



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT OKSİT VE POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALİ
SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ VE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ALİ CABİR

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
ARALIK-2017



T.C
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFİT OKSİT VE POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALİ
SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ VE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ALİ CABİR

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ARALIK-2017**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

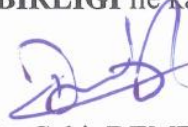
GRAFİT OKSİT VE POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALİ SCHIFF
BAZI METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ VE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ali CABİR

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

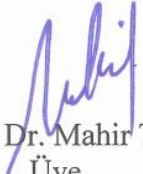
Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL danışmanlığında hazırlanan bu tez 28/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL
Başkan



Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
Üye



Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 14940

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

28.12.2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Ali CABİR

ÖZET

GRAFİT OKSİT ve POSS İÇEREN YENİ TİP HİBRİT MATERYALİ SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİ SENTEZİ ve KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada POSS ve grafit türevlerini içeren yeni tip hibrit materyali sentezlenmiştir. POSS türevi, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS) kullanılarak hidrolitik kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Grafit oksit yüzeyi AEPTMS ile modifiye edilmiştir. Çalışmada hedeflenen hibrit bileşiği, POSS ve grafit oksit’de bulunan primer amin grupları ile çapraz bağlayıcısındaki dialdehit (Glutaraldehit) grupları arasındaki imin oluşum tepkimeleri sonucunda sentezlenmiştir. Hibrit materyalin primer amin grupları ile salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu yeni tip Schiff bazı elde edilmiştir. Hazırlanmış olan yeni tip hibrit bileşiğinin yapı tayin işlemi elementel analiz (C, H, N), FT-IR, CP-MAS, ¹³C NMR ve TGA teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazının Cu(II) ve Fe(II) metal kompleksleri izole edilmiştir. Elde edilen yeni tip hibrit materyali metal komplekslerinin, organik kirleticilerin bertarafında heterojen katalizör olarak etkisi incelenmiştir. Yeni hibrit malzemesinin katalitik aktivitesi, substrat olarak orange II kullanılarak UV-vis yardımıyla takip edilmiştir.

2017, 43 Sayfa

Anahtar kelimeler: POSS, Schiff bazı, grafit oksit, hibrit materyali, heterojen katalizör

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of NEW TYPE HYBRID MATERIALS with GRAPHITE OXIDE and POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUOXANE (POSS)

In this work, a new type of hybrid material containing POSS and graphite derivatives was synthesized. The POSS derivative was synthesized by hydrolytic condensation reaction using N- (2-aminoethyl) -3-aminopropyltrimethoxysilane (AEPTMS). The graphite oxide surface was modified with AEPTMS. The hybrid compound targeted in the study was synthesized as a result of imine formation reactions between the primary amine groups in the POSS and graphite oxide with the dialdehyde (glutaraldehyde) groups in the crosslinker. A novel type Schiff base was obtained from the reaction of the primary amine groups of the hybrid material with salicylaldehyde. The structure determination of the novel hybrid compound was performed by elemental analysis (C, H, N), FT-IR, CP-MAS, ¹³C NMR and TGA techniques. The Cu (II) and Fe (II) metal complexes of the synthesized Schiff base were isolated. The effect of the new type hybrid material metal complexes as a heterogeneous catalyst in the removal of organic contaminants was investigated. The catalytic activity of the new hybrid material was monitored by UV-vis using orange II as substrate.

2017, 43 Pages

Key words: POSS, Schiff base, graphite oxide, hybrid material, heterogeneous catalyst

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan, her ne konuda olursa olsun yardımını hiç bir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Hayatimin her alanında ve her anında desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen başta babam Mehmet CABİR ve annem Hasibe CABİR'e, uzun ve meŐakkatli bir yol olan kariyer hayatımla ilgili maddi ve manevi anlamda desteğini her zaman hissettiğim abim Orhan CABİR'e ve her zaman motivasyon kaynağım olan Nurhan CABİR ve abim Seyhan CABİR'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda ilgisini ve desteđini hissettiđim deđerli dostum Sevcan YILMAZ'a

Tez çalışmam boyunca ilgi ve desteklerini gördüğüm gerekli oldukça bana cihazlarını kullandıran Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli maddi katkıyı sunan Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP Proje YL-14940) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Hibrit Nedir	1
1.2. Grafen Oksit (GO);	1
1.3. Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS).....	3
1.4. POSS Özellikleri	4
1.5. Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri;	4
1.6. Kalıcı Organik Kirletici Maddeler (KOK'lar veya POP'ler);.....	5
1.7. Stockholm Sözleşmesi ve Sözleşme Kapsamında Yasaklanan/Kısıtlanan Kimyasalların Türkiye'deki Durumu	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM	13
3.1. Materyal	13
3.2. Yöntem.....	14
3.2.1. Hummers Metodu ile Grafitten Grafit Oksit Eldesi;.....	14
3.2.2. POSS Sentezi	15
3.2.3. POSS Bileşiğinin Schiff Bazı Türevinin Sentezi	16
3.2.4. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı (Hibrit) Bileşiğinin Sentezi	16
3.2.5. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi	17
3.2.6. Fotokatalitik Çalışmalar (Katalizör Denemeleri).....	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	20
4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi	20
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	20
4.3. Raman Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	21
4.4. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	22
4.5. NMR Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	26
4.6. SEM Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	27
4.7. XRD Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	30
4.8. TGA Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	33
4.9. Orange II (boya) Bileşiğinin Oksidasyon Deneyleri	36

5. SONUÇ ve ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafen oksit eldesi	2
Şekil 1.2. POSS eldesi.....	3
Şekil 2.1. Grafen Oksitten Schiff Bazı Sentezi	7
Şekil 2.2. Grafen oksitten Schiff bazı metal kompleksi sentezi.....	8
Şekil 2.3. Grafen oksitten Schiff bazı metal kompleksi eldesi	8
Şekil 2.4. POSS Sentezi	10
Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi.....	14
Şekil 3.2. Organoamin Grafit Oksit Sentezi (GO- NH ₂).....	15
Şekil 3.3. POSS eldesi (POSS-NH ₂).....	15
Şekil 3.4. POSS Bileşiğinin Schiff Bazı Türevinin Sentez Şeması	16
Şekil 3.5. Hibrit bileşiğinin sentez şeması	17
Şekil 3.6. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentez şeması	18
Şekil 3.7. Orange II (boya) Bileşiği	18
Şekil 3.8. Orange II nin Katalizör Şeması.....	19
Şekil 4.1. Grafit'in Raman spektrumu	21
Şekil 4.2. Grafit Oksit'in Raman spektrumu.....	22
Şekil 4.3. Grafit'in FT-IR spektrumu.....	23
Şekil 4.4. Grafit Oksit'in FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.5. Hibrit'in FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 4.6. Hibrit - Cu ²⁺ 'nin FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 4.7. Hibrit - Fe ²⁺ 'nin FT-IR spektrumu	25
Şekil 4.8. Hibrit'in ¹³ C NMR spektrumu	26
Şekil 4.9. Grafit'in SEM Görüntüsü	27
Şekil 4.10. Grafit Oksit'nin SEM Görüntüsü.....	28
Şekil 4.11. Hibrit'in SEM Görüntüsü (GO – POSS – Salisilaldehit).....	28
Şekil 4.12. Hibrit - Cu ²⁺ 'nin SEM Görüntüsü.....	29
Şekil 4.13. Hibrit - Fe ²⁺ 'nin SEM Görüntüsü	29
Şekil 4.14. Grafit'in XRD Analiz Spektrumu	30
Şekil 4.15. Grafit Oksit'in XRD Analiz Spektrumu	31
Şekil 4.16. Hibrit'in XRD Analiz Spektrumu.....	31
Şekil 4.17. Hibrit - Cu ²⁺ 'nin XRD Analiz Spektrumu	32
Şekil 4.18. Hibrit - Fe ²⁺ 'nin XRD Analiz Spektrumu.....	32
Şekil 4.19. Grafit'in TGA termogramı.....	33
Şekil 4.20. Grafit Oksit'nin TGA termogramı	33
Şekil 4.21. Hibrit'in TGA termogramı.....	34
Şekil 4.22. Hibrit - Cu ²⁺ 'nin TGA termogramı.....	35
Şekil 4.23. Hibrit – Fe ²⁺ 'nin TGA termogramı.....	35
Şekil 4.24. Hibrit'in katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L).....	36
Şekil 4.25. Hibrit – Cu ²⁺ 'nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L)	37
Şekil 4.26. Hibrit - Fe ²⁺ 'nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L).....	37
Şekil 4.27. Hibrit - Cu ²⁺ 'nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.05 g/L)	38
Şekil 4.28. Hibrit Fe ²⁺ 'nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.05 g/L).....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen bileşiklerin renk değerlendirmesi	20
Çizelge 4.2 Elementel Analiz bulguları	21
Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları.....	26



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Santigrat Derece
g	: Gram
mL:	Mililitre

KISALTMALAR

Hibrit	: Grafit oksit – Glutaraldehit – POSS
Hibrit I	: Grafit oksit – Glutaraldehit – POSS- Salisilaldehit (Schiff Bazı)
Hibrit II	: Schiff Bazı Cu ²⁺ metal kompleksi
Hibrit III	: Schiff Bazı Fe ²⁺ metal kompleksi
GO	: Grafit oksit
POSS	: Polihedraloligomeriksilseskioksan
AEPTMS	: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan
APTES	: 3-aminopropiltrioksisilan
IPA	: İzopropilalkol
PCB	: Poliklorlu Bifeniller
DDT	: dikloro difenol trikloroethan
POP / KOK	: Kalıcı Organik Kirletici Maddeler
HCB	: Hekza Kloro Benzen
HBB	: Hekza Bromo Bifenil
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA-DTA	: Termo Gravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
¹ H –NMR	: Hidrojen-1-Nükleer Magnetik Rezonans
XRD	: X ışını Toz Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

1. GİRİŞ

1.1. Hibrit Nedir

Hibrit kelimesinin anlamı Latince Hybrida'dan gelir. Bu kavramın anlamı melez demektir. Daha doğrusu melez le ilgili olmak demektir. Melez, bir kavram olarak birden çok malzemenin küçük ölçekte karışım anlamına gelir. Yapılan denemeler sonucunda farklı bileşenler biraraya getirilerek daha gelişmiş ya da tamamen yeni özelliklere sahip bir hibrit materyali üretilir.

Cengiz ve Kurt'un (2011) tarafından bildirildiğine göre, malzeme biliminde melez teriminin iki farklı kullanımı bulunmaktadır. Bu kullanımın birincisi atomik orbitallerin melez orbital oluşturmak amacıyla birleşmesidir. Diğer kullanımı ise inorganik ve organik malzemelerin kombinasyonu ile oluşturulan yeni materyallerdir. Yani Organik veya inorganik hibrit bir malzeme, iki farklı organik ve inorganik malzemelerin çeşitli işlemler sonucunda biraraya getirilmesiyle oluşturulduğu (Saegusa vd.,1990; Chujo vd. 1991) tarafından belirtilmiştir. Bunun sonucunda elde edilen bu malzemeler plastik gibi esneklik özelliği kazanabilirken aynı zamanda da çok iyi bir mekanik dayanıma ve ısıl kararlılığa sahip olabilirler (Saegusa,1992; Chujo, 1993; Chujo, 1994).

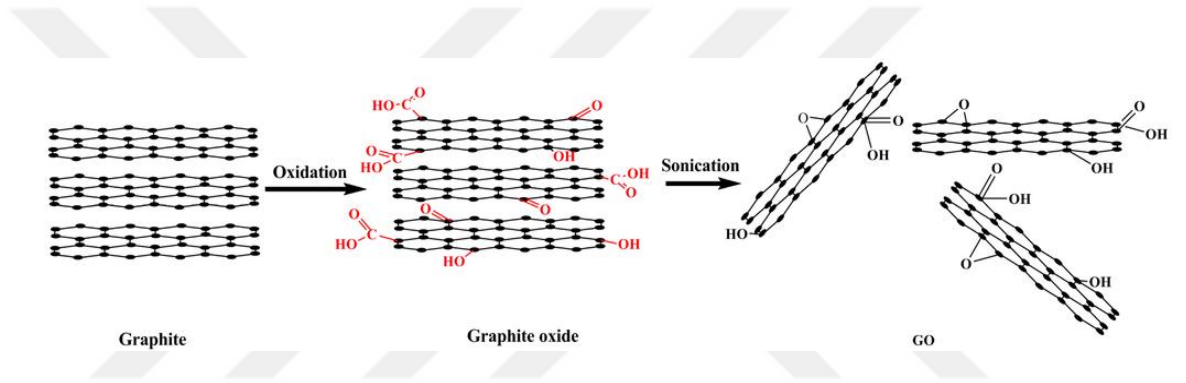
Literatürde belirtildiği gibi elde edilen organik-inorganik veya inorganik-organik malzemeler kombinasyonları sayesinde; organik polimerlerin: esneklik, darbe direnci gibi avantajları ile inorganik malzemelerin; kimyasal direnç, yüksek mekanik dayanıklılık, optik özellikleri ve termal kararlılık gibi avantajları biraraya getirerek işlevsel açıdan kullanım alanlarını genişletmiştir.

1.2. Grafen Oksit (GO);

1564'te kurşun kalemin icat edilmesiyle hayatımızda geniş bir yer kaplayan grafit kullanılarak yüzyıllar öncesinde bile grafen tabakaları farkında olmadan üretilebiliyordu ancak, grafenin ilk olarak izole edilmesi o tarihten itibaren yaklaşık 440 yıl sonra gerçekleşmiştir. Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946 yılına kadar uzanmaktadır.

Grafen ilk olarak grafit kristallerini tanımlamak için kullanılan teorik bir yapı bloğu gibi düşünülmüş ve daha sonra onun mükemmel elektronik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Tek tabaka karbon tabakaları anlamına gelen grafen terimi, karbonun bu iki boyutlu atomik yapısına 1960'da Hanns-Peter Boehm tarafından verilmiştir (Boehm vd., 1960).

Grafen yapılarının sentezi üzerine çok farklı yöntemler kullanılarak uygulamalar yapılmıştır. Kimyasal olarak en çok kullanılan yöntem literatürde Hummers yöntemi olarak bilinen yöntemdir. Bu yöntemde derişik H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ 'den oluşan karışımın grafit ile muamele edilmesiyle grafitin, grafit oksite oksidasyonu yapılmaktadır (Hummers ve Offeman, 1958).



Şekil 1.1. Grafen oksit eldesi

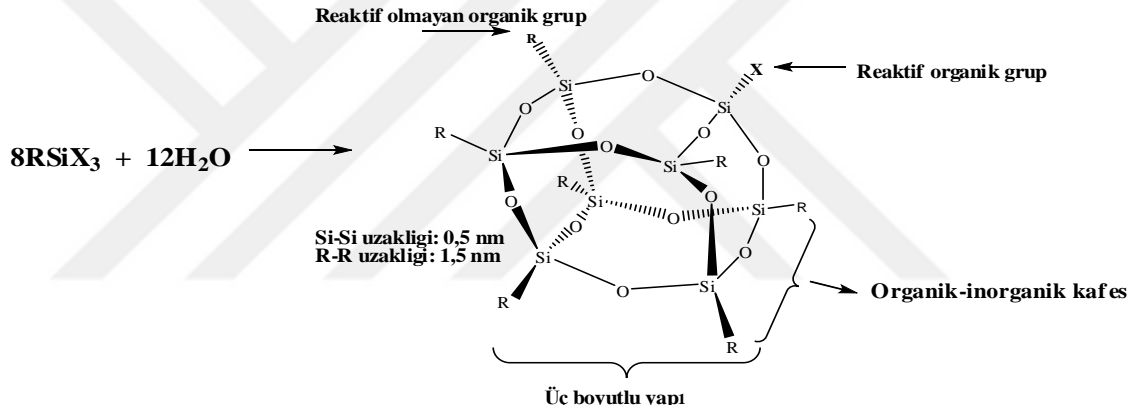
Grafen oksit (GO) temel fonksiyonel gruplar olarak; epoksit, hidroksit (-OH) ve karboksilik asit (-COOH) grupları gibi oksijenli fonksiyonel grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde grafen oksit yüzeyinin çeşitli türler ile kovalent bağlar ile modifikasyonu mümkün olmaktadır.

Grafenin keşfi fizik, kimya, biyoteknoloji alanlarında ve materyal bilimindeki araştırmalara yeni bir boyut eklemiştir. En ince materyal olarak bilinen grafen, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, büyük ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve optiksel özellikleri ile nanokompozit sentezi, mikroeletiriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi ilgi çekici özellikler gösterir. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici materyal olarak düşünülmekte ve hem akademik, hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir.

1.3. Polihedral Oligomerik Silseskioksan (POSS)

Silseskioksan terimi deneysel formülü $\text{RSiO}_{1,5}$ olan tüm yapıları ifade eder ve her bir silikon atomuna bağlı üç oksijen atomunu içerir (Şekil 1.2.). Genel formülü $(\text{RSiO}_{1,5})_{2n}$ ($n=4$ ve $\text{R} = \text{H}$, alkil, aril, halojen vs. ve bunların isimleri sırasıyla hidridosilseskioksanlar, alkil silseskioksanlar, arilsilseskioksanlar, halosilseskioksanlar) olan silikon bileşiklerini ifade eder.

Nano yapılı polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) bileşikleri, değişik yeni nanokompozitlerde ve değişik uygulamalarda kullanılmaktadır (Xu vd., 2002; Constable vd., 2004). Polihedral oligomerik siloksanlar iyi tanımlanmış 3 boyutlu yapılardır (Sanches vd., 2001).



Şekil 1.2. POSS eldesi

Silseskioksanların yapıları; rastgele yapılar, merdiven yapılar, kafes yapılar veya kısmi kafes yapılar olabilir (Baney vd., 1995). Ayrıca kafes yapılar genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} formdadırlar (Kuo vd., 2011).

Silikon-oksijen kümeleri kafes yapıdadır, küp yapıda değildir. Ayrıca Si-O-Si ve O-Si-O bağları 90°C açıda değildir. Si-Si uzaklığı 0,5 nm ve R-R uzaklığı 1,5 nm değere yakındır. Bazı diğer örnekler çoğunlukla hekza-, okta-, deka- gibi tekrarlanan birimlerin sayısını gösterir. Fakat en sık olarak oktahedral silseskioksanlar kullanılmaktadır.

1.4. POSS Özellikleri

POSS bileşikleri silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında gerçek bir organik-anorganik hibrit yapıdır. İnorganik yapı silisyum ve oksijenden oluşmuştur ($\text{SiO}_{1.5}$). Bu yapı dıştan organik değişkenlerle kaplıdır. Bu değişkenler tamamen hidrokarbon olabilir veya polar yapıları fonksiyonel gruplu bir dizi içerebilir. POSS nanoyapılı kimyasallar 1-3 nm çapındadırlar ve mümkün olabilen en küçük silika partikülleri olarak düşünülebilir. Bunlar moleküler silikalar olarak görülebilir. Ayrıca silikanın aksine, dış yüzeyinde her biri POSS molekülü içeren organik değişkenli silikonlar veya doldurucular, polimerlerle, biyolojik sistemlerle veya yüzeylerle uyumlu olarak üretilebilirler. Ayrıca bu gruplar özel olarak reaktif veya reaktif olmayan olarak dizayn edilebilirler. POSS'nin inorganik iskeletinde bulunan R grubu çözünürlüğü ve uyumluluğunu belirlerken, X grubu da malzemenin reaktivitesini belirler. Geleneksel organik bileşiklerin aksine, POSS kimyasalları uçucu organik bileşenler bırakmaz ve bunlar kokusuz ve çevreyle dostturlar (Lichtenhan vd., 1999).

1.5. Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri;

Karbonil gruplarına sahip bileşikler, Schiff bazı eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilme kapasitesine sahiptirler. Aldehit veya ketonlarla primer aminlerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazları sentez ve katalizör alanında geniş bir kullanım alanına sahip olduğundan son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bunların metal kompleksleri en fazla çalışılan koordinasyon bileşikleri arasında sayılabilir. Bu yoğun ilginin sebebi, Schiff bazlarının, metal merkezli elektronik özellikleri ve hem homojen hem de heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını arttırması olarak gösterilebilir (Youssef vd. 2009).

Genel anlamda Cu (II) kompleksleri oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Fe(II) kompleksleri Fenton reaktifi benzeri oksidasyon tepkimelerinde çalışılabilmektedir. Aynı şekilde literatürde Mn(II) komplekslerinin de oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilmesi bilgileri yer almaktadır.

Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere oranla en avantajlı özellikleri tepkime ortamından kolay ayrılmaları, yeni kirliliğe sebep olmamaları ve tekrar kullanıma olanak sağlamalarıdır.

1.6. Kalıcı Organik Kirletici Maddeler (KOK'lar veya POP'ler);

Kalıcı Organik Kirletici Maddeler (POP'ler), fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle doğaya salındığında olağandışı uzunlukta zaman süreleri boyunca ayrışmadan kalan belirli birtakım fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, doğal veya antropojenik kökenli organik bileşiklerdir (Buccini 2001). Bu bileşiklere, PCB'ler gibi sınav kimyasallar, DDT gibi Zararlı öldürücüler ile dioksinler ve furanlar gibi yan ürünler dahildir. Bileşiklerin temel özelliği, suda çözünürlüklerinin düşük olmasına karşın, lipidler içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. POP'ler, insan dahil canlı organizmaların yağ içeren dokularında biyolojik birikim yapar ve besin zincirinin üst düzeylerinde daha yüksek yoğunluklarda bulunurlar. Dolayısıyla, insan, yaban hayvanları ve diğer organizmalar POP'lere pek çok durumda nesiller boyu sürebilen uzun zaman süreleri boyunca maruz kalmakta, sonuç olarak hem akut, hem de kronik toksik etkiler meydana gelmektedir. Ayrıca, POP'ler besin zinciri aracılığıyla insanlara da geçmekte olup, anneden çocuğa aktarılmakta ve bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde önemli etkilerde bulunmakta ve kansere yol açtıklarından şüphelenilmektedir (Acara vd. 2006).

1.7. Stockholm Sözleşmesi ve Sözleşme Kapsamında Yasaklanan/Kısıtlanan Kimyasalların Türkiye'deki Durumu

1962 - Rachel Carson tarafından yazılan Silent Spring pestisitlerin çevre üzerine zararlı etkilerini tanımlamış ve günümüzde mevcut olan ÇEVRE BİLİNCİ'nin oluşmasının temeli olarak nitelendirilmiştir.

70'ler ve 80'ler - Pekçok ülke çevreyi korumak için ulusal ölçekli önlemler almaya başladı.

90'lar – Pekçok toplantı ve forumda KOK'larla ilgili çalışmalar sunulmaya başladı.

Haziran 1996 - Devletlerarası Kimyasal Güvenlik Forumu 12 adet KOK için acil küresel önlem alınması gerektiği bildirilmiştir konuyla ilgili tavsiye kararları alınmıştır.

Şubat 1997 - Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) Karar No: 19/13C ile Küresel KOK anlaşmasının şekillendirilmesi için Hükümetlerarası KOK Değerlendirme Komitesi kuruldu.

Mayıs 2001 - Stockholm Sözleşmesi Konferansı, 129 ülkenin katılımı, 92 ülkenin sözleşmeyi imzalaması ile sonlandı. (Türkiye dahil)

2014 yılı itibari ile 179 ülke taraf oldu, 152 ülkede yürürlüğe girdi.

Sözleşmeye taraf olan ülkeler KOKların azaltılması ve tamamen ortadan kaldırılması için gerekli önlemleri almakla yükümlüdürler.

1940: Türkiye’de Pestisit Üretimi başladı.

1957: 6968 Sayılı Ziraî Mücadele ve Ziraî Karantina Kanunu çıkartıldı.

1960lar: PCBli trafolar yurtdışından ithal edilmeye başladı.

1970ler: Aldrin, dieldrin, heptaklor ve klordan yasaklandı.

1980: DDT ve lindan kısıtlandı.

1982: HCB yasaklandı.

1985: DDT ve Lindan yasaklandı.

1989: Toksafen yasaklandı.

1996: PCB ve HBB yasaklandı.

2001: Stockholm Sözleşmesi imzalandı.

2008: Ulusal Eylem Planı oluşturuldu.

2009: Ülkemiz sözleşmeye resmen taraf oldu.

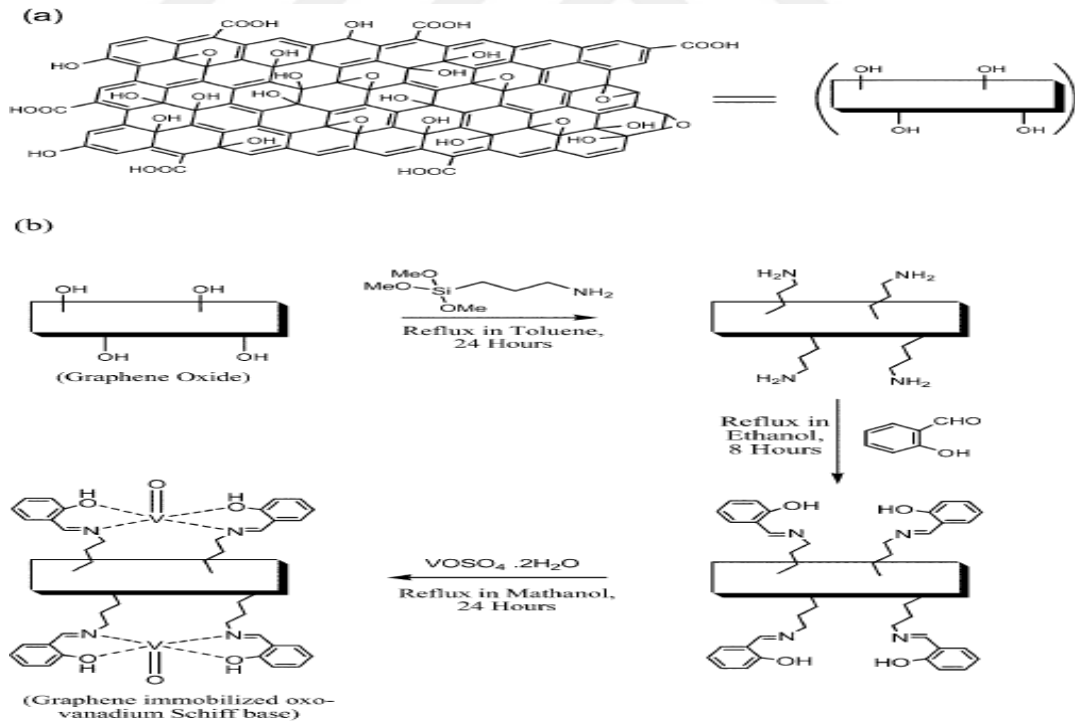
2014: Ulusal Eylem Planı güncellendi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

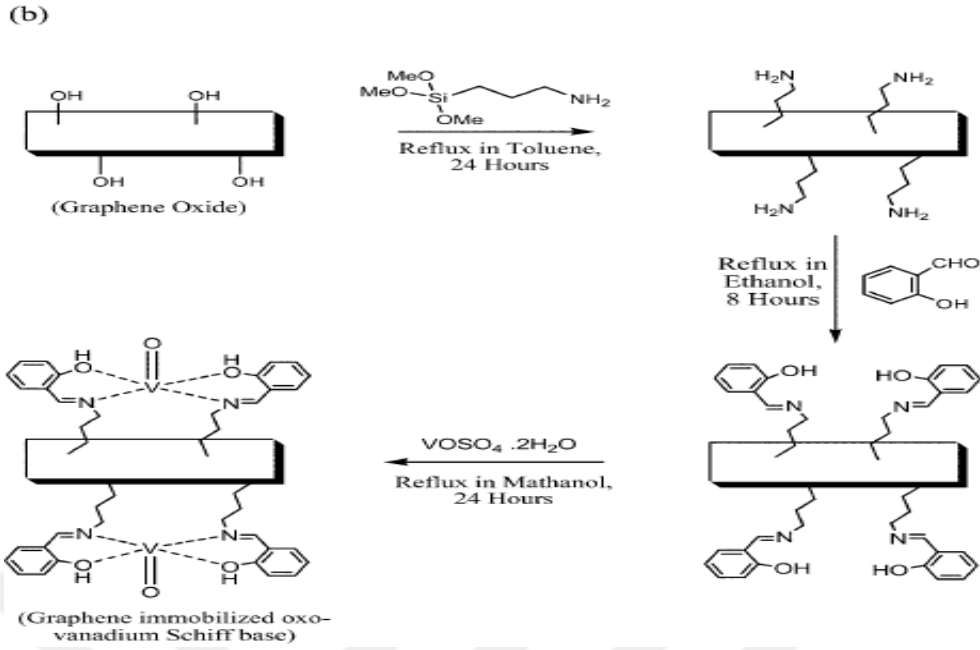
Grafen Oksitle Yapılan Çalışmalar:

Song vd. (2010) Karboksil gruplarıyla modifiye edilmiş Grafen oksit (GO-COOH) 3,3,5,5,-tetrametilbenzidin (TMB) peroksidaz substratını H_2O_2 varlığında mavi renkli reaksiyona katalizleyebilecek intrinsik peroksidaz benzeri aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Glukoz tayini için basit, ucuz ve yüksek duyarlılık ve seçici bir metod geliştirilmiştir ve medikal tanılardaki ve biyoteknolojidek GO – COOH bağının intrinsik peroksidaz aktivitesinin kullanımını kolaylaştıracağını iddia etmişlerdir.

Mungse vd. (2012) Hazırlanan grafen bağlı oxo-vanadium Schiff bazı ve onun homojen benzerinin katalitik potansiyeli tert-bütülperoksidaz oksidantı kullanılarak çeşitli alkollerin karbonil bileşiklerine oksidasyonunu çalıştıklarını rapor etmişlerdir (Şekil 2.1 – Şekil 2.2).

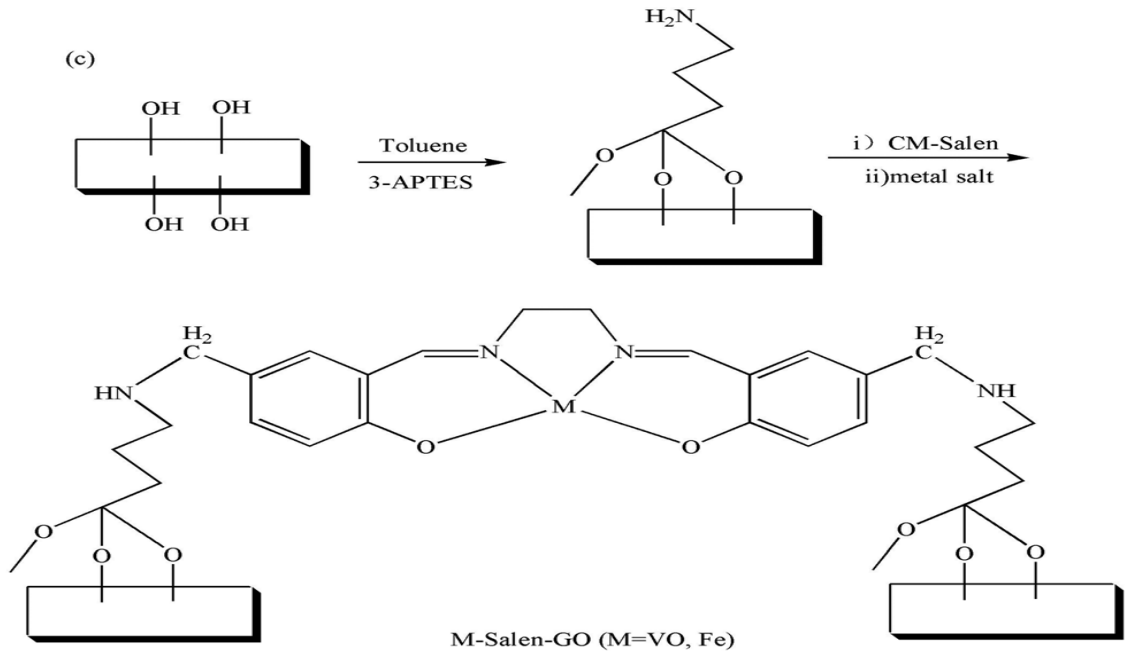


Şekil 2.1. Grafen Oksitten Schiff Bazı Sentezi



Şekil 2.2. Grafen oksitten Schiff bazı metal kompleksi sentezi

Li vd. (2013) Oksovanadyum(IV) ve Fe(III) salen kompleksleri tutturulmuş amino modifiye grafen oksit ($\text{NH}_2\text{-GO}$) aşamalı prosedürle sentezlenmiş ve hazırlanan materyaller stirenin aerobik oksidasyonunda kullanılmıştır. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Grafen oksitten Schiff bazı metal kompleksi eldesi

Yeni grafen oksite bağlı Cu(II) ve Co(II) salen kompleksleri (M-Salen-GO(M=Cu, Co)) aşamalı prosedürle sentezlenmiş ve stirenin epoksidasyonunda katalizör olarak incelenmiştir (Li vd., 2013).

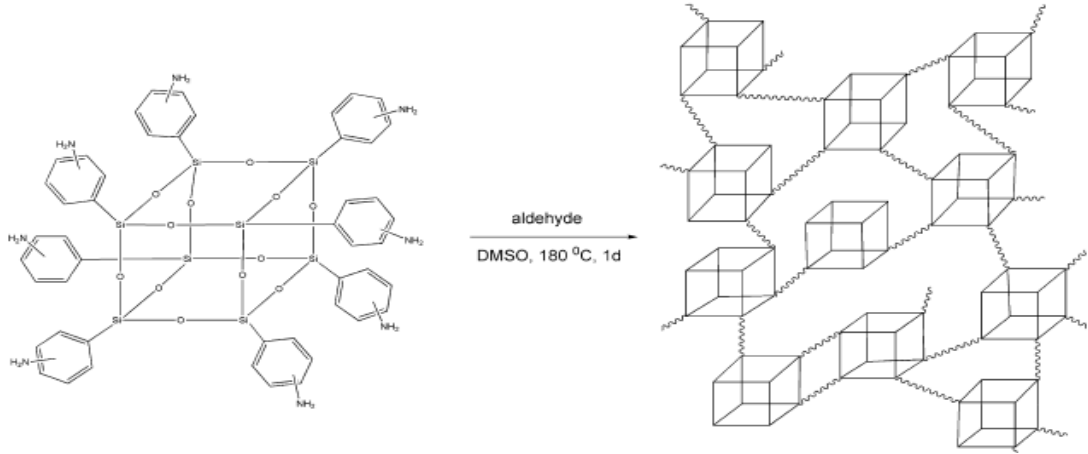
Shahriary ve Athawale (2014) grafit oksiti, Hummers metodu uygulanarak saflaştırılmış doğal grafit tozundan sentezlemişlerdir. Grafen oksit grafit oksitin distile su içerisinde ultrasonikatör ile ayrıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Ürünlerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri UV-vis spektroskopi, FTIR, X-ray toz difraksiyonu (XRD) ve SEM analizleriyle incelenmiştir. Grafen oksitin UV-vis spektromu C-C atomik bağı olarak nitelendirilen $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren yaklaşık 237 nm de maksimum absorpsiyon piki göstermiştir. FT-IR ve Raman sonuçları grafit oksitin tabakasında C=O, C-H, COOH ve C-O-C kimyasal bağıyla içeren oksijen atomundan kaynaklı yüksek oksidant özelliği göstermiştir. XRD sonuçları 2θ of 12.02° tabakalar arası boşluğun 0,77 nm 'ye eşit olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri ultra ince homojen grafen filmlerini göstermiştir. Grafen oksitle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun elektrokimyasal davranışları $K_3[Fe(CN)_6]$ redoks sistemi referansıyla incelenmiş ve elektrokimyasal davranışın elektron transferi tarafından kontrol edildiğini göstermiştir.

Julkapli ve Bagheri (2015) yayınladıkları derlemede bazı araştırmacıların metil oranj, metilen mavisi, rodamin B, p-klorofenol, 2,4-diklorofenoksiasetikasit ve reaktif kırmızı 195 gibi birçok organik kirletici için grafen destekli katalizörlerin iyi fotokatalizör özellikte olduğunu belirttiklerini rapor etmişlerdir.

Nipane vd (2015) Çinko nano çubukları (ZnONR) ile indirgenmiş grafen oksitten (RGO) nanokompozitler sentezlemiş ve XRD, TEM, UV-vis ve spektrofotometrik tekniklerle karakterize etmişlerdir. Nanokompozit materyalin, organik kirleticiler (boya atığı) için model bileşik olarak seçilen metilen mavisi (MB) ve metloranj (MO) ve bunların karışımları için oda sıcaklığında etkili bir katalizör olduğunu rapor etmişlerdir.

Grafen oksitle ilgili yapılan çalışmaların yanı sıra POSS ile ilgili yapılan çalışmalar şunlardır:

Qin vd. (2011) yaptıkları çalışmada yeni tip POSS temelli organik-inorganik amin gruplu hibrit materyalini sentezlemiş ve bu grupları dialdehit ile Schiff bazı oluşturmak suretiyle gözenekli bir yapı elde etmişlerdir (Şekil 2.4). Elde ettikleri materyalin karakterizasyon işlemleri için FT-IR, CP-MAS ^{13}C ve ^{29}Si NMR ve TG tekniklerini kullanmışlardır.



Şekil 2.4. POSS Sentezi

Carniato vd. (2012) Ti-POSS türevini sentezlemiş ve mezogözenikli amorf silika (SBA-15) yüzeyine tutturmuşlardır. Elde ettikleri materyalin epoksidasyon tepkimelerinde heterojen katalizör olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Vieira vd. (2015) oktakis[(tियोüre)propil] oktasilseskioksan (POSS-Pr-THIO) isimli yeni bir nanoyapılı organosilikat hazırlamış, karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları bu POSS türevinin ilk kez sentezlendiğini ve doğal sulardan Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} ve Zn^{2+} toksik iyonlarının giderilmesinde denendiğini bildirmişlerdir.

Organik kirliliklerin Giderimi İle İlgili Yapılmış olan Çalışmalar:

Kanel vd. (2003) çevre kirliliğinde aktif rol aldığını bildirdikleri polyaromatikhidrokarbonlar (PAHs) sınıfına model olarak seçtikleri fenantrenin degradasyonunu çalışmışlardır. Bunun için Fe(II) içerikli ve oksidant olarak hidrojen peroksitin kullanıldığı Fenton katalizörünü kullanmışlardır. Oksidasyon tepkimeleri heterojen ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda katalitik kinetik çalışmaları yapılmış ve oksidasyon mekanizmaları önerilmiştir.

Ramirez vd. (2007) yaptıkları çalışmada çeşitli demir tuzları tutturulmuş saponit kili temelli heterojen katalizörler kullanılarak Orange II'nin degradasyonu ve mineralizasyonu belirtilmiştir. Oksidasyon, çeşitli hidrojen peroksit konsantrasyonları varlığında ve geniş sıcaklık ve pH değerlerinde kesikli reaktörde yürütülmüştür. Üç farklı demir iyon miktarının (7, 5, 13.0 ve 17.0wt.%) ve Fe(II) asetat, Fe(II) okzalat, Fe(II) asetilasetonat ve Fe(III)asetilasetonat tuzlarının denendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Örnekler X-ray difraksiyonu, termal analiz, infrared spektroskopi, enerji dispersif spektroskopi ve 77K'de nitrojen adsorpsiyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Katalitik sonuçlar bu katıların Orange II çözeltilerinin dengradasyonu ve mineralizasyonu için uygun yapıda olduğunu göstermektedir ve uygun koşullarda her 1 litre çözelti için 90mg katalizör kullanarak 4 saat oksidasyon sonunda %91 toplam organik karbon giderimi (70 °C de) ve %99 boya degradasyonuna ulaşılmasına olanak sağlamıştır. Ayrıca katalitik çalışmalar sonucunda çözeltiye salınan demirin en kötü durumda 1 ppm den daha düşük, en iyi koşulda 0.09 ppm olduğunu bildirmişlerdir.

Ramirez vd. (2010) mükemmel özellikleri sebebiyle killerin (POLCs) özellikle kataliz olmak üzere çeşitli uygulamalarda geniş ölçüde kullanıldığını bildirmişlerdir. Bu makalede atık suların iyileştirilmesinde onların heterojen foto-fenton-benzeri gelişmiş oksidasyonundaki kullanımı, model ya da sentetik atık su ile gerçek atık sular için araştırılması rapor edilmiştir. Işık kaynağının dalga boyu, oksidant H₂O₂ bileşiğinin konsantrasyonu, katalizör miktarı, pH ve sıcaklık gibi temel değişken koşullarının proses performansına olan etkilerine özel bir dikkat verilmiştir. Gerçek uygulama için kullanılabilir çeşitli önemli teknolojik özellikler detaylı olarak tartışılmıştır. Özellikle de katalizörün kararlılığı, sürekli akışta kullanımı, oksidant eklenmesinin yöntemi, biyolojik proseslerde çevresel etki/birleşme özelliği ve UV yerine görünür ışıktaki uygulanabilirliği tartışılmıştır.

Guo vd. (2011) Rodamin B ve 4-Klorofenolün görünür bölge ışığı altında Ag-Ag/Fe₃O₄@SiO₂ manyetik nanopartikülü plasmonic fotokatalizörü ile fotodegradasyonunu çalışmış ve literatürdeki verilerle kıyaslandığında iyi sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Oksidasyon tepkimesinde katalitik etkinlik gösteren önemli grupların oksijen ve hidroksil radikallerin olduğu rapor etmişlerdir.

Chen vd. (2011) yayınladıkları çalışmada geçiş metal komplekslerinin sulardaki organik kirliliklerinin bertarafında nötr ortamda katalizör olarak kullanımının son zamanlarda dikkat çekici olduğunu bildirmiş ve elde ettikleri dikarboksi bipyridin-Fe(II) kompleksinin diklorofenol ve Orange II nin katalitik oksidasyon tepkimelerinde Fenton-benzeri katalizör olarak kullandıklarını rapor etmişlerdir.

Arsene vd. (2013) kalıcı organik kirleticiler sınıfına model olarak seçtikleri 4-klorofenol (4-CP)'un giderimini çalışmışlardır. Bu çalışmalarını katalizör olarak demir metali ve oksidant olarak hidrojen peroksitin seçildiği Fenton-benzeri katalitik

oksidasyon yöntemi ve adsorpsiyon yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. 4-CP'nin giderilmesi işleminde adsorpsiyon için doğal zeolit (SZMs) kullanmışlardır.

Brillas (2014) hazırladığı derlemede Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} içeren bileşiklerin kalıcı organik kirliliklerin bertarafında kullanıldıklarını belirtmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Bütanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Asetonitril: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Trietilamin: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- THF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- İzopropilalkol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Toluen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Ksilen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Kloroform: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Dimetilformamid: Merck firmasından temin edilmiştir.
- N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan(AEPTMS):Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Salisilaldehit (2-hidroksibenzaldehit): Merck firmasından temin edilmiştir.
- CuCl_2 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- FeCl_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- NaOH : Merck firmasından temin edilmiştir.
- H_2SO_4 : Merck firmasından temin edilmiştir.
- KMnO_4 : Merck firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan Cihazlar

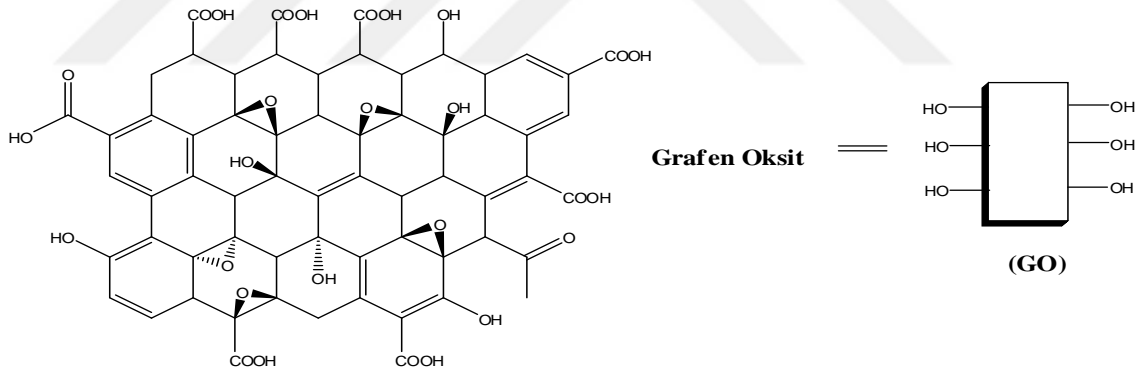
- Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Vakumlu Etüv: Nüve EV018 marka cihaz.
- İnfrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spektrum Two (U-ATR).
- NMR Cihazı: Bruker Biospin 300 MHz spectrometer, USA.
- Elementel Analiz Cihazı: LECO-CHNS-932.
- MP-AES: Agilent 4000 marka cihaz.
- TGA Cihazı: Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG).

3.2. Yöntem

3.2.1. Hummers Metodu ile Grafitten Grafit Oksit Eldesi;

Li vd. (2013) GO'yu hazırlamak için modifiye Hummer's metodunu kullanmışlardır (Hummers ve Offeman, 1958). Hummer's metodunda NaNO_3 patlayıcı etki yarattığından onlar yerine KMnO_4 'ün miktarını arttırarak sentezlemişlerdir.

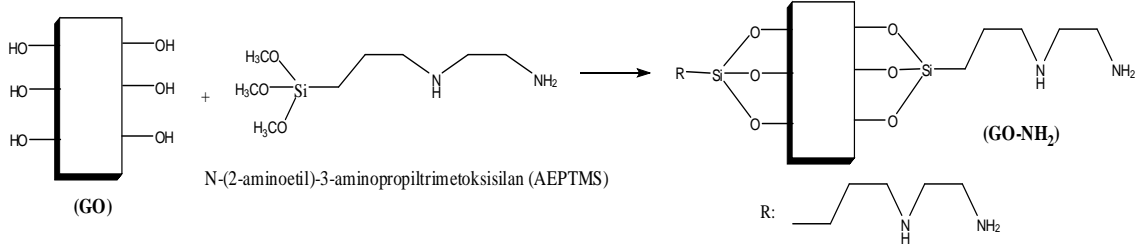
Bu çalışmada bu yöntem kullanıldı; 2,5 g grafit tozu 250mL derişik H_2SO_4 içeren balona aktarıldı. Karışım buz banyosunda 30 dk karıştırıldı. 7,5 g KMnO_4 soğutmayla ve karıştırmayla birlikte yavaşça eklendi. Reaksiyon karışımı 35°C de 30 dk karıştırıldı. Daha sonra karıştırmayla birlikte 115 mL deiyonize su yavaşça eklendi. Karışım 95°C de 15 dk ısıtıldıktan sonra 1000 mL 'lik behere aktarıldı. Sonunda 350 mL deiyonize su ve 25 mL %30'luk H_2O_2 çözeltisi behere aktarıldı. Çöken madde süzöldü, büyük miktarda %5lik HCl çözeltisi ve deiyonize su ile yıkandı ve 70°C de bir hafta kurutuldu. Kurutulan örneğin GO olarak tespiti için FT-IR, Raman ve elementel vb. analizleri yapıldı.



Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi

Mungse vd. (2012) yönteminin referans alındığı çalışmada; 1,0 g grafen oksit (GO) balondaki 250 mL kuru toluen aktarıldı ve ultrasonik banyo yardımıyla dispers (homojenize) edildi. Daha sonra üzerine 3-4 mL N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda azot atmosferinde 24 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Tepkime sonlandığında rengi koyulaşan madde çok miktarda toluen ve etanol ile

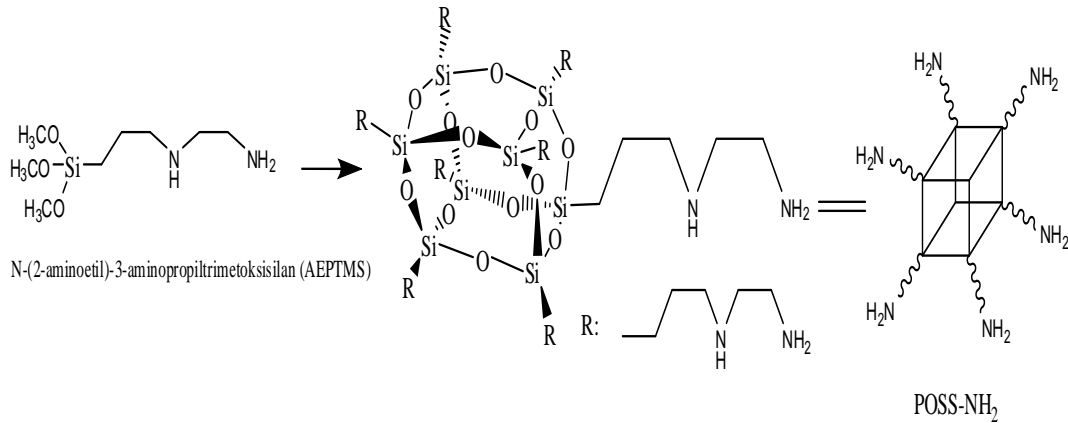
yıkandı ve 70 °C de etüvde kurutuldu. Elde edilecek GO-NH₂ nin yapı tayin işlemleri literatür referans alınarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.2. Organoamin Grafit Oksit Sentezi (GO- NH₂)

3.2.2. POSS Sentezi

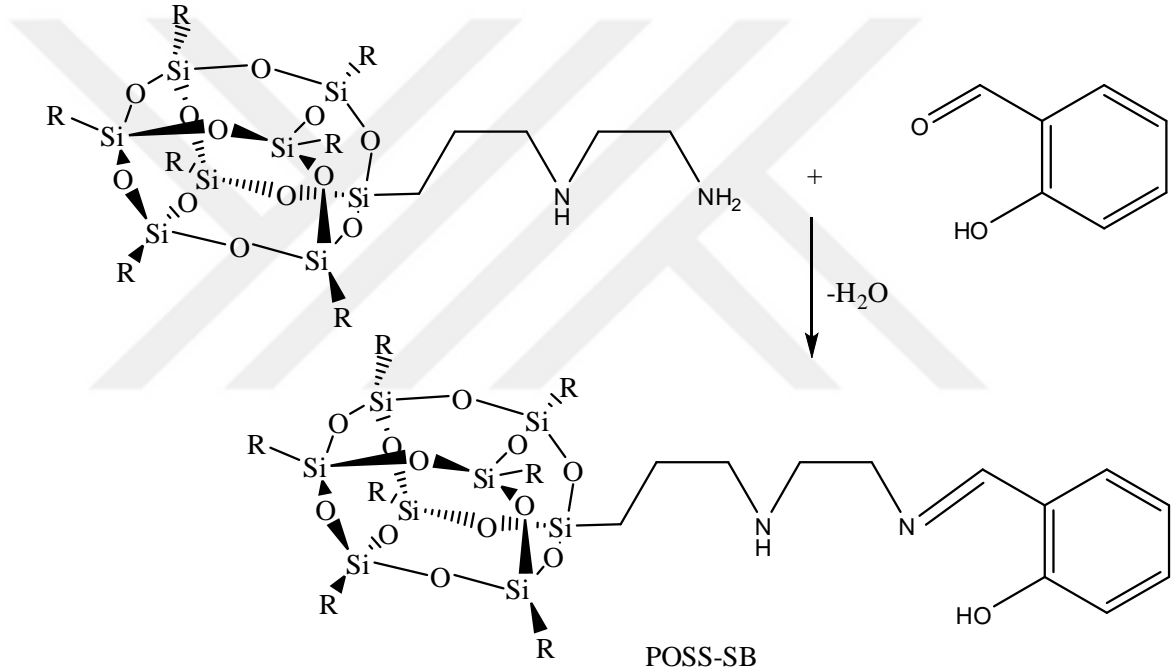
Zhang vd. (2006) uyguladıkları sentez yöntemi temel alınarak gerçekleştirilen çalışmada; 9,0 mL deiyonize su, 4,0 mL izopropilalkol (IPA), 1 mL asetonitril ve 0,2 mL tetraetil amonyum hidroksit 100 mL lik balona alınıp karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 17,0 mL N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEPTMS) 30 dk boyunca damla damla ilave edildi. Karışım 50 °C de geri soğutucu altında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve homojen hale getirildi. Aynı şartlarda tutulan çözeltide açsarı renkte katılar oluştu. Tepkime 12 saat daha devam ettirildi ve çökelekler süzüldü. Çok miktarda saf su ve sikloheksan ile yıkandıktan sonra elde edilen katı 100 °C de vakum altında 24 saatte kurutuldu. Elde edilen ürünün; FT-IR, UV-vis, Elementel (C, H, N ve Si (ICP)), ²⁹Si ve ¹³C NMR, TG-DTA, SEM vb. analizleri gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. POSS eldesi (POSS-NH₂)

3.2.3. POSS Bileşiminin Schiff Bazı Türevinin Sentezi

Primer amin grup bulunduran POSS-NH₂ ile salisilaldehitin tepkimesi sonucu POSS-SB isimli POSS Schiff bazı türevi elde edildi. Sentez için 0,01 mol POSS-NH₂ ile 0,02 mol salisilaldehit balonda geri soğutucu altında etanol çözeltisi şeklinde ısıtılarak karıştırıldı. Magnetik karıştırıcı gerçekleştirilen karıştırma işlemi yaklaşık 12 saat sürdürüldü. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen ürün bir kaç defa saf su ve etanol ile yıkadıktan sonra etüvde kurutuldu.

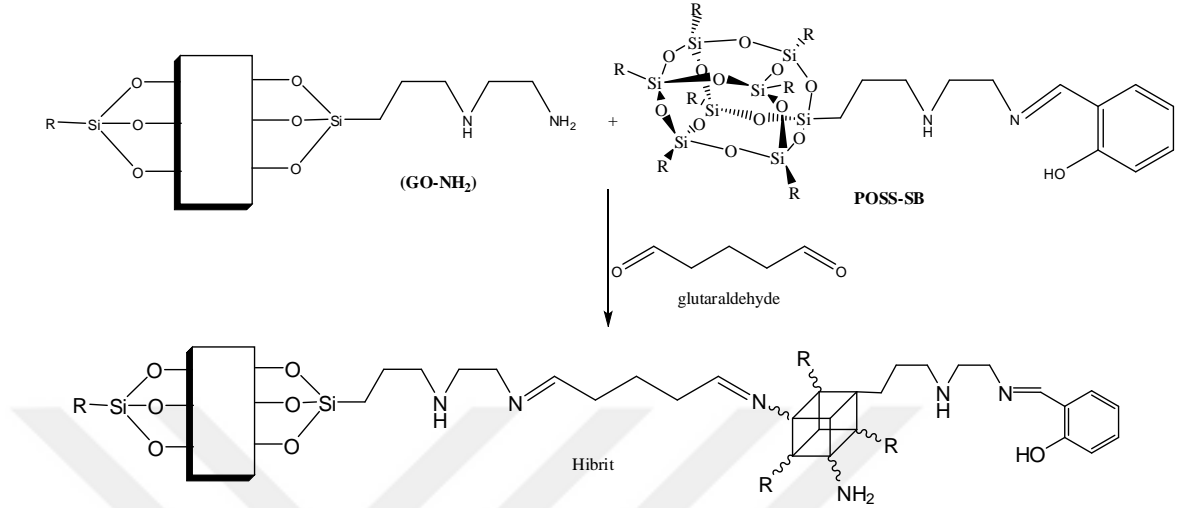


Şekil 3.4. POSS Bileşiminin Schiff Bazı Türevinin Sentez Şeması

3.2.4. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı (Hibrit) Bileşiminin Sentezi

Primer amin grup bulunduran POSS-SB ve GO-NH₂ bileşikleri balona alındı ve toluene veya etanol' de homojenize edildi. Üzerine stokiyometrik oranda glutaraldehit eklendi. Karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatılarak karıştırıldı. Tepkime sonlandırıldığında madde süzüldü ve toluen, etanol ile birkaç defa tepkimeye girmeyen aldehit türevinin uzaklaştırılması için yıkandı. Elde edilen bileşikler etüvde vakum

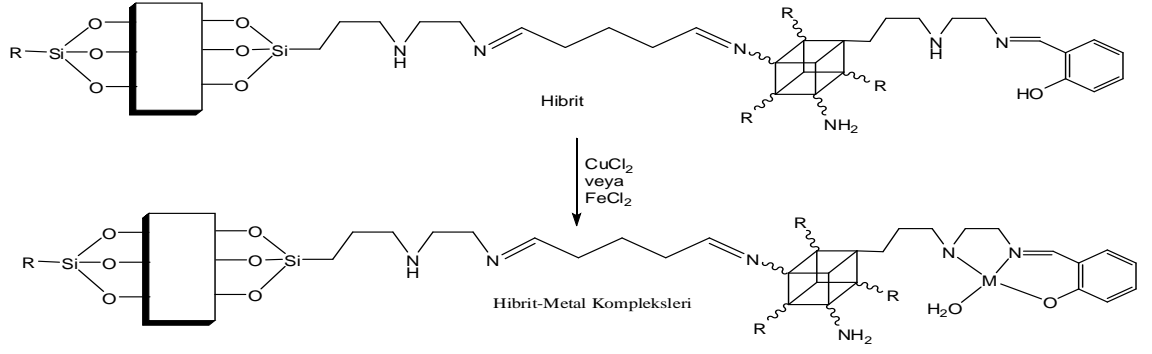
altında kurutulur ve FT-IR, Raman, Elementel, NMR, SEM, TGA gibi analizleri yapıldı.



Şekil 3.5. Hibrit bileşiğinin sentez şeması

3.2.5. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

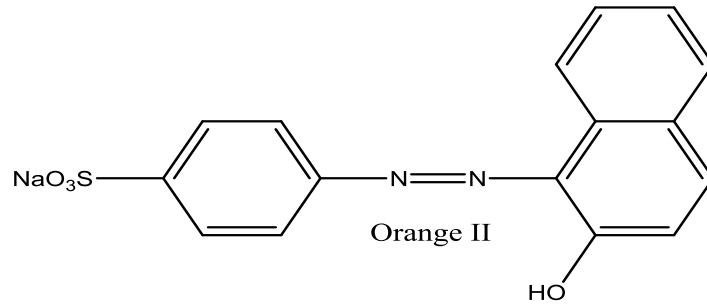
Çalışma kapsamında sentezlenen Grafit oksit ve POSS içeren Schiff bazı hibrit bileşiğinin Cu(II) ve Fe(II) kompleksleri izole edildi. Hibrit materyalinin metal kompleksleri sentezi için heterojen tepkime ortamı kullanıldı. 1,0 g hibrit materyali etanolde süspanse edildi ve ultasonik banyoda 30 dakika boyunca iyice dağılması sağlandı. Homojenize edildikten sonra ortama CuCl₂ (veya FeCl₂) tuzunun etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile 12 saat ısıtılarak karıştırıldı. Koyu renkli (yeşil-kahverengi) oluşan madde soğutulup süzgeç kağıdından süzüldü. Tepkime sonunda elde edilen hibrit -Cu(II) ve hibrit-Fe(II) kompleksleri birkaç defa saf su ve etanol ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60 °C de kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerin yapısal analizleri elementel analiz, FT-IR, SEM ve XRD ile gerçekleştirildi.



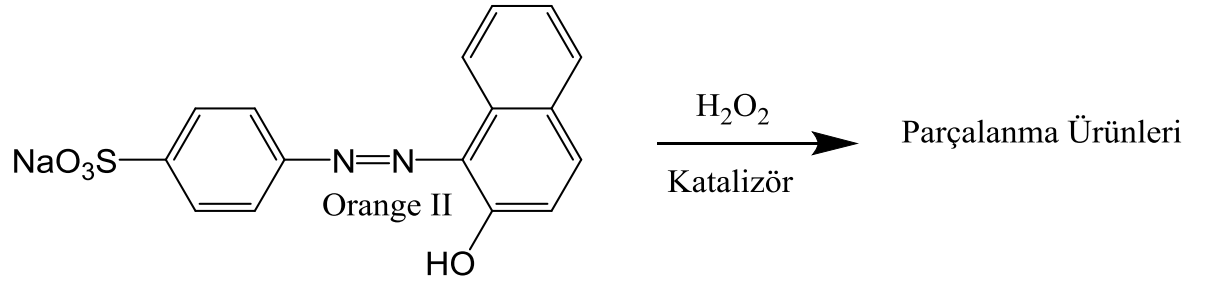
Şekil 3.6. POSS - Grafit Oksit Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentez şeması

3.2.6. Fotokatalitik Çalışmalar (Katalizör Denemeleri)

Boya atığı modeli olarak seçilen Orange II bileşiğinin degradasyon işlemleri için uygulanan fotokatalitik tepkimelerin etkinlik takibi UV-Vis spekt. cihazı ile 400-800 nm dalga boyu aralığındaki absorbands değişimi ile gerçekleştirildi. Oksidant olarak H_2O_2 kullanıldı. Katalizör miktarı 0,01g ve 0,001g kullanıldı. Orange II için 0,1 ve 0,5 M hazırlanan standart çözeltilerden oluşturulan kalibrasyon eğrisinden faydalanarak bozunmadan kalan Orange II miktarı tespit edildi. Orange II için maksimum absorbanda karşılık gelen dalga boyunun 485 nm olduğu gözlemlendi. Tezde yapılan denemelerin sonuçları literatürdeki veriler ile kıyaslandı.



Şekil 3.7. Orange II (boya) Bileşiği



Şekil 3.8. Orange II nin Katalizör Şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada çapraz bağlayıcılarla, GO ve POSS'den oluşan yeni tip hibrit materyali sentezlenmiştir. Organik bir malzeme olan Grafit oksit ile N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilandan (AEPTMS) kullanılarak sentezlenmiş olan POSS bileşiği, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan Glutaraldehit yardımıyla yeni tip hibrit materyalleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen hibrit materyali; elementel analiz (C, H, N), FT-IR, ¹³C NMR, TGA gibi analiz teknikleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1. Renk Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin renkleri Çizelge 4.1.' de belirtilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi literature bağlı kalınarak üretilen hibrit materyalinin her aşamasında gözlenen renk değişimleri istenen bileşiğin sentezlendiğine dair önemli bir veridir.

Çizelge 4.1 Sentezlenen bileşiklerin renk değerlendirmesi

	Malzeme	Renk
Grafit	Grafit	Siyah
Grafit oksit	Grafit oksit	Kahverengi
Hibrit	GO + POSS Schiff bazı	Sarı
Hibrit- Cu ²⁺	Cu ²⁺ Metal kompleksi	Mavi- yeşil
Hibrit- Fe ²⁺	Fe ²⁺ Metal kompleksi	Açık kahverengi

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen POSS ve hibrit bileşiklerinin C, H ve N elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Genellikle çözünürlük problemi olan bileşiklerde, elementel analiz tekniği en önemli analiz tekniklerinden biridir. Elementel analiz sonucunda elde

edilen değerlerden ayrıca C/N oranı değerleride hesaplanıp çizelgeye eklenmiştir. C/N oranında yapıların aydınlatılmasında önemli bir veri olacağı düşünülmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi deneysel çalışmanın her aşamasında C\N oranını düşmesi ile birlikte N oranının artması, elde edilen malzemelerde AEPTMS varlığına ve ayrıca C oranının azalması glutaraldehit çapraz bağlayıcısıyla bağlanmış olan POSS'nin etkinliğinin artmasıyla gerçekleşmiş olabileceği düşünülerek hedeflenen materyalin sentezlenmiş olduğuna dair önemli bir veri oluşturduğu düşünülmektedir.

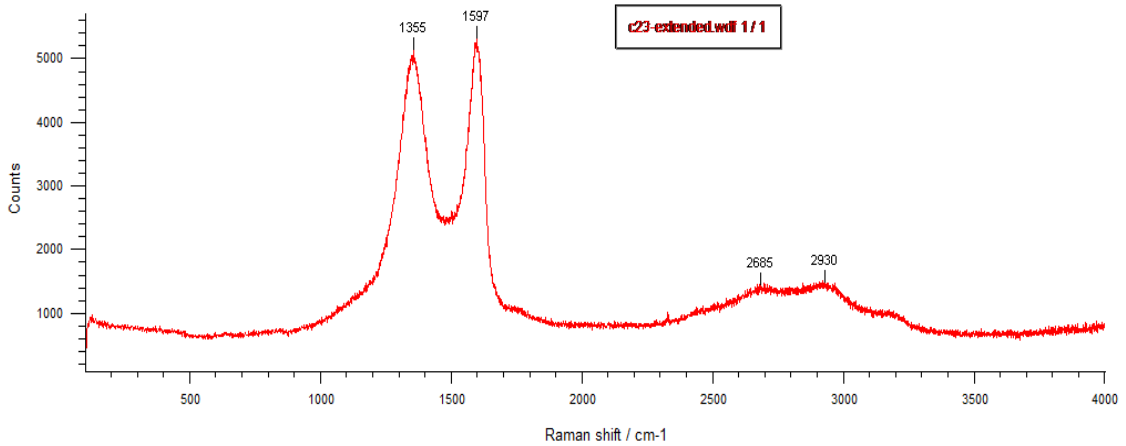
Çizelge 4.2 Elementel Analiz bulguları

Element	%C	%H	%N	%S	C\N	Cu ²⁺	Fe ²⁺
Grafit	40,90	2,35	1,65	4,30	24,79	-	-
Grafit oksit	50,80	2,77	5,22	3,92	9,73	-	-
Hibrit	56,46	6,44	9,45	-	5,97	-	-
Hibrit-Cu ²⁺	25,07	5,42	8,11	5,95	3,09	6,5	-
Hibrit-Fe ²⁺	23,33	5,29	10,72	7,80	2,18	-	6,2

4.3. Raman Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

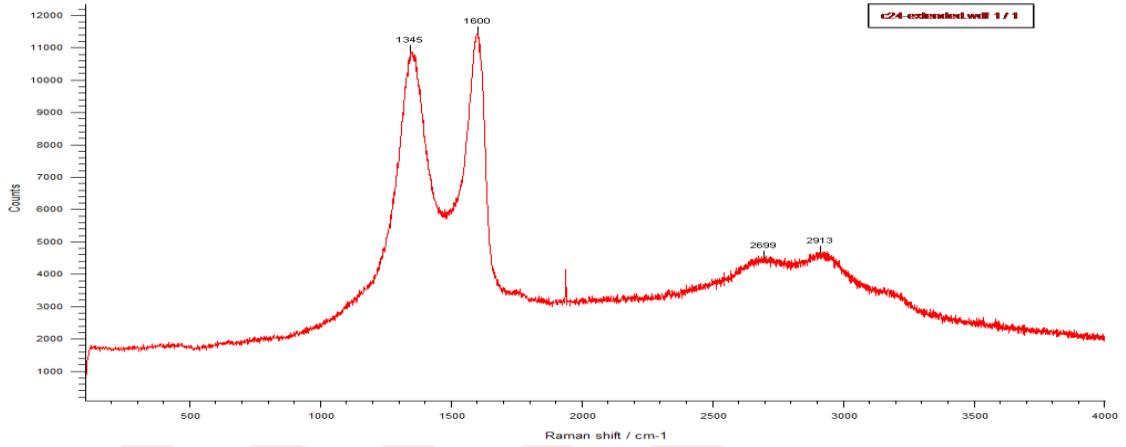
Sentezlenen Grafit ve Grafit Oksit'in Raman spektrumları değerlendirilmiştir.

Grafit'in Raman spektrumunda (Şekil 4.1) Grafit'in 1355 cm⁻¹ ve 1597 de gözlemlenen güçlü banda karşılık gelen yaklaşık olarak 5000 ve 5100 cm⁻¹ intensiti değeri literatürde anlatılan yapı analizine birebir uymaktadır. Bu uyum hedeflenen malzemenin elde edildiğine dair önemli bir veridir.



Şekil 4.1. Grafit'in Raman spektrumu

Grafit Oksit'in Raman spektrumunda (Şekil 4.2) Grafit oksit'in 1345 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü banda karşılık gelen yaklaşık olarak 11000 ve 11100 cm^{-1} intensiti değeri literatürde (Li vd. 2013) verilen yapı analizine birebir uymaktadır. Bu uyum hedeflenen malzemenin elde edildiğine dair önemli bir veridir.



Şekil 4.2. Grafit Oksit'in Raman spektrumu

4.4. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen grafit, grafit oksit ve yeni tip hibrit malzemelerinin FT-IR spektrumları Çizelge 4.3'de değerlendirilmiştir.

Grafit'in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3) Grafit'in 1594 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü band ve 1514 cm^{-1} de gözlemlenen band sırasıyla C-H ve C=C gruplarına aittir. Bu gruplarda Grafit malzemesinde yoğun bir şekilde bulunan bağ gerilimlerine ait piklerdir.

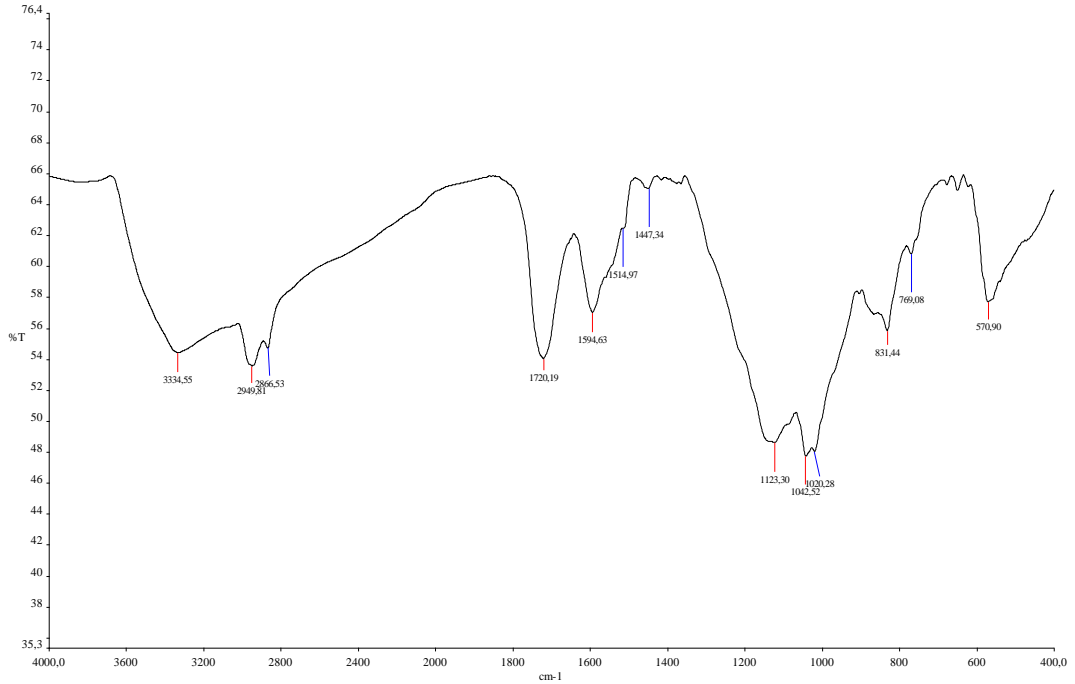
Grafit Oksit'in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.4) Grafit oksit'in 2972 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü band ve 1048 cm^{-1} de Grafit'e göre daha da keskinleşerek büyüdüğü gözlemlenen band sırasıyla O-H ve C-O-C gruplarına aittir. Bu gruplarda Grafit malzemesinin yükseltgenerek Grafit Okside dönüştüğüne dair önemli bir veridir.

Hibrit'in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.5) Grafit oksit' in 2972 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü band ve 1048 cm^{-1} de gözlemlenen ve sırasıyla O-H ve C-O-C band gruplarının ve ayrıca POSS bileşiğinde bulunan 1100 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} de dış şekilde gözlemlenen Si-O-Si grubuna ait olduğu düşünülen iki ayrı pik'in varlığını sürdürmesi

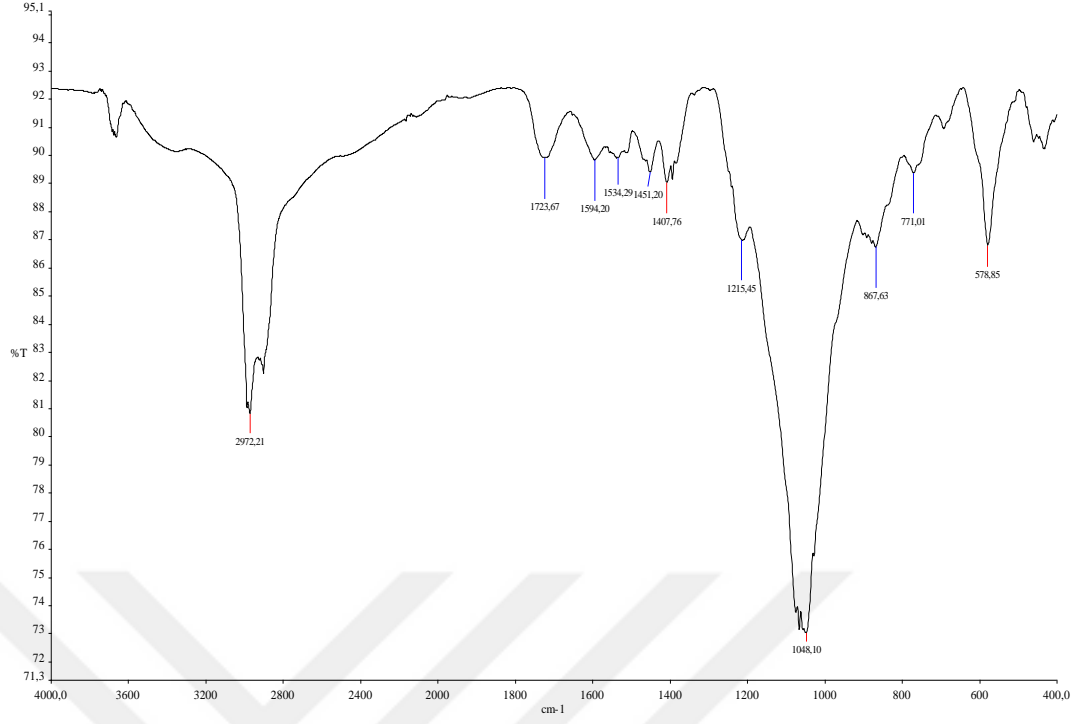
yanı sıra 753 cm^{-1} de gözlemlenen pikin salisilaldehitten kaynaklandığı düşünüldüğünde hedeflenen Hibrit mataryelinin eldesi konusunda ciddi bir veri teşkil etmektedir.

Hibrit - Cu^{2+} 'nın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.6) Grafit oksit'in 2972 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü band ve 1048 cm^{-1} de gözlemlenen ve sırasıyla O-H ve C-O-C band gruplarının ve ayrıca POSS bileşiğinde bulunan 1034 cm^{-1} ve 1082 cm^{-1} de dış şekilde gözlemlenen Si-O-Si grubuna ait olduğu düşünülen iki ayrı pik'in varlığını sürdürmesinin yanı sıra salisilaldehitten ait olduğu düşünülen 753 cm^{-1} de deki pikin 603 cm^{-1} dolaylarına kaydığı gibi diğer bağ gerilimleri arasındaki band kayması, hedeflenen Hibrit - Cu^{2+} mataryelinin eldesi konusunda ciddi bir veri teşkil etmektedir.

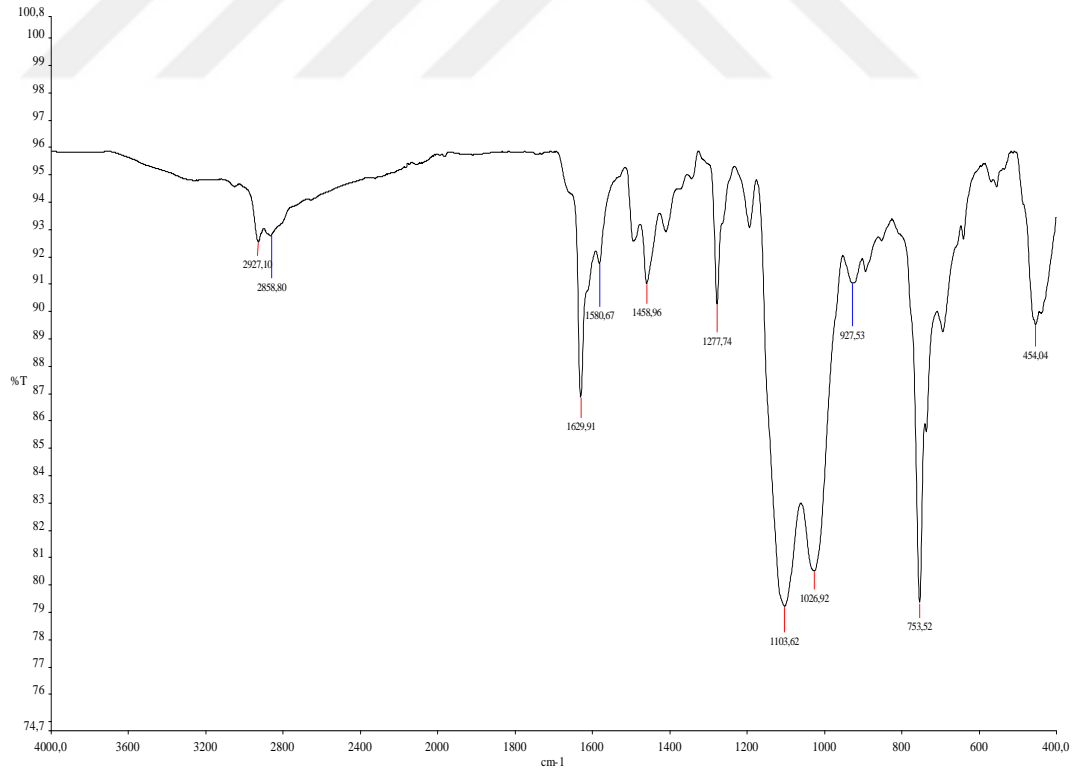
Hibrit - Fe^{2+} 'nın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7) Grafit oksit'in 2972 cm^{-1} de gözlemlenen güçlü band ve 1048 cm^{-1} de gözlemlenen ve sırasıyla O-H ve C-O-C band gruplarının ve ayrıca hibrit bileşiğinde bulunan 1100 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} de dış şekilde gözlemlenen Si-O-Si grubuna ait olduğu düşünülen iki ayrı pik'in tek pike düşerek ve genişleyerek varlığını sürdürmesinin yanı sıra salisilaldehitten ait olduğu düşünülen 753 cm^{-1} de deki pikin 608 cm^{-1} dolaylarına kaydığı gibi diğer bağ gerilimleri arasındaki band kayması, hedeflenen Hibrit - Fe^{2+} mataryelinin eldesi konusunda ciddi bir veri teşkil etmektedir.



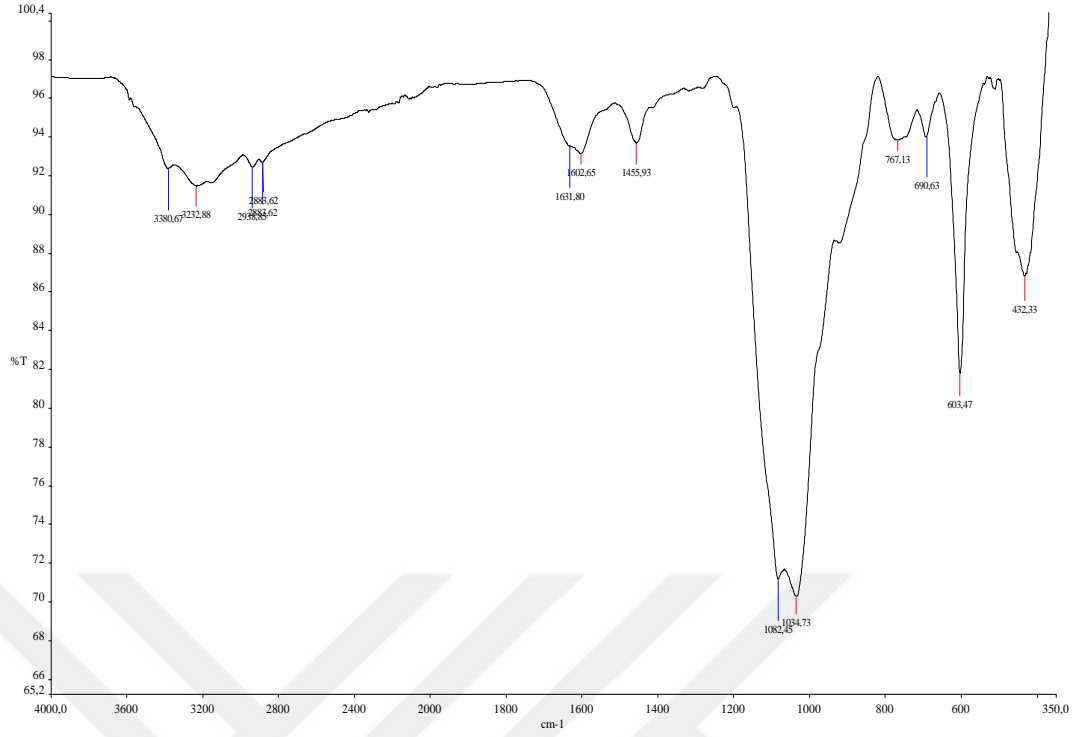
Şekil 4.3. Grafit'in FT-IR spektrumu



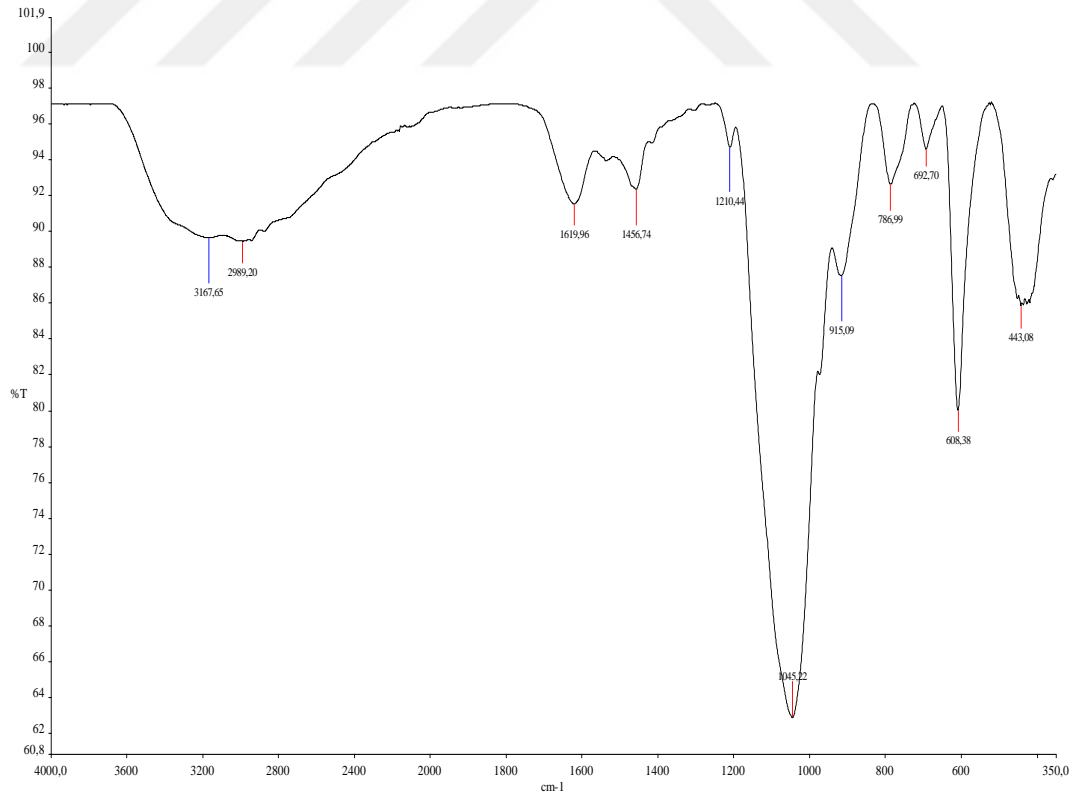
Şekil 4.4. Grafit Oksit'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.5. Hibrit'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.6. Hibrit - Cu²⁺'nin FT-IR spektrumu



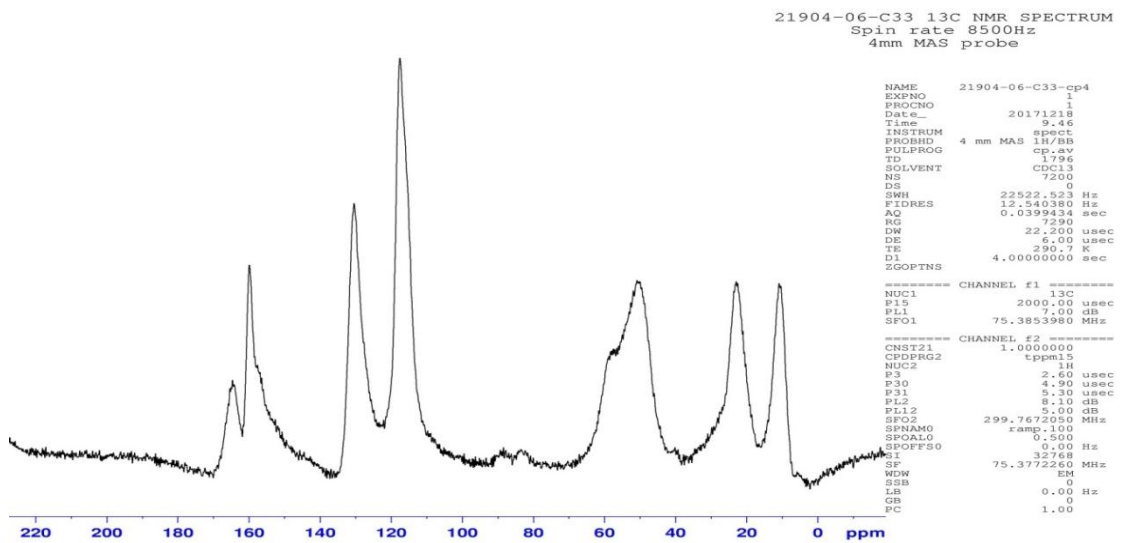
Şekil 4.7. Hibrit - Fe²⁺'nin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum sonuçları

Bileşik	Si-O-Si (cm ⁻¹)	O-H (cm ⁻¹)	C-O-C (cm ⁻¹)	C=N (cm ⁻¹)	C-H (cm ⁻¹)
Grafit	-	-	1123	-	1594
Grafit Oksit	-	3123	1048	-	1594
Hibrit	1026	-	1103	1629	1629
Hibrit - Cu ²⁺	1034	3380	1082	1631	1631
Hibrit - Fe ²⁺	1045	3167	-	1619	1619

4.5. NMR Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Şekil 4.8 da görülen 10 ile 30 ppm deki pikler literatur ışığında değerlendirildiğinde alifatik CH₂ bağlarından kaynaklandığını ve bu bağların bizim elde ettiğimiz yeni hibrit materyalinde bulunan AEPTMS ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan glutaraldehitte bulunan alifatik CH₂ lerden kaynaklandığını söyleyebiliriz. 50 ppm deki pikin ise karbona bağlı NH geriliminden kaynaklandığını söyleyebiliriz. 110 ile 130 ppm deki pikler ise yapıda aromatik bir yapının olduğunu göstergesidir. Buda elde edilmesi hedeflenen hibrit materyalinde bulunduğunu iddia ettiğimiz salisilaldehitin varlığıyla ilgili önemli bir veridir. 160 ve 165 pikleri sırasıyla salisilaldehitte bulunan karbon azot arasındaki çift bağa diğeri ise karbon ile hidroksil arasındaki gerilime işaret etmektedir.

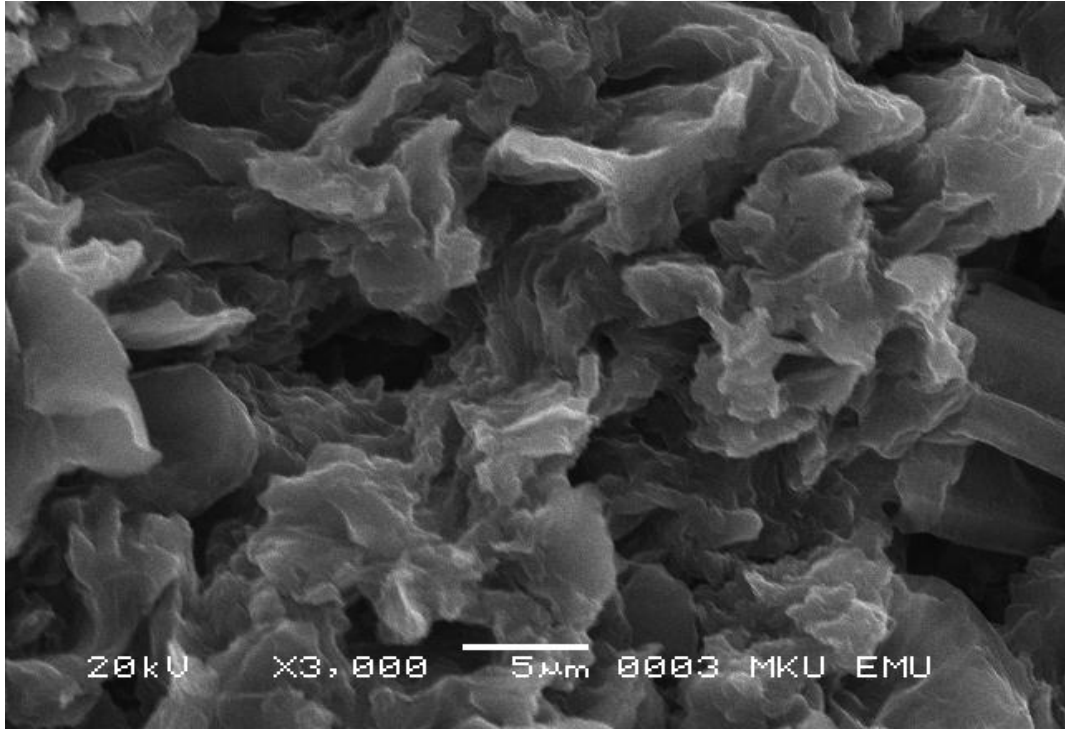


Şekil 4.8. Hibrit'in ¹³C NMR spektrumu

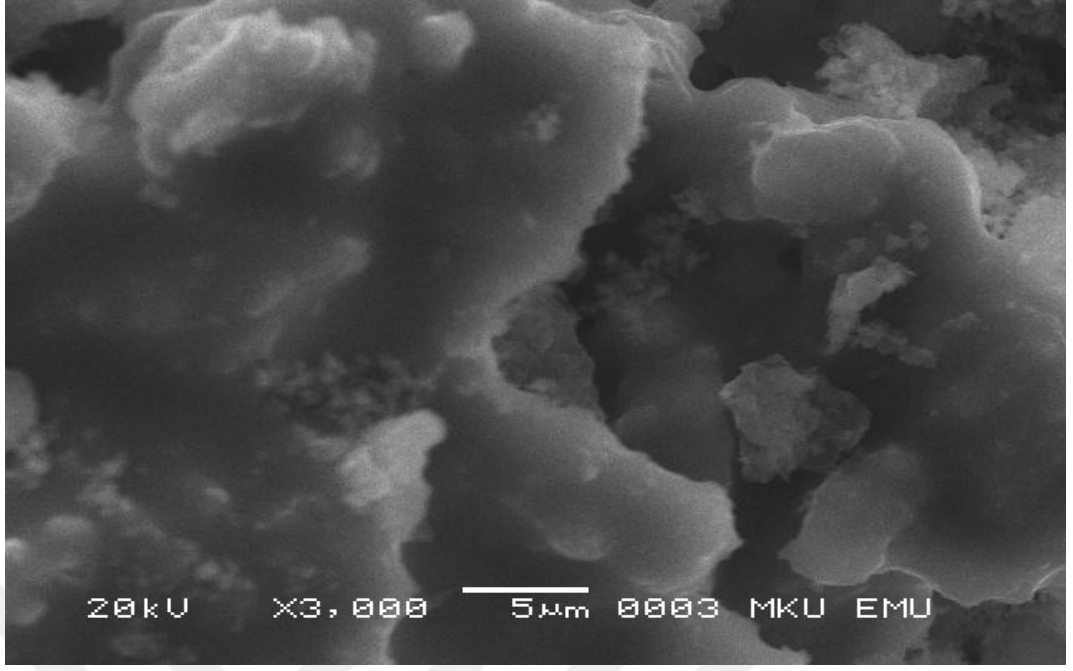
4.6. SEM Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

SEM analiz sonuçları, herbir bileşik ve hibrit malzemeleriyle birlikte değerlendirildiğinde tüm bileşiklerle ilgili her birinin SEM görüntüsü bir diğerine göre farklılık göstermektedir.

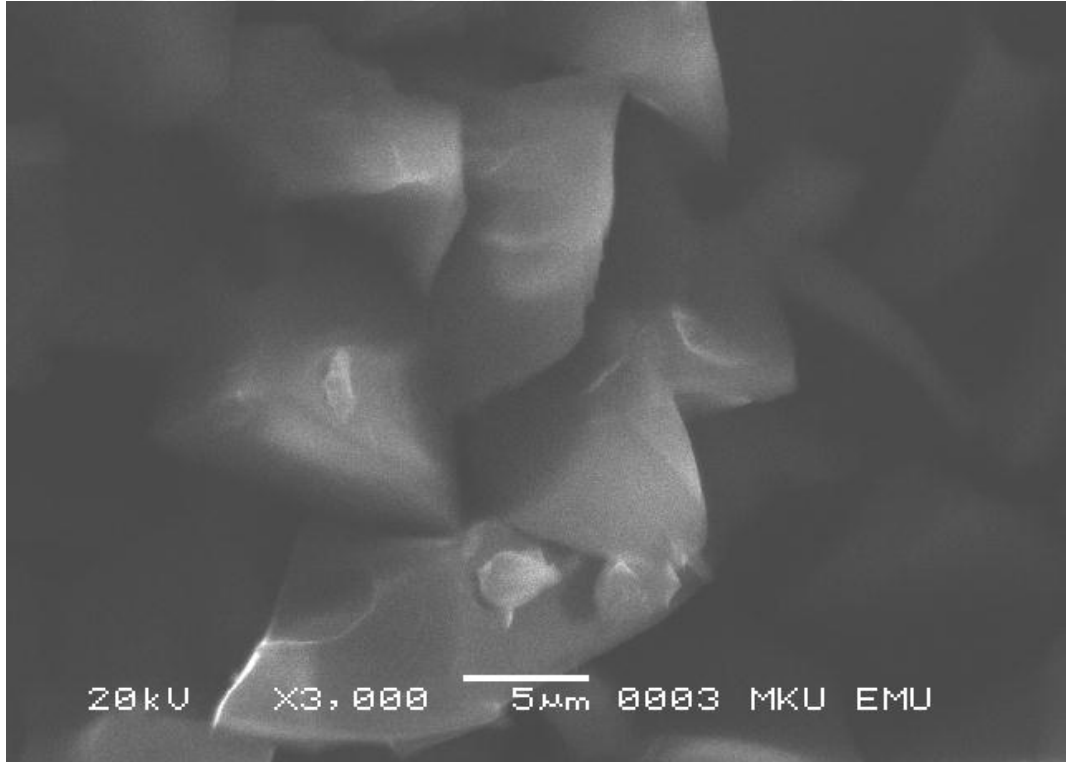
Grafit ile grafit oksit yüzeylerine ait SEM görüntülerinde gözlemlenen farklılığın grafit oksidasyonu sonucu yüzeyde oluşan yeni fonksiyonel gruplarının varlığından ileri geldiği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 4.9 – Şekil 4.10). Hibrit bileşiğinde ise yapıya salisilaldehit'in katılmasıyla birlikte Şekil 4.11'de görüleceği gibi bileşiğin SEM görüntüsü deki farklılık çok net bir şekilde görülecektir. Daha sonra Hibrit- Cu^{2+} ve Hibrit - Fe^{2+} bileşiklerinin sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13' deki SEM görüntülerindeki farklılık hedeflenen yeni tip hibrit bileşiğinin elde edildiğine dair önemli bir veri sağlamaktadır.



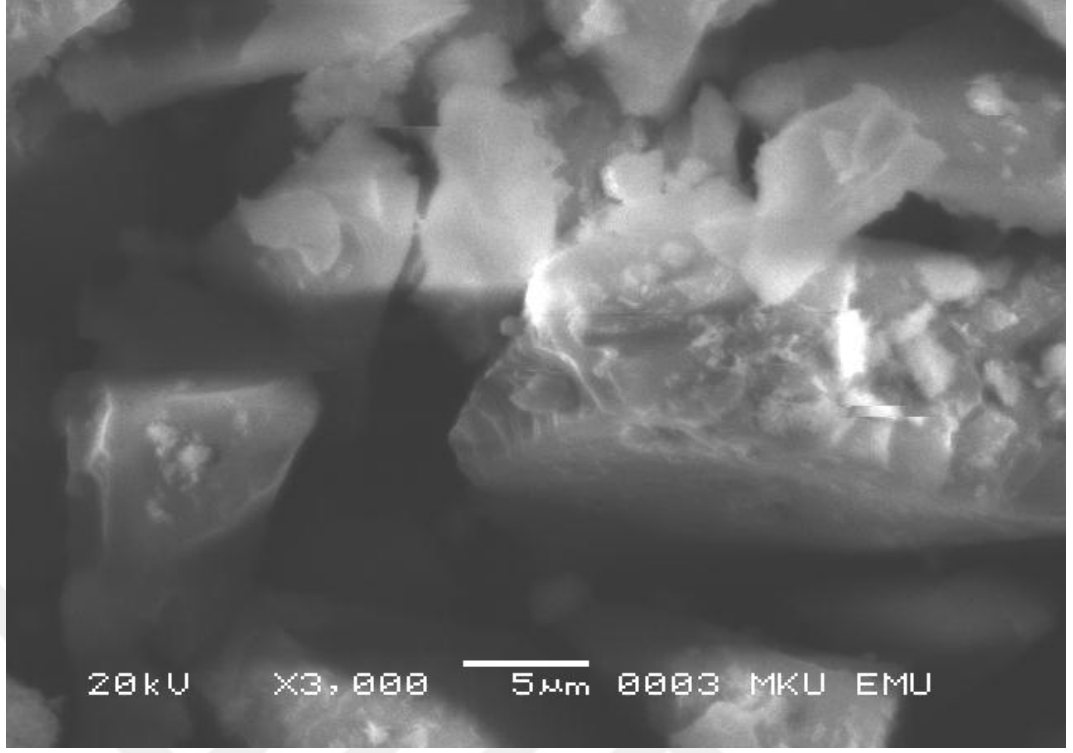
Şekil 4.9. Grafit'in SEM Görüntüsü



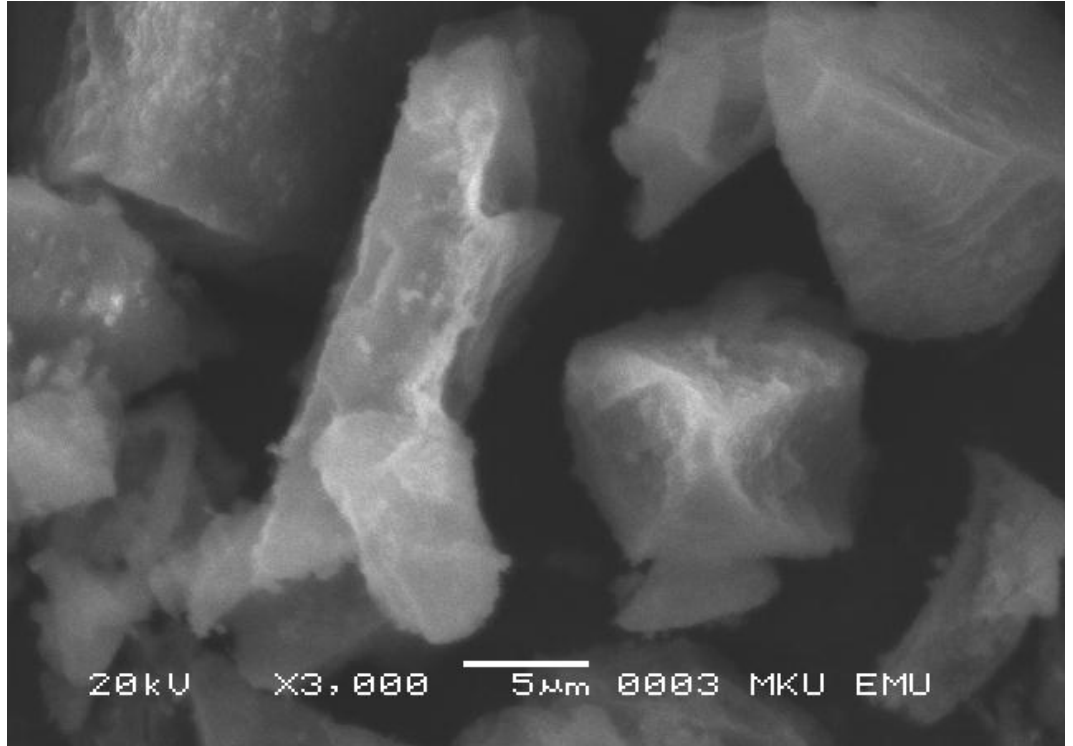
Şekil 4.10. Grafit Oksit'in SEM Görüntüsü



Şekil 4.11. Hibrit'in SEM Görüntüsü (GO - POSS - Salisilaldehit)



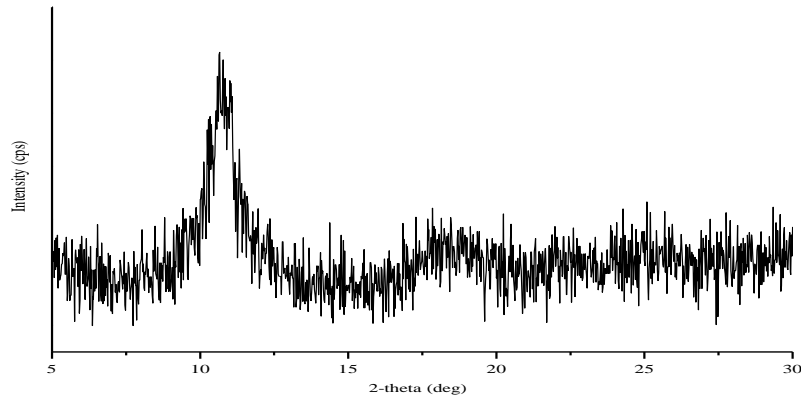
Şekil 4.12. Hibrit - Cu²⁺ 'nin SEM Görüntüsü



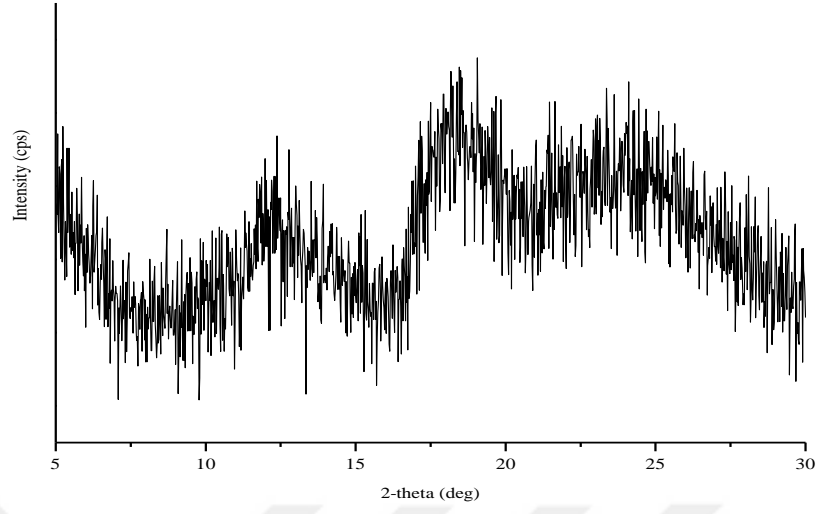
Şekil 4.13. Hibrit - Fe²⁺'ün SEM Görüntüsü

4.7. XRD Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

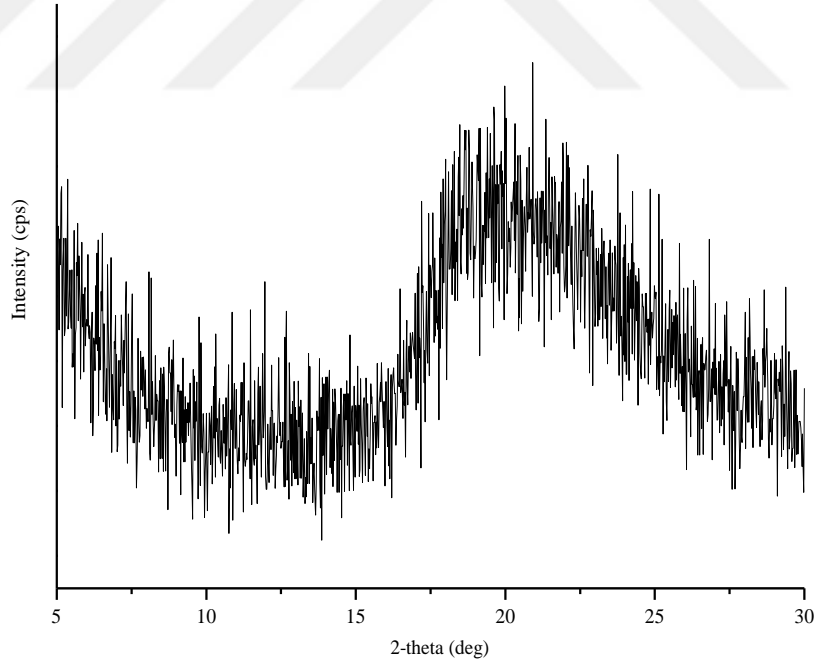
Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin yapı tayin işlemlerinde toz XRD (X Işını Toz Kırınımı) analizleri kullanılmıştır. Grafit, Grafit Oksit, Hibrit, Hibrit - Cu^{2+} , Hibrit - Fe^{2+} , ye ait XRD difraktogramları Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18' de verilmiştir. Analiz bulguları değerlendirildiğinde sentezlenen her bileşiğin XRD sonuçlarının bir birinden farklı olduğu görülmüştür. Maddenin kristal yapı özelliği arttıkça elde edilen piklerin keskinleştiği buna karşın amorf özellik arttıkça piklerin yayvanlaştığı literatürden bilinmektedir. Bu bağlamda özellikle hibrit materyalleri ve metal komplekslerine ait XRD difraktogramlar incelendiğinde piklerin yayvanlaştığı görülmüştür. Bu özelliklere ek olarak birden fazla pik gözlenmesinin, sentezlenen materyalin birbirini tekrarlayan farklı gruplardan ileri geldiği sonucuna ulaşılabilir. Toz XRD analizleri yardımıyla maddelerin kristalinite özellikleri ve türevlendirme bilgisi ortaya konurken aynı zamanda elementel olarak da bilgi sahibi olunabilmektedir. Bunun için hibrit materyalinde POSS ye ait Si ve O atomlarının varlığını göstermiş olması, hedeflenen materyalin sentezlenebildiği sonucunu desteklemiştir. Ayrıca hibrit materyalin Cu (II) ve Fe(II) komplekslerine ait XRD difraktogramları ayrıntılı bir şekilde değerlendirildiğinde yapılarda Cu^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının varlığına rastlanmıştır. Bu sonuç ile planlanan sentez çalışmalarının amacına ulaştığına dair önemli bir kanıt elde edilmiş oldu. Sonuç olarak çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapı tayin işlemleri için XRD analizleri destekleyici veriler oluşturmuştur.



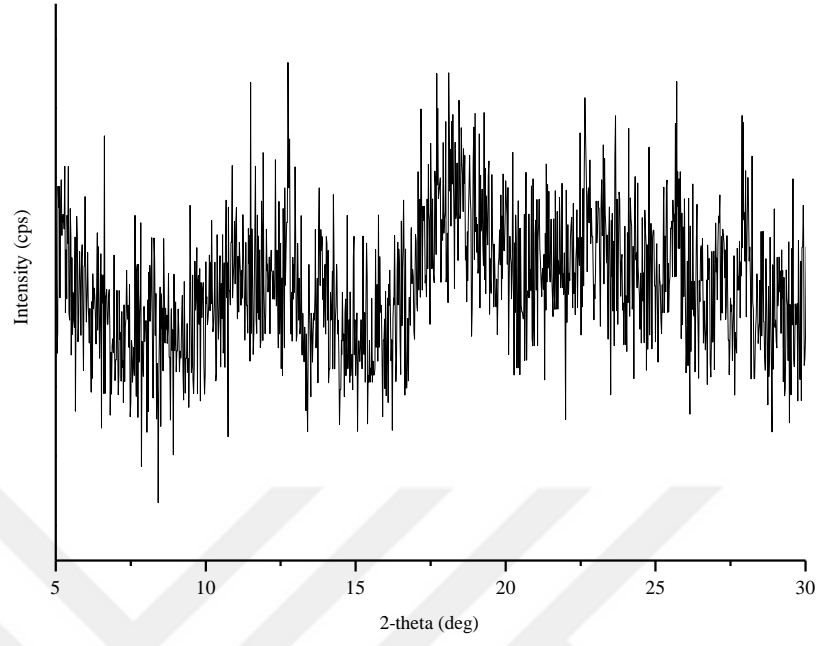
Şekil 4.14. Grafit'in XRD Analiz Spektrumu



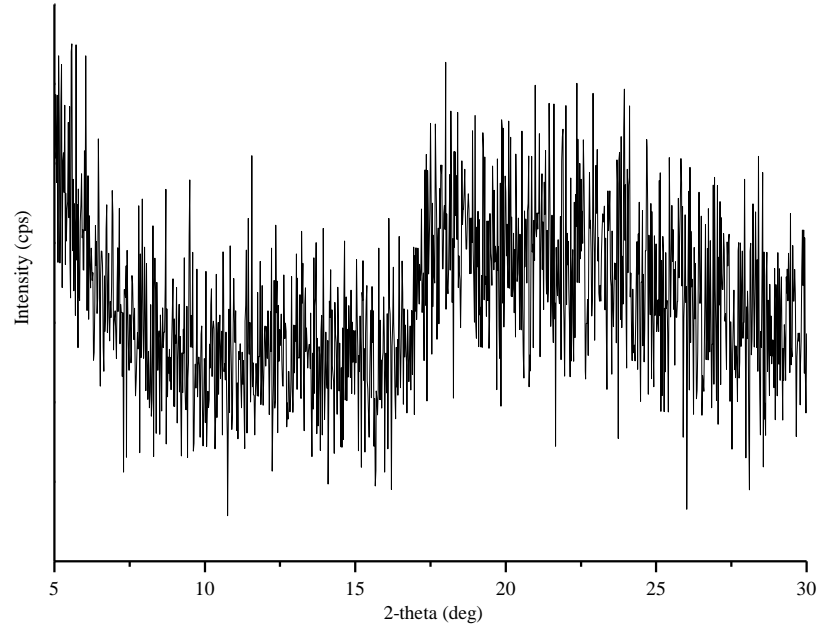
Şekil 4.15. Grafit Oksit'in XRD Analiz Spektrumu



Şekil 4.16. Hibrit'in XRD Analiz Spektrumu



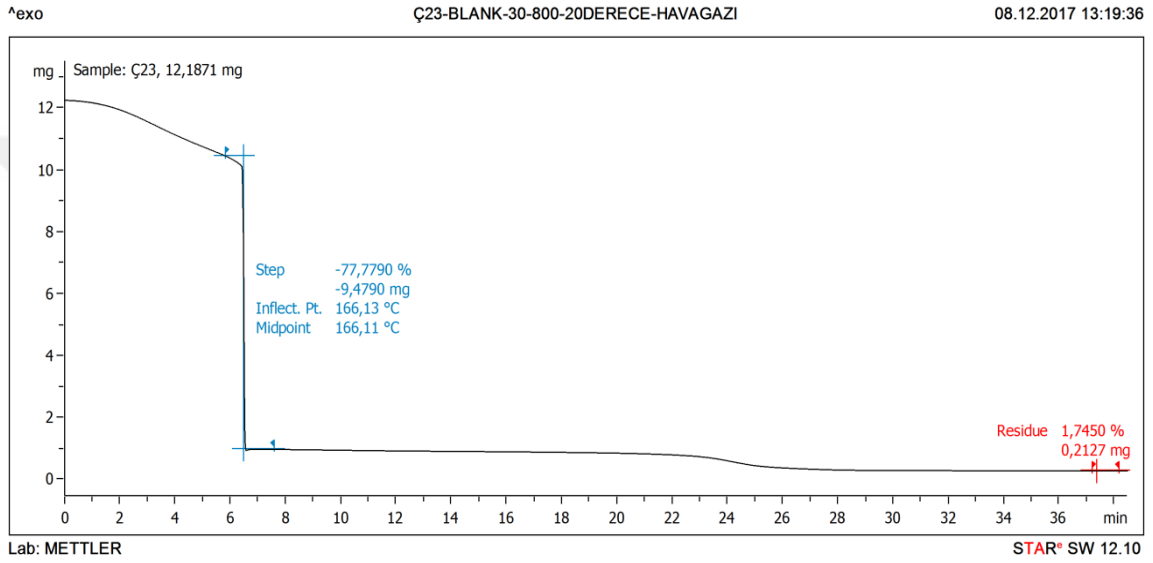
Şekil 4.17. Hibrit - Cu^{2+} 'in XRD Analiz Spektrumu



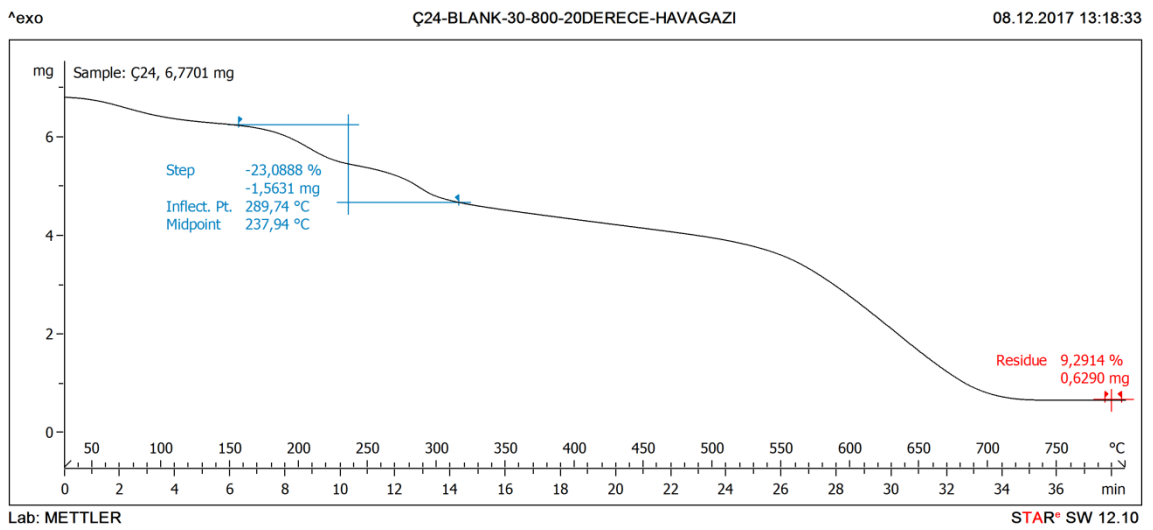
Şekil 4.18. Hibrit - Fe^{2+} 'nin XRD Analiz Spektrumu

4.8. TGA Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Grafit'e ait TGA termogramı Şekil 4.19'da verilmiştir. Grafit'in termal analiz sonucu değerlendirildiğinde 150 °C civarında keskin bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum kompleksteki su moleküllerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar FT-IR spektrum sonuçlarını ve diğer analiz sonuçlarını da desteklemektedir. Grafit'in ana bozunma olayı 150°C civarında başlayıp 700°C'ye kadar devam etmektedir.



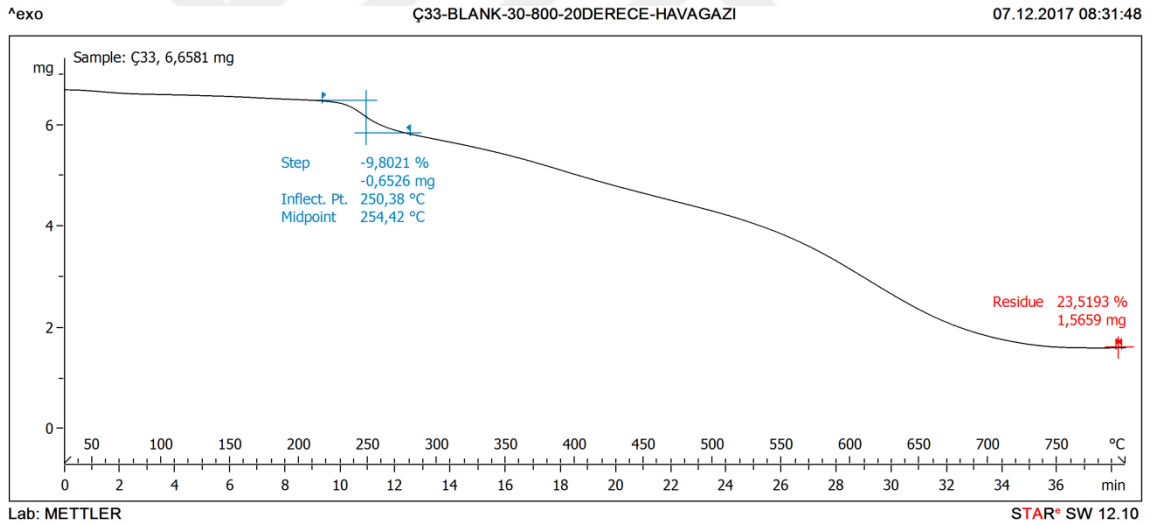
Şekil 4.19. Grafit'in TGA termogramı



Şekil 4.20. Grafit Oksit'nin TGA termogramı

Grafit Oksit'e ait TGA termogramı Şekil 4.20'de verilmiştir. Grafit Oksit'in termal analiz sonucu değerlendirildiğinde 150 °C aralığında kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum kompleksdeki su moleküllerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar FT-IR spektrum sonuçlarını ve diğer analiz sonuçlarını da desteklemektedir. Grafit Oksit'in ana bozunma olayı 150°C civarında başlayıp 700°C'ye kadar devam etmektedir.

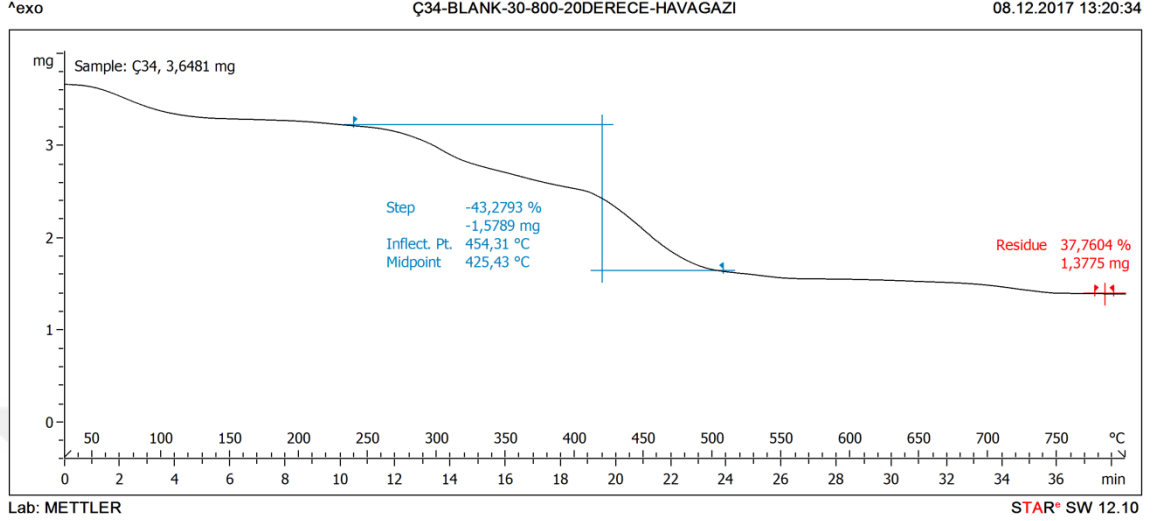
Hibrit'in ait TGA termogramı Şekil 4.21'de verilmiştir. Hibrit'in termal analiz sonucu değerlendirildiğinde 150-2200 °C aralığında hafif kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum kompleksdeki su moleküllerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar FT-IR spektrum sonuçlarını ve diğer analiz sonuçlarını da desteklemektedir. Hibrit'in ana bozunma olayı 150 °C civarında başlayıp 700 °C'ye kadar devam etmektedir. %23,519 lük kalıntı ise hedeflenen hibrit materyalinin elde edilmiş olmasıyla ilgili ciddi bir veri teşkil etmektedir.



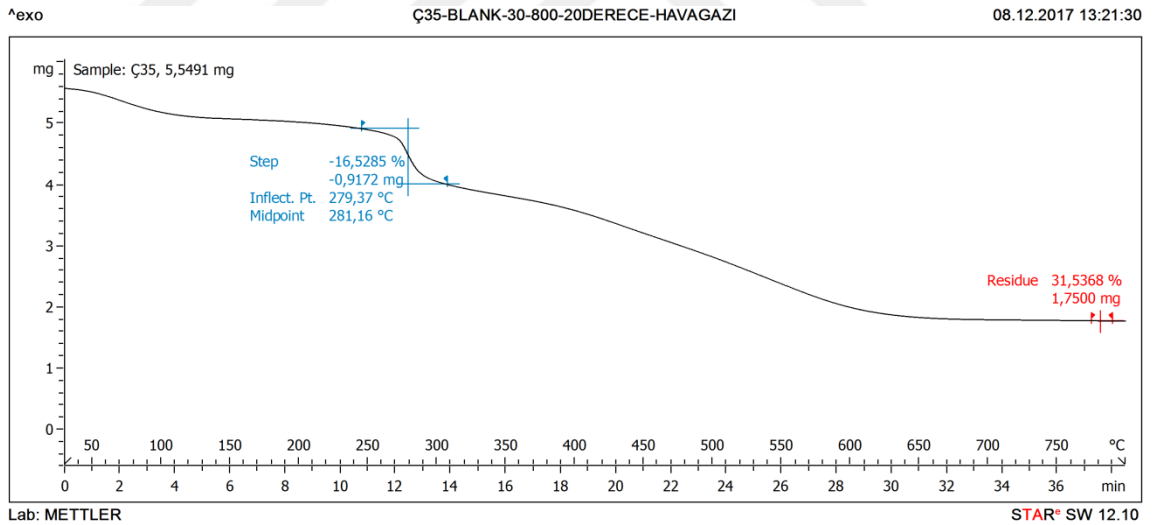
Şekil 4.21. Hibrit'in TGA termogramı

Hibrit - Cu²⁺ ye ait TGA termogramı Şekil 4.22'da verilmiştir. Hibrit - Cu²⁺ nin termal analiz sonucu değerlendirildiğinde 250-300 °C aralığında kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum kompleksdeki su moleküllerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar FT-IR spektrum sonuçlarını ve diğer analiz sonuçlarını da desteklemektedir. Hibrit I'in ana bozunma olayı 250 °C civarında başlayıp 750 °C'ye kadar devam etmektedir. Hibrit materyalinin TGA analiz sonuçlarına oranla

kıyaslandığında kalıntı miktarının (%37.7604) daha fazla olması ise hedeflenen Cu(II) metal kompleksinin elde edilmiş olmasıyla ilgili ciddi bir veri teşkil etmektedir.



Şekil 4.22. Hibrit - Cu²⁺'nin TGA termogramı



Şekil 4.23. Hibrit - Fe²⁺'nin TGA termogramı

Hibrit - Fe²⁺'ye ait TGA termogramı Şekil 4.23'de verilmiştir. Hibrit - Fe²⁺'in termal analiz sonucu değerlendirildiğinde 150-200 °C aralığında hafif kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum kompleksdeki su moleküllerinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar FT-IR spektrum sonuçlarını ve diğer analiz sonuçlarını da desteklemektedir. Hibrit -

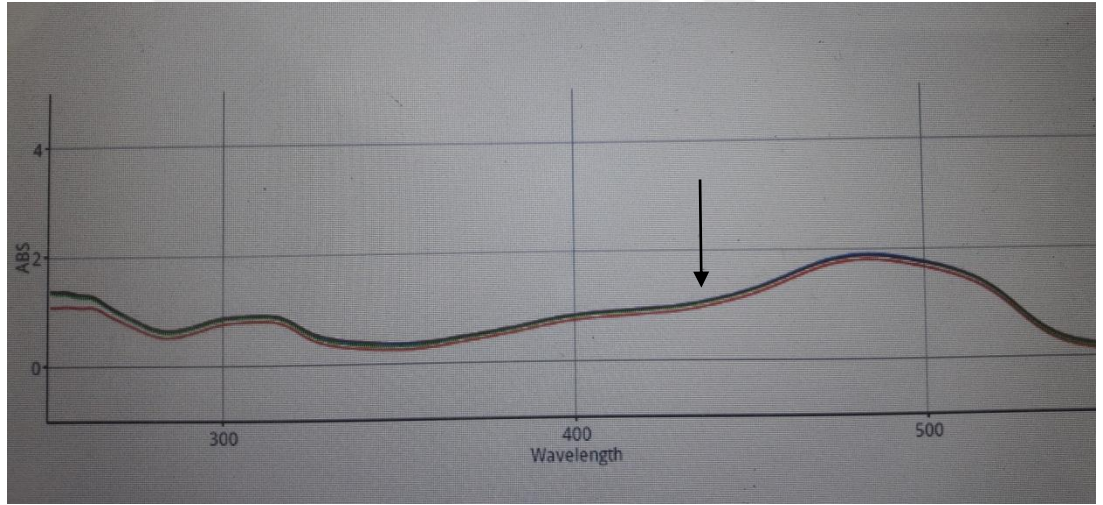
Fe²⁺'in ana bozunma olayı 250 °C civarında başlayıp 700 °C'ye kadar devam etmektedir.

Hibrit materyalinin TGA analiz sonuçlarına oranla kıyaslandığında kalıntı miktarının (%31.5368) daha fazla olması ise hedeflenen Fe(II) metal kompleksinin elde edilmiş olmasıyla ilgili ciddi bir veri teşkil etmektedir.

4.9. Orange II (boya) Bileşiğinin Oksidasyon Deneyleri

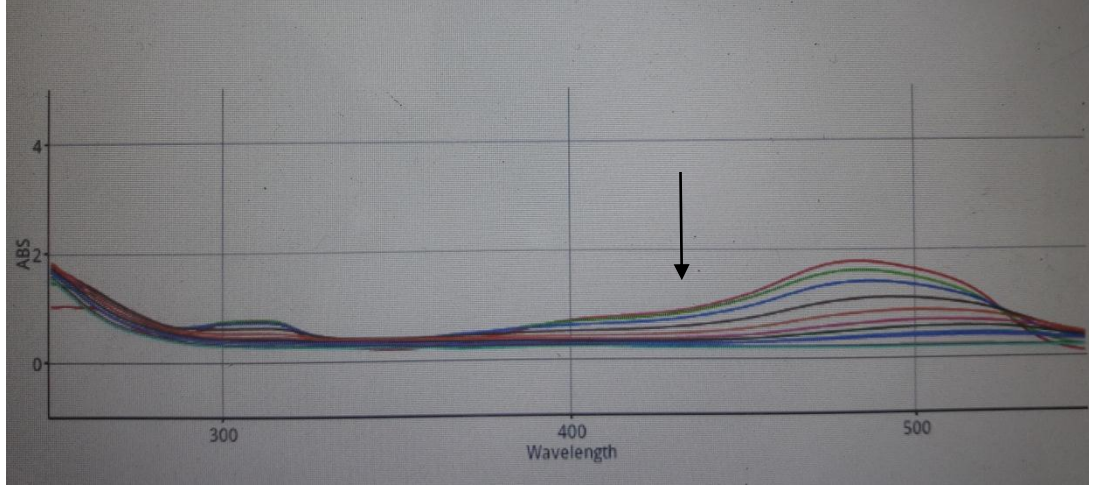
Orange II'nin oksidasyon deneylerinde üretilen yeni tip hibrit malzemelerin Orange II KOK malzemesine etkileri incelenmiştir.

Şekil 4.24' de görüldüğü gibi UV spektrumunda 486 da en yüksek pik'i veren OrangeII KOK malzemesine 5, 20 ve 20. dakikalar da alınan ölçümlerde Hibrit (0,5 g/L) malzemesinin hiç etki etmediği gözlemlenmiştir.



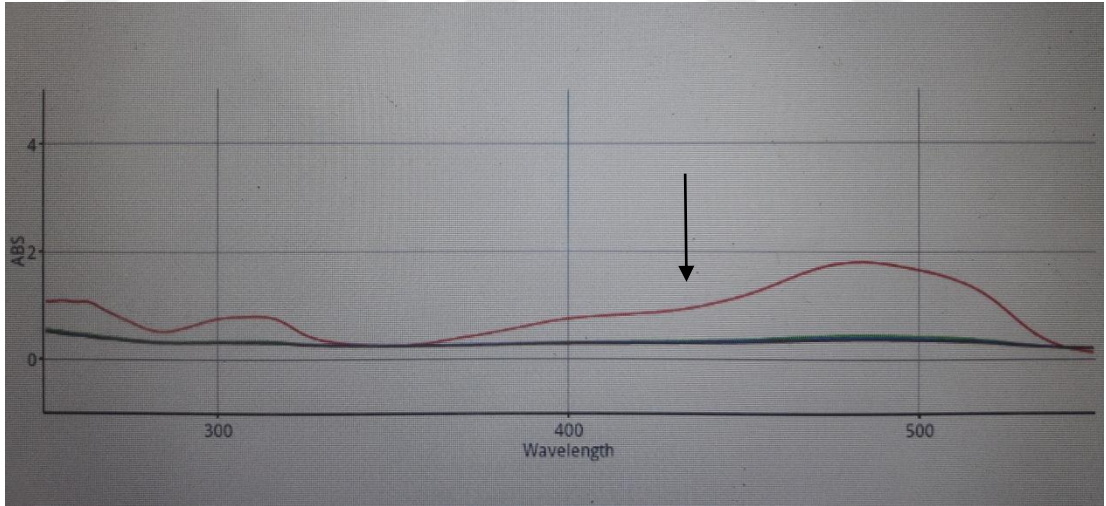
Şekil 4.24. Hibrit'in katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L)

UV spektrumunda 486 da en yüksek pik'i veren OrangeII KOK malzemesine 5 ile 50. dakikalar arasında 5'er dk'lık arayla ve son olarak 60. dk da son kez alınan ölçümlerde Hibrit – Cu²⁺ (0.5 g/L) malzemesinin Şekil 4.25' de görüldüğü gibi etki ettiği gözlemlenmiştir.



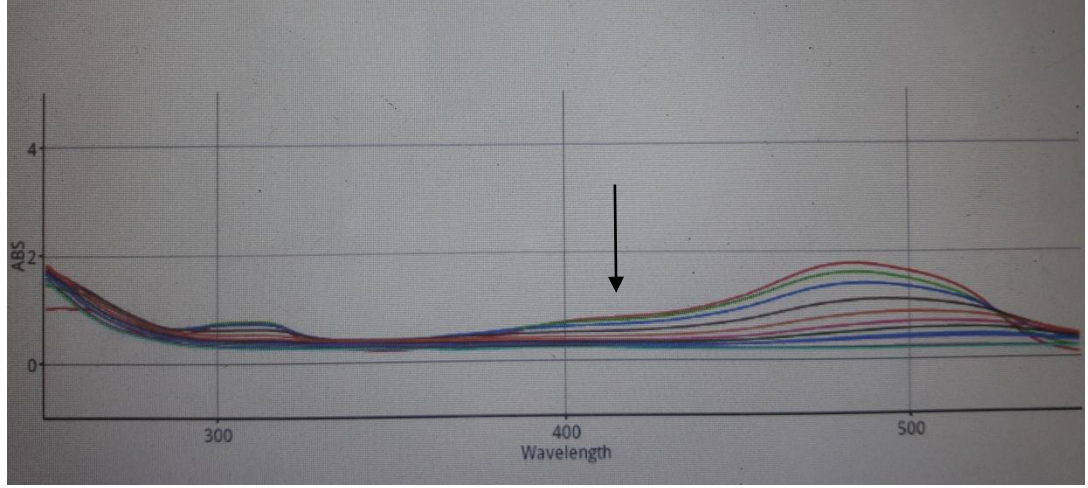
Şekil 4.25. Hibrit – Cu²⁺'nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L)

UV spektrumunda 486 da en yüksek pik'i veren OrangeII KOK malzemesine 5, 10 ve 20. dk'larda alınan ölçümlerde Hibrit – Fe²⁺ (0.5 g/L) malzemesinin Şekil 4.26' da görüldüğü gibi etki ettiği gözlemlenmiştir. Hibrit Fe²⁺'nin, Hibrit Cu²⁺'ye göre çok daha hızlı bir şekilde ORANGE II'yi katalizlediği gözlemlenmiştir.



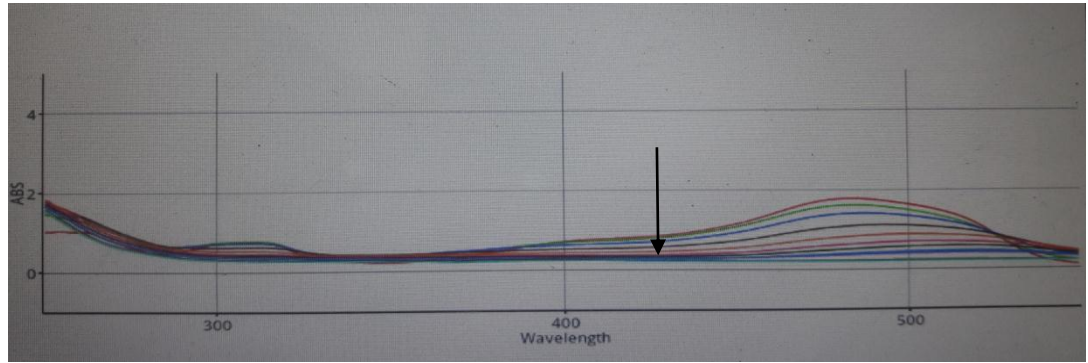
Şekil 4.26. Hibrit - Fe²⁺'ün katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.5 g/L)

Yukarıda yapılan denemelerin aynısı 0.05 g/L derişiminde hazırlanmış olan Hibrit Cu²⁺ ve Hibrit Fe²⁺ için de denendi. UV spektrumunda 486 da en yüksek pik'i veren OrangeII KOK malzemesine 5 ile 60. dk'lar arasında 5'er dk'lık arayla alınan ölçümlerde Hibrit Cu²⁺ (0.05 g/L) malzemesinin Şekil 4.27' de görüldüğü gibi etki ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.27. Hibrit - Cu^{2+} nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.05 g/L)

UV spektrumunda 486 da en yüksek pik'i veren OrangeII KOK malzemesine 5 ile 90. dk'lar arasında 5'er dk'lık arayla alınan ölçümlerde Hibrit - Fe^{2+} (0.05 g/L) malzemesinin Şekil 4.28' de görüldüğü gibi etki ettiği gözlemlenmiştir. Hibrit - Fe^{2+} nin, Hibrit Cu^{2+} ye göre çok daha hızlı bir şekilde Orange II'yi katalizlediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28. Hibrit Fe^{2+} nin katalizör çalışmasına ait UV spektrumu (0.05 g/L)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, GO ve N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan(AEPTMS) bileşiği kullanılarak elde edilen çökyüzlü oligomerik POSS bileşikleri ile glutaraldehit çapraz bağlayıcı yardımıyla schiff bazı sentezlenmiş ardından elde edilen Schiff bazının Cu^{2+} ve Fe^{2+} metal kompleksleri şeklinde iki tane yeni hibrit malzemesi elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni hibrit malzemelerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, TGA, ^{12}C NMR (katı) gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen bu heterojen metal komplekslerinin organik bir kirletici olan Orange II karşı katalitik aktivitesi incelenmiş ve heterojen olduğundan ötürü katalitik aktivite sırasında kendini korumuştur. Ayrıca Fe^{2+} ile oluşturulmuş olan yeni hibrit malzemenin katalitik aktivitesinin Cu^{2+} ye göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Acara, A., 2006. Türkiye'nin Kalıcı Organik Kirlenici Maddelere (Pop'ler) İlişkin Stockholm Sözleşmesi İçin Taslak Ulusal Uygulama Planı, **Unido-Pop'ler PROJESİ** (Proje No. GF/TUR/03/008).
- Arsene, D., Teodosiu, C., Barjoveanu, G., Apreutesei, R.E., Apopei, P., Musteret, C.P., Cailean, D. 2013. Combined Catalytic Oxidation And Adsorption Of Priority Organic Pollutants For Wastewater Recycling, **Environmental Engineering and Management Journal**, May 2013, Vol.12, No. 5, 907-916.
- Atik, M.B., 2014. Polihedral Oligomerik Silseskioksan (Poss) ve bunların Schiff Bazları ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Mustafa Kemal Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi**
- Baney R.H., Itoh, M., Sakakibara, A., and Suzuki, T., 1995. Silsesquioxanes, **Chem. Rev.**, 1995, 95 (5), pp 1409–1430DOI: 10.1021/cr00037a012.
- Boehm, H.P., Clauss, A. and Hoffmann U., 1960. Graphite oxide and its membrane properties, **Journal de Chimie Physique** 58 (12), 110–117.
- Brillas, E., 2014. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro- Fenton and Solar Photoelectro-Fenton **Journal of the Brazilian Chemical Society** 25, 393-417.
- Buccini J. 2001. Implementing Global Action on KOK Under the Stockholm Convention: Issues and Opportunities, Abstract Eco Information 2001, Environmental Risks and Global Community, Strategies and, Meeting the Challenges, **Argonne Ulusal Laboratuvarı**, 14-18 Mayıs, 2001.
- Carniato, F., Bisio, C., Sordelli, L., Gavrilova, E., Guidotti, M. 2012. Ti-POSS covalently immobilized onto mesoporous silica: A model for active sites in heterogeneous catalytic epoxidation, **Inorganica Chimica Acta**, Volume 380, 15 January 2012, Pages 244-251
- Cengiz C, Kurt B., 2011. İstanbul Ticaret Üniversitesi **Fen Bilimleri Dergisi**, Yıl: 10 Sayı: 20 Güz 201 s.153-167
- Chen Z., Jin X., Chen Z., Megharaj M., Naidu, R. 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, **Journal of Colloid and Interface Science** Volume 363, Issue 2, 15 November 2011, Pages 601-607
- Chujo, Y., E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, T. Saegusa. 1991. Makromol. **Chem., Macromol. Symp.**, 42/43, 303.
- Chujo, Y., E. Ihara, S. Kure, T. Saegusa. 1993. **Macromolecules**, 26, 5681.
- Chujo, Y., H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa, T. Yazawa. 1994. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 635.
- Constable G.S., Lesser A.J. and Coughlin E.B., 2004. Morphological and Mechanical Evaluation of Hybrid Organic–Inorganic Thermoset Copolymers of Dicyclopentadiene and Mono- or Tris(norbornenyl)-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. **Macromolecules**, DOI: 10.1021/ma034989w, 37 (4), pp 1276–1282.
- Guo, J.F., Ma, B., Yin, A., Fan, K., Dai, W.L. 2011. Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag–AgI/Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticle under visible light irradiation, **Applied Catalysis B: Environmental** Volume 101, Issues 3–4, Pages 580-586.

- Hummers, W. S. and Offeman, R. E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, 80, 1339-1339.
- Julkapli, N.M. and Bagheri, S. 2015., Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview, **Int. J. Of Hydrogen Energy**, 40, 948-979.
- Kanel, S. R., Neppolian, B., Choi, H., Yang, J.W. 2003. Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication, Soil and Sediment Contamination: **An International Journal**, Issn: 1532-0383, 1549-7887
- Kuo, S.W. and Chang, F.C. 2011. POSS related polymer nanocomposites, **Progress in Polymer Science**. 36: 1649–1696.
- Li, Z., Wu, S., Ding, H., Lu, H., Liu, J., Huo, Q., Guan, J., Kan, Q. 2013. Oxovanadium(IV) and iron(III) salen complexes immobilized on amino-functionalized graphene oxide for the aerobic epoxidation of styrene, **New J. Chem.**, 37, 4220-4229.
- Li, Z., Wu, S., Ding, H., Zheng, D., Hu, J., Wang, X., Huo, Q., Guan, J., Kan, Q. 2013. Immobilized Cu(II) and Co(II) salen complexes on graphene oxide and their catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene, **New J. Chem.**, 2013, 37, 1561-1568.
- Lichtenhan, J.D., Schwab, J.J., Feher, F.J., and Soulivong D. 1999. **U.S. Patent** 5942638.
- Liu, Y., Zhou, J., Zhu, H., Tang, J., Liu, X. 2015. Covalently intercalated graphene oxide for oil-water separation. **Carbon**, 82, 264-272.
- Mungse, H.P., Verma, S., Kumar, N., Sain, B., Khatri, O.P. 2012. Grafting of oxovanadium Schiff base on graphene nanosheets and its catalytic activity for the oxidation of alcohols, **J. Mater. Chem.**, 22, 5427.
- Nipane, S.V., Korake, P.V., Gokavi, G.S. 2015. Graphene-zinc oxide nanorod nanocomposite as photocatalyst for enhanced degradation of dyes under UV light irradiation, **Ceramics International**, Volume 41, Issue 3, Pages 4549-4557
- Qin Y., Ren H., Zhu F., Zhang L., Shang C., Wei Z. 2011. Meiming Luo Preparation of POSS-based organic-inorganic hybrid mesoporous materials networks through Schiff base chemistry, **European Polymer Journal**. 47, 853–860
- Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M.L., Lo'pez-Peinado, A.J., Mart'ın-Aranda, R.M. 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, **Applied Catalysis B: Environmental** 71 (2007) 44–56.
- Ramirez, J.H., Vicente, M.A., Maderia, L.M. 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review **Applied Catalysis B: Environmental**, 98, 10-26.
- Saegusa, T., Chujo. 1990. **J. Macromol. Sci. Chem.**, A27, 1603.
- Saegusa, Y., Koshikawa, T., Nakamura, S. 1992. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazole-containing polyazomethines, **Journal of Polymer Science, Part A**, 30, 7, 1369–1373.
- Saegusa, T., Y. Chujo. 1992. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, 64, 1.
- Sanches C., Soller-Ilia G.J., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V. 2001. **Chem Mater**. 13: 3061.

- Shahriary L., and Athawale A.A. 2014. Renewable Energy and Environmental Engineering **International Journal** ISSN 2348-0157, Vol. 02, No. 01, January 2014
- Song, Y., Qu, K., Zhao, C., Ren, J., Qu, X. 2010. Graphene Oxide: Intrinsic Peroxidase Catalytic Activity and Its Application to Glucose Detection, **Advanced Materials**, Volume 22, Issue 19, Pages 2206–2210.
- Xu, H., Kuo, S.W., Lee, J.L., Chang, F.C. 2002. **Macromolecules**, 35:8788.
- Vieira, E. G., Soares, I. V., Pires, G., Ramos R. A.V., Carmo, D. R.do., Filho N. L. D. 2015. Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent, **Chemical Engineering Journal**, Volume 264, Pages 77-88.
- Youssef, N.S., El-Zahany, E.A., Barsoum, B.N., El-Seidy, A.M.A. 2009. Synthesis and characterization of copper(II), cobalt(II), nickel(II), and iron(III) complexes with two diamine Schiff bases and catalytic reactivity of a chiral diamine cobalt(II) complex, **Transition Met Chem**, 34, 905-914.
- Zhang, Z., Liang, G., Lu, T. 2006. Synthesis and Characterization of Cage Octa(aminopropylsilsesquioxane) **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 103, 2608–2614.

ÖZGEÇMİŞ

Ali CABİR, 1988 yılında Samandağ/Hatay'da doğdu. İlk ve ortaöğretimini Samandağ'da tamamladı. 2008 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Üniversiteden 2014 yılında mezun oldu. Yine aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Eğitim Bilimleri dalında Pedagojik Formasyon eğitimi aldı. 2014 yılı güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

