

**T.C.**  
**KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DOĞAL BİLEŞİKLER USNİK ASİT VE NARİNGENİN SİLİKA-JELE  
BAĞLANMASI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ: KATI  
FAZ EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**İBRAHİM ETHEM ULUÇAY**

**1. DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. SERHAN URUŞ**

**2. DANIŞMAN: Prof. Dr. AHMET ÇAKIR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KİLİS**

**2013**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### DOĞAL BİLEŞİKLER USNİK ASİT VE NARİNGENİN SİLİKA-JELE BAĞLANMASI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ: KATI FAZ EKSTRAKSİYON ÖZELLİKLERİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Ethem ULUÇAY

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

1. Danışman: Yrd. Doç. Dr. SERHAN URUŞ

2. Danışman: Prof. Dr. AHMET ÇAKIR

Yıl: 2013

Sayfa: 99

Bu çalışmada, 3-aminopropiltrioksosilan (APTES) ile modifiye edilen silikajel katı desteğe doğal iki bileşik, usnik asit ve naringenin Schiff bazları oluşturacak şekilde bağlandı. Ayrıca, sentezlenen silika-destekli ligandların Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen tüm silika-destekli ligandların ve metal komplekslerinin kimyasal yapıları FT-IR, TG/DTA, SEM, EDX, ICP-OES ve elementel analiz gibi teknikler kullanılarak karakterize edildi. İlk defa sentezlenen doğal içerikli yeni silika-destekli ligandların katı faz ekstraksiyon özellikleri incelendi ve pH=8-9 aralığında Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonlarını iyi bir şekilde adsorbe ettiği tespit edildi. Çalışma sonuçlarına göre adsorbe edilen metalleri, sentezlenen silika-destekli ligandlardan iyi bir verimle, çoğu kez %100 verimle geri kazanım mümkün olmuştur. Bunlara ilave olarak sentezlenen silika-destekli metal komplekslerinin mikrodalga gücü altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında sikloheksan, sikloheksen, siklooktan ve stiren molekülleri üzerine katalitik oksidasyon özellikleri araştırıldı ve değişik oranlarda katalitik aktivite gösterdiği gözlemlendi. Katalitik reaksiyon verimleri gaz kromatografisi ile tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Katı-faz ekstraksiyonu, naringenin, Schiff bazı, usnik asit, ligand, silika-jel, toksik metal.

## ABSTRACT

Msc. Thesis

### SYNTHESIS OF SILICA GEL-SUPPORTED NATURAL COMPOUNDS USNIC ACID AND NARINGENIN AND THEIR METAL COMPLEXES: INVESTIGATION OF SOLID-PHASE EXTRACTION PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITIES

Ibrahim Ethem ULUCAY

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

1. Supervisor: Yrd. Doç. Dr. SERHAN URUS

2. Supervisor: Prof. Dr. AHMET ÇAKIR

Year: 2013

Page: 99

In this study, two natural compounds, such as usnic acid and naringenin were bonded to silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to form Schiff bases. Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes of these silica-supported ligands were also synthesized. Chemical structures of the silica-supported ligands and their metal complexes were characterized by FT-IR, TG/DTA, SEM, EDX, ICP-OES and elemental analyses. The solid-phase extraction properties of synthesized the new silica-supported ligands were examined and it was determined that these materials adsorbed Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Cr(III) metal ions maximum at pH=8-9. According to the results, the metal ions were recovered from the silica-supported ligands usually 100%. In addition, catalytic activities of silica-supported metal complexes under microwave irradiation were investigated by studying the oxidation of cyclohexane, cyclohexene, cyclooctane and styrene in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the metal complexes showed various conversions of the tested molecules. Efficiency of catalytic reactions was determined using gas chromatography.

**Key words:** Solid-phase, naringenin, Schiff bases, extraction, usnic acid, ligand, silica gel, toxic metal.

## TEŐEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Serhan URUŞ ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen, abim İsmail ULUÇAY'a, doktora çalışmalarını yapan Mecid ÖZDEMİR ve Savaş PURTAŐ'a, yüksek lisans arkadaşlarım Oğuzhan KOÇER'e, Mahmut İNCESU'ya, ve Hamza ADIGÜZEL'e, maddi manevi katkılarıyla her zaman yanımda olan eşim Feyza ULUÇAY'a teşekkürlerimi sunarım.

**İbrahim Ethem ULUÇAY**

**Kilis, Haziran 2013**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	1
1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	3
1.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri.....	3
1.2.2. Schiff Bazları-Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	4
1.2.3. Katalitik Aktiviteleri.....	4
1.2.4. Biyolojik Aktiviteleri.....	5
1.2.4.1. Antimikrobiyel Aktiviteleri.....	5
1.2.4.2. İnsektisidal Etkileri.....	6
1.2.4.3. Bitki Büyümesini Düzenleyici Aktiviteleri.....	7
1.2.4.4. Terapötik aktiviteleri.....	7
1.2.4.5. Antitümör ve Sitotoksik Aktiviteleri.....	8
1.2.4.6. Boyalar.....	8
1.3. Analiz Yöntemleri.....	9
1.3.1. Elemental Analiz.....	9
1.3.2. İnfrared Spektroskopisi (IR).....	9
1.3.3. Termal Analiz ve Uygulama Alanları.....	10
1.3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	11
1.3.4.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Temel Prensipleri.....	11
1.4. Destek Katısı Olarak Kullanılan Maddeler.....	13
1.5. Silika-Jel.....	15
1.5.1. Silika-Jel Yüzeyinin Yapısı.....	16
1.5.2. Silika-Jelin Yüzey Modifikasyonu.....	17

1.5.2.1. Fiziksel Modifikasyon.....	18
1.5.2.2. Kimyasal Modifikasyon .....	18
1.5.3. Önceki Çalışmalar .....	19
1.6. Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE METOT .....	26
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	26
2.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler .....	26
2.1.2. Silika-Jel yüzeyini modifiye etmek için gerekli kimyasal maddeler .....	26
2.1.3. Kullanılan Aletler.....	26
2.2. Yöntem.....	27
2.2.1 Silika-Jelin Hidrolizi ve Kimyasal Modifikasyonu.....	27
2.2.1.1. Silika-Jelin Hidrolizi .....	27
2.2.1.2. Silika-Jelin Kimyasal Modifikasyonu.....	27
2.2.1.3. Usnik Asitin Silika-Jele Bağlanması (SiO <sub>2</sub> -UA) .....	28
2.2.1.4. Naringenin Silika-Jele Bağlanması (SiO <sub>2</sub> -NG).....	29
2.3. Silika-Destekli Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi .....	30
2.3.1. Silika-Jel Destekli Usnik Asit'in (SiO <sub>2</sub> -UA) Metal Komplekslerinin Sentezi .....	30
2.3.1.1. SiO <sub>2</sub> -UA-Cu(II) Kompleksinin Sentezi .....	30
2.3.1.2. SiO <sub>2</sub> -UA-Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	31
2.3.1.3. SiO <sub>2</sub> -UA-Co(II) Kompleksinin Sentezi .....	32
2.3.1.4. SiO <sub>2</sub> -UA-Mn(II) Kompleksinin Sentezi .....	33
2.3.2. Silika-Jel Destekli Naringenin (SiO <sub>2</sub> -NG) Metal Komplekslerinin Sentezi.....	34
2.3.2.1. SiO <sub>2</sub> -NG-Cu(II) Kompleksinin Sentezi .....	34
2.3.2.2. SiO <sub>2</sub> -NG-Co(II) Kompleksinin Sentezi .....	35
2.3.2.3. SiO <sub>2</sub> -NG-Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	36
2.3.2.4. SiO <sub>2</sub> -NG-Mn(II) Kompleksinin Sentezi .....	37
2.4. Silika Destekli Ligandların Katı Faz Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi .....	38
2.4.1. Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) Karışım Standartlarının Hazırlanması.....	38
2.4.2. Şırınga Tekniği.....	38
2.4.2.1. pH ın Katı Faz Ekstraksiyonuna Etkisi .....	38
2.4.2.2. Geri Kazanım Yüzdesi .....	39
2.5. Oksidasyon.....	39
2.6. GC-FID Çalışma Şartları.....	39
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	41

3.1. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi .....	41
3.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Termogravimetrik Özellikleri (TGA).....	44
3.3. SEM Bulgularının Değerlendirilmesi ve EDX .....	45
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu .....	46
3.4.1. Şırınga Tekniği.....	46
3.4.2. pH ın Adsorpsiyona Etkisi .....	46
3.4.3.Geri Kazanım (Recovery) .....	47
3.5. Mikrodalga Gücü Altında Katalitik Oksidasyon.....	48
3.5.1.Sikloheksan Oksidasyonu .....	48
3.5.2.Sikloheksen Oksidasyonu .....	50
3.5.3.Siklooktan Oksidasyonu .....	53
3.5.4.Stiren Oksidasyonu .....	55
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	57
5. KAYNAKLAR .....	59
6. EKLER.....	70
6.1 FT-IR SPEKTRUMLARI .....	70
6.2. SEM Görüntüler ve EDX Spektrumları .....	76
6.3. GC Kalibrasyon Grafikleri ve Kromatogramları .....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

<b>Çizelge 1.1.</b> Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri.....	17
<b>Çizelge 1.2.</b> Farklı eluentlerin Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi.....	20
<b>Çizelge 1.3.</b> Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımları.....	20
<b>Çizelge 1.4.</b> Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının deniz suyunda belirlenmesi.....	21
<b>Çizelge 3.1.</b> Ligandların ve Metal Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları ve Önemli FT-IR Pikleri.....	43
<b>Çizelge 3.2.</b> Farklı eluentlerin Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi.....	47
<b>Çizelge 3.3.</b> Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın $100^{\circ}\text{C}$ 'de, asetonitril ve $\text{H}_2\text{O}_2$ ortamındaki oksidasyon sonuçları.....	49
<b>Çizelge 3.4.</b> Metal kompleksleri varlığında siklohekzenin $100^{\circ}\text{C}$ 'de, asetonitril ve $\text{H}_2\text{O}_2$ ortamındaki oksidasyon sonuçları.....	51
<b>Çizelge 3.5.</b> Metal kompleksleri varlığında siklooktanın $100^{\circ}\text{C}$ 'de, asetonitril ve $\text{H}_2\text{O}_2$ ortamındaki oksidasyon sonuçları.....	53
<b>Çizelge 3.6.</b> Metal kompleksleri varlığında stirenin $100^{\circ}\text{C}$ 'de, asetonitril ve $\text{H}_2\text{O}_2$ ortamındaki oksidasyon sonuçları.....	55



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Benzaldehit ile Anilin arasındaki kondensasyon tepkimesi .....	2
Şekil 1.2. DAP ile 2-Amino-tiyofenin kondensasyon tepkimesi.....	2
Şekil 1.3. a) piridin b) quinazolinon c) benzimidazol molekül şekilleri.....	5
Şekil 1.4. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları .....	13
Şekil 1.5. Ligantların katı yüzeylere tutturulmasına örnekler: a) adsorpsiyon, b) iyon etkileşimi, c) kapsülleme ve d) kovalent bağlanma. ....	15
Şekil 1.6. Silika-Jel .....	15
Şekil 1.7. Yüzey silanollerinin tipleri .....	16
Şekil 1.8. Silika-Jel yüzeyinde şelat oluşturuvcu gruplar .....	18
Şekil 1.9. Silika-Jel yüzeyine 2,4-diklorofenoksiasetik asidin kovalent bağlanması .....	19
Şekil 1.10. SBA-15 destekli Cu(II) ve V(IV) kompleksleri .....	21
Şekil 1.11. Silika-Jel e bağlanmış Schiff bazı kompleksleri.....	22
Şekil 1.12. Sentezlenen Ligandların Cu <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> ve Mn <sup>+2</sup> kompleksleri .....	23
Şekil 1.13. SiO <sub>2</sub> -APTES'in Usnik asit ile immobilizasyonu ve metal kompleksleri .....	24
Şekil 1.14. SiO <sub>2</sub> -APTES'in Naringenin ile immobilizasyonu ve metal kompleksleri. ..	25
Şekil 2.1. SiO <sub>2</sub> -APTES Sentezi .....	28
Şekil 2.2. Usnik asidin SiO <sub>2</sub> -APTES'te bağlanması.....	28
Şekil 2.3. Naringenin SiO <sub>2</sub> -APTES'te Bağlanması.....	29
Şekil 2.4. SiO <sub>2</sub> -UA-Cu(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	30
Şekil 2.5. SiO <sub>2</sub> -UA-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	31
Şekil 2.6. SiO <sub>2</sub> -UA-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	32
Şekil 2.7. SiO <sub>2</sub> -UA-Mn(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı.....	33
Şekil 2.8. SiO <sub>2</sub> -NG-Cu(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	34
Şekil 2.9. SiO <sub>2</sub> -NG-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	35

<b>Şekil 2.11.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı .....	37
<b>Şekil 3.1.</b> SiO <sub>2</sub> -NG ve SiO <sub>2</sub> -NG komplekslerinin FT-IR spektrumu .....	42
<b>Şekil 3.2.</b> SiO <sub>2</sub> -UA ve SiO <sub>2</sub> -UA Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	43
<b>Şekil 3.3.</b> SiO <sub>2</sub> -NG ve SiO <sub>2</sub> -NG-metal komplekslerinin TGA Sonuçları .....	45
<b>Şekil 3.4.</b> SiO <sub>2</sub> -UA ve SiO <sub>2</sub> -UA-metal komplekslerinin TGA Sonuçları .....	45
<b>Şekil 3.5.</b> SiO <sub>2</sub> -NG ligandına ait metallerin pH adsorpsiyon grafiği.....	46
<b>Şekil 3.6.</b> SiO <sub>2</sub> -UA ligandına ait metallerin pH adsorpsiyon grafiği.....	47
<b>Şekil 3.7.</b> Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın muhtemel ürünleri.....	48
<b>Şekil 3.8.</b> Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın 100°C’de, asetonitril ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları.....	50
<b>Şekil 3.9.</b> Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın muhtemel ürünleri.....	50
<b>Şekil 3.10.</b> Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın 100°C’de, asetonitril ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları.....	53
<b>Şekil 3.11.</b> Metal kompleksleri varlığında siklooktanın muhtemel ürünleri .....	53
<b>Şekil 3.12.</b> Metal kompleksleri varlığında siklooktanın 100°C’de, asetonitril ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları.....	54
<b>Şekil 3.13.</b> Metal kompleksleri varlığında stirenin muhtemel ürünleri .....	55
<b>Şekil 3.14.</b> Metal kompleksleri varlığında stirenin 100°C’de, asetonitril ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun stirenoksit oluşumu üzerine etkileri.....	56
<b>Şekil 6.1.</b> SiO <sub>2</sub> -UA Ligandının FT-IR Spektrumu .....	70
<b>Şekil 6.2.</b> SiO <sub>2</sub> -Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	71
<b>Şekil 6.3.</b> SiO <sub>2</sub> -Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	71
<b>Şekil 6.4.</b> SiO <sub>2</sub> -Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	72
<b>Şekil 6.5.</b> SiO <sub>2</sub> -Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	72
<b>Şekil 6.6.</b> SiO <sub>2</sub> -NG Ligandının FT-IR Spektrumu .....	73
<b>Şekil 6.7.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	73
<b>Şekil 6.8.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	74

<b>Şekil 6.9.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu .....	74
<b>Şekil 6.10.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	75
<b>Şekil 6.11.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Ni(II) kompleksine ait EDX spektrumu .....	79
<b>Şekil 6.12.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Co kompleksine ait EDX spektrumu .....	79
<b>Şekil 6.13.</b> SiO <sub>2</sub> -NG ligandına ait EXD spektrumu.....	80
<b>Şekil 6.14.</b> SiO <sub>2</sub> -UA ligandına ait EXD spektrumu.....	80
<b>Şekil 6.15.</b> SiO <sub>2</sub> -UA-Co kompleksine ait EDX spektrumu .....	81
<b>Şekil 6.16.</b> SiO <sub>2</sub> -UA-Mn kompleksine ait EDX spektrumu .....	81
<b>Şekil.6.17.</b> Sikloheksan GC Kalibrasyon Grafiği.....	82
<b>Şekil.6.18.</b> Siklohekzen GC Kalibrasyon Grafiği.....	82
<b>Şekil.6.19.</b> Siklooktan GC Kalibrasyon Grafiği .....	83
<b>Şekil.6.20.</b> Stiren GC Kalibrasyon Grafiği .....	83
<b>Şekil.6.21.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Cu(II) katalizörlüğü eşliğinde sikloheksanın oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı .....	84
<b>Şekil.6.22.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Co(II) katalizörlüğü eşliğinde siklohekzenin oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı .....	84
<b>Şekil.6.23.</b> SiO <sub>2</sub> -UA-Ni(II) katalizörlüğü eşliğinde siklooktanın oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı .....	85
<b>Şekil.6.24.</b> SiO <sub>2</sub> -NG-Ni(II) katalizörlüğü eşliğinde stirenin oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı.....	85

## RESİMLER DİZİNİ

## SAYFA

<b>Resim 6.2.a)</b> SiO <sub>2</sub> -UA Ligandına ait SEM görüntüsü.....	76
<b>Resim 6.2.b)</b> SiO <sub>2</sub> -UA-Co Kompleksine ait SEM görüntüsü .....	76
<b>Resim 6.2.c)</b> SiO <sub>2</sub> -NG Ligandına ait SEM görüntüsü.....	77
<b>Resim 6.2.d)</b> Silika-Jel maddesine ait SEM görüntüsü .....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1-Simgeler

mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
g	: Gram
°C	: Santigrat derece

### 2-Kısaltmalar

AAS	:Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
APTES	:3-aminopropiltrietoksisilan
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	:Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
TGA	:Termal Gravimetrik Analiz
SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EN	:Erime Noktası
DAP	:Diasetoksipiridin
FPABP	:4-((5-formil-2,4-dihidroksifenil) diazenil) benzil fosfonik asit
UV	:Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SD	:Standart Sapma
DSC	:Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
ml/dak	:Mililitre/dakika
µl	:Mikrolitre
µm	:Mikrometre

## 1. GİRİŞ

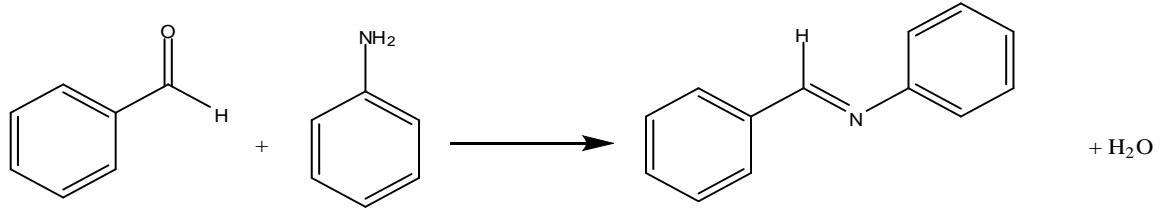
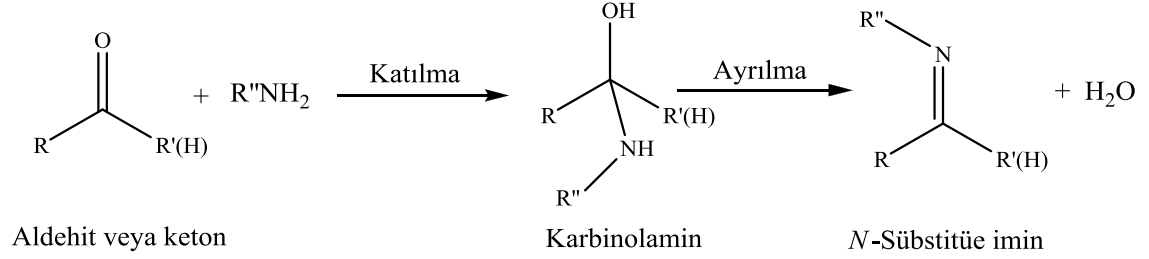
İlk kez Hugo Schiff (1864) tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları, aminotiyoller, aminofenoller, amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilbilir (Şener, 1999). Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ( $-C=N$ ) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 koordinasyonlu kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970). Schiff bazları  $RCH=NR_1$  genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve  $R_1$  alkil veya aril sübstitüentleridirler. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990). Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyel aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabildiği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998; Kurşunlu, 2008).

### 1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

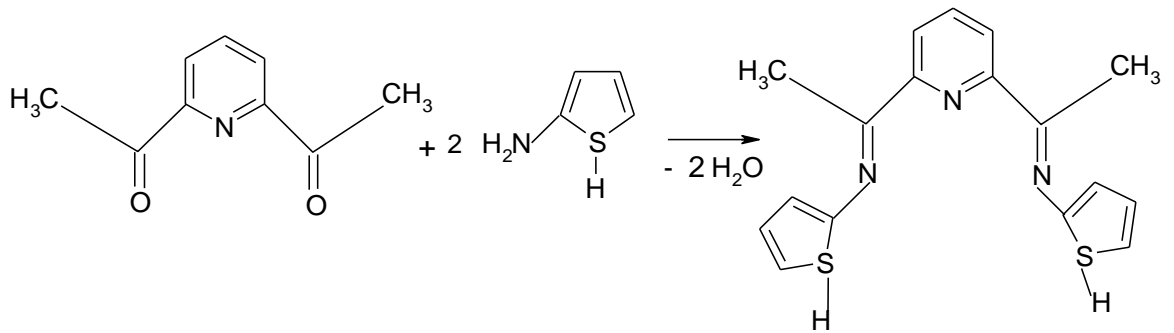
Primer aminler  $RNH_2$  veya  $ArNH_2$  formüllü bileşikler olup aldehit veya ketonlarla nükleofilik katılma tepkimesi verirler. Tepkime iki basamaktır. Birinci basamakta amin, karbonil grubuna katılarak karbinolamin olarak bilinen bir tür verir. Karbinolamin meydana gelir gelmez dehidrasyona uğrayarak tepkime ürünü olan *N*-alkil veya *N*-aril-sübstitüe imini (Schiff baz) verir:

İmin oluşumu tersinir tepkimedir. İmin oluşumu ve imin hidrolizi biyokimyasal süreçlerle ilişkisi dolayısıyla çok yaygın olarak çalışılmıştır (Atkins ve Carey, 1990).

Schiff bazı oluşumuna örnekler:



**Şekil 1.1.** Benzaldehit ile Anilin arasındaki kondensasyon tepkimesi



**Şekil 1.2.** DAP ile 2-Amino-tiyofenin kondensasyon tepkimesi

İkinci örnekteki kondensasyon tepkime sitokiyometrisinden görüleceği üzere (Şekil 1.2) oluşmaktadır. 1 eşdeğer DAP'a karşılık 2 eşdeğer 2-amino-tiyofenden tekimeye girerek

2 eşdeğer su molekülü oluşmaktadır. Diğer taraftan oluşan Schiff bazın yapısında azometin ( $-C=N$ ) grubu oluşmuştur. Sonuç olarak bu yapı birden fazla donör atomuna sahip (çok dişli ligand) olup, geçiş metalleriyle şelat oluşturma kapasitesi yüksektir.

## **1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri**

### **1.2.1. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Genel Özellikleri**

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sisteminin  $\pi$  orbitalleri, geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesidir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\delta$  donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum ayrıca Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının da bir nedenidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grubun (tercihen fenolik  $-OH$  grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Paşa, 2010).

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak incelenmiştir (Metzler ve Cahill, 1980). Bu çalışmalarda Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 veya 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir. Amin veya karbonil bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı koordinasyon bileşikler oluşturabilirler (Bush, 1967).

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir (Paşa, 2010).



### **1.2.2. Schiff Bazları-Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları**

Dünyada ölümlere sebep olan temel nedenlerden birisi bulaşıcı hastalıklardır. Patojenik bakterilerin antibiyotiklere karşı dirençlerinin artması halk sağlığı için ciddi bir problem oluşturmaktadır. Mevcut antibiyotiklere karşı mikroorganizmalar tarafından geliştirilen direnç mikroorganizmalar tarafından oluşturulan enfeksiyonların tedavisinde ciddi sorunlara neden olmaktadır (Costamagna ve ark., 1992; Garnovskii ve ark., 1993; İsmail ve ark., 1997; Yıldız ve ark., 1998; Desai ve ark., 2001; Al-Allaf, 2003; Temel ve ark., 2004; Mashaly ve ark., 2004) Günümüzde hekimler bazı bakteriyel enfeksiyonların tedavi süresinin uzamasından dolayı endişe duymaktadırlar. Bu nedenle bilim insanları yeni antibakteriyal maddeleri keşfetmeye yönelik bilimsel araştırmalara yönelmişlerdir. Bu amaçla bir çok Schiff bazının ve bunların metal komplekslerinin sentezi yapılmış ve antimikrobiyal, antifungal ve antiviral özellikleri rapor edilmiştir ( Juhasz ve ark., 2000; Higasio ve Shoji, 2001; Kumar ve Ramesh, 2004; Amin ve Ark., 2010). Schiff bazları ve koordinasyon bileşikleri, uzun yıllardır sahip oldukları çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. Schiff bazları, iyonlar veya moleküller kümesi olarak bir metali çevreler ve bu özelliğinden dolayı da çeşitli komplekslerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılırlar (Singh ve ark., 1993; Mohand ve ark., 1995; Campbell ve Nguyen, 2001, Kumar ve ark., 2004)

Schiff bazları ve koordinasyon bileşikleri üzerine literatürde oldukça fazla sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Schiff bazları ve bunların farklı metal iyonları ile oluşturdukları koordinasyon bileşikleri ziraat, kozmetik, ilaç ve endüstriyel kimya gibi çok farklı alanlarda yaygın bir kullanıma sahiplerdir (Blower, 1998, Vanco ve ark., 2004; Kumar ve ark., 2004; Li ve ark., 2006).

### **1.2.3. Katalitik Aktiviteleri**

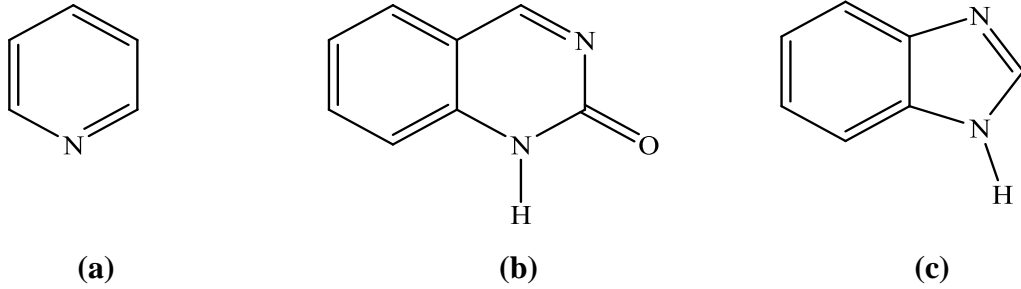
Aromatik Schiff bazları ve/veya onların değişik metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin oksidasyon, hidroliz, elektro-indirgenme ve parçalanma reaksiyonlarında katalitik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir (Kumar ve ark., 2004). Katalitik oksidasyon reaksiyonları en eski ve ticari olarak en önemli reaksiyonlar arasındadır. Ticari katalitik proseslerde üretilen kimyasalların yarısından fazlası sentezlerinin bir parçası olarak katalitik oksidasyon sürecine maruz kalmaktadır. Oksidasyon

reaksiyonları, 3 trilyonluk dolarlık bütçeye sahip olan dünya kimyasal ve petrol endüstrilerinin gelişiminde kilit rol oynamakta ve oynamaya da devam etmektedir (Bartholomew ve Farrauto, 2005). Çevre kirliliğinin kontrolünde katalitik oksidasyon reaksiyonları gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır (Bartholomew ve Farrauto, 2005). Elyaf, plastik ve diğer polimer ürünlerinin üretiminde kullanılan monomerlerin çoğu hidrokarbonların seçici oksidasyonu ile üretilmektedir (Bartholomew ve Farrauto, 2005) ve bu amaçla da yaygın olarak metal kompleksli katalizörlerden faydalanılmaktadır (Singh ve ark., 1993; Mohand ve ark., 1995).

## 1.2.4. Biyolojik Aktiviteleri

### 1.2.4.1. Antimikrobiyal Aktiviteleri

Genel olarak schiff bazları ve bunların metal kompleksleri patojenik bakterilere karşı antimikrobiyal etkinlik gösterirler (Şekil 1.3). Bu özellikteki schiff bazlarının yapılarında heterosiklik moleküller mevcuttur. Örneğin, benzimidazol, quinazolinonlar, furaldehit, piridin, benzilditiyo karbazit vb. (Kumar ve ark., 2004).



Şekil 1.3. a) piridin b) quinazolinon c) benzimidazolün molekül yapıları

Tiyazol ve benzotiyazol schiff bazları antifungal aktivite özelliğine sahiptirler. Bu bazların yapısında metoksi, halojen ve naftil gruplarının bulunması halinde antifungal etkinlikleri artar (Kumar ve ark., 2004).

Bazı schiff bazları komplekslerinin özellikle Glisin-Salisaldehit Ag(I) kompleksleri *Cucumber mosaic* virüsüne karşı antiviral aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Kumar ve ark., 2004). Aminoasit Schiff bazları ile yapılan bir çalışmada indol-3-karboksiliden-*DL*-valin, 3-karboksiliden-*DL*-alanin, 3-karboksiliden-*DL*-glisin aminoasit Schiff bazlarının antibakteriyal ve antifungal özellikleri araştırılmış, her üçünün de etkili olduğu fakat 3-karboksiliden-*DL*-valin'in diğer iki Schiff bazına göre daha etkili olduğu ortaya konulmuştur. Bu etkinin bileşiklerde bulunan karboksil grubunun varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir (Sharma ve Dubey, 2002). Yürütülen bir başka çalışmada ise (*N*-heteroaril)arilmetanamin Schiff bazlarının antimikrobiyal ve antiviral etkisi incelenmiştir. Bileşiklerin *Herpes simplex* virusüne (tip 2), gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı hiçbir aktivite göstermediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra (*N*-heteroaril)arilmetanamin Schiff bazlarının insan patojeni poliovirüs (tip 1) ve *Cryptococcus neoformans*'a karşı zayıf bir etki gösterdiği ve *Candida* türlerine karşı aktif olduğu belirlenmiştir (Fioravanti ve ark., 1996).

#### 1.2.4.2. İnsektisidal Etkileri

Son zamanlarda, sentezlenen bazı Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin değişik böcek türlerine karşı toksik etki gösterdikleri rapor edilmiştir (Zhu ve ark., 2000; Jain ve ark., 2003; Pataskar ve ark., 2005a,b; Shukla ve ark., 2006; Yin ve ark., 2008; Gupta ve ark., 2010, 2013; Liu ve ark., 2010; Himaja ve ark., 2012). Bu çalışmalardan Zhu ve ark. (2000) *N*-salisidin-*O,S*-dimetiltiyofosforlimidin ligandının ve Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin önemli tarım zararlıları olan *Aphis fabae* (yaprak biti) ve *Meta-tetranychus ulmi* (kırmızı örümcek, Avrupa kırmızı örümceği) böcek türlerine karşı çok güçlü toksik etkileri olduğunu bildirmişlerdir. Diğer taraftan 1-2 diaminipropan ile salisaldehitin tepkimesinden elde edilen Schiff bazı ve Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) koordinasyon bileşiklerinin pamukta önemli bir zararlı olan kırmızı pamuk böceğine karşı (*Dysdercus koenigii*) toksik etkilerinin olduğunu rapor edilmiştir (Shukla ve ark., 2006). Bunlara ilave olarak (Gupta ve ark., 2010) değişik pozisyonlarda flor atomu içeren 2-(*N*-arilamino)-4-ariltiyazol türevi ligandları sentezlemiş ve bunların tarım ürünlerinde özellikle mısırdaki, domateste ve biberde sorun oluşturan, büyüdüğünde kelebek olan yeşil kurt larvalarına (*Helicoverpa armigera*)

karşı insektisidal aktivitesini araştırmışlar ve bu kelebek türünün larvalarına karşı toksik etkilerinin olduğunu bulmuşlardır.

#### **1.2.4.3. Bitki Büyümesini Düzenleyici Aktiviteleri**

*N*-asetillenmiş bileşikler buğday, çavdar ve arpa fideleri ne karşı büyüme engelleyici etki gösterirler. Schiff bazlar, *auxin* gibi kök büyümesinde etkili olan bitki hormonları üzerine yüksek aktivite gösterirler. Schiff bazlarının ester ve karboksilik asit türevleri bitki büyümesi düzenleyicisi hormonlar gibi etkili aktivite gösterirler. Tiyadiazol içeren Schiff bazları *auxin* ve *cytokin* hormonları üzerine çok iyi bir bitki büyüme düzenleyici aktiviteye sahiptir (Kumar ve ark., 2004; Vyas ve ark., 2011). Chaudhary ve ark. (2007) yaptıkları araştırmada 1-2 diaminonaftalin ile malonik, süksünik, glutarik ve adipik asitin kondenzasyon türevlerinin Pb(II) komplekslerini sentezlemiş ve bunların buğdayın çimlenmesini ve büyümesini artırdığını rapor etmişlerdir.

#### **1.2.4.4. Terapötik Aktiviteleri**

Birçok Schiff bazları antiinflamator iltihaplanmaya karşı, alerjik inhibitör (allergic inhibitory), analjezik (ağrı kesici) ve antioksidatif aktivitelere sahiptir. Schiff bazlarından tiyazol türevlerinin özellikle analjezik ve antiinflamator aktivite gösterdikleri bildirilmiştir (Kumar ve ark., 2004). Sondhi ve ark. (2012) Bu konuda yaptıkları bir çalışmada elde ettikleri Schiff bazlarının iyi bir antiinflamator ve antikanser aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Diğer taraftan, 4-(1-(4-klorobenzil)-2,3-dioksoindolin-5-il)-1-(4-dallanmiş/dallanmamış benziliden) semikarbazit türevi ligandların analjezik, antiinflamator ve antiülser etki gösterdiği literatürde bildirilmiştir (Prakash ve ark., 2012). Noreen ve ark. (2013) ise sentezlemiş oldukları *p*-aminofenol ve substitüye hidroksibenzaldehitlerden sentezledikleri Schiff bazı esterlerinin ilaç olarak kullanılabilir potansiyele sahip güçlü antioksidan, antikanser ve antiinflamator etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer şekilde, 3-(4-klorfenil ya da 4-florfenil)-6-iyot-4-okso-3,4-dihidrokinazolin türevi Schiff bazlarının potansiyel antiinfilamator ve analjesik olarak davrandığını ortaya konulmuştur (Farag ve ark., 2013).

#### 1.2.4.5. Antitümör ve Sitotoksik Aktiviteleri

Salisaldehit, 2,4-dihidroksi benzaldehit, glisin ve L-alanin kullanılarak sentezlenmiş olan bazı Schiff bazlar ve onların Cu, Ni, Zn ve Co içeren komplekslerinin antitümör aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir (Kumar ve ark., 2004). Bhosale ve ark. (2012) sentezlemiş oldukları 4-(4-substitüefenil)-N-(4-substitüebenzilin)-diazol-2-amin türevi Schiff bazlarının 50 mg/kg dozaj için antiinflamator ve analjezik etki gösterdiği 150 mg/kg için ise antiülser etki gösterdiğini bulmuşlardır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılma imkanları araştırılmaktadır (Mutterties ve ark., 1979; Hou ve Zhang, 2007). Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan heksametilentetramin oluşturur. Amonyakın formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek su eliminasyonu reaksiyonunda üretilen heksametilentetramin, Urotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak önem taşır (Hou ve Zhang, 2007). Ayrıca fareler üzerinde yapılan in vivo araştırmalarda Schiff bazlarının *Ascites carcinoma* virüsünün neden olduğu kanser türlerine karşı güçlü antikanser aktivitesi olduğu bildirilmiştir (Patel ve ark., 1989). Özellikle Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümör aktivite, nitro ve halo türevlerinin ise hem antimikrobiyal hem de antitümör aktivite gösterdiği bilinmektedir (Kuduk ve ark., 1994).

#### 1.2.4.6. Boyalar

Schiff bazları, yapılarında bulunan azo gruplarından dolayı metal tuzları ile kolayca değişik renklerde koordinasyon bileşikleri oluşturmaları nedeniyle boya endüstrisinde, özellikle tekstil sektöründe boyar madde olarak yaygın bir kullanıma sahiplerdir (Serin ve Gök, 1988; Zishen ve ark., 1990). Bunlardan, krom-azometin kompleksleri, kobalt-Schiff bazı kompleksleri, simetrik olmayan kompleks-krom boyaları gibi koordinasyon bileşikleri içeren boyalar deri, yiyecek paketleri ve yün gibi doğal elyaflara hızlı bir şekilde renk verirler. Azo grupları ile metal tuzlarının kompleksleşmesi sonucu oluşan boyalar selüloz, polyester esaslı tekstil maddelerinin boyanmasında da yaygın bir kullanıma sahiplerdir (Vanco ve ark., 2004; Bartholomew ve Farrauto, 2005; Li ve ark., 2006). Diğer taraftan, bazı Schiff bazı ligandlarının metal kompleksleri polifiberlerin yapılarında da kullanılmaktadır. Örneğin, salisaldehit ve diammin kondensasyonu ile elde edilen Schiff bazlarının kobalt kompleksinin ışık direnci ve stoklama kabiliyetinin yanı

sıra karbondioksit gibi asidik gazların içerisinde bozunmama gibi üstün özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Bartholomew ve Farrauto, 2005). Dört dişli bir Schiff bazının gıda ürünlerinde bulunan nikel miktarının spektroskopik yöntemlerle belirlenmesinde renklendirici olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Kumar ve ark., 2004). Özellikle oksokrom grupları içeren Schiff Bazları-metal kompleksleri boya endüstrisinde özellikle tekstil boyamada yaygın olarak kullanılan maddelerdir (Scovill ve ark., 1982; Zhu ve van Ooij, 2004).

### **1.3. Analiz Yöntemleri**

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan bazı yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

#### **1.3.1. Elementel Analiz**

Elementel analiz, bir örneğin nicel ve nitel bileşimini aydınlatmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde, sentez ve karakterizasyonunda da bu analiz yönteminden sıklıkla yararlanılır.

#### **1.3.2. İnfrared Spektroskopisi (IR)**

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını (IR) absorplamasına dayanan spektroskopik bir yöntemdir. Homonükleer ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  vb. ) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrumu verirler.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, diğer spektroskopik yöntemlerden UV-görünür bölge spektrumlarına göre nispeten daha karmaşıktır. IR ışınları moleküllerdeki kovalent bağların titreşim enerjilerinde değişmelere neden olur ve bunun sonucunda da o maddeye özgü bir soğurma spektrumu verir. Bir molekülde çok fazla sayıda kovalent bağ olması IR soğurma spektrumunun karmaşık olmasına neden olur.

Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık ve açılar devamlı büyüyüp küçülme şeklinde gerçekleşen titreşim hareketleri iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana getirir. Bu titreşim infrared ışının

elektriksel alanının titreşimine uyunca IR ışını absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı ve dolayısıyla da dipol momentini değiştirir, buna karşılık N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi moleküllerde dipol momentini değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar (Paşa, 2010).

### 1.3.3. Termal Analiz ve Uygulama Alanları

Herhangi bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı fiziksel özelliklerinin tespit edilmesini inceleyen metoda ‘Termal Analiz’ metodu denir. Termal analiz metotlarından birisi olan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) organik ve anorganik maddelerin ısıtılması esnasında endotermik veya ekzotermik etki gösterirken bir diğer termal analiz tekniği olan Termogravimetrik Analiz (TG) ise bu maddelerin bozunması esnasında meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. TG analizi daha ziyade kütle değişiminden hareketle reaksiyon stokiyometrisi hakkında geniş ölçüde bilgiler vermektedir. Kimyasal bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda erime noktası tayininin önemi büyüktür. Bu nedenle DTA tekniği erime noktası tayini yapmak için kullanılan en elverişli metottur. Çok yüksek erime noktasına sahip organik veya anorganik bileşiklerin erime noktası DTA ile tam olarak tespit edilmektedir. Bunun sebebi ise bir madde eridiği zaman katı halde atomları bir arada tutan kuvveti yenmek için enerjiye ihtiyacı vardır. Bu enerji DTA’ da endotermik pik olarak gözükmektedir. Kaynama ve buharlaşma olayları endotermik etki olarak değerlendirilirken, olay sırasında dışarı enerji veren donma olayı ise ekzotermik olarak değerlendirilmektedir (Urus ve ark., 2010, 2012, 2013; Ceyhan ve ark., 2011).

Termal analiz metotlarının günümüzde en yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır: İnşaat yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanıklılıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, polimer ve plastiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tespiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır ( Li ve Han, 2000; Paşa, 2010).

Termal analiz metotlarının endüstrideki bu geniş uygulamalarının yanında anorganik, organik ve biyokimya sahasında da uygulamaları her geçen gün artmaktadır. Termal Analiz tekniği koordinasyon kimyası ve ilgili alanlarda yapılan araştırmalarda çok

kullanışlı bir tekniktir. Biyolojik maddelerin termal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, kimyasal reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin yapılarının karakterizasyonunda tercih edilen bir tekniktir (Urus ve ark., 2010, 2012, 2013). Anorganik bileşiklerin yapısında bulunan suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının incelenmesinde TG/DTA kesin sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu yöntem/yöntemler anorganik bileşiklerin bozunma sıcaklığının belirlenmesi ve analiz sonunda meydana gelen yeni bileşiğin özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemiyle bileşiklerin ancak konfigürasyon değişim sıcaklıkları belirlenebilir. Bileşiğin değişen konfigürasyonun belirlenmesi ise IR spektrumu ve manyetik süsseptibilitenin (MS) ölçülmesiyle mümkün olmaktadır (Oskooie ve ark., 2002).

#### **1.3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu**

Katı faz ekstraksiyonunun temel prensipleri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzerdir. Her iki metot, çözünen türlerin iki faz arasındaki dağılımını içermektedir. Ancak, katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonundaki gibi birbirine karışmayan iki sıvı faz yerine, analitin bir sıvı (örnek ortamı) ve bir katı (absorban) faz arasındaki dağılmasını içermektedir. Bu teknik, analitlerin çözüldükten adsorpsiyon ile bir katı absorban üzerinde zenginleştirilmesine ve saflaştırılmasına imkân verir. Temelde bu yöntem, sıvı örneğin kartuş, reçine ya da bir disk gibi analitleri tutan bir kolondan geçirilmesi ve daha sonra tutunan analitlerin uygun bir çözücü ile geri kazanılmasını içermektedir. Katı faz ekstraksiyonunun ilk deneysel uygulamaları 50 yıl önce başlamış ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yöntem olması 1970' lerin ortalarında başlamıştır. Geçen yıllar içerisinde katı-faz ekstraksiyonu su örneklerindeki organik eser düzeydeki kirliliklerin, özellikle pestisitlerin zenginleştirilmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır (Fritz, 1999; Popuri ve ark., 2009).

##### **1.3.4.1. Katı Faz Ekstraksiyonunun Temel Prensipleri**

Bir katı faz ekstraksiyon yöntemi Şekil 1.4'de gösterildiği gibi birbirini takip eden bir seri 3 veya 4 basamaktan oluşan bir süreçtir (Macherey, 2004; Zief, 2005; Haginaka, 2005).

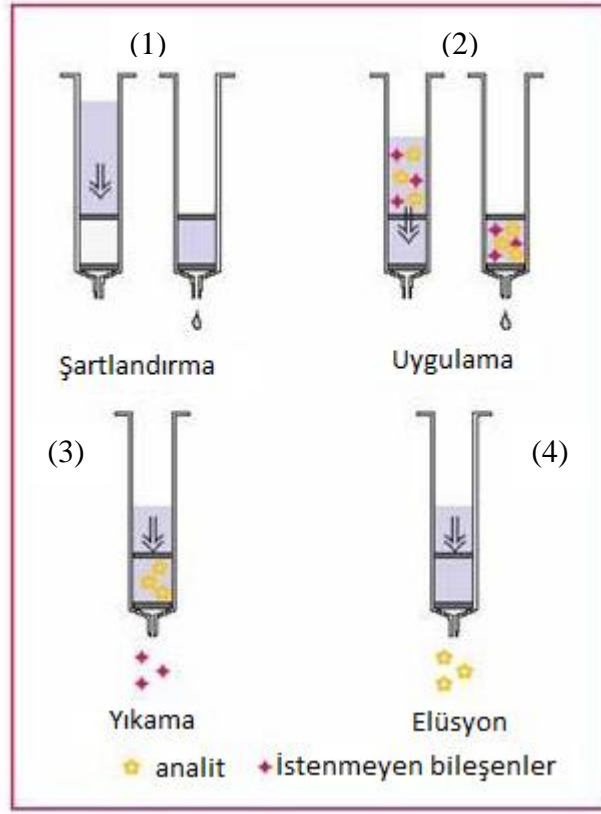


**Birinci basamak**, katı absorbanın örneğin çözücüsüyle aynı olan uygun bir çözücü kullanılarak şartlandırılmasıdır. Bu basamak, dolgu maddesinin ıslanmasını ve fonksiyonel grupların solvatize olmasını sağladığı için çok önemlidir. Buna ilaveten, başlangıçta katı absorban üzerinde bulunabilecek kirlilikleri uzaklaştırır. Hatta bu basamak kolon içerisinde bulunan havayı uzaklaştırarak boşlukların çözücü ile dolmasını sağlar. Şartlandırıcının seçimi çözücünün ve katı adsorbanın türüne bağlıdır. Şartlandırma ve örnek muamele basamakları arasında katı absorbanın kurummasına izin verilmemelidir. Aksi takdirde, analitler yeterli bir şekilde tutunmaz ve düşük geri kazanımlar elde edilir. Şayet, absorban birkaç dakikadan daha uzun süre kuru kalırsa, tekrar şartlandırılmalıdır.

**İkinci basamak**, katı absorban içerisinde örneğin süzülmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak, örnek hacimleri 1 mL'den 1 L'ye kadar değişebilmektedir. Örnek, kolona yerçekimi, pompalama, vakum yardımıyla çektilerle ya da bir otomatik sistem ile verilebilir. Örneğin absorban içerisindeki akış hızı analitlerin yeterli tutunmasına imkân sağlayacak kadar yavaş ve aşırı süreden kaçınacak kadar yüksek olmalıdır. Bu basamak süresince, analitler katı absorban üzerinde derişikleştirilir. Hatta ortam bileşenleri katı absorban ile tutulsa bile, bunların bir kısmı kolondan geçer, böylece örneğin kısmi saflaştırılması (ortamın ayrılması) sağlanmış olur.

**Üçüncü basamak da (isteğe bağlıdır)**, analitleri kolondan uzaklaştırmaksızın, katı absorban üzerinde tutulmuş olan ortam bileşenlerini bertaraf etmek için katı absorban düşük elüsyon şiddetinde uygun bir çözücü ile yıkanabilir.

**Dördüncü basamak**, tutunan ortam bileşenlerini almayacak uygun bir çözücü ile analitlerin elüsyonundan oluşur. Çözücü (elüent) hacmi analitlerin kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve buna ilaveten, elüent akış hızı ise yeterli elüsyonun sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanmalıdır.



Şekil 1.4. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları.

#### 1.4. Destek Katısı Olarak Kullanılan Maddeler

Destek katısı, matriks olarak ta adlandırılan ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir. Silika jel, metal oksitler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturuvcu organik maddelerin immobilizasyonu (tutturulması, sabitlenmesi) dir (Norit, 1983; Kazantsev ve Remez, 1997; Zaporohets, 1997; Bacaoui ve ark., 2001; Demetgül, 2008).

İdeal bir destek katısının en önemli özellikleri şunlardır;

- Düzenli bir yapıda olmaları
- Kontrollü ve etkin kapasiteye sahip olmaları
- Tanecik büyüklüğünün uygun olması
- Kimyasal kararlılık.

- Fiziksel kararlılık.
- Isısal kararlılık.

Polimerik destek katısı olarak kullanılmak istenen iyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler belirli teknik uygulamalarla destek katısı olarak özel hale getirilmeye çalışılmaktadır. Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen baslıca dezavantajları:

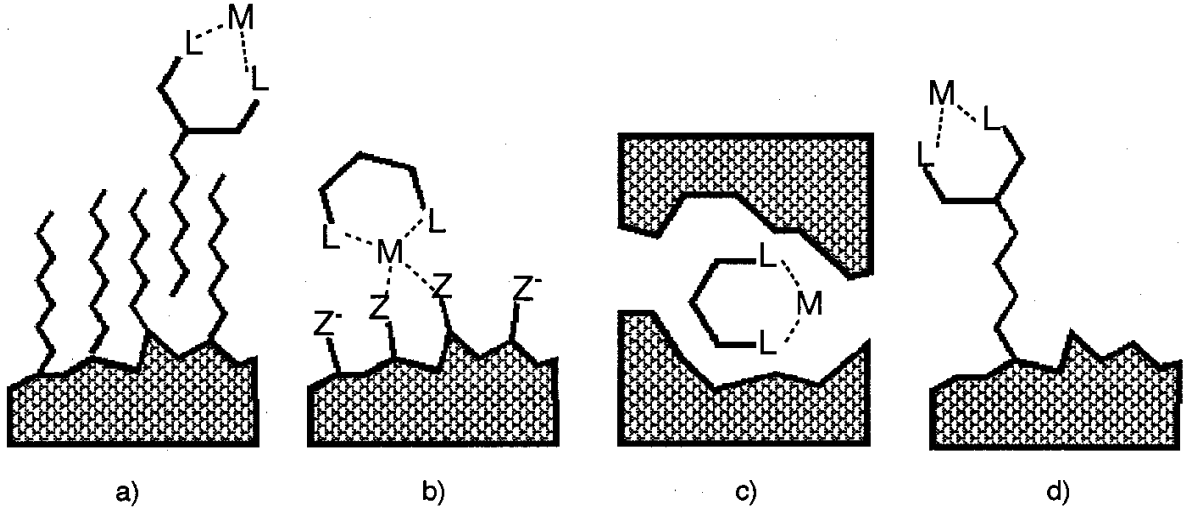
- Mekanik kararlılıęı dūřürür.
- Kimyasal maddelere karsı dayanıksızdır.
- Kabarma özelliği gösterir.
- Tersinmez adsorpsiyon verir.

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar, 1997).

İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

- İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- Metal iyonlarının sorpsiyonu hızlıdır.
- Kabarma özelliği göstermez.
- İyi bir seğimlilik sağlar.

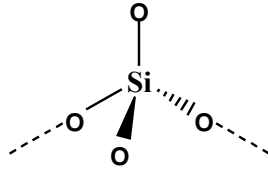
İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların doğrudan bağlanması zordur. Ancak bu bağlanma yüzeyin aktivasyon veya modifikasyonundan sonra başarılıdır (Unger, 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez. Katı desteklere tutturma işlemleri; katı destek yüzeyi ile ligand arasındaki van der waals etkileşimi sonucu oluşan absorpsiyon Şekil 1.5.a , kompleks ile yüzey arasındaki zıt yüklü iyonların etkileşimi Şekil 1.5.b , uygun büyüklükte boşluk bulunduran katı destekler ile komplekslerin kapsüllenmesi (bu yöntemde gemi benzetmesi yapılmaktadır) Şekil 1.5.c ve en çok uygulanan yöntem olan ligandların katı yüzeyine kovalent olarak bağlanması Şekil 1.5.d şeklinde yapılmaktadır.



**Şekil 1.5.** Ligantların katı yüzeylere tutturulmasına örnekler: a) adsorpsiyon, b) iyon etkileşimi, c) kapsülleme ve d) kovalent bağlanma.

### 1.5. Silika-Jel

Polimerik silisik asit olan silika, stokiyometrik olarak  $\text{SiO}_2$  olmakla beraber tetrahedral yapıda ara bağlara sahip  $\text{SiO}_4$  şeklinde bulunur (Şekil 1.6.). Silika jel; silikanın gözenekli, granül formu olup sentetik olarak sodyum silikattan üretilmektedir.



**Şekil 1.6.** Silika-Jel

Organofonksiyonel grupların silikaya bağlanmasının sistematik kullanımı son yıllarda artmıştır, çünkü bu destek materyali diğer organik/inorganik desteklere göre aşağıda sıralanan avantajlara sahiptir:

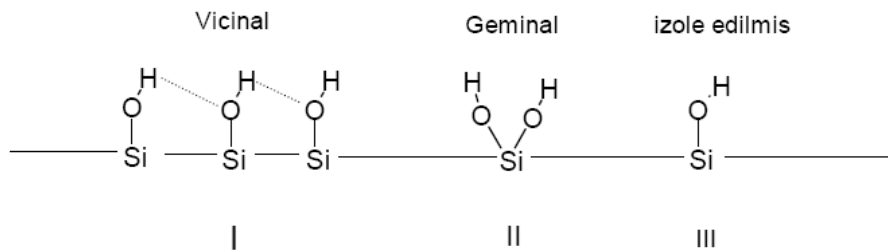
- Silika jel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Mottola ve Steimetz, 1992).

- Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır).
- Silika jel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski ve ark., 1998).
- Silika jel de kabarma özelliği yoktur.
- Silika jel desteği organik çözücülere karşı inerttir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan önemli bir dezavantajdır.

### 1.5.1. Silika-Jel Yüzeyinin Yapısı

Amorf silika jel ( $\text{SiO}_2$ ), silisyum ve oksijen atomlarının üç boyutlu ağ yapısında düzenlenmesinden oluşmuştur (Berthod, 1991).  $\text{SiO}_2$  yapısı yüzeyde silanol grupları bulundurur. Bu yüzey silanol grupları silika jelin polar karakterini ve asit baz özelliklerini belirler. Silika-jel yüzeyleri üzerinde üç farklı türde silanol grubu bulunabilir (Şekil 1.7).



**Şekil 1.7.** Yüzey silanollerinin tipleri

Şekil 1.7’ de görüldüğü gibi iki veya daha fazla hidroksil grubu aralarında H-bağı oluşturmaya açık bir şekilde yerleştirilmiş ise bunlar visinal silanollerdir (I). Eğer aynı silikon atomuna iki silanol bağlıysa silanoller geminal tiptedir (II). Bu iki silanol zıt

yönlendiği için birbiri ile H-bağı oluşturmaz. Üçüncü tip silanol, izole edilmiş silanoller (serbest silanoller) birbiri ile etkileşemeyecek kadar uzaktadır (III) (Jal ve ark., 2004). Çizelge 1.1'de farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri verilmiştir.  $3747$ ,  $3680$  ve  $3535\text{ cm}^{-1}$ 'de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve visinal silanol gruplarını gösterir (Boehm ve ark., 1963).

**Çizelge 1.1.** Farklı silanol gruplarının orta IR aralığındaki ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) pik yerleri

Silanol Türleri	Adsorbsiyon Bandı, $\text{cm}^{-1}$
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki visinal silanol	3660 (Geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400,1627

### 1.5.2. Silika-Jelin Yüzey Modifikasyonu

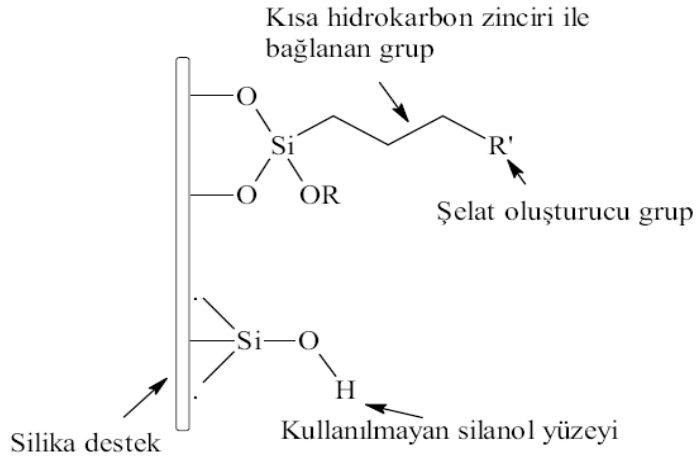
Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silika-jel yüzeyi modifiye edilerek istenilen özelliklere sahip sabit fazlar elde edilebilir. Silika-Jel yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunda değişikliğe neden olan fiziksel yolla ya da silika-jel yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol ačan kimyasal yolla yüzey modifiye edilebilir. Modifikasyon absorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneđin silika-jel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekölün kimyasal bağlanması hareketlilik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Sorbentin modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok yarar vardır. Silika-Jel yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar. Silika-Jelin yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reçinelerde, katalitik uygulamalarda, kromatografide sabit faz olarak kullanılabilir (Demetgül, 2008).

### 1.5.2.1. Fiziksel Modifikasyon

Bu metotta modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur (Kasahara ve ark., 1993).

### 1.5.2.2. Kimyasal Modifikasyon

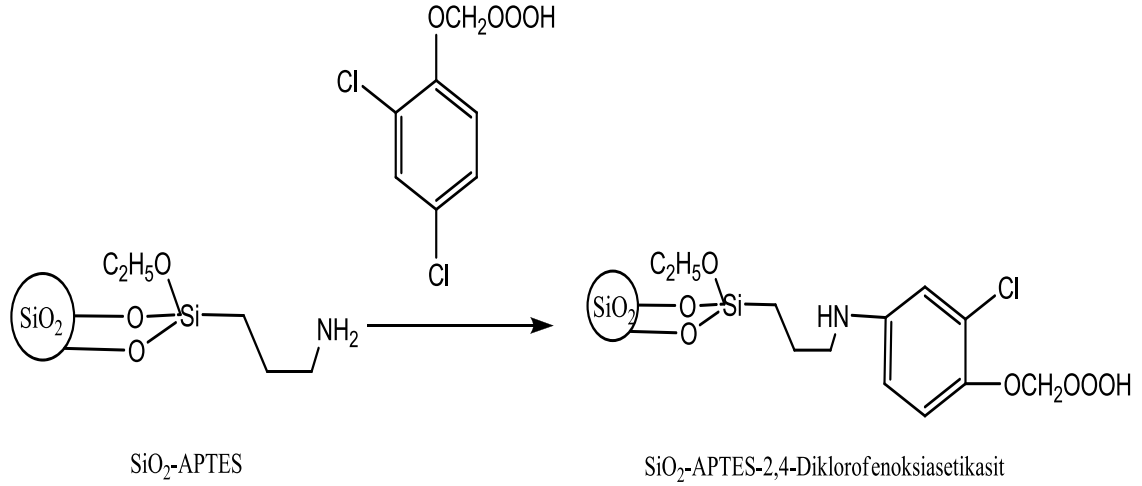
Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent olarak bağlanması ile oluşmaktadır. Bu işlemde, silika-jel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika-jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Silika-Jel yüzeyinin organo fonksiyonlaştırılması bağlanan zincir boyunca temel gruplar bağlamak için kullanılmıştır. Kimyasal maddeler ile silika-jel yüzey modifikasyonunun uygun metotları, organik maddelerin bağlanması için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir (Şekil 1.8). Böyle olmuş olan Si-O-Si-C ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, silika-jel desteğine bağlanmayı sağlar ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir.



**Şekil 1.8.** Silika-Jel yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar

Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan modifikasyonlarda aktifleştirilen silika-jel 3-aminopropiltrietoksisilan (3-APTES) ile inert ortamda tepkimeye sokulur. Daha sonra

bu ürün asidik bir yüzey ile modifiye edilen silika jel üretmek için 2,4-diklorofenoksiasetik asit ile muamele edilir (Şekil 1.9) (Prado ve Airoidi, 2000).



**Şekil 1.9.** Silika-Jel yüzeyine 2,4-diklorofenoksiasetik asidin kovalent bağlanması

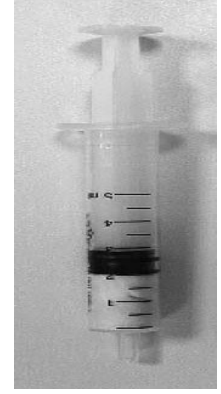
### 1.5.3. Önceki Çalışmalar

Tokman ve ark. (2002), silika-jel (60 mesh) e 3-aminopropiltrioksilan (APTES) bağlamışlar ve daha sonra modifiye edilmiş SiO<sub>2</sub>-APTES in sulara ve deniz suyunda metal iyonu (Cu(II), Cr(III) ve Cd(II)) absorpsiyon özelliklerini şırınga metodu ve kolon metodu ile denemişlerdir. Bu denemeleri farklı numune pH larında, farklı akış hızlarında ve farklı eluentler ve eluent konsantrasyonları ile gerçekleştirmişlerdir. pH=5 ve üzerinde % 100 metal iyonları absorbe edildiği bulunmuş, eluent olarak 2 M HCl kullanıldığında ise 10 ml/dk akış hızında metal iyonlarının geri kazanımlarının %96-98 oranında olduğunu bildirmişlerdir (Çizelge 1.2; Çizelge 1.3; Çizelge 1.4). Kolon tekniği ile şırınga tekniğinin karşılaştırılmasında sonuçların hemen hemen aynı olduğu ve şırınga tekniğinin, kolon tekniğine göre daha kullanışlı, kolay, hızlı ve pratik olduğu bildirilmiştir.



**Çizelge 1.2.** Farklı eluentlerin Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

Elüent	Geri kazanım (%) <sup>a</sup>		
	Cu	Cd	Cr
1 M HCl	69,9±2,1	84,5±2,1	92,2±2,2
2 M HCl	96,7±2,2	96,4±2,1	98,4±2,0
1 M HNO <sub>3</sub>	50,6±2,5	73,9±2,9	76,4±3,1
2 M HNO <sub>3</sub>	83,6±3,7	76,4±3,5	79,2±3,5
2 M CH <sub>3</sub> COOH	48,6±3,2	36,6±2,9	39,2±3,2



<sup>a</sup>Ort.±Standart sapma (tekrar sayısı=3).

**Çizelge 1.3.** Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımları

Element	Hazırlanan (mg.L <sup>-1</sup> )	Bulunan <sup>a</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Geri kazanım (%)
Cu	0,0100	0,0098±0,0004	98
Cd	0,0100	0,0096±0,0004	96
Cr	0,0100	0,0099±0,0004	99

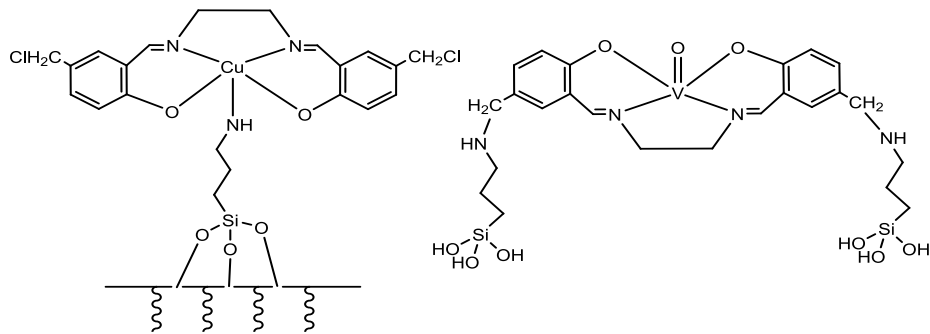
<sup>a</sup> Üç ölçümün ortalaması (%95 güven sınırı). ( $x \pm ts/N^{1/2}$ ,  $t=4.30$ ).

**Çizelge 1.4.** Cu(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının deniz suyunda belirlenmesi.

Element	Deniz Suyu (mg L <sup>-1</sup> )	Eklenen <sup>a</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Bulunan <sup>b</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Recovery (%)
Cu	0,086±0,004	0,050	0,134±0,004	98
Cd	0,030±0.003	0,050	0,078±0,003	97
Cr	0,088±0.003	0,050	0,136±0,004	99

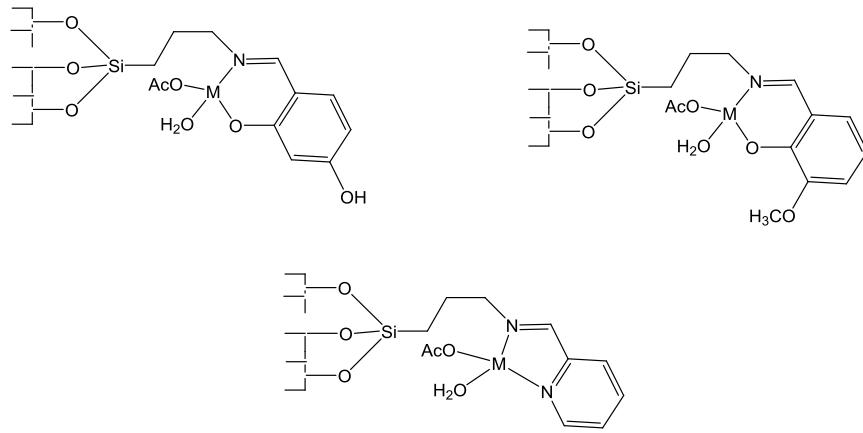
<sup>a</sup>Spike deniz suyunun konsantrasyonu. <sup>b</sup>Ortalama±95% güven sınırı.

Yang ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada Cu(II) ve oksovanadyum(IV)'ün klorometil grupları taşıyan Schiff bazı komplekslerini sentezlemişlerdir. Daha sonra üzerine amino grubu ile modifiye edilmiş SBA-15 katı desteğine klorometil grupları taşıyan Schiff bazı komplekslerini tutturmuşlar ve stirenin oksidasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 1.10). Her bir ligandın yapısı, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri ile doğrulanmıştır. Katalitik çalışmalarda, hem heterojen Cu(II), hemde oksovanadyum(IV) katalizörlerinin, homojen benzerlerinden daha aktif olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada yine oksovanadyum(IV) kompleksi ile sitirenin oksidasyonunda yüksek verim (% 56) elde edilmiş ve bu kompleks, oksidan olarak hava kullanıldığında iyi bir geri kazanım göstermiştir.



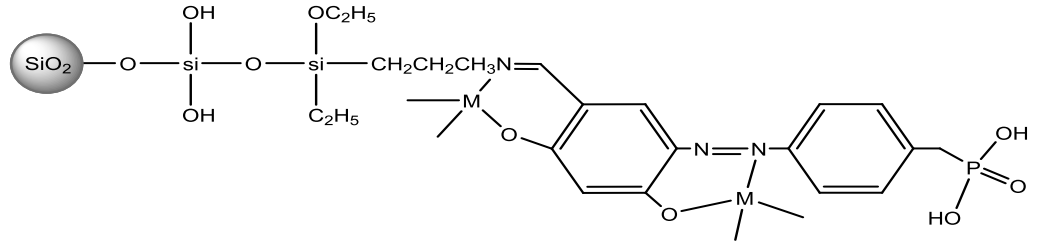
**Şekil 1.10.** SBA-15 destekli Cu(II) ve V(IV) kompleksleri

Ispir ve Selim (2008), 3-aminopropiltrioksilan ile aktifleştirdikleri silika-jele (Kiesegel 60); 2,4-dihidroksibenzaldehit, *o*-vanilin, 2-piridinkarboksialdehit gibi aldehitleri bağlayarak, silika-destekli schiff bazları oluşturmuş ve bunların Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.11). Sentezlenen ligand ve kompleksler, FT-IR, AAS ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Daha sonra bu sentezlenen ligandların ısı kapasiteleri 273-363 °K sıcaklıkları arasında DSC kullanılarak belirlenmiştir.



**Şekil 1.11.** Silika-jel'e bağlanmış schiff bazı kompleksleri

Urus ve ark. (2010), 4-((5-formil-2,4-dihidroksifenil) diazenil) benzil fosfonik asit (FPABP) ligandını sentezlemişler ve sentezlenen bu ligandı 3-aminopropiltrioksi silan (APTES) ile aktive edilen silika-jele bağlamışlardır. Daha sonra silika-destekli bu ligandın (FDPDABP), Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.12). Ligand ve metal kompleksleri NMR, FT-IR, Elementel analiz, ICP-OES, TGA ve SEM gibi yöntemleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Sentezlenen kompleksler katalizör olarak kullanılmış, sikloheksanın mikrodalga güç altında seçici oksidasyonu araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre en iyi oksidatif katalitik etkiyi SiO<sub>2</sub>-FDPDABP-Cu(II) kompleksi vermiştir. Katı destekli bu kompleksin katalizörlüğünde ve mikrodalga gücü altında; sikloheksan % 99,79 dönüşümle, % 35,61 sikloheksanol ve % 7,74 sikloheksanona oksitlenmiştir.



**Şekil 1.12.** Sentezlenen Ligandların  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Mn}^{+2}$  kompleksleri

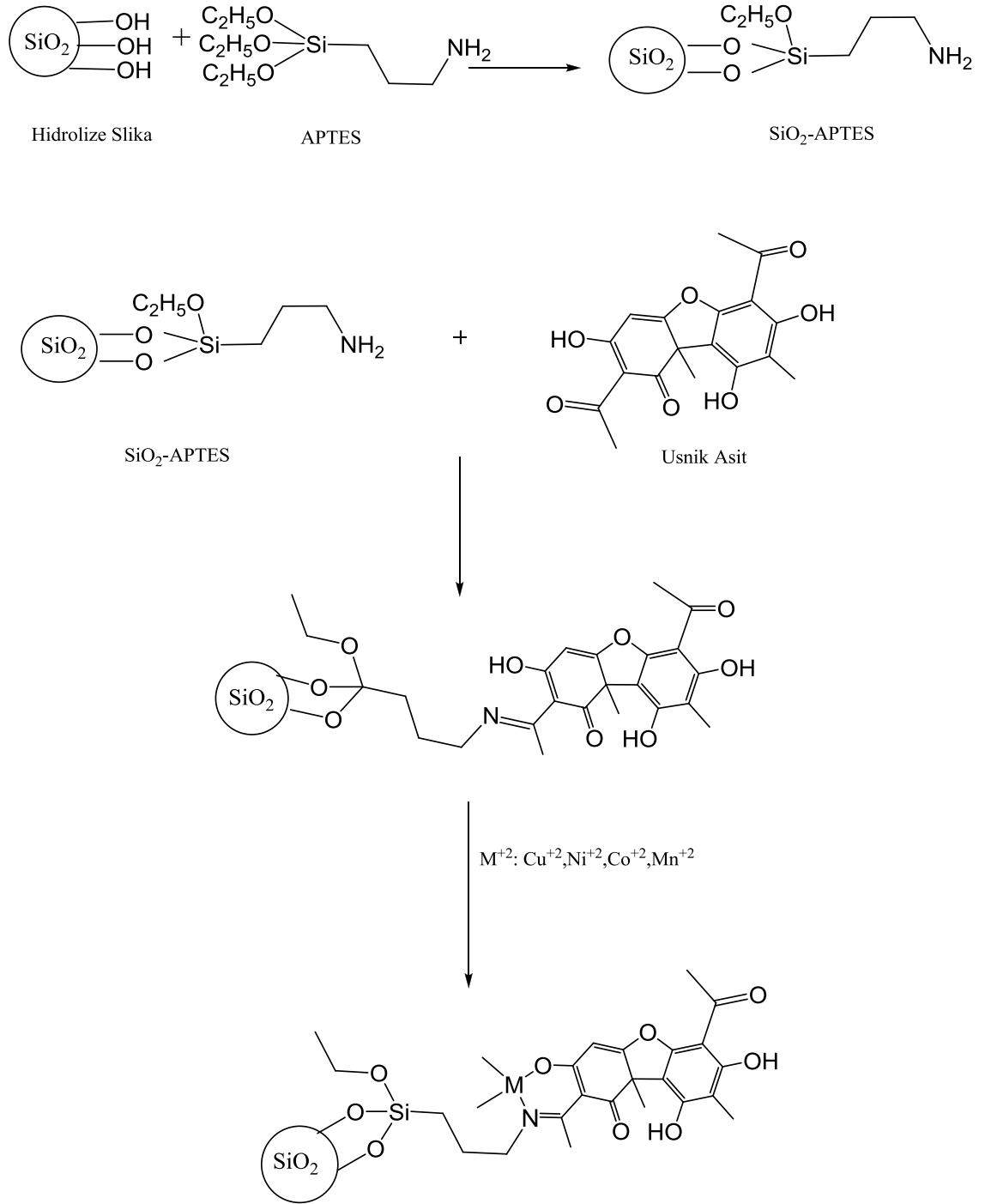
### 1.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, inorganik destek maddesi olarak üstün özelliklerinden dolayı silika-jel tercih edilmiştir. Kısmen inert özellik taşıyan silika-jel yüzeyinin herhangi bir organik molekül ile doğrudan reaksiyona girmesi çok kolay değildir. Bu amaçla çalışmanın birinci aşamasında, silika-jel yüzeyi hidroklorik asit ile aktif hale getirilerek silanol gruplarının (Si-OH) oluşturulması ve 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) bağlanarak silika-jelin kimyasal modifikasyonu hedeflenmiştir. Bu kısma kadar olan sentezler literatürde mevcuttur.

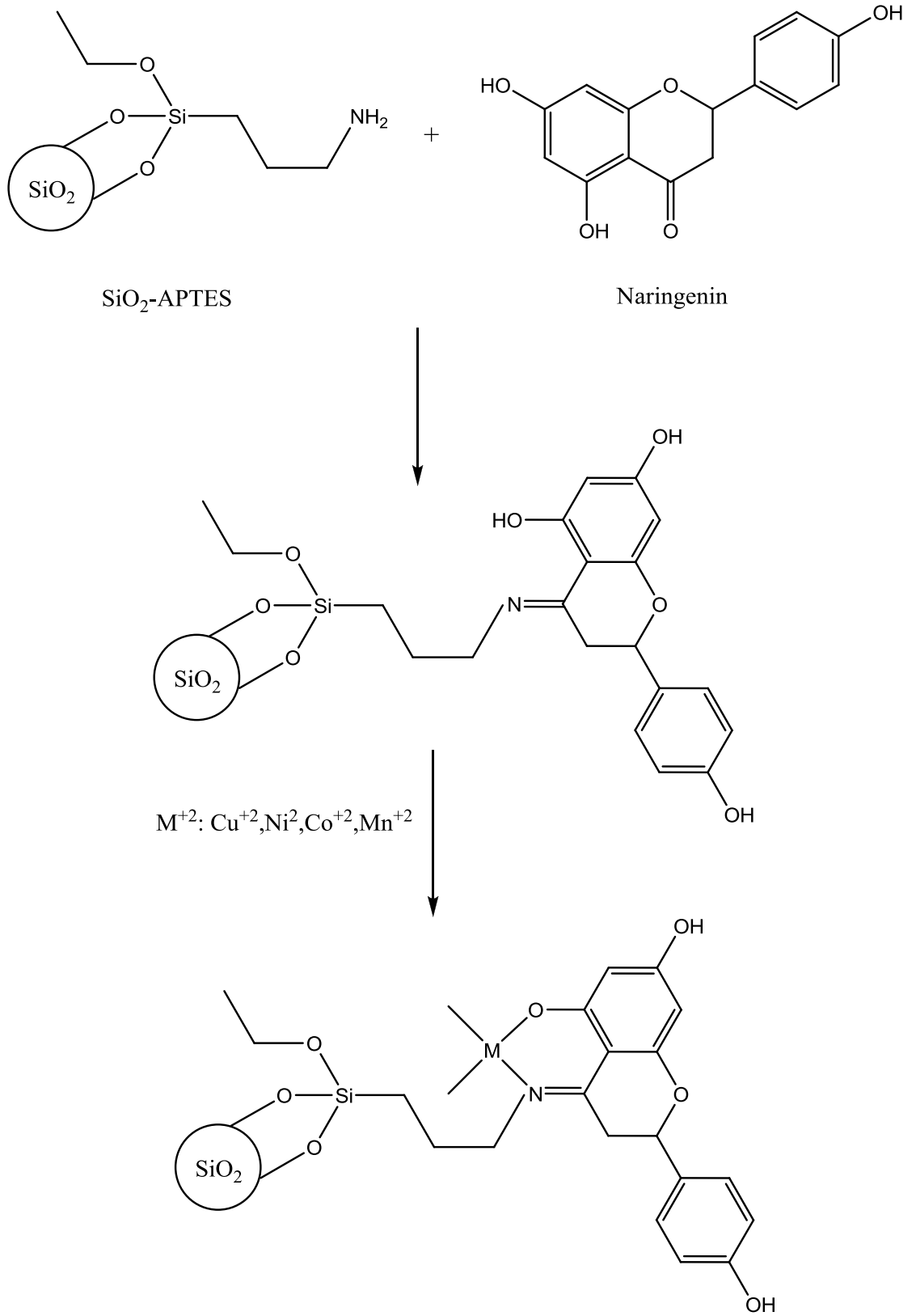
Çalışmanın ikinci aşamasında ise, hazırlanan modifiye silika-jel'in uç fonksiyonel gruplarına (-NH<sub>2</sub>), doğal *Usnik asit* ve *Naringenin* bileşiklerinin, Schiff bazı oluşturacak şekilde bağlanması hedeflenmiştir. Elde edilen silika-jel destekli ligandların katı faz ekstraksiyon özellikleri sulu çözeltilerde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) metal iyonları kullanılarak şırınga tekniği ile incelenecektir.

Üçüncü aşamada ise, elde edilen bu silika-jel destekli Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenecek ve tüm sentezlenen ligandlar ve metal kompleksleri FT-IR, SEM, EDX, ICP-OES, TG/DTA ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilecektir. Elde edilen silika-jel destekli Schiff bazı metal komplekslerinin, mikrodalga gücü altında katalitik oksidasyon etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Çalışmanın aşamaları Şekil 1.13 ve Şekil 1.14 de özetlenmiştir.



**Şekil 1.13.** SiO<sub>2</sub>-APTES'in Usnik asit ile immobilizasyonu ve metal kompleksleri



**Şekil 1.14.**  $\text{SiO}_2$ -APTES'in Naringenin ile immobilizasyonu ve metal kompleksleri

## **2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich, Fluka ve Inorganic Ventures firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadırlar. Çalışmalarımızda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda kullanım yerlerine göre verilmiştir:

#### **2.1.1. Schiff bazlarının ve komplekslerinin hazırlanması için gerekli kimyasal maddeler**

- Çözücü: Etanol, Merck
- Yıkama Çözeltisi: Aseton, Merck
- Usnik Asit (İzolasyon)
- Naringenin Sigma-Aldrich
- $\text{CuCl}_2$  Sigma-Aldrich
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich
- $\text{MnCl}_2$  Sigma-Aldrich

#### **2.1.2. Silika-jel yüzeyini modifiye etmek için gerekli kimyasal maddeler**

- Katı destek: Silika-jel 60 (0,063-0,200 mm), Merck
- Silanlama reaktifi: (3-aminopropil)trioksisilan (APTES) (%98), Merck
- Aktifleştirme için: HCl (%37), Merck
- Çözücü: Toluen, Merck
- Yıkama çözeltisi: Etanol, %99, Merck; dietileter , %99, Merck.

#### **2.1.3. Kullanılan Aletler**

- ICP-OES: Perkin Elmer Optima 2100DV
- Analitik Terazisi: Precisa (0,0000 hassasiyette)
- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: IKA C-MAG HS 7
- Ultra Saf Su Cihazı: GFL 2001/4

- Vakumlu Etüv: Nüve
- Geri Soğutucu
- Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400
- Elementel Analiz: LECO CHNS-932
- TG/DTA Termogravimetrik analiz: SII Exstar STA 6000
- pH metre: WTW, Inolab, pH 7110
- SEM: Jeol Neoscope Benchtop SEM
- EDX: Bruker Quantax
- Mikrodalga: MILESTONE Start Synth
- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS): Perkin Elmer Clarus 600

## **2.2. Yöntem**

### **2.2.1 Silika-Jelin Hidrolizi ve Kimyasal Modifikasyonu**

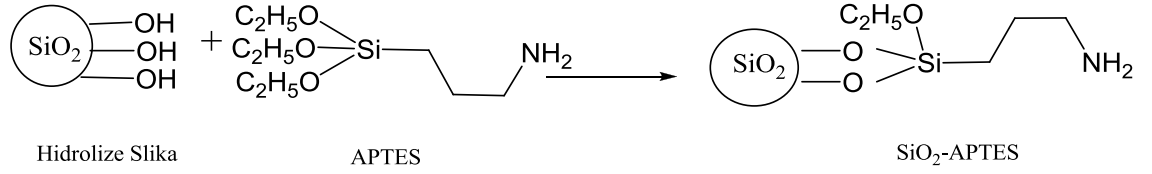
#### **2.2.1.1. Silika-Jelin Hidrolizi**

Ticari olarak temin edilen silika jelden 50 gram alınarak bir balona aktarıldı ve üzerine 50 ml HCl (%37) ilave edildi. Geri soğutucu yardımıyla 6 saat boyunca 100 °C de karıştırıldı. Daha sonra karışım vakumda süzüldü, ultra saf su ile HCl tamamen uzaklaşacak şekilde iyice yıkandı ve 12 saat boyunca 150 °C' de vakumlu etüvde kurutuldu.

#### **2.2.1.2. Silika-Jelin Kimyasal Modifikasyonu**

Hidrolize silika (20g), 100 ml toluene ilave edilerek oluşan süspansiyon üzerine 20 ml 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ilave edildi ve 110° C de 24 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldı. 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş silika jel süzüldü. Ürün sırasıyla toluen, etil alkol ve dietil eter ile yıkandıktan sonra vakumlu etüvde, 60 °C de 12 saat kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-APTES'in muhtemel yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.





**Şekil 2.1.** SiO<sub>2</sub>-APTES Sentezi

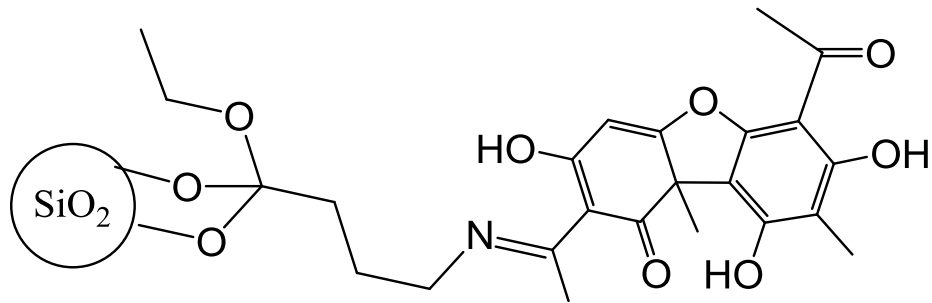
**Renk:** Beyaz

**Elemental Analiz (%): Bulunan:** C,8.97; H,2.32; N,3.39.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**v, 3308(br, Ar-OH), 1093(s, Si-O) ve 800(s, Si-C)

### 2.2.1.3. Usnik Asitin Silika-Jele Bağlanması (SiO<sub>2</sub>-UA)

Usnik asiti modifiye edilmiş silika-jele bağlamak için 5 g modifiye edilmiş silika-jel ve 50 ml etanol 100 ml'lik bir balona eklendi ve üzerine 5 mmol (1,72 g) usnik asit ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi ve daha sonra elde edilen ürün vakumda süzüldü, aseton ve saf su üzerinden iyice yıkandı ve vakumlu etüvde 75°C de kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-APTES- Usnik asidin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** SiO<sub>2</sub>-APTES- Usnik asidin muhtemel kimyasal yapısı

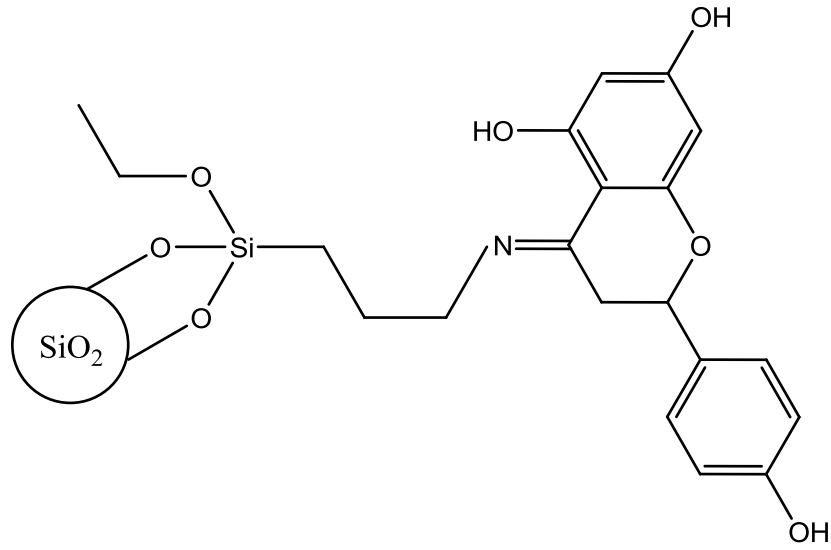
**Renk:** Sarı

**Elemental Analiz (%): Bulunan:** C,24,10; H,2.32; N,1,86

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** v; 3536 ( br, Ar-OH), 1621 (br, -C=N), 1557 (br, ArC=C), ve 1372 (s, -C-N), 1189 (C-O), 1055 (s-br, Si-O), 788(Si-C)

#### 2.2.1.4. Naringenin Silika-Jele Bağlanması (SiO<sub>2</sub>-NG)

Naringenini modifiye edilmiş silika-jele bağlamak için 5 g modifiye edilmiş silika-jel ve 50 ml etanol 100 ml'lik bir balona eklendi ve üzerine 5 mmol (1,36 g) naringenin ilave edildi. Karışım 24 saat refluks edildi ve daha sonra elde edilen ürün vakumda süzülde, aseton ve saf su üzerinden iyice yıkandı ve vakumlu etüvde 75°C de kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-APTES- Naringenin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. SiO<sub>2</sub>-APTES- Naringenin muhtemel kimyasal yapısı

**Renk:** Koyu Sarı

**Elemental Analiz (%): Bulunan:** C,15,36; H,2,32; N,1,93

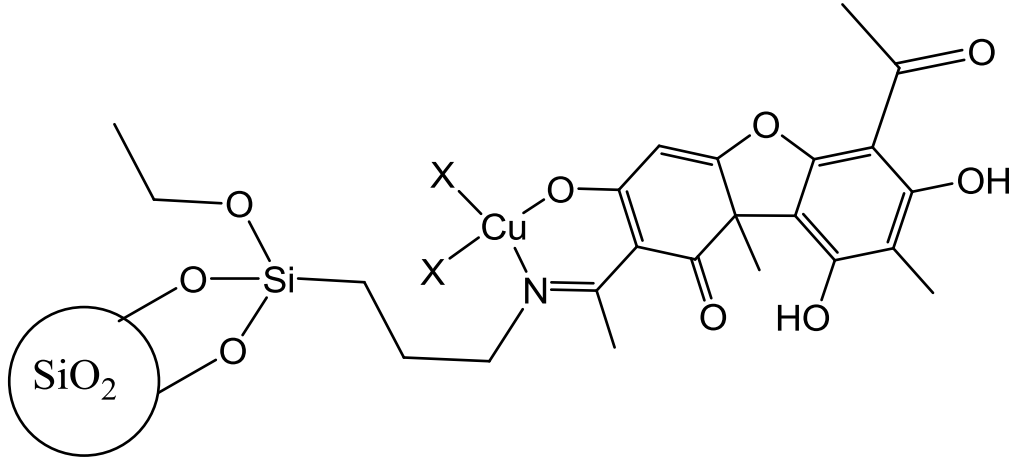
**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** v; 3536 ( br, Ar-OH), 1635 (br, -C=N), 1593 (br, ArC=C), ve 1344 (s, -C-N), 1223 (C-O), 1051 (s-br, Si-O), 788(Si-C)

## 2.3. Silika-Destekli Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi

### 2.3.1. Silika-Jel Destekli Usnik Asit'in (SiO<sub>2</sub>-UA) Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 2.3.1.1. SiO<sub>2</sub>-UA-Cu(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-UA ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspanse edildi ve üzerine 0,2689g (2 mmol) CuCl<sub>2</sub> ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzüldü, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-UA-Cu(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. SiO<sub>2</sub>-UA-Cu(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

**X:** Cl, H<sub>2</sub>O

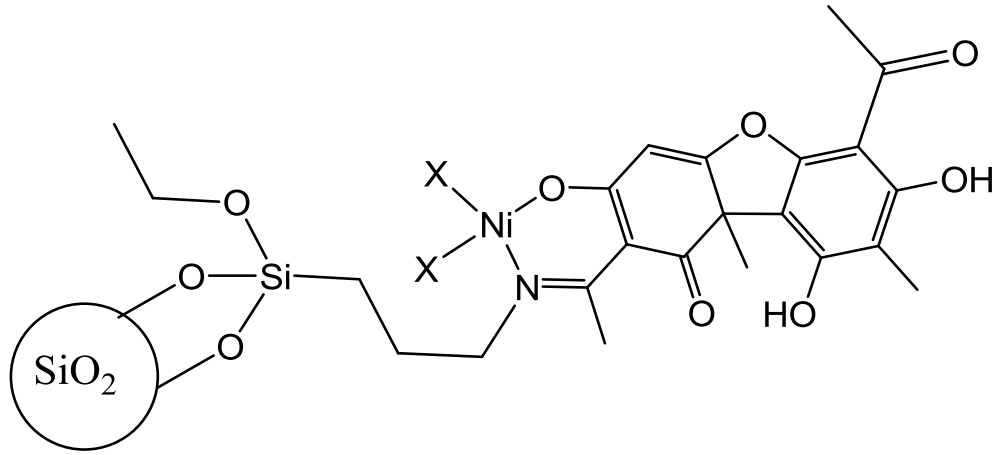
**Renk:** Yeşil

**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,14,962; H, 2.9612; N,1,4465.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** v; 3453 ( br, Ar-OH), 1621 (br, -C=N), 1558 (br, ArC=C), ve 1370 (s, -C-N), 1187 (C-O), 1051 (s-br, Si-O), 789 (Si-C)

### 2.3.1.2. SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-UA ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspansiyon edildi ve üzerine 0,4754g (2 mmol) NiCl<sub>2</sub> 6.H<sub>2</sub>O ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzülde, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

**X:** Cl, H<sub>2</sub>O

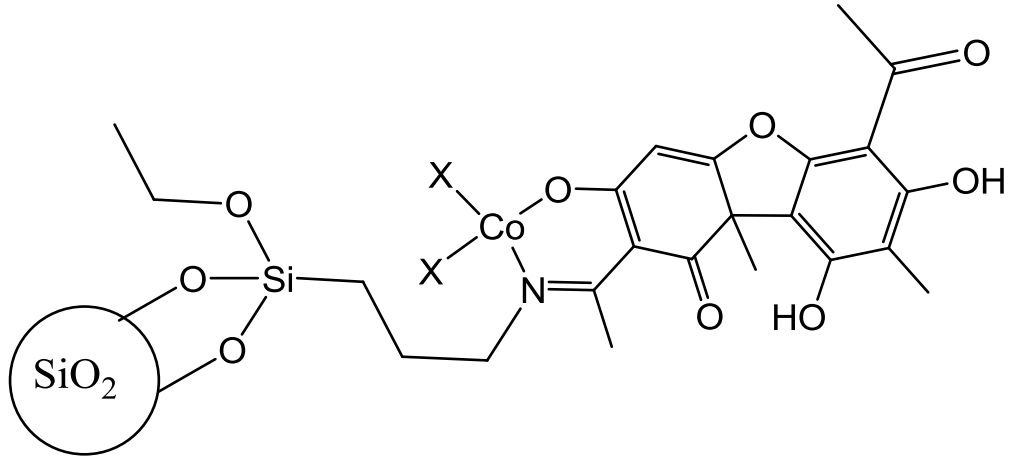
**Renk:** Sarı

**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,19.15; H,2.788; N,4.825.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** v; 3454 ( br, Ar-OH), 1622 (br, -C=N), 1557 (br, ArC=C), ve 1372 (s, -C-N), 1189 (C-O), 1053 (s-br, Si-O), 788 (Si-C)

### 2.3.1.3. SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-UA ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspanse edildi ve üzerine 0,4759g (2 mmol) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzöldü, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

X: Cl, H<sub>2</sub>O

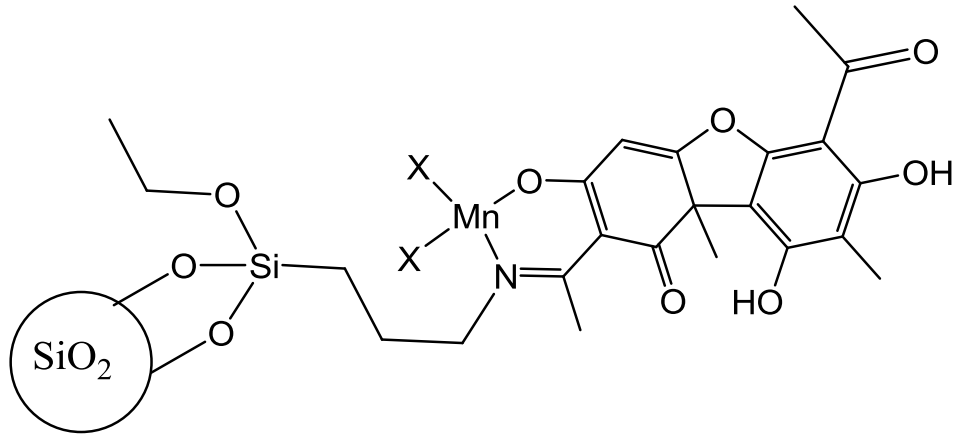
Renk: Yeşil

Elementel Analiz (%):Bulunan: C,15.55; H, 2.9634; N,1.5768

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν; 3453 ( br, Ar-OH), 1622 (br, -C=N), 1552 (br, ArC=C), ve 1372 (s, -C-N), 1189 (C-O), 1048 (s-br, Si-O), 788 (Si-C)

#### 2.3.1.4. SiO<sub>2</sub>-UA-Mn(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-UA ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspansiyon edildi ve üzerine 0,4502g (2 mmol) MnCl<sub>2</sub> ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzülde, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-UA-Mn(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. SiO<sub>2</sub>-UA-Mn(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

X: Cl, H<sub>2</sub>O

**Renk:** Kahverengi

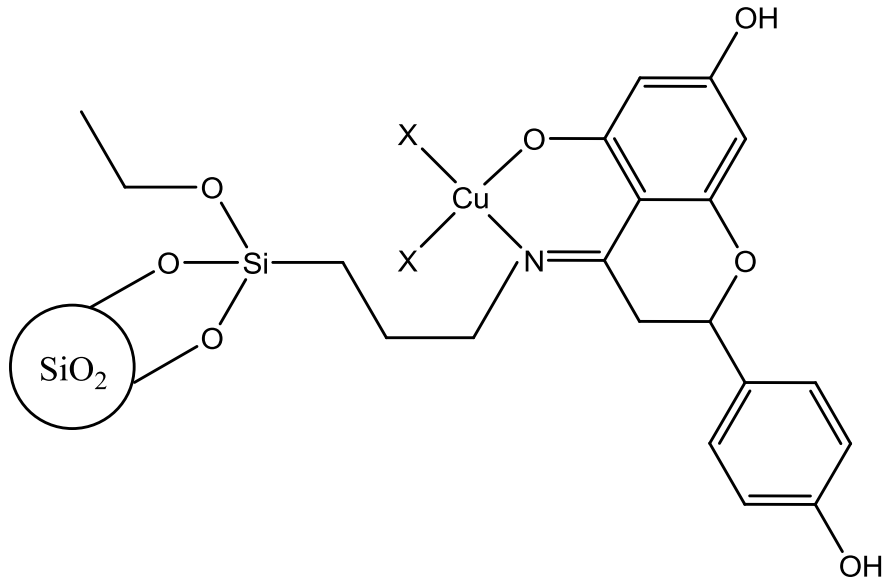
**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,15.173; H,2.8121; N,1.5851

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ ; 3558 (br, Ar-OH), 1621 (br, -C=N), 1557 (br, ArC=C), ve 1372 (s, -C-N), 1187 (C-O), 1054 (s-br, Si-O), 792 (Si-C)

## 2.3.2. Silika-Jel Destekli Naringenin ( $\text{SiO}_2\text{-NG}$ ) Metal Komplekslerinin Sentezi

### 2.3.2.1. $\text{SiO}_2\text{-NG-Cu(II)}$ Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g  $\text{SiO}_2\text{-NG}$  ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspanse edildi ve üzerine 0,2689g (2 mmol)  $\text{CuCl}_2$  ilave edildi ve geri soğutucu altında  $65^\circ\text{C}$  de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzöldü, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen  $\text{SiO}_2\text{-NG-Cu(II)}$  kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8.  $\text{SiO}_2\text{-NG-Cu(II)}$  kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

X: Cl,  $\text{H}_2\text{O}$

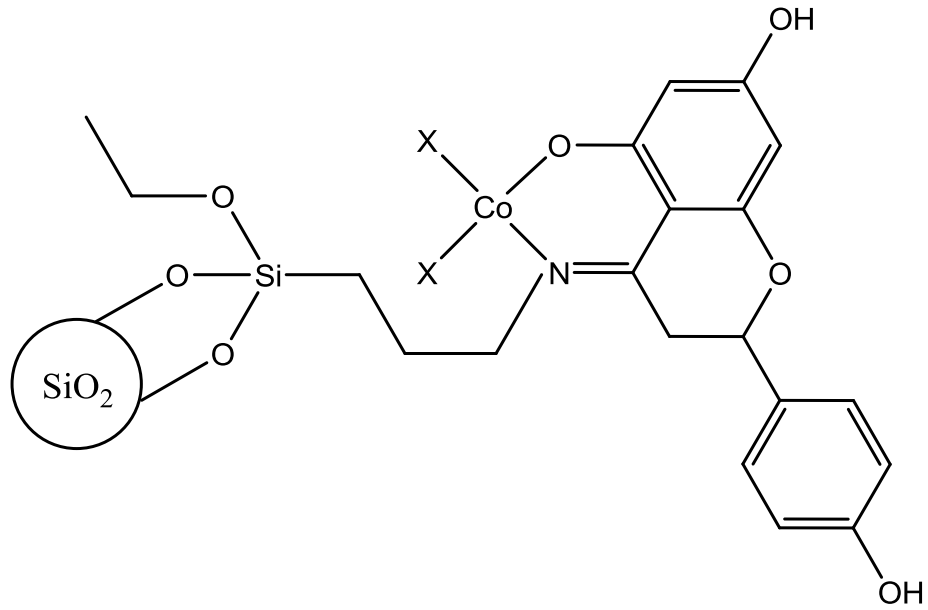
**Renk:** Kahverengi

**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,12.607; H, 2.7591; N,1.6336.

**FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** v; 3445 (br, Ar-OH), 1634 (br,  $-\text{C}=\text{N}$ ), 1602 (br, ArC=C), ve 1311 (s,  $-\text{C}-\text{N}$ ), 1199 (C-O), 1057 (s-br, Si-O), 789 (Si-C)

### 2.3.2.2. SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-NG ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspansiyon edildi ve üzerine 0,4759g (2 mmol) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzüldü, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

**X:** Cl, H<sub>2</sub>O

**Renk:** Koyu Kahverengi

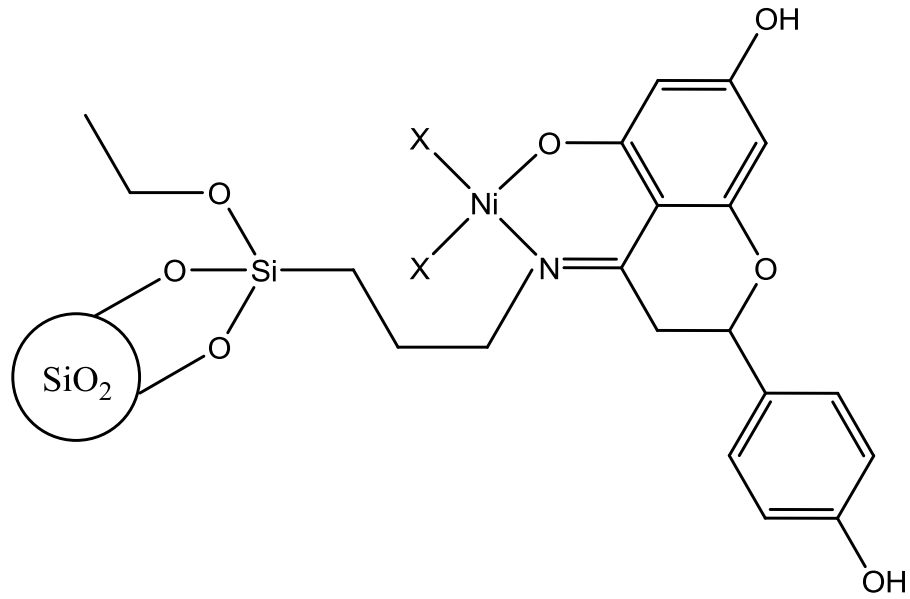
**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,12.557; H,2.6912; N,1.5602.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ ; 3556 (br, Ar-OH), 1635 (br, -C=N), 1601 (br, ArC=C), ve 1304 (s, -C-N), 1197 (C-O), 1056 (s-br, Si-O), 788 (Si-C)



### 2.3.2.3. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-NG ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspansiyon edildi ve üzerine 0,4754g (2 mmol) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzüldü, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

X: Cl, H<sub>2</sub>O

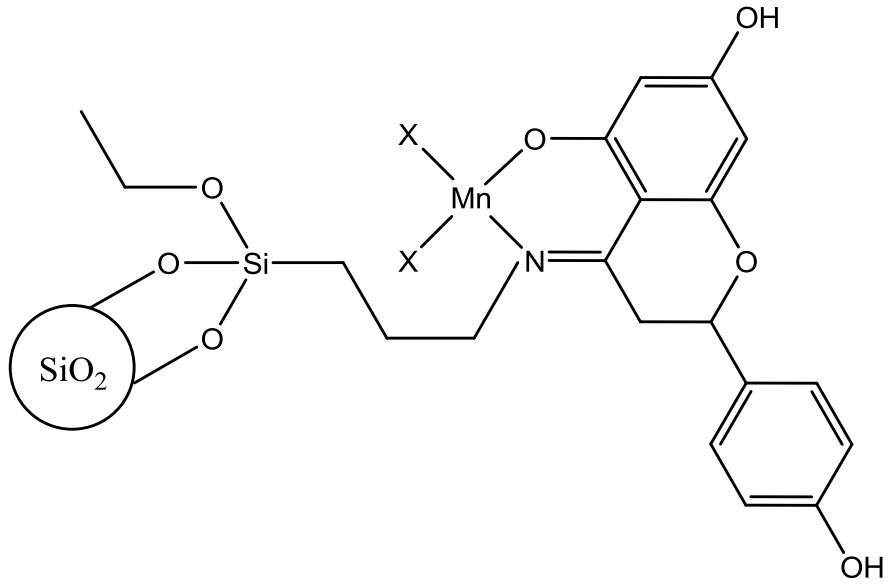
Renk: Kahverengi

Elementel Analiz (%):Bulunan: C,12.93; H,2.4971; N,2.2521

FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν; 3526 ( br, Ar-OH), 1635 (br, -C=N), 1598 (br, ArC=C), ve 1309 (s, -C-N), 1209 (C-O), 1051 (s-br, Si-O), 789 (Si-C)

#### 2.3.2.4. SiO<sub>2</sub>-NG-Mn(II) Kompleksinin Sentezi

Bu amaçla, 1g SiO<sub>2</sub>-NG ligandı 60 mmol etanol içerisinde süspansiyon edildi ve üzerine 0,4502g (2 mmol) MnCl<sub>2</sub> ilave edildi ve geri soğutucu altında 65°C de 8 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra süzülde, aseton ve saf su üzerinden yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen SiO<sub>2</sub>-NG-Mn(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11. SiO<sub>2</sub>-NG-Mn(II) kompleksinin muhtemel kimyasal yapısı

**X:** Cl, H<sub>2</sub>O

**Renk:** Kahverengi

**Elementel Analiz (%):Bulunan:** C,13.298; H,2.4667; N,1.6232.

**FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ ; 3444 (br, Ar-OH), 1635 (br, -C=N), 1594 (br, ArC=C), ve 1311 (s, -C-N), 1217 (C-O), 1059 (s-br, Si-O), 795 (Si-C)

## **2.4. Silika Destekli Ligandların Katı Faz Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi**

Bu amaçla, absorban olarak ilk defa sentezlenen SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG katı fazları kullanılarak, şırınga yöntemi ile sudan Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile adsorpsiyon ve geri kazanımları üzerine çalışmalar yapıldı. Öncelikle farklı pH'larda standart çözeltiler hazırlanarak optimum adsorpsiyon pH'ı belirlendi. Geri kazanım için ise HCl ve HNO<sub>3</sub> eluentleri tercih edilmiştir.

### **2.4.1. Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) Karışım Standartlarının Hazırlanması**

Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III)'ün sertifikalı standartlarının (1000 mg/l, Inorganic Ventures) her birinden 1'er ml alındı ve hacimleri ultra saf su ile hazırlanmış % 0,2 HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 1000 ml ye tamamlandı.

### **2.4.2. Şırınga Tekniği**

Bu amaçla 5 ml'lik şırınga alınarak içerisine bir miktar cam elyaf pamuk konuldu ve üzerine 100 mg sentezlenen katı fazlardan ilave edildi. Katı fazların üzeri tekrar cam elyaf pamuk ile kapatıldı ve daha sonra şırınga içerisindeki sorbentin içerisinden 0,1 M HCl çözeltisi geçirilerek aktive edildi. Aktifleştirme sonrasında 20-25 ml ultra saf su ile şırınga iyice yıkandı. Böylece silika-destekli katı fazlarla doldurularak hazırlanan şırınga kartuşlar ile aşağıdaki denemeler gerçekleştirildi.

#### **2.4.2.1. pH in Katı Faz Ekstraksiyonuna Etkisi**

Bu amaçla, bir pH metre yardımıyla, seyreltik HCl ve NH<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak pH 4-10 aralığında, 1 mg/L konsantrasyonlarda Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III) karışım standartları hazırlandı. Bu standartlar daha sonra, içerisinde 100 mg silika-destekli katı fazlardan (SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG) bulunan şırıngaların içerisinden geçirildi. Elde edilen elüsyonlar tüplere alındı ve herbir pH da ICP-OES ile Cu, Pb, Cd ve Cr miktarları belirlendi. Ölçüm sonuçlarına dayanarak, sentezlenen silika-destekli yeni katı fazların pH:8 ve 9 da Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarını maksimum düzeyde adsorbe ettiği belirlendi ve sonraki adsorpsiyon çalışmaları pH 9 da gerçekleştirildi.

#### 2.4.2.2. Geri Kazanım Yüzdesi

Bu amaçla, 100 mg katı faz ( $\text{SiO}_2\text{-UA}$  ve  $\text{SiO}_2\text{-NG}$ ) ile doldurulmuş şırıngalar önce HCl ile aktifleştirildi, sonrasında ultra saf su ile iyice yıkandı ve içerisinde pH:9 olan 1mg/L karışım standart geçirildi. Her bir absorbana (silika-destekli katı fazlara) tutunan metal iyonları, 2M HCl ve 2M  $\text{HNO}_3$  eluentleri ile desorbe edildi. Desorbe olan metal iyonlarının miktarı ICP-OES ile belirlendi ve geri kazanım yüzdeleri hesaplandı.

#### 2.5. Oksidasyon

Oksidasyon işlemi MILESTONE Start Synth mikrodalga cihazında kapalı kuarz reaktörler içerisinde maximum 30 bar basınçta gerçekleştirildi. Bunun için katalizör olarak 0,1 g Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Mn(II) Schiff bazı metal kompleksleri, 5 ml asetonitril, 2 mmol substrat (sikloheksan, sikloheksen, siklooktan ve stiren) ve 4 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyon reaktörüne konuldu. Kapakları kapatılan reaktörler mikrodalga içerisine yerleştirilerek oksidasyon işlemi gerçekleştirildi. MILESTONE Start Synth mikrodalga cihazı 600 watt güç (maksimum), 30 bar basınç ve 100 °C olacak şekilde ayarlandı. Mikrodalga cihazında 90 dakika boyunca tepkimeler gerçekleştirildi. Tepkimeleri durdurmak için üzerlerine 2 ml saf su eklendi ve karışımdaki organik bileşikler diklormetan ile (2 x 5 ml) ekstrakte edildi. Elde edilen ürünlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri GC-FID cihazında gerçekleştirildi. GC-FID ile analizler öncesinde substratın ve miktarı belirlenecek olan ürünlerin dış standart kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (GC kalibrasyon grafikleri ve kromatogramlar **Ek.6.3.** de verilmiştir).

#### 2.6. GC-FID Çalışma Şartları

Oksidasyon tepkimeleri sonucu oluşan ürünlerin kalitatif analizi ELİTE 5MS kapiler kolon (30 m x 0.25 mm i.d., film kalınlığı 0,25  $\mu\text{m}$ ) bulunan Perkin-Elmer CLASUS 600 GC-FID cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Taşıyıcı gaz olarak 1 ml/dak. akış hızı ile He kullanıldı. Enjeksiyon sıcaklığı 220 °C ve dedektör sıcaklığı ise 240 °C olarak belirlendi. Metilen klorürde seyreltilmiş örneklerin 2,0  $\mu\text{l}$ 'lik kısmı split oranı 10:1 olacak şekilde otomatik olarak enjekte edildi. Her bir bileşiğin kalitatif analizi ELİTE

5MS kapiler kolonda referans maddelerin alıkonma zamanlarına (retention time) göre gerçekleştirildi. Kromatogramdaki bileşenlerin kantitatif verileri (bağıl oranları) FID pik alanı verilerinden otomatik integrasyon ile elde edildi. Her bir maddenin oksidasyonu için farklı fırın sıcaklık programı kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan fırın sıcaklık programları aşağıda özetlenmiştir:

**Siklohekzan:** Sıcaklık 4 °C/dak. artış hızıyla 40 °C' dan 200 °C e çıkarıldı.

**Siklohekzen:** Sıcaklık 20 °C/dak. artış hızıyla 80 °C' dan 200 °C e çıkarıldı.

**Siklooktan:** Sıcaklık 7 °C/dak. artış hızıyla 120 °C' dan 220 °C e çıkarıldı.

**Stiren:** Sıcaklık 120 °C de izotermal olarak 1 dak bekletildi ve sonra 25 °C/dak. artış hızıyla 200 °C e çıkarıldı.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Mevcut çalışmada, inorganik destek maddesi olarak diğer destek maddelerine göre üstün özelliklerinden dolayı silika jel tercih edilmiştir. İner özellikleri yüksek olan silika jel yüzeyinin herhangi bir organik molekül ile tepkimeye girmesi kolay değildir. Silika jel dolaylı yoldan bir organik bileşik ile ancak tepkime verebilir. Bu amaçla, çalışmanın birinci aşamasında, silika jel yüzeyini aktif hale getirilerek silanol gruplarının (Si-OH) oluşturulması ve 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) bileşiği bağlanarak silika jelin kimyasal modifikasyonu sağlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, hazırlanan modifiye silika jel'in uç fonksiyonel gruplarına (-NH<sub>2</sub>), doğal usnik asit ve naringenin ligandlarının Schiff bazı oluşturacak şekilde bağlanmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, elde edilen bu silika-destekli Schiff bazlarının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve tüm sentezlenen ürünler FT-IR, SEM, EDX, ICP-OES, TG/DTA ve elemental analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın dördüncü aşamasında elde edilen Schiff bazı-metal komplekslerinin, mikrodalga gücü altında (sikloheksan, sikloheksen, siklooktan ve stiren) substratlarının katalitik oksidasyon etkileri incelenmiştir.

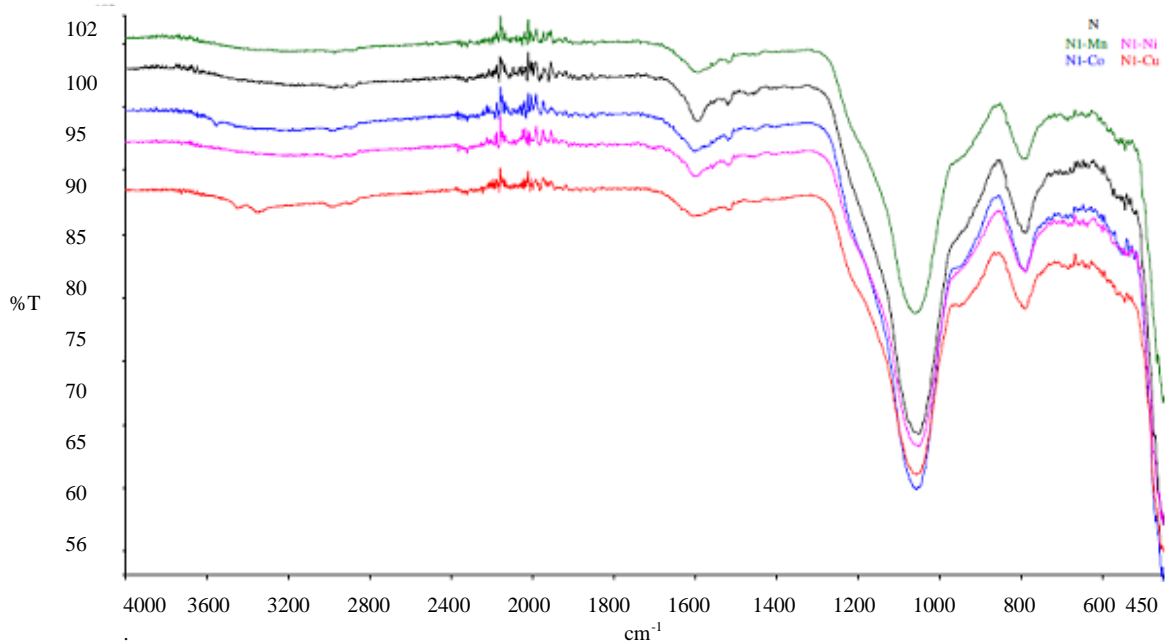
Çalışmanın beşinci aşamasında ise sentezlenen yeni silika-destekli ligandların, Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının sudan adsorpsiyonu ve geri kazanımını incelenmiştir.

#### 3.1. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

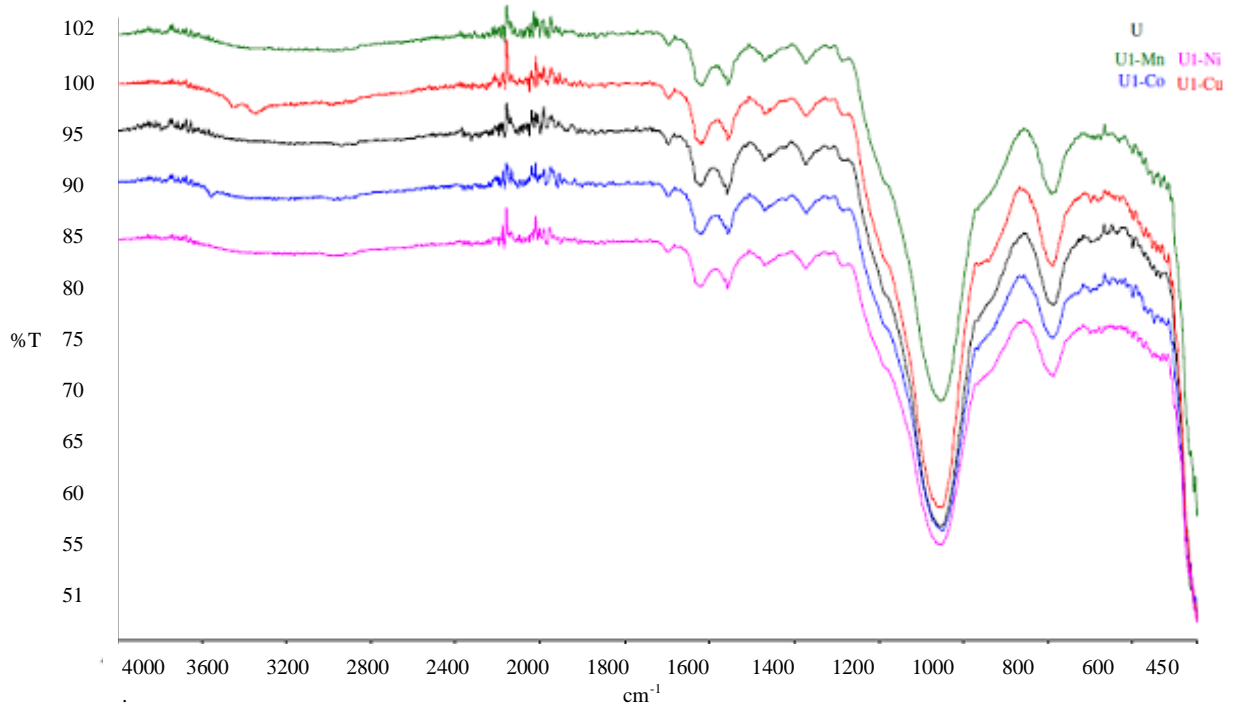
Katı desteklerin kimyasal analizlerinde FT-IR spektroskopisi çok sık kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. Mevcut çalışmada da sentezlenen yeni katı destek materyallerinin analizinde FT-IR yöntemi tercih edilen spektroskopik yöntemlerden birisidir. Bununla beraber, silika jelin destek maddesi olduğu katı fazların FT-IR verileri değerlendirilirken bazı zorluklar ile karşılaşmaktadır. Bunlardan birisi; maddenin büyük bir kısmının silika jelden oluşmasından dolayı silika jel den kaynaklanan piklerin

baskın olması ve diğer önemli piklerin görünmemesidir. Bu nedenle spektrumlar büyütülerek omuz seklinde görülen piklerin dahi dikkatli bir şekilde yorumlanması gerekmektedir. Bir diğer zorluk ise; silika jelin çok hızlı ve fazlaca nem tutuyor olmasıdır. Bağlanan suyun pikleri molekül yapısından kaynaklanan ve o bölgelerde beklenen titreşim bandlarını çoğu kez kapatmaktadır (Oh ve ark., 2007).

Mevcut çalışmamızda da silika-destekli Usnik asit ve Naringenin ligandlarının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, yapıda bulunan ve görülmesi gereken tüm fonksiyonel gruplar ve ana yapıya ait olan pikler gözlemlenmiştir (Şekil 3.1 ve 3.2). Aromatik halkaya ait C=C bandları  $1585-1600\text{ cm}^{-1}$  civarlarında çok zayıf olarak görülürken, aromatik -OH gerilmelerine ait titreşim bandları ise  $3450-3550\text{ cm}^{-1}$  civarında zayıf pikler olarak gözlemlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) gerilme titreşimleri ise  $1620-1635\text{ cm}^{-1}$  civarlarında absorbands piki vermiştir. Bu frekansların haricinde parmak izi bölgesinde,  $1350\text{ cm}^{-1}$  civarlarında C-N gerilmeleri,  $1200\text{ cm}^{-1}$  civarında C-O,  $1050\text{ cm}^{-1}$  civarında Si-O,  $780-800\text{ cm}^{-1}$  civarında Si-C gerilmelerine ait titreşim bandları belirlenmiştir. Yapının büyük bir kısmı silika-jel esaslı olduğundan dolayı, diğer piklerin çoğunun şiddeti düşük olmasına karşın, tüm veriler literatür ile uyumludur (Çizelge 3.1) (Soylak ve ark., 2003; Urus ve ark. 2010, 2012). FT-IR spektrumları **Ek. 6.1.** de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** SiO<sub>2</sub>-NG ve SiO<sub>2</sub>-NG komplekslerinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-UA Komplekslerinin FT-IR Spektrumu

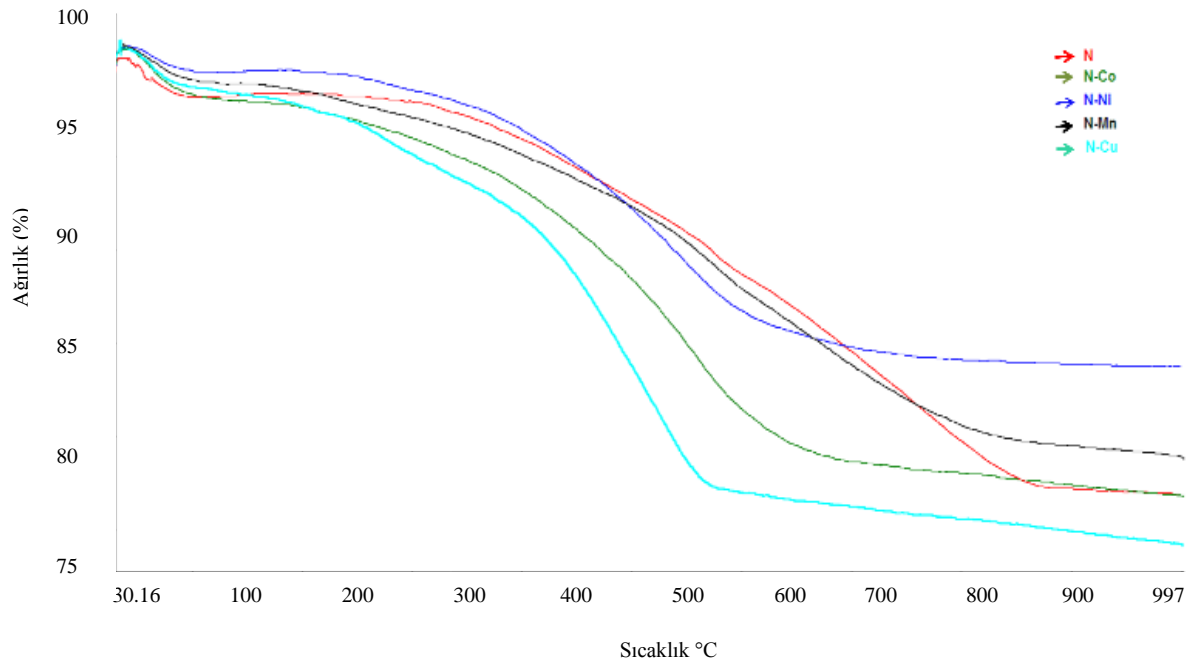
Çizelge 3.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları ve Önemli FT-IR Pikleri

	Azot	Karbon	Hidrojen	$\nu(-OH)$	$\nu(C=C)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O)$	$\nu(C-N)$	$\nu(Si-O)$	$\nu(Si-C)$
<b>N1</b>				3536	1593	1635	1223	1344	1051	788
<b>N1-Co</b>	1,5602	12,557	2,6912	3556	1601	1635	1197	1304	1056	788
<b>N1-Mn</b>	1,6232	13,298	2,4667	3444	1594	1635	1217	1311	1059	795
<b>N1-Cu</b>	1,6336	12,607	2,7591	3445	1602	1634	1199	1311	1057	789
<b>N1-Ni</b>	2,2521	12,93	2,4971	3526	1598	1635	1209	1309	1051	789
<b>U1</b>				3536	1557	1621	1189	1372	1055	788
<b>U1-Co</b>	1,5768	15,55	2,9634	3553	1552	1622	1189	1372	1048	788
<b>U1-Mn</b>	1,5851	15,173	2,8121	3558	1557	1621	1187	1372	1054	792
<b>U1-Cu</b>	1,4465	14,962	2,9612	3453	1558	1621	1187	1370	1051	789
<b>U1-Ni</b>	4,825	19,15	2,788	3454	1557	1622	1189	1372	1053	788

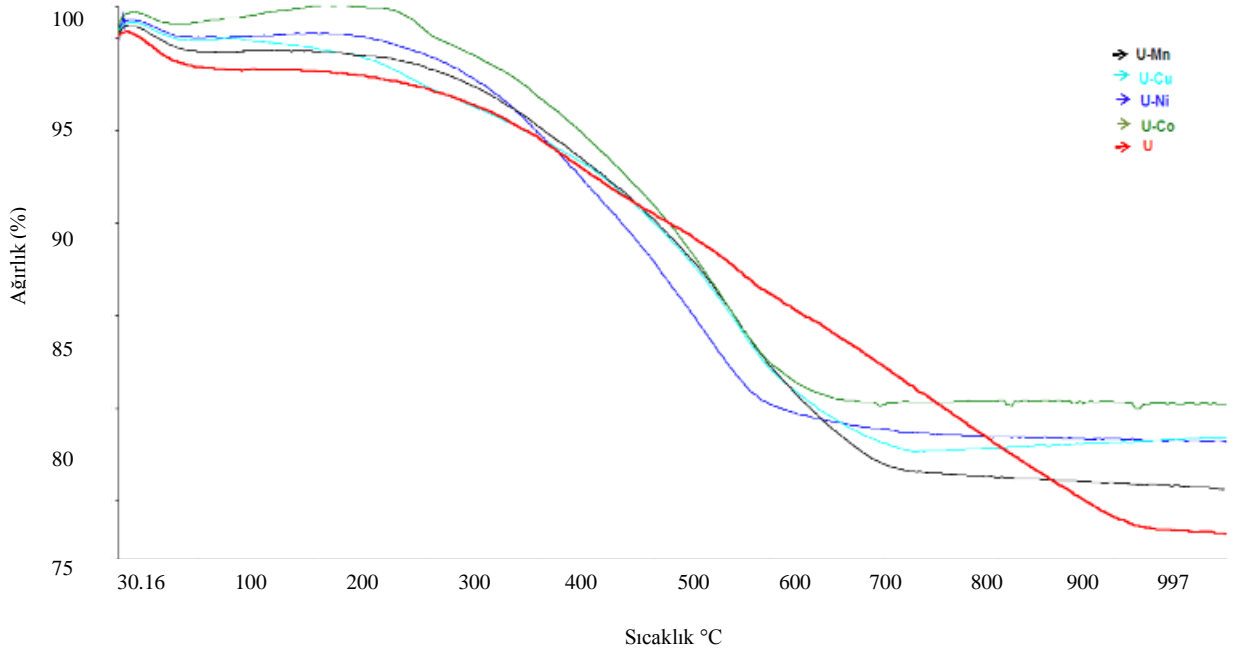


### 3.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Termogravimetrik Özellikleri (TGA)

SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG ligand ve metal komplekslerinin termal karakterlerinin birbirine çok benzediği TG/DTA sonuçlarında görülmüştür. Aradaki fark, metal komplekslerindeki organik grupların degradasyonu ve metal oksit formlarının oluşması ile ilgili oluşan yeni banddır. Genel olarak katı destekli imin ligandlarının ve TG/DTA eğrilerinde genelde 2-3 adet band görülmektedir. Tüm metal kompleksleri 25-60 °C arasında az da olsa fiziksel adsorbe suyu endotermik bir band ile kaybetmişlerdir. Bu bandın, silika jelin higroskopik yapısı nedeniyle TGA analizi öncesinde adsorbe olan suyun desorpsiyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Sonrasında, 200 °C ye kadar olan bandlar ise metal kompleksine koordine olmuş su olduğu tahmin edilmektedir. 200 ile 300 °C lere kadar uzanan endotermik pikler, % 3-5 kayıp ile metal komplekslerindeki klorun ve silanol gruplarının degradasyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. En büyük ve ekzotermik olan parçalanma ise, 400-700 °C aralığında devam eden ve katı destekli ligandlara bağlı organik kısmın degrade olduğu, metal komplekslerinde ise ilaveten metal oksitlerin oluştuğu band veya bandlar görülmektedir. Tüm metal komplekslerin de 700 °C den sonra silika jelin parçalanmadan kaldığı gözlenmektedir (Dolaz ve ark, 2010; Urus ve ark. 2012, 2013; Ceyhan ve ark., 2011). Katı destekli ligandların TGA eğrileri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmiştir.



**Şekil 3.3.** SiO<sub>2</sub>-NG ve SiO<sub>2</sub>-NG-metal komplekslerinin TGA Eğrisi



**Şekil 3.4.** SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-UA-metal komplekslerinin TGA Eğrisi

### 3.3. SEM Bulgularının Değerlendirilmesi ve EDX

Silika-destekli SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG ligand ve ligandların metal komplekslerinin morfolik yapısı SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Ek 6.2 de verilen SEM görüntülerinde silika-jel taneciklerinin yüzeyinin ve boşluklarının, sentezlenen bileşik tarafında kaplandığı görülmektedir. Silika-jel partikülleri üzerine ve boşluklara iyi bir şekilde dispers olan ligandların; katı-faz ekstraksiyonu denemelerinde iyi birer adsorban olduğu gözlemlenmiştir. SEM ve EDX spektrumlarına dayanarak, sentezlenen metal komplekslerinin iyi birer heterojen katalizör olabileceği sonucu çıkarılabilir. Burada önemli diğer bir nokta ise metal komplekslerinin EDX spektrumlarında, C, N, O, Si ve bağlı olan metal ile birlikte Cl piklerinin de gözlemlenmesidir. Cl pikleri 2.6 keV civarlarında bütün komplekslerde gözlenmiştir. Buradan, yük denkliliğini sağlamak için kloro ligandlarının metallere koordine olduğu söylenebilir, geri kalan koordinasyon boşluklarına ise akua ligandları bağlanmıştır. Suyun metale koordinasyonu TGA eğrilerinde de gözlemlenmiştir. Bu verilere dayanarak sentezlenen ligand-metal komplekslerinin muhtemel yapıları Şekil 2.1 ile Şekil 2.11 arasındaki şekillerin

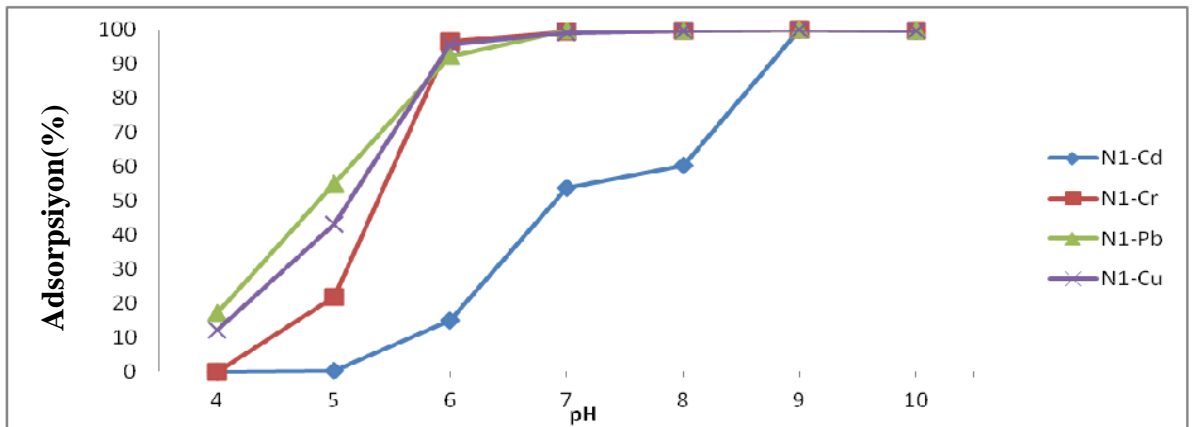
içerisindedir. Silika-destekli SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG ligand ve ligandların metal komplekslerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları **EK:6. 2.** de verilmiştir.

### 3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu

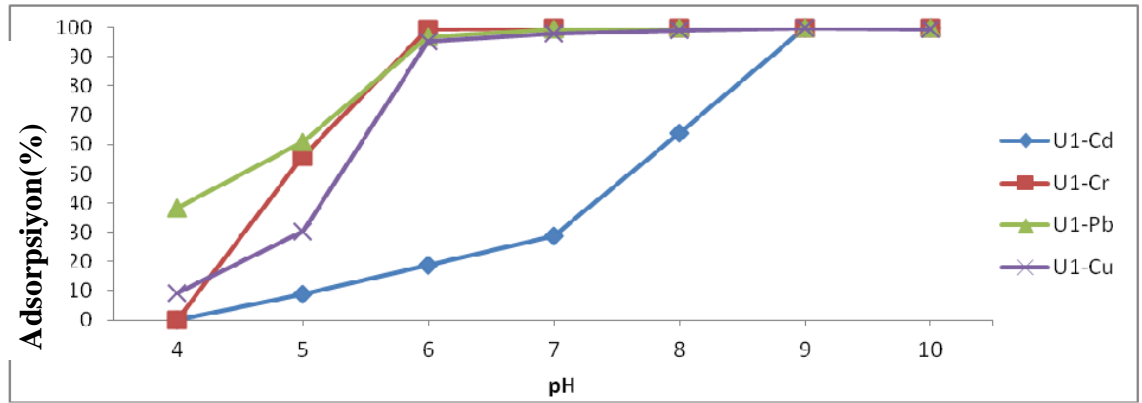
#### 3.4.1. Şırınga Tekniği

#### 3.4.2. pH in Adsorpsiyona Etkisi

Şırınga yöntemi ile yapılan çalışmalarda pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisini belirlemek üzere pH:4-10 arası çalışılmış ve adsorpsiyonun pH: 8-9 aralığında maksimum olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). pH≤5 olması durumunda ise asidik ortam nedeniyle imin ve diazo gruplarındaki azot atomları pozitif olarak yüklenmiş ve bu nedenle pozitif yüklü olan metal iyonlarının koordinasyonu iyi gerçekleşmemiştir. Bunun tersi olarak da pH>10 durumunda metal-hidroksit oluşumları sebebiyle adsorpsiyon düşüceği söylenebilir. Bu nedenle optimum pH aralığı 8-9 olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler bize sentezlenen destek materyallerinin pH:9 da metal katyonları ile kararlı makrosiklik şelatlar oluşturduğunu göstermektedir. Litaretür ile mukayese edildiğinde sentezlenen yeni katı fazların özellikle Pb(II), Cr(III) ve Cu(II) iyonlarına karşı çok iyi sorbent özelliği gösterirken, Cd(II) iyonuna karşı diğer iyonlara nazaran sorbent özelliğinin daha düşük olduğu bulunmuştur (Soylak ve ark., 2003; Dolaz ve Tumer, 2004; Ngeontae ve ark., 2009; Urus ve ark., 2010; Xiong ve ark., 2012).



Şekil 3.5.SiO<sub>2</sub>-NG ligandına ait metallerin pH adsorpsiyon grafiği



Şekil 3.6. SiO<sub>2</sub>-UA ligandına ait metallerin pH adsorpsiyon grafiği

### 3.4.3. Geri Kazanım (Recovery)

Geri kazanım denemeleri ön-deriştirme (pre-concentration) işlemleri için çok önemlidir. Neredeyse tamamı adsorbe olan metal iyonlarını, koordine oldukları yerden koparıp desorbe edebileceğimiz uygun bir eluent bulmak katı faz ekstraksiyonunun can alıcı noktasıdır. Geri kazanım denemeleri için 2 M HCl ve 2M HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldı. Bu eluentler kullanıldığında %100 civarlarında geri kazanımlar sağlanabilmektedir. Elde ettiğimiz silika-destekli SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG ligandı bu sonuçlara göre, hem şırınga içerisinde kolay kullanımı, hem asidik ortamlardaki geri kazanımı ve hem de çok verimli olması, istenilen sonuca ulaşıldığını göstermektedir (Tokman ve ark., 2002; Narin ve Soylak, 2003; Soylak ve ark., 2003; Dolaz ve Tumer, 2004; Ngeontae ve ark., 2009; Ceyhan ve ark., 2012; Xiong ve ark., 2012).

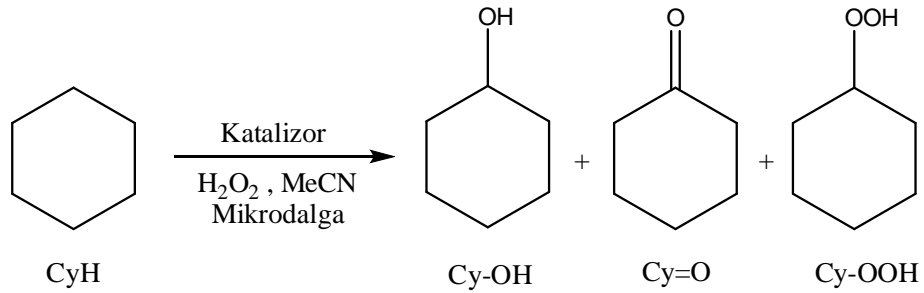
Çizelge 3.2. Farklı eluentlerin Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

Elüentler		Geri kazanım (%)			
		Cu	Cd	Cr	Pb
SiO <sub>2</sub> -UA	2M HCl	81,6	73,2	100	100
	2M HNO <sub>3</sub>	97,7	58,7	100	100
SiO <sub>2</sub> -NG	2M HCl	100	45,5	100	100
	2M HNO <sub>3</sub>	92	49,9	100	100

### 3.5. Mikrodalga Gücü Altında Katalitik Oksidasyon

Katı destekli SiO<sub>2</sub>-UA ve SiO<sub>2</sub>-NG serisi Schiff bazı metal kompleksleri kullanılarak stiren, siklooktan, sikloheksan ve sikloheksen substratlarının oksidasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.8., Şekil 3.10., Şekil 3.12. ve Şekil 3.14.'de verilmektedir. Heterojen olan katalizörlerin tepkimeleri katalizlemesindeki avantajlarıyla birlikte tepkime ortamından ayrılmasının kolay ve seçiciliğinin yüksek olması büyük önem taşımaktadır (Bartholomew ve Farrauto, 2005; Erdemir 2007). Diğer taraftan bu tip katalizörlerin oksidasyon ortamında kararsız olması, düşük aktivite göstermesi ve tekrarlanabilirliğinin sınırlı olması dezavantajlara yol açmaktadır (Bartholomew ve Farrauto, 2005; Lu ve ark. 2006; Erdemir 2007). Daha önceki çalışmalarımızda belirlediğimiz optimum sıcaklık, basınç, süre ve sıcaklık gibi parametreler bu tezde de kullanılmıştır (Dolaz ve ark., 2010; Uruş ve ark. 2012, 2013; Ceyhan ve ark., 2011). Asetonitril ortamında 100°C de ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin oksidant olarak kullanıldığı çalışmalarda sikloheksanın 1,5 saatlik oksidasyon çalışmasında substrat dönüşüm, ürün yüzdeleri ve seçicilik yüzdeleri görülmektedir. Siklooktan oksidasyonu dışında, genel olarak katalitik aktivite verimleri literatür ile kıyaslandığında iyi denebilecek kadar verimli sonuçlar elde edilebilmiştir.

#### 3.5.1.Sikloheksan Oksidasyonu



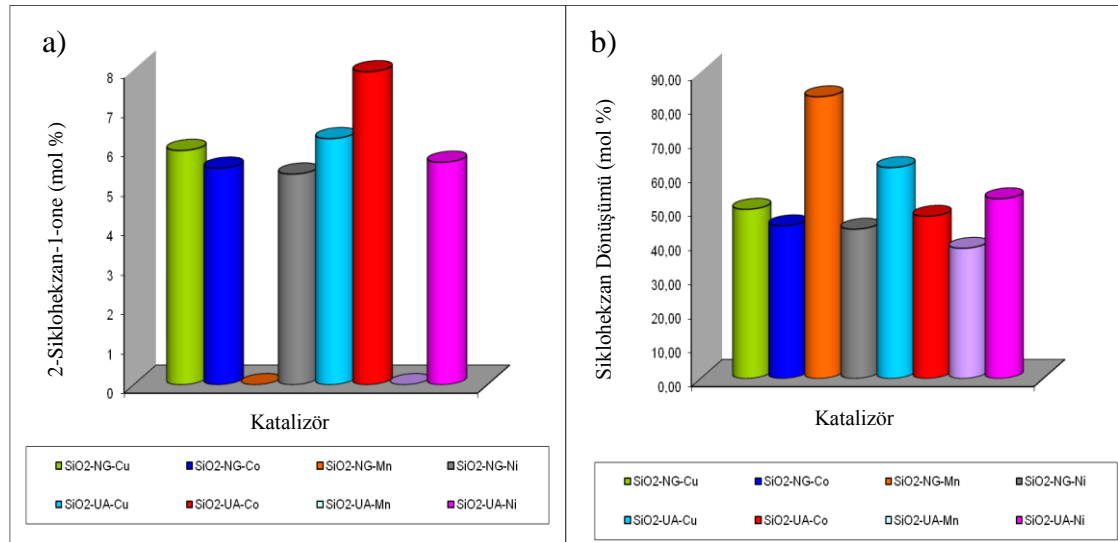
Şekil 3.7. Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın muhtemel ürünleri

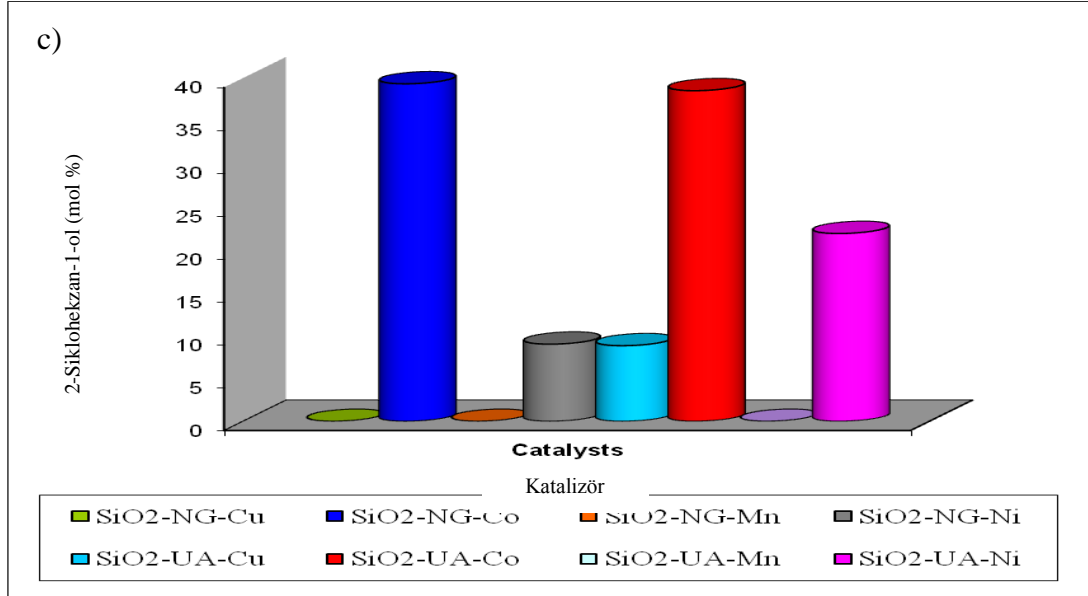
GC sonuçları incelendiğinde, sikloheksanın özellikle SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II), SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) ve SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) katalizörleri kullanıldığında sikloheksan substratı yüksek dönüşüme uğradığı ve ürünlerin; 2-sikloheksan-1-ol (Cy-OH) ve 2-sikloheksan-1-one (Cy=O)

dönüştüğü görülmektedir. Özellikle SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II), SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) kompleksleri literatür ile kıyaslandığında oldukça yüksek verimle ve seçicilikle 2-sikloheksan-1-ol (Cy-OH) ve 2-sikloheksan-1-one (Cy=O) ürünlerinin oluşumunda iyi birer katalizör olduğu belirlenmiştir (Bartholomew ve Farrauto, 2005; Lu ve ark. 2006; Erdemir, 2007). Diğer komplekslere bakıldığında dönüşümlerin iyi olduğu ancak seçiciliklerin düşük olduğu söylenebilir.

**Çizelge 3.3.** Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyon sonuçları

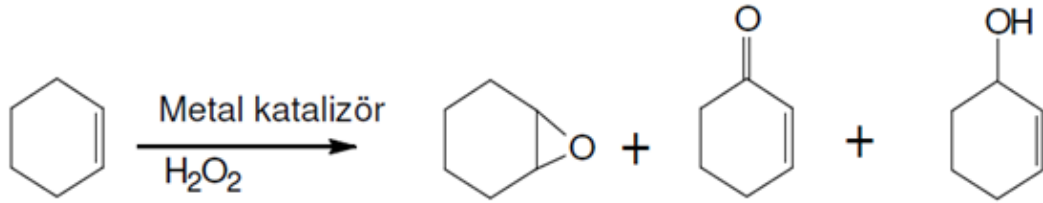
Katalizör	CyH Dönüşüm (% mol)	Cy-OH (% mol)		Cy=O (% mol)	
		Ürün	Seçicilik	Ürün	Seçicilik
SiO <sub>2</sub> -NG-Cu	49,70	0	0	5,95	11,97
SiO <sub>2</sub> -NG-Co	44,85	39,35	87,73	5,50	12,26
SiO <sub>2</sub> -NG-Mn	82,75	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub> -NG-Ni	43,85	9	20,52	5,35	12,20
SiO <sub>2</sub> -UA-Cu	61,95	8,82	14,23	6,25	10,08
SiO <sub>2</sub> -UA-Co	47,65	38,55	80,90	7,95	16,68
SiO <sub>2</sub> -UA-Mn	38,25	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub> -UA-Ni	52,80	21,90	41,47	5,65	10,70





**Şekil 3.8.** Metal kompleksleri varlığında sikloheksanın 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları a) 2-Sikloheksan-1-one oluşumu, b) Sikloheksan Dönüşümü, c) 2-Sikloheksan-2-ol oluşumu

### 3.5.2.Sikloheksen Oksidasyonu



**Şekil 3.9.** Metal kompleksleri varlığında sikloheksenin muhtemel ürünleri

GC sonuçları incelendiğinde ve literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında, sikloheksen dönüşümleri yüksek olduğu gözlenmektedir (Bartholomew ve Farrauto, 2005; Lu ve ark. 2006; Erdemir, 2007). Epoksisikloheksen oluşumu gerçekleşmemekle birlikte, komplekslerin 2-sikloheksen-1-ol oluşumunu çok arttırdıkları gözlemlenmiştir. Referans olarak 2-sikloheksen-1-ol oluşumu alındığında, komplekslerin özellikle 2-sikloheksen-1-ol oluşumu üzerine seçici katalizörler olduğu söylenebilir.

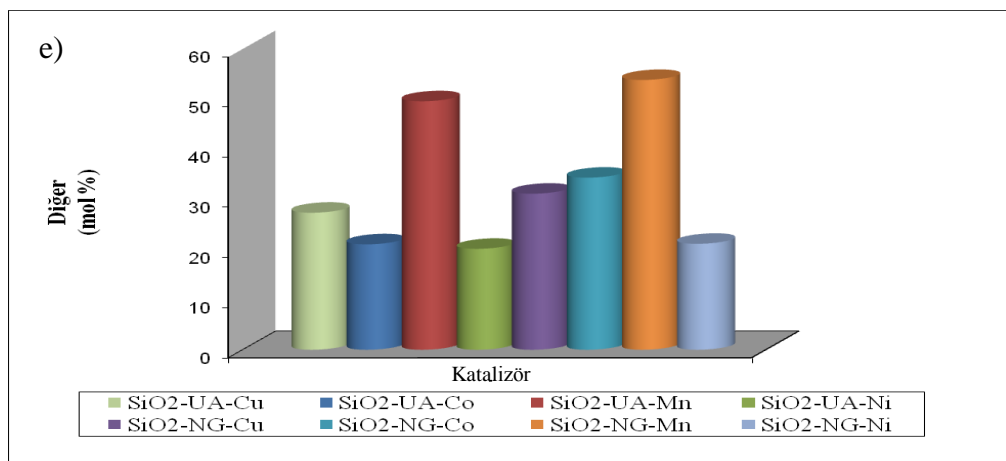
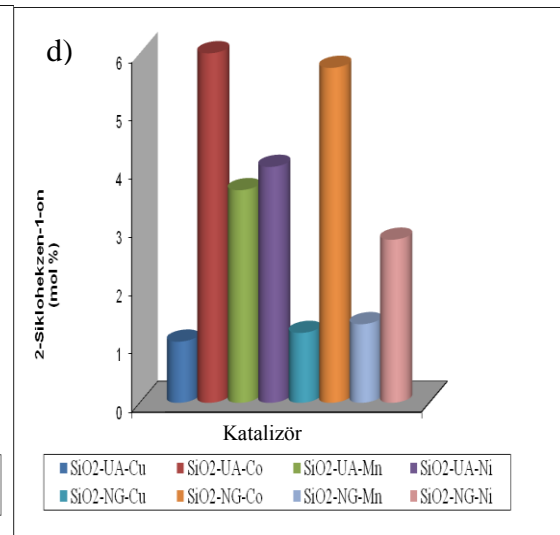
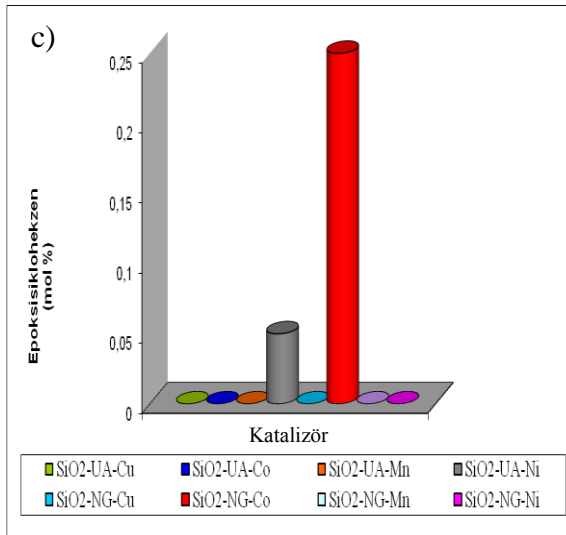
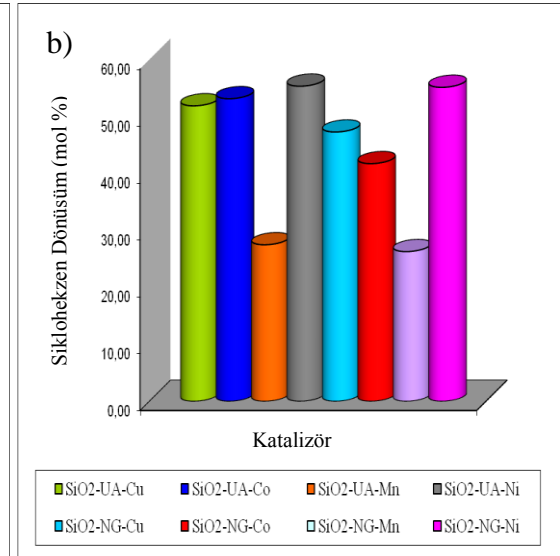
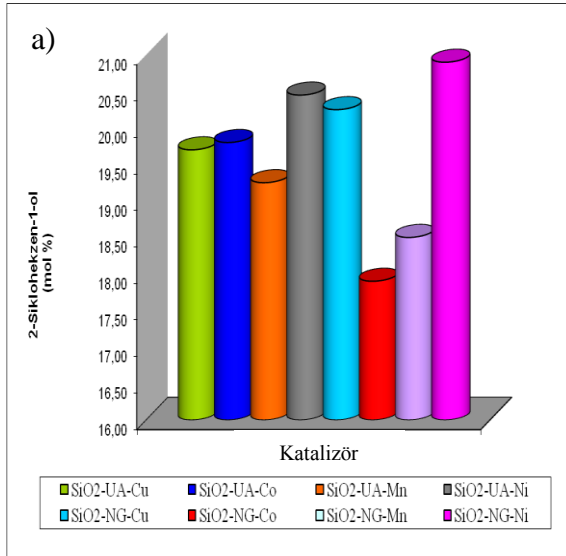
**Çizelge 3.4.** Metal kompleksleri varlığında siklohekzenin 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyon sonuçları

Katalizör	Dönüşüm (% mol)	ESH (% mol)	2-SH-1-ol (% mol)		2-SH-1-on (%mol)		Diğer ürünler (% mol)
			Ürün	Seçicilik	Ürün	Seçicilik	
SiO <sub>2</sub> -UA-Cu	51,90	0	19,70	37,95	1,05	2,02	27,35
SiO <sub>2</sub> -UA-Co	53,15	0	19,80	37,25	6,00	11,28	21,05
SiO <sub>2</sub> -UA-Mn	27,50	0	19,25	70,00	3,65	13,27	49,60
SiO <sub>2</sub> -UA-Ni	55,35	0,05	20,45	36,94	4,05	7,31	20,14
SiO <sub>2</sub> -NG-Cu	47,30	0	20,25	42,81	1,20	2,53	31,15
SiO <sub>2</sub> -NG-Co	41,75	0,25	17,90	42,87	5,75	13,77	34,35
SiO <sub>2</sub> -NG-Mn	26,30	0	18,50	70,34	1,35	5,13	53,85
SiO <sub>2</sub> -NG-Ni	55,15	0	20,90	37,89	2,80	5,07	21,15

ESH:Epoksisiklohekzen

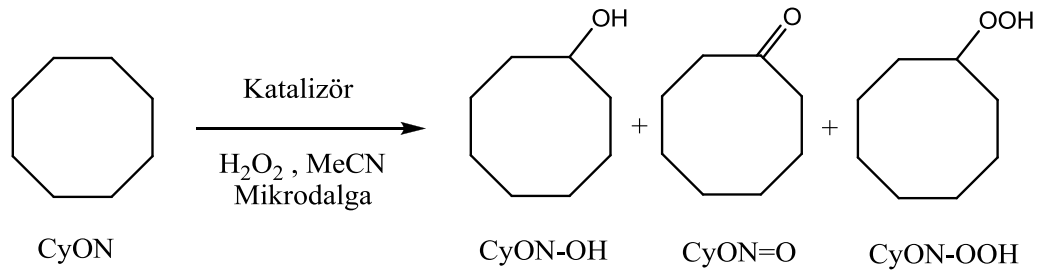
SH: Siklohekzen





**Şekil 3.10.** Metal kompleksleri varlığında siklohekzenin 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları a) 2-Siklohekzen-1-ol oluşumu, b) Siklohekzen Dönüşümü, c) Epoksisiklohekzen oluşumu, d) 2-Siklohekzen-1-one oluşumu, e) Diğer Dönüşümler

### 3.5.3.Sikloktan Oksidasyonu

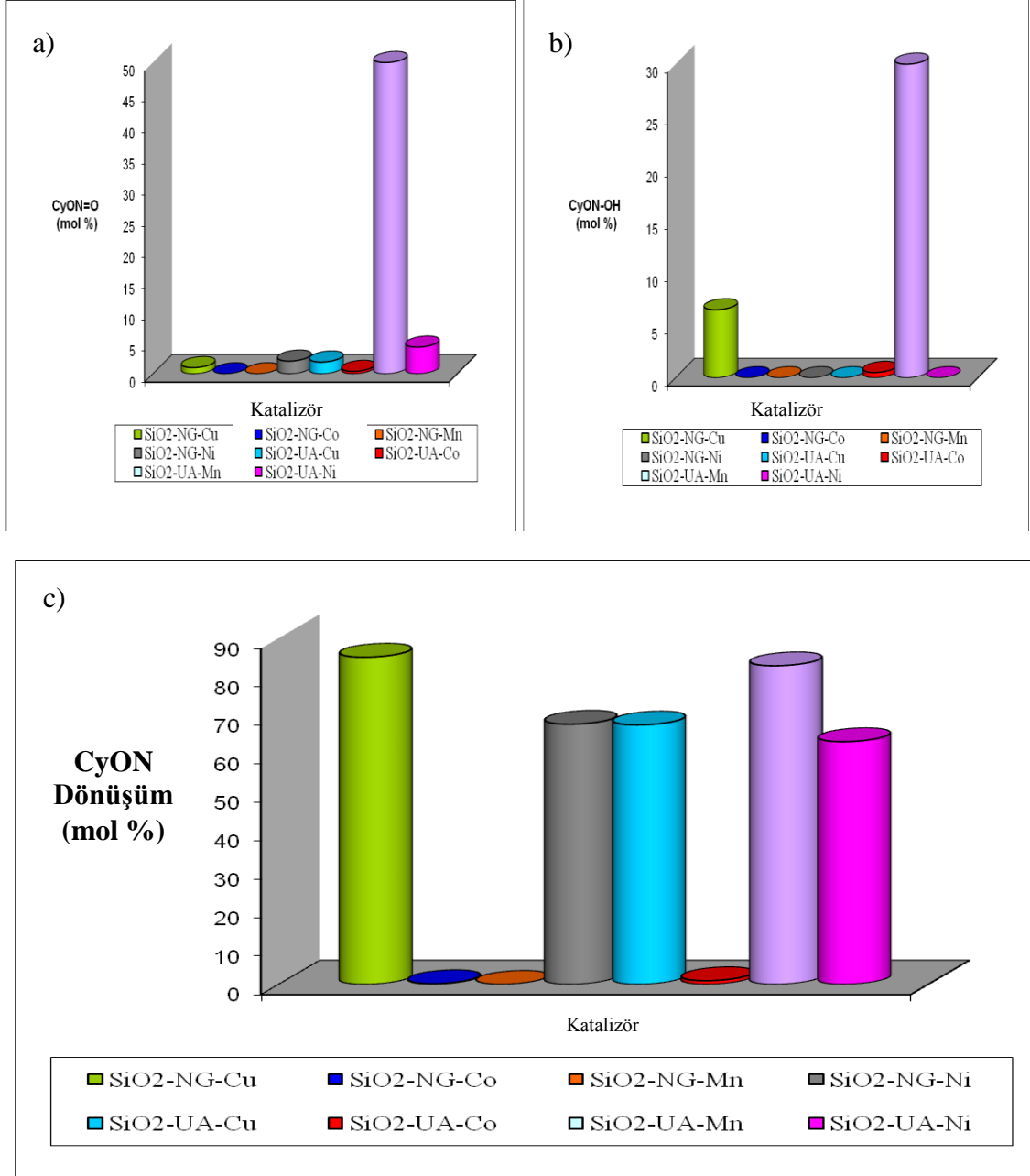


**Şekil 3.11.** Metal kompleksleri varlığında sikloktanın muhtemel ürünleri

GC sonuçları incelendiğinde ve literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında, silooktanın özellikle SiO<sub>2</sub>-NG-Cu, SiO<sub>2</sub>-NG-Ni, SiO<sub>2</sub>-UA-Cu ve SiO<sub>2</sub>-UA-Ni katalizörlüğünde yüksek dönüşümlere okside oldukları görülmektedir, ancak istenilen ürünlerin oluşumu oldukça düşük olduğu gözlenmiştir (Lu ve ark., 2006; Erdemir, 2007). Bu da sentezlediğimiz maddelerin sikloktan oksidasyonunda seçici ve verimli birer katalizör olmadığını göstermektedir.

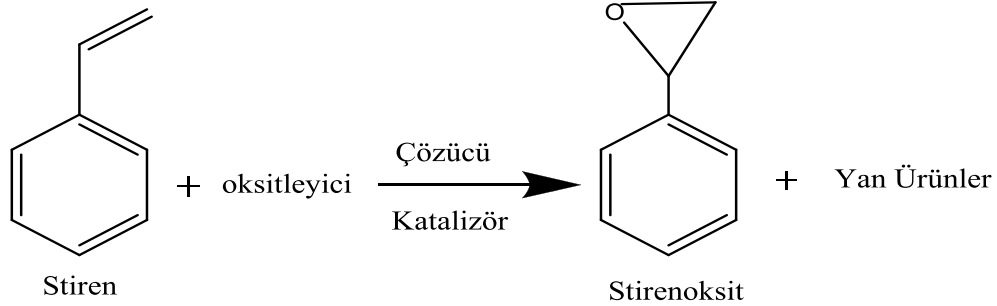
**Çizelge 3.5.** Metal kompleksleri varlığında sikloktanın 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyon sonuçları

Katalizör	Dönüşüm (% mol)	Sikloktanol (% mol)		Sikloktanon (% mol)		Diğer Ürünler (% mol)
		Ürün	Seçicilik	Ürün	Seçicilik	
SiO <sub>2</sub> -NG-Cu	85,10	6,50	7,63	1,00	1,17	14,90
SiO <sub>2</sub> -NG-Co	0,17	0	0	0	0	99,83
SiO <sub>2</sub> -NG-Mn	0	0	0	0	0	0
SiO <sub>2</sub> -NG-Ni	67,65	0	0	2,05	3,03	32,35
SiO <sub>2</sub> -UA-Cu	67,45	0	0	1,90	2,81	32,55
SiO <sub>2</sub> -UA-Co	0,95	0,50	52,63	0,40	42,10	99,05
SiO <sub>2</sub> -UA-Mn	82,85	30,00	36,21	50,00	60,35	17,15
SiO <sub>2</sub> -UA-Ni	63,10	0	0	4,30	6,81	36,90



**Şekil 3.12.** Metal kompleksleri varlığında siklooktanın 100 °C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun sonuçları a) Siklooktanon CyON=O oluşumu, b) Siklooktanol CyON-OH oluşumu, c) Siklooktan Dönüşümü

### 3.5.4. Stiren Oksidasyonu

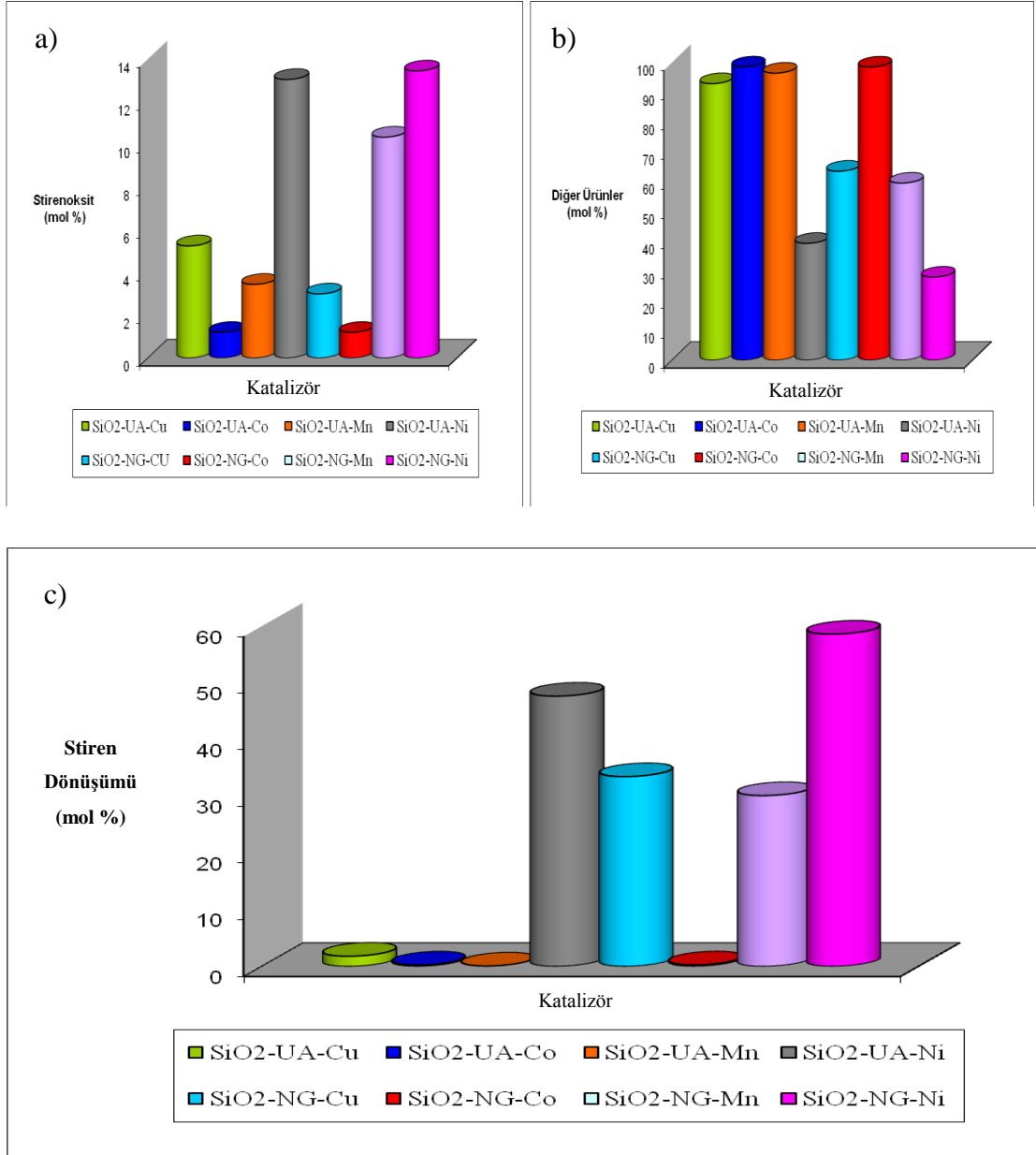


**Şekil 3.13.** Metal kompleksleri varlığında stirenin muhtemel ürünleri

GC sonuçları incelendiğinde ve literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında, stirenin özellikle SiO<sub>2</sub>-UA-Ni, SiO<sub>2</sub>-NG-Cu, SiO<sub>2</sub>-NG-Mn ve SiO<sub>2</sub>-NG-Ni katalizörlüğünde dönüşümlerin iyi olmasının yanısıra komplekslerin stiren oksit dönüşümü üzerine seçiciliklerine bakıldığında ise SiO<sub>2</sub>-UA-Ni, SiO<sub>2</sub>-NG-Ni ve SiO<sub>2</sub>-NG-Mn komplekslerinin seçici katalizör oldukları da söylenebilir ( Erdemir, 2007).

**Çizelge 3.6.** Metal kompleksleri varlığında stirenin 100°C’de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyon sonuçları

Katalizör	Dönüşüm (mol %)	Stirenoksit (mol%)	Diğer Ürünler (% mol)
SiO <sub>2</sub> -UA-Cu	1,81	5,25	92,94
SiO <sub>2</sub> -UA-Co	0,26	1,20	98,54
SiO <sub>2</sub> -UA-Mn	0,08	3,45	96,47
SiO <sub>2</sub> -UA-Ni	47,70	13,05	39,25
SiO <sub>2</sub> -NG-Cu	33,50	3,00	63,5
SiO <sub>2</sub> -NG-Co	0,28	1,20	98,52
SiO <sub>2</sub> -NG-Mn	30,15	10,35	59,5
SiO <sub>2</sub> -NG-Ni	58,65	13,45	27,9



**Şekil 3.14.** Metal kompleksleri varlığında stirenin 100°C'de, asetonitril ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamındaki oksidasyonunun stirenoksit oluşumu üzerine etkileri a) Stirenoksit oluşumu, b) Diğer Ürünler, c) Stiren Dönüşümü

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Schiff bazları ve türevlerinin çok geniş bir kullanım alanına (kozmetik, tıp/dişçilik, biyoteknoloji, v.s.) sahip olması araştırmacıları bu bazların türevlerini sentezlemeye yöneltmiştir. Literatürde değişik ligandlar ve bunların koordinasyon bileşikleri üzerine çok fazla sayıda bilimsel çalışma raporları yayınlanmıştır.

Suda ve organik çözücülerde kolay çözünmeyen, kararlı yapıya sahip inorganik silika polimerine, *Usnik asit ve Naringenin* bağlanması ve bu bileşiklerin geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacı ile yapılan bu çalışmada, iki yeni ligand ve bunların Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiş ve FT-IR, TG/DTA, SEM, EDX, ICP-OES ve elemental analiz gibi yöntemler ile karakterize edilmiştir. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak bileşikler için en uygun yapısal formüller önerilmiştir. Gerçekleştirilen analizler ve incelemeler, ligand ve komplekslerin termal açıdan kararlı, çözünmeyen ve termal olarak kararlı yapıda olduğunu göstermiştir. Katalitik tepkime sonuçları literatür verileri ile karşılaştırıldığında ise, komplekslerin, siklooktan oksidasyonu haricinde, sikloheksan, siklohekzen ve stiren oksidasyonunda genel olarak heterojen kataliz özelliği gösterdiği ortaya konmuştur (Singh ve ark., 1993; Mohand ve ark., 1995; Bartholomew ve Farrauto, 2005). Önceki çalışmalarla ileri sürülen mekanizmaya göre geçiş metal kompleksleri, farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olabilmekte, hatta bağlı olan ligandlar ve bağlanma geometrileri de bu redoks tepkimelerine şekil vermektedir (Singh ve ark., 1993; Mohand ve ark., 2005; Paşa, 2010). Bu nedenle özellikle Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının kompleksleri oksidasyon tepkimelerinde aktif olabilmektedir. Silika destekli komplekslerin ağır fiziksel ve kimyasal ortamlarda bile kararlı, kolay kullanılabilir ve seçici olması; doğadan bulunan *Usnea longissima* liken türünden izole edilen *Usnik asit ve Naringenin* gibi doğal maddelerin kullanılması mevcut çalışmayı orijinal kılmaktadır.

Farklı yapıdaki organik bileşiklerle modifiye edilen silika-jelin kolon dolgusu, sulardan ağır metallerin ekstraksiyonu ve ön-deriştirme uygulamaları literatürde iyi bilinmektedir (Tokman ve ark., 2002; Narin ve Soylak, 2003; Soylak ve ark., 2003; Dolaz ve Tumer,

2004; Ngeontae ve ark., 2009; Ceyhan ve ark., 2012; Xiong ve ark., 2012). Bu çalışmada katalitik çalışmaların yanı sıra, ayrıca elde edilen *Usnik asit ve Naringenin* silika-jele bağlanması ile elde edilen katı fazları kullanılarak, sulardan toksik Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) metal iyonları şırınga yöntemi ile yüksek verimle tutulmuş ve yüksek verimle yeniden kazanılmıştır. Bu metal iyonlarının geri kazanımları da (recovery %) çoğu kez %100 ler civarında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğal *Usnik asit ve Naringenin*'in silika jele bağlanması ile iyi birer ağır metal iyonu adsorbeni olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, mevcut çalışmada, ilk kez doğal *Usnik asit ve Naringenin* maddeleri silika-jele bağlanmış ve bunların Cu(II), Mn(II), Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligandların katı faz ekstraksiyon özellikleri incelenmiş ve toksik metaller yüksek verimle adsorbe ve yeniden desorbe edilmiştir. Ayrıca sentezlenen metal komplekslerinin hidrojen peroksit ve asetonitril ortamında katalitik etkilerinin genelde iyi olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında bilime önemli katkılar yapılmıştır. Bununla beraber, sentezlenen ligandlar ve metal komplekslerinin katı faz ekstraksiyon ve katalitik uygulama alanlarını genişletmek üzere ilave çalışmalar devam ettirilecektir.

## 5. KAYNAKLAR

Al-Allaf, T.A.K., Rashaan, W.J., Stelzner, A., Powel, D.R., 2003. Organotin(IV) complexes with various donor ligands and their cytotoxicity against tumour cell lines. Part(I):  $R_2SnCl_2$  with Schiff bases; unusual C=N bond cleavage of the bases and X-ray structures of the ionic products formed. *Applied Organometallic Chemistry* 17, 891-897.

Amin, R., Krammer, B., Abdel Kader, N., Verwanger, T., El-Ansary, A., 2010. Antibacterial effect of some benzopyrone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, 372-378.

Atkins, R.C., Carey, F.A., 1990. *Organic chemistry: A Brief Course*. McGraw-Hill, New York, USA.

Bacaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Tan Luu, R.P., Maldonado-Hodar, M.J., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* 39, 425-432.

Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J., 2005. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. ISBN: 978-0-471-45713-8. 2nd. Edition, p.996

Berthod, A., 1991. Silica Backbone material of liquid-chromatographic column packings. *Journal of Chromatography* 549, 1-28.

Bhosale, P.P., Chavan, R.S., Bhosale, A.V., 2012. Design, synthesis, biological evaluation of thiazolyl schiff base derivatives as novel anti-inflammatory agents. *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* 51, 1649-1654

Birbiçer., N. "Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.

Blower, P.J., 1998. Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Transition Metal Chemistry* 23, 109-116.



Boehm, H.P., Schneider, M., Ahrendt, F., 1963. Der Wassergehalt "getrockneter" siliciumdioxid-oberflächen. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 320, 43-53.

Busch, D. H., 1967. Transition metal complexes of the new synthetic macrocyclic ligands. Helvetica Chimica Acta 50, 174-206.

Buszewski, B., Gorna, A.B., Ligor, M., Ligor, T., 1998. The development and evaluation of chemically modified sorbents for monitoring VOCs in air and water. Environmental Technology 19, 949-954.

Campbell, E.J., Nguyen, S.T., 2001. Unsymmetrical salen-type ligands: high yield synthesis of salen-type Schiff bases containing two different benzaldehyde moieties. Tetrahedron Letters 42, 1221.

Ceyhan, G., Çelik, C., Uruş, S., Demirtaş, İ., Elmastaş, M., Tümer, M., 2011. Antioxidant, electrochemical, thermal, antimicrobial and alkane oxidation properties of tridentate Schiff base ligands and their metal complexes, Spectrochimica Acta A 81, 184-198.

Ceyhan, G., Köse, M., McKee, V., Uruş, S., Gölcü, A., Tümer, M., 2012. Tetradentate Schiff base ligands and their complexes: Synthesis, structural characterization, thermal, electrochemical and alkane oxidation. Spectrochimica Acta A 95, 382-398.

Chaudhary, A., Joshi, S.C., Singh, R.V., 2007. Investigations on new revolutionary plant growth regulators and fertility inhibitors tetraazamacrocyclic complexes of lead(II). Main Group Metal Chemistry 30, 157-176.

Christie W.W. Solid-Phase Extraction Columns In The Analysis Of Lipids. Erişim tarihi: 12.2.2005 .[http://www.lipidlibrary.co.uk/topics/spe\\_alm/](http://www.lipidlibrary.co.uk/topics/spe_alm/)

Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A., Mena, G., 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. Coordination Chemistry Reviews 119, 67-88.

Demetgöl, C., “Kati Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.

Deokar, N. V., Tavlarides, L. L., 1997. Zinc, cadmium, and lead separation from aqueous streams using solid-phase extractants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 399-405.

Desai, S.B., Desai, P.B., Desai, K.R., 2001. Synthesis of some schiff bases, thioazolidines and azetidiones derived from 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole and their anticancer activities. *Heterocycle Communications* 1, 83-90.

Dolaz, M., McKee, V., Uruş, S., Demir, N., Şabik, A. E., Gölcü, A., Tümer, M., 2010. Synthesis, structural characterization, catalytic, thermal and electrochemical investigations of bidentate Schiff base ligand and its metal complexes. *Spectrochimica Acta A* 76, 174–181.

Dolaz, M., Tümer, M., 2004. Synthesis, spectroscopic characterization and properties of new metal complexes. *Transition Metal Chemistry* 29, 516-522.

Erdemir, S., “Schiff Bazları ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Farag, A.A., Khalifa, EM., Sadik, NA., 2013. Synthesis, characterization, and evaluation of some novel 4(3H)-quinazoline derivatives as antiinflammatory and analgesic agents. *Medicinal Chemistry Research* 22, 440-452

Fioravanti, R., Biava, M., Donnarumma, S., Porretta, GC., Simonetti, N., Villa, A., Porta-Puglia, A., Deidda, D., Mualla, C., Pompei, R., 1996. Synthesis and microbiological evaluations of (N-heteroaryl) arylmethanamines and their Schiff bases. *Farmaco* 51, 643-52.

Fritz, James S., 1999. Analytical solid-phase extraction. Copyright by Wiley, Canada.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L., Minkin, V.I., 1993. Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates. *Coordination Chemistry Reviews* 126, 1-69.

Gupta, R., Sharma, D., Singh, S., 2010. Eco-friendly synthesis and insecticidal activity of some fluorinated 2-(N-Arylamino)-4-Arylthiazoles. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* 185, 1321-1331

Haginaka, J., 2005. Selectivity of affinity media in solid phase extraction of analytes. *Trends in Analytical Chemistry* 24, 407-15.

Higasio, Ya S. ve Shoji, T. 2001. Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidins, piperdines, indoles, imidazol and pyrazins. *Applied Catalysis A: General* 221, 197-207.

Himaja, M., Munirajasekhar, D., Karigar, A., 2012. Synthesis, anthelmintic, insecticidal activity of (*E*)-1-((1-(6-chlorobenzo[d]thiazol-2-yl)-3-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)methylene)-2-(6-substituted benzo[d]thiazol-2-yl)hydrazine derivatives. *Asian Journal of Chemistry* 24, 2789-2792.

Hou, O., Zhang, H., 2007. Synthesis and luminescent properties of two schiff base boron complexes. *Journal of Luminescence* 2, 447-451.

Ismail, Z.K., El-Dissouky, A., Shehada, A.Z. 1997. Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives. *Polyhedron* 16, 2909-2916.

Ispir E., Serin S., 2008. New immobilized schiff bases, synthesis, complexation, characterization and thermal behaviors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 94, 281-288.

Jain, VK., Rao, JT., 2003. Synthesis and antifungal and insecticidal activity studies of 2-(aryl/furyl)-5-H-4-thiazolidinone sulphadiazines. *Asian Journal of Chemistry* 15, 483-486.

Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta* 62, 1005-1028.

Juhasz, L., Dinya, Z., Antus, S., Gunda, T.E., 2000. A new approach for the synthesis of naturally occurring dihydrobenzo[b]furan-type neolignans of potential biological activity. *Tetrahedron Letters* 41, 2491-2494.

Kasahara, I., Willie, S.N, Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Taguchi, S. and Goto, K., 1993. Preparation of 8-quinolinol immobilized adsorbents with minimum contamination for the preconcentration of trace-metals in water. *Bunseki Kagaku* 42, 107-110.

Kazantsev, E. A., Remez, V. P., 1997. Sorption Materials on Carries in Water Treating Procedures. *Khimiya Tekhnologiya* 17, 50.

Kuduk, J. and Trynda, L. 1994. Impact of K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin. *Journal of Inorganic Biochemistry* 53, 249-260.

Kumar, K.N.ve Ramesh, R., 2004. Synthesis, characterization, redox property and biological activity of Ru(II) carbonyl complexes containing O,N-donor ligands and heterocyclic bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 60, 2913-2918.

Kurşunlu, A. N., “Bazı Klorlu Schiff Bazlarının Sentezi ve İmmobilizasyon Uygulamaları”, Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.

Li, Y., Yang, Z., Wang, B., 2006. Synthesis, characterization and the antioxidative activity of zinc(II), copper(II) and nickel(II) Schiff-base complexes. *Transition Metal Chemistry* 31, 598-602

Li, Z. And Han, Y., 2000. Synthesis and Fungicidal Activity against *Rhizoctonia solani* of 2-Alkyl (Alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (Thiadiazoles). *J. Agric. Food Chem.* 48, 5312-5315.

Liu, M., Wang, Y., Wangyang, WZ., 2010. Design, synthesis, and insecticidal activities of phthalamides containing a hydrazone substructure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 6858-6863.

Lu, X.H., Xia, Q.H., Zhan, H.-J., Yuan, H.X., Ye, C.P., Su, K.X., X.U., G., 2006. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 250, 62-69.

Macherey-Nagel., 2004. Sample preparation, solid phase extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue 184-241.

Mashaly, M., Abd-El Wahab, Z.H., Faheim, A.A. 2004. Mixed-ligand complexes of a Schiff base, 8-hydroxyquinoline and oxalic acid with Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Fe(III) ions: Pyrolytic products and biological activities. *Synthesis and reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 34, 233-268.

Metzler, C. M., Cahill, A., Metzler, D. E., 1980. Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases. *Journal of American Chemical Society* 102, 6075-6082.

Mohand, S.A., Levina, A., Muzart, J., 1995. Pyridinium dichromate-assisted oxidative cleavage of alpha-functionalized benzylic alcohols by sodium percarbonate under phase-transfer conditions. *Synthetic Communications* 25, 2051.

Mottola, H. A., Steimetz, J.R., 1992. *Chemically modified surfaces*. Elsevier publications, New York, USA.

Narin, I., Soylak, M., 2003. Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination. *Analytica Chimica Acta* 493, 205-212.

Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Imyim, A., 2009. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica. *Talanta* 78, 1004-1010.

Norit, 1983. Activated Carbon: Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands.

Noureen, A., Fatima, T., Mirza, B., 2013. Synthesis characterization, biological evaluation and QSAR of some Schiff base esters: Promising new antitumor, antioxidant and antiinflammatory agents. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences 26, 113-123

Oh, S., Kang, T., Kim, H., Moon, J., Hong, S. Yi, J., 2007. Preparation of novel ceramic membranes modified by mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its application to Cu<sup>2+</sup> separation in the aqueous phase. Journal of Membrane Science 301, 118-125.

Oskay, E., 1990. Organik Kimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, Ankara.

Oskooie, S.H.A., Heravi, M. M., Khosrofar, P., Faridbod, F., 2002. New synthesis of [1,3,4] thiadiazolo [2,3-c][1,2,4] triazinone; Transfer of active electron by microwaves. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements 177, 2399-2402.

Paşa, S., "Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları' Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.

Patai, S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Wiley, New York, pp. 238-247.

Pataskar, M.K., Rao, J.T., 2005. Synthesis and characterization of biologically significant bis-[2-(aryl/furyl)-5-carboxylic-4-thiazolidinone] sulfaguanidine derivatives. Asian Journal of Chemistry 17, 133-136

Pataskar, M.K., Rao, J.T., 2005. Synthesis and characterization of biologically significant bis-[2-(aryl/furyl)-5-H-4-thiazolidinone] dapsone derivatives. Asian Journal of Chemistry 17, 319-322

Patel, V. K., Vasawala, A. M., Jejurkar, C.R., 1989. Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetic and antifungal studies. Indian Journal of Chemistry 28A, 719-721.

Prado, A.G.S., Airoidi, C., 2000. Immobilization of the pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a silica gel surface. *Pest Management Science* 56, 419-424.

Prakash, CR., Raja, S., Saravanan, G., 2012. Design and synthesis of 4-(1-(4-chlorobenzyl)-2,3-dioxindolin-5-yl)-1-(4-substituted/unsubstituted benzylidene) semicarbazide: Novel agents with analgesic, anti-inflammatory and ulcerogenic properties. *Chinese Chemical Letters*. 23, 541-544

Popuri, S.R., Vijaya, Y., Boddu, V.M., Abburi, K., 2009. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads *Bioresource Technology* 100, 194-199.

Scovill J.P., Klayman, D., Franchino, F., 1982. 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones .3.complexes with transition-metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry* 25,1261-1264.

Serin, S., Gök, Y., 1988. Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Doğa* 12, 325-331.

Sharma, P.K., Dubey, S.N., 2002. Synthesis and structural studies of iron (II) complexes with *N*-salicylidene- and *N*-(2-hydroxy-1-naphthylidene) aminoacids. *Indian Journal of Chemistry* 33A, 1113-1115

Shukla, S.N., Khan, S., 2006. Studies on reactivity of homo and heterobimetallic thiocyanate bridged lewis acid with Schiff base derived from 1,2-diaminopropane with salicylaldehyde. *Asian Journal of Chemistry* 18, 341-350

Sigel, Herausgegeben von H., 1976. *Metal Ions in Biological Systems. Volume 6: Biological Action of Metal ions.*, XIII und 453 Seiten, 49 Abb., 25 Tab., Verlag Marcel Dekker, INC., New York und Basel.

Singh, K., Dubay, S.D., Tandon, J.P., 1993. Synthesis and structural studies of Tin(IV) complexes with bifunctional tridentate semi- and thiosemicarbazones. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 23, 1251-1258.

Sondhi , S.M., Arya, S., Kumar, N., Roy, P., 2012. Synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of some mono-and bis-Schiff bases. *Medicinal Chemistry Research* 21, 3620-3628.

Soylak, M., Saracoglu, S., Elci. L., 2003. Sorbent extraction of some metal ions on a gas chromatographic stationary phase prior to their flame atomic absorption determinations. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 24, 555-558.

Şener, K., “Bazı tridentat Schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve anti mikrobiyal özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.

Temel, H., Taskin, T., Sekerci, M., 2004. Spectral and antifungal studies of transition metal complexes of N,N'-ethylenebis(salicylideneimine). *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 49, 347-351.

Tokman, N., Akman, S., Ozcan, M., Koklu, U., 2002. Preconcentration and separation of copper(II), cadmium(II) and chromium(III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374, 977-980.

Unger, K. K., 1990. *Packing and Stationary Phases in Chromatographic Techniques*, Marcel Dekker, New York, USA.

Urus, S., Purtas, S., Ceyhan, G., Tumer, F., 2013. Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) with syringe technique using novel silica-supported bis(diazoimine) ligands. *Chemical Engineering Journal* 220, 420-430.

Urus, S., Dolaz, M., Tumer, M., 2010, Synthesis and catalytic activities of silica-supported multifunctional azo-containing Schiff base complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 20, 706-713,

Urus, S., Özdemir, M., Ceyhan, G., Tümer, M., 2012. Chemically modified silica-gel with an azo-Schiff ligand and its metal complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II): Applications as catalysts on the oxidation of cyclohexane under microwave power.



Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Mano-Metal Chemistry 42, 382-391.

Vanco, J., Svajlenova, O., Racanska, E., Muselik, J., Valentova, J., 2004. Antiradical activity of different copper(II) Schiff base complexes and their effect on alloxan-induced diabetes. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 18, 155-161.

Vyas K.M., Jadeja R.N., Gupta V. K., Surati K.R., 2011. Synthesis, characterization and crystal structure of some bidentate heterocyclic Schiff base ligands of 4-toluoyl pyrazolones and its mononuclear Cu(II) complexes. *Journal of Molecular Structure* 990, 110-120.

Xiong, C., Chen, X., Liu, X. 2012. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine functionalized chelating resin for copper preconcentration in tea samples. *Chemical Engineering Journal* 203, 115-122.

Yang, Y., Zhang, Y., Hao, S., Guan, J., Ding, H., Shang, F., Qiu, P., Kan, Q., 2010. Heterogenization of functionalized Cu(II) and VO(IV) Schiff base complexes by direct immobilization onto amino-modified SBA-15: Styrene oxidation catalysts with enhanced reactivity. *Applied Catalyses A: General* 381, 274-281

Yildiz, M., Kilic, Z., Hokelek, T. 1998. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part 1. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *Journal of Molecular Structure* 441, 1-10.

Yin, K., Jiang, LH., Zhou, HX., 2008, Synthesis and insecticidal activity of 2-perfluoroalkyl-substituted or glucopyranosyl-substituted 2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione Schiff base. *Chinese Journal of Organic Chemistry* 28, 1016-1023

Zaporohets, O.A., Gover, O.M., Sukhan, V.V., 1997. Immobilisation of analytical reagents on support surfaces. *Russian Chemical Reviews* 66, 637-646.

Zishen, W., Zigi, G., Zhenhuan, Y., 1990. Synthesis, characterization and anticancer activity of L – alanin Schiff base complexes of cooper ( II ), zinc(II), and cobalt ( II ). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 20, 335 – 344.

Zhu, D.Q., van Ooij, W.J., 2004. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings* 49, 42-53.

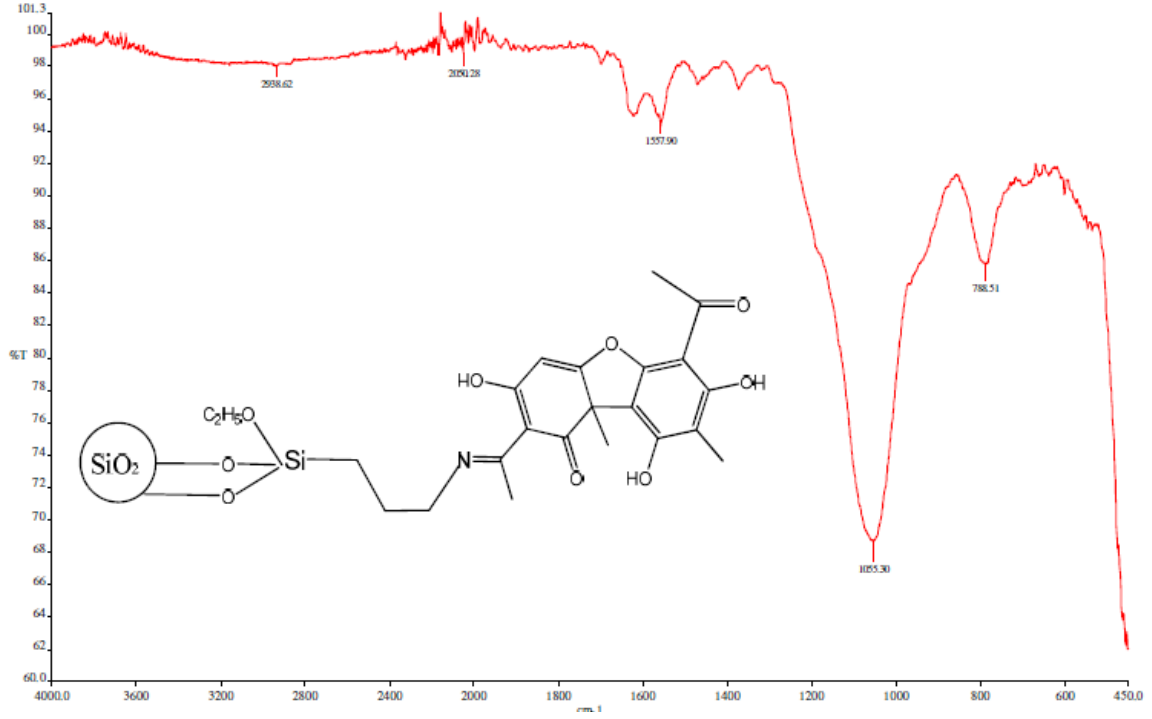
Zhu, XD., Wang, CG., 2000. The Schiff base N-salicylidene-O,S-dimethylthiophosphorylimine and its metal complexes: synthesis, characterization and insecticidal activity studies, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 30, 625-636

Zief, M., 2005. *Solid Phase Extraction for Sample Preparation*. Phillipsburg: JT Baker.

## 6. EKLER

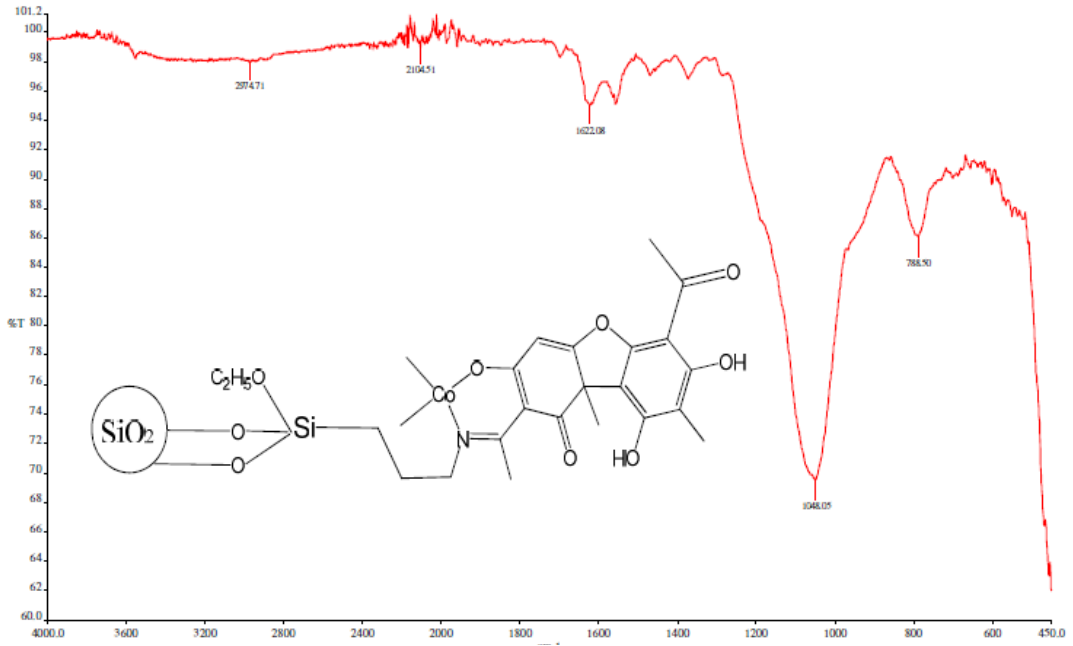
### 6.1 FT-IR SPEKTRUMLARI

#### 6.1.1. SiO<sub>2</sub>-UA Ligandının FT-IR Spektrumu



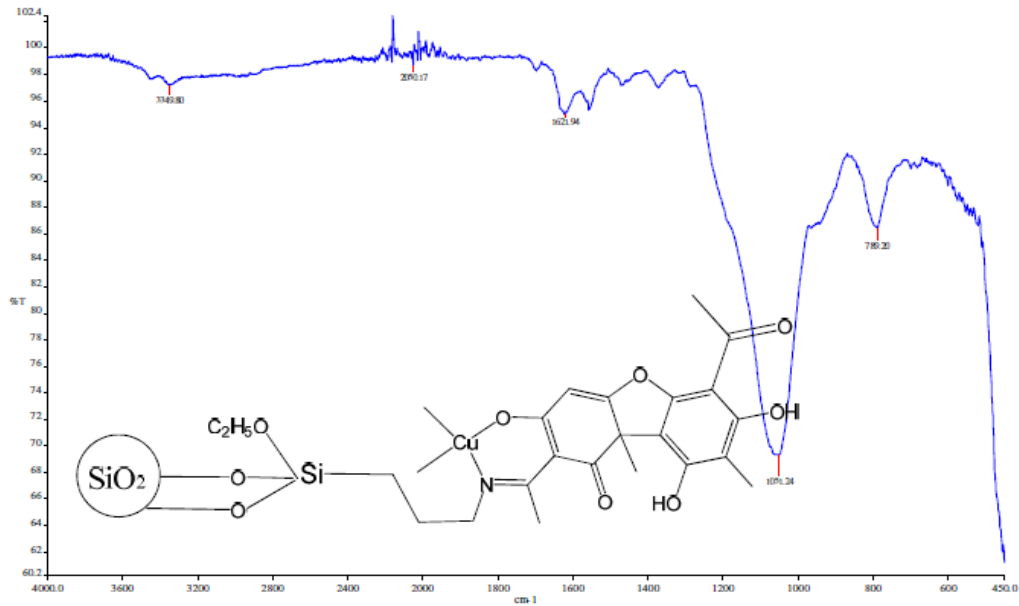
Şekil 6.1. SiO<sub>2</sub>-UA Ligandının FT-IR Spektrumu

### 6.1.2. SiO<sub>2</sub>-UA-Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



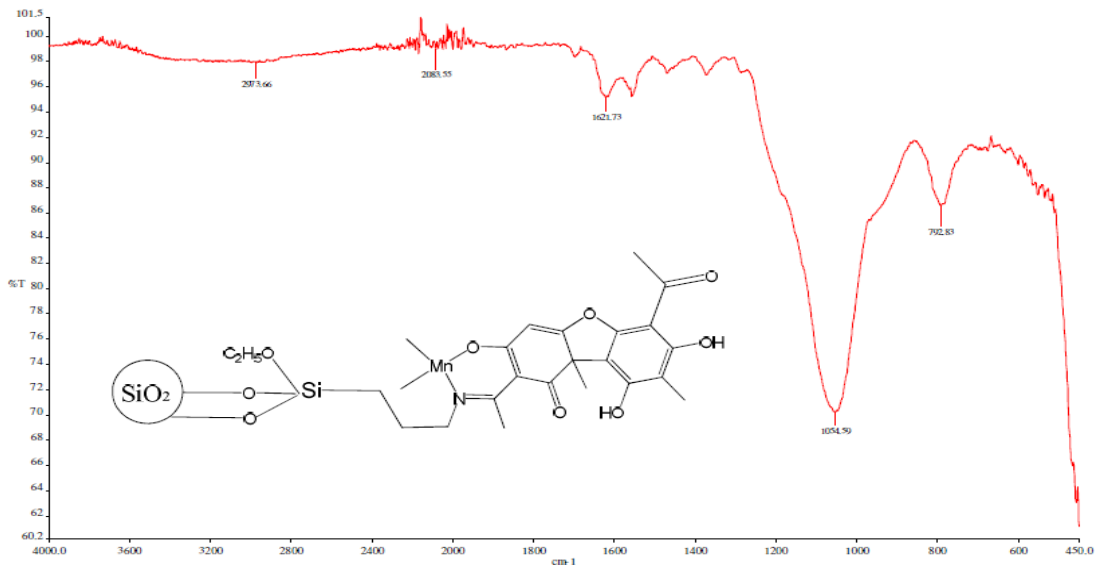
Şekil 6.2. SiO<sub>2</sub>-Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrum

### 6.1.3. SiO<sub>2</sub>-UA-Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



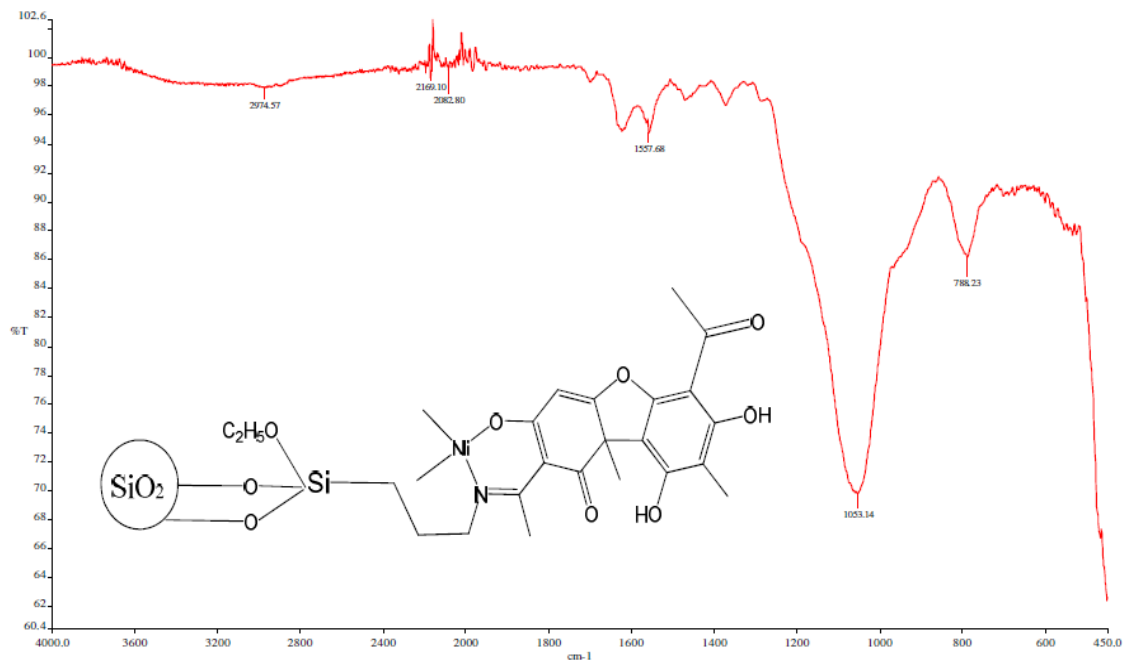
Şekil 6.3. SiO<sub>2</sub>-Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 6.1.4. SiO<sub>2</sub>-UA-Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



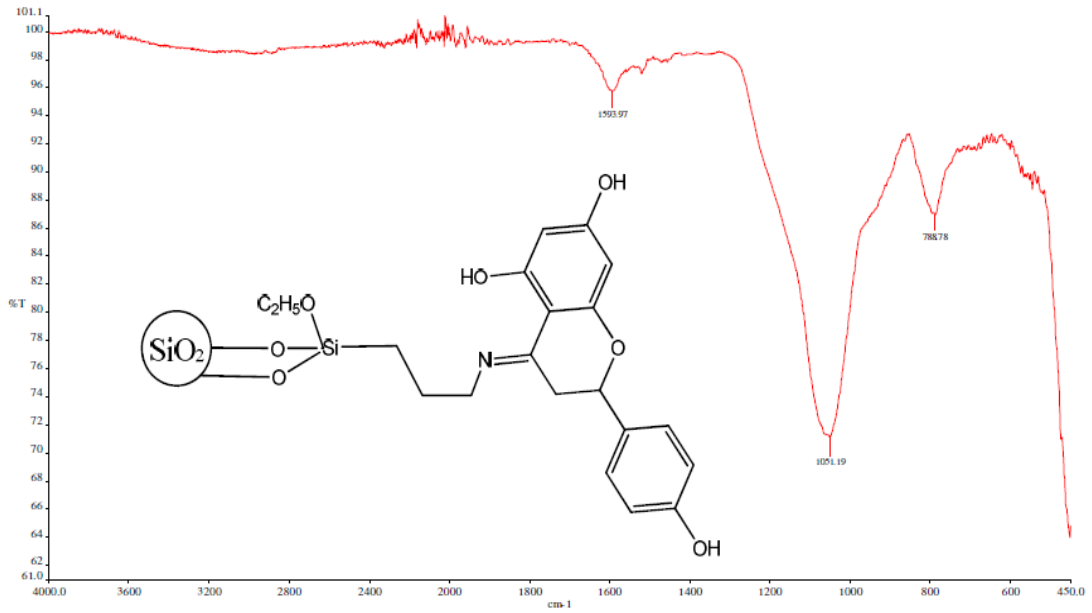
Şekil 6.4. SiO<sub>2</sub>-Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

#### 6.1.5. SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



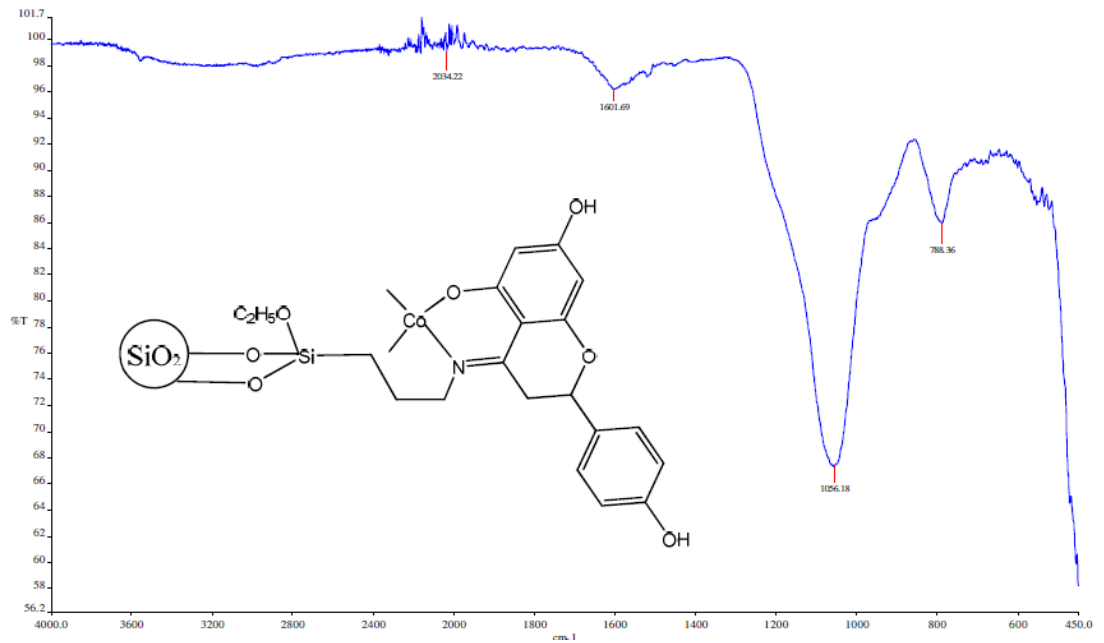
Şekil 6.5. SiO<sub>2</sub>-Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 6.1.6. SiO<sub>2</sub>-NG Ligandının FT-IR Spektrumu



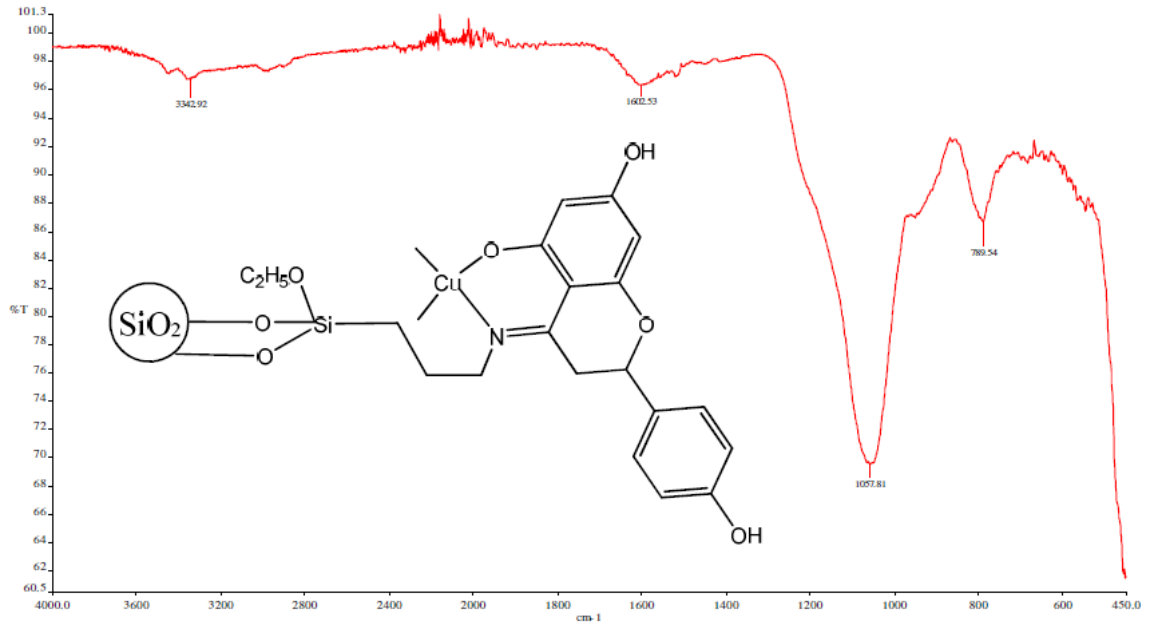
Şekil 6.6. SiO<sub>2</sub>-NG Ligandının FT-IR Spektrumu

### 6.1.7. SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



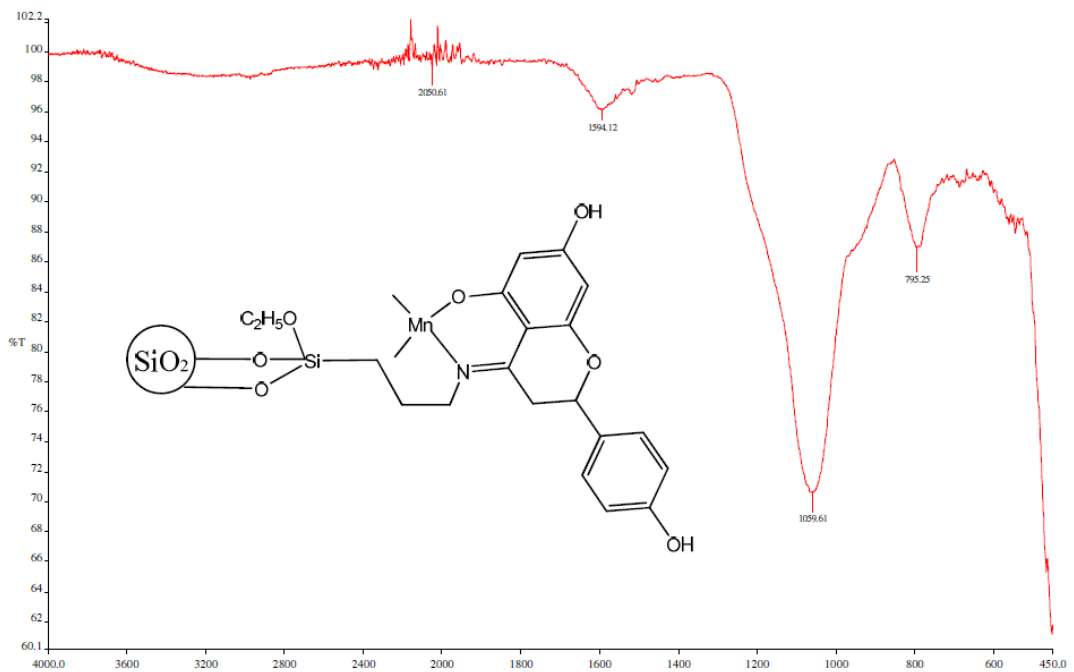
Şekil 6.7. SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 6.1.8. SiO<sub>2</sub>-NG-Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



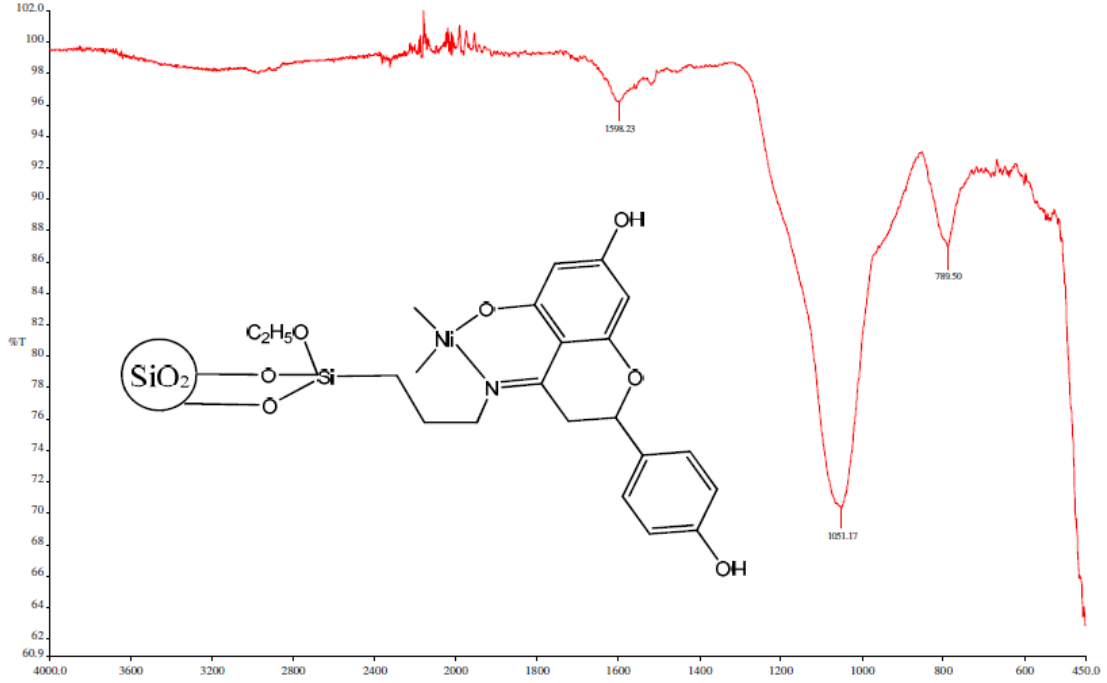
Şekil 6.8. SiO<sub>2</sub>-NG-Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 6.1.9. SiO<sub>2</sub>-NG-Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 6.9. SiO<sub>2</sub>-NG-Mn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

### 6.1.10. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

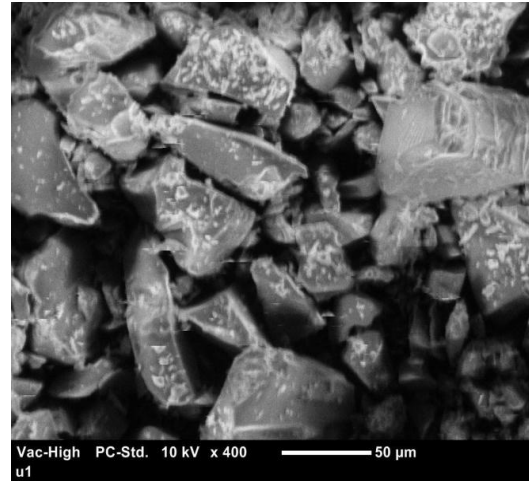
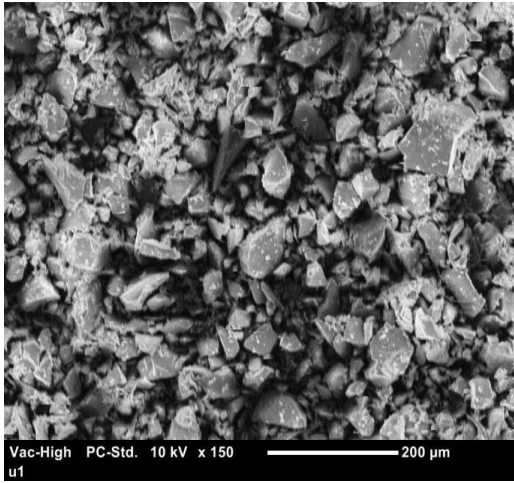
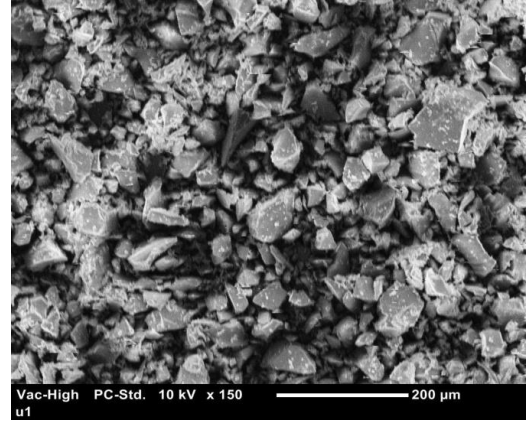
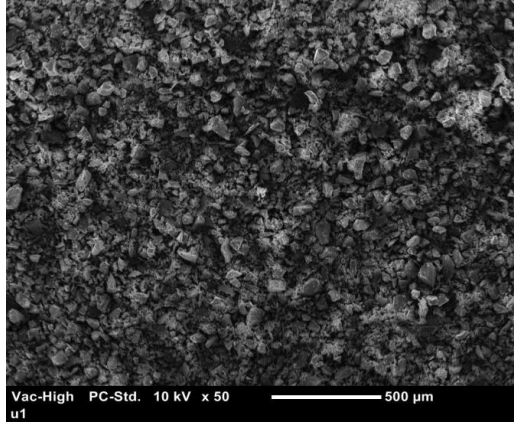


Şekil 6.10. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

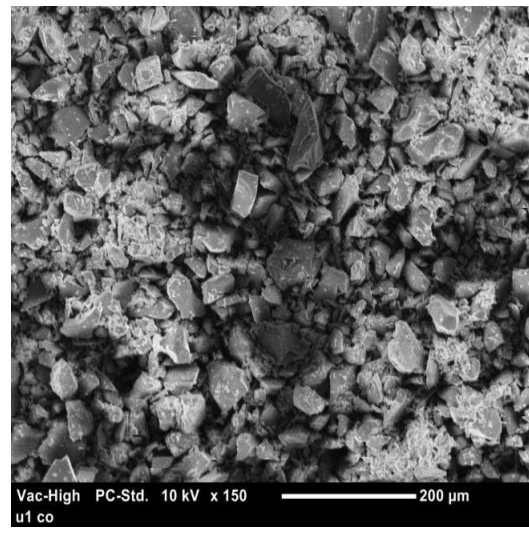
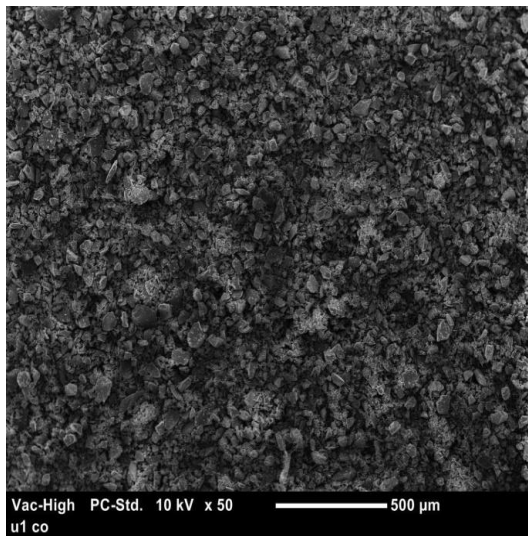


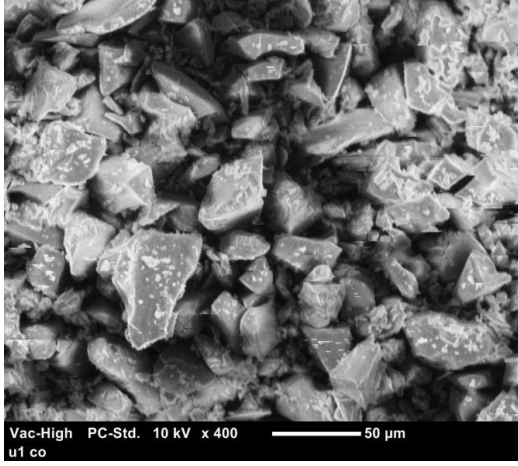
## 6.2. Farklı Boyutlarda SEM Görüntüleri ve EDX Spektrumları

Resim 6.2.a) SiO<sub>2</sub>-UA Ligandına ait SEM görüntüsü

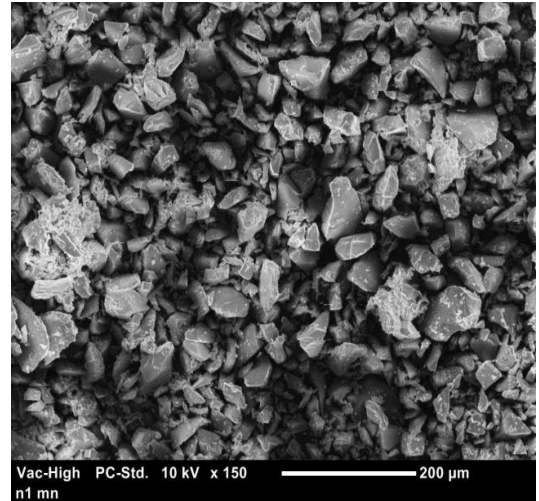
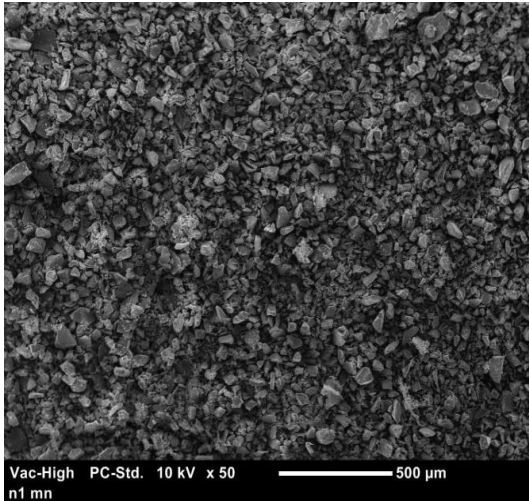
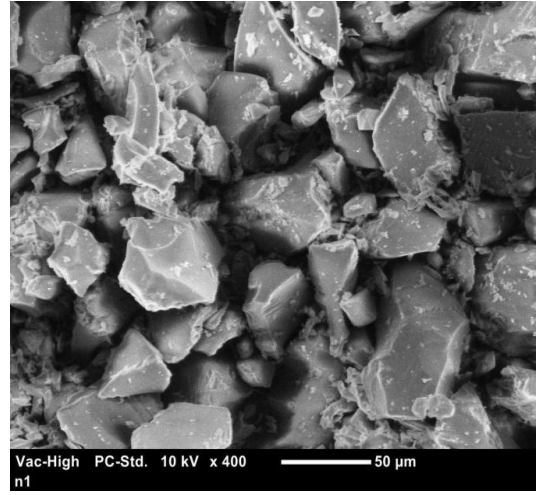
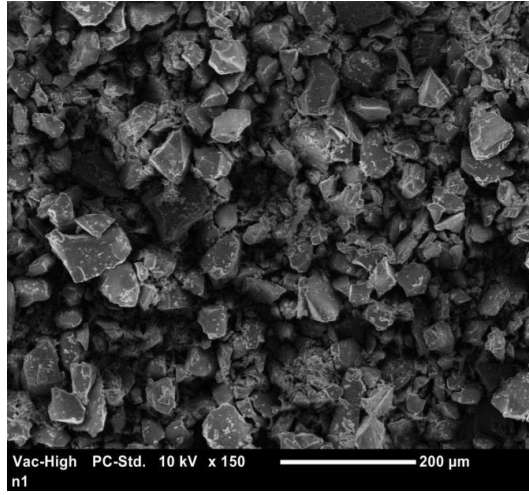


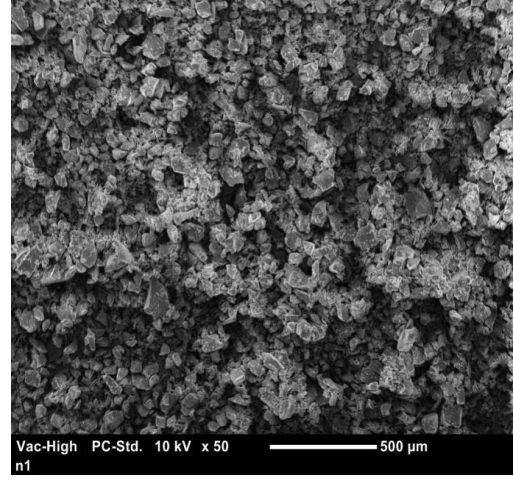
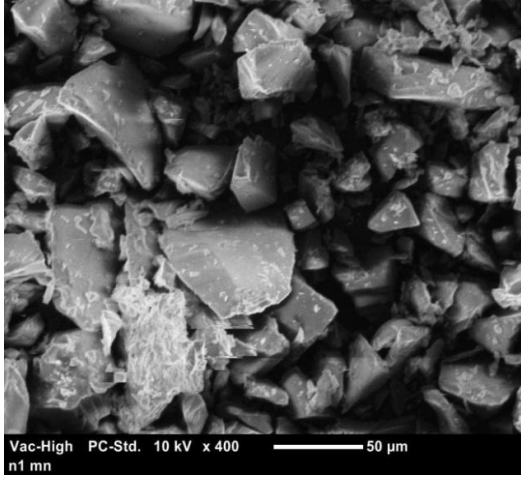
Resim 6.2.b) SiO<sub>2</sub>-UA-Co Kompleksine ait SEM görüntüsü



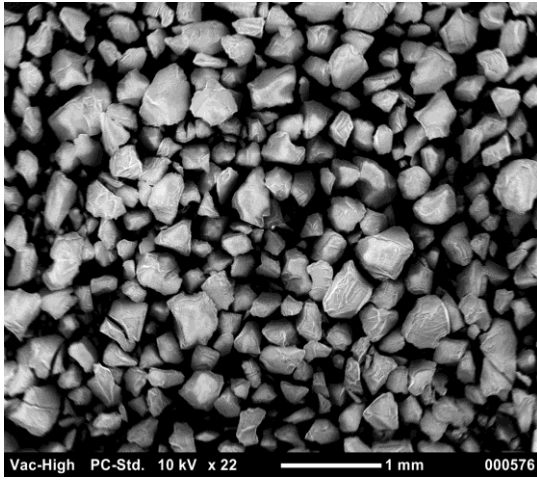


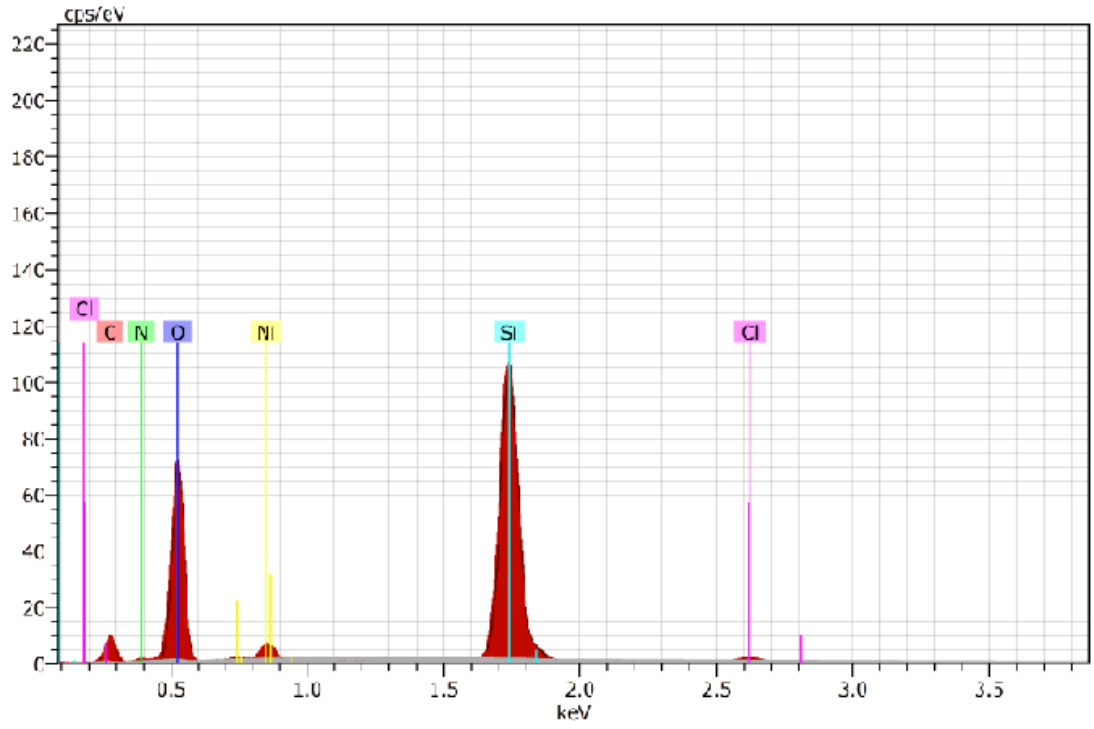
Resim 6.2.c) SiO<sub>2</sub>-NG Ligandına ait SEM görüntüsü



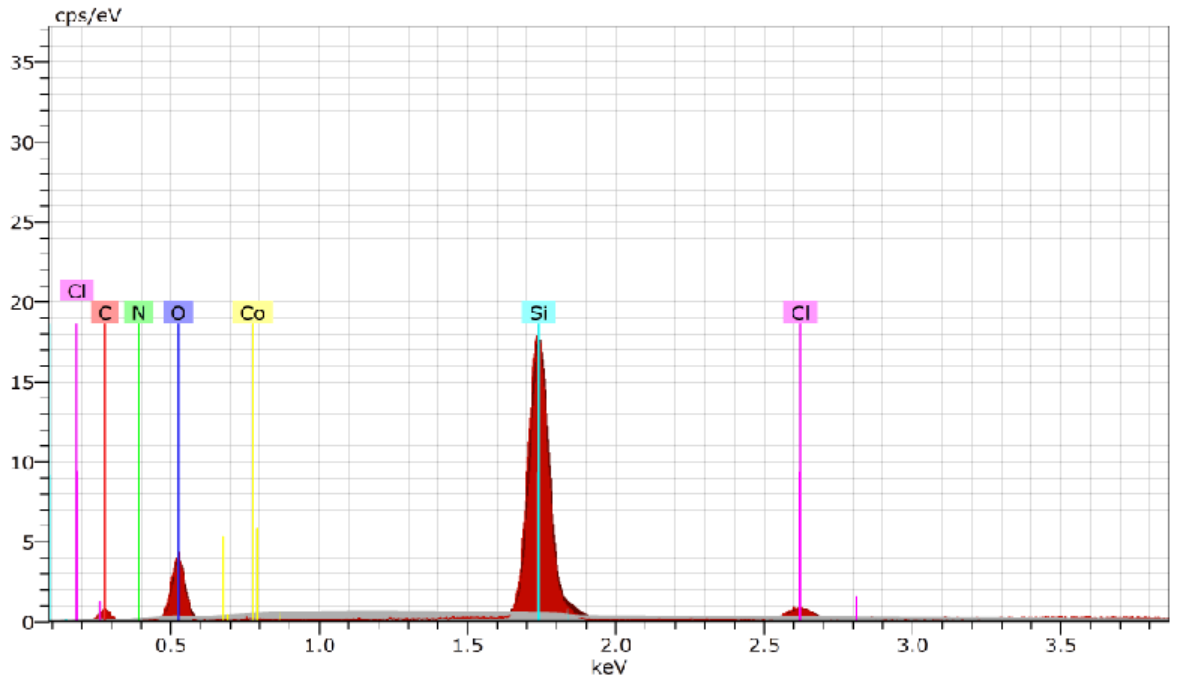


**Resim 6.2.d)** Silika-Jel maddesine ait SEM görüntüsü

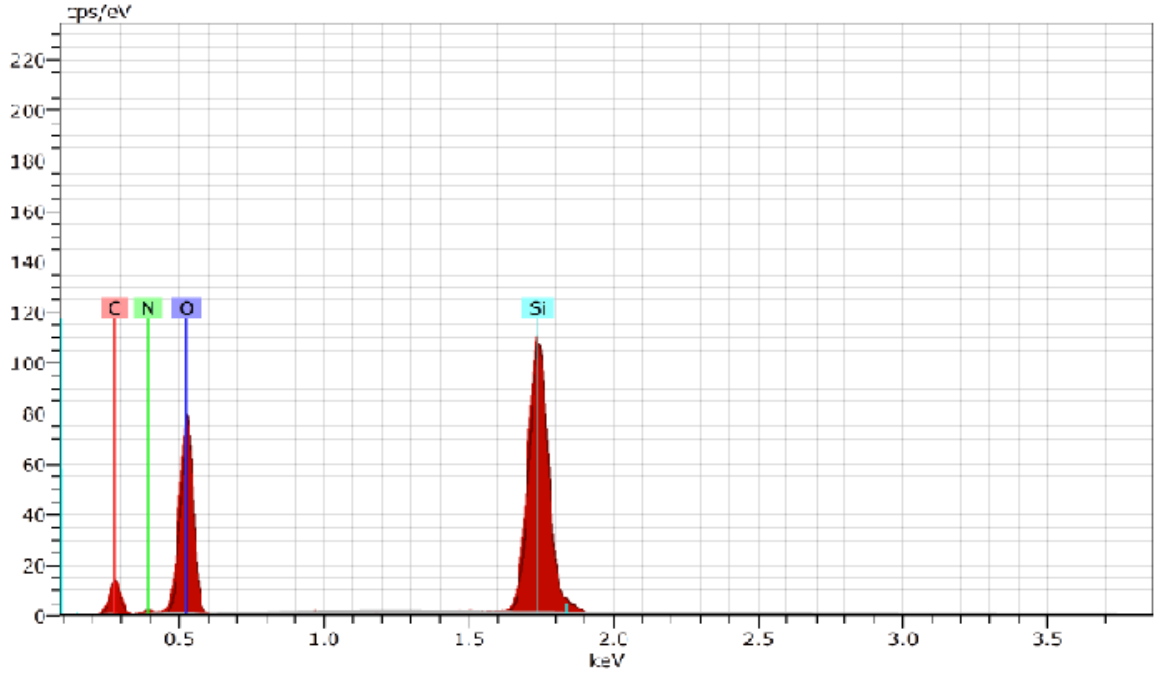




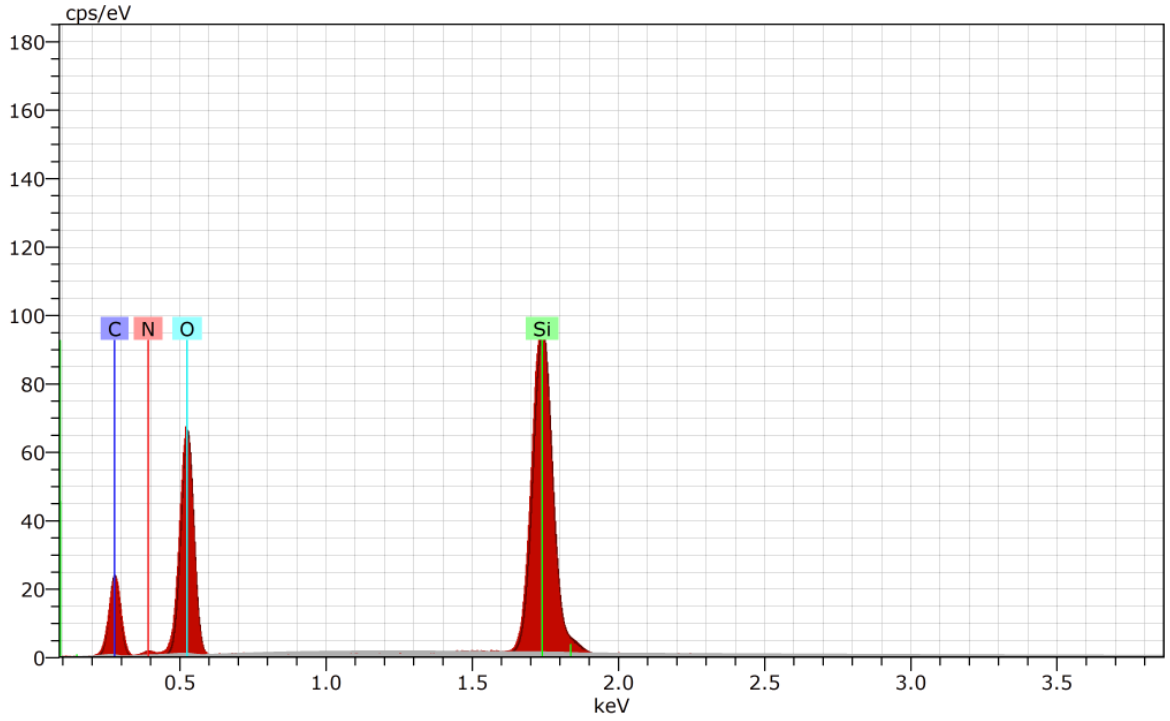
Şekil 6.11. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni kompleksine ait EDX spektrumu



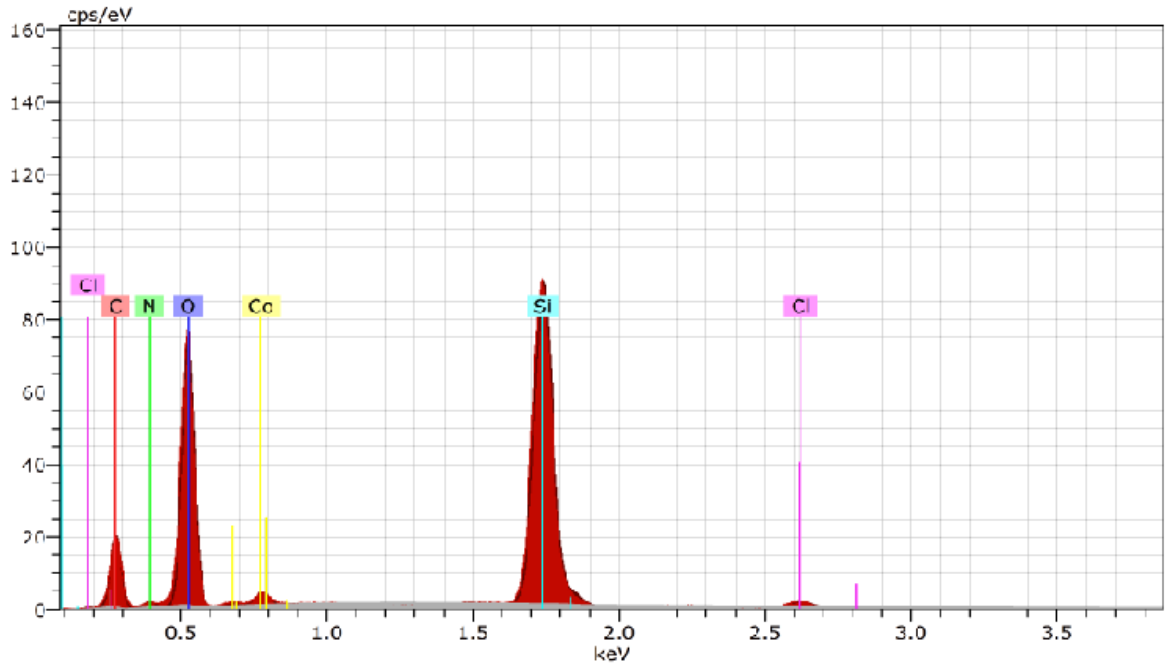
Şekil 6.12.SiO<sub>2</sub>-NG-Co kompleksine ait EDX spektrumu



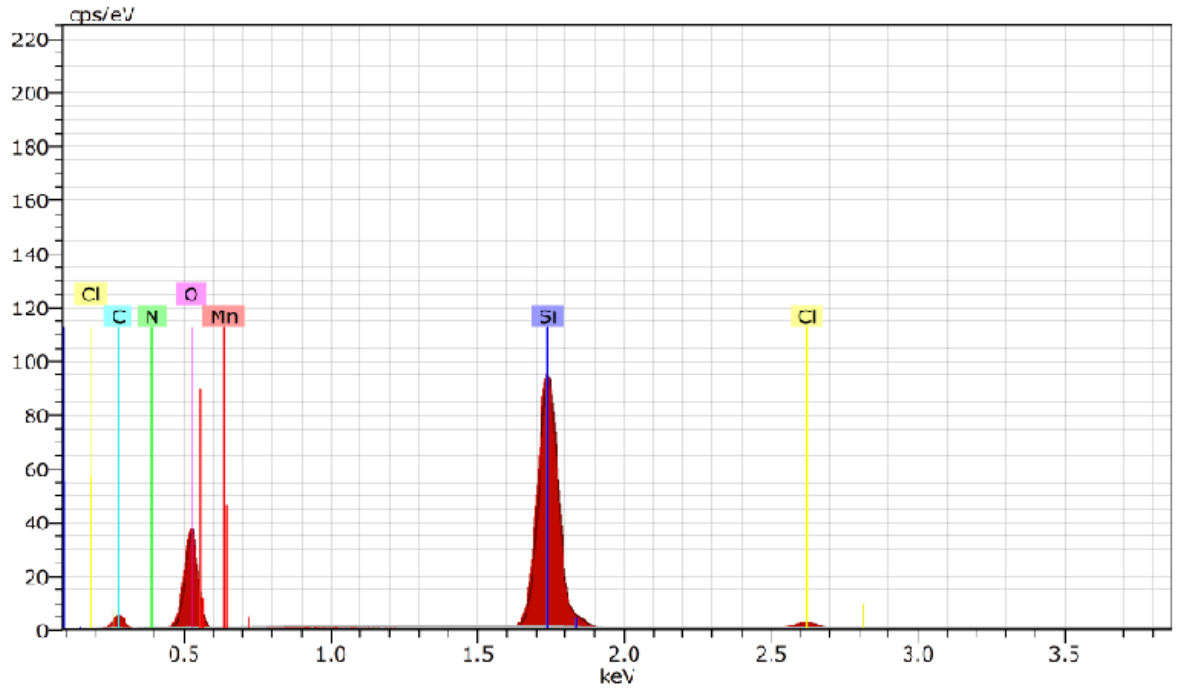
Şekil 6.13. SiO<sub>2</sub>-NG ligandına ait EXD spektrumu



Şekil 6.14. SiO<sub>2</sub>-UA ligandına ait EXD spektrumu

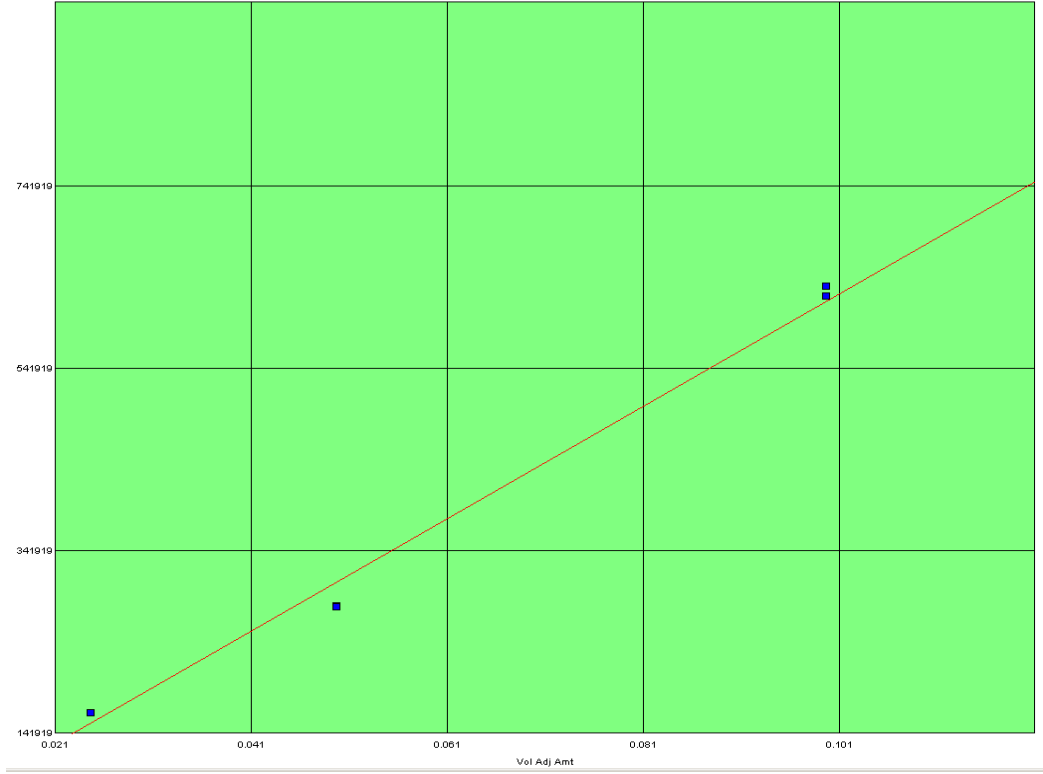


Şekil 6.15. SiO<sub>2</sub>-UA-Co kompleksine ait EDX spektrumu

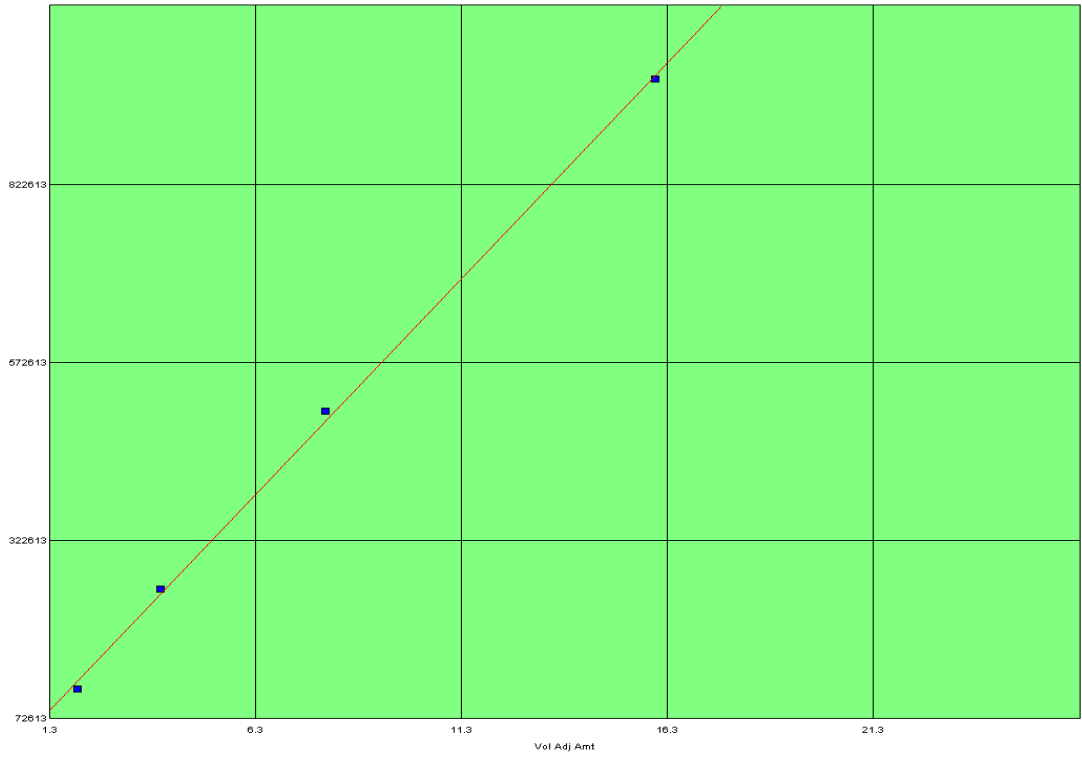


Şekil 6.16. SiO<sub>2</sub>-UA-Mn kompleksine ait EDX spektrumu

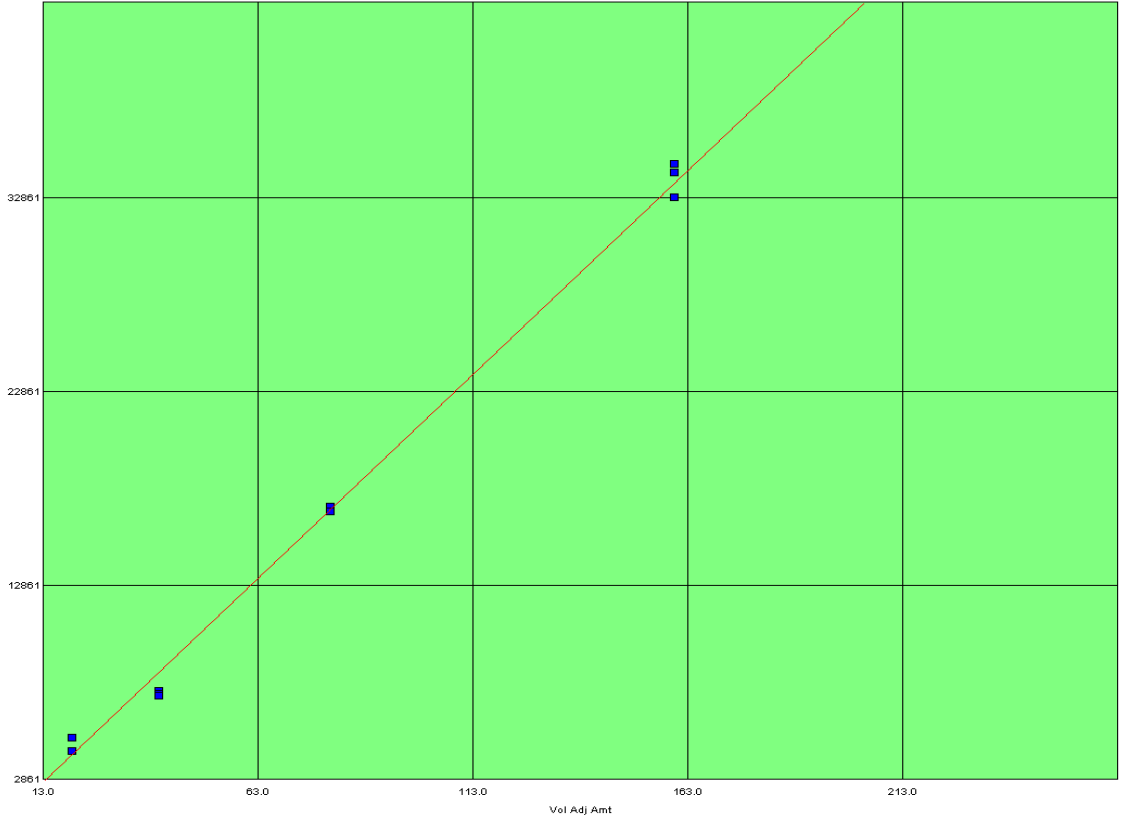
### 6.3. GC Kalibrasyon Grafikleri ve Kromatogramları



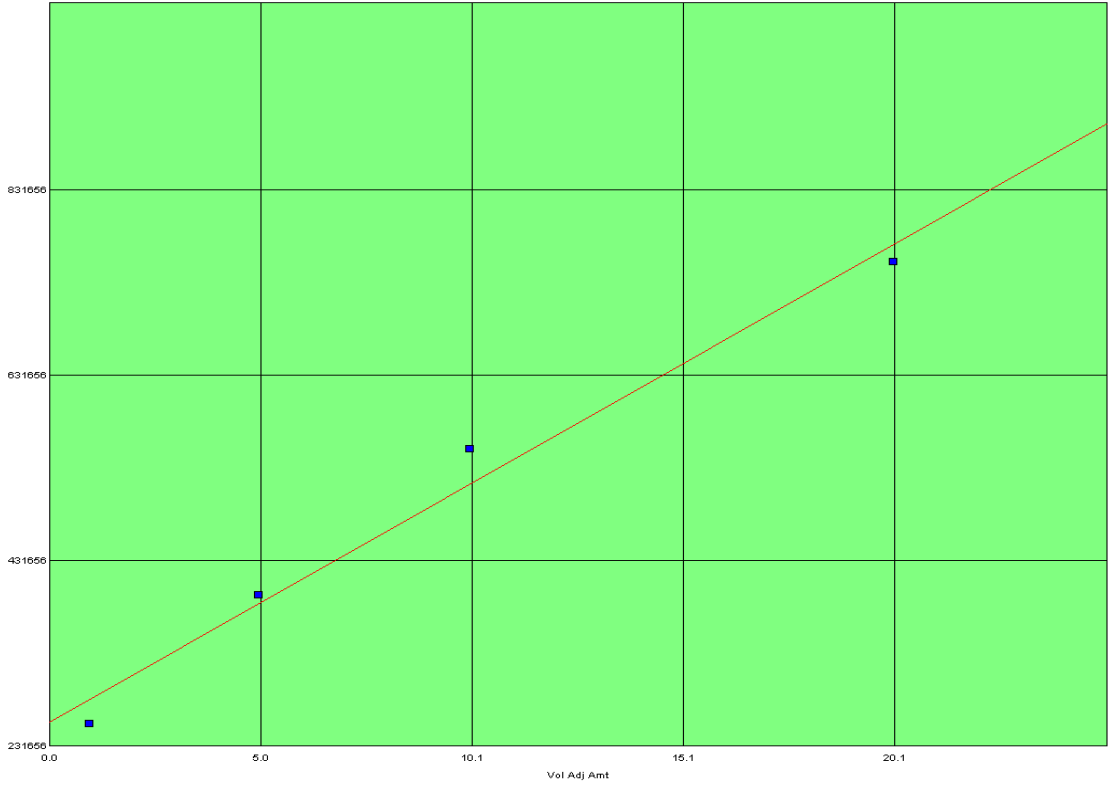
Şekil.6.17. Siklohekzan GC Kalibrasyon Grafiği



Şekil.6.18. Siklohekzen GC Kalibrasyon Grafiği

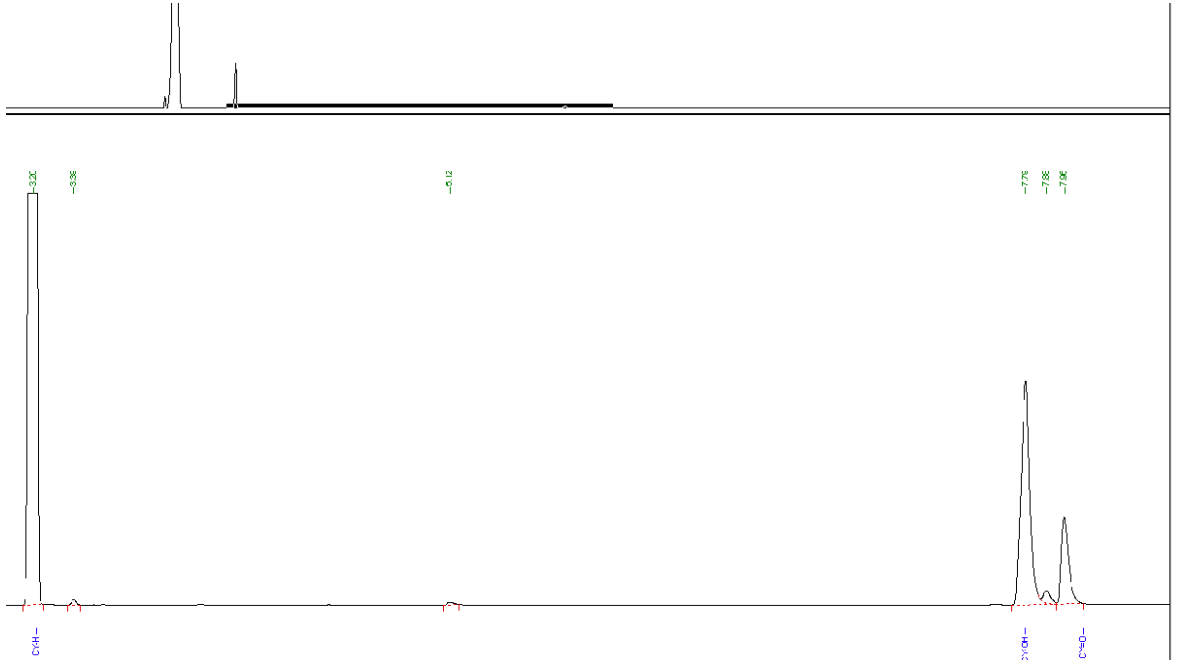


**Şekil.6.19.** Siklooktan GC Kalibrasyon Grafiği

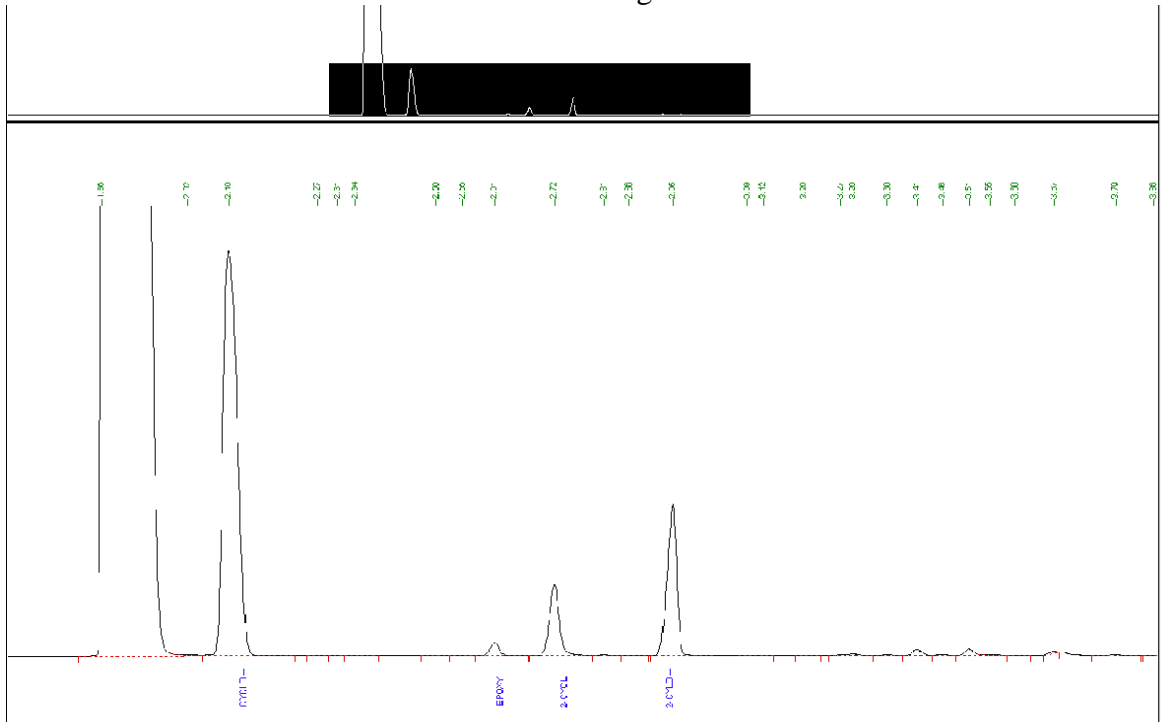


**Şekil.6.20.** Stiren GC Kalibrasyon Grafiği

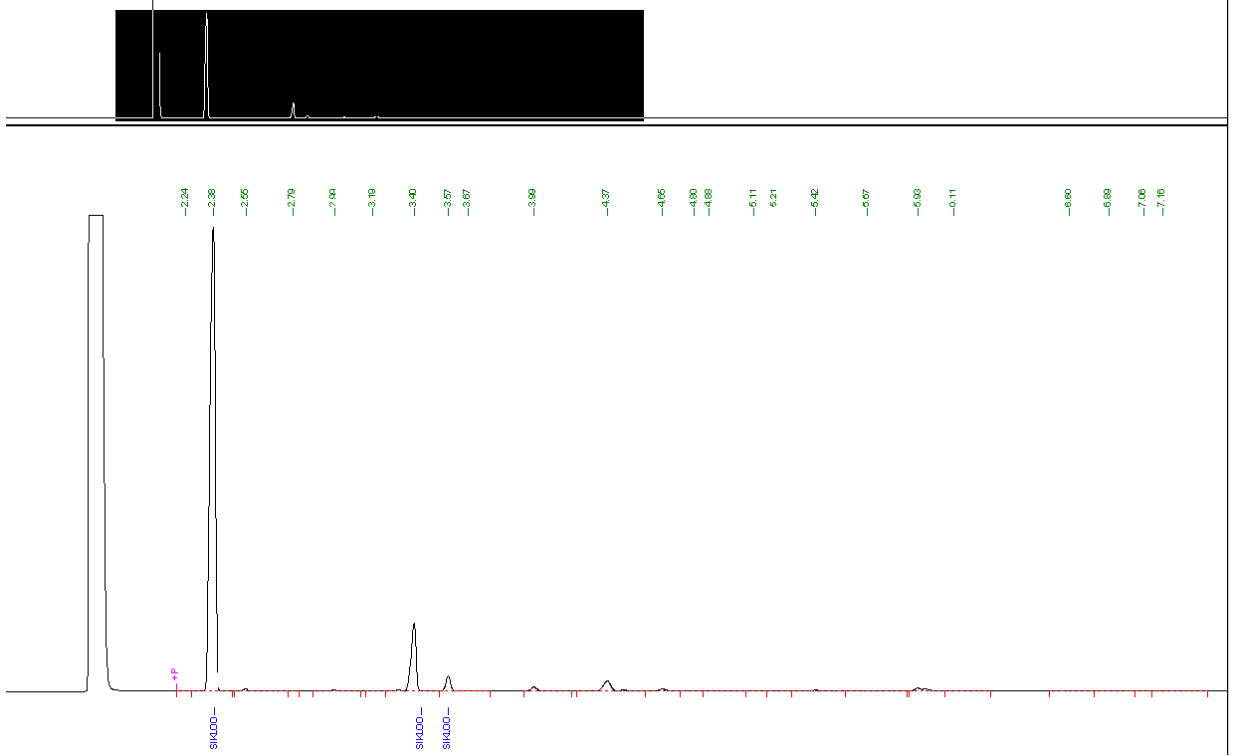




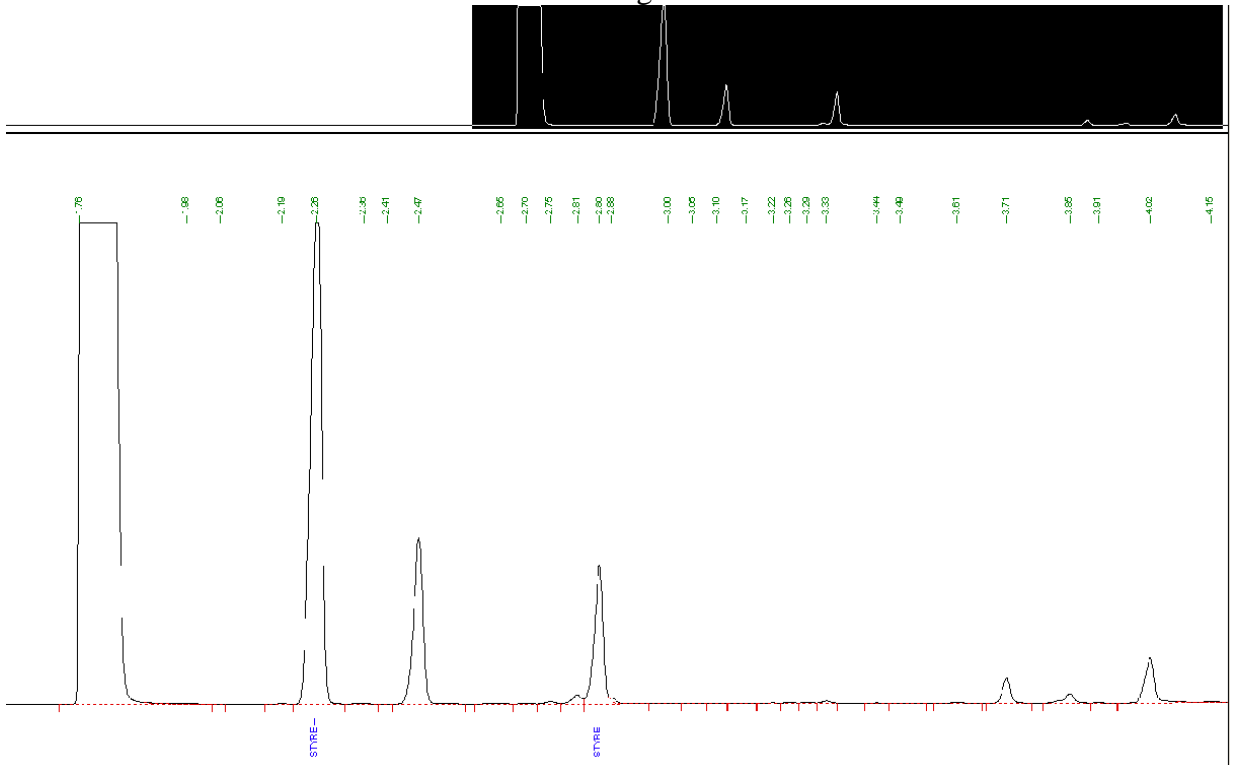
**Şekil.6.21.** SiO<sub>2</sub>-NG-Cu(II) katalizörlüğü eşliğinde sikloheksanın oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı



**Şekil.6.22.** SiO<sub>2</sub>-NG-Co(II) katalizörlüğü eşliğinde sikloheksanın oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı



Şekil.6.23. SiO<sub>2</sub>-UA-Ni(II) katalizörlüğü eşliğinde siklooktanın oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı



Şekil.6.24. SiO<sub>2</sub>-NG-Ni(II) katalizörlüğü eşliğinde stirenin oksidasyon ürünlerine ait GC kromotogramı

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : İbrahim Ethem ULUÇAY  
**Doğum Yeri** : KÜTAHYA/Tavşanlı  
**Doğum Tarihi** : 19.12.1981  
**E posta** : [ieu3143@gmail.com](mailto:ieu3143@gmail.com), i.ethemulucay@hotmail.com  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**Eğitim Durumu**  
**Lisans** : Fırat Üniversitesi, 2004, ELAZIĞ  
**Tezsiz Yüksek Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2010, KİLİS  
**Yüksek Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2013, KİLİS

2004 yılından bu yana öğretmenlik yapmaktayım.