and Phenylalanine and Investigation of Their Catalytic Activity. **Chemistry & Biodiversity**, **20**(8): 202300743.

119. Zhao, Z., Zhang, J., Wang, M., Wang, Z., Wang, L., Ma, L., Huang, X., Li, Z., 2016. Structure advantage and peroxidase activity enhancement of deuterohemin-peptide-inorganic hybrid flowers. **RSC Advances**, **6**(106): 104265–104272..
120. Zheng, L., Xie, X., Wang, Z., Zhang, Y., Wang, L., Cui, X., Huang, H., Zhuang, H., 2018. Fabrication of a nano-biocatalyst for regioselective acylation of arbutin. **Green Chemistry Letters and Reviews**, **11**(2): 55–61.
121. Fang, X., Zhang, C., Qian, X., Yu, D., 2018. Self-assembled 2,4-dichlorophenol hydroxylase-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced activity and stability. **RSC Advances**, **8**(37): 20976–20981.
122. Zeng, J., Xia, Y., 2012. Not just a pretty flower. **Nature Nanotechnology**, **7**(7): 415–416.
123. Gulmez, C., Altinkaynak, C., Özdemir, N., Atakisi, O., 2018. Proteinase K hybrid nanoflowers (P-hNFs) as a novel nanobiocatalytic detergent additive. **International Journal of Biological Macromolecules**, **119**: 803–810.
124. Cao, G., Gao, J., Zhou, L., He, Y., Li, J., Jiang, Y., 2018. Enrichment and Coimmobilization of Cofactors and His-Tagged ω -Transaminase into Nanoflowers: A Facile Approach to Constructing Self-Sufficient Biocatalysts. **ACS Applied Nano Materials**, **1**(7): 3417–3425.
125. Ren, W., Li, Y., Wang, J., Li, L., Xu, L., Wu, Y., Wang, Y., Fei, X., Tian, J., 2019. Synthesis of magnetic nanoflower immobilized lipase and its continuous catalytic application. **New Journal of Chemistry**, **43**(28): 11082–11090.
126. Li, Y., Fei, X., Liang, L., Tian, J., Xu, L., Wang, X., Wang, Y., 2016. The influence of synthesis conditions on enzymatic activity of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **133**: 92–97.
127. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Preparation of lipase/ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hybrid nanoflower and its catalytic performance as an immobilized enzyme. **Chemical Engineering Journal**, **291**: 287–297.
128. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Fan, L., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Papain/ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hybrid nanoflower: preparation,

- characterization and its enhanced catalytic activity as an immobilized enzyme. **RSC Advances**, **6**(52): 46702–46710.
129. Qian, K., Wang, H., Liu, J., Gao, S., Liu, W., Wan, X., Zhang, Y., Liu, Q. S., Yin, X. Y., 2017. Synthesis of α -glycosidase hybrid nano-flowers and their application for enriching and screening α -glycosidase inhibitors. **New Journal of Chemistry**, **42**(1): 429–436.
 130. Somturk, B., Yilmaz, I., Altinkaynak, C., Karatepe, A., Özdemir, N., Ocoy, I., 2016. Synthesis of urease hybrid nanoflowers and their enhanced catalytic properties. **Enzyme and Microbial Technology**, **86**: 134–142.
 131. Zhu, X., Huang, J., Liu, J., Zhang, H., Jiang, J., Yu, R., 2017. A dual enzyme–inorganic hybrid nanoflower incorporated microfluidic paper-based analytic device (μ PAD) biosensor for sensitive visualized detection of glucose. **Nanoscale**, **9**(17): 5658–5663.
 132. Lin, Z., Xiao, Y., Yin, Y., Hu, W., Liu, W., Yang, H., 2014. Facile synthesis of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers and its application as a colorimetric platform for visual detection of hydrogen peroxide and phenol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **6**(13): 10775–10782.
 133. Lin, Z., Xiao, Y., Yin, Y., Hu, W., Liu, W., Yang, H., 2014. Facile synthesis of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers and its application as a colorimetric platform for visual detection of hydrogen peroxide and phenol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **6**(13): 10775–10782.
 134. Cui, J., Zhao, Y., Liu, R., Zhong, C., Jia, S., 2016. Surfactant-activated lipase hybrid nanoflowers with enhanced enzymatic performance. **Biochemical Engineering Journal**, **158**: 107582.
 135. Park, K. S., Batule, B. S., Chung, M., Kang, K. S., Park, T. J., Kim, M. Il, Park, H. G., 2017. A simple and eco-friendly one-pot synthesis of nuclease-resistant DNA–inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Materials Chemistry B**, **5**(12): 2231–2234.
 136. Escobar, S., Velasco-Lozano, S., Lu, C. H., Lin, Y. F., Mesa, M., Bernal, C., López-Gallego, F., 2017. Understanding the functional properties of bio-inorganic

nanoflowers as biocatalysts by deciphering the metal-binding sites of enzymes.

Journal of Materials Chemistry B, **5**(23): 4478–4486.

137. Ke, C., Fan, Y., Chen, Y., Xu, L., Yan, Y., 2016. A new lipase–inorganic hybrid nanoflower with enhanced enzyme activity. **RSC Advances**, **6**(23): 19413–19416.
138. Rai, S. K., Narnoliya, L. K., Sangwan, R. S., Yadav, S. K., 2018. Self-Assembled Hybrid Nanoflowers of Manganese Phosphate and α -Arabinose Isomerase: A Stable and Recyclable Nanobiocatalyst for Equilibrium Level Conversion of d-Galactose to d-Tagatose. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, **6**(5): 6296–6304.
139. Wang, M., Mohanty, S. K., Mahendra, S., 2019. Nanomaterial-Supported Enzymes for Water Purification and Monitoring in Point-of-Use Water Supply Systems. **Accounts of Chemical Research**, **52**(4): 876–885.
140. Wang, S., Ding, Y., Chen, R., Hu, M., Li, S., Zhai, Q., Jiang, Y., 2018. Multilayer petal-like enzymatic-inorganic hybrid micro-spheres [CPO-(Cu/Co/Cd)₃(PO₄)₂] with high bio-catalytic activity. **Chemical Engineering Research and Design**, **134**: 52–61.
141. Altinkaynak, C., Tavlasoglu, S., Kalin, R., Sadeghian, N., Ozdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2017. A hierarchical assembly of flower-like hybrid Turkish black radish peroxidase-Cu²⁺ nanobiocatalyst and its effective use in dye decolorization. **Chemosphere**, **182**: 122–128.
142. Altinkaynak, C., Yilmaz, I., Koksall, Z., Özdemir, H., Ocsoy, I., Özdemir, N., 2016. Preparation of lactoperoxidase incorporated hybrid nanoflower and its excellent activity and stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, **84**: 402–409.
143. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Preparation of lipase/Zn₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower and its catalytic performance as an immobilized enzyme. **Chemical Engineering Journal**, **291**: 287–297.

144. Li, Y., Fei, X., Liang, L., Tian, J., Xu, L., Wang, X., Wang, Y., 2016. The influence of synthesis conditions on enzymatic activity of enzyme-inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **133**: 92–97.
145. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Preparation of lipase/ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hybrid nanoflower and its catalytic performance as an immobilized enzyme. **Chemical Engineering Journal**, **291**: 287–297.
146. Ghosh, K., Balog, E. R. M., Kahn, J. L., Shepherd, D. P., Martinez, J. S., Rocha, R. C., 2015. Multicolor Luminescence from Conjugates of Genetically Encoded Elastin-like Polymers and Terpyridine-Lanthanides. **Macromolecular Chemistry and Physics**, **216**(18): 1856–1861.
147. Gao, J., Liu, H., Wu, K., Yan, J., Li, H., Yang, R., Tong, C., Pang, L., Li, J., 2021. Biocatalyst and colorimetric biosensor of carcinoembryonic antigen constructed via chicken egg white-copper phosphate organic/inorganic hybrid nanoflowers. **Journal of Colloid and Interface Science**, **601**: 50–59.
148. Liang, L., Fei, X., Li, Y., Tian, J., Xu, L., Wang, X., Wang, Y., 2015. Hierarchical assembly of enzyme-inorganic composite materials with extremely high enzyme activity. **RSC Advances**, **5**(117): 96997–97002.
149. Fang, X., Zhang, C., Qian, X., Yu, D., 2018. Self-assembled 2,4-dichlorophenol hydroxylase-inorganic hybrid nanoflowers with enhanced activity and stability. **RSC Advances**, **8**(37): 20976–20981.
150. Rong, J., Zhang, T., Qiu, F., Zhu, Y., 2017. Preparation of Efficient, Stable, and Reusable Laccase- $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ Hybrid Microspheres Based on Copper Foil for Decoloration of Congo Red. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, **5**(5): 4468–4477.
151. Cao, G., Gao, J., Zhou, L., He, Y., Li, J., Jiang, Y., 2018. Enrichment and Coimmobilization of Cofactors and His-Tagged ω -Transaminase into Nanoflowers: A Facile Approach to Constructing Self-Sufficient Biocatalysts. **ACS Applied Nano Materials**, **1**(7): 3417–3425.

152. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S., 2015. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, **16**(2): 023501.
153. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Li, X., Tian, L., Wang, H., Chen, X., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Red-blood-cell-like BSA/Zn₃(PO₄)₂ hybrid particles: Preparation and application to adsorption of heavy metal ions. **Applied Surface Science**, **366**: 328–338.
154. Atalay, T., 2005. Kimyasal Kinetik. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 240.
155. Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, Ankara, 1750 pp.
156. Altiokka, M. R., Çitak, A., 2003. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. **Applied Catalysis A: General**, **239**(1–2): 141–148.
157. Fogler, H. S., 1987. Elements of chemical reaction engineering. **Chemical Engineering Science**, **42**(10): 2493.
158. Uysal, B., 2012. Bor alkoksitlerin homojen ve heterojen katalizör olarak aldehit ve ketonların indirgenmesi üzerine etkileri ve indirgenme reaksiyon kinetiğinin incelenmesi. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi.
159. Chadwick, J. C., Duchateau, R., Freixa, Z., Piet W. N. M., 2023. Google Kitaplar. Homogeneous Catalysts: Activity - Stability – Deactivation.
160. Chiou, J. R., Lai, B. H., Hsu, K. C., Chen, D. H., 2013. One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction. **Journal of Hazardous Materials**, **248–249**(1): 394–400.
161. Shaoqing, Y., Jun, H., Jianlong, W., 2010. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles. **Radiation Physics and Chemistry**, **79**(10): 1039–1046.
162. Dai, R., Chen, J., Lin, J., Xiao, S., Chen, S., Deng, Y., 2009. Reduction of nitro phenols using nitroreductase from E. coli in the presence of NADH. **Journal of Hazardous Materials**, **170**(1): 141–143.
163. Apolinário, Â. C., Silva, A. M. T., Machado, B. F., Gomes, H. T., Araújo, P. P., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., 2008. Wet air oxidation of nitro-aromatic

- compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel. **Applied Catalysis B: Environmental**, **84**(1–2): 75–86.
164. Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Piccinini, P., Serpone, N., Hidaka, H., 1997. The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **109**(2): 171–176.
 165. Xiong, P., Fu, Y., Wang, L., Wang, X., 2012. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. **Chemical Engineering Journal**, **195–196**: 149–157.
 166. Zaggout, F. R., Abu Ghalwa, N., 2008. Removal of *o*-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode. **Journal of Environmental Management**, **86**(1): 291–296.
 167. Zhu, X., Ni, J., 2011. The improvement of boron-doped diamond anode system in electrochemical degradation of *p*-nitrophenol by zero-valent iron. **Electrochimica Acta**, **56**(28): 10371–10377.
 168. Chu, Y. Y., Qian, Y., Wang, W. J., Deng, X. L., 2012. A dual-cathode electro-Fenton oxidation coupled with anodic oxidation system used for 4-nitrophenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, **199–200**: 179–185.
 169. Chen, R., Du, Y., Xing, W., Xu, N., 2007. Effect of Alumina Particle Size on Ni/Al₂O₃ Catalysts for *p*-Nitrophenol Hydrogenation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, **15**(6): 884–888.
 170. Wu, Z., Chen, J., Di, Q., Zhang, M., 2012. Size-controlled synthesis of a supported Ni nanoparticle catalyst for selective hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol. **Catalysis Communications**, **18**: 55–59.
 171. Downing, R. S., Kunkeler, P. J., Van Bekkum, H., 1997. Catalytic syntheses of aromatic amines. **Catalysis Today**, **37**(2): 121–136.
 172. Ono, N., 2001. The nitro group in organic synthesis. **Journal of Natural Products**, **64**(10): 1382.

173. Liu, Y., Lu, Y., Prashad, M., Repič, O., Blacklock, T. J., 2005. A Practical and Chemoselective Reduction of Nitroarenes to Anilines Using Activated Iron. **Advanced Synthesis & Catalysis**, **347**(2–3): 217–219.
174. Chen, F., Surkus, A. E., He, L., Pohl, M. M., Radnik, J., Topf, C., Junge, K., Beller, M., 2015. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N-Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Co/NGrat}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). **Journal of the American Chemical Society**, **137**(36): 11718–11724.
175. Corma, A., Serna, P., 2006. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts. **Science**, **313**(5785): 332–334.
176. Zhao, M., Deng, K., He, L., Liu, Y., Li, G., Zhao, H., Tang, Z., 2014. Core-shell palladium nanoparticle@metal-organic frameworks as multifunctional catalysts for cascade reactions. **Journal of the American Chemical Society**, **136**(5): 1738–1741.
177. Ballesteros-Soberanas, J., Carrasco, J. A., Leyva-Pérez, A., 2023. Parts-Per-Million of Soluble Pd0 Catalyze the Semi-Hydrogenation Reaction of Alkynes to Alkenes. **Journal of Organic Chemistry**, **88**(1): 18–26.
178. Cui, X., Li, W., Junge, K., Fei, Z., Beller, M., Dyson, P. J., 2020. Selective Acceptorless Dehydrogenation of Primary Amines to Imines by Core–Shell Cobalt Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, **59**(19): 7501–7507.
179. Tomkins, P., Gebauer-Henke, E., Leitner, W., Müller, T. E., 2015. Concurrent Hydrogenation of Aromatic and Nitro Groups over Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. **ACS Catalysis**, **5**(1): 203–209.
180. Baran, T., Nasrollahzadeh, M., 2021. Pd/CoFe₂O₄/chitosan: A highly effective and easily recoverable hybrid nanocatalyst for synthesis of benzonitriles and reduction of 2-nitroaniline. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **149**: 109772.
181. Dayan, S., Öztürk, S., Kayaci, N., Ozpozan, N. K., Öztürk, E., 2015. Fabrication of MgAl₂Si₂O₈: M 0.01 (M = Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ and Ru³⁺): Catalytic effects for the reduction of 2 or 4-nitroanilines in water. **Bulletin of Materials Science**, **38**(6): 1651–1663.

182. Kayacı, N., Dayan, S., Özdemir, N., Dayan, O., Kalaycıoğlu Özpozan, N., 2018. One-pot stepwise reductive amination reaction by *N*-coordinate sulfonamido-functionalized Ru(II) complexes in water. **Applied Organometallic Chemistry**, **32**(12): 4558.
183. Goyal, A., Bansal, S., Singhal, S., 2014. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M=Ni, Cu, Zn) nano ferrites. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**(10): 4895–4908.
184. Arumugam, V., Sriram, P., Yen, T. J., Redhi, G. G., Gengan, R. M., 2018. Nano-material as an excellent catalyst for reducing a series of nitroanilines and dyes: triphosphonated ionic liquid- CuFe₂O₄-modified boron nitride. **Applied Catalysis B: Environmental**, **222**: 99–114.
185. Uberoi, V., Bhattacharya, S. K., 1997. Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems. **Water Environment Research**, **69**(2): 146–156.
186. Ma, Y. S., Huang, S. T., Lin, J. G., 2000. Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process. **Water Science and Technology**, **42**(3–4): 155–160.
187. Karim, K., Gupta, S. K., 2001. Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. **Bioresource Technology**, **80**(3): 179–186.
188. Karim, K., Gupta, S. K., 2003. Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. **Water Research**, **37**(12): 2953–2959.
189. Podeh, M. R. H., Bhattacharya, S. K., Qu, M., 1995. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. **Water Research**, **29**(2): 391–399.
190. Tseng, S. K., Yang, C. J., 1994. The reaction characteristics of wastewater containing nitrophenol, treated using an anaerobic biological fluidized bed. **Water Science and Technology**, **30**(12): 233–240.
191. Zhang, J., Chen, G., Chaker, M., Rosei, F., Ma, D., 2013. Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, **132–133**: 107–115.
192. Cárdenas-Lizana, F., Lamey, D., Perret, N., Gómez-Quero, S., Kiwi-Minsker, L., Keane, M. A., 2012. Au/Mo₂N as a new catalyst formulation for the

- hydrogenation of p-chloronitrobenzene in both liquid and gas phases. **Catalysis Communications**, **21**: 46–51.
193. Zhang, Z., Shao, C., Zou, P., Zhang, P., Zhang, M., Mu, J., Guo, Z., Li, X., Wang, C., Liu, Y., 2011. In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Chemical Communications**, **47**(13): 3906–3908.
 194. Zarejousheghani, M., Möder, M., Borsdorf, H., 2013. A new strategy for synthesis of an in-tube molecularly imprinted polymer-solid phase microextraction device: Selective off-line extraction of 4-nitrophenol as an example of priority pollutants from environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, **798**: 48–55.
 195. Li, X., Wang, X., Song, S., Liu, D., Zhang, H., 2012. Selectively deposited noble metal nanoparticles on Fe₃O₄/graphene composites: Stable, recyclable, and magnetically separable catalysts. **Chemistry - A European Journal**, **18**(24): 7601–7607.
 196. Coccia, F., Tonucci, L., Bosco, D., Bressan, M., d'Alessandro, N., 2012. One-pot synthesis of lignin-stabilised platinum and palladium nanoparticles and their catalytic behaviour in oxidation and reduction reactions. **Green Chemistry**, **14**(4): 1073–1078.
 197. Chang, Y. C., Chen, D. H., 2009. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, **165**(1–3): 664–669.
 198. Chiou, J. R., Lai, B. H., Hsu, K. C., Chen, D. H., 2013. One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction. **Journal of Hazardous Materials**, **248–249**(1): 394–400.
 199. Zhang, Y., Yuan, X., Wang, Y., Chen, Y., 2012. One-pot photochemical synthesis of graphene composites uniformly deposited with silver nanoparticles and their high catalytic activity towards the reduction of 2-nitroaniline. **Journal of Materials Chemistry**, **22**(15): 7245–7251.
 200. Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J., Zhang, J., 2009. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto

- activated carbon prepared from cotton stalk fibre. **Journal of Hazardous Materials**, **166**(1): 213–220.
201. Oturan, M. A., Peirotten, J., Chartrin, P., Acher, A. J., 2000. Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. **Environmental Science and Technology**, **34**(16): 3474–3479.
202. O'Connor, O. A., Young, L. Y., 1989. Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **8**(10): 853–862.
203. Dong, Z., Le, X., Li, X., Zhang, W., Dong, C., Ma, J., 2014. Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline. **Applied Catalysis B: Environmental**, **158**: 129–135.
204. Gao, X., Zhao, H., Liu, Y., Ren, Z., Lin, C., Tao, J., Zhai, Y., 2019. Facile synthesis of PdNiP/Reduced graphene oxide nanocomposites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Materials Chemistry and Physics**, **222**: 391–397.
205. Dayan, S., 2021. Performance improvement of Co₃O₄@nHAP hybrid nanomaterial in the UV light-supported degradation of organic pollutants and photovoltaics as counter electrode. **Journal of Molecular Structure**, **1238**: 130390.
206. Naghash-Hamed, S., Arsalani, N., Mousavi, S. B., 2023. Facile fabrication of CuFe₂O₄ coated with carbon quantum dots nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst toward the reduction of nitroaniline compounds for management of aquatic resources. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **443**: 114822.
207. Aditya, T., Pal, A., Pal, T., 2015. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, **51**(46): 9410–9431.
208. Shang, H., Pan, K., Zhang, L., Zhang, B., Xiang, X., 2016. Enhanced Activity of Supported Ni Catalysts Promoted by Pt for Rapid Reduction of Aromatic Nitro Compounds. **Nanomaterials**, **6**(6): 103.
209. Jiang, Z., Xie, J., Jiang, D., Wei, X., Chen, M., 2012. Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. **CrystEngComm**, **15**(3): 560–569..

210. Tamiolakis, I., Fountoulaki, S., Vordos, N., Lykakis, I. N., Armatas, G. S., 2013. Mesoporous Au–TiO₂ nanoparticle assemblies as efficient catalysts for the chemoselective reduction of nitro compounds. **Journal of Materials Chemistry A**, **1**(45): 14311–14319.
211. Polat, K., Aksu, M. L., Pekel, A. T., 2002. Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques. **Journal of Applied Electrochemistry**, **32**(2): 217–223.
212. Veerakumar, P., Chen, S. M., Madhu, R., Veeramani, V., Hung, C. Te, Liu, S. Bin., 2015. Nickel Nanoparticle-Decorated Porous Carbons for Highly Active Catalytic Reduction of Organic Dyes and Sensitive Detection of Hg(II) Ions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **7**(44): 24810–24821.
213. Zhang, K., Suh, J. M., Choi, J. W., Jang, H. W., Shokouhimehr, M., Varma, R. S., 2019. Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water. **ACS Omega**, **4**(1): 483–495.
214. El-Hout, S. I., El-Sheikh, S. M., Hassan, H. M. A., Harraz, F. A., Ibrahim, I. A., El-Sharkawy, E. A., 2015. A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene. **Applied Catalysis A: General**, **503**: 176–185.
215. Eghbali, P., Nişancı, B., Metin, Ö., 2018. Graphene hydrogel supported palladium nanoparticles as an efficient and reusable heterogeneous catalysts in the transfer hydrogenation of nitroarenes using ammonia borane as a hydrogen source. **Pure and Applied Chemistry**, **90**(2): 327–335.
216. Navarro, P., Pellicer, J. A., Gómez-López, V. M., 2019. Degradation of azo dye by an UV/H₂O₂ advanced oxidation process using an amalgam lamp. **Water and Environment Journal**, **33**(3): 476–483.
217. Siedlecka, E. M., Mroziński, W., Kaczyński, Z., Stepnowski, P., 2008. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. **Journal of Hazardous Materials**, **154**(1–3): 893–900..
218. Barbusiński, K., Majewski, J., 2003. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder. **Polish Journal of Environmental Studies**, **12**(2): 151–155.

219. Kalantari, E., Khalilzadeh, M. A., Zareyee, D., 2021. Effective Reduction of Cr(VI) and Organic Dyes Using Pd NPs/Fe₃O₄@nanocellulose as a Recoverable Catalyst in Aqueous Media. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, **31**: 319–330.
220. Hosseini Koupaie, E., Alavi Moghaddam, M. R., Hashemi, S. H., 2012. Investigation of decolorization kinetics and biodegradation of azo dye Acid Red 18 using sequential process of anaerobic sequencing batch reactor/moving bed sequencing batch biofilm reactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, **71**: 43–49.
221. Chen, Y., Long, W., Xu, H., 2019. Efficient removal of Acid Red 18 from aqueous solution by in-situ polymerization of polypyrrole-chitosan composites. **Journal of Molecular Liquids**, **287**: 110888.
222. Agkaya, A. O., Dayan, S., Ozkul, Z., Ozpazan, N. K., Cumaoglu, A., 2015. Potential anti-inflammatory effect of water-soluble sulfonamido compounds on lipopolysaccharide-stimulated macrophage-like cellular systems. **Medicinal Chemistry Research**, **24**(11): 3972–3980.
223. Ashraf, A., Siddiqui, W. A., Akbar, J., Mustafa, G., Krautscheid, H., Ullah, N., Mirza, B., Sher, F., Hanif, M., Hartinger, C. G., 2016. Metal complexes of benzimidazole derived sulfonamide: Synthesis, molecular structures and antimicrobial activity. **Inorganica Chimica Acta**, **443**: 179–185.
224. Casini, A., Scozzafava, A., Mastrolorenzo, A., Supuran, C. T., 2002. Sulfonamides and sulfonylated derivatives as anticancer agents. **Current Cancer Drug Targets**, **2**(1): 55–75.
225. Diaz, J. R. A., Fernández Baldo, M., Echeverría, G., Baldoni, H., Vullo, D., Soria, D. B., Supuran, C. T., Camí, G. E., 2016. A substituted sulfonamide and its Co(II), Cu(II), and Zn(II) complexes as potential antifungal agents. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, **31**: 51–62.
226. Maren, T. H., 2003. Relations Between Structure and Biological Activity of Sulfonamides. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, **16**: 309–327.
227. Chohan, Z. H., Supuran, C. T., Hadda, T. Ben, Nasim., F. U. H., Khan, K. M., 2009. Metal based isatin-derived sulfonamides: Their synthesis, characterization,

- coordination behavior and biological activity. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, **24**(3): 859–870.
228. Babu, C. S. M., Kavitha, H. P., Vennila, J. P., Chakkaravarthi, G., Manivannan, V., 2009. 4-Bromo-3- $\{N$ -[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethyl]- N -methylsulfamoyl}-5-methylbenzoic acid monohydrate. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, **65**(7): 1568–1568.
229. Actor, P., Chow, A. W., Dutko, F. J., McKinlay, M. A., 2000. Chemotherapeutics. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.
230. Dayan, S., Kalaycıoğlu Özpozan, N., 2018. Performance improvement of Ru(II) complexes pyridinyl backbone on dye-sensitized solar cells (DSSC). **Inorganica Chimica Acta**, **474**: 81–88.
231. Zakerhamidi, M. S., Ahmadi-Kandjani, S., Moghadam, M., Ortyl, E., Kucharski, S., 2012. Solvatochromism effects on the dipole moments and photo-physical behavior of some azo sulfonamide dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **85**(1): 105–110.
232. Bhattacharya, A., Shukla, P. M., Maji, B., 2021. Highly Selective and Catalytic C-N Bond Cleavage of Tertiary Sulfonamides: Scope and Mechanistic Insight. **ACS Omega**, **6**(29): 18988–19005.
233. Naaz, F., Srivastava, R., Singh, A., Singh, N., Verma, R., Singh, V. K., Singh, R. K., 2018. Molecular modeling, synthesis, antibacterial and cytotoxicity evaluation of sulfonamide derivatives of benzimidazole, indazole, benzothiazole and thiazole. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, **26**(12): 3414–3428.
234. Domagk, G., 1935. Ein Beitrag zur Chemotherapie der bakteriellen Infektionen. **DMW - Deutsche Medizinische Wochenschrift**, **61**(07): 250–253.
235. Kandioller, W., Kurzweinhart, A., Hanif, M., Meier, S. M., Henke, H., Keppler, B. K., Hartinger, C. G., 2011. Pyrone derivatives and metals: From natural products to metal-based drugs. **Journal of Organometallic Chemistry**, **696**(5): 999–1010.
236. Arshad, J. Z., Hanif, M., 2022. Hydroxypyrone derivatives in drug discovery: from chelation therapy to rational design of metalloenzyme inhibitors. **RSC Medicinal Chemistry**, **13**(10): 1127–1149.

237. Aman, F., Hanif, M., Siddiqui, W. A., Ashraf, A., Filak, L. K., Reynisson, J., Söhnle, T., Jamieson, S. M. F., Hartinger, C. G., 2014. Anticancer Ruthenium complexes of nonsteroidal anti-inflammatory drug derivatives. **Organometallics**, **33**(19): 5546–5553.
238. Nazarov, A. A., Hartinger, C. G., Dyson, P. J., 2014. Opening the lid on piano-stool complexes: An account of ruthenium(II)–arene complexes with medicinal applications. **Journal of Organometallic Chemistry**, **751**: 251–260.
239. Hanif, M., Babak, M. V., Hartinger, C. G., 2014. Development of anticancer agents: wizardry with osmium. **Drug Discovery Today**, **19**(10): 1640–1648.
240. Barry, N. P. E., Sadler, P. J., 2013. Exploration of the medical periodic table: towards new targets. **Chemical Communications**, **49**: 5106–5131.
241. Capasso, C., Supuran, C. T., 2013. Anti-infective carbonic anhydrase inhibitors: a patent and literature review. **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, **23**(6): 693–704.
242. Ferrer, S., Borrás, J., Miratvilles, C., Fuertes, A., 1989. Coordination behavior of acetazolamide (5-acetamido-1,3,4-thiadiazole-2-sulfonamide): Synthesis, crystal structure, and properties of bis(acetazolamidato) tetraamminenickel (II). **Inorganic Chemistry**, **28**(1): 160–163.
243. Ferrer, S., Jiménez, A., Borrás, J., 1987. Synthesis and characterization of the acetazolamide complexes of Co(II) and Zn(II). **Inorganica Chimica Acta**, **129**(1): 103–106.
244. Ilies, M. A., 2009. Metal Complexes of Sulfonamides as Dual Carbonic Anhydrase Inhibitors. Drug Design of Zinc-Enzyme Inhibitors: **Functional, Structural, and Disease Applications**, 439–472.
245. Dayan, S., Kayaci, N., Kalaycioglu Ozpozan, N., Dayan, O., 2017. SBA-15-supported *N*-coordinate ruthenium(II) materials bearing sulfonamide-type ligands: Effect of ligand backbones on catalytic transfer hydrogenation of ketones and aldehydes. **Applied Organometallic Chemistry**, **31**(9).
246. Dayan, S., Kayaci, N., Dayan, O., Özdemir, N., Kalaycıoğlu Özpozan, N., 2020. Nickel(II) complex $[\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2\text{L}_2]$ bearing diaminobenzene and sulfonamide:

- Crystal structure and catalytic application in the reduction of nitrobenzenes. **Polyhedron**, **175**: 114181.
247. Güler, S., Soğukkömeroğulları, H. G., Özdemir, S., Yalçın, M. S., 2021. New Carboxamid ligand and its metal complexes containing sulfonamide group: Synthesis, Characterization, DNA cleavage and antimicrobial activity. **Erzincan University Journal of Science and Technology**, **14**(2): 724-736.
248. Dayan, S., Kayaci, N., Kalaycioglu, N. O., Dayan, O., Çirçir Öztürk, E., 2013. Synthesis of ruthenium(II) complexes derived from reduced imine ligands: As catalysts for transfer hydrogenation of ketones. **Inorganica Chimica Acta**, **401**: 107–113.
249. Dayan, S., Kalaycioglu, N. O., 2013. Synthesis, characterization and catalytic properties of novel palladium(II) complexes containing aromatic sulfonamides: Effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol. **Applied Organometallic Chemistry**, **27**(1): 52–58.
250. Dayan, S., Arslan, F., Kayaci, N., Kalaycioglu, N. O., 2014. Synthesis of imine and reduced imine compounds containing aromatic sulfonamide: Use as catalyst for in situ generation of ruthenium catalysts in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. **Spectrochimica Acta-Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **120**: 167–175.
251. Dayan, S., Ozpazan, N. K., Özdemir, N., Dayan, O., 2014. Synthesis of some ruthenium(II)-Schiff base complexes bearing sulfonamide fragment: New catalysts for transfer hydrogenation of ketones. **Journal of Organometallic Chemistry**, **770**: 21–28.
252. Zhao, M., Rong, J., Han, J., Zhou, Y., Li, C., Wang, L., Mao, Y., Wang, Y., 2019. Novel Synthesis Strategy for Biocatalyst: Fast Purification and Immobilization of His-And ELP-Tagged Enzyme from Fermentation Broth. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **11**(35): 31878–31888.
253. Zhang, B., Li, P., Zhang, H., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q., 2016. Preparation of lipase/Zn₃(PO₄)₂ hybrid nanoflower and its catalytic performance as an immobilized enzyme. **Chemical Engineering Journal**, **291**: 287–297.

254. Dayan, S., Arslan, F., Kalaycioglu Ozpozan, N., 2015. Ru(II) impregnated Al₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂ and *N*-coordinate ruthenium(II) arene complexes: Multifunctional catalysts in the hydrogenation of nitroarenes and the transfer hydrogenation of aryl ketones. **Applied Catalysis B: Environmental**, **164**: 305–315.
255. Naseem, K., Begum, R., Farooqi, Z. H., 2017. Catalytic reduction of 2-nitroaniline: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, **24**(7): 6446–6460.
256. Byun, S., Song, Y., Kim, B. M., 2016. Heterogenized Bimetallic Pd-Pt-Fe₃O₄ Nanoflakes as Extremely Robust, Magnetically Recyclable Catalysts for Chemoselective Nitroarene Reduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **8**(23): 14637–14647.
257. Kamal, T., 2019. Aminophenols formation from nitrophenols using agar biopolymer hydrogel supported CuO nanoparticles catalyst. **Polymer Testing**, **77**: 105896.
258. Ahsan, M. A., Jabbari, V., El-Gendy, A. A., Curry, M. L., Noveron, J. C., 2019. Ultrafast catalytic reduction of environmental pollutants in water via MOF-derived magnetic Ni and Cu nanoparticles encapsulated in porous carbon. **Applied Surface Science**, **497**: 143608.
259. Dayan, S., 2020. Copper Nanoparticles Supported on a Schiff base-Fullerene as Catalyst for Reduction of Nitrophenols and Organic Dyes. **Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, **16**(3): 285–291.
260. Dayan, S., Kayacı, N., Özdemir, N., Dayan, O., Kalaycioglu Ozpozan, N., 2020. Palladium(II) complexes assembled on solid materials: as catalysts for the –NO₂ (nitro) to –NH₂ (amine) reactions. **Monatshefte Fur Chemie**, **151**(10): 1533–1548.
261. Ahsan, M. A., Jabbari, V., El-Gendy, A. A., Curry, M. L., Noveron, J. C., 2019. Ultrafast catalytic reduction of environmental pollutants in water via MOF-derived magnetic Ni and Cu nanoparticles encapsulated in porous carbon. **Applied Surface Science**, **497**: 143608.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Suzan ÇEKİRDEK ÖZSÖZLÜ

Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri:

Medeni Durum:

e-mail:

Yazışma Adresi:

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü	2013
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü	2011
Lisans	Polonya Jagielloń Üniversitesi, Kimya Bölümü	2010
Lise	Kalecik Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2006

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2014-2015	Kalecik Şehit Mehmet Yıldırım Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2015-2016	Avrasya Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2016-2019	Özel Magnet Sağlık Koleji	Kimya Öğretmeni
2019-2020	İyi Dersler Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

SCI, SSCI VE AHCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

- 1.Yaşar S., Çekirdek S., Akkuş Taş N., Yıldırım S., Özdemir İ., “An Efficient Ligand-Free Method for the Transfer Hydrogenation of Ketones and Aldehydes Catalyzed by Different Complexes”, Turkish Journal of Chemistry, 2013, cilt 37, s.292-298.
- 2.Yaşar S., Çekirdek S., Özdemir İ., “New Bisbenzimidazolin-2-Ylidene Salts as N-Heterocyclic Dicarbene Precursors: Synthesis, Characterization, and Involvement in Palladium-Catalyzed Suzuki Reactions”, Heteratom Chemistry, 2014, cilt 25, sayı 3, s.157-162.
- 3.Yaşar S., Çekirdek S., Özdemir İ., “Synthesis, characterization, and transfer hydrogenation of Ru(II)-N-heterocyclic carbene complexes”, Journal of Coordination Chemistry, 2014, cilt 67, sayı 7, p.1236-1248.
- 4.Çekirdek S., Yaşar S., Özdemir İ., “Palladium(II)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and catalytic application” Applied Organometallic Chemistry, 2014, cilt 28, p.423-431.

DİĞER DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

- 1.Yasar S., Çekirdek S., Binbay N.E., Tombak A., Ocak Y.S., Arslan N., Baysal A., Aydemir M., Durap F., “Electrical and photoelectrical characterization of organic-inorganic heterostructures based on Ru-N-heterocyclic carbene complexes “Optik 156 (2018) 514–521.

HAKEMLİ KONGRE / SEMPOZYUM BİLDİRİ KİTAPLARINDA YER ALAN YAYINLAR

1. **Çekirdek S.**, Tüzen M., Baz Gıda Örneklerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Eser Element Tayini, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz 2011 (Poster Sunumu).
2. **Çekirdek S.**, Yaşar S., Benzimidazol-NHC Öncülleri ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, , IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Türkiye, 1 - 04 Haziran 2013 (Poster Sunumu).
3. Yaşar S., **Çekirdek S.**, Özdemir İ., Synthesis, Characterization And Catalytic Application of Ru(II)- N-Heterocyclic Carbene Complexes, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Türkiye, 1 - 04 Haziran 2013 (Poster Sunumu).
4. Ozpozan N., Emen F. M., Dayan S., Demir F., **Çekirdek Özsozlu S.**, Demirdöğen R. E., Karaçolak A. İ., Kılıç D., Preparation and Investigation Of Catalytical Activities Of Thiophenyl-Thiourea-Modified Mcm-41, Middle East International Conference On Multidisciplinary Studies, Bayrut, Lübnan, 9 - 12 Mayıs 2019, ss.548-555 (Sözlü Sunum).
5. Ozpozan N., Emen F. M., Demirdöğen R. E., Dayan S., **Çekirdek Özsözlü S.**, Kılıç E., Karaçolak A. İ., Preparation and Investigation Ofcatalytical Activities Of Thiophenylthiourea-Modified Mcm-41, Middle East International Conference On Multidisciplinary Studies, Bayrut, Lübnan, 9 - 12 Mayıs 2019, ss.1-4 (Sözlü Sunum).
6. **Çekirdek Özsözlü S.**, Dayan S., Türk M., Ozdemir N., Ozpozan N., N-Donör Ligant Destekli Kobalt(II) İçeren Nano-flowers Sentezi ve Katalitik Uygulamaları, 7. Uluslararası katılımlı Anorganik Kimya Kongresi, Çorum, Türkiye, 19 - 22 Haziran 2019 (Sözlü Sunum).

7. Ozdemir N., Altinkaynak C., Türk M., Dayan S., **Çekirdek S.**, Ozpozan N., Bio-inorganic hybrid nanoflowers for solar cell, 9th International Conference on Nanotechnology and Materials Science (Nanotek-2019), Osaka, Japonya, 14 - 16 Ekim 2019 (Sözlü Sunum).
8. Ozpozan N., **Çekirdek Özsözlü S.**, Dayan S., Synthesis and Catalytic Applications of Hybrid Nanoflower Structures Containing *N*-Donor Ligand and Metal Complex *N*-Donör Ligant Ve Metal Kompleksi İçeren Hibrit Nanoçiçek Yapılarının Sentezi Ve Karakterizasyonu, 9th. International Conference On mathematics, Engineering, Natural And medical Sciences, January 23-26, 2020 Marrakech, Morocco, 23 - 26 Ocak 2020 (Sözlü Sunum).
9. Ozpozan N., **Çekirdek Özsözlü S.**, Dayan S., Synthesis and Catalytic Applications of Hybrid Nanoflower Structures Containing *N*-Donor Ligand and Metal Complex, 9th International Conference On Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences, Marrakush, Fas, 23 - 26 Ocak 2020, ss.80-86 (Sözlü Sunum).
10. **Çekirdek Ozsozlu S.**, Dayan S., Ozpozan N., Synthesis And Catalytic Applications of Nanohybrid Structures Containing *N*-donor Ligand and Zn(II) Metal Ion, 10th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2023), Kayseri, Türkiye, 27-29 September 2023 (Poster Sunumu).

PROJELER

1. Hacimli Grup İçeren *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi Ve C-H Bağ Aktivasyon Reaksiyonlarındaki Aktivitelerinin İncelenmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi BAP, 2011/105, **araştırmacı**.
2. Karben Kompleksleri Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi BAP, 2010/ 84, **araştırmacı**.
3. *N*-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve C-C Bağ Oluşum Oluşum Reaksiyonlarında Aktivitelerinin İncelenmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi BAP, 2011/51, **araştırmacı**.

4. Benzimidazol *N*-Heterosiklik Karben Öncülleri ve Komplekslerinin Sentezi, Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi BAP, 2013/4, *araştırmacı*.
5. *N*-donör ligant ve metal kompleksi içerikli nanomelez yapıların sentezi ve katalitik uygulamaları, Erciyes Üniversitesi BAP 2019, FDK-2019-8855, *araştırmacı*.
6. Alüminyum folyo içerisinde pişirilmiş patatesta alüminyum tayini, TÜBİTAK-BİDEB Destekli Kimya Çalıştayı, Çanakkale, 2011, *araştırmacı*.

ÖDÜLLER ve BİRİNCİLİKLER

1. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bölüm Birinciliği, 2011.