

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO NİKEL METALİ İLE AROMATİK NİTRO
BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selime ALPAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


NANO NİKEL METALİ İLE AROMATİK NİTRO
BİLEŞİKLERİN İNDİRGENMESİ

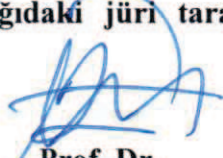
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Selime ALPAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 14/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa ZENGİN
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


Selime ALPAYDIN

14/06/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini, deneyimini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, deneyimleriyle beni yönlendiren ve bilgi birikiminden faydalanmamı sağlayan, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hayriye GENÇ BİLGİÇLİ' ye,

Çalışmalarım esnasında ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgisinden ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mustafa ZENGİN, Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU ve Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a,

SEM analizi için Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Sayın Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a,

Yüksek lisans hayatımı renklendiren, her zaman yanımda olan ve desteklerini hep hissettiğim yüksek lisans arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca yanımda olup beni her zaman destekleyen, beni bugünlere getiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her zorluğa düştüğümde sabır ve sevgi ile sonsuz destek veren ve bana doğru yolu gösteren, hep yanımda oldukları için kendimi çok şanslı hissettiğim canım aileme ve sevgili eşim İsmail ALPAYDİN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Aromatik Nitro Bileşikleri	4
2.1.1. Aromatik halkanın nitrolanması.....	4
2.1.2. Aromatik aminlerin yükseltgenmesi	5
2.1.3. Diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirmesi	6
2.2. Aromatik Amin Bileşikleri.....	6
2.2.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	7
2.3. Nanoteknoloji	11
2.3.1. Nanopartiküller.....	12
2.3.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları	12
2.3.3. Nanometal	13
2.4. Nikel Nanopartikülü	13

BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	15
3.2. Genel Metot	15
3.2.1. Katalizör eldesi	15
3.2.2. Aromatik bileşiğin indirgenmesi	16
BÖLÜM 4.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	17
4.1. En İdeal Reaksiyon Şartlarını Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar	17
4.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	18
4.3. Geliştirilen Yöntemin Kapsamı	19
4.4. Nano-Ni Partiküllerinin Mikroyapısı	22
BÖLÜM 5.	
SONUÇ	23
KAYNAKÇA	24
EKLER	27
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ar	: Aromatik
°C	: Celcius derece
¹³ C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektroskopisi
EtOH	: Etanol
Gr	: Gram
HECMC	: Hidroksimetil karboksimetil selüloz
Hz	: Herzt
MeOH	: Metanol
Mmol	: Milimol
Nm	: Nanometre
PEG	: Poli etilen glikol
Rt	: Oda sıcaklığı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
THF	: Tetra hidrofuran
TMDS	: 1,1,3,3-tetrametil disiloksan

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Aromatik nitroların genel indirgenme mekanizması	1
Şekil 1.2. Genel reaksiyon denklemi.....	3
Şekil 2.1. Aromatik halkanın nitrolanma mekanizması	5
Şekil 2.2. Aromatik aminlerin yükseltgenme reaksiyonu	6
Şekil 2.3. Diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirme reaksiyonu	6
Şekil 2.4. Kumar ve ark.geliştirdiği indirgeme yöntemi.....	7
Şekil 2.5. Genç ve ark. geliştirdiği atık katalitik konvertör ile indirgeme yöntemi	8
Şekil 2.6. Li ve ark. geliştirdiği indirgeme yöntemi	8
Şekil 2.7. Woo Yoo ve ark. geliştirdiği Indium katalizörü ile indirgeme yöntemi..	8
Şekil 2.8. Zheng ve ark. geliştirdiği Ni / SO ₂ ile indirgeme yöntemi	9
Şekil 2.9. Hwu ve ark. geliştirdiği indirgemeye ait reaksiyon tepkimesi	9
Şekil 2.10. Davarpanah ve ark. geliştirdiği Ag nanopartikülleri ile indirgeme yöntemi.....	9
Şekil 2.11. Ficker ve ark. CuSO ₄ -CoCl ₂ katalizörlüğün yaptıkları çalışmaya ait reaksiyon tepkimesi.....	10
Şekil 2.12. Fountoulaki ve ark. geliştirdiği Au nanopartikülleri ile indirgeme yöntemi.....	10
Şekil 2.13. Göksu ve ark. geliştirdiği Ni-Pd nanopartitülleri ile indirgeme yöntemi.....	10
Şekil 2.14. Nanoölçek (Karakoç, 2013).	11
Şekil 3.1. Genel reaksiyona ait tepkime.....	16
Şekil 4.1. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği	19
Şekil 4.2. Nano-Ni parçacıkların SEM görüntüsü	22

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. İdeal NaBH_4 mol oranı ve çözücünün belirlenmesi için yapılan deneyler	17
Tablo 4.2. İdeal katalizör miktarını belirlemek için yapılan deneyler	18
Tablo 4.3. Değişik aromatik nitro bileşiklerinin belirlenen şartlarda Nano-Ni ile indirgenmesi	20

ÖZET

Anahtar kelimeler: nano-nikel, nitro indirgenmesi, aromatik amin, sodyum borhidrür

Nitro gruplarının NaBH_4 ve geçiş metalleri ile indirgenmesiyle aromatik aminlerin eldesi çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. 1960 yılından bu yana hızlı ve yüksek verim sağlayarak sonuç veren birçok katalizör geliştirilmiştir. Günümüzde ise yüksek etkinlik sağlayan geçiş metallerinin kullanıldığı indirgeme reaksiyonları için hazırlanan katalizörler geliştirilmeye devam etmektedir. Bu amaçla hazırlanan katalizörlerin düşük katalitik yüklenme, katalizörü yeniden kullanabilme ve uygun maliyetli olma özelliklerinin sağlanması başlıca hedeflerdir. Ayrıca, sunulacak yöntemin çevre dostu olması da oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, nano-Nikel partikülleri hazırlanarak, nitro indirgeme reaksiyonlarında $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamında NaBH_4 'ü etkinleştirecek katalizör olarak kullanıldı. Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği 16 farklı substituent taşıyan aromatik nitro bileşiminde başarıyla denendi.

REDUCTIONS OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS WITH NANO-NICKEL METAL

SUMMARY

Keywords: nano-nickel, nitro reduction, aromatic amine, sodium borohydride

Receiving aromatic amines by reducing nitro groups with NaBH_4 and transition metals is a very commonly used method. Since the 1960s, many of catalysts have been developed which present fastly and high yield in mild conditions. Nowadays, the catalysts prepared for the reduction reactions using transition metals proving high activity are still under development. The main objective is to ensure that the catalysts prepared for this purpose are capable of low catalytic loading, re-use of the catalyst and cost-effective properties. In addition, it is quite important that the method to be presented should be environmentally friendly.

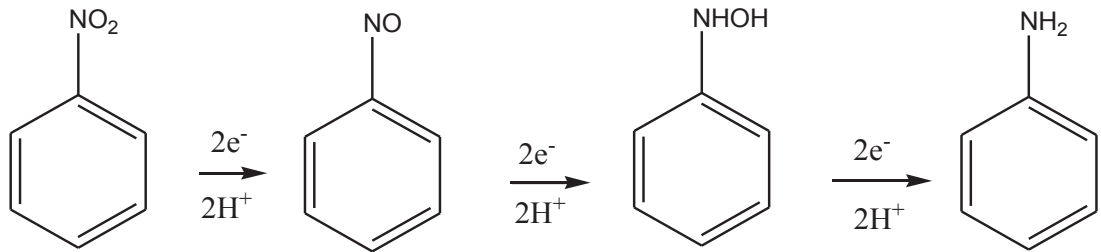
In this study, nano-nickel particles were prepared and used as catalyst to activate NaBH_4 in nitro reduction reactions in EtOH / H_2O medium. The scope of the developed method was successfully tested in 16 different aromatic nitro compounds bearing different substituents.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Aromatik nitro bileşikleri benzen ya da türevlerinin sülfürik asit katalizörlüğünde nitrik asit ile tepkimesinden elde edilir. Başlıca kullanım alanları arasında patlayıcı sanayisi, poliüretan ve kauçuk eldesi gelmektedir (Gizir, 2006). Molekül ağırlığı büyük olanları katı olmakla birlikte çoğunlukla sıvı halde bulunurlar. Kendilerine has kokuları vardır ve renkleri içerdiği safsızlıktan dolayı genellikle sarıdır. Bileşikleri genellikle polar özellik gösterir bundan dolayı erime ve kaynama noktaları epeyce yüksektir. Polar maddelerde iyi çözünebilir ve polar çözücü olarak kullanılabilirler.

Bu bileşikler indirgenmeye yatkındır. Bunun en önemli nedeni azotun bileşikteki yükseltgenme basamağıdır (+5). Aromatik nitroların indirgenmesiyle aromatik amin bileşikleri elde edilir. Bu amin eldesi veya aromatik amin elde edilmesi için çokça kullanılan bir yöntemdir (Sürücüoğlu, 2008).

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme mekanizması için nitroso (Ar-NO) ve hidroksilamin (Ar-NHOH) ara ürünleri üzerinden bileşikteki nitro grubunun (Ar-NO₂) amin grubuna (Ar-NH₂) indirgendiği öngörülmektedir (Nartop, 2006).



Şekil 1.1. Aromatik nitroların genel indirgenme mekanizması

Elde edilen aromatik aminler, eczacılık, boya ve polimer gibi çeşitli endüstriyel alanlardaki üretimlerde hem ürün hem de ara ürün olarak kullanılır.

Aromatik nitro bileşiklerinin aromatik amin bileşiklerine indirgenmesinde katalitik hidrojenleme klasik bir yöntem olmasına karşın zor şartlar gerektirir. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) ise 100 yıldan fazladır kullanılır ve daha ılıman şartlarda çalışır, ancak tek başına nitro grubunun indirgenmesinde yetersiz kalır (Genc, 2015).

Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ve hidrojen kaynağı olarak kullanılacak NaBH_4 ile nitro bileşiklerinin indirgenmesini kolaylaştırabilmek amacıyla reaksiyon ortamına katalizörler eklenebilir. Katalizör, devam eden bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha hızlı yürümesini sağlar. Bunu yaparken de tepkimenin mekanizmasını değiştirip yeni yollardan tepkimenin yürümesini sağlar. Reaksiyon sonunda da değişmeden, tepkimeden etkilenmeden çıkar ve tekrar kullanılabilir.

Sadece NaBH_4 bileşiği kullanılarak yapılan aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinde, aromatik amin eldesinin zor olduğu daha çok aromatik halkanın sikloheksan halkasına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Düz zincirli, halkalı ya da aromatik nitro bileşiklerinin, NaBH_4 ve reaksiyona yardımcı farklı katalizörlerle aminlere indirgenmesi yapılan bir uygulamadır (Ergu, 2005).

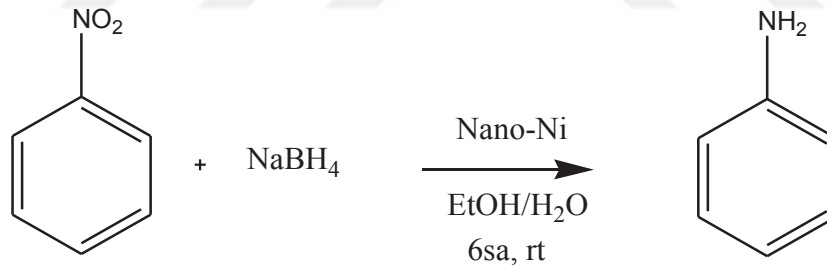
Reaksiyonda NaBH_4 ile birlikte katalizör olarak geçiş metalleri kullanıldığında istenilen amin bileşikleri aromatik halka sikloheksan halkasına dönüşmeden elde edilmiştir (Genc, 2015).

Katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri sadece aromatik nitro bileşiklerinden amin eldesinde değil birçok tepkimede katalizör olarak tercih edilmektedir. Araştırmacılar küçük boyuttaki geçiş metallerinin daha etkin sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir. Daha küçük boyutlarda geçiş metalleri ile yapılan çalışmaların verimliliği sebebiyle nanoteknoloji ve nano boyutta maddeler araştırmacıların dikkatini çekmeyi başarmıştır. Son yıllarda bilim insanları tarafından nano malzeme sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları çok araştırılan konular arasındadır (Ekşi, 2011).

Nanoparçacıklar, genel olarak 100nm'den daha küçük boyutlara sahip parçacıklar olarak bilinir. Bu parçacıklar, küçük boyutları ve geniş yüzey alanları sayesinde mikro ve makro materyallerden birçok bakımdan değişik özellikler göstermektedirler. Farklı özellikleri nedeniyle kimya ve diğer sanayi alanlarında büyük önem arz ederler.

Metal nanoparçacıklarının ise metal partikülleri ile kıyaslandığında farklı ve eşsiz özellikleri olduğu tespit edilmiştir. Birçok araştırmada boyutları nano olan metal nanopartiküllerinin optik ve elektronik gibi fizikokimyasal karakterleri sebebiyle katalizör etkilerine büyük oranda yer verilmiştir. Küçük parçacık boyutları ve yüksek dağılma özellikleri nedeniyle nano metal partiküllerinin yüksek elektrokatalitik özellikleri vardır (Elgin, 2011).

Bu çalışmada aromatik nitro bileşiklerindeki nitro grubunun indirgenmesi NaBH_4 ve nikel nano katalizörüyle yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmanın genel denklemi Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Genel reaksiyon denklemi

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Aromatik Nitro Bileşikleri

Benzen ve türevlerinin nitrik asit ile tepkimesinde katalizör olarak sülfirik asit kullanılmasıyla aromatik nitro bileşikleri elde edilir. Başlıca; patlayıcı endüstrisi, poliüretan ve kauçuk eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Oldukça polar yapıda oldukları için polar olan çözücülerde daha çok kullanılırlar. Biyolojik, kimyasal yükseltgenme ve su ile parçalanmaya karşı direnç göstermesinde yapıdaki nitro grubunun elektron çekici özelliği etkilidir (Gizir, 2006).

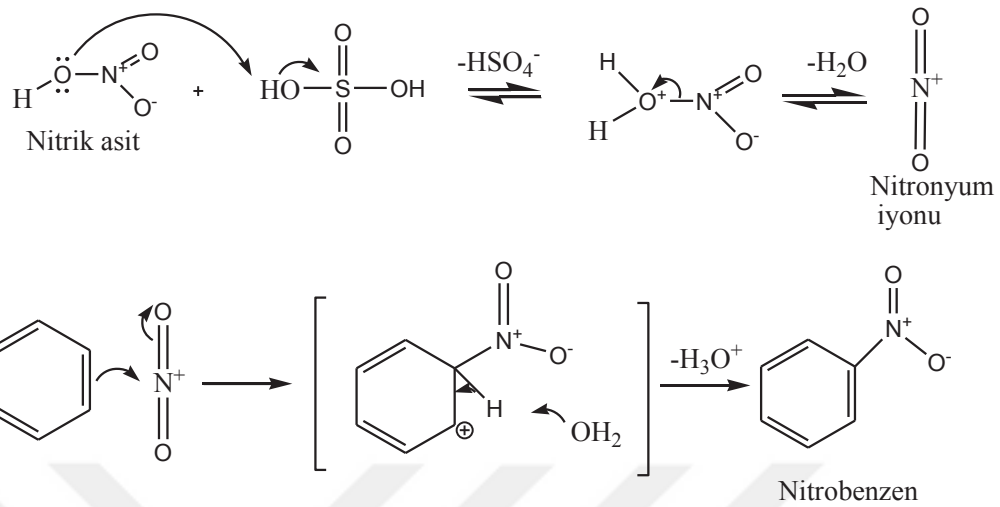
Elde edilme metotları ile ilgili farklı yöntemler mevcuttur. En sık başvurulan aşağıdaki yöntemler bunlara örnek olarak gösterilebilir;

- Aromatik halkanın nitrolanması,
- Aromatik aminlerin yükseltgenmesi,
- Diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirmesi

2.1.1. Aromatik halkanın nitrolanması

Aromatik halkanın direkt nitrolanması bir elektrofilik aromatik süstitüsyon tepkimesidir. Nitrolama için derişik HNO_3 ve H_2SO_4 kullanılmaktadır. Söz konusu bileşiklerin tepkimesi ile nitrolama işlemleri gerçekleşirken nitronyum iyonu (NO_2^+) meydana gelir. Oluşan iyonun aromatik yapıya ilavesi sonucu karbokasyon ara ürünü oluşur. Bu ara üründen H^+ nun ayrılması ile nötral nitro bileşiği (nitrobenzen) elde edilmiş olur.

Aromatik halkanın nitrolanması için geçerli mekanizma Şekil 2.1.'de verilmiştir.

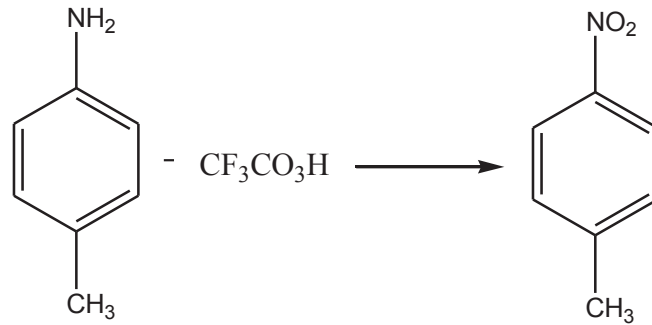


Şekil 2.1. Aromatik halkanın nitrolanma mekanizması

Aromatik nitro bileşiklerinin elde edilmesi yaklaşık 50 °C'de meydana gelir. Halkada bulunan süstitüent varsa reaksiyon bu süstitüentin orto, para ve meta yönlendirmelerinden uygun olanına göre gerçekleşir. Halkada bağlı elektron çekici gruplar (-NO₂, SO₃H, -CHO, -COOH, -COOR vb.) yeni katılacak süstitüenti meta konumuna yönlendirilirken, halkaya elektron veren grupların (-OH, -NH₂, -NHCOR vb.) varlığında orto ve para konumlarına yönlendirir.

2.1.2. Aromatik aminlerin yükseltgenmesi

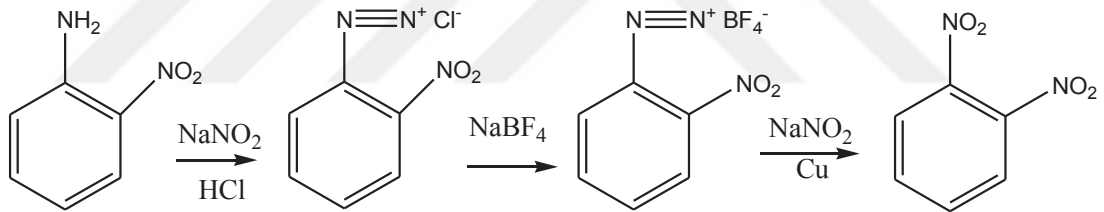
Aromatik aminlerin yükseltgenmeleri için kullanılan çeşitli reaktifler vardır. Bu reaktiflere örnek olarak KMnO₄ ve çeşitli peroksiasitler verilebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu daha saf ürün elde etmek için yükseltgenme reaktiflerinden biri olan pertrifloroasetik asit (CF₃COOOH) kullanımı dikkat çekmektedir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Aromatik aminlerin yükseltgenme reaksiyonu

2.1.3. Diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirmesi

Aşağıda verilen mekanizmada gösterildięi üzere arildiazonyum tuzunun dekompozisyonu sonucu diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirmesi gerçekleřmiřtir (zden, 2004) (şekil 2.3.).



şekil 2.3. Diazo grubunun nitro grubu ile yer değiştirme reaksiyonu

2.2. Aromatik Amin Bileşikleri

Alkoller ve eterler su molekülündeki hidrojenler yerine alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşur ve suyun organik türevleridir. Aminler ise amonyak molekülündeki hidrojenler yerine alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşur ve amonyağın organik trevlerindedir. Baęlanan alkil gruplarına göre birincil (1°), ikincil (2°) ve ncl (3°) amin diye sınıflandırılabilirler. Aminlerde de amonyakta olduğu gibi azot atomu ve serbest elektronlar vardır. Bu serbest elektronlar sayesinde aminler, bazik veya nükleofilik özellik gösterirler (Tezbaşaran, 2011).

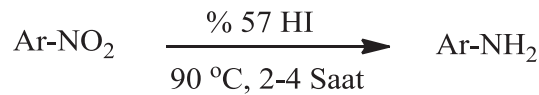
Aromatik aminler ise aminlerdeki alkil gruplarından birinin aril grubu olduğu bileşiklerdir. Aynı zamanda amino (NH₂) grubunun aromatik halkaya direk bağlı olduğu aril ya da değişik gruplar içeren bileşiklere de aromatik aminler denir. Aromatik aminler serbest elektron çiftinden dolayı bazik özelliğe sahiptirler. Amin gruplarının nükleofilik özelliklerinden dolayı bağlı olduğu aromatik halkanın elektrofile karşı aktifliğini artırır (Korkmaz, 2015).

Aromatik amin bileşiği farklı yollardan elde edilebilir. Çeşitli uygulama alanlarına sahip olduğundan, bu moleküllerin uygulanabilir, kolay, pratik, çevre dostu sentezinin önemi artmaktadır. En çok kullanılan sentez yöntemlerinden biri aromatik aminlerin indirgenmesidir. Yaygın kullanılan bu yöntemin birçok literatür çalışmaları mevcuttur.

2.2.1. Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

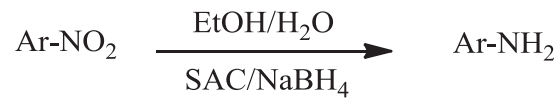
Literatürde aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile ilgili çeşitli reaksiyon mekanizmaları vardır. Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle aromatik amin bileşikleri elde edilmektedir. İndirgenme reaksiyonunda nitro grubunun indirgenmesini ya da bileşiğe bağlı olan grupların indirgenmesinde bazı sorunlar çıkabilmektedir. Bu sorunların çözülmesi ve daha iyi bir reaksiyon mekanizması bulmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Sürücüoğlu, 2008).

Kumar ve ark.(2001) tarafından yapılan çalışmada, aromatik nitro bileşiklerini %57 HI ile 90 °C sıcaklıkta yüksek verimle indirgenerek (% 60-90) aromatik amin bileşiklerini elde etmeyi başardılar (Şekil 2.4.).



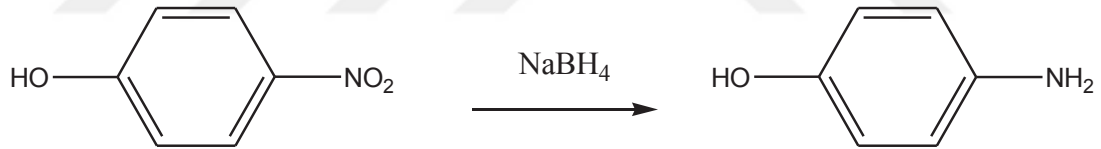
Şekil 2.4. Kumar ve ark. geliştirdiği indirgeme yöntemi

Çalışma arkadaşlarımın yapmış oldukları bir çalışmada indirgeme işlemi hurda otomobil katalitik konvertörü kullanılarak yapıldı. Katalitik konvertörün yapısında Pd, Pt, Ti ve Pb gibi çeşitli geçiş metallere bulunmuş bilinmektedir. Aromatik nitro bileşiği EtOH/ H₂O çözeltisi içerisinde NaBH₄ ve hurda otomobil katalitik konvertör (SAC) katalizörü ile reaksiyon gerçekleştirildi. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra aromatik amin bileşikler yüksek verimlerle elde edildi (Şekil 2.5.) (Genç, 2015).



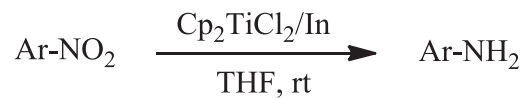
Şekil 2.5. Genç ve ark. geliştirdiği atık katalitik konvertör ile indirgeme yöntemi

Li ve ark. (2015) yaptığı bir çalışmada nano gümüş partikülleri katalizörlüğünde ve NaBH₄ ile oda sıcaklığında yapılan çeşitli reaksiyonlarda yüksek verimle aromatik nitro bileşiklerinden aromatik amin bileşiklerini elde etmişlerdir. Bu reaksiyonda katalizör için herhangi bir destek kullanılmamakla birlikte -OH, -NH₂ gibi geçiş metallere hassas gruplar varlığında yüksek verim sağlanmıştır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Li ve ark. geliştirdiği indirgeme yöntemi

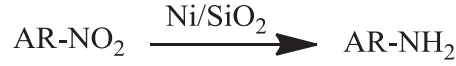
Woo Yoo ve ark. (2002) yaptığı çalışmada siklopentadienil titanyum (IV) diklorür (Cp₂TiCl₂), indiyum tozu ve tetrahidrofuran (THF) kullanarak azot ortamında yarım saat gibi kısa bir sürede nitro grubunu amine indirgemeyi başardılar (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Woo Yoo ve ark. geliştirdiği Indium katalizörü ile indirgeme yöntemi

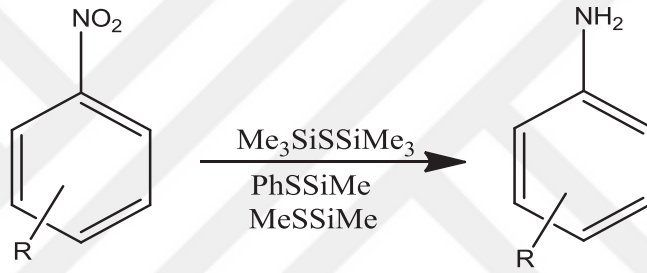
Zheng ve ark. (2008) katalitik hidrojenasyon yöntemi ile Ni/SiO₂ katalizörü kullanarak basınç altında yapılan reaksiyonda aromatik nitrodan aromatik amin

eldesini gerçekleştirdiler. Yüksek etkili, ucuz, çevreye zararsız olan bu yöntemde de katalizör -OH, -NH₂, -Cl, -COH, -NHC(O)CH₃ gibi grupların varlığında etkinliğini kaybetmemektedir (Şekil 2.8.).



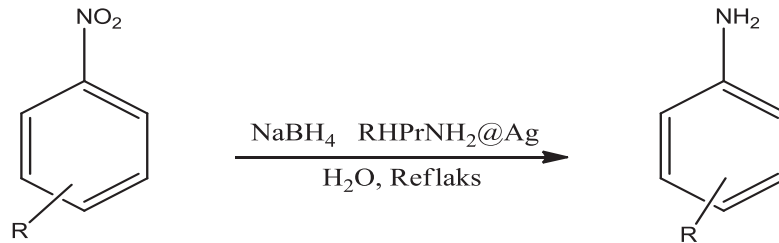
Şekil 2.8. Zheng ve ark. geliştirdiği Ni / SiO₂ ile indirgeme yöntemi

Hwu ve ark. (1992) alkali koşullar altında Me₃SiSSiMe₃, MeSSiMe ve PhSSiMe bileşikleri katalizörlüğünde aromatik nitro bileşiklerini seçici olarak aromatik amin bileşiklerine indirgemişlerdir (Şekil 2.9.).



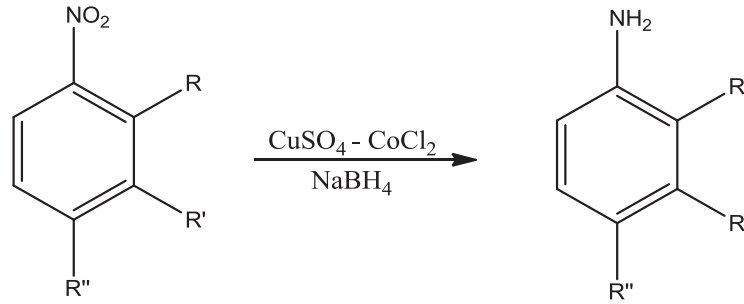
Şekil 2.9. Hwu ve ark. geliştirdiği indirgemeye ait reaksiyon tepkimesi

Davarpanah ve ark. (2013) yaptığı bir çalışmada katalizör olarak amorf silika nanopartikülleri ve düşük maliyetli pirinç kabuğundan yapılan bir madde kullanıldı. Pirinç kabuğundan yapılan katalizör gümüş nanopartikülleri ile kurutuldu. Elde edilen ürün RHP_rNH₂@Ag ile gösterildi. Reaksiyonda indirgeyici ajan olarak NaBH₄ kullanılarak aromatik nitro bileşikleri ilgili aminlere indirgenmiştir (Şekil 2.10.).



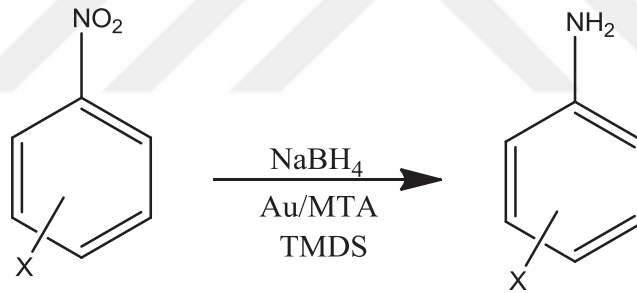
Şekil 2.10. Davarpanah ve ark. geliştirdiği Ag nanopartikülleri ile indirgeme yöntemi

Ficker ve arkadaşları (2014) katalizör olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un metanolde çözülmüş çözeltisi ile indirgeyici olarak NaBH_4 kullanıp çeşitli aromatik nitro bileşiklerini aromatik amin bileşiklerine indirgemişlerdir (Şekil 2.11.).



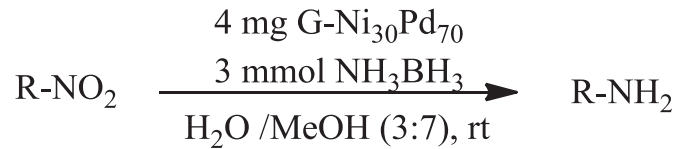
Şekil 2.11. Ficker ve ark. $\text{CuSO}_4\text{-CoCl}_2$ katalizörlüğün yaptıkları çalışmaya ait reaksiyon tepkimesi

Fountoulaki ve ark. (2014) altın nanopartikülleri (Au/MTA) katalizörlüğünde NaBH_4 ve 1,1,3,3-tetrametil disiloksan (TMDS) ile çeşitli aromatik nitrolardan istenilen amin bileşiklerini elde edilmişlerdir (Şekil 2.11.).



Şekil 2.12. Fountoulaki ve ark. geliştirdiği Au nanopartikülleri ile indirgeme yöntemi

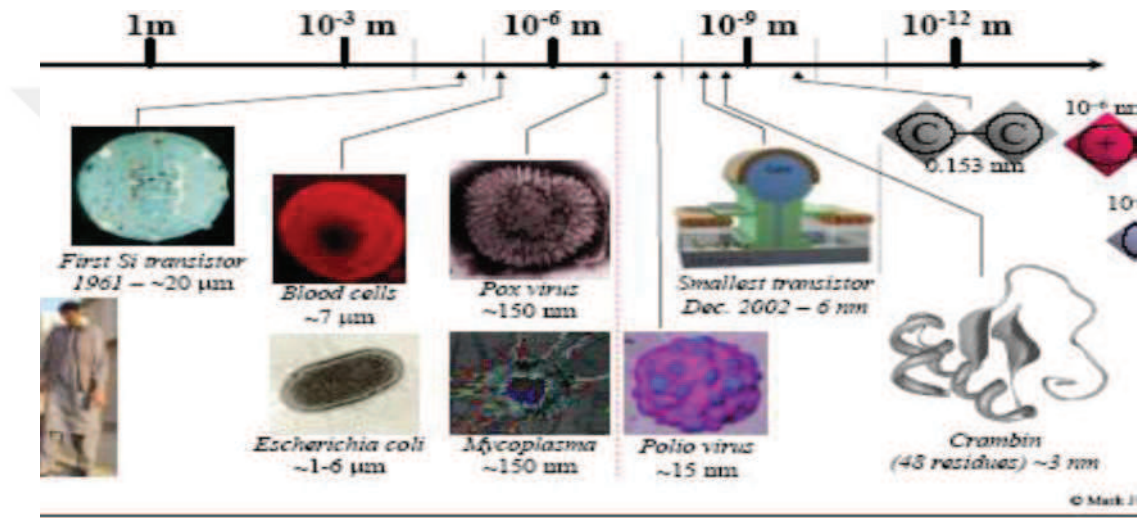
Göksu ve ark. (2014) yaptıkları bir çalışmada $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içinde NH_3BH_3 ve Ni-Pd nanopartikülleri katalizörlüğünde aromatik nitro/aromatik nitril bileşiklerini aromatik amin bileşiklerine indirgemeyi başarmışlardır (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Göksu ve ark. geliştirdiği Ni-Pd nanopartikülleri ile indirgeme yöntemi

2.3. Nanoteknoloji

Yunanca ‘nannos’ kelimesinden gelen nano kelimesi küçük yaşlı adam veya cüce anlamlarına gelmektedir. Nano, herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda birini ifade eden bir kelimedir. Günümüzde nano, birçok anlamlarda ve alanlarda kullanılır en çok teknik bir ölçü birimi olarak karşımıza çıkar ve genellikle metre ile birlikte kullanılmaktadır. Nanometre, nm ile gösterilmektedir ve bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğa karşılık gelmektedir (Şekil 2.14.) (Karakoç, 2013).



Şekil 2.14. Nanoölçek (Karakoç, 2013).

Bilimsel ve teknolojik çalışmalarda kullanılan malzemelerde, reaktiflerde nano boyutlara inilmesinin birçok nedeni vardır. Bunlardan bazıları maddelerin yüklenme kapasitesi, mıknatıslanması ve kimyasal yapıları değişmeden erime sıcaklığının çeşitlendirilmesidir.

Nano teknolojinin üstün özelliklerinin bir sonucu olarak araştırmacılar katalizör olarak da nano boyutlarda çalışmışlardır. Kimyasal reaksiyonlarda tepkimeyi hızlandırmak için kullanılan katalizörlerin, partikül büyüklüğü katalizörün performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Mol kütlesi düşük olan karbon ve hidrojen içeren bileşiklerin eldesi sırasında kullanılan nikel katalizörünün partikül çapı küçüldükçe maddenin sentezi için gerekli olan aktivasyon enerjisi ve yüzeyde tutunma enerjisinde büyük oranda değişiklik meydana gelmiştir (Ergül, 2012).

2.3.1. Nanopartiküller

Boyut aralığı 0,1 nm ile 100 nm olan partiküllere nanopartikül denir. En az bir boyutu 100 nm den küçük olan parçacıklara genel olarak nano ölçekli partikül denmektedir. Yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı nanopartiküller, çeşitli kullanım alanlarında büyük ayrıcalıklar sağlamaktadır.

Nanopartiküllerin boyutları ile yüzeylerinin hacimleri arasında ters orantı vardır. Boyutları azaldıkça yüzey hacimleri artar. Yüzdeler olarak yaklaşık %60'ı partikül yüzeyinde bulunmaktadır. Adsorpsiyon, katalizör uygulamaları, yüzey modifikasyonu, kontrollü ilaç salınımı, enzim immobilizasyonu, artım teknolojileri vb. yüzeysel etkileşime dayalı uygulamalarda oldukça büyük yararları bulunmaktadır (Karakoç, 2013).

Nanopartikülü oluşturan maddenin özelliği kadar, şekli boyutu veya yüzey işlevselliği de bir önem arz etmektedir. Oluşum sırasında meydana gelen büyüme hızlarının farklılığı, yüzeylerini saran ve/veya sabit kalmalarını sağlayan ajanların değişik kristal yüzeylerine bağlanma hızı ve reaksiyon sırasındaki ortamın sıcaklığı, reaksiyon süresi ve malzeme yoğunluğunun farklılığı nanopartiküllerin farklı yapılara sahip olmasına etki eder (Demir, 2011).

2.3.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları

Gelişen dünya olanakları neticesinde nanoteknolojinin kullanım alanları oldukça artmış ve artmaya devam etmektedir. Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, tıp, bilgisayar, elektrik ve elektronik, metalürji ve malzeme bilimi vb. birçok alanda; küçük yapısı, yüksek yoğunluğu, hızlı tepkimeye girme özelliği, dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır.

Mevcut ve potansiyel uygulama alanlarına sahip nanoteknoloji alt dallarına örnek olarak nanomateryaller, nanoelektronikler, nanolitografi, nanobiyoteknoloji, nanomakinalar vb. alanlar verilebilir (Öztürk, 2006).

2.3.3. Nanometal

Fizik, kimya, biyoloji, eczacılık, metalürji ve malzeme bilimi gibi alanlarda önemli uygulamalarda, sahip oldukları ilgi çekici elektronik, manyetik, optik, termal ve katalitik özellikleri sebebiyle metalik nanoparçacıklara oldukça fazla yer verilmektedir (Ekşi, 2011).

Geliştirilen birçok fiziksel ve kimyasal teknik metal nanoparçacıklarının hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Bu yöntemler içerisinde; bir indirgeyici ajan kullanılıp kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal indirgeme ve ısı uygulayarak buharlaştırma işlemi gibi yöntemler mevcuttur. Ayrıca metal yüzeyine yüksek enerji verilerek atomların buharlaştırılması sonucu metal nanoparçacıklar meydana getirilebilir.

Nanoteknolojide nano boyutta malzemeler oluşturmak iki temel anlayış vardır: Birincisi aşağıdan yukarı inşa, diğeri yukarıdan aşağıya inşa yöntemleridir. Aşağıdan yukarı olan yöntemde iyonların indirgenmesiyle elde edilen atomlar birleşerek nano yapıların oluşmasını sağlar. Yukarıdan aşağıya yönteminde ise malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması için hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi gerekmektedir (Güngör, 2014).

2.4. Nikel Nanopartikülü

Nikel metali kendiliğinden manyetik özellik gösteren metallere biri olup alaşımlarda korozyon direnci kazandırmak için kullanılabilir. Başta paslanmaz çelik olmakla birlikte, demir ve çelik alaşımlarının üretiminde kullanılmaktadır.

Nikel metalinden elde edilen nikel nanopartikülleri oldukça aktiftir ve demir gibi oksitlenmektedir. Oksitlenme sonucunda, manyetik özellikler de azalma görülür.

Nikel nanopartikülleri manyetik, katalitik ve katı oksit yakıt pillerinde, kaplamalarda ve optik uygulama alanlarında anot olarak kullanılabileceği gibi farklı uygulama alanlarında da kullanılmaktadır (Karaduman, 2017).

Nikel nanopartikül eldesi ile ilgili literatürde çeşitli çalışması mevcuttur. Bunların dikkat çeken bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

Pandey ve ark. (2015) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidrazin hidrat, polivinilpirrolidone ve NaOH kullanarak, $60\text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika nikel nanopartikülleri sentezlemişlerdir.

Jiang ve ark. (2013) ise $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etil alkol, hidrazin hidrat, PEG, setiltrimetil amonyum bromür, NaOH ve saf su başlangıç malzemeleri ile $60 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişen sıcaklıklarda reaksiyonu 1 saat ısıtarak nikel nanopartikül sentezlemişlerdir.

Bir diğer örnekte Wang ve ark. (2008) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidrazin hidrat, HECMC, NaOH kullanarak hazırladığı reaksiyonu $60 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ de arasında değişen sıcaklıklarda 1 saat ısıtarak nikel nanopartikülleri sentezlemişlerdir.

Xia ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidrazin hidrat, etilen glikol, polivinilpyrrolidone, NaOH çözeltisi ile $100\text{ }^\circ\text{C}$ de 30 dakika reflüx edilerek nikel nanopartikülleri sentezlenmiştir (Akçay, 2018).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck, Alfa Easer ve Sigma firmalarından satın alındı.

Deneysel çalışmalarda karıştırma işlemi için IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde BUCHI Rötariievaporatör R-114 marka döner buharlaştırıcı cihazı kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka 0,0001 hassasiyetli hassas terazi ile yapıldı.

Dönüşümler sonucunda elde edilen maddelerin karakterizasyonu için alınan ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN marka Infinity Plus model 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi. Nano-Ni parçacıklarının morfolojisi ve mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu enerji dağıtıcı spektroskopisi (SEM-EDS) (JOEL JSM-6060 LV Modeli ile incelenmiştir.

3.2. Genel Metot

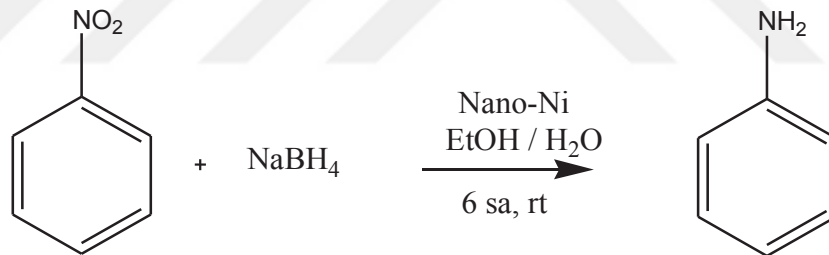
3.2.1. Katalizör eldesi

100 ml' lik bir beherde 1mol NiCl_2 suda çözülür ve 1mol tiyoüre dioksin ile 25ml NaOH çözeltisi ilave edilip sıcakta karıştırma işlemi yapılır. Beherin çeperlerinin nikel metaliyle kaplandığı gözlemlenir ve çeperler kazınıp mavi bant süzgeç kağıdıyla oluşan Nikel nanopartikülleri (Nano-Ni) süzülür. Elde edilen Nikel nano metalleri kurutulup reaksiyon için katalizör olarak kullanılmak üzere bekletildi.

3.2.2. Aromatik bileşğin indirgenmesi

Aromatik nitro bileşiklerinden 1mmol alınıp dibi yuvarlak reaksiyon balonuna alınır ve buz banyosunda üzerine 10mL EtOH ilave edilip çözünmesi sağlanır, daha sonra 10mL H₂O ilave edilir. Çözeltide bulanıklık olduysa biraz ısıtılıp çözünme işlemi gerçekleştirilir. Bu durumda NaBH₄ ilavesi yapılmadan reaksiyon balonu soğutulur ve ardından 6 mmol NaBH₄ ve 15mg Nano-Ni partikülü ilave edilir, karıştırma işlemine oda sıcaklığında 6 saat daha devam edilir. Daha sonra balona 25mL EtOAc ilave edilir ve iki defa 15 mL H₂O ile ekstraksiyon işlemi yapılır ve çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen ürünün karakterizasyonu ¹H NMR ve ¹³C NMR ile yapılır.

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi reaksiyonu için genel denklem Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Genel reaksiyona ait tepkime

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. En İdeal Reaksiyon Şartlarını Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar

En iyi şartları belirlemek amacıyla nitrobenzen baz alınarak bir seri reaksiyon denendi. Öncelikle gerekli NaBH_4 mol oranı ve ideal çözücü ortamını belirlemek için 1 ekivalent nitro benzen ve değişen NaBH_4 mol oranları ve değişik çözücülerle testler yapıldı. 6 ekivalent NaBH_4 ile dönüşümün tamamlandığı belirlendi. Çözücü olarak ise EtOH ve EtOH/ H_2O karışımıyla 6 saat sonunda tam dönüşüm sağladığı gözlemlendi. Mümkün olan en zararsız ve maliyetsiz şartların kullanılması tercih edileceği için EtOH/ H_2O karışımının kullanılmasına karar verildi. İndirgeme yöntemlerinde kullanıldığını bildiğimiz diğer çözücüler olan MeOH, THF ve eter de denendi. MeOH ile 6 saat sonunda %89 verim elde edilirken THF ile %92 ve eterle %75 verim elde edildi (Tablo 4.1.).

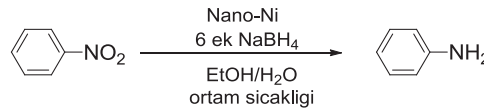
Tablo 4.1. İdeal NaBH_4 mol oranı ve çözücünün belirlenmesi için yapılan deneyler

NaBH_4 (mmol)	Çözücü	Süre (saat)	Dönüşüm* (%)
1.0	EtOH	6sa	35
2.0	EtOH	6 sa	51
3.0	EtOH	6 sa	76
4.0	EtOH	6 sa	83
5.0	EtOH	6 sa	88
6.0	EtOH	6 sa	>99
6.0	EtOH/ H_2O	6 sa	>99
6.0	MeOH	6 sa	89
6.0	THF	6 sa	92
6.0	THF	8 sa	>99
6.0	Et_2O	6 sa	75
6.0	Et_2O	8 sa	97

*Dönüşüm oranları ^1H NMR spektrometrisi ile belirlendi

Katalizör miktarını belirlemek için 1 mmol nitrobenzenin 15, 25 ve 35 mg katalizörle 6 mmol NaBH₄ ve EtOH/H₂O çözücü ortamında denemeler gerçekleştirildi. 15 mg katalizör ile 6 saat sonunda tam dönüşümün gerçekleştiği tespit edildi. Aynı şekilde 25 mg ve 35 mg katalizörlerle yapılan denemelerde ise indirgenmenin 4 saatte tamamlandığı belirlendi. Arada çok süre farkı olmadığı için sonraki denemeler 15 mg katalizör ile 6 saatte yapıldı (Tablo 4.2.).

Tablo 4.2. İdeal katalizör miktarını belirlemek için yapılan deneyler



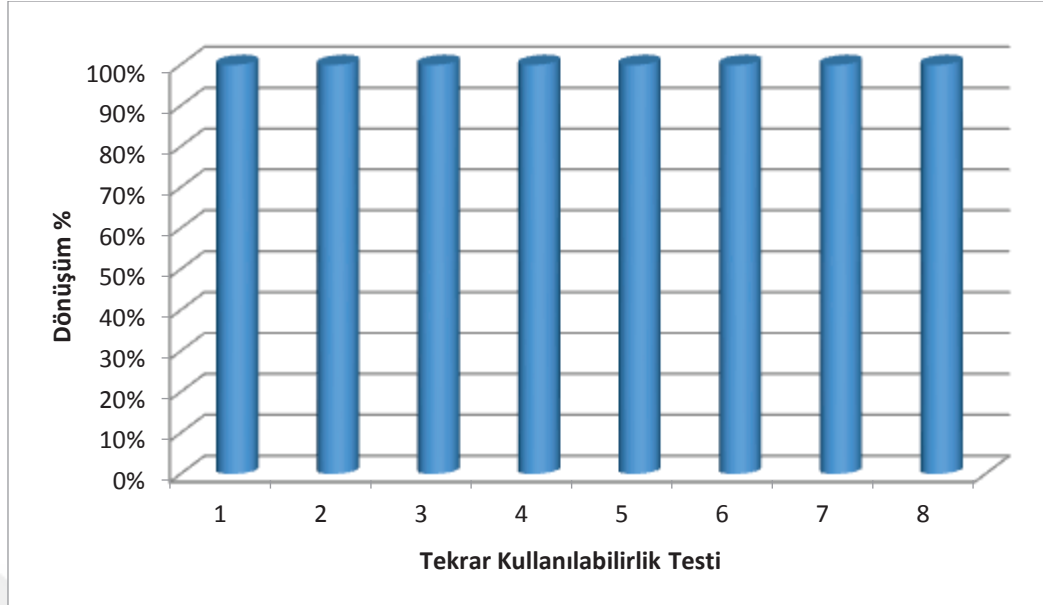
Nano-Ni (mg)	Süre (dk)	Dönüşüm* (%)
15	4 sa	88
15	6 sa	>99
15	8 sa	>99
25	4 sa	>99

*Dönüşüm oranları ¹H NMR spektrometrisi ile belirlendi

Yapılan bu denemeler sonucunda 1 mmol nitrobenzenden anilin eldesi için en ideal şartların 6 mmol NaBH₄, 15 mg Nano-Ni, 10 ml EtOH/H₂O ile 6 saat süre olarak belirlenmiştir.

4.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği için reaksiyondan geri kazanılan katalizör temizlenerek bir sonrakinde tekrar kullanıldı. Bu şekilde yapılan ard arda sekiz denemede katalizörün etkinliğini kaybetmediği kanıtlanmıştır (Şekil 4.1.).


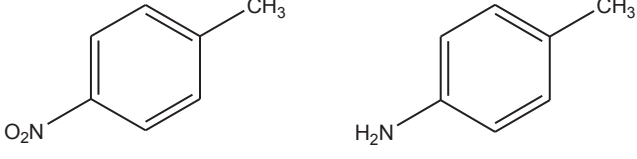
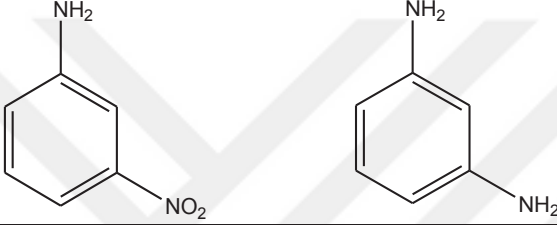
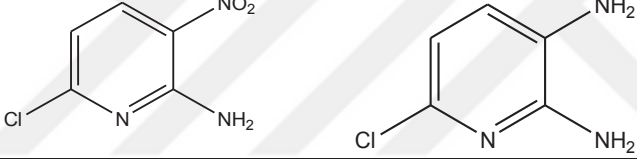
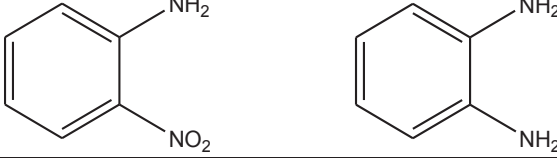

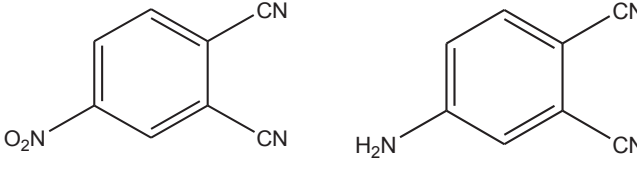
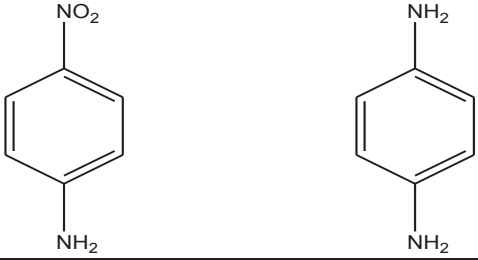


Şekil 4.1. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği

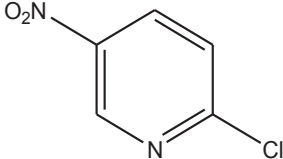
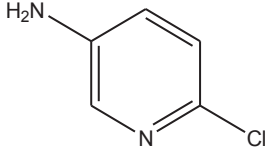
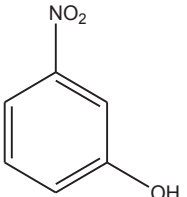
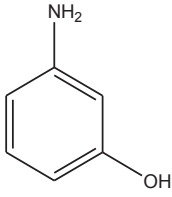
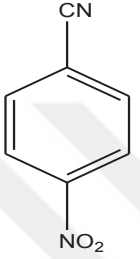
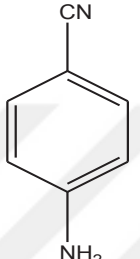
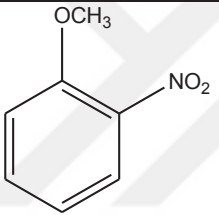
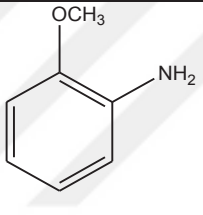
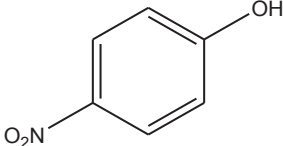
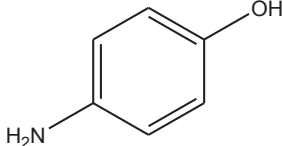
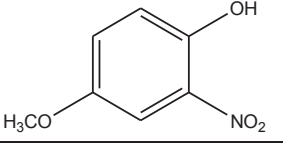
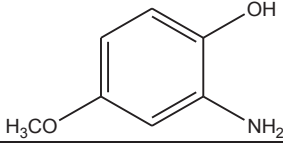
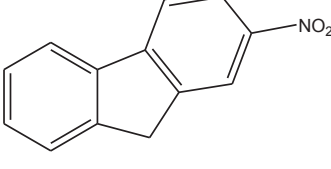
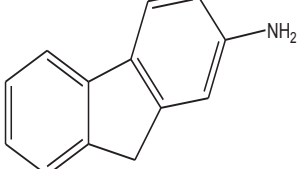
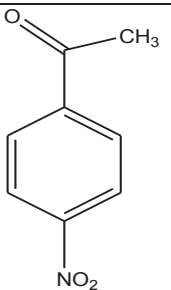
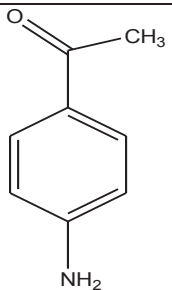
4.3. Geliştirilen Yöntemin Kapsamı

Geliştirdiğimiz yöntemin uygulama alanını belirlemek amacıyla değişik fonksiyonel gruplar taşıyan 16 aromatik nitro bileşiği ideal olarak belirlenen şartlarda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre Nano-Ni katalizörünün halojen, keton veya nitril gibi diğer indirgenmesi muhtemel gruplar varlığında seçici olarak nitro gruplarını indirgediği tespit edilmiştir. Diğer taraftan -OH, -NH₂ ve -OR gibi elektron sağlayan gruplar varlığında reaksiyon süresinin daha uzun (12 saat) olduğu da belirlenmiştir. İndirgenme ürünlerinin yapıları ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları ile doğrulanmıştır. Elde edilen NMR sonuçları Eklerde verilmiştir.

Tablo 4.3. Değişik aromatik nitro bileşiklerinin belirlenen şartlarda Nano-Ni ile indirgenmesi

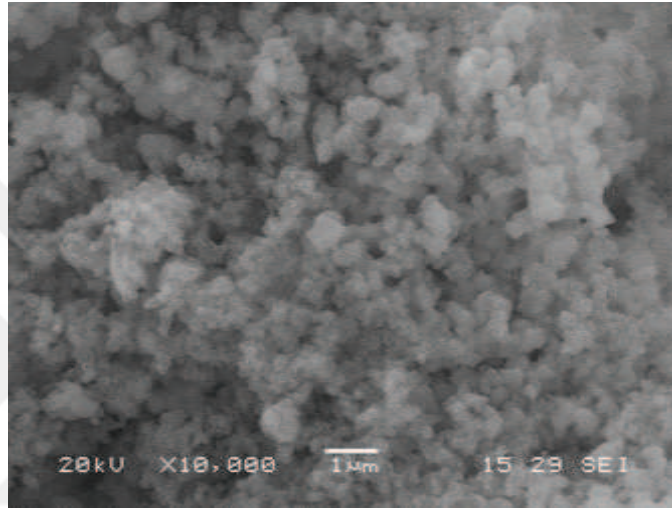
		Nano-Ni				
		6 ek NaBH ₄				
		EtOH/H ₂ O				
		Ar-NO ₂	→	Ar-NH ₂		
Reaktif	Ürün	Saat	Sıcaklık	Verim		
1		6	rt	>99%		
2		6	rt	>99%		
3		12	80 ⁰ C	>99%		
4		12	rt	%99		
5		12	80 ⁰	>99%		
6		6	rt	>99%		
7		6	rt	>99%		
8		6	rt	>99%		

Tablo 4.3. (Devami)

9			6	rt	>99%
10			6	rt	>99%
11			6	rt	>99%
12			6	rt	>99%
13			12	rt	>99%
14			12	rt	>99%
15			6	rt	>99%
16			12	50°C	>99%

4.4. Nano-Ni Partiküllerinin Mikroyapısı

Nano-Ni partiküllerinin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu enerji dağıtıcı spektroskopisi (SEM-EDS) ile incelenmiştir. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi tozlar temel olarak alt mikrometre boyutlu parçacıklar içermektedir ve küresel forma yakındır.



Şekil 4.2. Nano-Ni parçacıklarının SEM görüntüsü

BÖLÜM 5. SONUÇ

Aromatik amin bileşikleri kimyacılar için başlangıç veya ara ürün olarak vazgeçilmez ürünlerdir. Elde edilme yöntemlerinin başında nitro gruplarının indirgenmesi gelmektedir. Bu çalışmada aromatik nitro bileşiklerinin sentezlenen Nano-Ni parçacıkları ile NaBH₄ varlığında ılıman koşullarda ve kısa sürede yüksek verimle indirgenebildiği kanıtlanmıştır. Geliştirilen yeni yöntemde halojenler, nitril ve karbonil grupları gibi diğer indirgenebilir fonksiyonel grup içeren bileşikler etkilenmezken nitro grupları yüksek verimle indirgenmiştir. Bu da yöntemin oldukça seçici olduğunu göstermektedir. Dahası EtOH ve H₂O gibi yeşil çözücüler kullanılan reaksiyonda ve NaBO₂ gibi toksik olmayan yan ürünler açığa çıkmaktadır. Sonuç olarak, seçici, etkili, kullanımı kolay, çevre dostu ve yeni bir katalizör sistemi geliştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- Akçay, A., 2018, Nikel nanopartikül sentezi ve karakterizasyonu. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Byung Woo Yoo, Sung Jae Lee, Byoung Seung Yoo, Kyung Il Choi, and Joong Hyup Kim, 2002, A facile reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines with bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) dichloride–indium system. *Synthetic Communications* Vol. 32, No. 16, pp. 2489–2493, 2002.
- Demir, G., 2011, Yüzey aktif maddelerle dekore edilmiş nanopartiküllerin model hücre membrani ile fiziksel etkileşiminin incelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- Elgin, F., 2011, Polipirol, politiyofen ve polianilin üzerine, metal nanoparçacıkları biriktirilmesi yoluyla, susuz ortamda elektrokatalizör sentezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ekşi, H., 2011, Nanoparçacık etiketli biyosensör geliştirilmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Ergu, R., 2005, Azometin bismaleimid türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Ergül, N., 2012, Nanopartikül kümelerinin çözelti davranışlarının tersinir kontrolünde oligonükleotidlerin kullanımı. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.
- Genç, H., 2015, Efficient reductions of various nitroarenes with scrap automobile catalyst and NaBH₄, *Catalysis Communications* 67 (2015) 64–67.
- Gizir, B., 2006, Nitroaromatik bileşiklerin ıslak peroksit ve elektrokimyasal yöntemle oksidasyonlarının karşılaştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Güngör, N., 2014, Antioksidanlara duyarlı soy metal nanoparçacık esaslı yeni sensörler geliştirilmesi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.

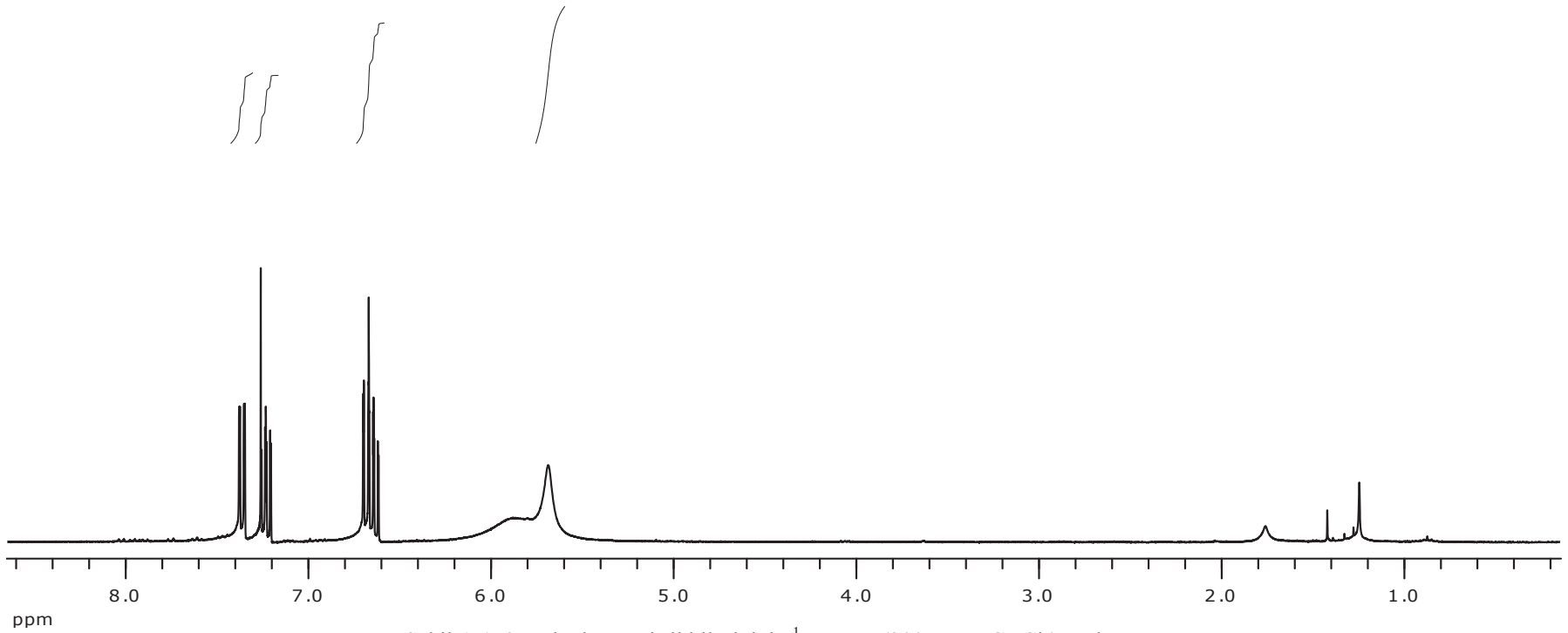
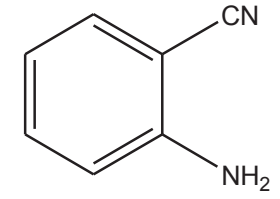
- Haydar Göksu, Sally Fae Ho, Önder Metin, Katip Korkmaz, Adriana Mendoza Garcia, Mehmet Serdar Gültekin, Shouheng Sun, 2014, Tandem dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro/nitrile compounds catalyzed by graphene-supported nipa alloy nanoparticles. *ACS Catal.* 2014, 4, 1777–1782.
- J. S. Dileep Kumar, ManKit M. Ho, Tatsushi Toyokuni, 2001, Simple and chemoselective reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines: reduction with hydriodic acid revisited. *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 5601–5603.
- Jamal Davarpanah, Ali Reza Kiasat, 2013, Catalytic application of silver nanoparticles immobilized to rice husk-SiO₂-aminopropylsilane composite as recyclable catalyst in the aqueous reduction of nitroarenes. *Catalysis Communications* 41 (2013) 6–11.
- Jih Ru Hwu, Fung Fuh Wong, Min-Jen Shiao, 1992, Reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines by sodium trimethylsilylanethiolate. *J. Org. Chem.* 1992,57,5254-5255.
- Karaduman, E., 2017, Kobalt-nikel nanopartiküllerinin ve karbon içerikli nanokompozitlerinin sentezi ve incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Karakoç, V., 2013, Arsenik baskılanmış nanopartiküllerle çevre sularından arsenik uzaklaştırılması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Korkmaz, K., 2015, Grafene destekli nikel-paladyum alaşım nanopartikülleri katalizörlüğünde birbirini izleyen (tandem) amonyak boranın hidrolizi ve hidrojenasyon yoluyla aromatik nitro/nitril bileşiklerinin seçici indirgenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Mario Fickera, Johannes F. Petersena, Jon S. Hansena, Jørn B. Christensena, 2014, Hydrogenation of aromatic nitro compounds with an inexpensive and efficient CuSO₄/CoCl₂ catalyst prepared in situ using nabh₄ as the hydrogen source. *Organic Synthesis*, 46:2, 176-182.
- Nartop, D., 2006, Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanan aminlerden yeni schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Öztürk, N., 2006, Hidrofobik nanoyapılarda candida rugosa lipaz immobilizasyonu. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Özden, S., Ertan R., Akı Şener, E., Yalçın, İ., Nebioğlu, D., Büyükbingöl, E., Göker, H., Yıldız, İ., Altuntaş Dinlenç, G., Tuñbilek, M., Ayhan Kılıçgil, G., Ölgem, S., Süzen, S., Temiz Arpacı, Ö., Kuş, C., Bozdağ Dünder, O., Tekiner Gülbaş, B., Ateş Alagöz, Z., *Farmasötik Kimya Pratikleri*. 2004, Ankara Üniversitesi Basımevi, 107-110.
- Sürücüoğlu, K., 2008, Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle hazırlanan aminlerden yeni schiff bazlarının ve metal komplekslerinin sentezi, potansiyometrik özelliklerinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Stella Fountoulaki, Vassiliki Daikopoulou, Petros L. Gkizis, Ioannis Tamiolakis, Gerasimos S. Armatas, Ioannis N. Lykakis, 2014, Mechanistic studies of the reduction of nitroarenes by NaBH₄ or hydrosilanes catalyzed by supported gold nanoparticles. *ACS Catal.* 2014, 4, 3504–3511.
- Tezbaşaran, E., 2011, Ninhidrinin bazı aromatik aminlerle olan reaksiyonlarının FT-IR sıvı hücresinde incelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yunfeng Zheng, Kun Ma, Huanling Wang, Xun Sun, Jian Jiang, Chaofeng Wang, Rong Li, Jiantai Ma, 2008, A green reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines over a novel Ni/SiO₂ catalyst passivated with a gas mixture. *Catal Lett* (2008) 124:268–276.
- Zhiwen Li, Xiaohong Xu, Xiaojian Jiang, Yingchun Li, Zhixin Yuc, Xiaomei Zhang, 2015, Facile reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines catalysed by support-free nanoporous silver. *RSC Adv.*, 2015, 5, 30062–30066.

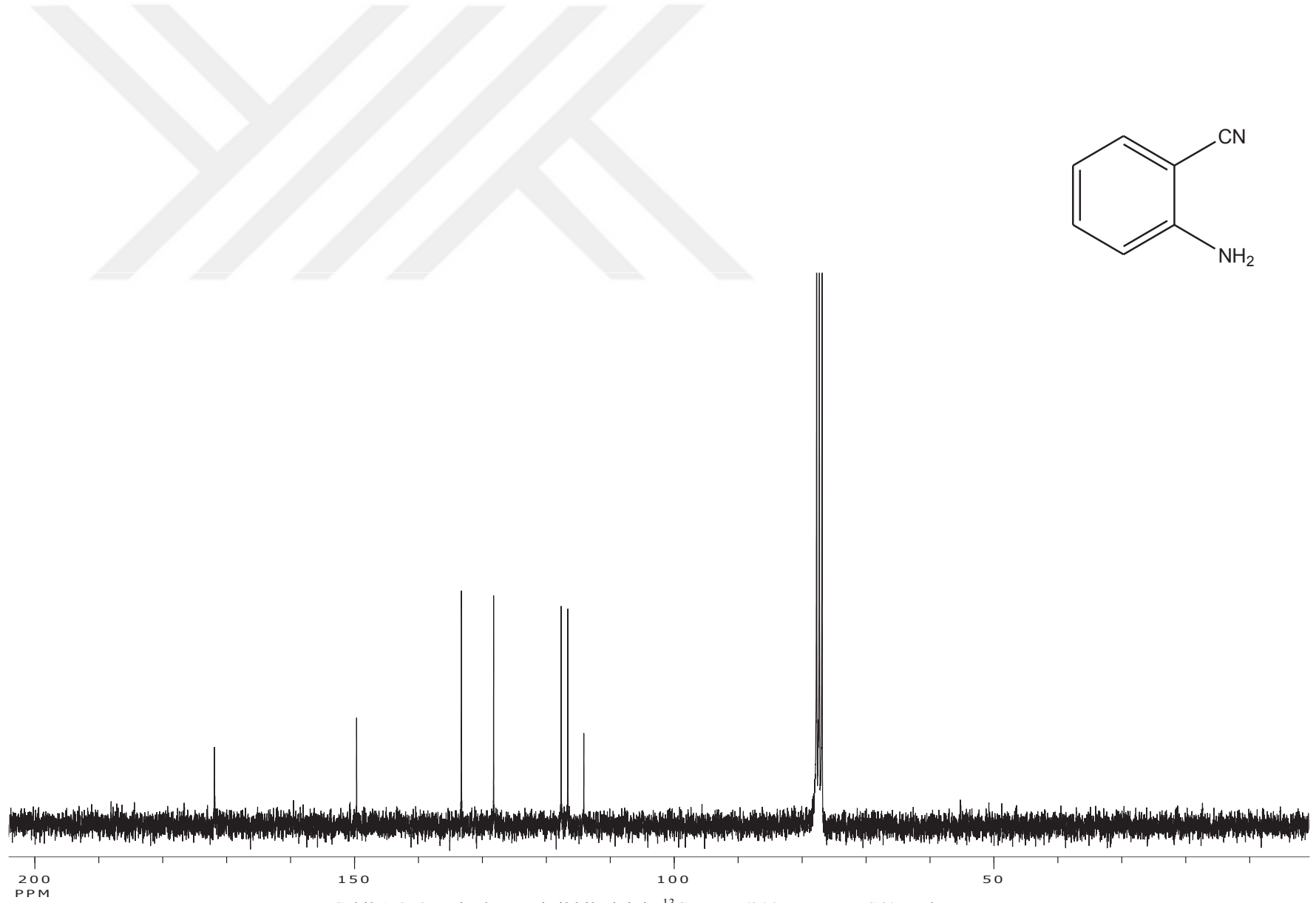
EKLER

EK A : Sentezlenen Bileşiklere Ait Spektrum Verileri

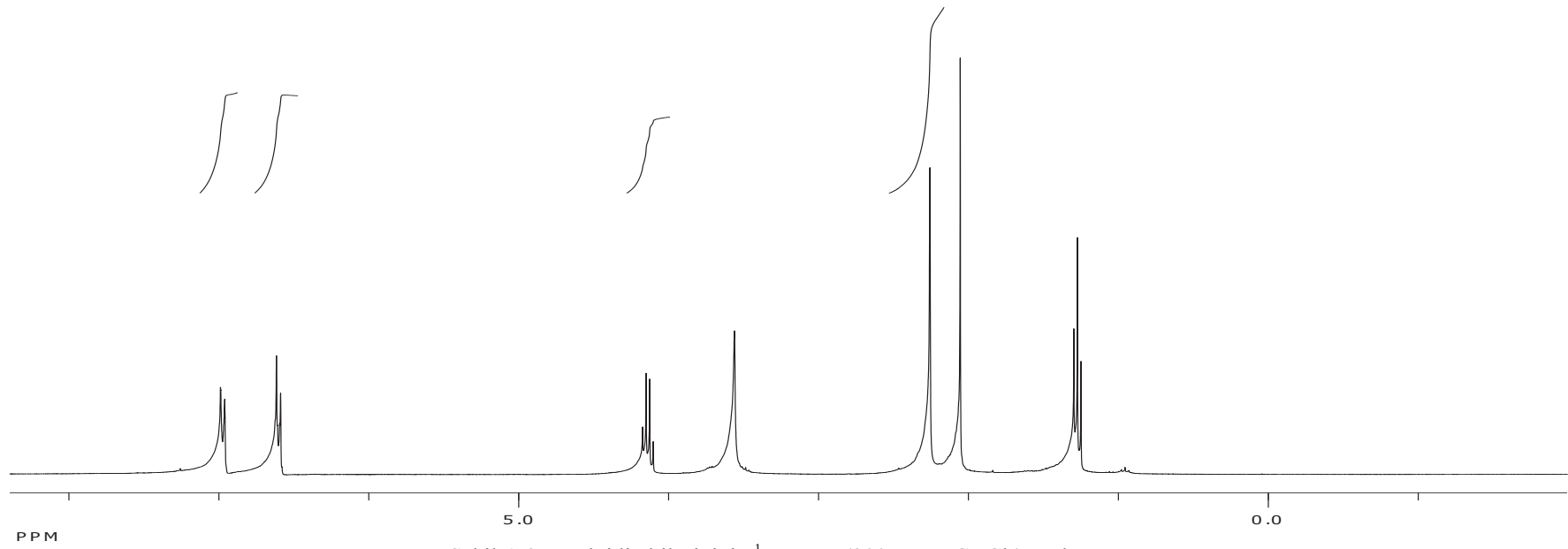
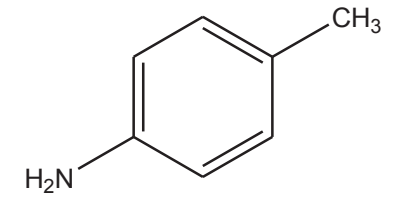




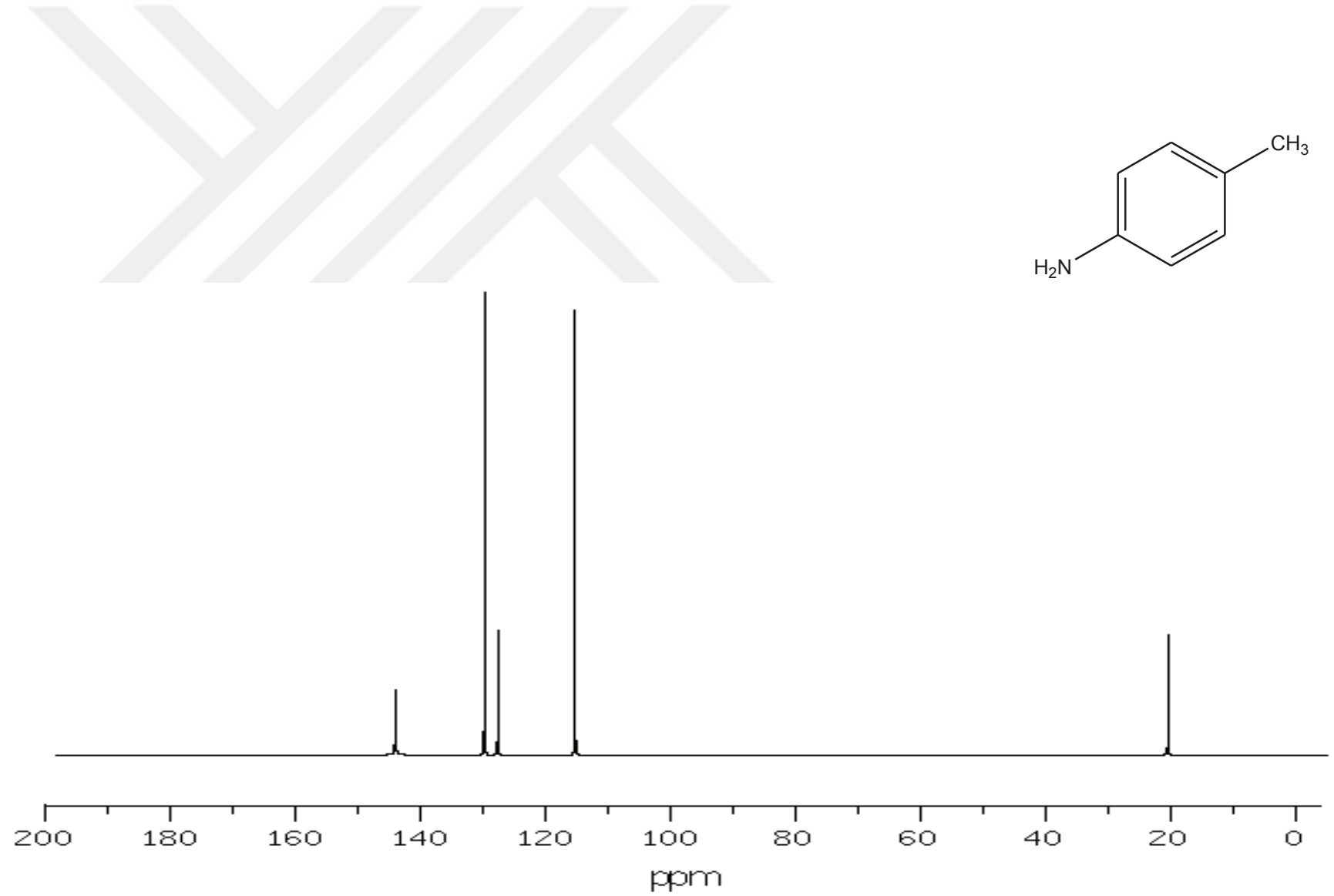
Şekil A.1. 2-aminobenzonitril bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



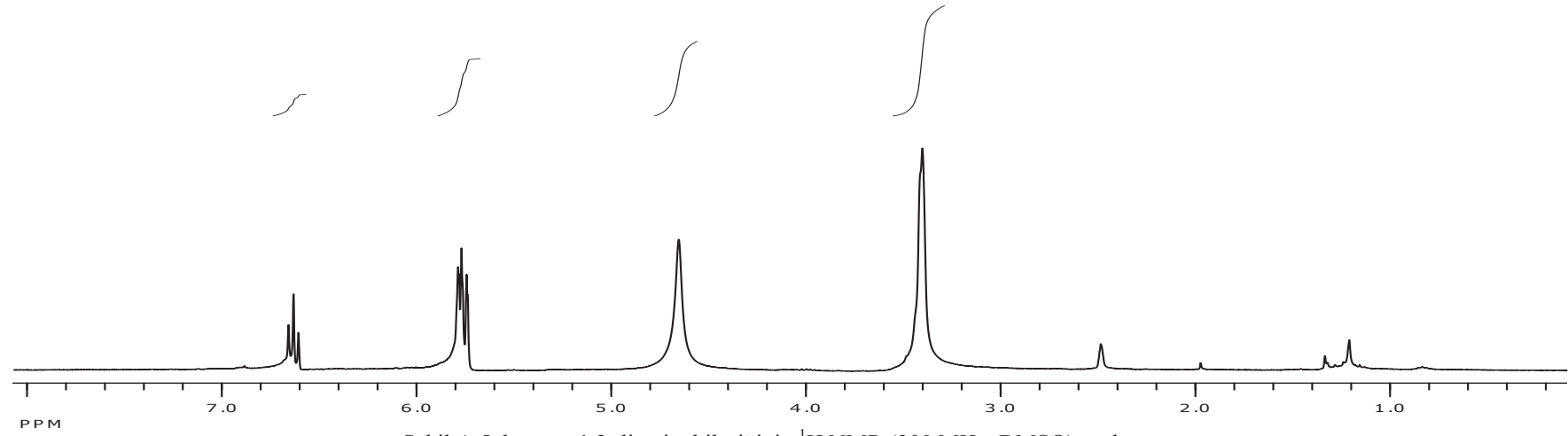
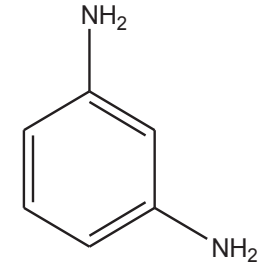
Şekil A.2. 2-aminobenzonitril bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



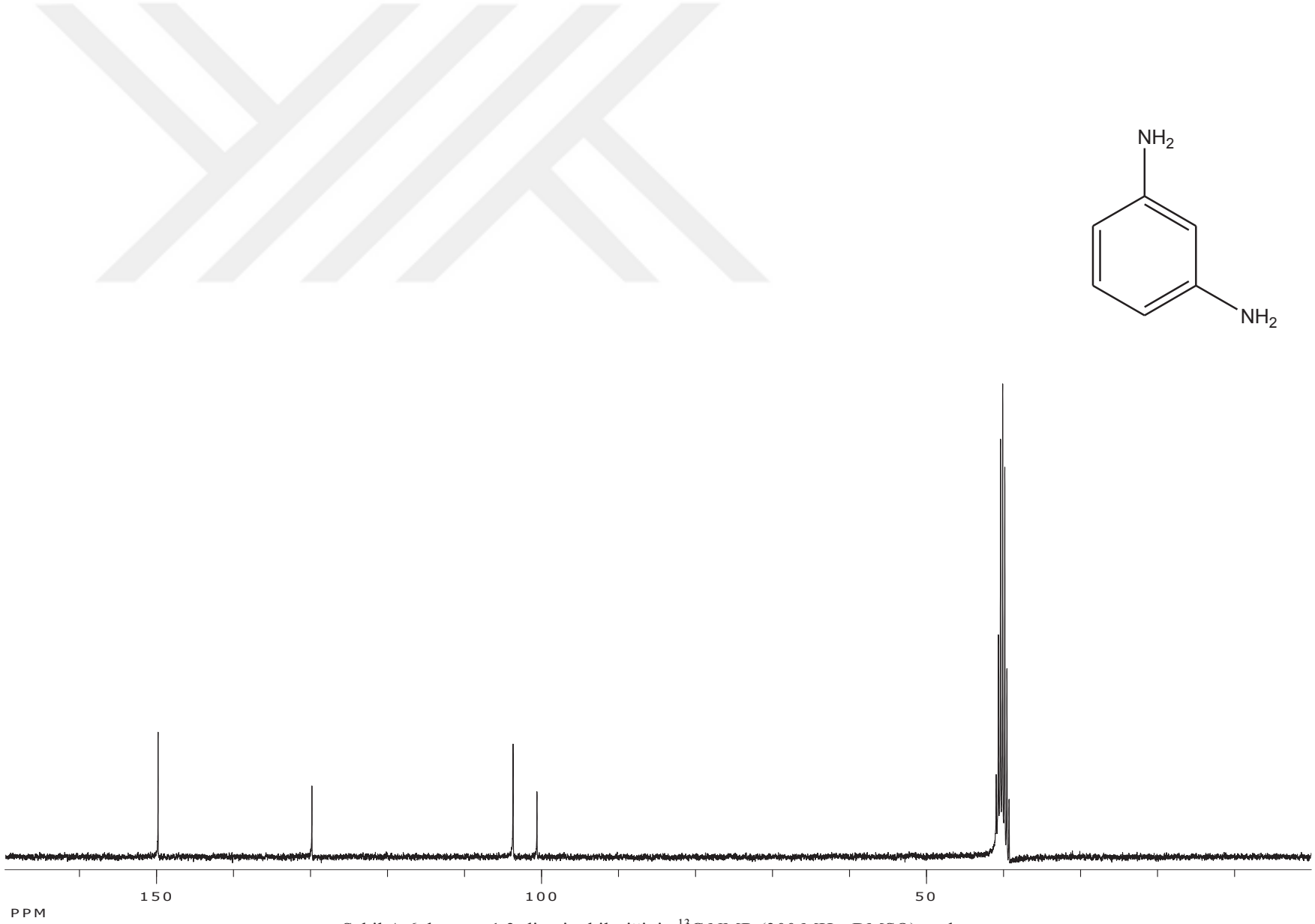
Şekil A.3. p-toluidin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



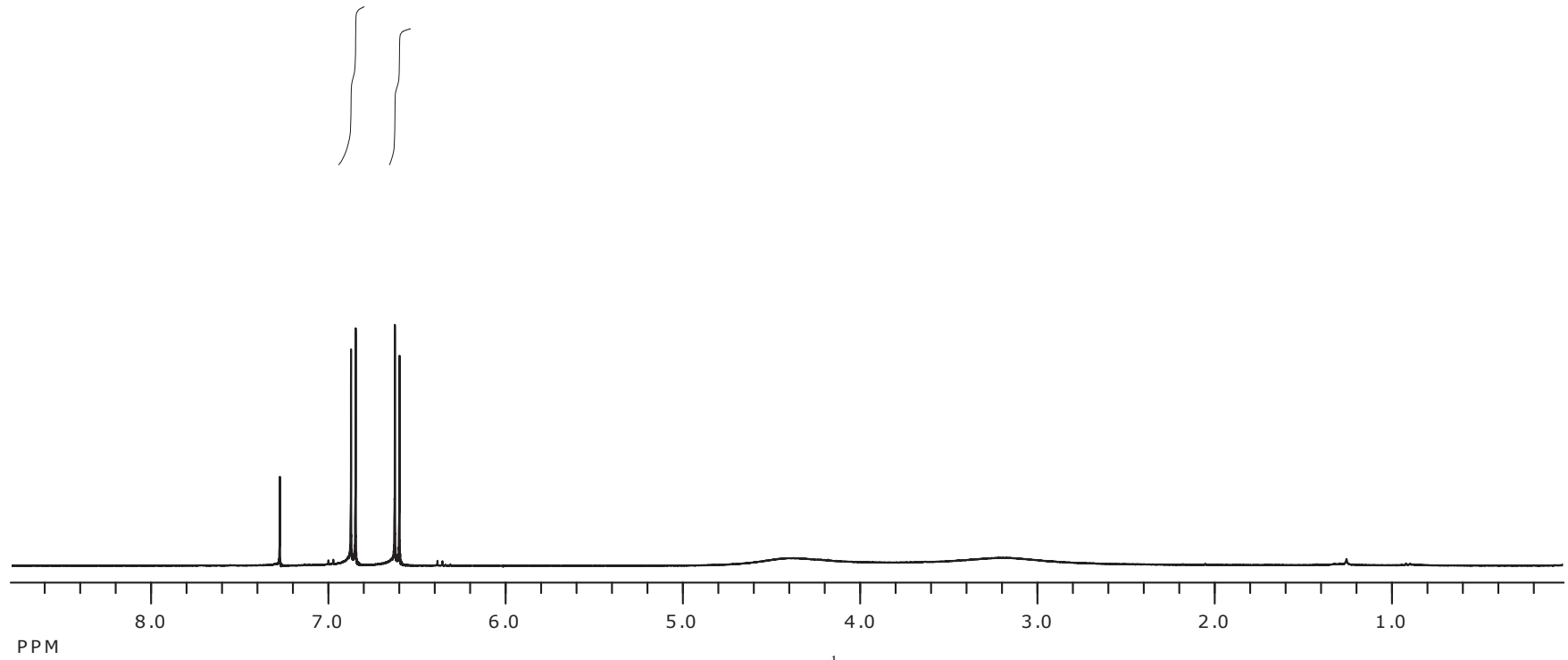
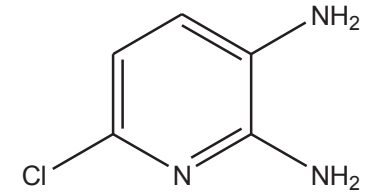
Şekil A.4. p-toluidin bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



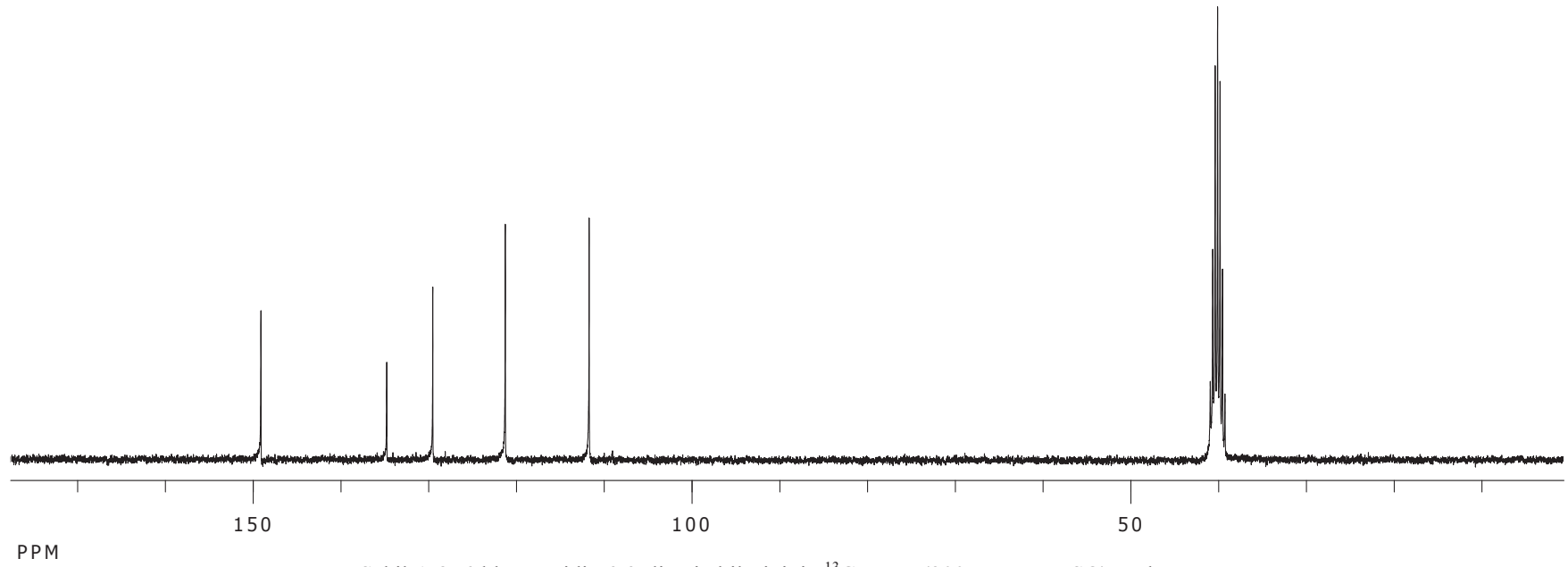
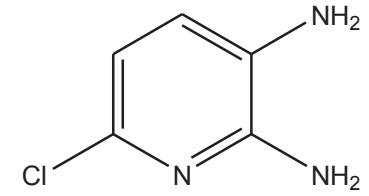
Şekil A.5. benzen-1,3-diamin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



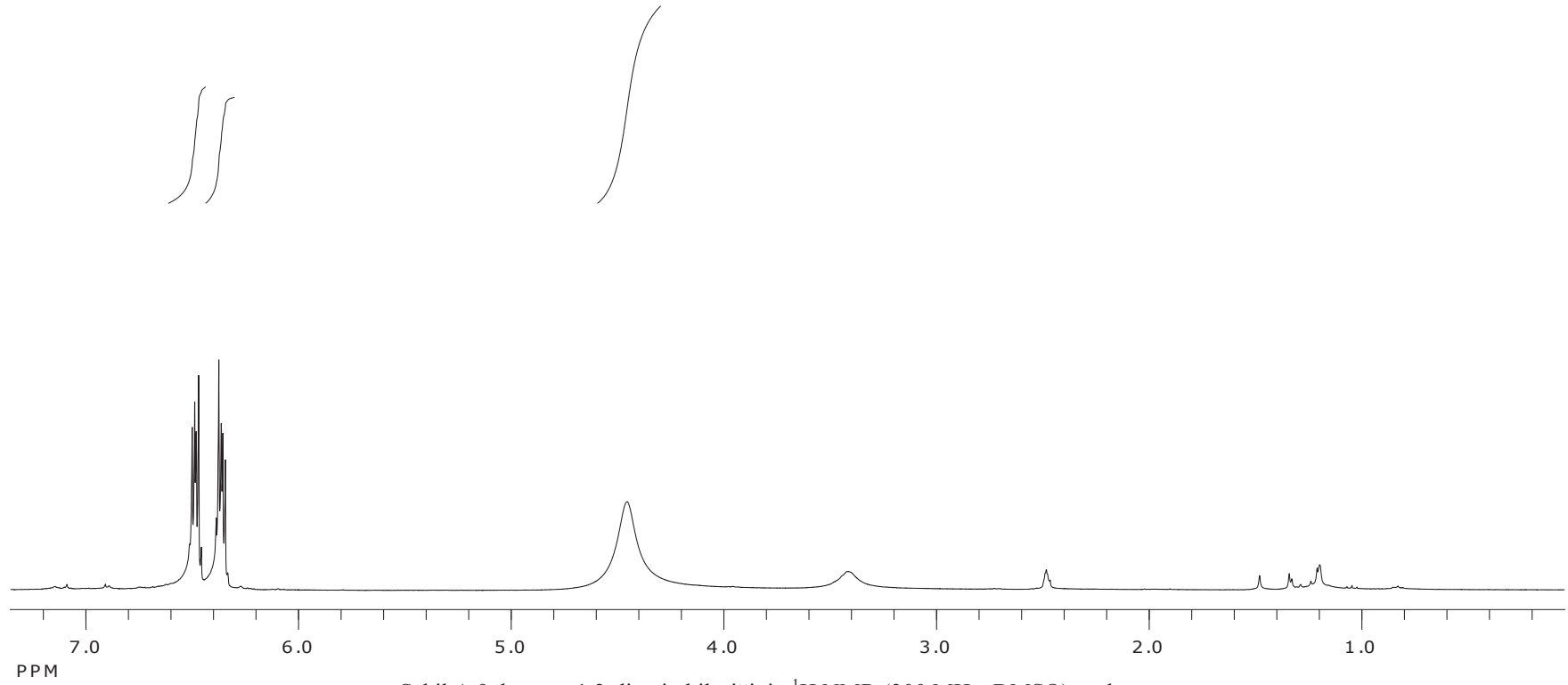
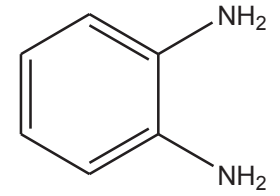
Şekil A.6. benzen-1,3-diamin bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



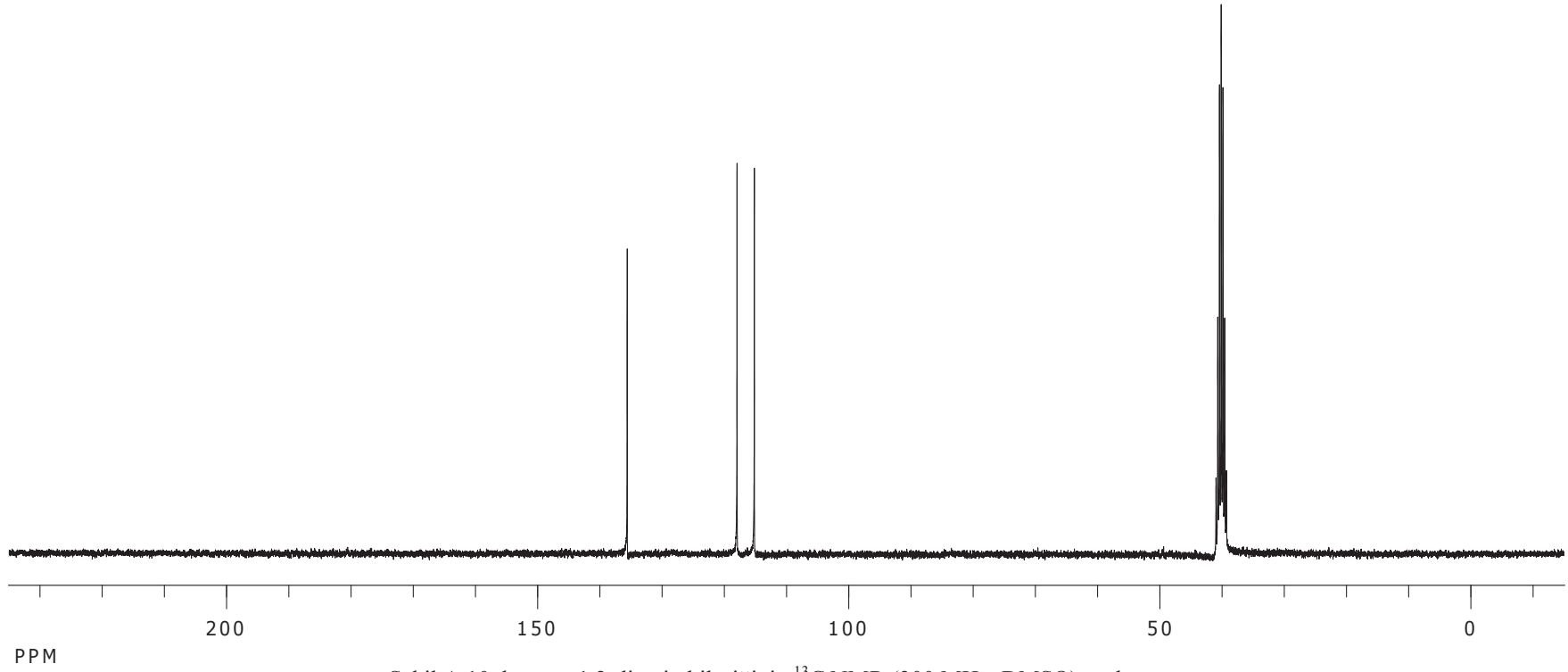
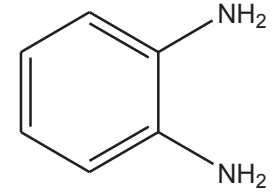
Şekil A.7. 6-kloropyridin-2,3-diamin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



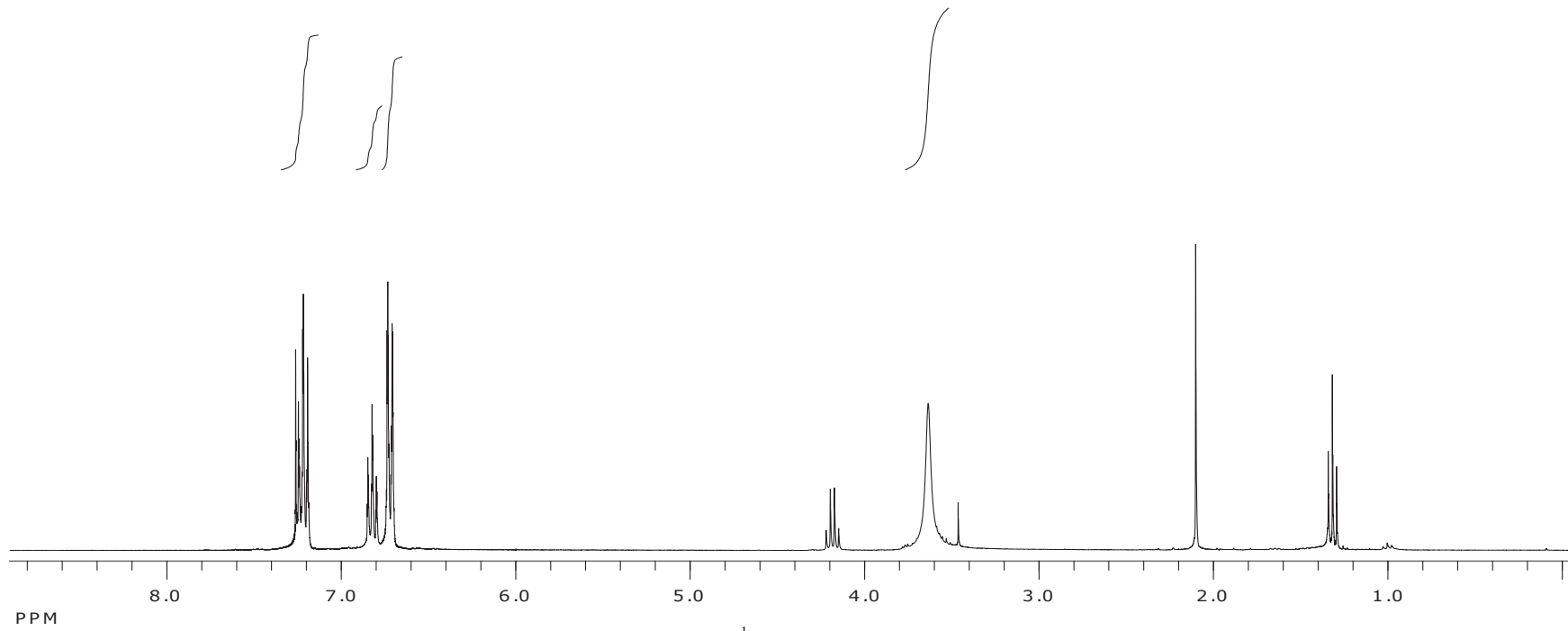
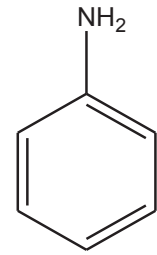
Şekil A.8. 6-kloropyridin-2,3-diamin bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



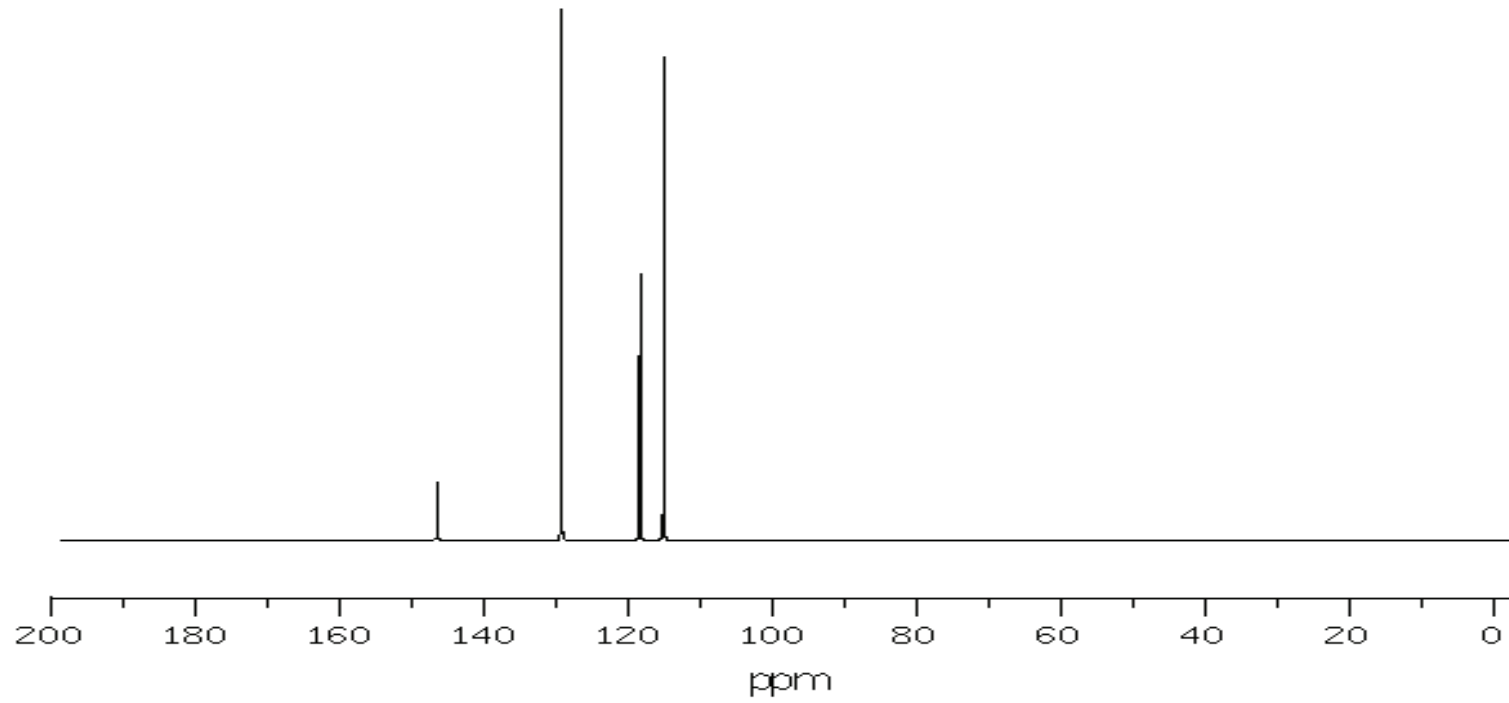
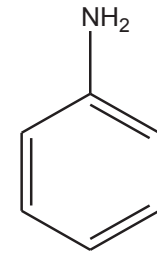
Şekil A.9. benzen-1,2-diamin bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



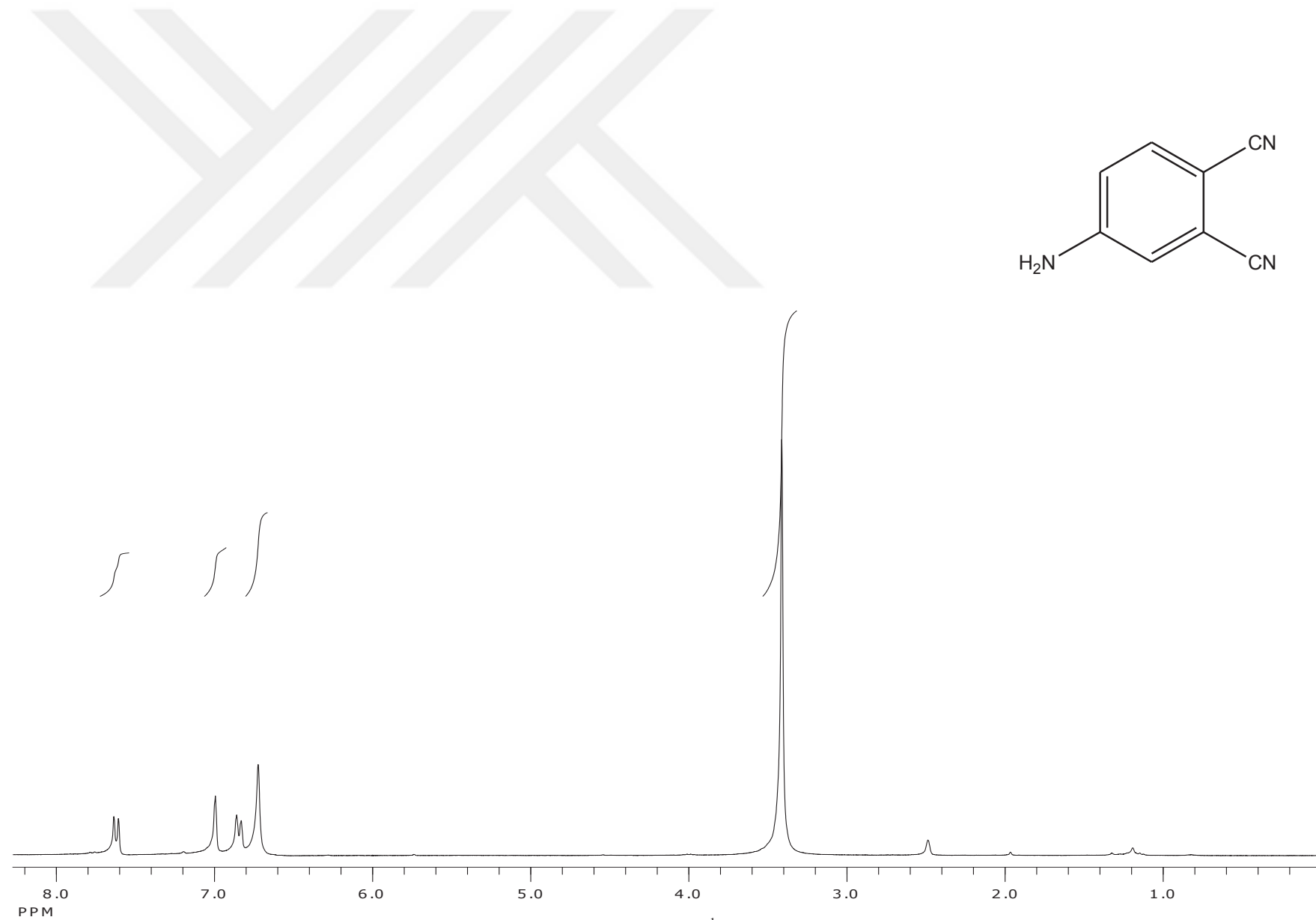
Şekil A.10. benzen-1,2-diamin bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



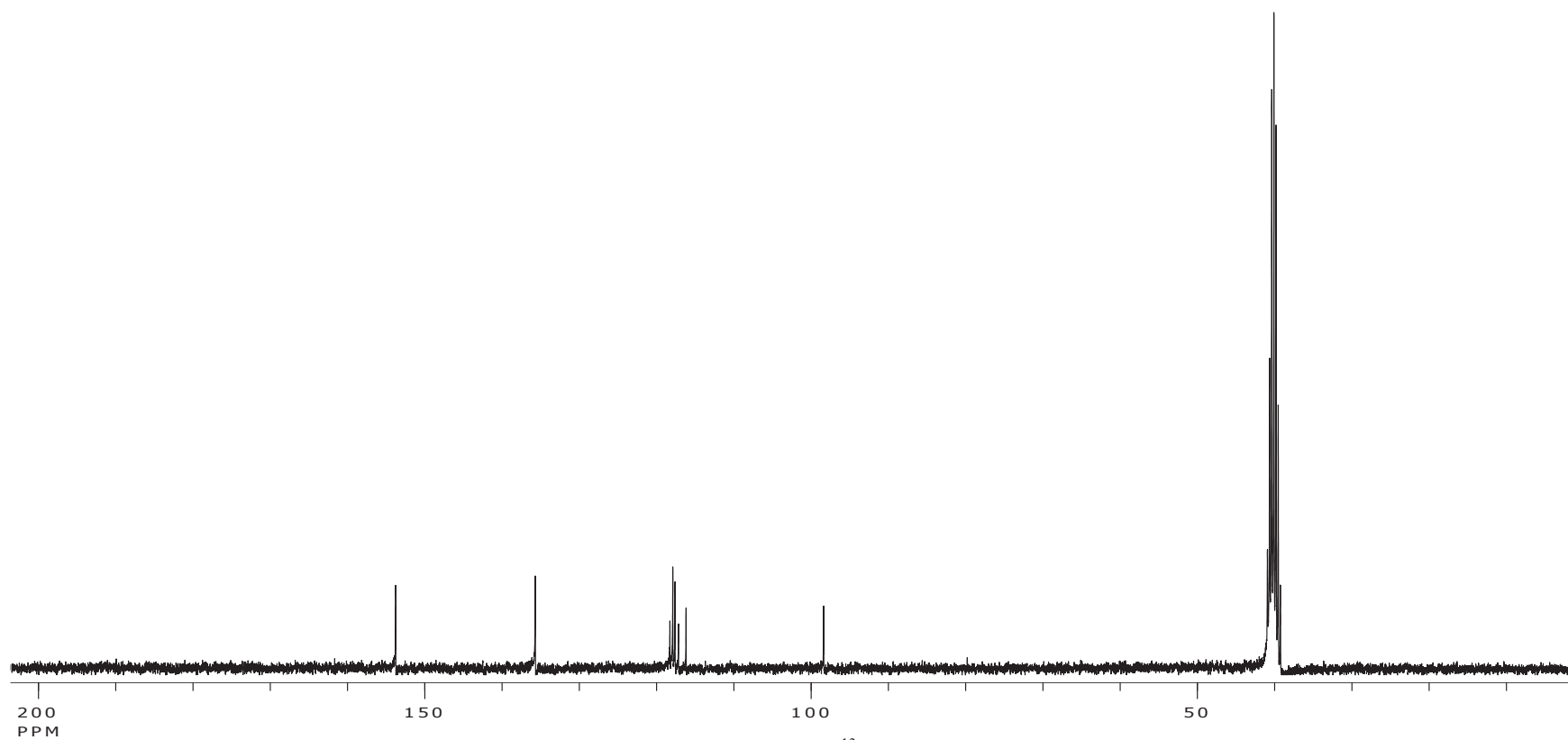
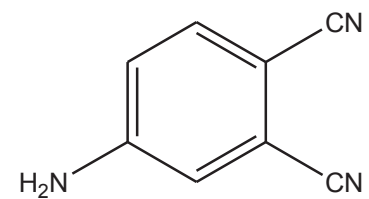
Şekil A.11. Anilin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



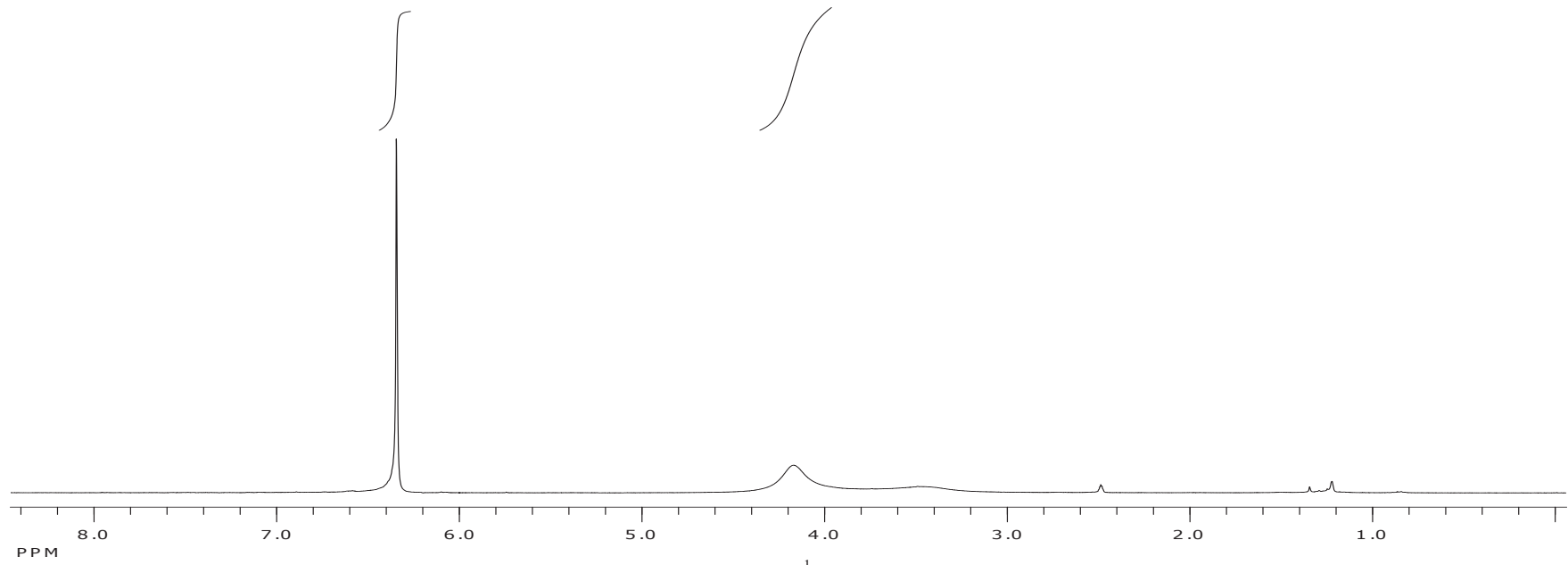
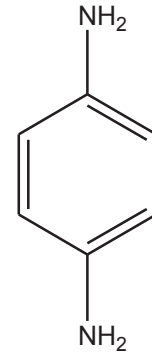
Şekil A.12. Anilin bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



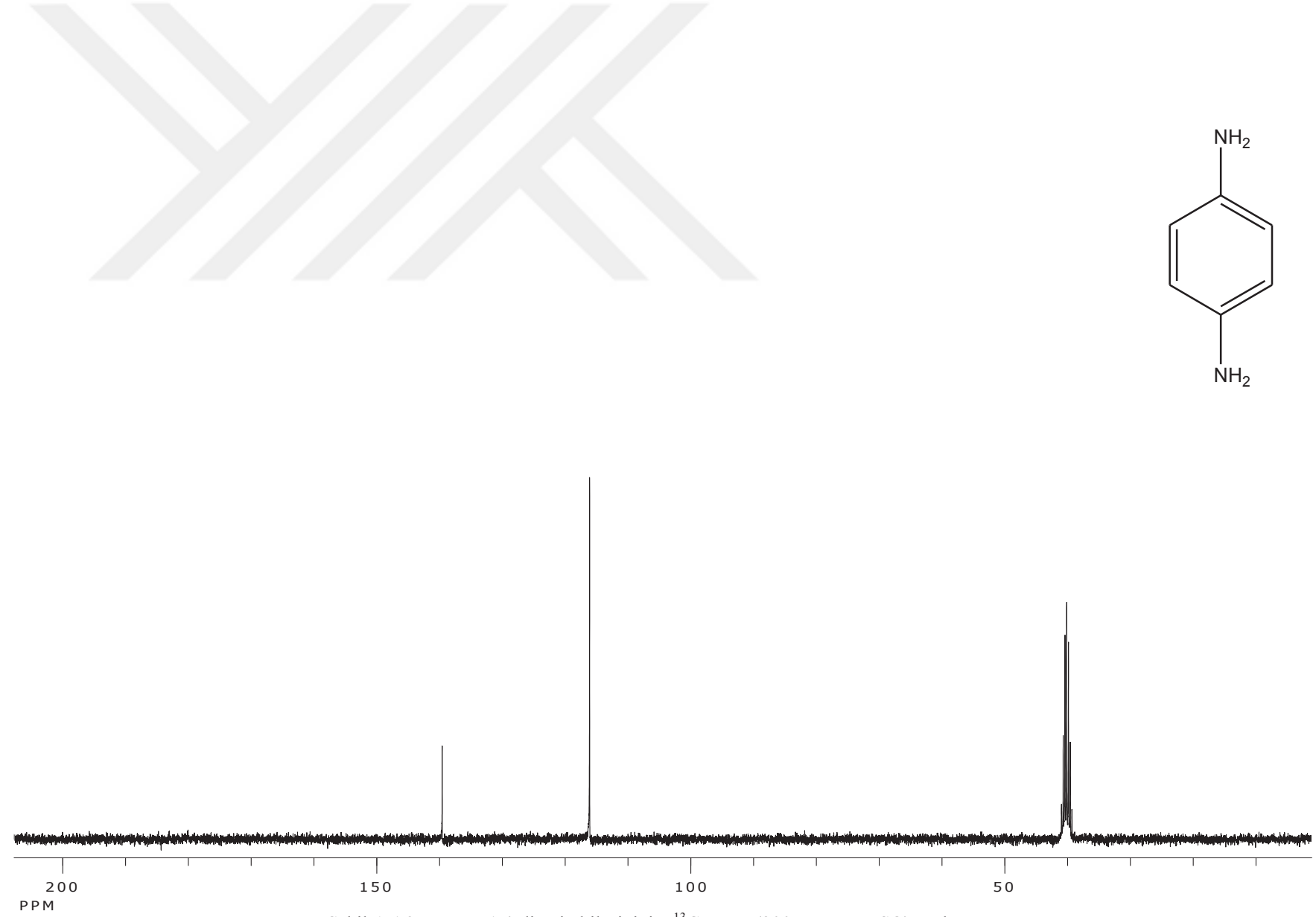
Şekil A.13. 4-aminobenzen-1,2-dinitril bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



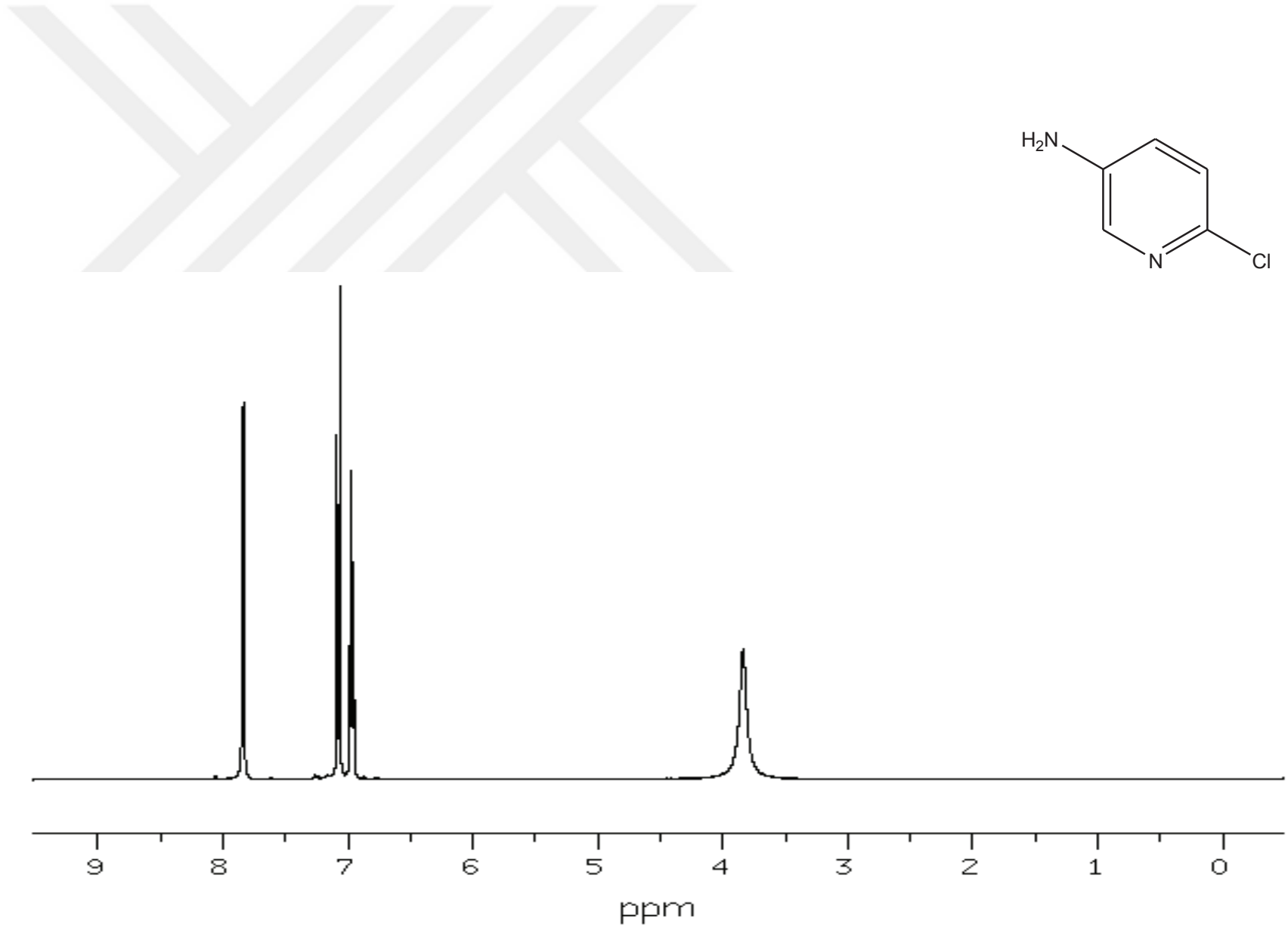
Şekil A.14. 4-aminobenzen-1,2-dinitril bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



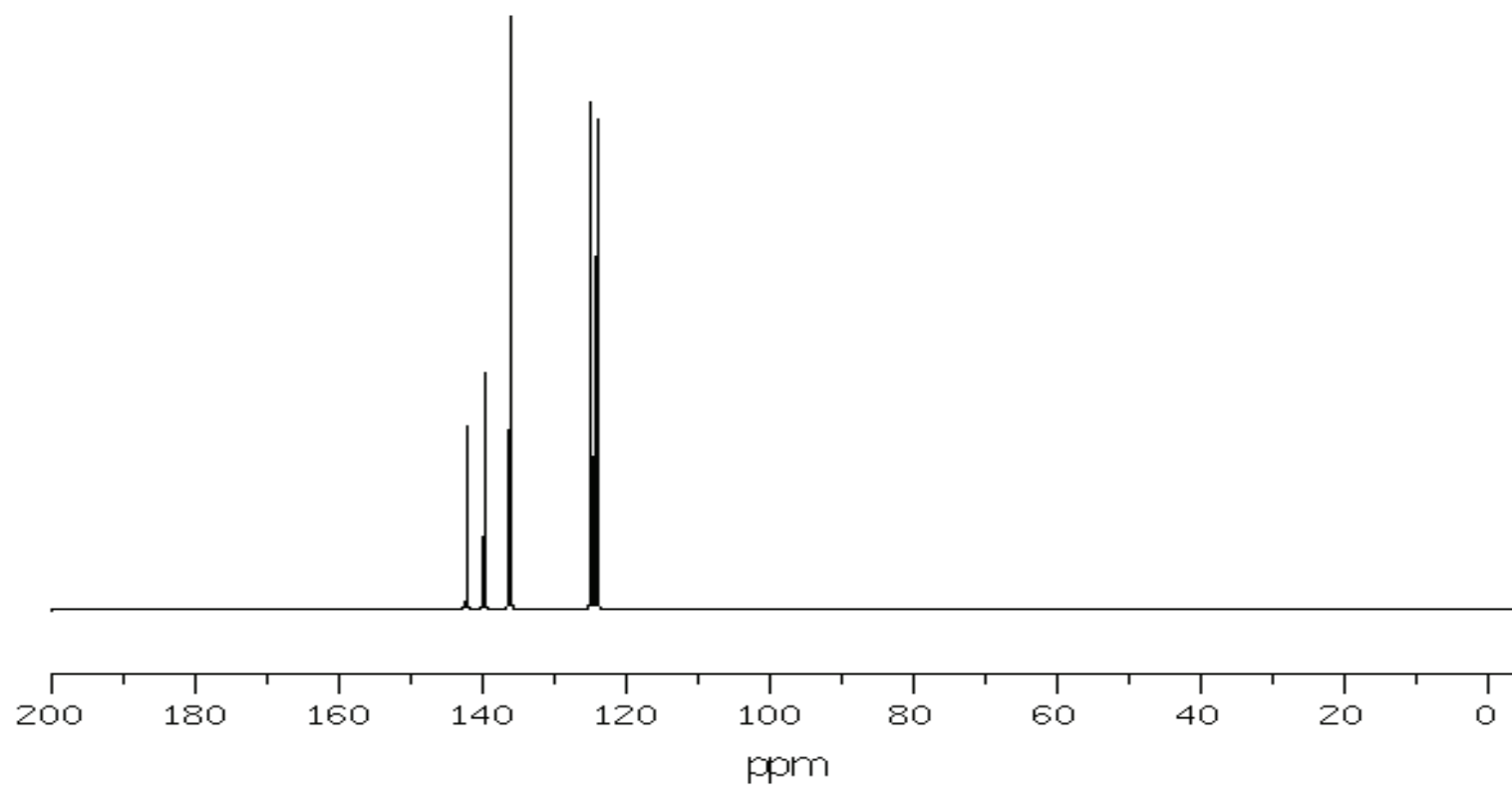
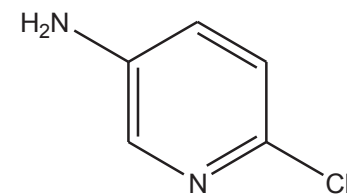
Şekil A.15. Benzen-1,4-diamin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



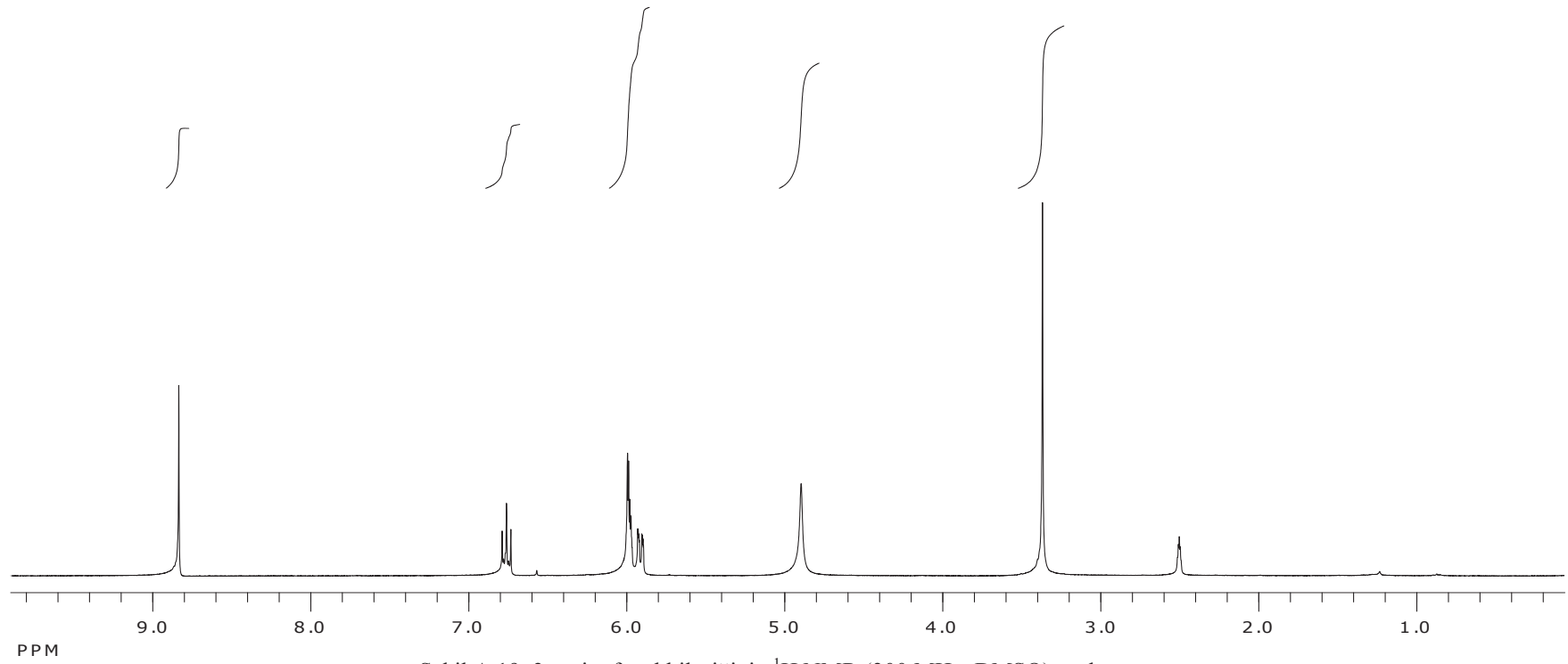
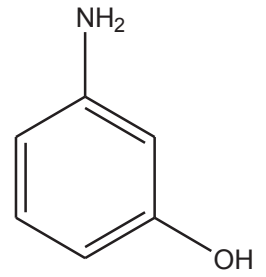
Şekil A.16. Benzen-1,4-diamin bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



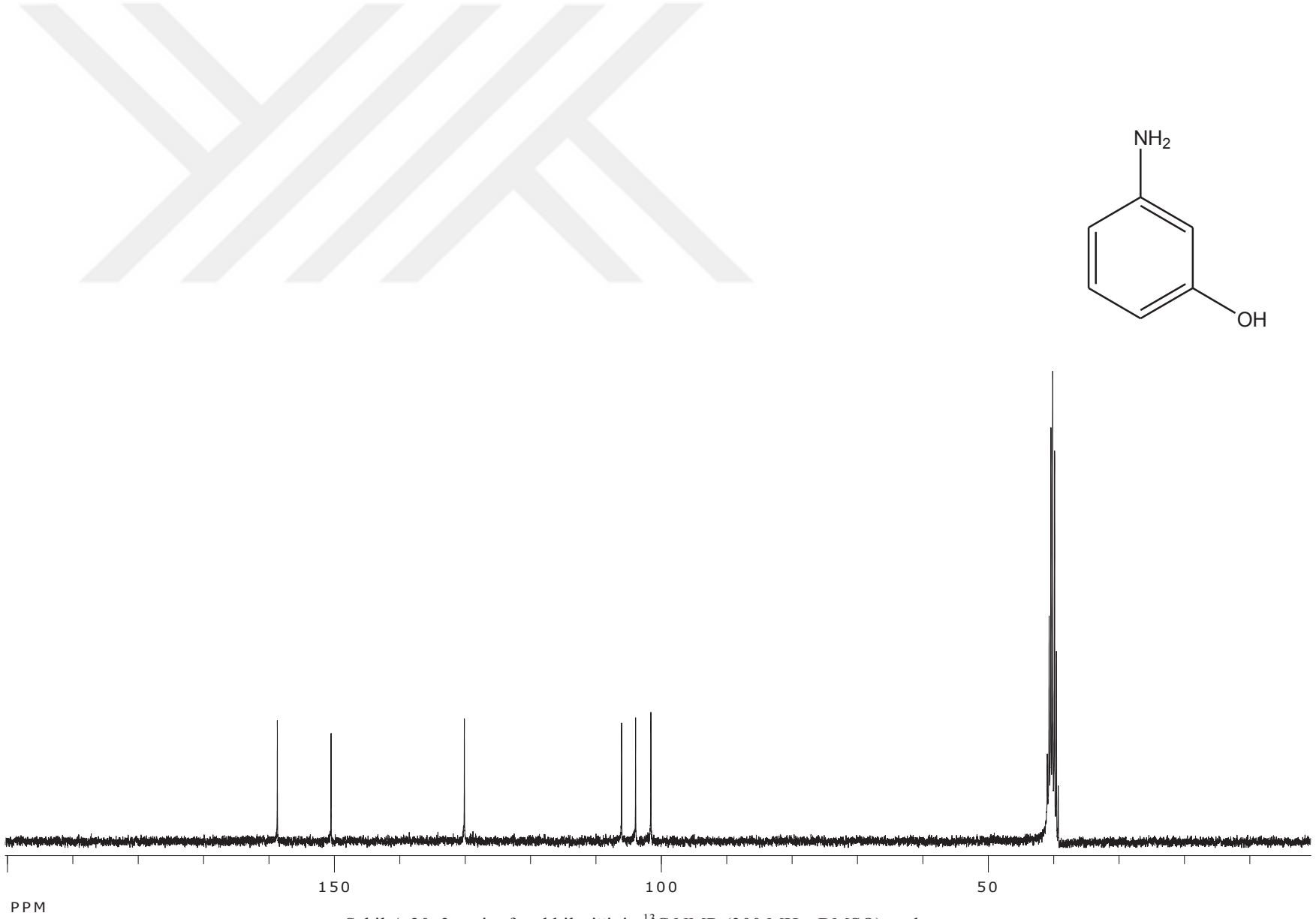
Şekil A.17. 6-kloropiridin-3-amin bileşiminin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



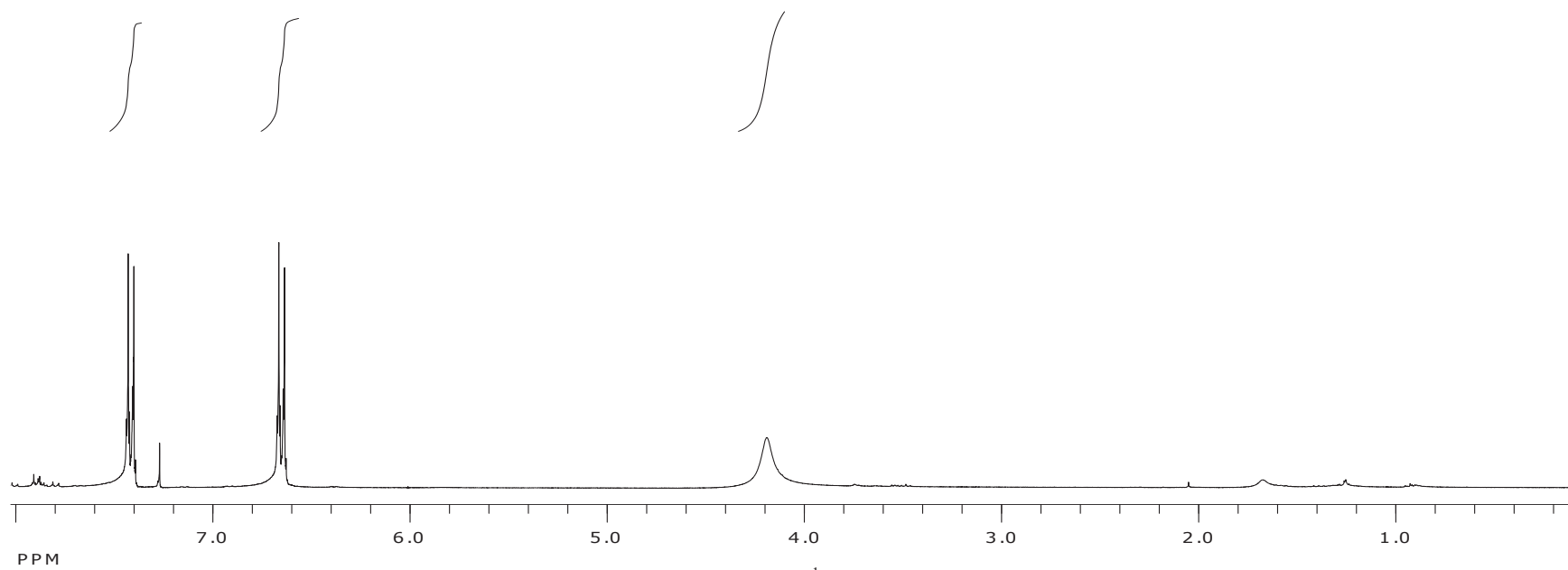
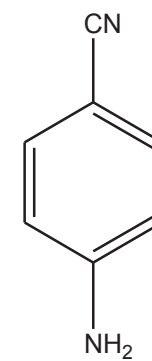
Şekil A.18. 6-kloropiridin-3-amin bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



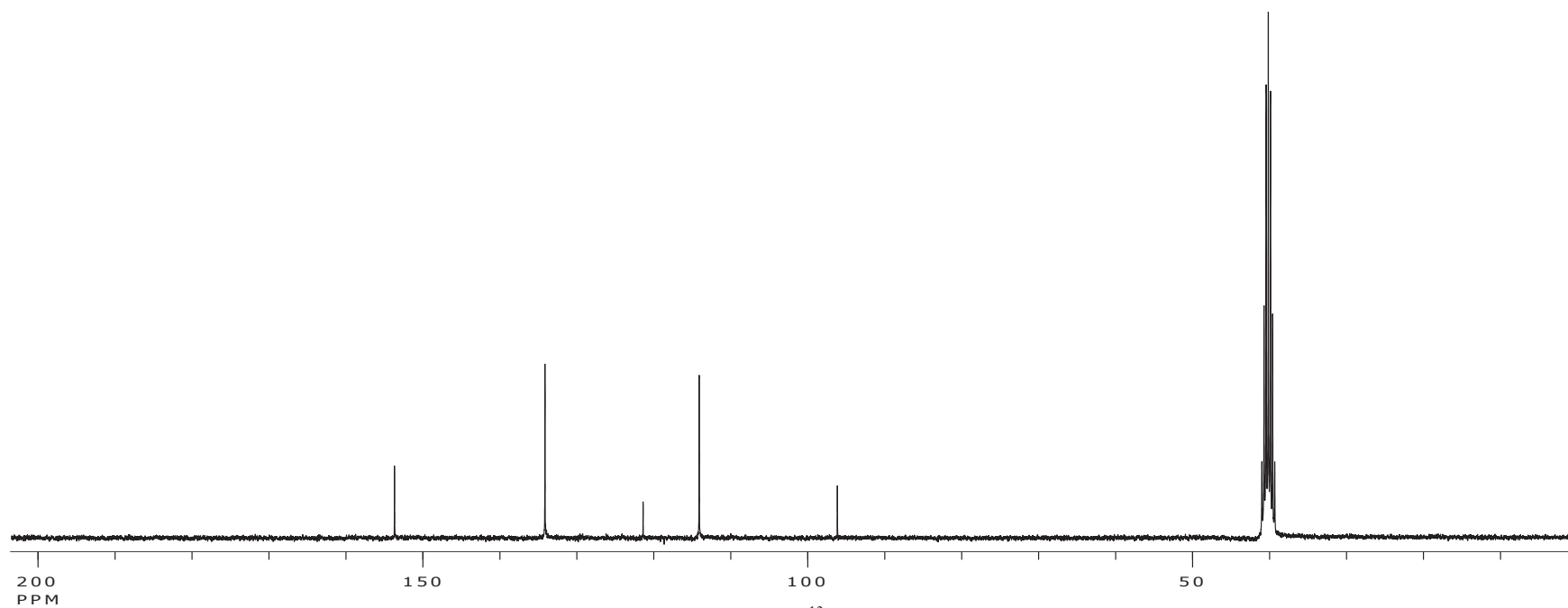
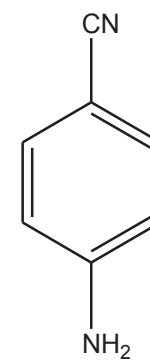
Şekil A.19. 3-aminofenol bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



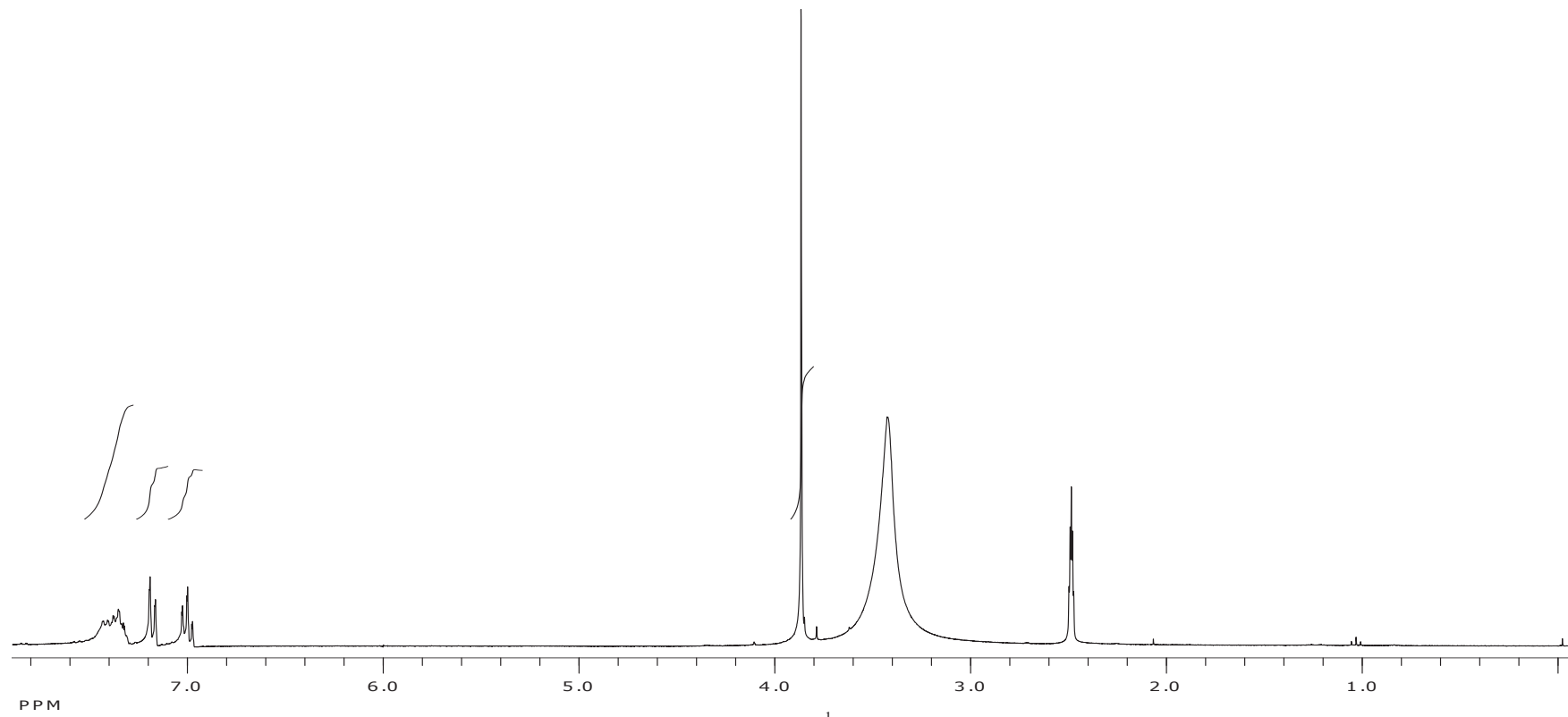
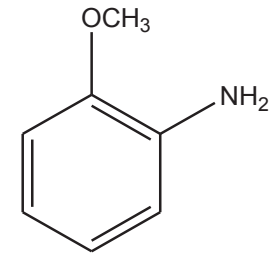
Şekil A.20. 3-aminofenol bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



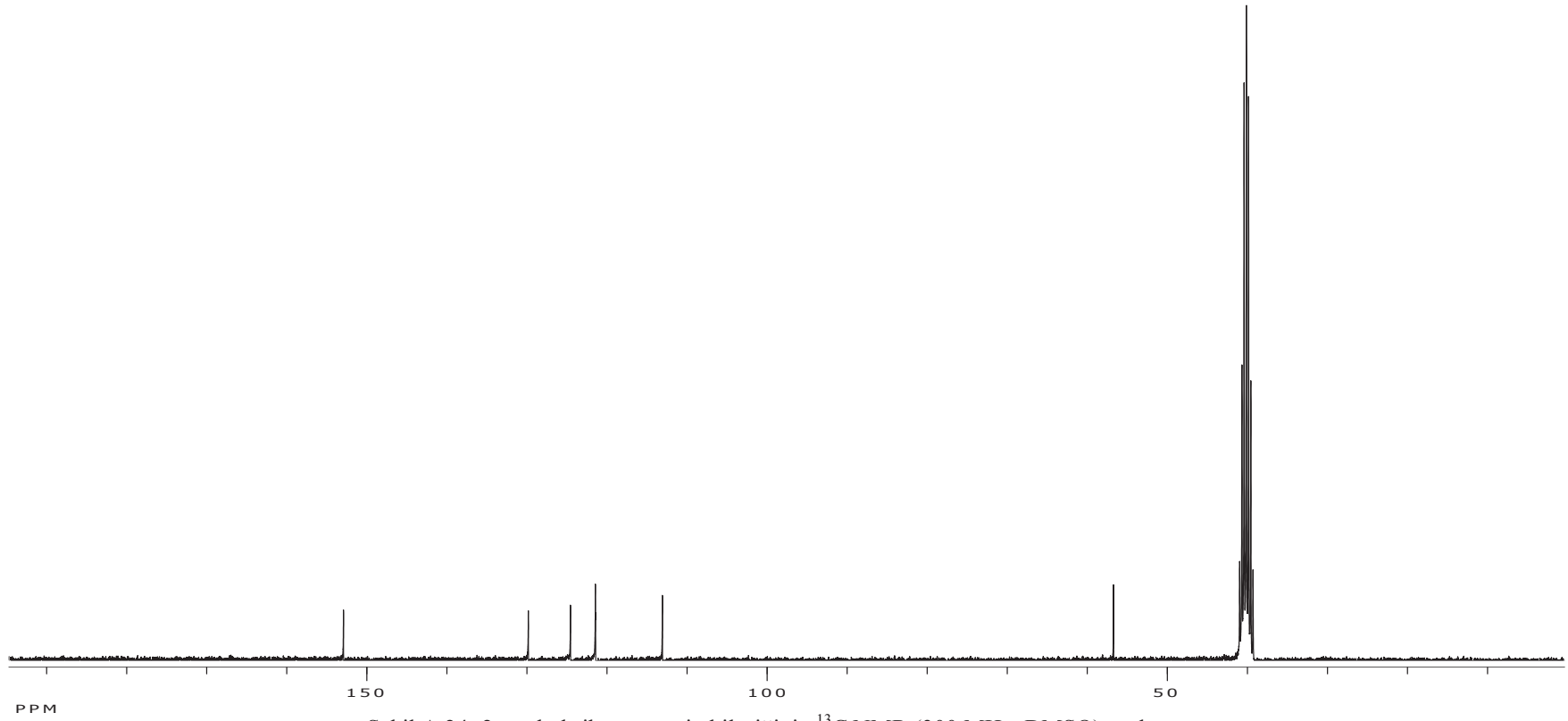
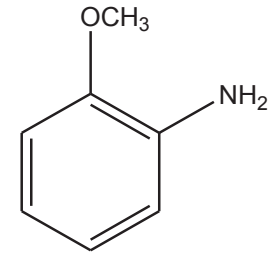
Şekil A.21. 4-aminobenzonitril bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



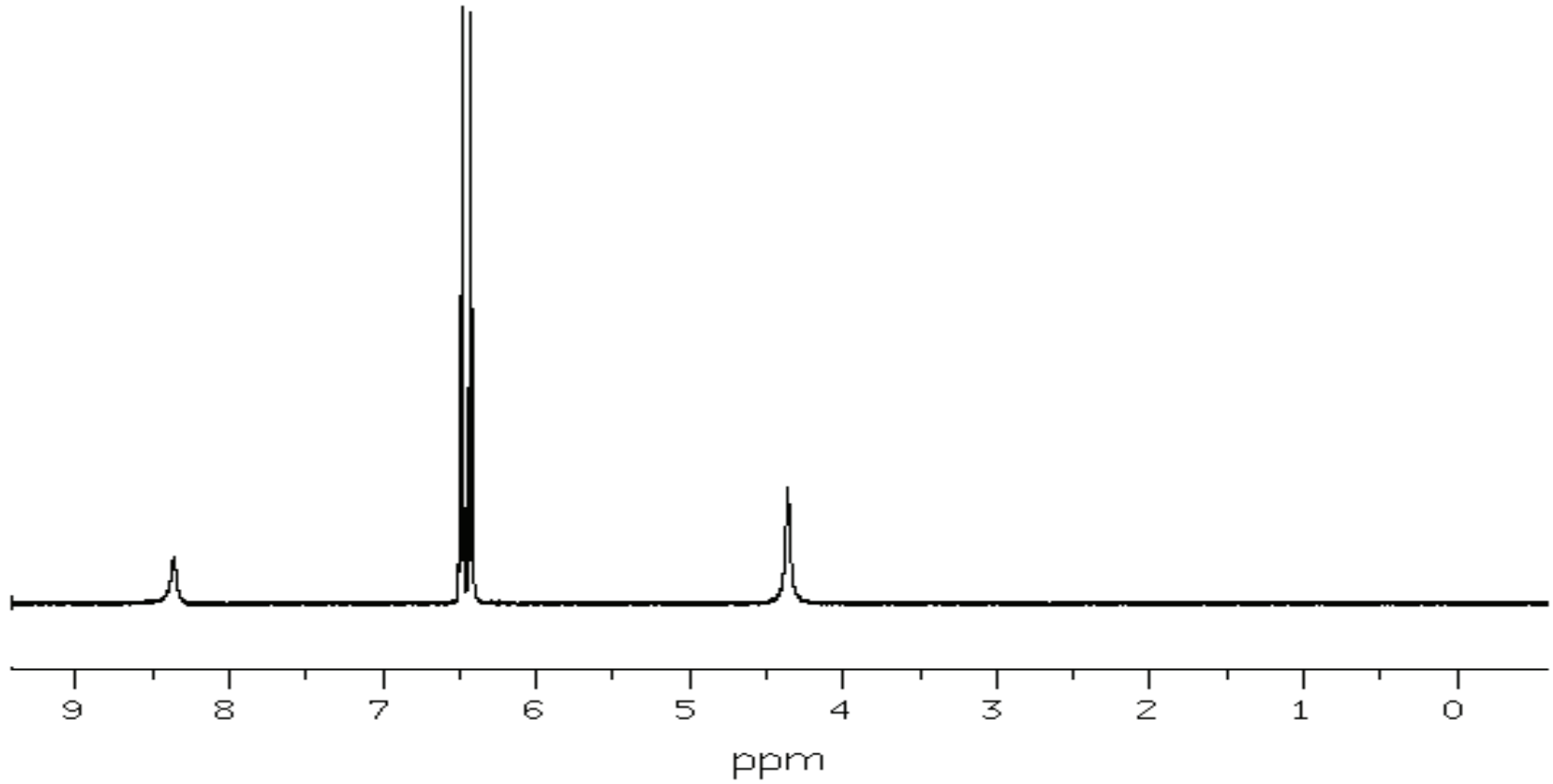
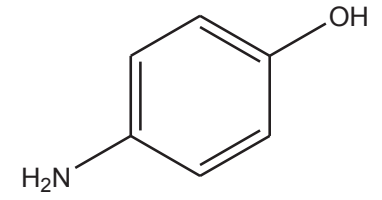
Şekil A.22. 4-aminobenzonitril bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



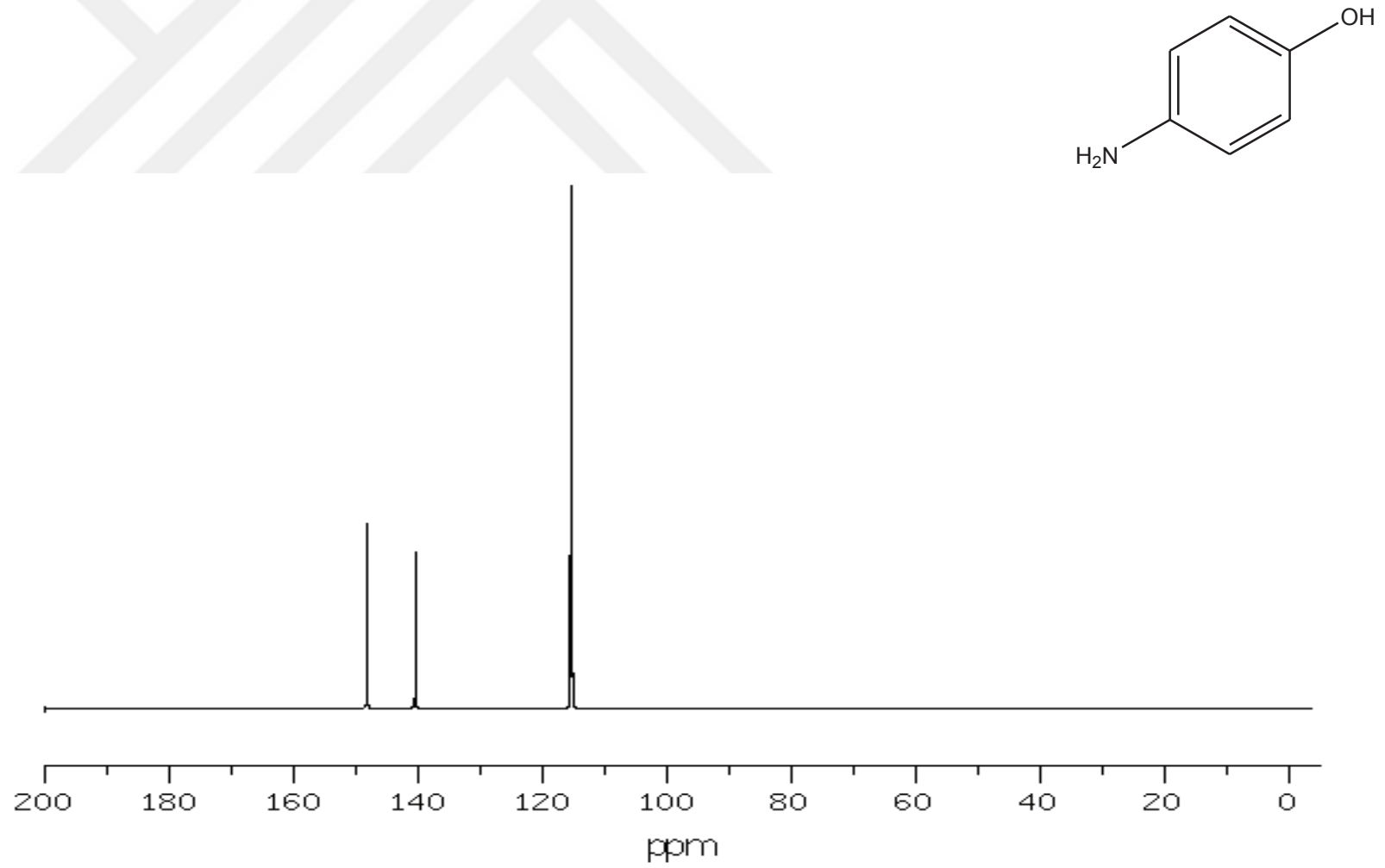
Şekil A.23. 2-methoksibenzenamin bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



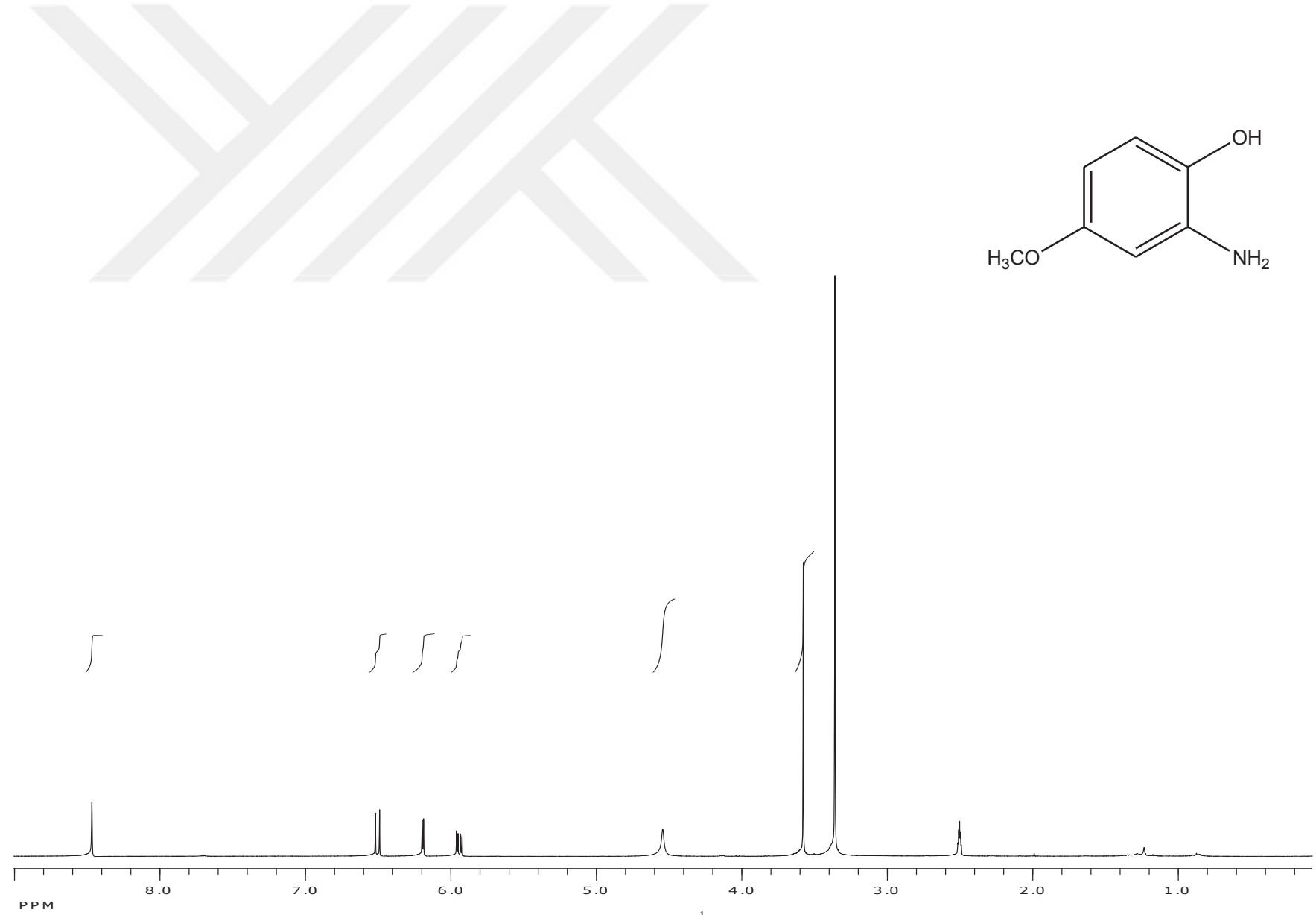
Şekil A.24. 2-metoksibenzenamin bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



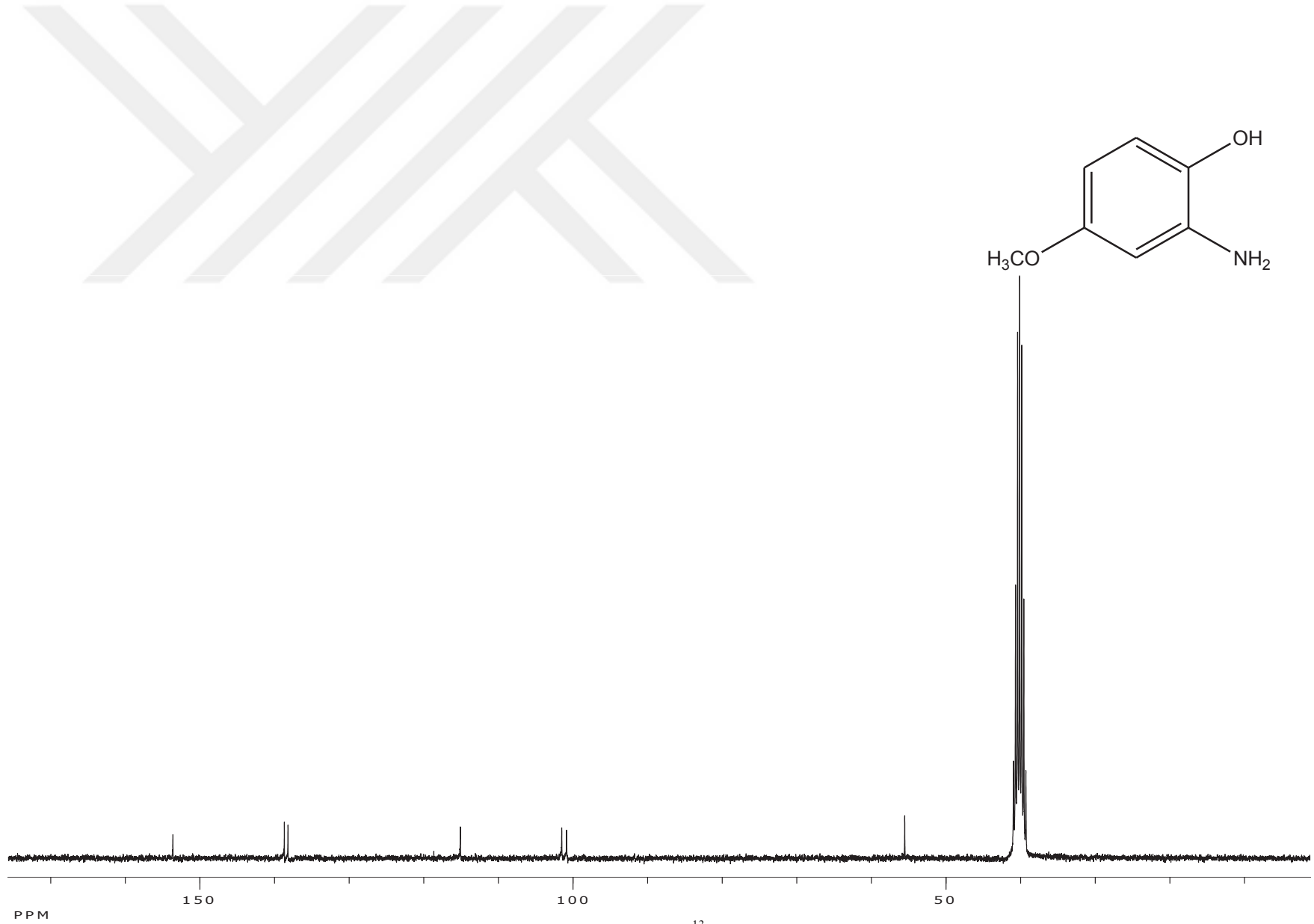
Şekil A.25. 4-aminofenol bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



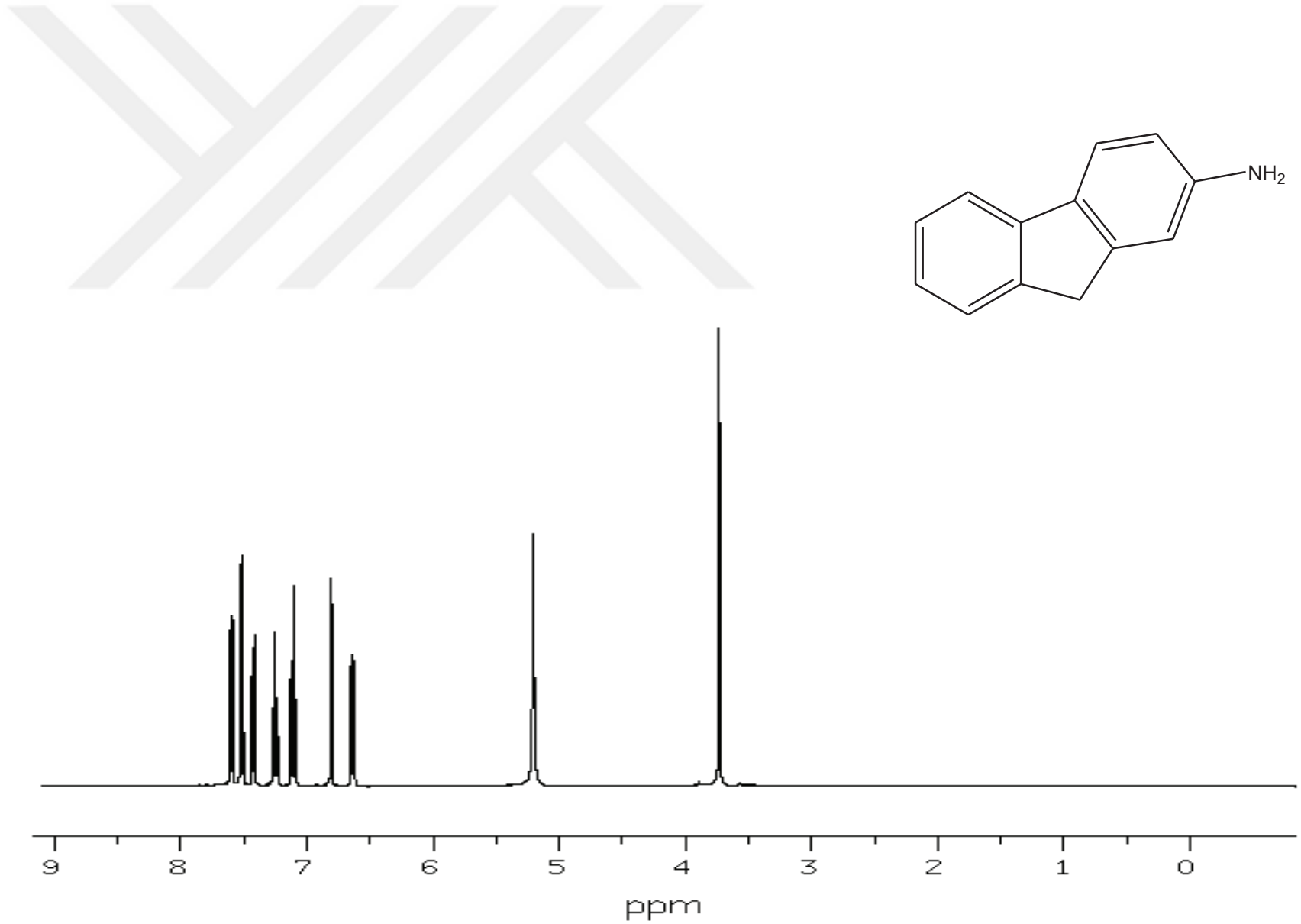
Şekil A.26. 4-aminofenol bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



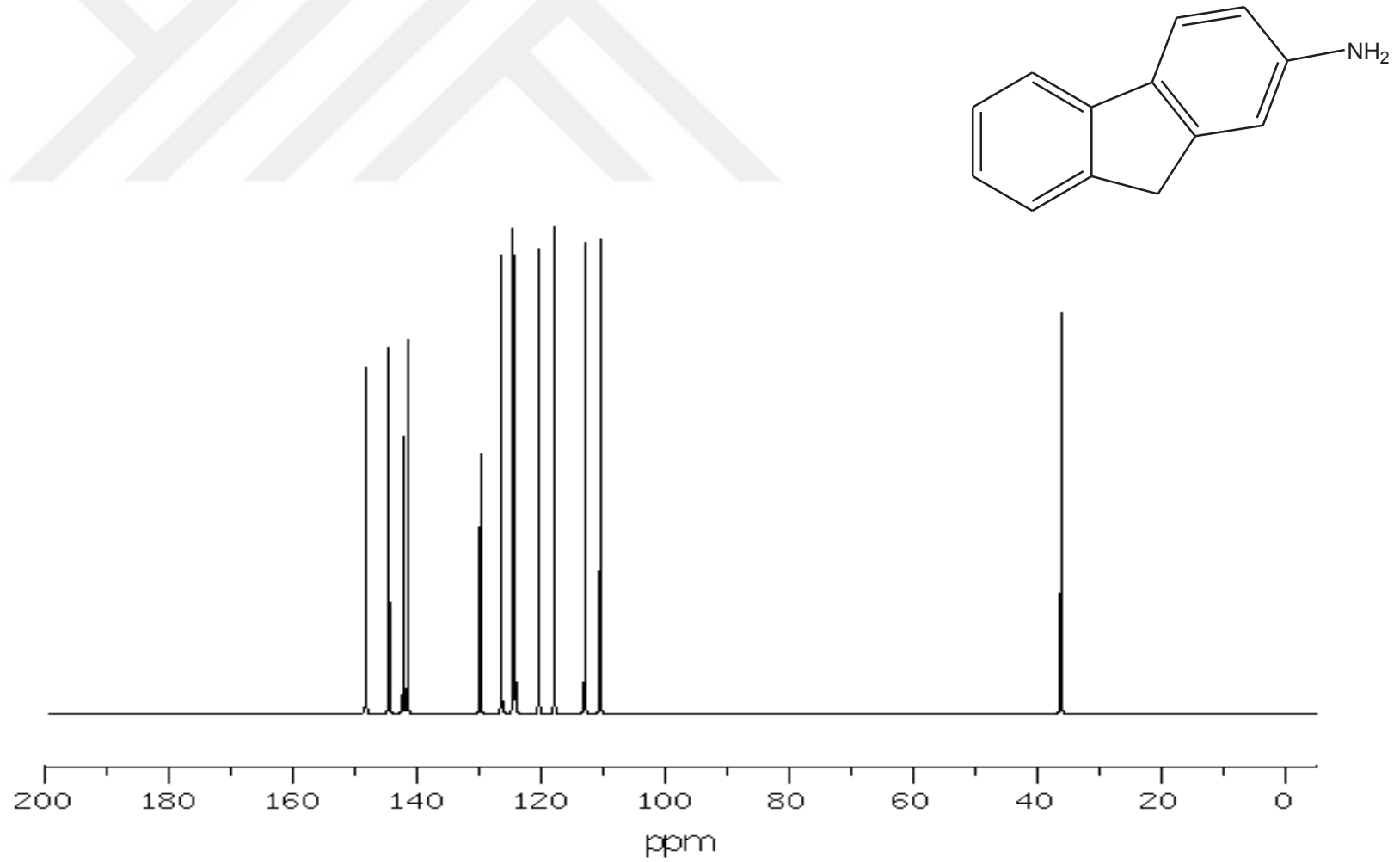
Şekil A.27. 2-amino-4-methoksifenol bileşiminin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



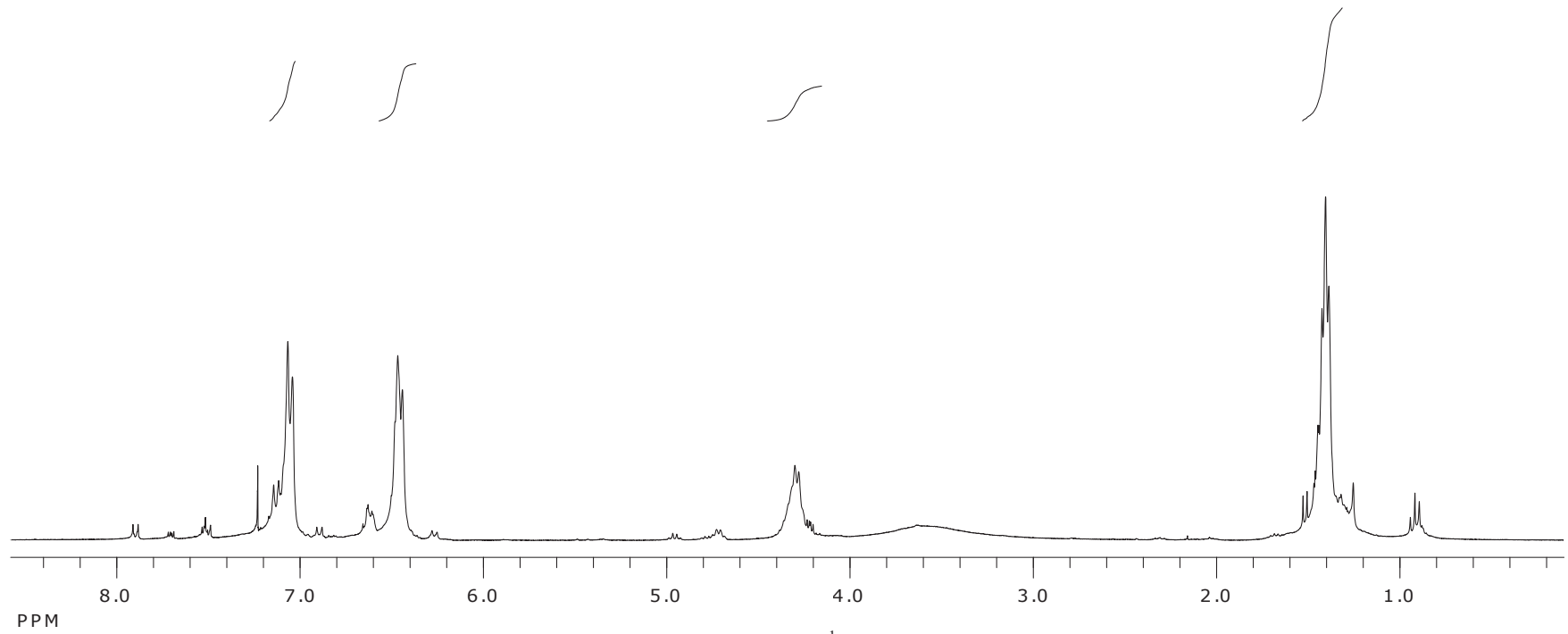
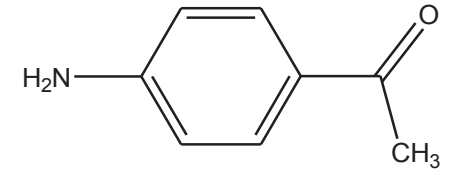
Şekil A.28. 2-amino-4-methoksifenol bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



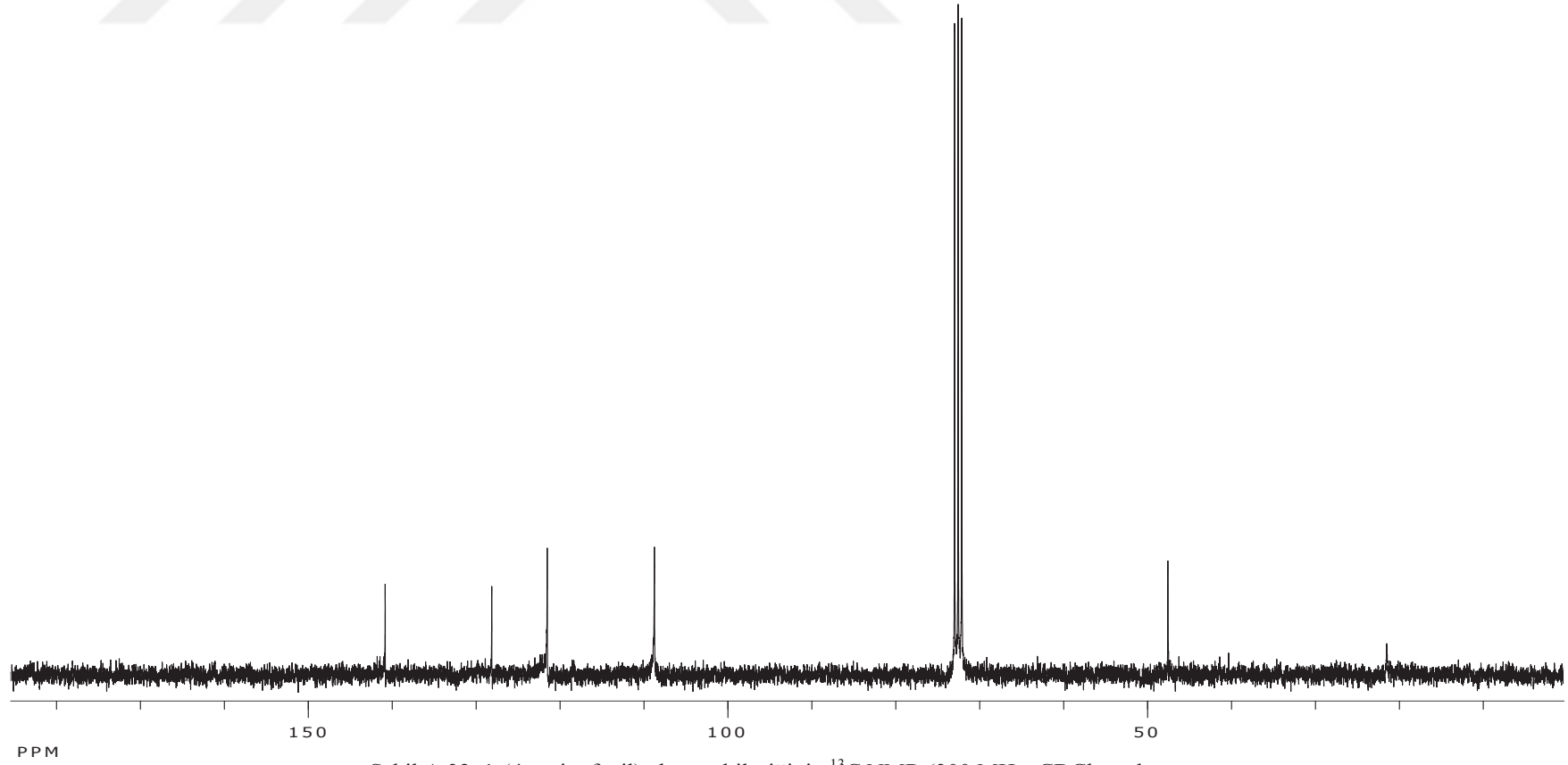
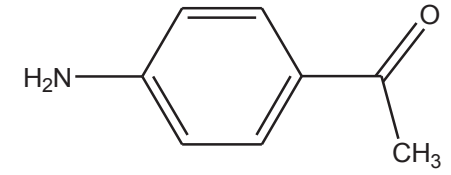
Şekil A.29. 9H-floren-2-amin bileşiğinin ^1H NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



Şekil A.30. 9H-floren-2-amin bileşiğinin ^{13}C NMR (300 MHz, DMSO) spektrumu



Şekil A.31. 1-(4-aminofenyl)ethanon bileşiğinin ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil A.32. 1-(4-aminofenil)ethanon bileşiğinin ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Selime ALPAYDİN, 22.11.1991'de İstanbul Eyüp'de doğdu. İlk öğretimini Gaziosmanpaşa' da Arman Polat İlk Okulunda ve lise eğitimini Gaziosmanpaşa' da Vefa Poyraz Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimine 2009 yılında Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde başladı. 2011 yılında ise yatay geçiş yaparak Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne yerleşti ve lisans eğitimini 2013 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Organik Kimya anabilim dalı alanında Yüksek Lisansa başladı. 2015 yılında İstanbul Üniversitesi Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesinde Formasyon eğitimini başarıyla tamamladı. Çeşitli kurumlarda kimya öğretmenliği yaptı. Halen Gaziantep Dr. Nilüfer Özyurt Anadolu Lisesinde Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.