

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP İSATİN SCHİFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE CIO₂ KATALİZÖRÜ OLARAK
KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOPÇAKAN

Enstitü Anabilim Dalı	:	KİMYA
Enstitü Bilim Dalı	:	ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı	:	Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA
Ortak Danışman	:	Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Ocak 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP İSATİN SCHİFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE CIO₂ KATALİZÖRÜ OLARAK
KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOPÇAKAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 18/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Dr. Öğr. Üyesi
Murat TUNA
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Üye**

**Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye**

**Prof. Dr.
Seda SAĞDINÇ
Üye**

**Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye**

BEYAN

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

Merve TOPÇAKAN

18.01.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve her zaman her koşulda bana destek olan çalışma arkadaşım Yüksek Kimyager Zeynep Seda DURUKAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım anlayış ve yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Ertuğ YILDIRIM ve Tuğba UĞUR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca manevi olarak desteklerini benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Özgür KADIOĞLU ve Araştırma Görevlisi Rıfat Emin BORA'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi yardımlarını benden esirgemeyen, sevgisi ve sabırları ile her zaman yanımda olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii

BÖLÜM

1. GİRİŞ	1
----------------	---

BÖLÜM

2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Schiff Bazları.....	4
2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri	4
2.1.2. Schiff bazlarının sentezi	5
2.1.3. Schiff bazlarının hidrojen bağları.....	6
2.1.4. Schiff bazlarında tautomerleşme	7
2.1.5. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri	8
2.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Özellikleri.....	9
2.3. Sodyum Klorit	11
2.3.1. Sodyum klorit ve özellikleri.....	11
2.3.2. Klor dioksit ve özellikleri.....	12
2.3.3. Klor dioksit oluşumu ve üretimi.....	13
2.4. Ağartma	14
2.4.1. Oksidatif Ağartma	14

2.4.2. Sodyum klorit ile ağartma	15
2.5. Katalizör	16
2.5.1. Ağartma katalizörleri.....	16
2.5.2. Schiff bazlarının ağartma katalizörleri.....	18
 BÖLÜM	
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	20
3.1. İsatın Kompleksleri ve Özellikleri	20
3.2. Oksidasyon Katalizörleri.....	23
3.2.1 Hidrojen peroksit katalizörleri	23
3.2.2. Klor dioksit katalizörleri	27
 BÖLÜM	
4. MATERYAL VE YÖNTEM	38
4.1. Materyal	38
4.1.1. Kullanılan boyar maddeler	38
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	38
4.1.3. Kullanılan araç ve gereçler.....	39
4.1.4. Kullanılan tampon çözeltiler	39
4.2. Metod	41
4.2.1. [2,3-bis((E)-(2-hidroksi-3H-indol-3-iliden) amino) maleonitril] ligandının sentezi	41
4.2.2. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin sentezi	42
4.2.3. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin sentezi	43
4.2.4. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin sentezi.....	44
4.2.5. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin sentezi	45
4.2.6. [N,N'-bis((E)-3-hidrazono-3H-indol-2-ol) üre)] [BİKON] ligandının sentezi	46
4.2.7. [Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin sentezi.....	47
4.2.8. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin sentezi.....	48
4.2.9. [Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin sentezi.....	49
4.3. Katalizör Çözeltilerinin Hazırlanışı	50

4.4. Katalitik Boya Giderme Denemeleri.....	51
BÖLÜM	
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	52
5.1. [2,3-bis((E)-(2-hidroksi-3H-indol-3-iliden)amino)maleonitril] [BİMAT] Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu	52
5.2. [BİKON] [N,N'-bis((E)-3-hidrazona-3H-indol-2-ol) üre)] Ligandının ve Komplekslerin Spektroskopik Karakterizasyonu	66
5.3. Katalitik Boya Giderme Bulguları	77
5.3.1. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi ile yapılan çalışmalar	78
5.3.2. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi ile yapılan çalışmalar	89
5.3.3. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madesi ile yapılan farklı pH denemeleri.....	100
BÖLÜM	
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μL	:	Mikrolitre
μM	:	Mikromolar
Ar	:	Argon
cm	:	Santimetre
DMF	:	Dimetilformamid
ER	:	Evercion Red
EtOH	:	Etanol
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
g	:	Gram
H_2O_2	:	Hidrojen peroksit
KOH	:	Potasyum hidroksit
MeOH	:	Metanol
mL	:	Mililitre
mmol	:	Milimol
MS	:	Kütle Spektroskopisi
NaH_2PO_4	:	Sodyum dihidrojen fosfat
NaOH	:	Sodyum hidroksit
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
$^{\circ}\text{C}$	:	Santigrat derece (Celsius)
P_2O_5	:	Fosfor pentoksit
pH	:	Hidrojen iyonunun aktivitesinin eksi logaritması
ppm	:	Milyonda bir birim
SO	:	Setactive Orange
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
Uv-Vis	:	Görünür Bölge-Mor Ötesi Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	SALEN molekülü	5
Şekil 2.2.	Schiff bazlarının oluşum mekanizması	5
Şekil 2.3.	Schiff bazlarında tautomerleşme	7
Şekil 2.4.	Metal-SALEN kompleksi.....	9
Şekil 2.5.	Asimetrik kataliz için sentezlenen Salen kompleksleri (M = Ir, Co, Ru)	10
Şekil 2.6.	Azo içeren Schiff baz boyası ve Kobalt (II), Krom (III) ve Stronsiyum (II) komplekslerinin yapıları	10
Şekil 2.7.	Cu (II)-vanilin Schiff bazı komplekslerinin sentez şeması	11
Şekil 2.8.	Poli (hidroksilmetil) iminometan Schiff bazı kompleksleri taşıyan fonksiyonel çinko (II) ftalosiyanınların sentez yolu	18
Şekil 3.1.	[Cu (isatin) H ₂ O] (ClO ₄).H ₂ O (1) ve [Cu (isaepy) ₂] (ClO ₄) ₂ .H ₂ O (2) kompleksleri ve onlara karşılık gelen keto-enolik tautomer dengeleri	20
Şekil 3.2.	Cu-isatin Schiff bazı Fe ₂ O ₃ tarafından katalize edilen sulu ortamdaki çeşitli bis (indolil) metanların sentezi	21
Şekil 3.3.	Karışık ligand geçiş metali komplekslerinin isatin monohidrazon Schiff baz ligandları ve heterosiklik azot bazı ile sentezi.....	22
Şekil 3.4.	Tasarlanan simetrik bis-Schiff bazı türevlerinin indirubin ve meisoindigo ile yapısal karşılaştırması	23
Şekil 3.5.	Dinükleer manganez bileşiği	24
Şekil 3.6.	DTI katalizörlerinin seçilmiş Mn kompleksleri ve ligandları	25
Şekil 3.7.	Me ₃ tacn (7), Me ₃ tne (8), Bisiklam (9), MeN ₄ Py (10), bispidon (11), Schiff bazı (12) ve terpiridin (13) ligandlarının yapıları	26
Şekil 3.8.	Metil Antranilatın (MA) H ₂ O ₂ varlığında fotodegradasyonu	26

Şekil 3.9.	MA ve H ₂ O ₂ 'nin absorpsiyon spektrumları	27
Şekil 3.10.	Sülfür-klor dioksit reaksiyonunun UV-spektrumu.....	28
Şekil 3.11.	Remazol altın sarısı RNL'nin kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.12.	Fuşinin bozunma reaksiyon mekanizması.....	29
Şekil 3.13.	Amaranth'ın klor dioksitle oksidasyon reaksiyonu.....	30
Şekil 3.14.	Katalizli oksi metil menekşe (3-amino-7-dietilamino-5-fenil fenazinyum klorür) MV'nin mekanizması.....	30
Şekil 3.15.	Seçici stereo sülfidlerin klor dioksit ile oksidasyonunu.....	31
Şekil 3.16.	a) DABCO ve b) CM-DABCO'nun yapısı	31
Şekil 3.17.	Klor dioksit üretimi için sentezlenen heme dışı manganez katalizörler	32
Şekil 3.18.	Sülfidlerin sülfonlara klor dioksit ile oksidasyonu	32
Şekil 3.19.	Dipropil ve metil fenil sülfoksitlerin VO(acac) ₂ ile katalitik oksidasyonu	33
Şekil 3.20.	1,3 Dioksaşikloheksanın klor dioksit ile oksidatif dönüşümü.....	33
Şekil 3.21.	Fenolik ve fenolik olmayan ligninin ClO ₂ ile reaksiyon mekanizması.....	34
Şekil 3.22.	Klorit dismutazlar için önerilen reaksiyon döngüsü	34
Şekil 3.23.	Kloritin bozunmasını gösteren UV/Vis spektrumlarındaki tarama	35
Şekil 3.24.	[Mn-(TF ₄ TMAP)] tarafından katalize edilen klorit dismutasyon mekanizması.....	35
Şekil 3.25.	Porfirinomanganez (III) [Mn(TDMP)]'nin yapısı	36
Şekil 3.26.	ClO ₂ ve [Mn(TDMP)]'den ClO ₂ evrimi için önerilen mekanizma	36
Şekil 3.27.	Manganez porfirin katalizörünün sentez aşamaları (Reaktif ve koşullar: i. Mn(OAc) ₂ , 1- kloro naftalen, 200 °C; ii. MeO ₂ S ₂ , NMP, 100 °C.).....	37
Şekil 4.1.	[BİMAT] ligandının sentez yolu	41
Şekil 4.2.	[Cu BİMAT Lut] kompleksinin sentez yolu	42
Şekil 4.3.	[Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin sentez yolu	43
Şekil 4.4.	[Fe BİMAT Cl] kompleksinin sentez yolu.....	44

Şekil 4.5.	[Pd BİMAT Cl] kompleksinin sentez yolu	45
Şekil 4.6.	[BİKON] ligandının sentez yolu	46
Şekil 4.7.	[Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin sentez yolu.....	47
Şekil 4.8.	[Co BİKON Lut Cl] kompleksinin sentez yolu.....	48
Şekil 4.9.	[Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin sentez yolu.....	49
Şekil 5.1.	[BİMAT] ligandının FT-IR spektrumu	53
Şekil 5.2.	[BİMAT] ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.3.	[BİMAT] ligandının D ₂ O içerisinde ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.4.	[BİMAT] ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 5.5.	[BİMAT] ligandının MS spektrumu	56
Şekil 5.6.	[Cu BİMAT Lut] kompleksinin FT-IR spektrumu	59
Şekil 5.7.	[Cu BİMAT Lut] kompleksinin MS spektrumu.....	59
Şekil 5.8.	[Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 5.9.	[Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin MS spektrumu.....	61
Şekil 5.10.	[Fe BİMAT Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 5.11.	[Fe BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu	63
Şekil 5.12.	[Pd BİMAT Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 5.13.	[Pd BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu.....	65
Şekil 5.14.	[BİKON] ligandının FT-IR spektrumu	67
Şekil 5.15.	[BİKON] ligandının ¹ H-NMR spektrumu.....	68
Şekil 5.16.	[BİKON] ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.....	69
Şekil 5.17.	[BİKON] ligandının MS spektrumu.....	70
Şekil 5.18.	[Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin FT-IR spektrumu	71
Şekil 5.19.	[Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin MS spektrumu	72
Şekil 5.20.	[Co BİKON Lut Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 5.21.	[Co BİKON Lut Cl] kompleksinin MS spektrumu	74
Şekil 5.22.	[Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....	75
Şekil 5.23.	[Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin MS spektrumu	76
Şekil 5.24.	Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı ile Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyalarının tampon çözelti içerisindeki absorbas-dalga boyu grafiği	78

Şekil 5.25.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ eklenmesiyle absorbans-dalga boyu değişim grafiği	78
Şekil 5.26.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0.05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	79
Şekil 5.27.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0.05 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	79
Şekil 5.28.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.....	80
Şekil 5.29.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0.05 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.....	80
Şekil 5.30.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	81
Şekil 5.31.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.....	81
Şekil 5.32.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.....	82
Şekil 5.33.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.....	82
Şekil 5.34.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [BİMAT] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	84

Şekil 5.35.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [BİMAT] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	84
Şekil 5.36.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	85
Şekil 5.37.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Cu BİKON H ₂ O] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	85
Şekil 5.38.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl ₂] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	86
Şekil 5.39.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	86
Şekil 5.40.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Cu BİKON H ₂ O] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	87
Şekil 5.41.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Fe BİKON Cl ₂] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalgaboyu değişim grafiği.....	87
Şekil 5.42.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0.05 [BİKON] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	88
Şekil 5.43.	25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [BİKON] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	89
Şekil 5.44.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ eklenmesiyle absorbands-dalgaboyu değişim grafiği	89

Şekil 5.45.	25 °C’de reaktif kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	90
Şekil 5.46.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	90
Şekil 5.47.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	91
Şekil 5.48.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	91
Şekil 5.49.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı Boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği	92
Şekil 5.50.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	92
Şekil 5.51.	25 °C de reaktif kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	93
Şekil 5.52.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbands-dalga boyu değişim grafiği.....	93
Şekil 5.53.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [BİMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	95
Şekil 5.54.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [BİMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	95

Şekil 5.55.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	96
Şekil 5.56.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Cu BİKON H ₂ O] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	96
Şekil 5.57.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl ₂] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği.....	97
Şekil 5.58.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	97
Şekil 5.59.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Cu BİKON H ₂ O] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	98
Şekil 5.60.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Fe BİKON Cl ₂] kompleksi ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği.....	98
Şekil 5.61.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [BİKON] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	99
Şekil 5.62	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [BİKON] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği	100
Şekil 5.63.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	101
Şekil 5.64.	25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbens-dalga boyu değişim grafiği	101

Şekil 5.65.	25 °C de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	102
Şekil 5.66.	25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Co BİKON Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	102
Şekil 5.67.	25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	103
Şekil 5.68.	25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO ₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği	103

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	[BİMAT] Schiff bazının tautomerleşme yapısı ve ¹ H-NMR kayma değerleri.....	55
Tablo 5.2.	[BİMAT] ligandının kütle yorumu.....	56
Tablo 5.3.	Dimer yapıdaki [BİMAT] ligandının kütle yorumu.....	58
Tablo 5.4.	[Cu BİMAT Lut] kompleksinin kütle yorumu.....	60
Tablo 5.5.	[Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin kütle yorumu.....	62
Tablo 5.6.	[Fe BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu	64
Tablo 5.7.	[Pd BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu	66
Tablo 5.8.	[BİKON] ligandının ¹³ C-NMR kayma değerleri ve atfedilen C atomları	69
Tablo 5.9.	[BİKON] ligandının kütle yorumu.....	70
Tablo 5.10.	[Cu BİKON H ₂ O] kompleksinin kütle yorumu	72
Tablo 5.11.	[Co BİKON Lut Cl] kompleksinin kütle yorumu	74
Tablo 5.12.	[Fe BİKON Cl ₂] kompleksinin kütle yorumu	76
Tablo 5.13.	Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİMAT] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 423 nm'de).....	83
Tablo 5.14.	Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİKON] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 423 nm'de).....	88
Tablo 5.15.	Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİMAT] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 528 nm'de).....	94
Tablo 5.16.	Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİKON] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 528 nm'de).....	99

Tablo 5.17. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin seçilmiş [BİMAT] ve [BİKON] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 6,5'te ve 528 nm'de)	104
--	-----



ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff baz, katalizör, sodyum klorit, klor dioksit, isatin

Klor dioksit (ClO_2) geçmişten beri bilinen etkin oksidantlardan biridir. Özellikle sodyum kloritin asidik şartlarda üretilir olması, kullanım sırasında patlama ve zehirlenme risklerinin söz konusu olması yerinde kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Bu anlamda ClO_2 oluşumunun yumuşak reaksiyon şartlarında katalitik olarak elde edilmesi, özellikle oksidasyon reaksiyonlarının elverişli şartlarda verimli olarak yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Bu bağlamda son yıllarda literatürde çok ilginç katalitik ClO_2 ve NaClO_2 oksidasyon reaksiyonlarına rastlanılmaktadır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen tez çalışmasında klor dioksit katalizörü olarak kullanılabilecek yeni Schiff bazı ligandları isatin ve farklı amin bileşikleri kullanılarak şelat yapıcı multi dentat ligandlar olarak sentezlenmiştir. Ligandların amaca uygun nitelikte ve yükseltgenme basamağındaki geçiş metal tuzları ile kompleksleri hazırlanmıştır. Elde edilen komplekslerin katalitik etkinlikleri değerlendirilmek üzere Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı ve Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı ticari boya ları kullanılarak farklı pH, katalizör/oksidant oranlarında boya ların oksidasyon yolu ile bertarafı ve atık suların renk parametrelerinin iyileştirilmesi model olarak çalışılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında, ilk aşama olarak isatin ile di-amino bileşikler i reaksiyona sokularak Schiff bazı ligandları şelat yapıcı çok dişli ligandlar olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların özellikle amaca uygun olarak Fe (III), Co (III), Cu (II) ve Pd (II) kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan ligandlar ve bunların metal komplekslerinin yapısı FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, kütle spektrometresi ve elemental analiz yöntemleri kullanılarak moleküler olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan komplekslerin oksidasyon katalizörü olarak etkinlikleri seçilmiş boya ların ClO_2 ve NaClO_2 eşliğinde katalitik oksidasyonu için kullanımları ile boya ların oksidasyon kinetikleri üzerinden araştırılmıştır. Kinetik ölçümleri UV-Vis spektroskopik tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin, sodyum kloriti veya klor dioksiti belirli pH değerlerinde katalizyerek oksidatif ağartma sürecini hızlı bir şekilde başlattığı ve hedeflenen ağartma işlemini gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan boyar maddelerin çevreye atılabilir düzeyde renk kriterinin iyileştirildiği söylenebilir. Söz konusu boya lar için klor dioksitin ağartıcı ajan olarak kullanılması durumunda hazırlanan kompleksler hafif asidik şartlar için katalizör olarak önerilebilir.

THE PREPARATION OF NEW TYPE OF ISATIN SCHIFF COMPLEXES AND THEIR USABILITY AS A ClO_2 CATALYST

SUMMARY

Keywords: Schiff base, catalyst, sodium chlorite, chlorine dioxide, isatin

Chlorine dioxide (ClO_2) is one of the effective oxidants known for many years. In particular, the fact that sodium chlorite is produced under acidic conditions and the risks of explosion and poisoning during use make it mandatory to use it on site. In this sense, obtaining the formation of ClO_2 catalytically under mild reaction conditions makes it possible to carry out especially the oxidation reactions efficiently under favorable conditions. In this context, very interesting catalytic oxidation reactions of ClO_2 and NaClO_2 have been encountered in the literature in recent years. In this thesis, new Schiff base ligands that can be used as chlorine dioxide catalysts were synthesized as chelating multi-dentate ligands using isatin and different amine compounds. Complexes of the ligands with transition metal salts in the oxidation stage and suitable for the purpose were prepared. In order to evaluate the catalytic efficiency of the obtained complexes, using SO-P-4R-LIQ. and ER-P-4BN-LIQ. commercial dyes different pH, catalyst/oxidant ratios are used. Disposal by oxidation and improvement of the color parameters of waste water were studied as a model.

In the thesis study, as a first step, by reacting isatin and di-amino compounds, Schiff's base ligands were synthesized as chelating polydentate ligands. The complexes of Fe (III), Co (III), Cu (II) and Pd (II) of these synthesized ligands were prepared in accordance with the purpose. The ligands prepared and the structure of their metal complexes were molecularly characterized by using FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, mass spectrometry and elemental analysis methods. The activities of the prepared complexes as oxidation catalysts were investigated by using the selected dyes for the catalytic oxidation in the presence of ClO_2 and NaClO_2 , and by using the oxidation kinetics of the dyes. Kinetic measurements were performed using the UV-Vis spectroscopic technique.

It has been determined that the synthesized catalysts initiate the oxidative bleaching process rapidly by catalyzing sodium chlorite or chlorine dioxide at certain pH values and realizing the targeted bleaching process. It can be said that the color criteria of the dyestuffs used within the scope of the thesis have been improved at a disposable level. If chlorine dioxide is used as the bleaching agent for the said dyes, the complexes prepared can be recommended as catalysts for mildly acidic conditions. If chlorine dioxide is used as the bleaching agent for the said dyes, the complexes prepared can be recommended as catalysts for mildly acidic conditions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Boyar maddelerden ve biyolojik olarak çözünemeyen diğer organik maddelerden ve inorganik maddelerden oluşan tekstil atıklarının arıtılması, atık su arıtma endüstrisinde önemli sorunlar oluşturmaktadır. Konvansiyonel birincil ve ikincil süreçler bu kirleticilerin giderilmesinde yetersizdir ve bu alandaki araştırmanın büyük kısmı üçüncül süreçler kullanılarak yapılmaktadır. Boyar maddelerin adsorpsiyonu, çeşitli doğal adsorbanlar kullanan önceki araştırmacılar tarafından incelenmiştir, ancak henüz bu adsorbanlar modern tekstil endüstrisi çıkış suyu için pratik değildirler ve daha fazla atık oluşumuna neden olmaktadır. Ancak yine de atık sularda renk giderimi konusu daha çok boyar maddelerin bir adsorban üzerine adsorpsiyonu ile giderilmeye çalışılmaktadır [1].

Atık sularda toksik ve/veya biyolojik olarak bozunmayan organik bileşiklerin ayrıştırılması için katalitik oksidasyon işlemi, iyi bilinen bir tekniktir [2]. Atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu [3], kimyasal koagülasyon [4], elektroliz [5], iyon değişimi [6] ve biyolojik arıtma [7] gibi birçok yöntem geliştirilmiş olup, konu üzerindeki çalışmalar hala ilgi çekmektedir. Katalitik oksidasyon işlemlerinde klor dioksit kullanımı hakkında yapılan çalışmalar ile ilgili ise az sayıda rapor bulunmaktadır [8].

Klor dioksit, sodyum kloritten verimli bir şekilde üretilebilen güçlü bir oksitleyici maddedir [9]. Serbest radikal oluşturabildiği için reaksiyon ortamında son derece hızlı etki gösterir ve sodyum kloritin asidik ortamda bozundurulması ile oluşturulur. Zehirli ve patlayıcı olması nedeni ile yumuşak reaksiyon şartlarında kontrollü olarak oluşturulması proseslerin kolaylaştırılması için önemlidir [10]. Klor dioksit, fenoller, algleri, sülfürleri, demir ve manganez kirleticilerini yok etmek için klordan daha üstün bulunmuştur [11]. Seçici reaktivitesi, diğer oksitleyici ajanların kullanımının

uygun olmadığı su ve hava arıtma uygulamalarının çoğunda klor dioksiti faydalı hale getirmektedir [12].

Geçtiğimiz yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında, geçiş metallerini içeren Schiff bazı şelatlarının oksidasyon, epoksidasyon, indirgeme, karbonilasyon, hidroformilasyon ve hidroliz gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımlarının oldukça yaygınlaşması dikkat çekmektedir [13]. Birincil aminlerin karbonil bileşikleri ile kaynaşması sonucunda Schiff bazları meydana gelmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslere çok daha fazla önem verilmekte ve büyük ilgi duyulmaktadır [14]. Schiff bazı ligandları neredeyse tüm metal iyonları ile kompleksler oluşturabilirler. Sentezlenen birçok Schiff bazı kompleksi, yüksek sıcaklıkta ve nem varlığında çeşitli reaksiyonlarda çok iyi derecede katalitik aktivite göstermektedir [15]. Bu nedenlerden ötürü Schiff bazları ile hazırlanan geçiş metali kompleksleri çalışmaları literatürde çok fazla yer alacak şekilde genişlemiştir. Ayrıca koordinasyon kimyasının geliştirilmesinde de önemli bir rol oynamaktadırlar [16].

Klor dioksitin katalitik olarak üretilmesi konusunda da son yıllarda değerli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Klor dioksitin (ClO_2) endüstriyel olarak hazırlanması çok enerji isteyen, sağlık ve güvenlik sorunlarıyla dolu süreçleri gerektirmektedir. Ayrıca, ClO_2 'nin yüksek basınçlarda dengesizliği nedeniyle, gazın kullanım noktasında üretilmesi gerekir. ClO_2 , üstün antimikrobiyal özellikleri ve zararlı organoklorin yan ürünleri üretme eğiliminin düşük olması nedeniyle kağıt ağartma, patojen dekontaminasyonu ve su arıtımında klora alternatif olarak kullanılan bir oksitleyici maddedir. Bu bağlamda Groves ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarını 2011 yılında “Suda Çözünür Manganez Porfirin Kullanılarak Kloritten Katalitik Klor Dioksit Üretimi” başlığı ile yayınlamışlardır [17].

Bunlara ilave olarak isatin Schiff bazı ligandlarını içeren metal kompleksleri hakkında yakın geçmişte yapılan çalışmalarda, antibakteriyel, antifungal, antikanser, antioksidan dahil, antienflamatuar, antimalaral, antiviral aktivite [18] ve ayrıca

polimerizasyon reaksiyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda da katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [19].

Bu tez çalışmasında ise, literatürde isatin komplekslerinin oksidasyon katalizörü olarak kullanımlarının olmadığı farkedilmiş ve klor dioksitin oksidasyonu proseslerinde söz konusu isatin komplekslerinin kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen isatin içerikli Schiff bazı ligandları ve onların metal komplekslerinin klor dioksit ile katalitik oksidasyonu sayesinde tekstil atık sularından boyar maddelerin giderimi araştırılmıştır.



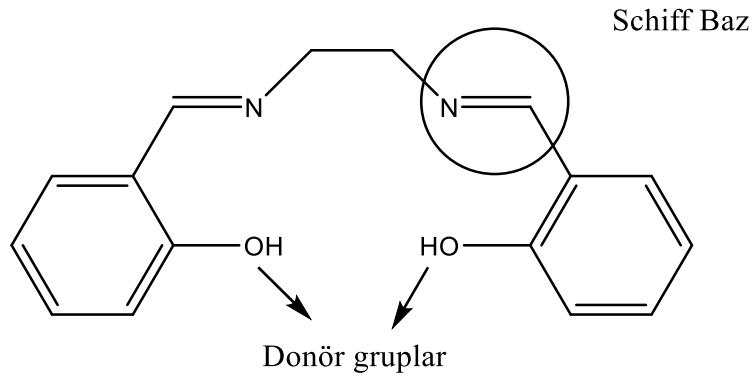
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri

Schiff bazları primer aminlerin aldehit ve ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir. Gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucunda karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelmektedir ve bu bağa da azometin bağı denilmektedir [20]. Schiff bazlarındaki bazik imin azot atomunun verici özelliği bulunmaktadır ve bu sayede de yakınlarındaki diğer donör grupların varlığı ile şelatlama yeteneği ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.1.). Schiff bazı ligandları yüksek bağlanma afinitelerine sahiptirler ve potansiyel olarak metal iyonları ile stabil kompleksler oluşturabilmektedirler [21].

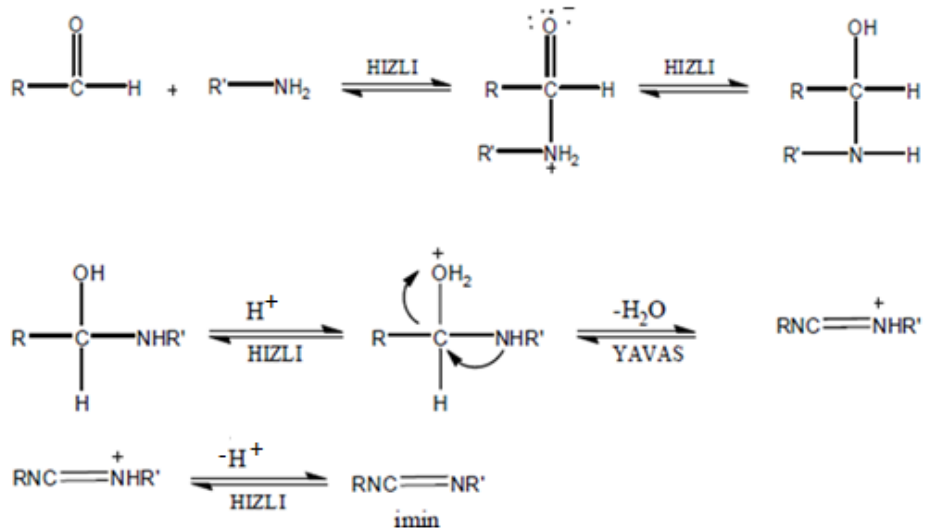
Schiff bazları, kataliz, fotokimya, lüminesans gibi çok sayıda potansiyel uygulama ile metal bazlı supramoleküler yapılar elde etmek için koordinasyon kimyası alanında şelat yapıcı ligandlar olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. Schiff bazı metal kompleksleri, geniş uygulamaları nedeniyle uzun yıllardır koordinasyon kimyasına büyük katkı sağlamaktadırlar [22]. Schiff bazları çok dişli ligandlar olarak bilinirler ve katalitik reaksiyonlarda oksijen bağlama maddeleri olarak önemli bir rol oynamaktadırlar [23].



Şekil 2.1. SALEN molekülü [21].

2.1.2. Schiff bazlarının sentezi

Schiff bazı, primer amin ile karbonil bileşikleri arasındaki tersinir asitle katalize edilmiş kondenzasyon reaksiyonu sonucunda gerçekleşir [24]. Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin, karbonil grubuna katılır ve daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanmaktadır. İkinci basamakta ise protonlanmış -OH grubu su olarak ayrılmaktadır (Şekil 2.2.) [25].



Şekil 2.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması [25].

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. $\text{pH} < 3$ olduğu takdirde aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşmektedir. Bu durumda normalde hızlı gerçekleşen katılma basamağı yavaşlamaktadır ve bu basamak tepkime mekanizmasında hızı belirleyen basamak olarak bilinmektedir. Asitliğin azalmasına karşılık birincil basamak daha hızlı ikincil basamak ise daha yavaş yürümektedir. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH olacaktır. Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve gereken hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterli olmaktadır [25].

2.1.3. Schiff bazlarının hidrojen bağları

Orto konumunda -OH grubu içeren aromatik aldehitler ile hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H---N veya O---H-N) meydana gelmektedir. Bu hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlıdır ancak süstitüe gruba bağı değildir. Yani sadece kullanılan aldehitin türü ile ilişkilidir [26]. Orta-Hidroksi Schiff bazları, enol-imin ve keto-imin formunu kapsayan şekillerde meydana geldiğinde, birinci yapı nötr hidrojen bağı ikinci yapı ise nötr hidrojen bağı veya iyonik bağı oluşturmaktadır [27].

Schiff bazlarındaki hidrojen bağının varlığı IR ve $^1\text{H-NMR}$ gibi çeşitli spektroskopik yöntemler sayesinde analiz edilmektedir. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış olan bileşiklerde OH gerilme titreşimi 3600 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ancak hidrojen bağı oluşturmuş olan bileşiklerde gerilme titreşimleri $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış şekilde gözlenmektedir [28].

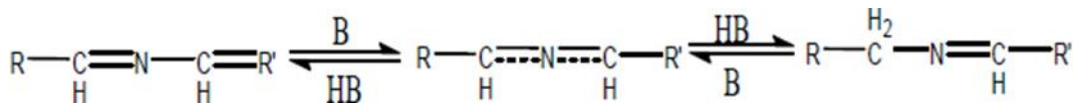
Schiff bazlarındaki O-H---N hidrojen bağının varlığı orto süstitüe OH grubu içeren ve içermeyen Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ve baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur. Orto-hidroksi aromatik aldehit ve orto-hidroksi aromatik amin içeren Schiff bazlarında hidrojen bağlarının iki OH grubu arasında O-H---O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. O-H---N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin

büyüdüğü yani iki –OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmektedir [29].

2.1.4. Schiff bazlarında tautomerleşme

Tautomeri, birbirine dönüşebilen bileşiklerin dengede bulunması olarak adlandırılmaktadır. Tautomeride rezonanstan farklı olarak atomlar da yer değiştirmektedir. Farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, hızlı ve dengeli bir şekilde birbirlerine dönüşebilen izomerlere tautomer ve bu olaya da tautomerizm denilmektedir. Tautomerler keto ve enol bileşikleri olduğu için bu olaya keto-enol tautomerisi denilir. Denge durumunu ifade etmesi için bileşikler arasına çift yönlü ok konulmaktadır. Karbon atomları arasındaki ikili bağ tekli bağa, karbon ile oksijen arasındaki tekli bağ, ikili bağa dönüşür. Hidrojen, oksijenin bağlı olduğu karbondan koparak bağ sayısı azalan diğer karbona bağlanır (Şekil 2.3.).

Schiff bazlarında azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil halde bulunması nedeniyle oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkmaktadır. Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır [30].



Şekil 2.3. Schiff bazlarında tautomerleşme [30].

Orto hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik biçim mevcuttur. Schiff bazları üzerinde yapılan çalışmalarda tautomerleşmenin baskın biçiminin polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise enol formunun olduğu bilinmektedir. Bu iki tip tautomerik yapının varlığı UV-Vis spektrofotometresi, ¹H-NMR spektroskopisi ve X-ışınları kristallografik yöntemleri ile belirlenebilmektedir [31].

2.1.5. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri

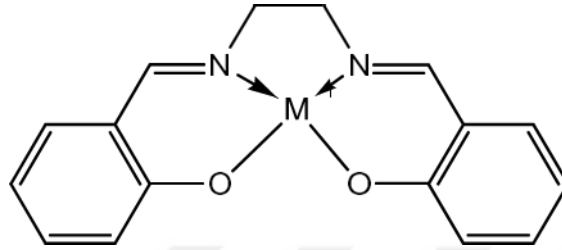
Bir ucunda bir elektron alıcı grubu içeren ve diğer ucunda bir donör grup taşıyan konjuge π -elektron sistemine sahip olan Schiff bazlarının, UV spektrum davranışı yeni tasarlanacak ligand ve kompleksler için aydınlatıcı olup yol göstereceğinden dolayı önemi büyüktür. Schiff bazlarının UV-Vis soğurma spektrumları ve floresans spektrumları, farklı polaritelere sahip organik çözücülerde hazırlanarak ve farklı çözücü parametrelerine göre karşılaştırma yapılarak değerlendirilmektedir. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 260-400 nm'de görülürken, hidrojen bağı 400 nm'de karbon çifte bağ azot geçişleri yani $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 200-280 nm'de gözlenmektedir [32]. Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların geniş kullanım alanlarını içeren uygulamalardaki öneminden dolayıdır [33].

Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yönelik olarak bildirilmektedir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitusyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir [34].

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik olan C=N ve OH bağlarına denk gelen frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan OH frekansındaki kaymalar incelenmektedir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında bandı gözlenmektedir. Ayrıca 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında OH grubuna ait geniş bir band gözlenmektedir. Kompleks oluşumu ile OH bandı kaybolmaktadır. Schiff bazlarının yapısındaki $-\text{N}=\text{C}-$ grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir [35].

2.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Özellikleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19. yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek olarak N,N'-etilenbis (salisilideniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 2.4.) [36].

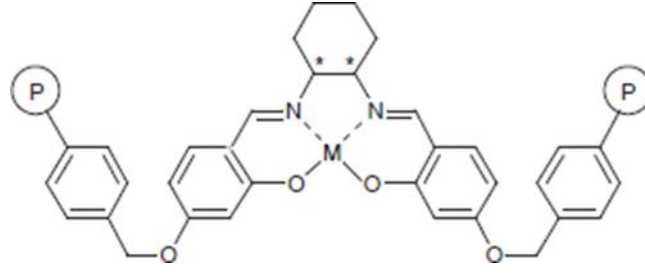


Şekil 2.4. Metal-SALEN kompleksi [36].

Schiff bazı ligandlarını içeren metal-şelat komplekslerinin sentezi için genellikle, metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi, aldehit, amin ve metal tuzunun kondenzasyonu ve aldehydato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır [37].

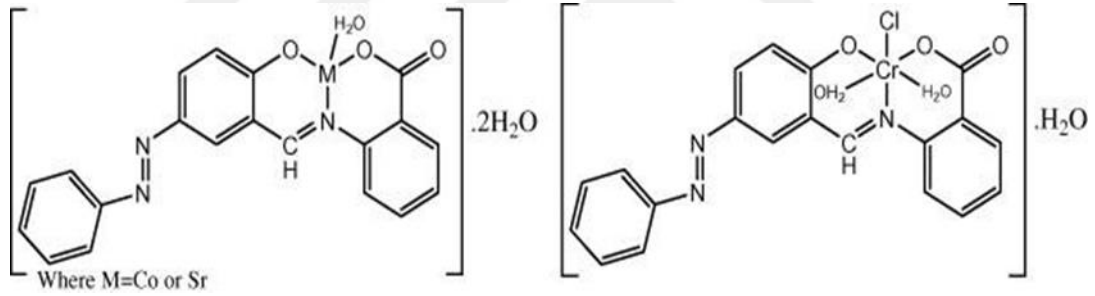
Amin ve/veya karbonil bileşikleri şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip ise, metal iyonlarıyla kararlı bileşikler oluşturabilmektedirler. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi gibi durumlar kompleksin kararlılığını etkilemektedir [38].

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılmakta olan Schiff bazları hakkında birçok bilim adamı çalışmalar gerçekleştirmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Özellikle oksidasyon reaksiyonlarındaki akiral salen komplekslerinin potansiyel katalitik aktivitesi geçmişten günümüze dek yapılan birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, son on yılda kiral salen metal komplekslerinin ve katalizörlerinin geliştirilmesi, bu türlerin kimyasında ve uygulanmasında çok hızlı bir büyümeye neden olmuştur (Şekil 2.5.) [39].



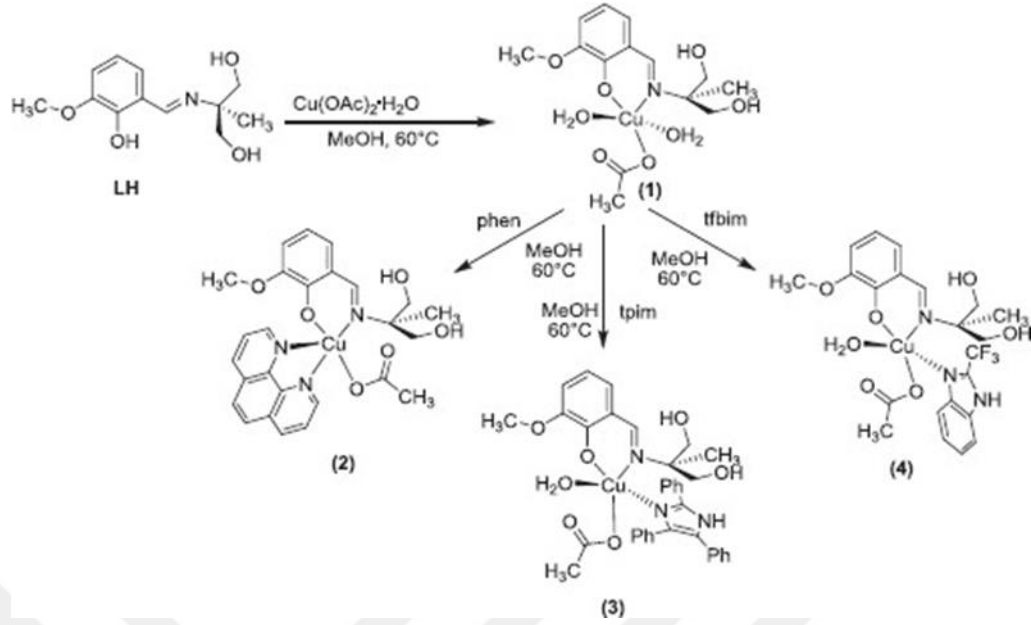
Şekil 2.5. Asimetrik kataliz için sentezlenen Salen kompleksleri (M = Ir, Co, Ru) [39].

Ayrıca Schiff bazlarının yapılarındaki oksokrom grupları bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler halinde meydana gelmektedir. Bu sayede de boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadırlar [40]. Örneğin azo gruplarını içeren yapılar nispeten sağlam ve kimyasal olarak kararlı olduklarından dolayı boyalar ve renklendiriciler olarak kullanımları hakkında kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6.) [41].



Şekil 2.6. Azo içeren Schiff baz boyası ve Kobalt (II), Krom (III) ve Stronsiyum (II) komplekslerinin yapıları [41].

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi de oldukça fazladır. Aromatik aminleri içeren Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında ve bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda, daha az toksik ve daha etkili metalik bileşene ait terapötik maddelerin seçimi oldukça önemlidir. Örneğin yapılan bir çalışmada Cu (II) bazlı olarak sentezlenen kompleksler, insan yumurtalık karsinomuna (CH1), murin lösemisine (L1210) ve çeşitli serviko-uterin karsinomlara karşı sisplatine kıyasla daha yüksek antineoplastik etki gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.7.) [42].



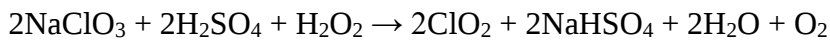
Şekil 2.7. Cu (II) -vanilin Schiff bazı komplekslerinin sentez şeması [42].

2.3. Sodyum Klorit

2.3.1. Sodyum klorit ve özellikleri

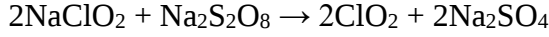
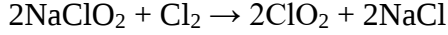
Sodyum klorit NaClO_2 formülü ile gösterilen bir kimyasal bileşik olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel bir kimyasal olarak bilinen klor dioksitin üretiminde kullanılan sodyum klorit, çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [43]. Klor dioksiti depolamak ve kontrol altında tutmak güç olduğundan dolayı sodyum klorit üretilmektedir. Kuvvetli bir yükseltgen madde olmasının yanında ayrıca asidik çözeltilerle veya klorla, klor dioksit oluşturmaktadır [44].

Sodyum klorit genellikle, sodyum kloratın klor diokside indirgenmesi ve ardından sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit kullanılarak nötralleştirilmesi ile üretilmektedir [45].



Sodyum kloritin kokusuz yapısı ve düşük toksisitesi sayesinde içme sularının temizlenmesinde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu maddenin su

arıtımındaki işlevi; klor, hidroklorik asit veya sodyum peroksodisülfat ile reaksiyona girerek klor dioksidi oluşturması olarak bilinmektedir [46].



Sodyum klorit, gıda sektöründe, hastane hijyeninde etkili bir dezenfektan olarak ve ayrıca tekstile zarar vermeden ağartıcı özelliğe sahip olması nedeni ile de tekstil ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca organik sentezlerde, şekerin, nişastanın, merhem ve vaksların beyazlatılmasında, kanalizasyon atık suyunun sterilizasyonu ve kokunun giderilmesinde, tıpta tedavi edici olarak, biyolojik atıkların kontrolünde, gıdaların işlenmesinde, endüstriyel atık sudan fenolün uzaklaştırılmasında, endüstriyel soğutma sistemlerinde ve kulelerde mikrobik kirlenmeyi kontrol etmede, endüstriyel amonyak tesislerinde klorun yerine, mantar önleyici kimyasal olduğu için gıda işleme şirketleri tarafından meyve ve sebzelerin yıkanmasında kullanılmaktadır [47].

2.3.2. Klor dioksit ve özellikleri

Klor dioksit, ClO_2 formülünde kimyasal bir bileşiktir. Klor dioksit Sir Humphrey Davy tarafından 1814 yılında bulunmuştur. Klor dioksit ilk olarak, potasyum klorat (KClO_3) ve hidroklorik asit (HCl) birleştirilmesiyle "euchlorine" adlı yeşilimsi sarı gaz olarak üretilmiştir. Daha sonra bu gaz klor dioksit ve klor karışımı olarak bulunmuştur. 1854 yılında ise Watt ve Burgess tarafından klordioksitin kâğıt hamurunda ağartma işleminde kullanılması ile tanınmıştır [48].

Araştırmacılar keşfinden bu yana klor dioksitin klor ile bazı ortak özellikleri paylaştığını bulmuşlardır. Özellikle, klor dioksit, gözleri, burnu ve boğazı tahriş eden klor benzeri bir kokuya sahip yeşilimsi sarımsı bir gazdır. Bu çok sınırlı benzerliklerinin yanı sıra, klor dioksit, moleküler yapısında bir klor atomu

içermesine rağmen, klorinkinden önemli ölçüde farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir [49].

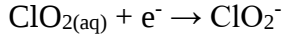
Klor dioksit çözeltilerinin sınırlı stabilitesi ve konsantre klor dioksit çözeltileriyle ilişkili patlama riski, geçmişte üstün dezenfeksiyon kapasitelerine rağmen endüstriyel uygulamalarda kullanımını büyük ölçüde engellemiştir. Klor dioksit ticari olarak mevcut değildir ancak yerinde üretilmesi gerekir. Büyük endüstriler için gelişmiş çevrimiçi üretim ve dozaj sistemleri geliştirilmiştir [50].

Klor dioksit kâğıt sanayinde ağartıcı olarak ve su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kaynaklarından fenol tipli atıkların ve alglerin temizlenmesini, demir ve manganın oksitlenerek daha kolay ayrıştırılması gibi oldukça spesifik alanlarda kullanılması söz konusudur. Dezenfektan etkisi klor ve hipoklorit ürünlerinden fazladır. Klor dioksit, bakteri, virüs, mantar ve diğer hücresel patojenleri yok edebilen etkili bir bileşiktir ve bu nedenle içme suyunun saflaştırılması ve gıda endüstrisindeki meyvelerin dezenfeksiyonu için yaygın olarak dezenfektan olarak kullanılır [51].

2.3.3. Klor dioksit oluşumu ve üretimi

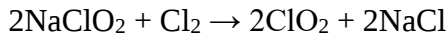
Klor dioksit, ClO_2 formülüne sahip kimyasal bir bileşik olarak tanımlanmaktadır. Serbest radikal halde bulunan, koyu sarı renkli bir görünüme sahip, uçucu ve kötü kokulu bir gaz olarak bilinmektedir. Klor dioksit zehirlidir ve bazı koşullarda patlayıcı olabilmektedir. Havalandırma sistemlerinin bulunduğu ortamlarda dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır [52].

Klor dioksit molekülünün tek bir değerlik elektronunun var olması nedeniyle paramanyetik radikal bir yapıda olduğu bilinmektedir. Klor dioksit organik maddeleri yükseltgeyebilir bir konumdadır, fakat bu klorlamak anlamına gelmemektedir. Klor, elektrofilik yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonlarını vermektedir. Klor dioksit seçici bir oksitleyici olarak bir elektron transferinde aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi davranmaktadır [53].

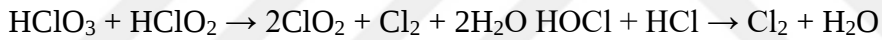
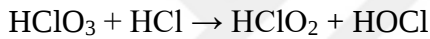


Oksidasyon reaksiyonu boyunca, organik maddeler ile klor dioksidin %50-70'i klorit iyonuna, kalan kısmı ise klorat ve klor iyonuna dönüşmektedir [53].

Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda, sodyum kloritin (NaClO_2) klor ile reaksiyona girmesi sonucunda klor dioksit üretilmektedir [54].



Yüksek verim içeren bir klor dioksit, hidroklorik asit ve kükürt dioksit gibi uygun bir indirgen aracılığı ile kuvvetli bir asit çözeltisi içerisinde sodyum kloratın (NaClO_3) indirgenmesi ile üretilmektedir [54].



2.4. Ağartma

2.4.1. Oksidatif ağartma

Ağartma bir oksidasyon prosesi vasıtasıyla ortamda istenilmeyen renkli safsızlıkların (boyar maddelerin) giderilmesi amacı ile kullanılmaktadır [55]. Ağartma işleminde en yaygın olarak kullanılan oksitleyici ajanlar, hidrojen peroksit, sodyum klorit, kalsiyum hipoklorit, persülfat-peroksit aktivasyon sistemi ve sodyum hipoklorit olarak bilinmektedir [56]. Ağartıcılar renkli bileşikler ile tepkimeye girerek (indirgeyerek veya yükseltgeyerek) onları renksiz hale getirmektedirler [57].

Ağartma amacı ile kullanılan oksidasyon reaksiyonları kimya endüstrisinde büyük önem taşımaktadır. Kimyasal tesislerden kaynaklanan atık sularının genelinin içeriğinde toksik ve tehlikeli organik bileşikler bulunmaktadır. Bu endüstriyel atık

sular, doğal su kütlelerine deşarj veya gerçekleştirilen işlemlerde geri dönüşümün sağlanması ve çevre sorunlarının ortadan kalkması adına arıtma işlemine maruz bırakılmalıdır [58].

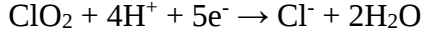
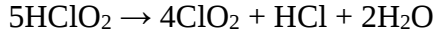
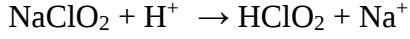
Özellikle tekstil endüstrisi büyüdüğü, su kütlelerinde ortaya çıkan organik atık miktarları da artmaktadır. Tekstil endüstrisi atık suları, yüksek konsantrasyonlarda organik madde, toksik madde, biyolojik olarak parçalanamayan madde, deterjan, sabun, yağ, gres ve sülfürleri içermektedir [59]. Tekstil endüstrisi tarafından üretilen organik boyar maddeler genellikle çevreye yanlış bir şekilde bırakılmaktadır. Boyar maddeleri içeren atıkların konsantrasyonu nadiren çok düşük olarak gözlense de genellikle çevreye zarar verecek kadar yüksek konsantrasyonlarda oldukları bilinmektedir. Gerçekleşen bu durumun hayvanların ve bitkilerin ölüm oranını artırdığı gibi diğer birçok amaçla kullanılan su kütlelerine bağımlı topluluklarda da sorunlara neden olmaktadır [60].

2.4.2. Sodyum klorit ile ağartma

Sodyum klorit ticari olarak 1930 yılında “textone” adı altında üretilmeye başlanmıştır. 1939 yılında selülozik liflerin kesiksiz ağartma işlemlerinde kullanılmıştır. Sodyum klorit (NaClO_2) katı halde beyaz kristaller halinde bulunmaktadır. Katı formunun özkütlesi $2,5 \text{ g/cm}^3$, molekül kütlesi $90,44 \text{ g/mol}$ olan sodyum klorit oldukça hidroskopik bir madde olarak bilinmektedir. İçerisine az miktarda alkali (Na_2CO_3) ilave edildiğinde uzun süreler boyunca kararlılığını koruyabilmektedir [56].

Sodyum kloritin bozunmasıyla birlikte güçlü bir oksidan gaz olarak bilinen klor dioksit (ClO_2) açığa çıkmaktadır. Bu nedenle sodyum klorit, klor dioksit gazının stabil formdaki kaynağı olarak adlandırılmaktadır. Çünkü klorit ağartmasında ağartmadan sorumlu ana faktör çok koroziv ve toksik bir gaz olan ClO_2 dir. pH değeri 2,5 ile 3 arasında ve yüksek sıcaklıklarda klor dioksit oluşumu maksimuma ulaşır. Klor dioksit gazı asidik ortamda aşağıdaki reaksiyonları takip ederek meydana

gelmektedir. Klor dioksit oluşum hızı çözeltideki sodyum klorit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [56].



Kloröz asit (HClO_2) kararsız yapıda oluşur ve ağartmadan sorumlu tür olan klor dioksit gazını vermek üzere parçalanır. Maksimum ClO_2 oluşumu pH 2,5 ile 3 arasında gerçekleşir. Sodyum klorit alkali şartlarda stabil olmasına rağmen güçlü asit ile aktive edildiğinde çok hızlı ClO_2 çıkışı gözlenmektedir. Bu nedenle gaz çıkışının kontrol edilmesi gerekmektedir. Pratikte bu sıcaklığı kontrol ederek ve ağartma banyosuna pH tamponları ekleyerek kontrol edilmektedir. Donör asitlerin kullanımı bu işlem için uygundur. Ayrıcı aşırı korozif olan klor dioksit gazından gerekli ekipmanların etkilenmemesi adına banyoya kullanılan klorit miktarı kadar sodyum nitrat (NaNO_3) eklenerek ClO_2 gazı inhibe edilmektedir [56].

2.5. Katalizör

2.5.1. Ağartma katalizörleri

Kataliz, katalist olarak adlandırılan ve tepkime boyunca hiç değişmeyen bir madde tarafından gerçekleştirilen tepkimedeki hız değişimini temsil etmektedir. Kataliz, modern ve sanayileşmiş toplumun birçok alanında hayati önem taşımaktadır. Katalizörlerin etkinliği, aktif bölgeler, yardımcı bölgeler ve mikro çevre arasındaki etkileşim ile büyük ölçüde ilişkilendirilmektedir. Tüm katalizörler ve katalitik reaksiyonlar arasında metal oksit katalizörleri, çoğu rafineri ve petrokimyasal süreçlerde, özel kimyasalların sentezlenmesinde ve çevresel sorunların iyileştirilmesinde yani faydalı olmayan yan ürünleri önlemek için gerekmektedir [61]. Her ne kadar bilinen ticari katalizörler çeşitli alanlarda zaten yeterli verimlilik gösterebiliyor, yeni uygulamalar için katalizörlerin geliştirilmesine büyük önem verilmektedir [62]. Ağartma işlemi ortamda arzu edilmeyen organik bileşiklerin

oksidatif mekanizmalar yoluyla bozundurulması ile gerçekleştirilmektedir. Ağartma işlemlerinde oksidasyon katalizörlerinin kullanımı büyük önem taşımaktadır. Kimya endüstrisinin oksidasyon katalizörlerine olan ilgisi oldukça büyüktür. Belirli bir reaksiyon için geliştirilen oksidasyon katalizörlerinin başka çeşitli işlemlerde de kullanılabildiği bilinmektedir. Bu olumlu durum sayesinde, katalitik oksidasyon alanında yapılan kapsamlı araştırmaların aratarak devam etmesi beklenmektedir [63]. Ağartma katalizörleri, düşük sıcaklıklarda ve uygun maliyetli olarak elde edilebildiğinden dolayı çevre dostu tesislerde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sayede ağartma aktivatörleri pazarı büyük bir ivme kazanarak önemli ölçüde büyümeye devam etmektedir [64].

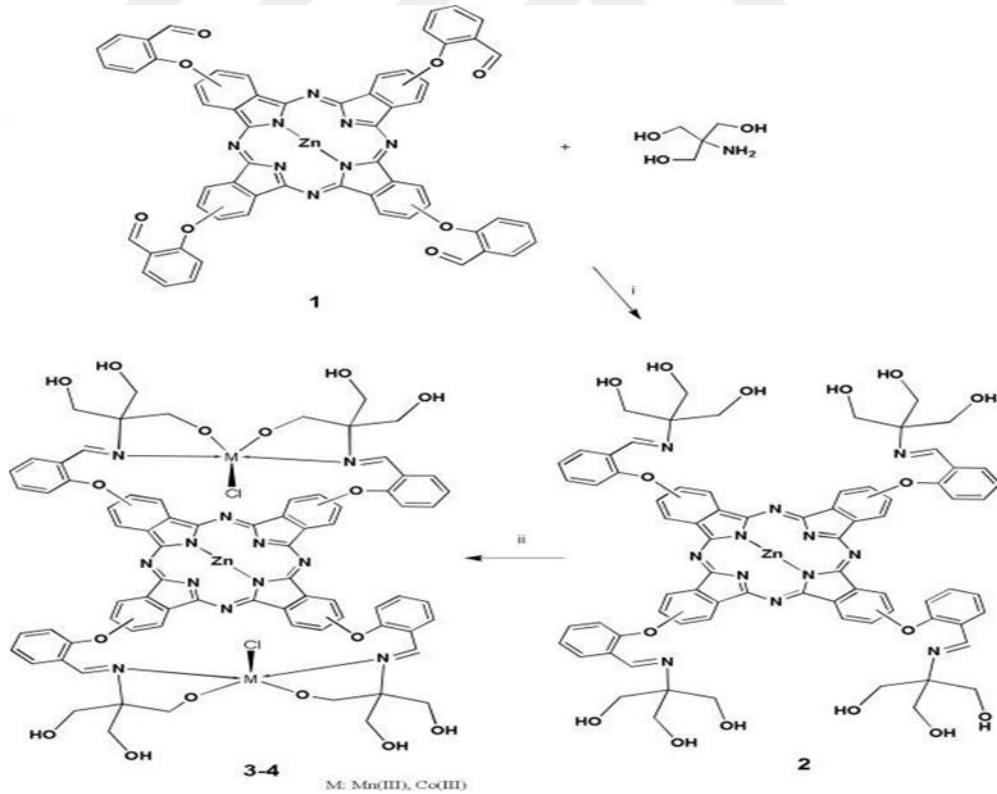
Klor ve oksijen içeren oksitleyici ajanlar, geleneksel ağartma işlemleri esnasında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Daha yüksek bir verimle gerçekleştirilmek istenen ağartma işlemlerinde, çoklu oksitleyicilerin bir arada bulunduğu işlemlerin yapılması gerekmektedir. Ayrıca oksitleyici ajanlar indirgeyici ajanlardan daha sık kullanılmaktadır [65].

Bir oksidasyon prosesi vasıtasıyla renkli maddelerin yok edilmesi işlemlerinde hidrojen peroksit yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ile düşük sıcaklıklarda ağartma işlemi yapılabilir. Enerji tasarrufu ve tüketimini azaltmak için etkili işlemlerden biri olarak bilinmektedir. Bu sonuçlar sürdürülebilir kalkınma süreci için oldukça önemlidir [66].

Klor ve klor türevlerini içeren ağartma işlemlerinde ise, yüksek derecede toksik madde içeren ve biyolojik olarak bozundurulamayan organik maddelerin giderilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca klor ve hipoklorit daha maliyetsiz olması ve yüksek verimlerle ağartma işlemlerini gerçekleştirdiklerinden dolayı kullanıma daha elverişlidirler [67].

2.5.2. Schiff bazlarının ağartma katalizörleri

Boyar maddeleri içeren atık suların arıtılmasında kullanılan katalizörler hakkında önemli çalışmalar bulunmaktadır. Atık su arıtımında yardımcı olarak kullanılacak yeni katalizörlerin geliştirilmesi, ekonomik olarak ve aynı zamanda çevresel sorunlar için büyük önem taşımaktadır [68]. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile verdikleri komplekslerin hedeflerinden biri de katalitik uygulamalar için yeni fonksiyonel moleküler malzemelerin üretilmesidir. Schiff bazı yapısındaki organik bileşiklere ek olarak fonksiyonel grupların eklenmesi işlevselliklerini arttırmak ve aynı zamanda başka kimyasal reaksiyonların geliştirilmesi için de büyük önem taşımaktadır. Bu malzemeler çok çeşitli oksidasyon özelliklerine sahip redoks aktif metaller içeren katalizörler olarak kullanılabilirler. Bu bağlamda 2016 yılında yapılan değerli bir çalışma kapsamında sentezlenen fonksiyonel yapıları çinko (II) bazlı ftalosiyanın molekülü Şekil 2.8.'de gösterilmiştir [69].



Şekil 2.8. Poli (hidroksilmetil) iminometan Schiff bazı kompleksleri taşıyan fonksiyonel çinko (II) ftalosiyanınların sentez yolu [69].

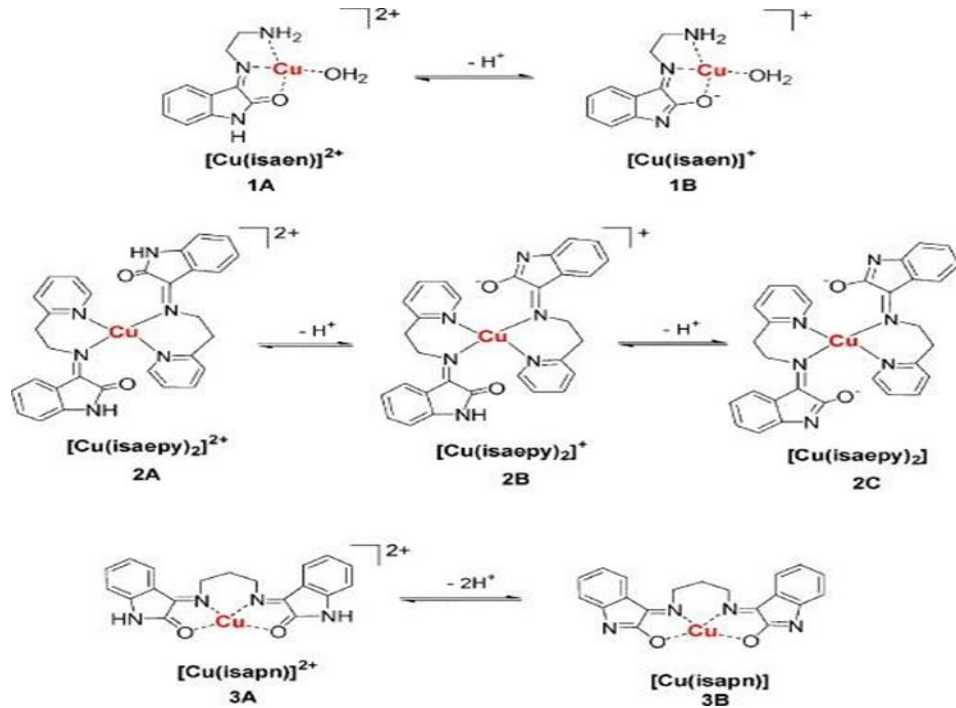
Schiff bazlarının geçiş metallerini içeren komplekslerinden oluşan katalizörlerinin, katalitik performansının oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Bu katalizörler organik sentez ve kataliz, atık su arıtımı, metal iyonlarının ayrılması ve biyolojik çalışmalar gibi çeşitli alanlarda çok sayıda potansiyel uygulamaya sahiptir [70]. Komplekslerin katalitik aktivitesi, ligandların tipine, koordinasyon bölgelerine ve metal iyonlarına göre değişmektedir. Homojen ve heterojen katalizde, geçiş metali içeren Schiff bazı komplekslerinin uygulanması hakkında birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [71].



BÖLÜM 3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

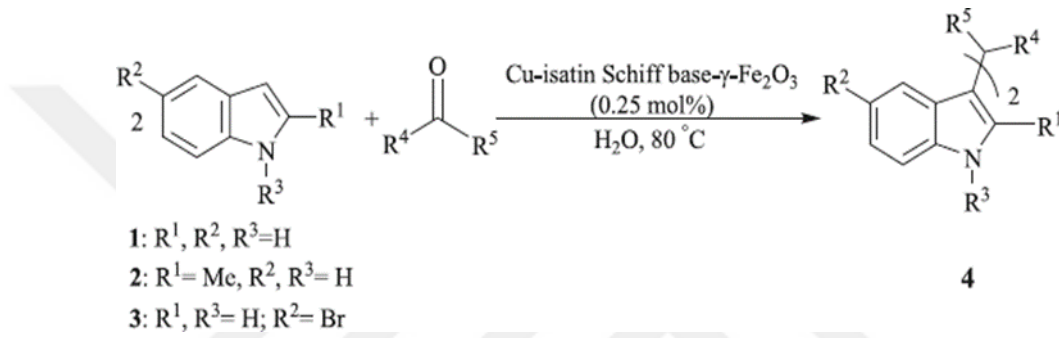
3.1. İsatın Kompleksleri ve Özellikleri

Giselle C. ve arkadaşları yeni tip isatin Schiff bazı ligandı ve bakır (II) kompleksleri sentezi ile katalize edilen karbonhidrat oksidasyonunun kinetik çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Oksidatif süreçlerin mekanizmasını aydınlatmak amacıyla bakır (II)-karbohidrat etkileşimleri ile başlatılan isatin-Schiff bazının bakır (II) kompleksleri, $[\text{Cu}(\text{isatin})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), ve $[\text{Cu}(\text{isaepy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) şeklindedir (Şekil 3.1.). Burada isaen= $\text{N}-[(3\text{-indolin-2-on})]-1,3$ etilendiamin ve isaepy = $\text{N}-[(3\text{-indolin-2-on})]-2\text{-aminoetil}$ piridin izole edilmiştir. Sentezlenen moleküller UV-Vis, FT-IR, EPR ve molar iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir [72].



Şekil 3.1. $[\text{Cu}(\text{isatin})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), ve $[\text{Cu}(\text{isaepy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksleri ve onlara karşılık gelen keto-enolik tautomer dengeleri [72].

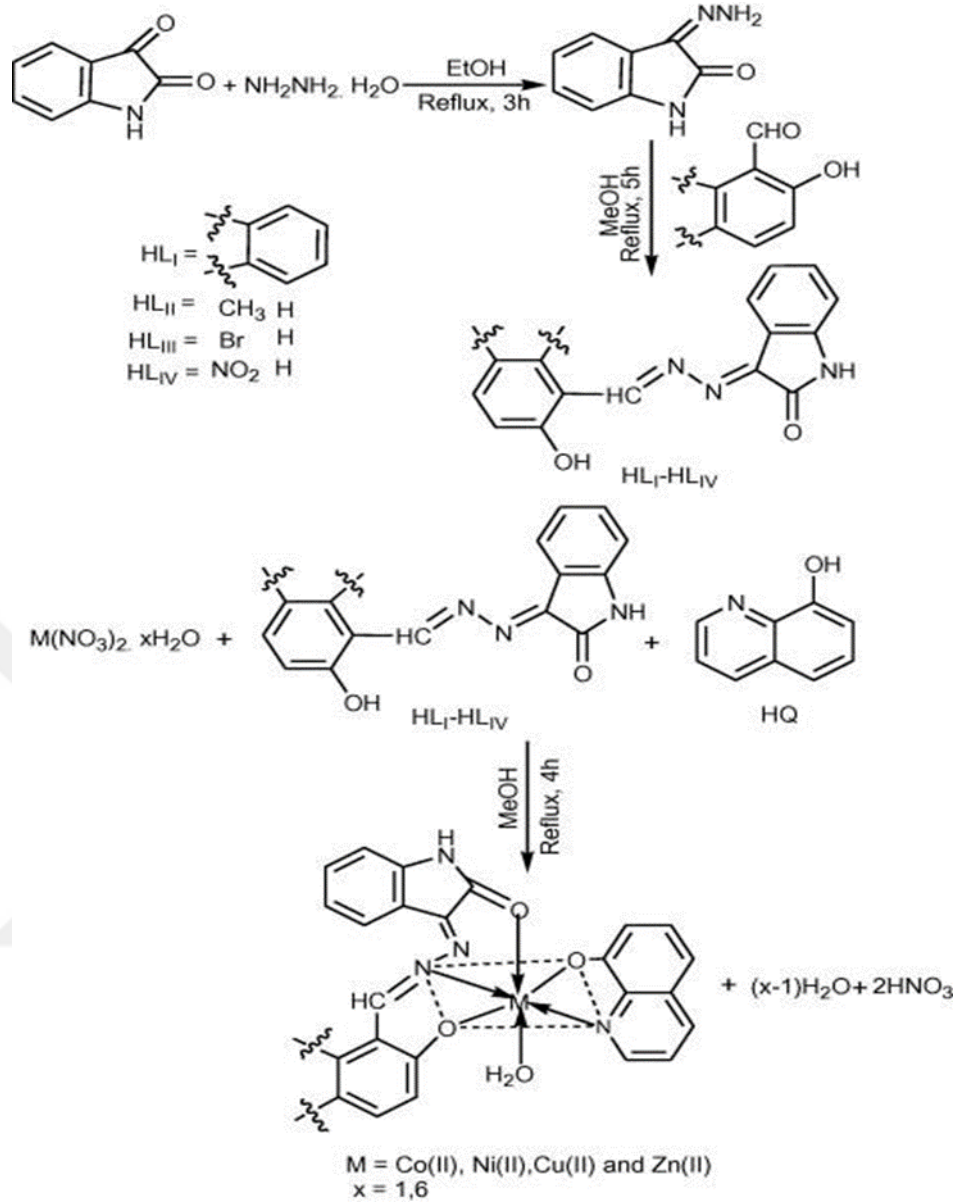
Sara S. ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada sulu ortamda bis-indolil metanların ve bis-pirazolil metanların sentezi için etkili ve geri dönüştürülebilir bir katalizör olarak kullanılabilecek manyetik nanopartiküller üzerinde desteklenen Cu-isatin Schiff bazı kompleksi sentezlemiştir (Şekil 3.2.). Sentezlenen molekülü SEM, TEM, XRD, TGA, FT-IR, ICP ve CHN analizleri ile karakterize etmişlerdir. Katalizörün, manyetik bir çubukla ortamdan kolayca ayrıştırılarak sekiz kez tekrar kullanılabildiği ve kullanıldıktan sonra katalizör aktivitesinde önemli bir kayıp olmadığını gözlemlenmiştir [73].



Şekil 3.2. Cu-isatin Schiff bazı Fe₂O₃ tarafından katalize edilen sulu ortamdaki çeşitli bis (indolil) metanların sentezi [73].

Akbar A. ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptığı bir çalışmada isatin bileşiği ile Schiff bazı ligandı ve burdan yola çıkılarak geçiş metallerini içeren komplekslerin sentezi sayesinde isatinin molekül içi davranışları hakkında veriler elde etmişlerdir. Bu çalışmada S-metil ve S-benzilditiokarbazatların isatin ile meydana getirdikleri Schiff bazlarının nikel (II), kobalt (II), çinko (II) ve kalay (IV) komplekslerini hazırlanmış ve yapısal karakterizasyonu belirtmişlerdir [74].

Devi J. ve Batra N. 2014 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, isatin Schiff bazlarının ve komplekslerinin sentezi (Şekil 3.3.) ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin in vitro çalışmaları gerçekleştirilmiş ve metal iyonları ile ligandların biyosidal aktivitesinin arttığı tespit edilmiştir. Sentezlenen kompleksler arasında Cu (L Bileşik IV) (S) H₂O'nun antimikrobiyal aktivitesinin en güçlü olduğu bulunmuştur [75].



Şekil 3.3. Karışık ligand geçiş metali komplekslerinin isatin monohidrazon Schiff bazı ligandları ve heterosiklik azot bazı ile sentezi [75].

Chengyuan L. ve arkadaşları, doğal ve sentetik isatinlerin hidrazin ile yoğunlaştırılmasıyla on sekiz simetrik bis-Schiff bazı türevi sentezlemişlerdir. Yeni sentezlenen Schiff bazı türevi ve önceden bilinen bazı bis-isatinlerin kimyasal yapıları karşılaştırmalı olarak (Şekil 3.4.)’te verilmiştir. Sentezlenen molekülleri *in vitro* ve *in vivo* antitümör aktiviteleri açısından değerlendirerek elde edilen bileşiklerin yarısından fazlası, beş farklı insan kanser hücre hattında (yani HeLa, SGC-7901, HepG2, U251 ve A549) MTT testine göre güçlü sitotoksikite gösterdiği tespit edilmiştir [76].



Şekil 3.4. Tasarlanan simetrik bis-Schiff bazı türevlerinin indirubin ve meisoindigo ile yapısal karşılaştırması [76].

3.2. Oksidasyon Katalizörleri

Kimya endüstrisinin oksidasyon katalizörlerine olan ilgisi oldukça büyüktür. Son yıllarda oksidasyon katalizörleri üretimi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar, farklı sebeplerden (çevresel, ekonomik vb.) dolayı araştırmacılar için giderek daha da fazla ilgi çeken konulardan biri haline gelmiştir. Oksidasyon ve klor dioksit katalizörleri hakkında son gelişmelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

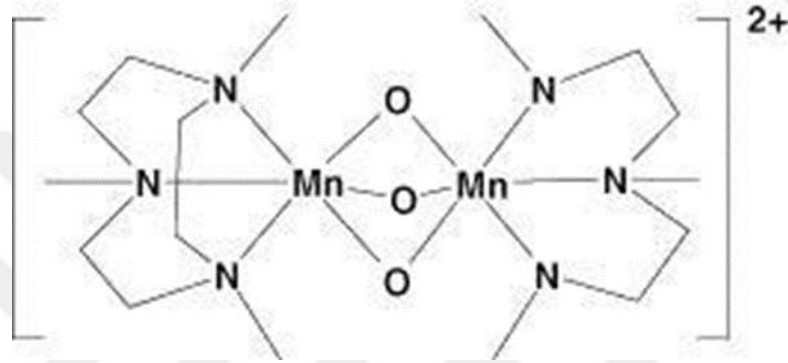
3.2.1. Hidrojen peroksit katalizörleri

Biyomedikal uygulamalar için yapılan bir çalışmada, hidroliz yoluyla suda çözünmeyen kitosanın düşük moleküler ağırlıklı ürünlere dönüştürülmesi için kitosan bazlı ligand katalizörünün asidik koşullar altında (pH=5) H₂O₂ oksidasyon reaktifi ile yüksek bozunması sağlanmıştır. Kitosan bazlı katalizörlerin yardımıyla ilk oksidasyon örneği, alkalın çözeltide immobilize edilmiş Fe (III) ve Cu (II) kompleksleri uygulayarak Pispisa ve Chiessi tarafından bildirilmiştir [77].

Yapılan başka bir çalışmada, Pirazolon bazlı metal katalizörlerin H₂O₂ ile oksidasyonu sonucunda kendilerini mükemmel biyolojik aktivitelere sahip olduklarını ve genellikle metal koordinasyonlarının bu aktivitede bir artışa yol açtığı gözlemlenmiştir [78].

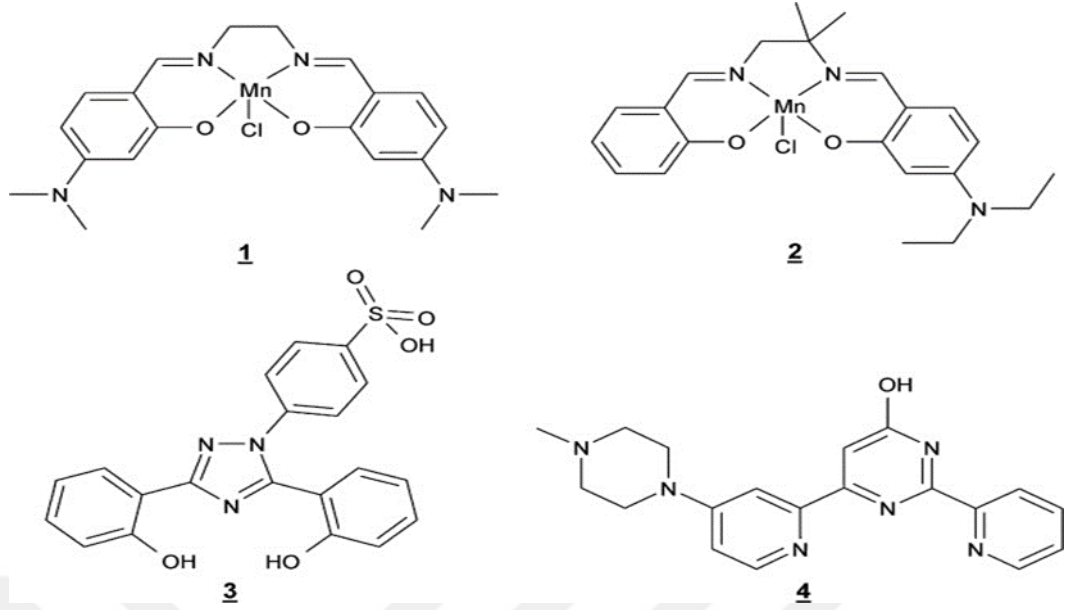
Hage ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları makalede dinükleer manganer bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 3.5.) ve bu mangan bileşiğinin çeşitli beyazlatma

işlemlerini katalize etmesi üzerine çalışmışlardır. Oksidant olarak hidrojen peroksit kullanmışlardır. Sulu çözeltideki ağartma tepkimeleri, çamaşır yıkama için leke ağartma, bulaşık yıkama makinesi için leke ve nişasta çıkarma ve odun hamuru ağartma yöntemlerini içerir. Tepkimelerin verimliliği ve seçiciliği sıklıkla seçilen koşullara bağlıdır. H_2O_2 'nin bozunması, uygun çözücü (örneğin aseton) kullanılarak veya oksalat veya askorbik asit gibi bir katkı maddesinin uygulanmasıyla kontrol edilebildiğini göstermişlerdir [79].



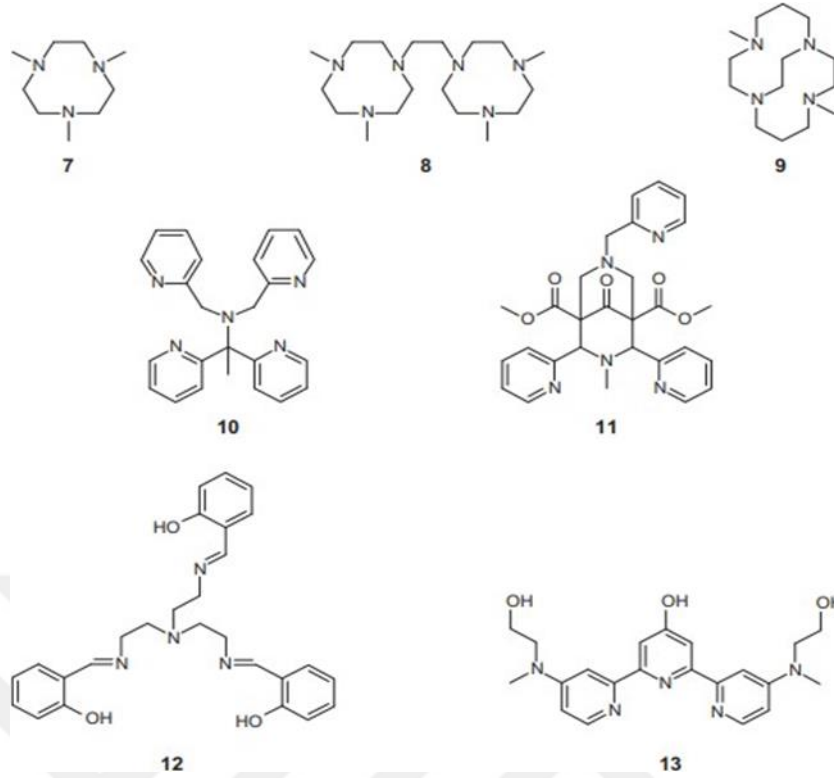
Şekil 3.5. Dinükleer manganez bileşiği [79].

Wieprecht ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları makalede, hidrojen peroksit bazlı ağartıcı reaksiyonların, kâğıt ağartıcı olarak, pamuğun ön-muamele işlemlerinde, çamaşır yıkama ve atık su arıtımı gibi birçok uygulama için giderek daha önemli hale geldiğini belirtmişlerdir. Çamaşır yıkama işlemiyle ilgili olarak, geçiş metali bazlı katalizörlerin, düşük seviyede tekstil boyası ve elyaf hasarı korunurken, lekelerin ağartılması veya boya transferinin engellenmesi için düşük sıcaklıklardaki aktiviteyi arttırması beklenmektedir. Bu çalışmada farklı ligand sistemlerinin manganez ve demir kompleksleri için bu alandaki araştırma yönleri gözden geçirilmiştir [80].



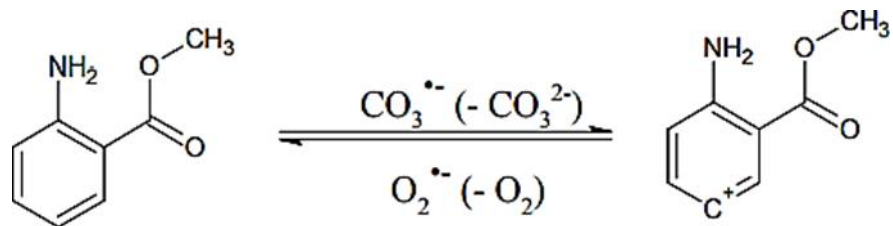
Şekil 3.6. DTI katalizörlerinin seçilmiş Mn kompleksleri ve ligandları [80].

Hage ve arkadaşları 2013 yılındaki çalışmasında oksidasyon katalizörlerinin çeşitli endüstriyel işlemlerde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. Bunlara deterjan uygulamalarında leke ağartma, ham pamuk ve odun hamurunun ağartılması, dökme kimya endüstrisinde tanımlanmış kimyasal dönüşümler ve alkid bazlı boyaların kurutulması dâhildir. Bu işlemlerin çevresel ayak izini azaltmak için, dioksijen veya hidrojen peroksit gibi yüksek atom etkili oksidanlar ve manganez veya demir gibi çevre açısından iyi huylu metallere dayanan katalizörlerin kullanılması tercih edilir. Mn-tacn (tacn: 1,4,7-triazasiklononan) ve Fe-bispidon (bispidon: 3,7-diazabisiklo [3.3.1] nonan-9-on) bazlı katalizörler (Şekil 3.7.) ve bunların çeşitli oksidatif uygulamaları üzerine yapılan mekanik çalışmalar, bu farklı uygulama alanlarında yer alan temel kimyanın benzerliklerinin tartışılması da dâhil olmak üzere ayrıntılı olarak incelenmektedir [81].

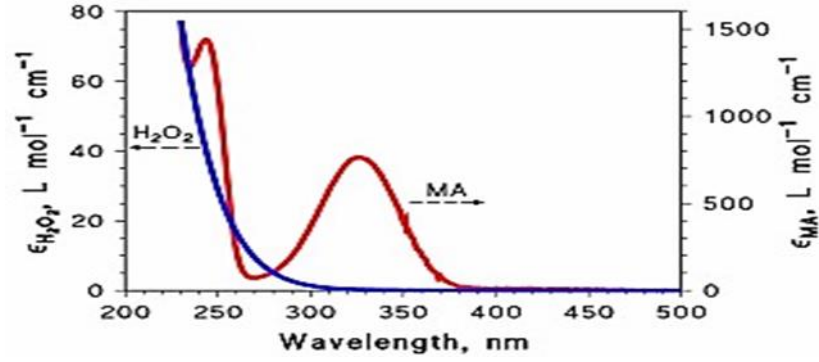


Şekil 3.7. Me₃tacn (7), Me₃tne (8), Bisiklam (9), MeN₄Py (10), bispidon (11), Schiff bazı (12) ve terpiridin (13) ligandlarının yapıları [81].

G. M. Lanzafame ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılındaki yaptıkları çalışmada metil antranilatın Ultraviyole C ve Ultraviyole B ışınlaması altındayken, fotodegradasyonunun (Şekil 3.8.) H₂O₂ varlığında daha da hızlandığından dolayı suda yaşayan organizmalar için (balık ve kabuklular) toksik madde olarak kullanıla bileceğini öne sürmüşlerdir [82].



Şekil 3.8. Metil Antranilatın (MA) H₂O₂ varlığında fotodegradasyonu [82].



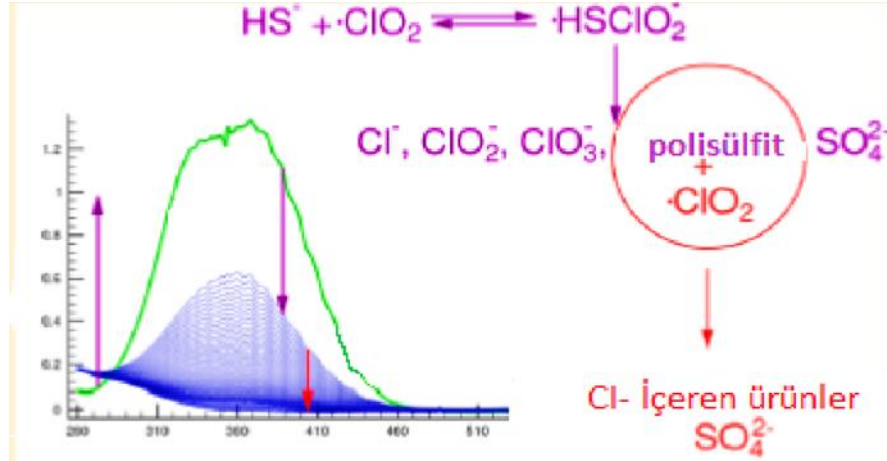
Şekil 3.9. MA ve H₂O₂'nin absorpsiyon spektrumları [82].

Howard, H. F. ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmada makrosiklik tetraamid metal ligand komplekslerini sentezleyip, H₂O₂ ile oksidasyona tabi tutarak ağartma katalizörlerini sentezlemişlerdir. Klor bazlı ağartma oksidanlarının kullanımı ile çevresel toksik yan ürünlerin önemli ölçüde azaltılabileceğini öne sürmüşlerdir [83].

3.2.2. Klor dioksit katalizörleri

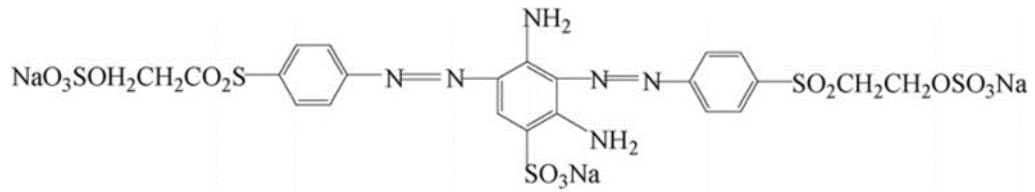
Yapılan bir çalışmada, klor dioksit (ClO₂) katalitik oksidasyon sürecinin etkinliğini değerlendirmek için triaril metan boyasının renk giderimini araştırmak ve pH gibi çalışma parametrelerini değerlendirmek adına deneyler gerçekleştirmişlerdir. Çıkan ürünler tanımlanarak ve kinetik simülasyonlarını onaylanan reaksiyon mekanizmalarıyla birlikte ortaya konmuştur [84].

2018 yılında yapılan başka bir çalışmada ise sülfitin klor dioksit ile iki aşamalı oksidasyonunun kinetiği incelenmiştir (Şekil 3.10.). Sülfıt ile klor dioksit reaksiyonunun alkali koşullarda iki farklı kinetik aşamaya sahip olduğu bulunmuştur. İlk aşama çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve bu hızlı aşamada kinetik verileri tarif etmek için sülfıt radikali ve •HSClO₂ gibi kısa ömürlü ara maddeleri içeren dokuz aşamalı bir kinetik model önerilmiştir. Reaksiyonun ilk hızlı akışı sırasında tetrasülfitin olduğu göz önüne alındığında, tetrasülfitin sadece klor dioksit ile doğrudan oksidasyonu tetrasülfür katalizörünün disorformasyonu ile tarif edilmiştir [85].



Şekil 3.10. Sülfür-klor dioksit reaksiyonunun UV-spektrumu [85].

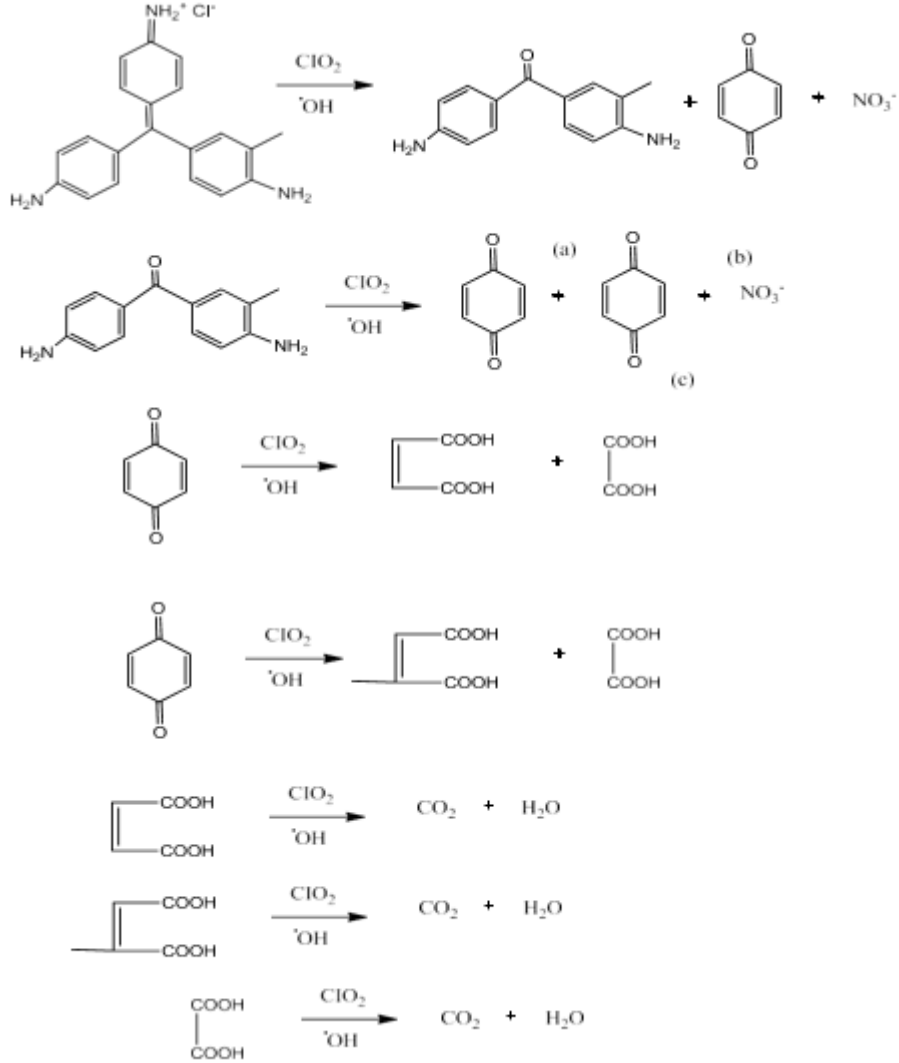
Bi ve arkadaşları 2009 yılında yayınladıkları makalede mikrodalga arttırılmış klor dioksit (ClO_2) katalitik oksidasyon sürecinin etkinliğini ve fizibilitesini değerlendirmek için remazol altın sarısı boya (Şekil 3.11.) maddesinin çıkarılmasını araştırmak için deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemde kullanılan katalizör $\text{CuOn-La}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ idi. CO_2 dozajı, katalizör dozu ve pH gibi çalışma parametreleri değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, mikrodalga ile güçlendirilmiş katalitik oksidasyon işleminin, geleneksel ıslak katalitik oksidasyona kıyasla kısa bir reaksiyon süresi ve geniş pH aralığında, düşük oksidan dozaj ile remazol altın sarısı boyayı etkin bir şekilde düşürebildiğini göstermişlerdir [86].



Şekil 3.11. Remazol altın sarısı RNL'nin kimyasal yapısı [86].

Hi ve arkadaşları 2012 yılında yayınladıkları çalışmada fotokatalist $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, UV ışınlaması altında simüle edilmiş fuşin atık suyunun klor dioksit fotokatalitik oksidasyonu için hazırlamış ve kullanmışlardır (Şekil 3.12.). Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile muamele gören fuşin'in uzaklaştırma etkinliği, kimyasal oksidasyon işleminden daha yüksektir. UV-Vis ve çevrimiçi FT-IR analiz tekniği kullanılarak bozunma işlemi sırasında ara ürünler elde etmişlerdir. Fuchin'deki

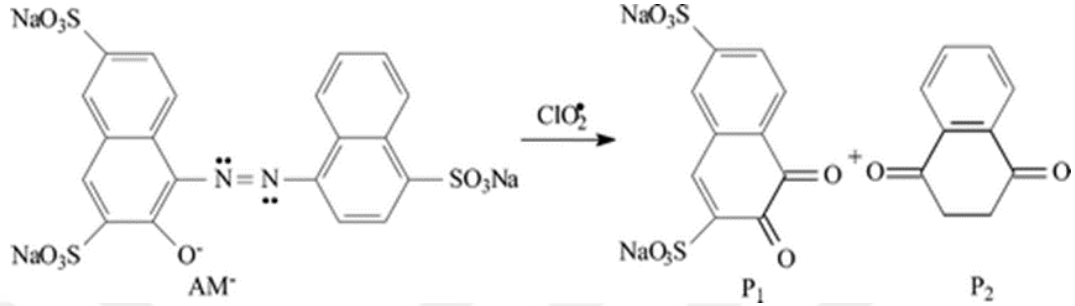
benzen halkası, kuinon ve karboksilik asite indirgendi ve nihayet fotokatalitik oksidasyon sırasında karbondioksit ve suya dönüştüğünü, UV ışınlama klorin dioksit fotokatalitik oksidasyon ile fuşin'in bozunma reaksiyon mekanizması deney kanıtı temel alınarak önermişlerdir [87].



Şekil 3.12. Fuşinin bozunma reaksiyon mekanizması [87].

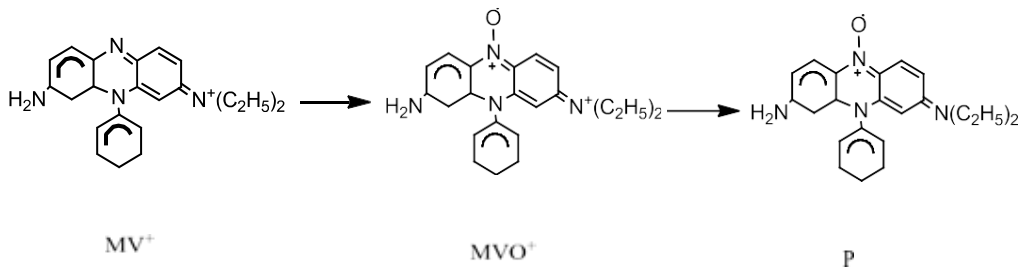
S. Nadupalli ve arkadaşları 2011 yılında yapılan bir çalışmada “Azo Boyası Amaranth’ın Klor Dioksitle Oksidasyonunu” çalışmışlardır. Amaranth (trisodyum 2-hidroksi-1-(4-sülfonato-1-naftilazo) naftalen-3,6-disülfonat ya da AM)’nin klor dioksit (ClO_2) ile sulu koşullarda oksidasyon reaksiyonu detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 3.13.). AM’nin renginin çözülmesinden hemen sonra çıkan ana reaksiyon ürünleri 1,2-naftokinon disülfonat sodyum tuzu ve 1,4-naftalendion’dur. Reaksiyon

hem AM hem de ClO_2 'ye birinci dereceden bağımlı olduğu görülmüştür. Hız sınırlayıcı adım AM ve OH iyonları arasındaki reaksiyonu içermiştir. Hidroksit iyonunun bir katalizör olarak rolü belirlenmiş ve muhtemel bir reaksiyon mekanizması açıklanarak simülasyonlarla doğrulanmıştır [88].



Şekil 3.13. Amaranth'ın klor dioksitle oksidasyon reaksiyonu [88].

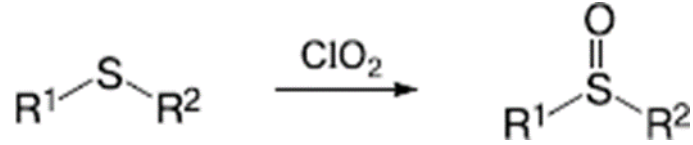
2003 yılında yapılan bir çalışmada ise katalizlenmemiş Rutenyum (III) ve asidik kloritin metilen menekşe ile katalizli reaksiyonunu çalışılmıştır. Katalizlenmemiş Ru (III) ve katalizli oksimetil menekşe (3-amino-7-dietilamino-5-fenil fenazinyum klorür) (MV)'nin kinetiği ve mekanizması (Şekil 3.14.), asidik klorit ile bildirilmektedir. Katalizlenmemiş reaksiyon, birinci dereceden klorit ve H konsantrasyonlarına bağlıydı, fakat katalizlenmiş reaksiyon hem klorit hem de katalizöre birinci dereceden bağlıydı ve $[\text{H}]$ 'ye göre fraksiyonel bir sıraya sahiptir. Reaksiyonun stokiometrisi mevcut ilk klorit konsantrasyonuna bağlı bulunmuştur. Deneysel sonuçlarla uyumlu olarak, tinentent mekanizmaları önerilmiştir [89].



Şekil 3.14. Katalizli oksimetil menekşe (3-amino-7-dietilamino-5-fenil fenazinyum klorür) (MV)'nin mekanizması [89].

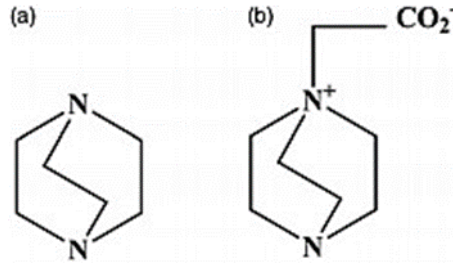
A. V. Kutchin ve arkadaşları 2013 yılında kemodaki seçici stereo sülfidlerin klor dioksit ile oksidasyonunu incelemişlerdir. Organik sülfürleri klor dioksit ile okside

ederek çalışmışlardır (Şekil 3.15.). Çünkü uygun şartlar sağlandığında klor dioksitin çözünürlüğü oldukça yüksek bulunmuştur ve ayrıca CO₂ gazı oksidasyon için uygundur. Bu çalışmada da oksidan molar oranını, sıcaklığı, çözücüyü ve reaktiflerin karışım sırasını değiştirerek farklı koşullar altında sülfidlerin sülfoksitlere oksidasyonunu çalışılmıştır [90].



Şekil 3.15. Seçici stereo sülfidlerin klor dioksit ile oksidasyonunu [90].

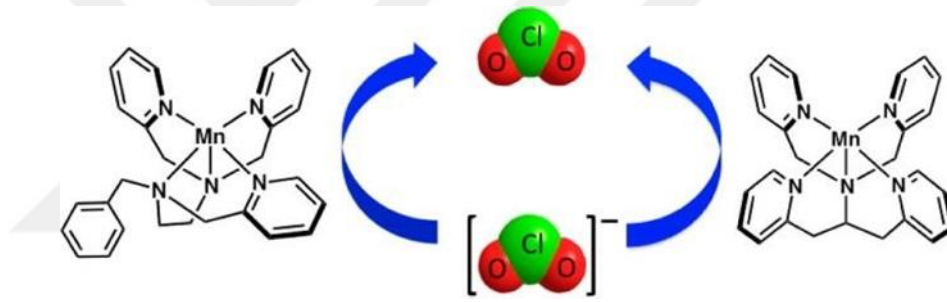
Ghazaleh Afsahi ve arkadaşları 2019 yılında okaliptüs kraft hamuru için optimize edilmiş katalitik ağartma konusu hakkında bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın amacı, hipoklorit kullanarak katalitik ağartma işlemini gerçekleştirmektir. Bu çalışmadan beklenen ise yeni kraft kâğıt hamuru oluşumunun gözlenmesidir. Yapılan çalışmanın sonucunda ise incelenen okaliptüs hamurlarının ağartma işlemi %89'luk bir verim ile gerçekleştirilmiştir ve istenilen parlaklığa ulaşılmıştır [91].



Şekil 3.16. a) DABCO ve b) CM-DABCO'nun yapısı [91].

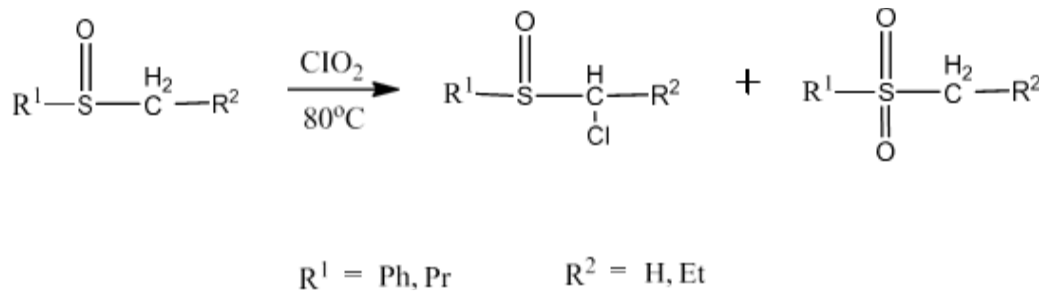
Yang, L. ve çalışma arkadaşları odun hamuru ve kâğıt değirmenlerinde poliklorlanmış dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranları (PCDD/F) azaltmak için Cl₂ ağartma işleminin yerine ClO₂ ile ağartma gerçekleştirmişlerdir ve ClO₂ ile ağartmanın daha etkin olduğunu, katı atık ve atık su numunelerinde PCDD/F toksik eşdeğerlerinin (TEQs) ClO₂ ile ağartıldığında yaklaşık 1.3-14.9 kat daha düşük olduğunu bulmuşlardır [92].

2014 yılında yapılan bir çalışmada ise suda ve hafif koşullarda talep üzerine klor dioksit üretimi için sentezlenen heme dışı manganez katalizörler (Şekil 3.17.) yer almıştır. Homojen olmayan iki manganez kompleksi, pH 5.00’de ortam sıcaklığında kloritten klor dioksitin katalitik oluşumunda kullanılır. Kinetik ve spektroskopik çalışmalar, katalitik koşullar altında dominant form olarak bir Mn-III (OH) türü ortaya çıkarmıştır. Kantitatif kinetik modelleme, tüm deneysel gözlemleri açıklayan bir mekanizmanın çıkarılmasını sağlamıştır. Klor dioksit üretim döngüsü, klor dioksit elde etmek için klorit ile PCET (proton ile birleştirilmiş elektron transferi) reaksiyonuna giren varsayılan bir Mn (IV) (O) oluşumunu içerir. ClO₂ ürünü, yerinde kullanım için saf klor dioksitin hazırlanmasına ve daha fazla klor dioksit üretimine izin vererek, bir soy gazla temizleme yoluyla sulu reaksiyon karışımından verimli bir şekilde çıkarılabilir [93].



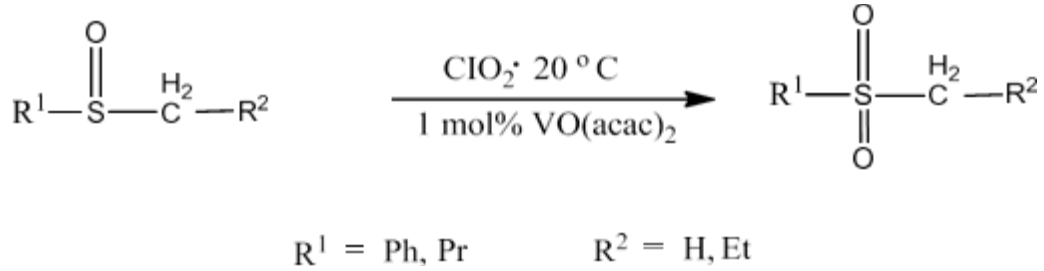
Şekil 3.17. Klor dioksit üretimi için sentezlenen heme dışı manganez katalizörler [93].

2008 yılında yapılan başka bir çalışmada, Vo(acac)₂’nin sülfidlerin sülfonlara klor dioksit ile oksidasyonundaki (Şekil 3.18.) katalitik etkisi çalışılmıştır. Reaksiyon ürünleri, sülfonlar ve monoklorlu sülfoksit türevleridir. 80 °C’de, sülfoksitlerin dönüşümü %98–100 civarında gözlemlenmiştir [94].



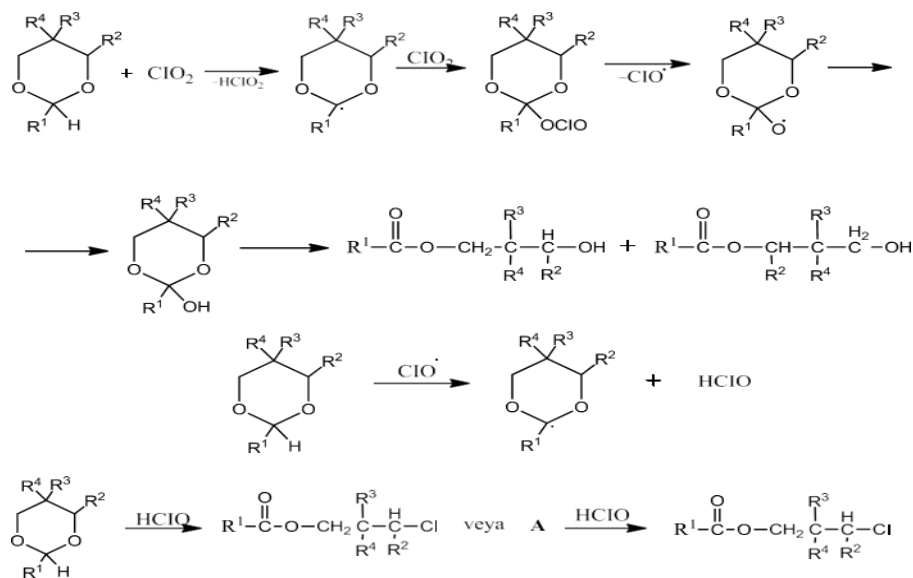
Şekil 3.18. Sülfidlerin sülfonlara klor dioksit ile oksidasyonu [94].

Ayrıca 1:0.5 substrat-oksidan molar oranında dipropil ve metil fenil sülfoksitlerin VO(acac)₂ ile katalitik oksidasyonu (Şekil 3.19.), oda sıcaklığında CH₂Cl₂ veya AcOH içerisinde sülfon oluşumuna yol açmıştır. Ürün karışımlarındaki sülfon verimleri %80-95'tir. Küçük ürünler mono-klorlu sülfoksitlerdir [94].



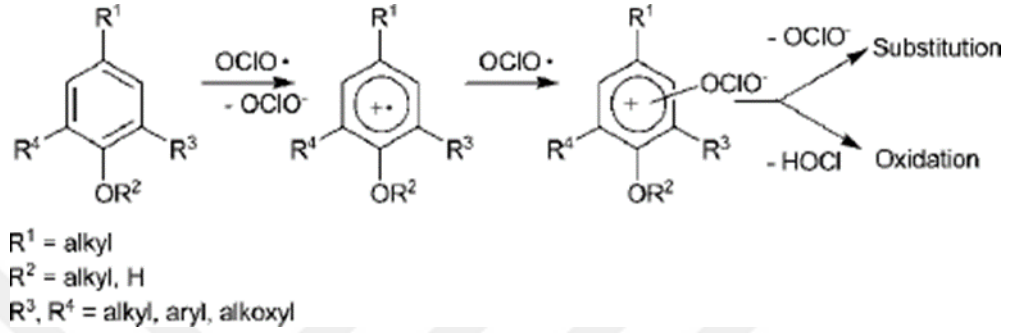
Şekil 3.19. Dipropil ve metil fenil sülfoksitlerin VO(acac)₂ ile katalitik oksidasyonu [94].

2004 yılında yapılan bir çalışmada 1,3 dioksasikloheksanın klor dioksit ile oksidatif dönüşümü çalışılmıştır (Şekil 3.20.). Eşleşmemiş bir elektron içeren klor dioksit, bir alkil radikalini vermek üzere O atomuna bitişik C-H bağına saldırır. Radikal, reaksiyon ürünlerini vermek üzere ClO₂ ile reaksiyona girer. 2. pozisyonunda bir fenil ikame maddesi içeren siklik asetallerin oksidasyonu üzerine benzaldehit ve benzoik asit birikimi, C(4) atomuna ClO₂ tarafından saldırıya uğraması nedeniyledir. Klorlama ürünlerinin birikmesi, oksidasyon sırasında oluşan hipokloröz asidin etkisinden dolayı olabilir [95].



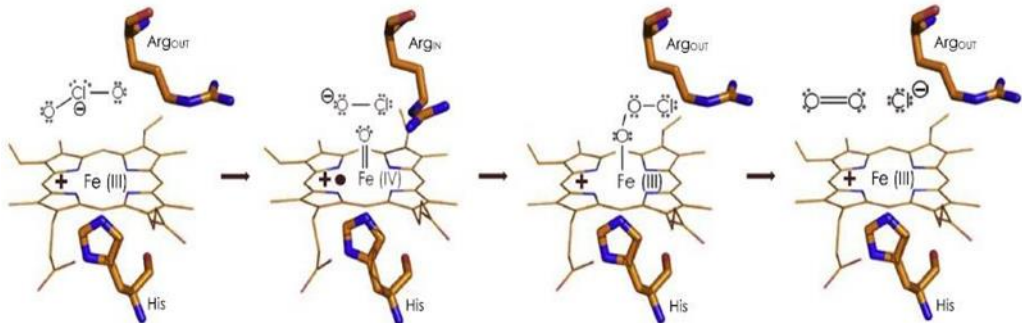
Şekil 3.20. 1,3 Dioksasikloheksanın klor dioksit ile oksidatif dönüşümü [95].

Svenson, R. D. ve ekip arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yumuşak ahşap kraft hamurunun (27 kappa) klorin dioksit ile ağartılmasında klorat ve klorit oluşumu, bir ön-ağartma aşaması sırasında pH 3.4'ün bir fonksiyonu olarak harcanan klor dioksit miktarı ölçülmüştür. Klorat oluşumunun son pH 3.4 ile azaldığı kalan kloritin ise son pH ile arttığını gözlemlemişlerdir [96].



Şekil 3.21. Fenolik ve fenolik olmayan ligninin ClO_2 ile reaksiyon mekanizması [96].

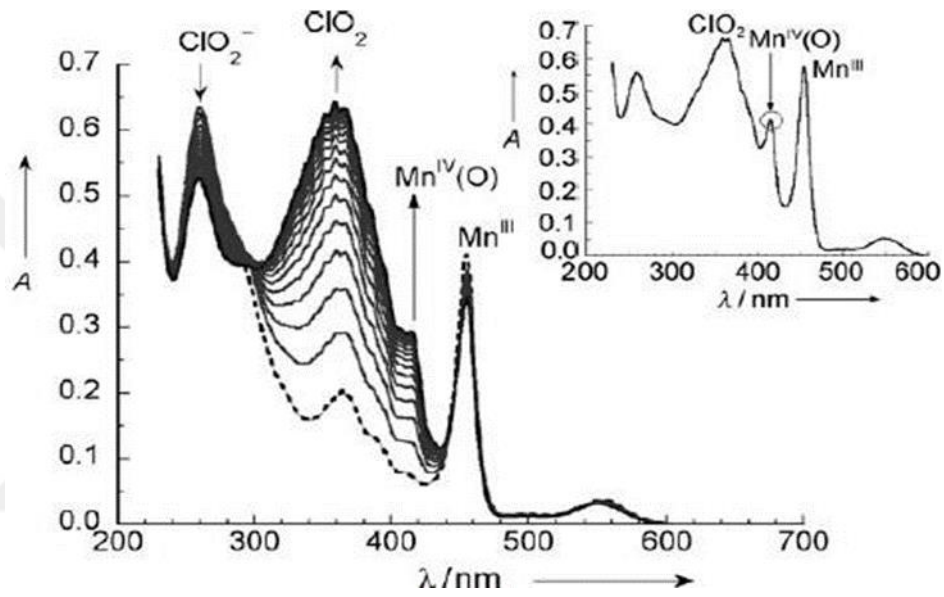
Schaffner I. ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada klorit dismutaz enzimi tarafından klorürün, klorür ve dioksijene degradasyon mekanizmasını (Şekil 3.22.) incelemişlerdir. Kloritin hem enzimleri ile etkileşimi hakkındaki bilgileri özetlemekte hem de genel yapı ve alt birim mimarisindeki farklılıklar ile fonksiyonel klorit dismutazların biyolojik rolünü, filogenisini ve yapısını ortaya koymaktadırlar. Özellikle suda çözünür porfirin kompleksleri ile klorit yıkımı ve Cld'nin aktif bölgesine dayanan bir model hakkında mevcut deneysel ve hesaplama çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir [97].



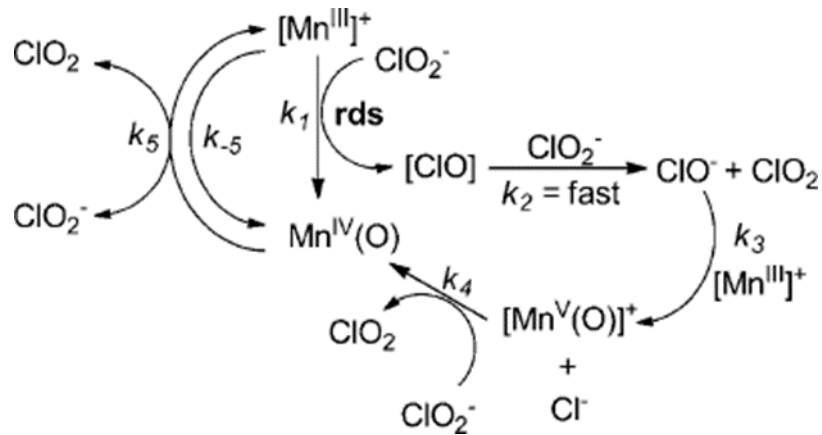
Şekil.3.22. Klorit dismutazlar için önerilen reaksiyon döngüsü [97].

Scott D. ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada suda çözünür manganez

porfirinle katalize klor dioksitin klorit dismutasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu bağlamda kullanılacak [Mn- (TF₄TMAP)] bileşiğinin hazırlanması ve klorit ile sulu çözeltide fizyolojik pH altında reaksiyon katalizlerinin incelemeleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.23.). [Mn (TF₄TMAP)] katalizörünün yapısında karşı taraf triflorometan sülfonattan oluşmaktadır. Sentezlenen katalizörün varlığında kloritin bozunması için UV/Vis spektrofotometre ile tarama yapılarak gerekli datalar elde edilmiştir (Şekil 3.24.) [98].



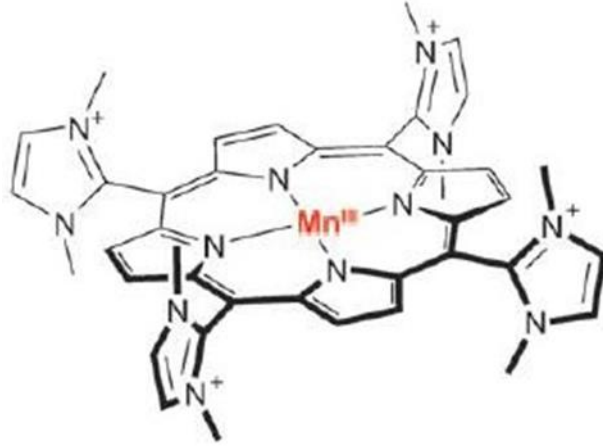
Şekil 3.23. Kloritin bozunmasını gösteren UV/Vis spektrumlarındaki tarama [98].



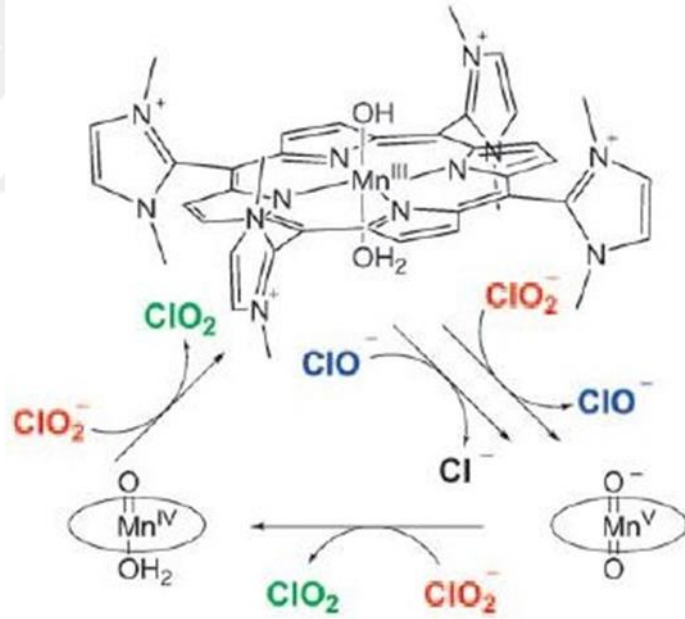
Şekil 3.24. [Mn-(TF₄TMAP)] tarafından katalize edilen klorit dismutasyon mekanizması [98].

Groves J. T., ve arkadaşları suda çözünür porfiritomanganez (III) (Şekil 3.25.) kullanılarak klorit iyonundan ClO₂ üretimi için etkili bir katalitik süreci içeren

mekanizma (Şekil 3.26.) önerisinde bulunarak değerli bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [99].

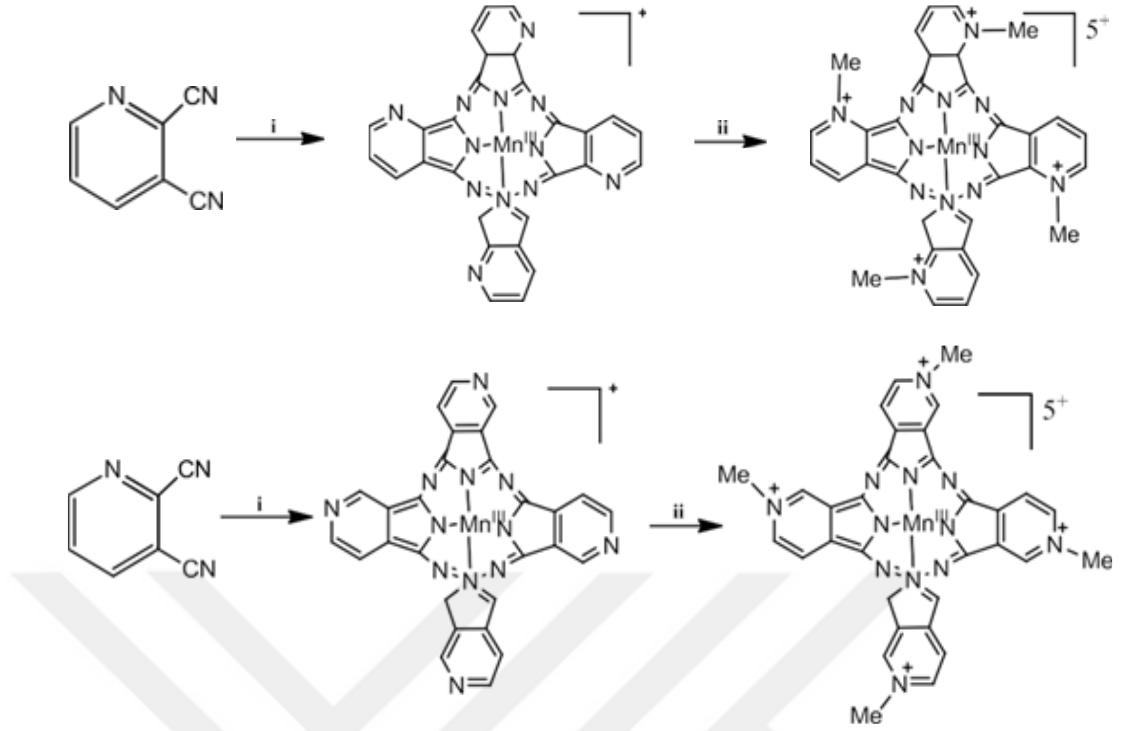


Şekil 3.25. Porfirinomanganez (III) [Mn(TDMP)]'nin yapısı [99].



Şekil 3.26. ClO₂ ve [Mn(TDMP)]'den ClO₂ evrimi için önerilen mekanizma [99].

Groves, T. J. ve ekip arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bir substrat üzerindeki örnek fulleren nanoyapıları, bir akışkandaki klor dioksit analitini tespit etmek için elektrokimyasal bir sensör olarak kullanılabileceğini bulmuşlardır (Şekil 3.27.) [100].



Şekil 3.27. Manganez porfirin katalizörünün sentez aşamaları (Reaktif ve koşullar: i. $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, 1- kloro naftalen, $200\text{ }^\circ\text{C}$; ii. MeO_2S_0_2 , NMP, $100\text{ }^\circ\text{C}$.) [100].

Yapılan araştırmalar sonucunda isatin içeren yeni tip Schiff bazlarından elde edilen katalizörler ile atık sularda katalitik oksidatif boya giderme üzerine yapılan bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu bağlamda bu tez kapsamında yapılan araştırmalar ve bulgular ilk olması sebebiyle önemlidir.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan boyar maddeler

Boyar madde numuneleri Zorlu Tekstil Fabrikasının Edirne tesislerinden alınmıştır. Alınan boyaların isimleri:

- Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı, Setactive Orange P-4R-LIQ. (SO-P-4R-Sıvı).
- Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı, Evercion Red P-4BN-LIQ. (ER-P-4BN-Sıvı).

4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

İsatin ($C_8H_5NO_2$) (Aldrich), diaminomaleonitril ($C_4H_4N_4$) (Merck), karbodihidrazit (CH_6N_4O) (TARVİT Tarım Kimya ve İleri Tek. San. Tic. Ltd. Şti), dimetilformamid (C_3H_7NO) (AKKİM Kimya A.Ş.), ethanol (C_2H_5OH) (Aldrich), metanol (CH_3OH) (Aldrich), dietileter ($(C_2H_5)_2O$) (Aldrich), %37'lik hidroklorik asit (HCl) (Aldrich), disodyum fosfat (Na_2HPO_4) (Merck), sitrik asit ($C_6H_8O_7$) (Merck), sodyum hidroksit (NaOH) (Merck), sodyum klorür (NaCl) (Merck), potasyum karbonat (K_2CO_3) (Merck), 2-6 lutidin (C_7H_9N) (Merck), lityum klorür (LiCl) (Aldrich), hidrojen peroksit (H_2O_2) (Merck), sodyum klorit ($NaClO_2$) (TUROKSİ Kimyevi Mad. San. Tic. Ltd. Şti), fosfor pentoksit (P_2O_5) (Merck), kobalt (II) klorür hegzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$) (Aldrich), mangan(II)klorür hegzahidrat ($MnCl_2.6H_2O$) (Aldrich), demir (III) klorür ($FeCl_3$) (Aldrich), palladyum (II) klorür ($PdCl_2$) (Aldrich), bakır (II) klorür hegzahidrat ($CuCl_2$) (Aldrich).

4.1.3. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, huniler, erlenler, beherler, büret, pipetler, bagetler, mezür, saat camı, cam saklama kapları, cam tüpler, geri soğutucu, basınç borulu silindirik damlatma hunisi vb.
- Magnet, Magnetik ve mekanik karıştırıcılar, etüv, vakum etüvü, gooch krozesi, santrifüj
- Mekanik Karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standart)
- Elektronik Terazı (OHAUS Pioneer)
- pH metre (PHM 210 STANDARD pH METER, analitical KCl. Ag meterLab)
- Erime Noktası Tayin Cihazı (Bio Cote-Stuart erime noktası)
- Döner Buharlaştırıcı (BÜCHI Waterbath B-480)
- Peristaltik Pompa (Ismatec)
- Uv-Vis Spektrofotometresi (Hitachi u-2900 Spektrofotometresi)
- Infrared Spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum Two (PerkinElmer UATR-Two diamond ATR)
- ^1H ve ^{13}C NMR Spektrometreleri (Varian Mercury Plus 300 MHz Spektrometresi)
- Kütle Spektrometresi (Maldi-TOF Bruker micrOTOF)-(Germany)-(Gebze Teknik Üniversitesi)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi-(Spectro arcos 165 ICP-OES)

4.1.4. Kullanılan tampon çözeltiler

0,1 M disodyum sitrat tampon çözeltisinin hazırlanışı:

A çözeltisi: 0,1 M sitrik asit monohidrat (21,014 g/L) çözeltisi + 200ml 1 M NaOH çözeltisi

B çözeltisi: 0,1 M HCl

Karışım Oranı: X mL A + (100-X) B

Hazırlayacağımız tampon çözeltisi reaksiyon pH'larını 5,5 ve 6,5'e ayarlamak için kullanılmıştır. Çözelti hazırlamak için sitrik asit katısından 21,014 g hassas bir şekilde tartıldı ve 800 mL ultra saf suda çözüldü. 1 M 200 mL NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi hazırlanıp, 800 mL ultra saf suda çözünen sitrik asit çözeltisi NaOH ile 1000 mL'ye tamamlandı.

B çözeltimizi hazırlamak için ise, 4,2 mL derişik HCl (derişik hidroklorik asit) alınıp 500 mL'lik balon jojede ultra saf su ile tamamlandı.

A ve B çözeltilerinden pH 5,5 tamponu hazırlamak için sırasıyla 70,3 mL ve 29,7 mL alınıp karıştırıldığında 100 mL 0,1 M disodyum sitrat tamponu hazırlanmış oldu. A ve B çözeltilerinden pH 6,5 tamponu hazırlamak için sırasıyla 53,0 mL ve 47,0 mL alınıp karıştırıldığında 100 mL 0,1 M disodyum sitrat tamponu hazırlanmış oldu.

0,1 M sodyum fosfat tampon çözeltisinin hazırlanışı:

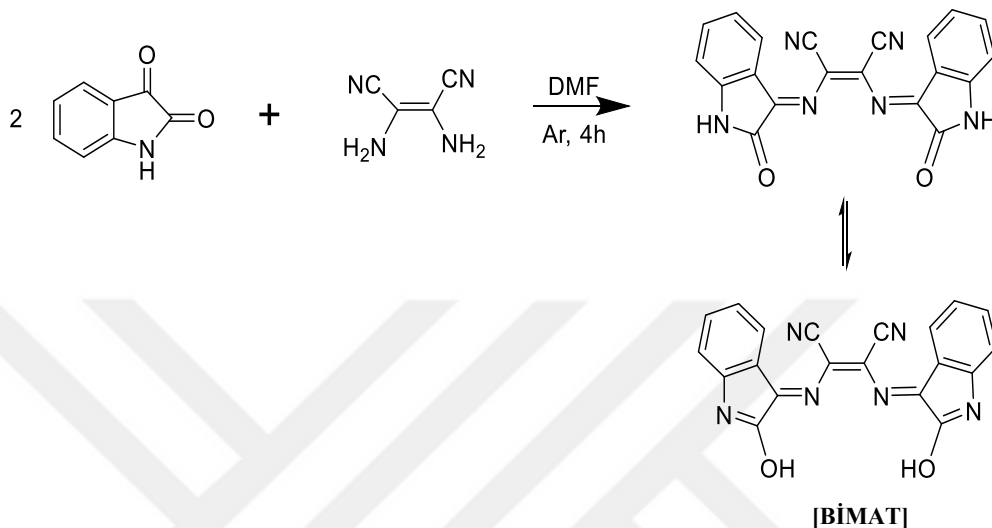
NaH_2PO_4 M.A = 142 g'dır. $0,1 \times 142 = 14,2$ g, $(14,2 \text{ g} \times 500) / 1000 = 7,1$ g tartılıp, biraz saf suda çözülür ve pH metrede pH'ı 6'ya ayarlanır. pH ayarlaması için; HCl ($\text{pH} > 6$) veya NaOH ($\text{pH} < 6$) kullanılır. pH ayarlandıktan sonra hacmi saf su ile 500 mL yapılır.

Sodyum klorit aktif tampon çözeltisinin hazırlanması:

3000 ppm (800 μL) %31'lik sodyum klorit (NaClO_2) alındı, üzerine 10 μL boyar madde numunesi eklendi ve tampon çözelti ile hacim 100 mL'ye tamamlandı.

4.2. Metod

4.2.1. [2,3-bis((E)-(2-hidroksi-3H-indol-3-iliden) amino) maleonitril] ligandının sentezi



Şekil 4.1. [BİMAT] ligandının sentez yolu.

1 g (6,7 mmol) isatinin 15 mL dimetil formamit içerisindeki çözeltisine 0,367 g (3,35 mmol) diaminomaleonitrilin 15 mL dimetil formamit çözeltisi ilave edildi. Karışım argon gazı altında kaynama sıcaklığına ayarlanıp 4 saat boyunca geri soğutuculu ortamda reaksiyona sokuldu. Sonlandırılan reaksiyona 100 mL saf su eklenerek 1 saat boyunca beklemeye alındı ve ligand bileşiği tamamen çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilerek sıvı ve katı kısım ayrıldı. Ayrılan katı yani ligand bileşiği saf su ile yıkanıp santrifüj edildi. Bu işlem 4 kez gerçekleştirildikten sonra elde edilen kahverengi katı kısım vakum etüvünde P_2O_5 üzerinden 40 °C de kurutularak verim hesabı yapıldı. Verim: 1,904 g, %76. Erime noktası: 288 °C.

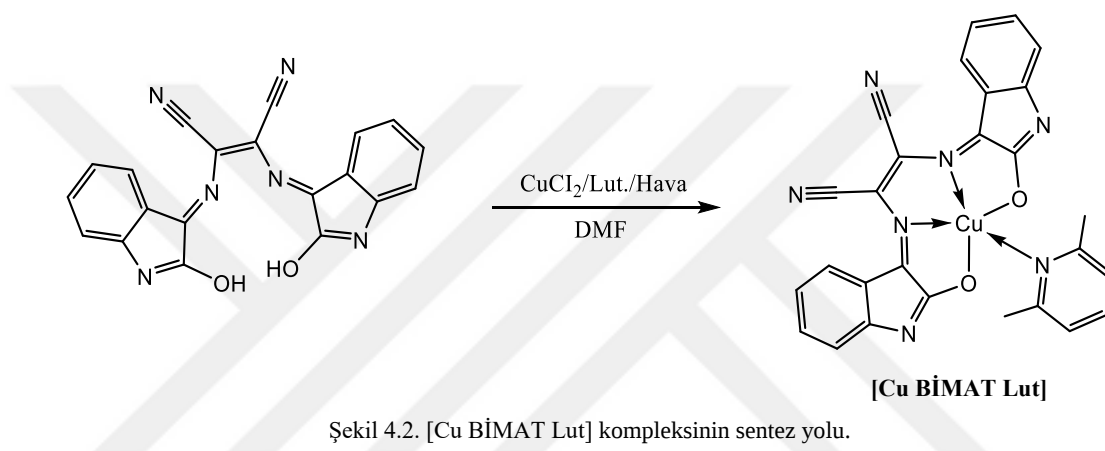
Kapalı formül: $C_{19}H_9N_6O_2$, 366.33 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 65,98 (65,57), %N; 23,01 (22,96), %H, 2,88 (2,73). MALDI-TOF: (m/z): [$C_{20}H_{10}N_6O_2 + 2H_2O$] 402,1 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3297 (O-H...N=C veya C=O...H-N), 3072-3000 (Ar, C-H), 2236 (C≡N), 1739 (C=O), 1652-1624 (C=N), 1592-1549 (C=C), 1458-1386 (C-C), 1321 (C-N), 1199 (C-O), 759.

^1H NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 13,34 (s, 2H, -NH/OH)), 8,37-8,39 (d, 2H, Ar-H), 7,81-7,87 (t, 2H, Ar-H), 7,72-7,74 (d, 2H, AR-H), 7,49-7,54 (t, 2H, Ar-H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) (δ : ppm): 162,9; 148,2; 144,6; 144,1; 143,8; 138,6; 137,4; 134,1; 133,6; 127,8; 125,4; 125,0; 124,7; 123,6; 123,5; 123,3; 118,3; 116,9; 116,2; 115,9; 113,8; 112,6; 111,2; 109,3; 107,8.

4.2.2. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin sentezi



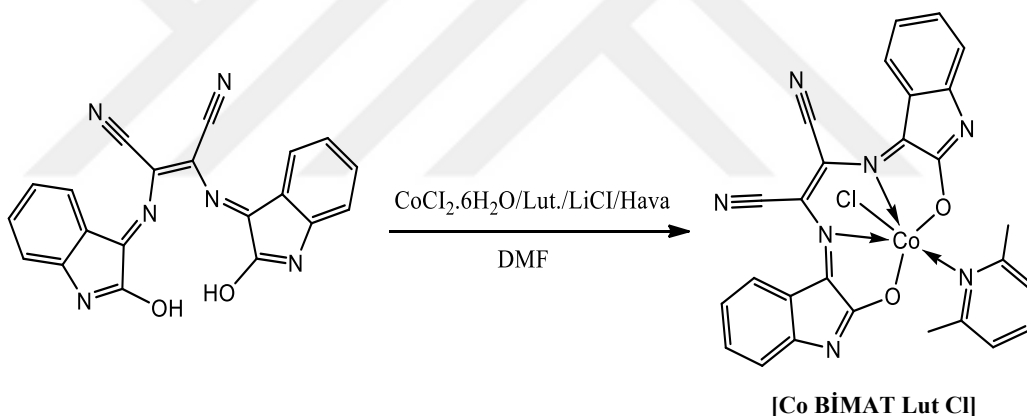
Bir reaksiyon balonu içerisine 0,2 g (0,57 mmol) ligand bileşiği [BİMAT] alındı ve 10 mL DMF de çözündürüldü. Ardından 0,078 g (0,57 mmol) K_2CO_3 eklenerek ortamın bazikleştirilmesini sağlamak amacıyla 2 saat boyunca kaynama sıcaklığında geri soğutuculu ortamda reaksiyona sokuldu. Bu süre sonunda ortamın pH'ı bakıldığında pH 11.0 olarak gözlemlendi. Daha sonra 0,076 g (0,57 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mL DMF den oluşan metal iyonu çözeltisi damlatma hunisi yardımı ile bir saat içerisinde ligand bileşiğinin üzerine damlatıldı. Tekrar pH kontrolü yapıldığında ise pH'ın 9.5 olduğu tespit edildi. Ardından reaksiyon ortamına 0,061 g (0,57 mmol, 61 μL) 2,6-Lutidin (2,6-Dimetilpiridin) eklenerek reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF rota (döner buharlaştırıcı) yardımı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol ile tekrar çözündürülerek dispers edildi. Ardından kompleks bileşiği dietil eter ile yıkanarak santrifüj edilirdi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Elde

edilen kompleks bileşiği 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C de P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Verim: 0,213 g, %65. Erime noktası: >300 °C.

Kapalı formül: C₂₇H₁₇CuN₇O₂, 534.07 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 58,03 (60,61), %N; 18,63 (18,33), %H; 2.99 (3,20). ICP-OES, % Cu bulunan(hesaplanan); %6,4 (11,88). MALDI-TOF: (m/z): [C₂₀H₈N₆O₂ + Cu + C₇H₉N + 3Na + 3H₂O] 657,1 (%100,0), [C₂₀H₈N₆O₂ + Cu + C₇H₉N + 4Na] 626,0 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3063 (Ar, C-H), 2223 (C≡N), 1655-1617 (C=N), 1592-1493 (C=C), 1439-1386 (C-C), 1321 (C-N), 1196-1105 (C-O), 759.

4.2.3. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin sentezi



Şekil 4.3. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin sentez yolu.

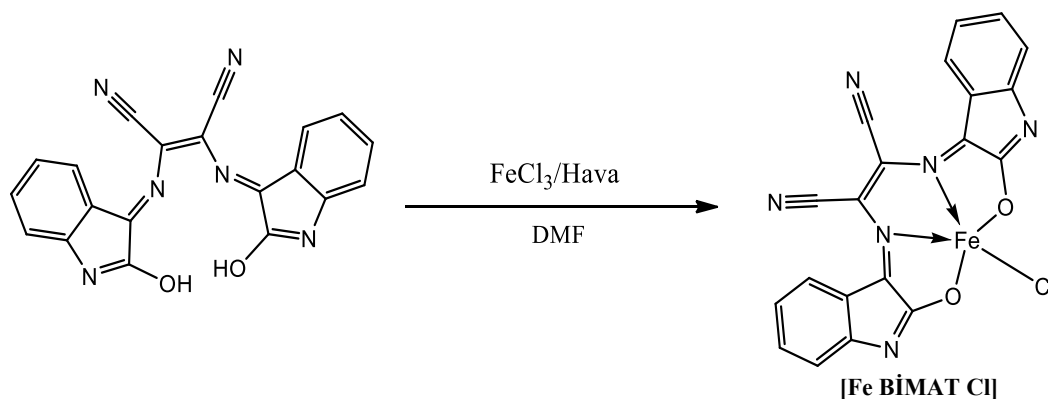
Bir reaksiyon balonu içerisine, 0,2 g (0,57 mmol) ligand bileşiği (BİMAT) alındı ve 10 mL DMF’de çözüldürülerek 0,078 g (0,57 mmol) K₂CO₃ ilavesi ile ortamı bazikleştirmek amacıyla 2 saat boyunca kaynama sıcaklığında geri soğutuculu ortamda reaksiyona sokuldu. Ortamın pH’ına bakıldığında pH 11 olarak gözlemlendi. Daha sonra 0,135 g (0,57 mmol) CoCl₂.6H₂O ve 10 mL DMF’den oluşan metal iyonu çözeltisi damlatma hunisi yardımı ile bir saat içerisinde ligand bileşiğinin üzerine damlatıldı ve aynı zamanda ortamdan hava (O₂) geçirildi. Tekrar pH kontrolü yapıldığında ise pH’ın 9.8 olduğu tespit edildi. Ardından reaksiyon ortamına sırasıyla 0,061 g (0,57 mmol, 61µL) 2,6-Lutidin, 0,024 g (0,57 mmol) LiCl

ve 1-2 damla H_2O_2 eklenerek reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF rota yardımı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol ile çözündürülerek dispers edildi. Ardından kompleks bileşiği dietil eter ile yıkanarak santrifüj edildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Elde edilen kompleks bileşiği 24 saat boyunca vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Verim: 0,267 g, %82. Erime noktası: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$.

Kapalı formül: $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{ClCoN}_7\text{O}_2$, 565.86 g.mol^{-1} . Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 59.15(57,31), %N; 17,87(17,33), H; 2,78(3,03). ICP-OES, %Co bulunan (hesaplanan); %7,2(10,41). MALDI-TOF: (m/z): [$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2 + \text{Co} + \text{Cl} + \text{C}_7\text{H}_9\text{N} + 4\text{Na}$] 657,0 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm^{-1}): 3057 (Ar, C-H), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1658-1611 ($\text{C}=\text{N}$), 1592-1533($\text{C}=\text{C}$), 1486-1389 (C-C), 1302 (C-N), 1299-1099 (C-O), 865, 746.

4.2.4. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin sentezi



Şekil 4.4. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin sentez yolu.

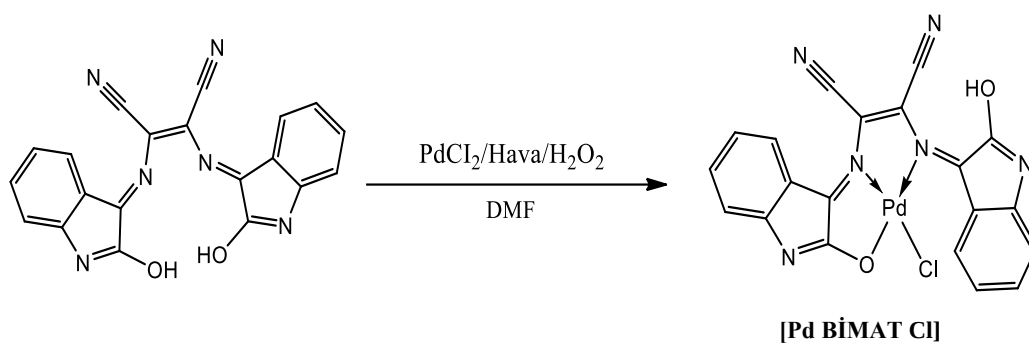
Bir reaksiyon balonu içerisine, 0,2 g (0,57 mmol) ligand bileşiği (BİMAT) alındı ve 10 mL DMF de çözündürülerek 0,078 g (0,57 mmol) K_2CO_3 ilavesi ile ortamı bazikleştirmek amacıyla 2 saat boyunca kaynama sıcaklığında reflux edildi. Ortamın pH sına bakıldığında pH 11 olarak gözlemlendi. Daha sonra 0,092 g (0,57 mmol) FeCl_3 ve 10 mL DMF'den oluşan metal iyonu çözeltisi damlatma hunisi yardımı ile

bir saat içerisinde ligand bileşiğinin üzerine damlatıldı ve pH'ın 9 olduğu tespit edildi. Reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF rota yardımı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol ile çözündürülerek dispers edildi. Ardından kompleks bileşiği dietil eter ile yıkanarak santrifüj edildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Elde edilen kompleks bileşiği 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C de P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Verim: 0,246 g, %76. Erime noktası: > 300 °C.

Kapalı formül: C₂₀H₈ClFeN₆O₂, 455.6 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan(hesaplanan), %C; 52,07(52,71), %N; 17,84(18,45), %H; 2,14(1,76). ICP-OES, %Fe bulunan (hesaplanan); 12,01(12,26). MALDI-TOF: (m/z): [C₂₀H₈N₆O₂ + Fe + Cl + 3Na] 523,9 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3319-2801 (O-H, nem), 3050 (Ar, C-H, 2220 (C≡N), 1658-1614 (C=N), 1545-1502(C=C), 1380 (C-N), 1255-1099 (C-O), 752.

4.2.5. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin sentezi



Şekil 4.5. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin sentez yolu.

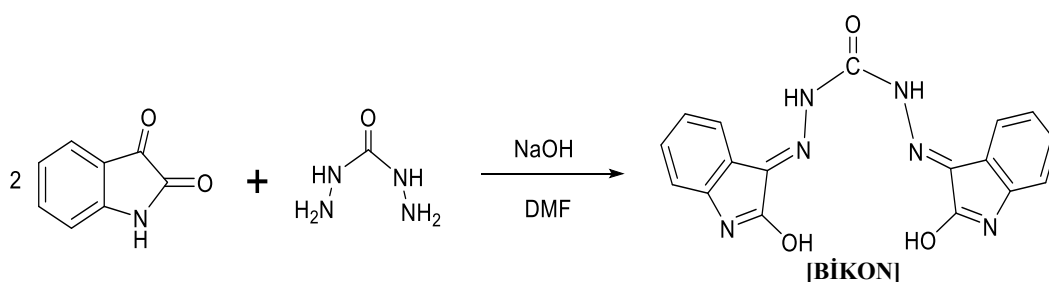
Bir reaksiyon balonu içerisine, 0,2 g (0,57 mmol) ligand bileşiği (BİMAT) alındı ve 10 mL DMF'de çözündürülerek 0,078 g (0,57 mmol) K₂CO₃ ilavesi ile ortamı bazikleştirmek amacıyla 2 saat boyunca kaynama sıcaklığında geri soğutuculu ortamda reaksiyona sokuldu. Ortamın pH'ına bakıldığında pH 11 olarak gözlemlendi. Daha sonra 0,101 g (0,57 mmol) PdCl₂ ve 0,066 g NaCl (1.1 mmol) 10 mL DMF içerisinde birlikte çözündürülerek oluşturulan metal iyonu çözeltisi

damlatma hunisi yardımı ile bir saat içerisinde ligand bileşiğinin üzerine damlatıldı ve pH'nın 9.5 olduğu tespit edildi. Reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF rota yardımı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol çözündürülerek ile dispers edildi. Ardından elde edilen kompleks bileşiği dietil eter ile yıkanarak santrifüj edildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Elde edilen siyah renkteki kompleks bileşiği 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C'de P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Verim: 0,296 g, %84. Erime noktası: > 300 °C.

Kapalı formül: C₂₀H₉ClN₆O₂Pd, 507.2 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 46,59 (47,36), %N; 16,25 (16,57), %H; 2,03 (1,79). ICP-OES, % Pd bulunan (hesaplanan); 20,94 (20,98). MALDI-TOF: (m/z): [C₂₁H₉N₆O₂⁻² + Pd + Cl] 553,9 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3250-2800 (O-H...N≡C), 3060 (Ar, C-H), 2226-2167 (C≡N), 1655-1614 (C=N), 1533-1492 (C=C), 1402 (C-C), 1321 (C-N), 1224-1196 (C-OH), 1127-1108 (C-O), 755.

4.2.6. [N,N'-bis((E)-3-hidrazono-3H-indol-2-ol) üre] [BİKON] ligandının sentezi



Şekil 4.6. [BİKON] ligandının sentez yolu.

0,3 g (3,3 mmol) karbodihidrazitin 15 mL dimetil formamit içerisindeki çözeltisi, %49'luk NaOH kullanılarak pH'ı 11.5 olacak şekilde ayarlandı ve karışım argon gazı altında kaynama sıcaklığına ayarlanıp 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. 1 g (6,7 mmol) isatinin 15 mL dimetil formamit kullanılarak çözeltisi

hazırlandı ve 2 saatin sonunda damla damla olacak şekilde karbodihidrazitin üzerine ilave edildi. Tekrar pH'ına bakıldığında ise pH 10,3 olarak gözlemlendi. Daha sonra 3 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmaya devam edildi. Sonlandırılan reaksiyona 100 mL saf su eklenerek ortamın pH'ı nötrleştirildi ve 1 saat bekleme süresinin ardından ligand bileşiği tamamen çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilerek sıvı ve katı kısım ayrıldı. Ayrılan katı yani ligand bileşiği saf su ile yıkanıp tekrar santrifüj edildi. Sentezlenen ligand bileşiği yeterince saflıkta elde edildi. Çöken kırmızı/kahve renkteki katı kısım vakum etüvünde P_2O_5 üzerinden 40 °C de kurutularak verim hesabı yapıldı. Verim: 0,869 g, %66,8. Erime noktası: 248 °C.

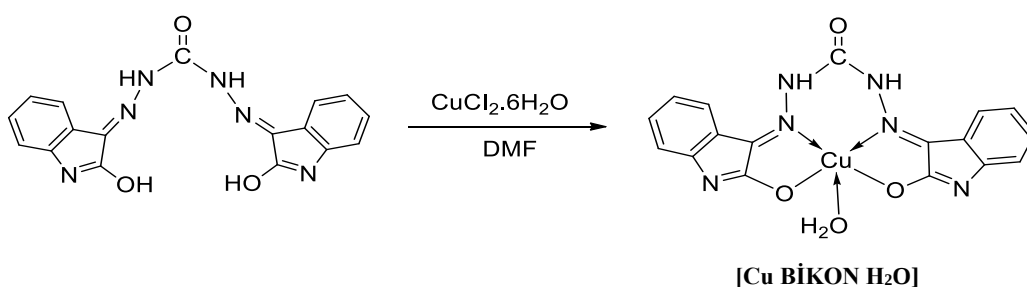
Kapalı formül: $C_{17}H_{12}N_6O_3$, 348.32 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 59,20 (58,62), %N; 24,59 (24,13), %H; 3,10 (3,47). MALDI-TOF: (m/z): [$C_{17}H_{14}N_6O_3 + Na$] 373,1 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3350-2650 (OH...N), 3175 (O-H), 3141 (N-H), 3072-3029 (Ar, C-H), 1686 (C=O), 1680-1655 (C=N), 1614-1577 (C=C), 1486-1386 (C-C), 1321 (C-N), 1196-1102 (C-O), 937, 871, 852, 774, 737, 587.

¹H NMR (DMSO-d₆), (δ: ppm): 10,89 (s, 2H, OH), 9,04-9,01 (d, 2H, Ar,-H), 7,92 (s, 2H, NH), 7,29-7,34 (t, 2H, Ar-H), 6,91-6,96 (t, 2H, Ar-H), 6,81-6,83 (d, 2H, Ar-H).

¹³C NMR (DMSO-d₆) (δ: ppm): 169,6; 163,0; 144,7; 134,0; 133,3; 129,9; 122,3; 121,8; 110,2.

4.2.7. [Cu BİKON H₂O] kompleksinin sentezi



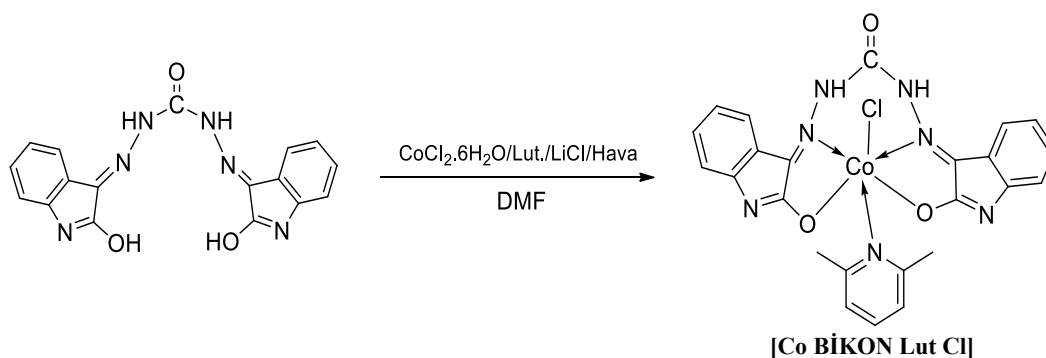
Şekil 4.7. [Cu BİKON H₂O] kompleksinin sentez yolu.

Bir reaksiyon balonu içersine, 0,2 g (0,52 mmol) sentezlenen ligand (BİKON) bileşiği alındı ve 10 mL DMF’de çözündürüldü. Ligand bileşiğinin ilk pH’ına bakıldığında 7.45 olduğu gözlemlendi. Ortamın pH’ı %20 lik NaOH ile 10.5 olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra 0,069 g (0,52 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mL dimetil formamitten oluşan metal tuzu çözeltisi damla damla olacak şekilde ligand bileşiğinin üzerine eklendi. Metal çözeltisin ilavesi ile ortamın son pH’ı 1,87 olarak gözlemlendi. Ardından %20’lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH 10.5 olacak şekilde ayarlandı. Reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF düşük vakum yardımı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Ham ürün sırası ile su, etanol ve eter ile yıkanarak temizlendi. Elde edilen kompleks bileşiği 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C’de P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Verim: 0,165 g, %79. Erime noktası: >300 °C.

Kapalı formül: $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_4$, 427.86 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 48,50 (47,72), %N; 19,88 (19,64), %H; 2,66 (2,83). ICP-OES, %Cu bulunan (hesaplanan); 14,12 (14,85). MALDI-TOF: (m/z): [$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3 + \text{Cu} + \text{Na}$] 432.00 (100.0%), [$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3 + \text{Cu} + \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$] 468,02 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm^{-1}): 3200-2754 (OH...N), 3191 (O-H), 3141 (N-H), 3082 (Ar, C-H), 1692 (C=O), 1617 (C=N), 1617-1595 (C=C), 1614-1386 (C-C), 1324 (C-N), 1196-1027 (C-O), 933, 871, 735, 577.

4.2.8. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin sentezi



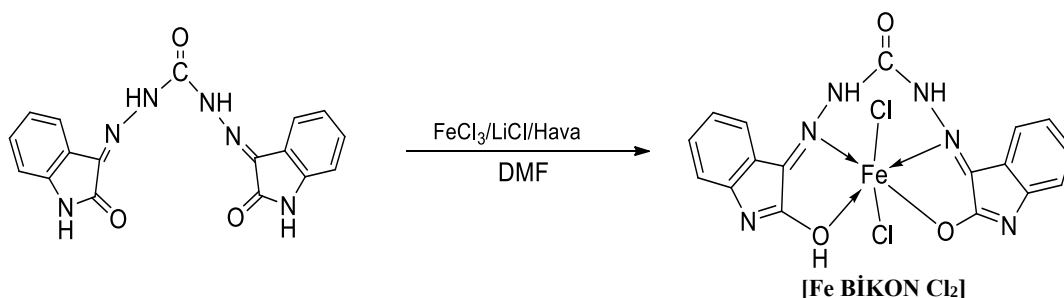
Şekil 4.8. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin sentez yolu.

Bir reaksiyon balonu içerisine, 0,2 g (0,52 mmol) ligand bileşiği (BİKON) alındı ve 10 mL DMF'de çözündürüldü. Ligand bileşiğinin ilk pH'ına bakıldığında 7.45 olduğu gözlemlendi. Daha sonra 0,067 g (0,52 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 10 mL dimetil formamitten oluşan metal tuzu çözeltisi damla damla olacak şekilde ligand bileşiğinin üzerine eklendi ve aynı zamanda ortamdan hava (O_2) geçirildi. Metal çözeltisin ilavesi ile ortamın son pH'ı 5,70 olarak gözlemlendi. Ardından %20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH 10.5 olacak şekilde ayarlandı. Reaksiyon ortamına sırasıyla 0,055 g (0,52 mmol, 55 μL) 2,6-Lutidin, 0,022 g (0,52 mmol) LiCl ve 1-2 damla H_2O_2 eklenerek reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF düşük vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol ile tekrar çözündürülerek dispers edildi. Kompleks bileşiği 2 kez daha etanol ile yıkanarak temizlendi ve yeterice saflıkta elde edildi. Bileşik 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C'de P_2O_5 üzerinden kurutuldu. Verim: 0,194 g, %83. Erime noktası: > 300 °C.

Kapalı formül: $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ClCoN}_7\text{O}_3$, 547.84 g.mol⁻¹. Elementel analiz; % içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 51,87 (52,62), %N; 17,72 (17,90), %H; 3,02 (3,50). ICP-OES, %Co bulunan (hesaplanan); 10,01 (10,76). MALDI-TOF: (m/z): [$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3 + \text{Co} + \text{C}_7\text{H}_9\text{N} + \text{H}_2\text{O}$] 530,1 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3366 (O-H, nem), 3194 (N-H), 3085 (Ar, C-H), 1692 (C=O), 1661 (C=N), 1614-1595 (C=C), 1461-1386 (C-C), 1324-1249 (C-N), 1193-1052 (C-O), 937, 871, 740, 674, 577.

4.2.9. [Fe BİKON Cl₂] kompleksinin sentezi



Şekil 4.9. [Fe BİKON Cl₂] kompleksinin sentez yolu.

Bir reaksiyon balonu içerisine, 0,2 g (0,52 mmol) ligand bileşiği (BIKON) alındı ve 10 mL DMF de çözündürüldü. Ligand bileşiğinin ilk pH'ına bakıldığında 7.45 olduğu gözlemlendi. Daha sonra 0,084 g (0,52 mmol) FeCl₃ ve 10 mL dimetil formamitten oluşan metal çözeltisi damla damla olacak şekilde ligand bileşiğinin üzerine eklendi. Metal çözeltisin ilavesi ile ortamın son pH'ı 6.5 olarak gözlemlendi. Ardından %20'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH 10.5 olacak şekilde ayarlandı. Ortama 0,022 g (0,52 mmol) LiCl ilavesi ile reaksiyon 15-16 saat boyunca kaynama sıcaklığında devam ettirildi. Sonlandırılan reaksiyondaki DMF düşük vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan jelimsi yapı etanol ile tekrar çözündürülerek dispers edildi. Kompleks bileşiği 2 kez daha etanol ile yıkanarak temizlendi ve yeterince saflıkta elde edildi. Bileşik 24 saat boyunca vakum etüvünde 40 °C de P₂O₅ üzerinden kurutuldu. Verim: 0,293 g, %75. Erime noktası: > 300 °C.

Kapalı formül: C₁₇H₁₁Cl₂FeN₆O₃, 474,1 g.mol⁻¹. Elementel analiz; %içerik, bulunan (hesaplanan), %C; 43,85 (43,07), % N; 16,15 (17,73), %H; 3,11 (2,34). ICP-OES, %Fe bulunan (hesaplanan); 11,55 (11,78). MALDI-TOF: (m/z): [C₁₇H₁₀N₆O₃ + Fe + 2Cl + Na + 3H₂O] 549,0 (%100,0).

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) (cm⁻¹): 3338 (O-H, nem), 3170 (O-H), 3060 (Ar, C-H), 1652 (C=O), 1611 (C=N), 1580-1496 (C=C), 1442-1383 (C-C), 1318-1255 (C-N), 1155-1040 (C-O), 752.

4.3. Katalizör Çözeltilerinin Hazırlanışı

Sentezlenen katalizörlerin dozları, kullanılan sodyum klorit miktarının %0,2 ve %0,05'i olacak şekilde mol hesabı yapılarak tartım alındı ve 5 mL'lik balon jöjeye konuldu. Üzerine dimetil formamit (DMF) çözeltisi eklendi ve tam çözünürlük sağlanana kadar ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Balon jöje hacmi 5 mL'ye tamamlandı. Bu hazırlanan stok çözeltilerin her biri ağartma işlemi yapılacak boyar madde içeren tampon çözelti karışımına eklendi.

4.4. Katalitik Boya Giderme Denemeleri

Sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerinin oksidatif ağartma katalizörü olarak etkinliklerinin belirlenmesi için tekstil endüstrisinde çok kullanılan ve atık sularda boyar madde problemi oluşturan Reaktif turuncu P-4R- Sıvı ve Reaktif kırmızı P-4BN- Sıvı ticari boyaları kullanılmıştır. Elde edilen komplekslerin kullanılan boyar maddelere karşı ağartma aktiviteleri Uv-Vis Spektrofotometresi kullanılarak test edilmiştir. Yapılan ağartma işleminde oksidatif ajan olarak sodyum klorit kullanılmıştır. Testlerin sonucunda elde edilen ağartma oranı ve zamana karşı absorbanı değışiklikleri grafik haline dönüştürölerek komplekslerin katalizör etkisi gösterip göstermediğı araştırılmıştır. Buradaki amaç spektral değışiklikleri izleme ve yüzde olarak boyanın ağartma oranının belirlenmesini sağlamaktır.

Analizi gerçekleştirmek üzere farklı pH aralıklarında sodyum sitrat tampon çözeltileri (100 mL) hazırlanarak içerisinde 10 µL boyar madde numunelerinden alındı. Hazırlanan boyar madde çözeltilerine %31'lik sodyum klorit çözeltisinden 800 µL eklendi. Sentezlenen Schiff baz metal komplekslerinden ise kullanılan sodyum klorit miktarının %0,2 ve %0,05'i olacak şekilde alınarak dimetil sülfoksit içerisinde çözeltileri hazırlandı ve reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyonlar oda koşulları altında 8 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak devam ettirildi. Ağartma işleminin gerçekleşmesi için zaman faktörü önemli olduğundan 1, 4 ve 8 saat aralıklarla 200-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis Spektrofotometresi ile alınan ölçümlerle absorbanı belirlendi. Elde edilen datalar ile % ağartma grafikleri oluşturularak katalizör içeren ve içermeyen halleri karşılaştırmalı olarak değerlendirildi ve katalizörlerin etkinlikleri tespit edildi.

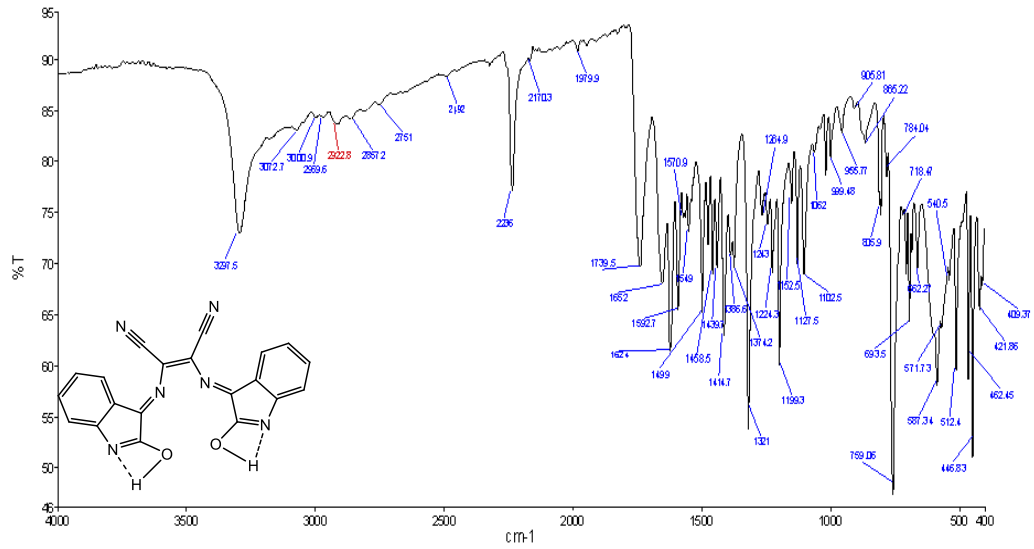
BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. [2,3-bis((E)-(2-hidroksi-3H-indol-3-iliden)amino)maleonitril] [BİMAT]

Ligandının ve Komplekslerinin Karakterizasyonu

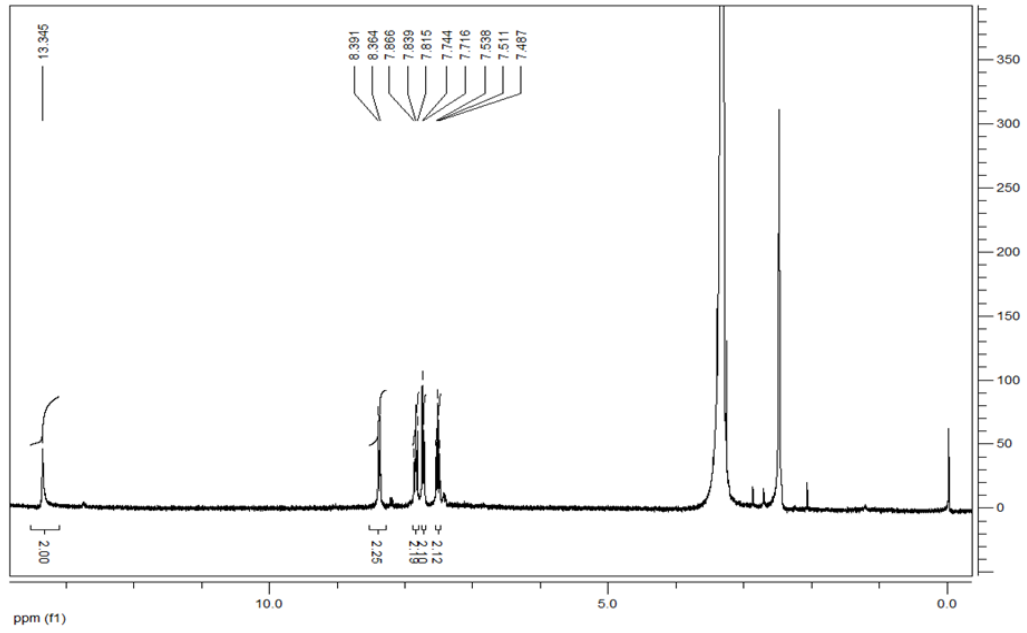
Sentezlenen [BİMAT] ligandının sentezi diamin bileşiği (diaminomaleonitril) ile isatinin DMF içindeki kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. İzatin molekülünün 2 pozisyonundaki karbonil grubu 1 pozisyonundaki karbonil grubundan daha aktiftir. Bu bağlamda 2/1 oranında isatin ve diaminomaleonitril kullanıldığında ve reaksiyon yumuşak şartlarda kısa süre ile yapıldığında istenilen molekül sentezlenebilmiştir.

Karakterizasyonu için FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplara ait pikler incelenmiştir. Schiff bazında $3297,5\text{ cm}^{-1}$ 'de beşli halkadaki N-H gerilme titreşimi piki görülmüştür. Ancak bu pik molekülde var olan ketoamin $\leftrightarrow$ enolimin tautomerisi sonucu ortaya çıkan OH grubuna da ait olabilmektedir. Schiff bazında bulunan aromatik =C-H gerilimleri $3072\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Keskin bir pik şeklinde bulunan ve molekülde nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarının bulunduğu delalet eden ve bunların aynı kimyasal çevreye sahip olup molekülün simetrik yapıda olduğunu kanıtlayan tek pik 2236 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. C=N (azometin) gruplarına ait gerilim piklerinin varlığı 1652 ve 1624 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu durum molekülde birden fazla C=N grubunun varlığını ortaya koymakta ve söz konusu tautomeriyi desteklemektedir. Aynı zamanda karbonil grubuna ait olan C=O 1739 cm^{-1} 'deki pikte normal karbonil piklerine göre daha zayıf şiddette görülmesi ve bu durum da tautomeriye destek vermektedir. Aromatik benzen halkasının içerdiği C=C gerilim pikleri $1592\text{-}1542\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmekte olup moleküle ait C-C ve C-N gerilim pikleri sırası ile $1485\text{-}1374\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 1321 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 5.1.).



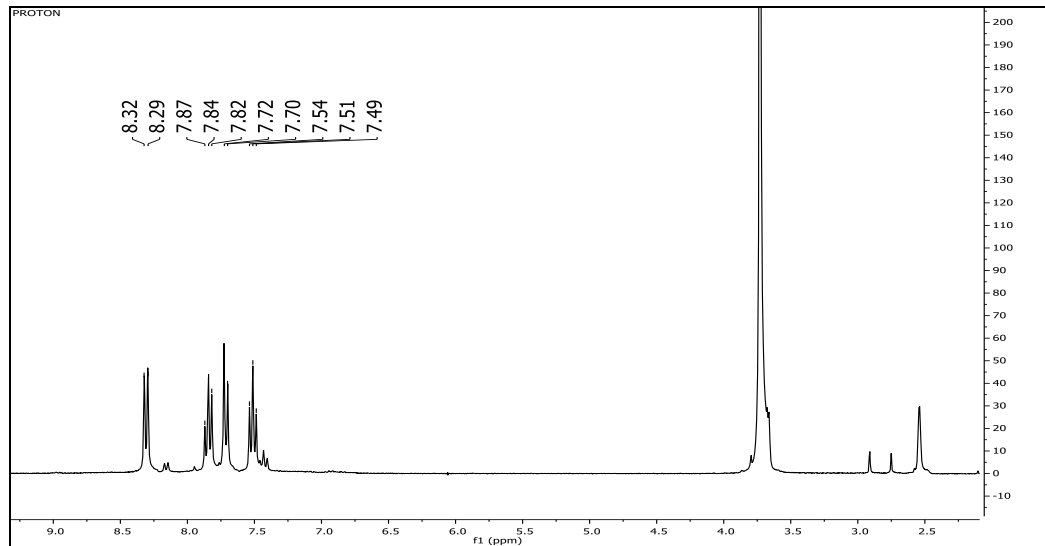
Şekil 5.1. [BİMAT] ligandının FT-IR spektrumu.

Sentezlenen [BİMAT] Schiff baz ligandına ait ^1H -NMR spektrumunda 13,34 ppm'de ortaya çıkan pik molekül içerisinde bulunan hetero atoma ait olup (NH veya OH) aralarında bir hidrojen bağının oluşumunu ortaya koymaktadır. Bu durum idda edilen ketoamin $\leftrightarrow$ enolimin tautomerisi oluşumunu desteklemektedir. Pike ait integral değeri 2H olup molekülün simetrik yapıda iki adet hetero atoma bağlı proton içerdiği görülmektedir. ^1H -NMR'ında isatin halkasındaki protonlar sırasıyla 8,37-8,39 (d, 2H), 7,81-7,87 (t, 2H), 7,72-7,74 (d, 2H) ve 7,49-7,54 (t, 2H) ppm değerleri aralığında görülmektedir (Şekil 5.2.).



Şekil 5.2. [BİMAT] ligandının ^1H -NMR spektrumu.

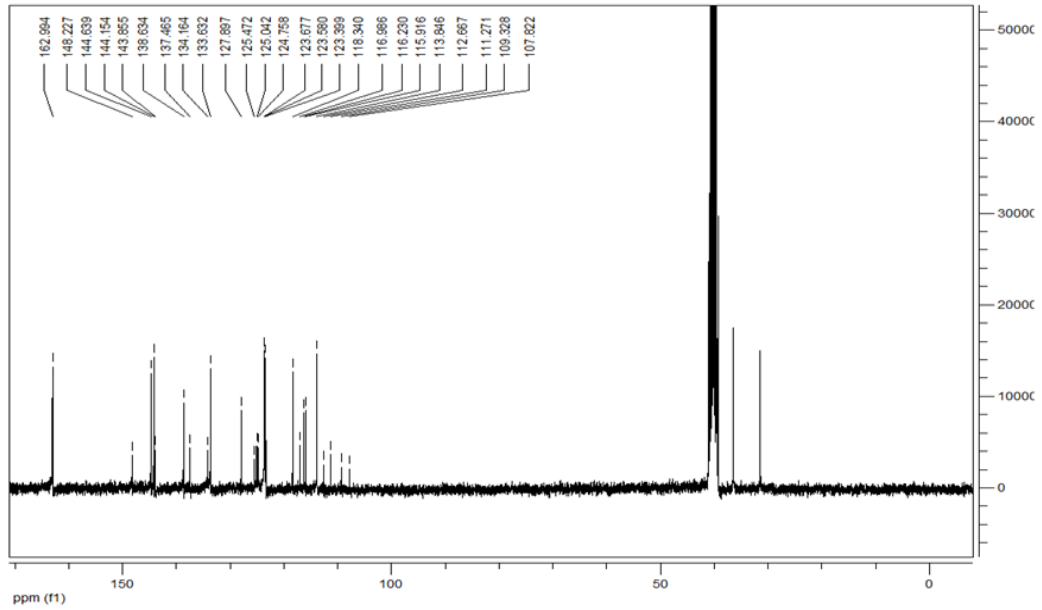
Ayrıca sentezlenen ligandın D_2O (döteryum oksit) ile hetero atomların yerdeğiştirmesi denemesi sonucu tekrar alınan ^1H -NMR’ında bu asidik protonların 13,34 ppm deki sinyallerin kaybolması ile bağıın varlığı kesin olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3. [BİMAT] ligandının D_2O içerisinde ^1H -NMR spektrumu.

Sentezlenen [BİMAT] Schiff baz ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumunda ortaya çıkan pikler beklenen piklerden yaklaşık iki kat fazladır. Buda söz konusu tautomeriye destekleyen oldukça iyi bir kanıt niteliğindedir (Şekil 5.4.).

Bileşiğin her iki formu için kaydedilen kayma değerleri Chem Drawe Ultra simülasyon programı kullanılarak belirlenmiş ve tablo halinde verilmiştir (Tablo 5.1.).



Şekil 5.4. [BİMAT] ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

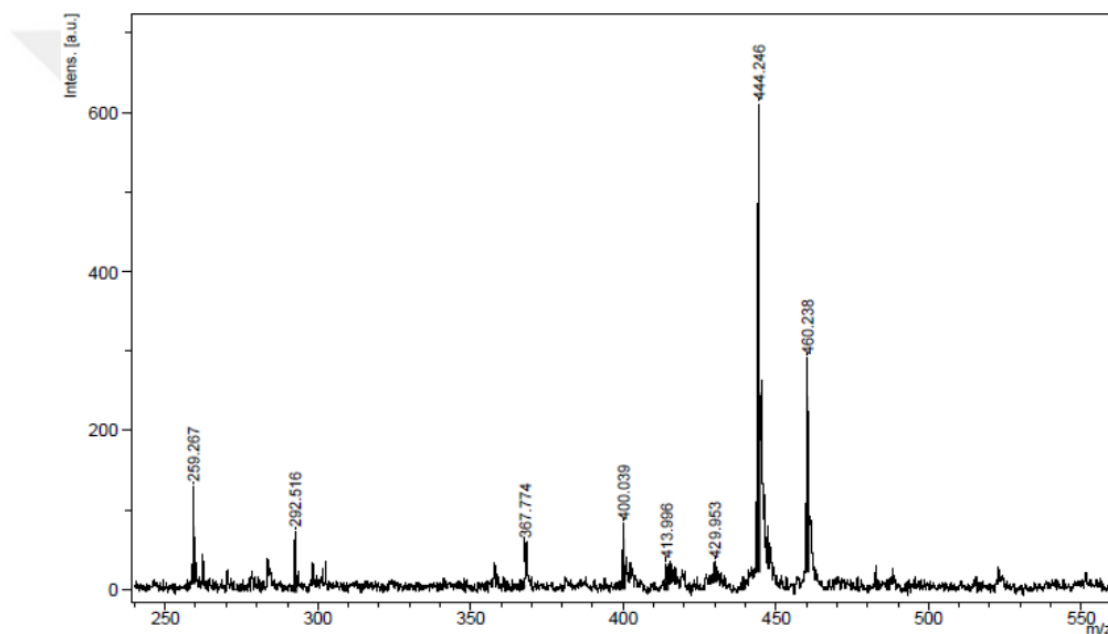
Tablo 5.1. [BİMAT] Schiff bazının tautomerleşme yapısı ve ^1H -NMR kayma değerleri.

C _a 162,99 ppm	C ₁ 144,83
C _b 148,22	C ₂ 138,63
C _c 144,15-143,86	C ₃ 137,46
C _d 134,16	C ₄ 133,63
C _e 127,89	C ₅ 125,47

Tablo 5.1. (Devamı).

C _f 125,04-124,75	C ₆ 116,23-115,91
C _g 123,67-123,39	C ₇ 113,84
C _h 118,34	C ₈ 112,66
C _i 116,98	C ₉ 109,32
C _j 111,27	C ₁₀ 107,82

Sentezlenen [BİMAT] Schiff baz ligandına ait kütle spektrumu (Şekil 5.5.)’de verilmiştir.



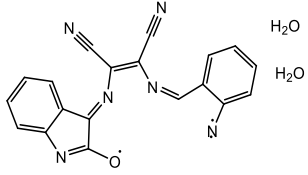
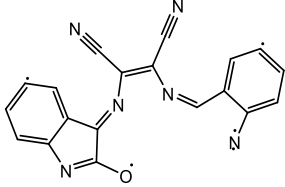
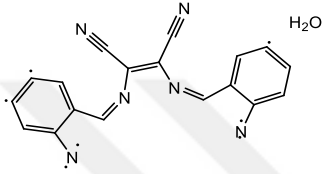
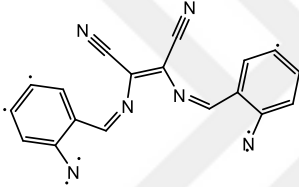
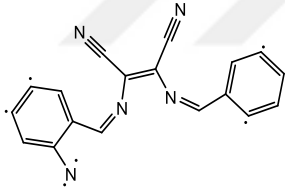
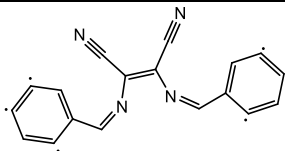
Şekil 5.5. [BİMAT] ligandının MS spektrumu.

Sentezlenen [BİMAT] Schiff baz ligandına ait kütle yorumu (Tablo 5.2.)’de verilmiştir.

Tablo 5.2. [BİMAT] ligandının kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 402,1 (%100,0), 403,1 (%24,2), 404,1 (%3,6)	m/z: 402,1

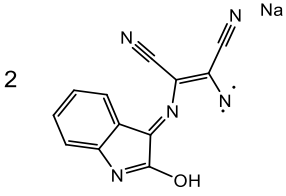
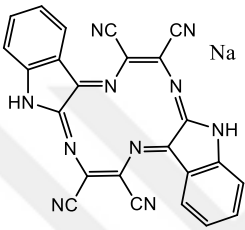
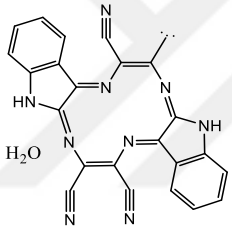
Tablo 5.2. (Devamı).

	m/z: 373,1 (%100), 374,1 (%23,0), 375,1 (%3,2)	m/z: 373,1
	m/z: 335,1 (%100,0), 336,1 (%22,9), 337,1 (%2,7)	m/z: 334,0
	m/z: 325,1 (%100), 326,1 (%21,8), 327,1 (%2,5)	m/z: 324,0
	m/z: 307,1 (%100), 308,1 (%21,8), 309,1 (%2,3)	m/z: 307,8
	m/z: 293,1 (%100), 294,1 (%21,4), 295,1 (%2,2)	m/z: 292,7
	m/z: 279,1 (%100), 280,1 (%21,0), 281,1 (%2,1)	m/z: 278,6

Kütle spektrumunda molekül yapısı ile ilintili olarak ortaya çıkan bir diğer yapının oluştuğu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli yapılan reaksiyonlarda molekülün dimerleşerek makrosiklik halkaya dönüştüğü gözlenmiş, bu olay hedeflenen çalışmanın dışında olduğu için bir başka çalışma konusu olarak bırakılmış ve bu çalışma kapsamında irdelenmemiştir. Ancak, sentezlenen [BİMAT] Schiff bazı ligandının kütle spektrumunun çekildiği sıcaklıkta da aynı dimerleşmeyi verdiği ve halka kapanması gerçekleşerek ortaya çıkan molekülün MS spektrumunda

görünür hale geldiği tespit edilmiştir. Bileşiğin yapısı ve kütle değerleri (Tablo 5.3.)’de verilmiştir.

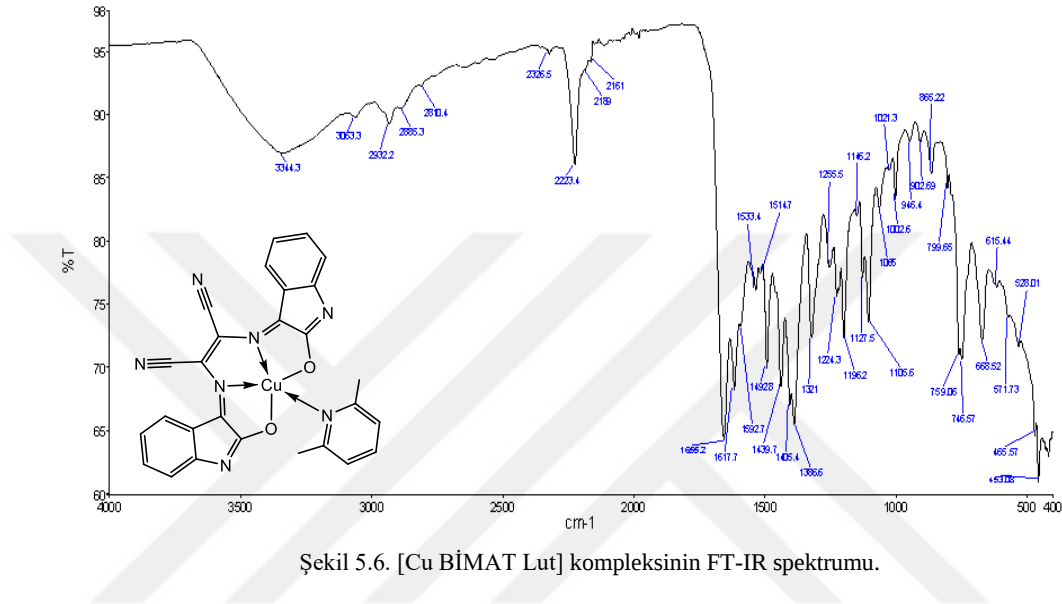
Tablo 5.3. Dimer yapıdaki [BİMAT] ligandının kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 258,0 (%100), 259,0 (%14,9), 260,0 (%1,2)	m/z: 259,2
	m/z: 461,1 (%100), 462,1 (%29,8), 463,1 (%4,3)	m/z: 460,2
	m/z: 443,1 (%100), 444,1 (%29,5), 445,1 (%4,4)	m/z: 444,2

Bu sonuçlara ilave olarak [BİMAT] ligandı için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bulunan sonuçlar; %C; 65,98, %N; 23,01, %H; 2,88 olup, teorik olarak hesaplanan sonuçlar; %C; 65,57, %N; 22,96, %H; 2,73 değerlerindedir. Teorik olarak bulunan ve hesaplanan verilerin uyum içerisinde olduğu ve önerilen yapıyı desteklediği belirlenmiştir.

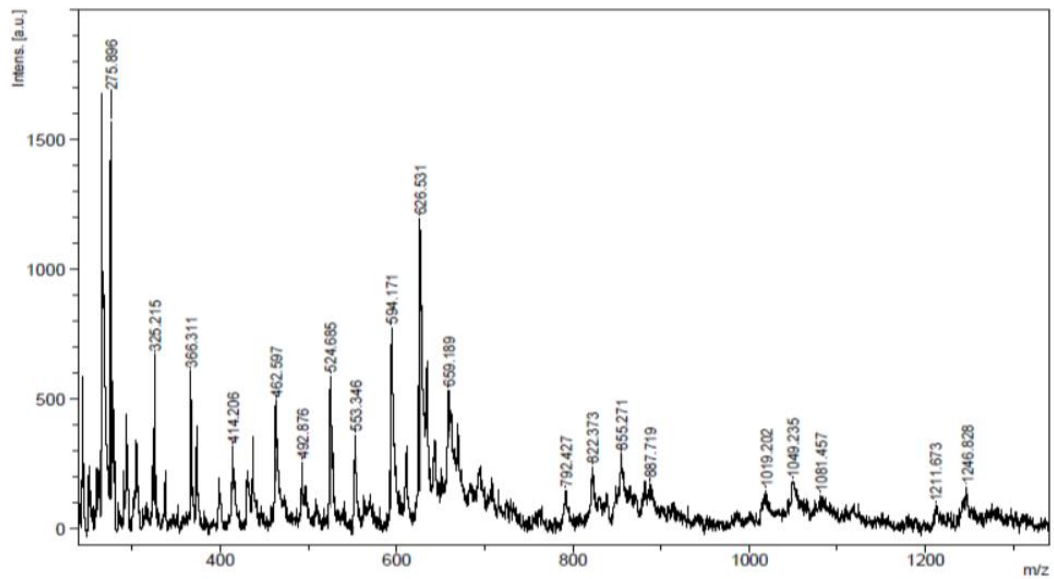
Sentezlenen bakır [Cu BİMAT Lut] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3063 cm⁻¹’de görülmektedir. Molekülde beklenen C≡N grubuna ait gerilme piki 2223 cm⁻¹’de görülmektedir. Sentezlenen kompleksin Cu atomu ile azometin bağından koordinasyona girmesi nedeniyle ligand bileşiğinde gözlenen yüksek şiddetteki C=N gerilme pikleri frekans kaymaları yaşayarak 1655-1617 cm⁻¹ değerlerinde tespit edilmiştir. Diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1592-1493 cm⁻¹ değerlerinde

C=C gerilim pikleri, tekli bağlar bölgesinde $1439\text{--}1386\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde C-C bağlarına ait gerilim pikleri, 1321 cm^{-1} 'de C-N gerilme piki ve $1196\text{--}1105\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde C-O gerilme pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.6.). İlgili kompleks [Cu BİMAT Lut] için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.6. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin FT-IR spektrumu.

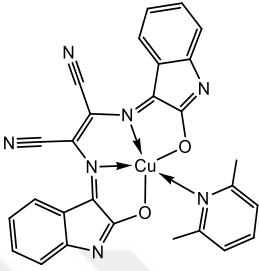
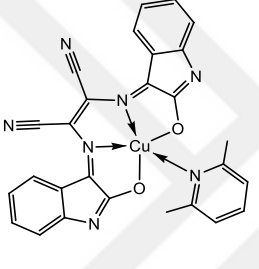
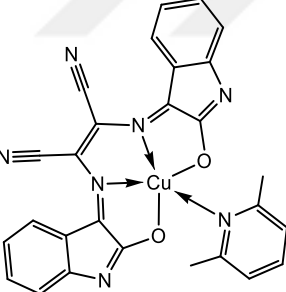
Sentezlenen [Cu BİMAT Lut] kompleksinin MS spektrumu (Şekil 5.7.)'de verilmiştir.



Şekil 5.7. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin MS spektrumu.

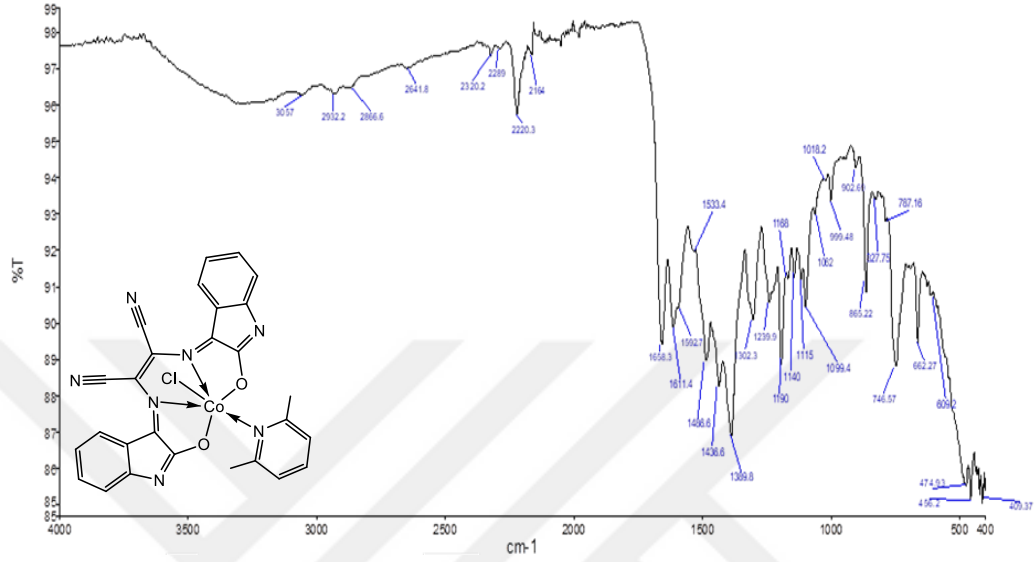
Sentezlenen [Cu BİMAT Lut] kompleksinin kütle yorumu (Tablo 5.4.)’de verilmiştir.

Tablo 5.4. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
 H_2O H_2O H_2O Na Na Na	m/z : 657,1 (%100), 659,1 (%50,6), 658,1 (%32,2)	m/z : 659,1
 Na Na Na Na	m/z : 626,0 (%100), 628,0 (%50,0), 627,0 (%32,1)	m/z : 626,5
 Na H_2O H_2O	m/z : 593,1 (%100), 595,1 (%50,4), 594,1 (%32,2)	m/z : 594,1

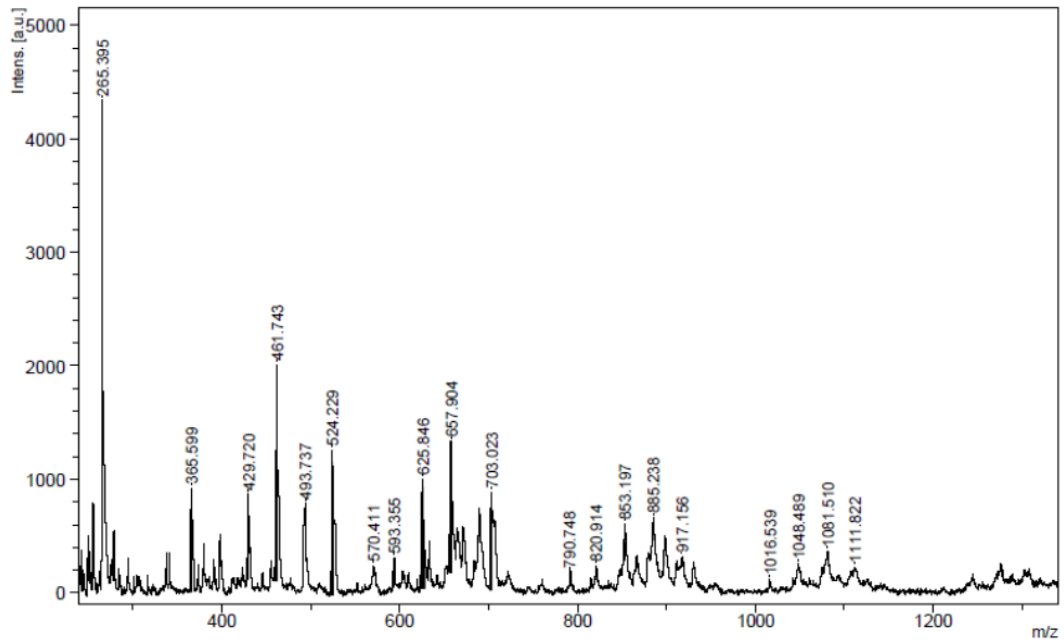
Sentezlenen bakır [Co BİMAT Lut Cl] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3057 cm^{-1} ’de görülmektedir. Molekülde beklenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme piki 2220 cm^{-1} ’de görülmektedir. Sentezlenen kompleksin Co atomu ile azometin bağından koordinasyona girmesi nedeniyle ligand bileşiğinde gözlenen yüksek şiddetteki $\text{C}=\text{N}$ gerilme pikleri frekans kaymaları yaşayarak $1658\text{-}1611\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde tespit edilmiştir. Diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise $1592\text{-}1533\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde $\text{C}=\text{C}$ gerilim pikleri, tekli bağlar bölgesinde $1486\text{-}1389\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde $\text{C}-\text{C}$ bağlarına ait gerilim pikleri, 1302 cm^{-1} ’de $\text{C}-\text{N}$ gerilme piki ve $1299\text{-}1099\text{ cm}^{-1}$

değerlerinde C-O gerilme pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.8.). İlgili kompleks [Co BİMAT Lut Cl] için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.8. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.

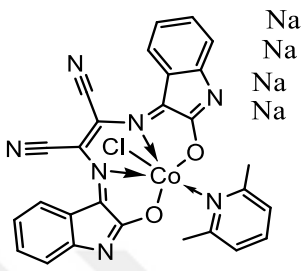
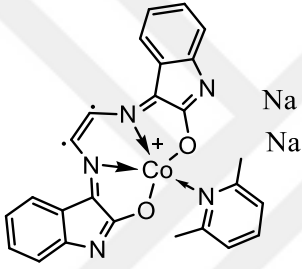
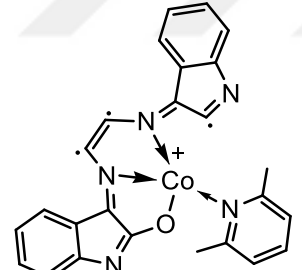
Sentezlenen [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin MS spektrumu (Şekil 5.9.)’da verilmiştir.



Şekil 5.9. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin MS spektrumu.

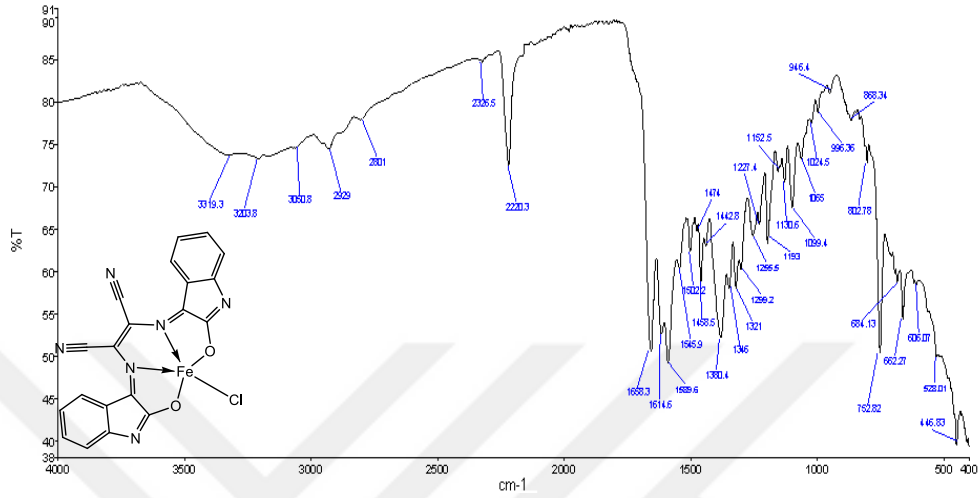
Sentezlenen [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin kütle yorumu (Tablo 5.5.)’de verilmiştir.

Tablo 5.5. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 657,0 (%100), 659,0 (%37,3), 658,0 (%32,1)	m/z: 657,9
	m/z: 524,1 (%100), 525,1 (%27,3)	m/z: 524,2
	m/z: 462,1 (%100), 463,1 (%29,1)	m/z: 461,7

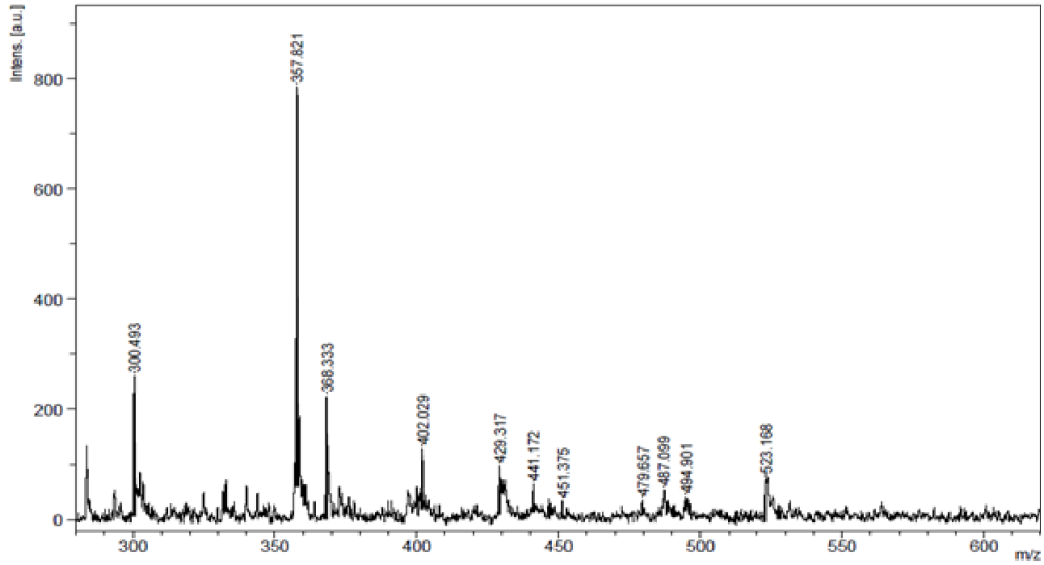
Sentezlenen bakır [Fe BİMAT Cl] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3319-2801 cm^{-1} değerleri aralığında O-H gerilme piki ve nem olduğu görülmektedir. Aromatik C-H gerilimlerine ait olan pikler 3050 cm^{-1} ’de görülmektedir. Molekülde beklenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilme piki 2220 cm^{-1} ’de görülmektedir. Sentezlenen kompleksin Fe atomu ile azometin bağından koordinasyona girmesi nedeniyle ligand bileşiğinde gözlenen yüksek şiddetteki C=N gerilme pikleri frekans kaymaları yaşayarak 1658-1614 cm^{-1} değerlerinde tespit edilmiştir. Diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1545-1502 cm^{-1} değerlerinde C=C gerilim pikleri, tekli bağlar bölgesinde 1380 cm^{-1} ’de C-N gerilme piki ve 1255-1099 cm^{-1} değerlerinde C-O

gerilme pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.10.). İlgili kompleks [Fe BİMAT Cl] için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.10. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.

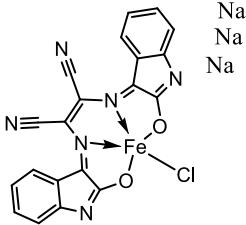
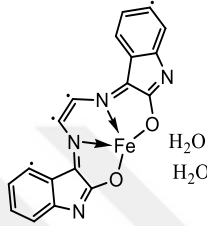
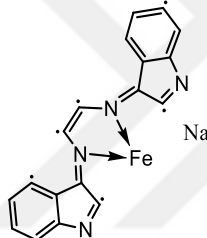
Sentezlenen [Fe BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu (Şekil 5.11.)’de verilmiştir.



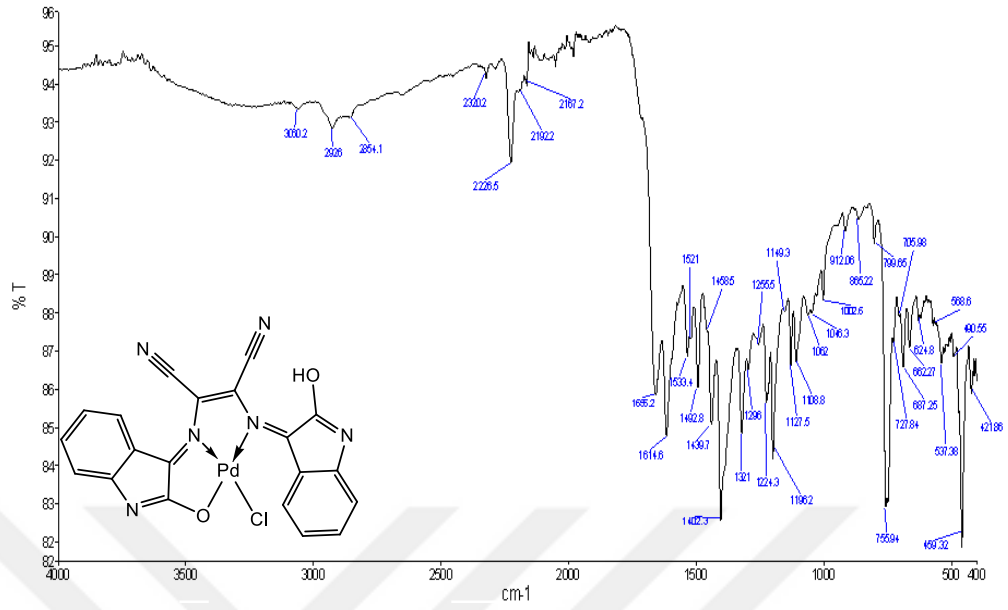
Şekil 5.11. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu.

Sentezlenen [Fe BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu (Tablo 5.6.)’da verilmiştir.

Tablo 5.6. [Fe BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu.

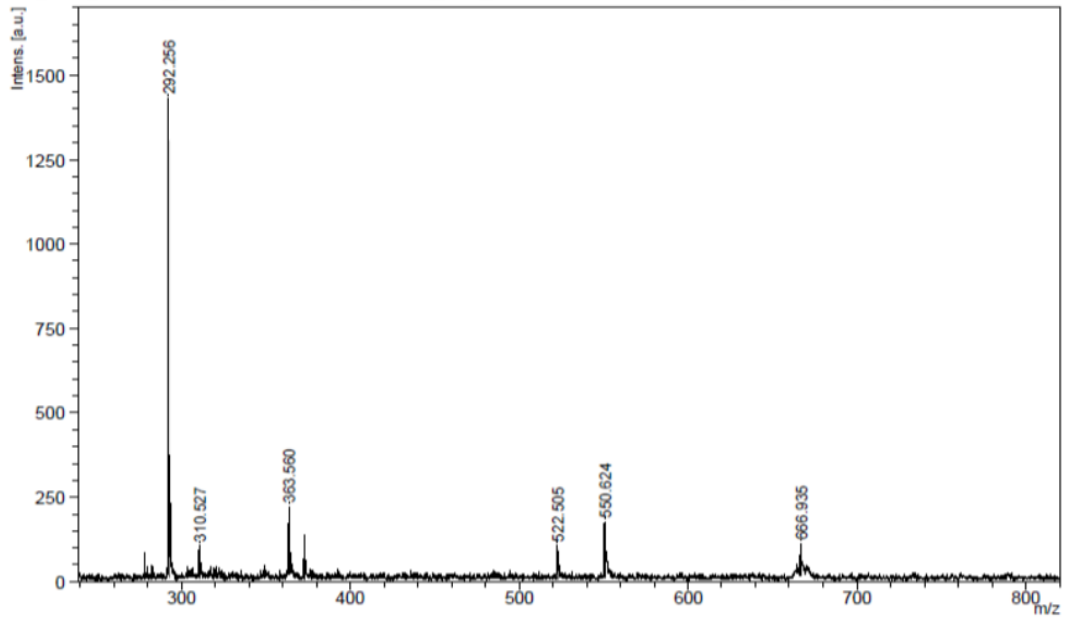
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 523,9 (%100), 525,9 (%33,1)	m/z: 523,1
	m/z: 402,0 (%100), 403,0 (%23,5)	m/z: 402,0
	m/z: 357,0 (%100), 358,0 (%23,3)	m/z: 357,8

Sentezlenen bakır [Pd BİMAT Cl] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3250-2800 cm^{-1} değerleri aralığında O-H...N≡C gerilme pikleri görülmektedir. Aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3060 cm^{-1} 'de görülmektedir. Molekülde beklenen C≡N grubuna ait gerilme piki 2226-2167 cm^{-1} değerlerinde görülmektedir. Sentezlenen kompleksin Pd atomu ile azometin bağından koordinasyona girmesi nedeniyle ligand bileşiğinde gözlenen yüksek şiddetteki C=N gerilme pikleri frekans kaymaları yaşayarak 1655-1614 cm^{-1} değerlerinde tespit edilmiştir. Diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1533-1492 cm^{-1} değerlerinde C=C gerilim pikleri, tekli bağlar bölgesinde 1402 cm^{-1} 'de C-C gerilme piki, 1321 cm^{-1} 'de C-N gerilme piki, 1224-1196 cm^{-1} değerlerinde C-OH gerilme piki ve 1127-1108 cm^{-1} değerlerinde C-O gerilme pikleri gözlenmiştir (Şekil 5.12.). İlgili kompleks [Pd BİMAT Cl] için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.12. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.

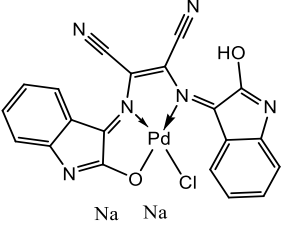
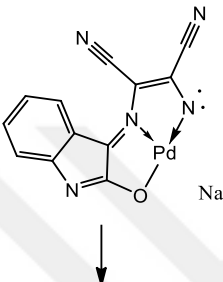
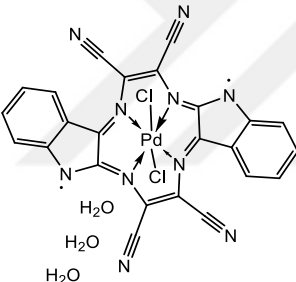
Sentezlenen [Pd BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu (Şekil 5.13.)’de verilmiştir.



Şekil 5.13. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin MS spektrumu.

Sentezlenen [Pd BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu (Tablo 5.7.)’de verilmiştir.

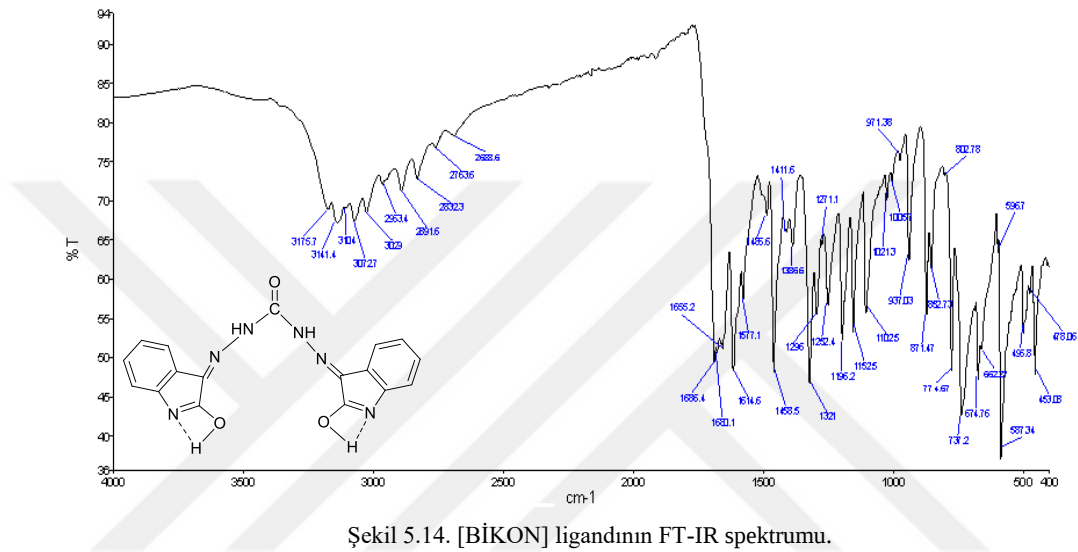
Tablo 5.7. [Pd BİMAT Cl] kompleksinin kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 553,9 (%100), 551,9 (%96,5), 550,9 (%66,1), 555,9 (%56,2),	m/z: 550,6
	m/z: 362,9 (%100), 364,9 (%87,1), 361,9 (%77,9), 366,9 (%39,1), 360,9 (%36,2),	m/z: 363,5
	m/z: 668,0 (%100), 666,0 (%81,7), 670,0 (%67,3), 665,0 (%50,5),	m/z: 666,9

5.2. [BİKON] [N,N'-bis((E)-3-hidrazona-3H-indol-2-ol) üre] Ligandının ve Komplekslerin Spektroskopik Karakterizasyonu

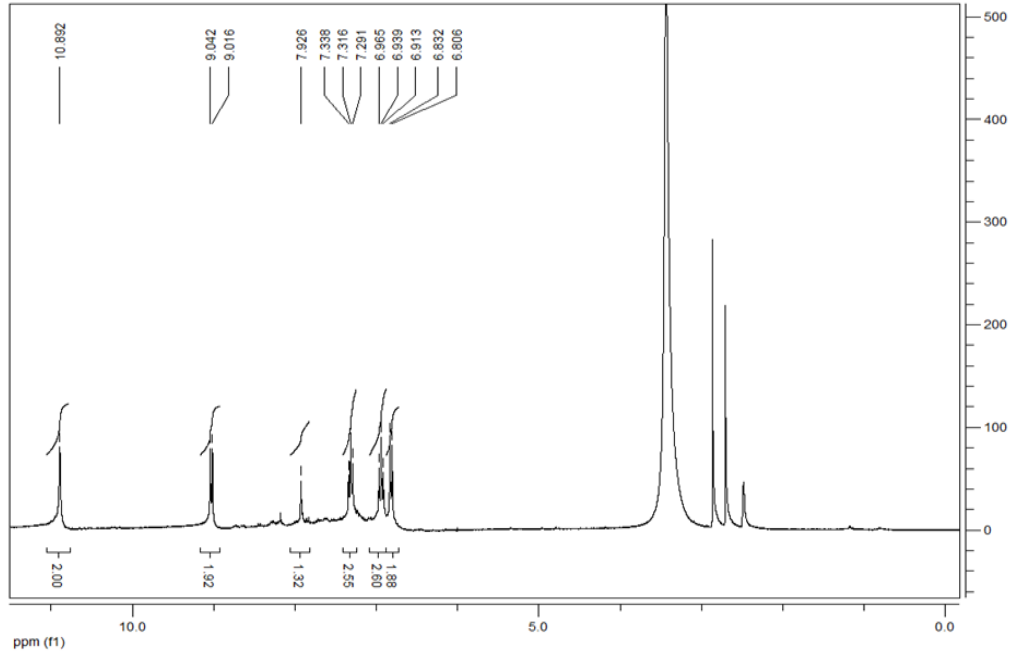
Sentezlenen [BİKON] ligandının karakterizasyonu için FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplara ait pikler incelenmiştir. [BİKON] Schiff bazında 3175 cm^{-1} 'de O-H ve 3141 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimi pikleri görülmüştür. Ayrıca $3350\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen deformasyonun molekül içi hidrojen bağlarının varlığı göstermektedir. Schiff bazda bulunan aromatik C-H gerilimleri $3072\text{-}3029\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüş olup, C=N (azometin) gruplarına ait gerilim piklerinin varlığı $1680\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında birden çok titreşim sinyali olarak tespit edilmesi ise yapıda birden çok imin yapısının varlığına ve bunlardan bazılarının söz konusu hidrojen bağına

katkıda bulundukları şeklinde yorumlanmıştır. Aynı zamanda karbodihidrazit yapısından gelen karbonil grubunun C=O gerilimi 1686 cm^{-1} 'de absorpsiyon piki vermiştir. Aromatik benzen halkasının içerdiği C=C gerilim pikleri $1614\text{--}1577\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. C-C ve C-N gerilimleri sırası ile $1486\text{--}1386\text{ cm}^{-1}$ ve 1321 cm^{-1} 'de görülmekte olup, diğer bir belirleyici band olan C-O gerilimi $1196\text{--}1102\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır (Şekil 5.14.).



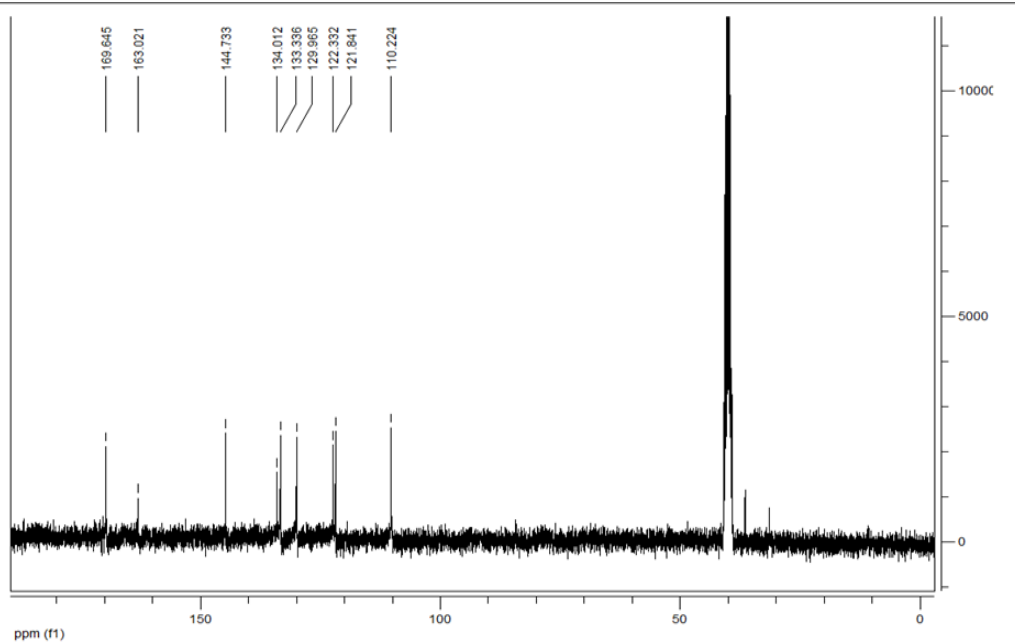
Şekil 5.14. [BİKON] ligandının FT-IR spektrumu.

Sentezlenen [BİKON] Schiff baz ligandına ait ^1H -NMR spektrumunda O-H bağı oluşumun piki 2H integral değerinde 10,89 ppm'de görülmektedir. Karbodihidrazid grubundan gelen amid grubuna ait N-H protonu ise yine 2H integral değerinde 7,92 ppm ortaya çıkmıştır. ^1H -NMR'nda isatin halkasındaki protonlar sırasıyla 9,01-9,04 (d, 2H, Ar,-H), 7,29-7,34 (m, 4H, Ar-H, -N-H), 6,91-6,96 (t, 2H, Ar-H) ve 6,81-6,83 (d, 2H, Ar-H) ppm değerleri aralığında görülmektedir (Şekil 5.15.).



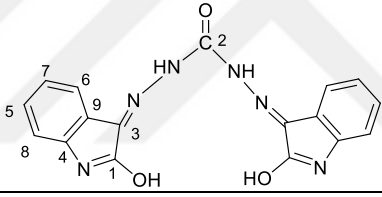
Şekil 5.15. [BİKON] ligandının ^1H -NMR spektrumu.

Sentezlenen [BİKON] Schiff baz ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumunda İzatin halkasına ait aromatik halkadaki karbon atomlarının pikleri 110,22-134,01 ppm aralığında görülmektedir. İzatin halkasına bağlı C-OH grubuna ait karbon piki 169,64 ppm'de görülmektedir. Yapıdaki -NH grubuna bağlı olan C=O bağı ise 163,02 ppm'de görülmektedir. Ligand oluşumu gösteren ve halkaya bağlı olan C=N yapısında bulunan karbon pikleri ise 144,73 ppm'de gözlemlenmektedir (Şekil 5.16.). Bileşiğe ait tüm karbonlara ait kayma değerleri (Tablo 5.8.)'de verilmiştir.

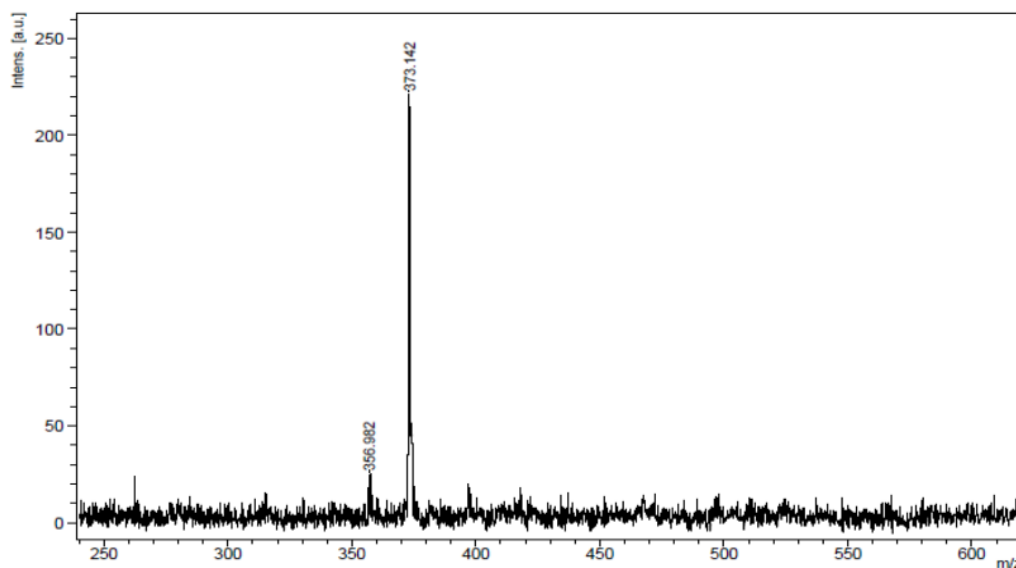


Şekil 5.16. [BİKON] ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

Tablo 5.8. [BİKON] ligandının ^{13}C -NMR kayma değerleri ve atfedilen C atomları.

	
C ₁	169,64
C ₂	163,02
C ₃	144,73
C ₄	134,01
C ₅	133,33
C ₆	129,96
C ₇	122,33
C ₈	121,84
C ₉	110,22

Sentezlenen [BİKON] Schiff baz ligandına ait MS spektrumu (Şekil 5.17.)’de verilmiştir.



Şekil 5.17. [BİKON] ligandının MS spektrumu.

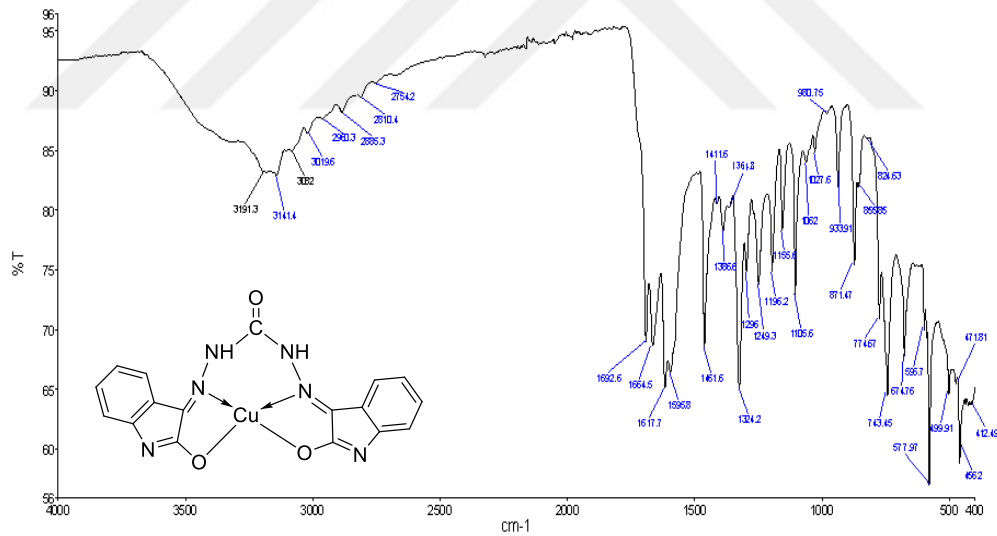
Sentezlenen [BİKON] Schiff baz ligandına ait kütle yorumu (Tablo 5.9.)’da verilmiştir.

Tablo 5.9. [BİKON] ligandının kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 373,10 (%100), 374,11 (% 18,7), 375,11 (%2,3), 374,10 (%2,2)	m/z: 373,1
	m/z: 356,08 (% 100), 357,08 (% 18,6), 358,08 (%2,6), 357,07 (%1,8)	m/z: 356,9

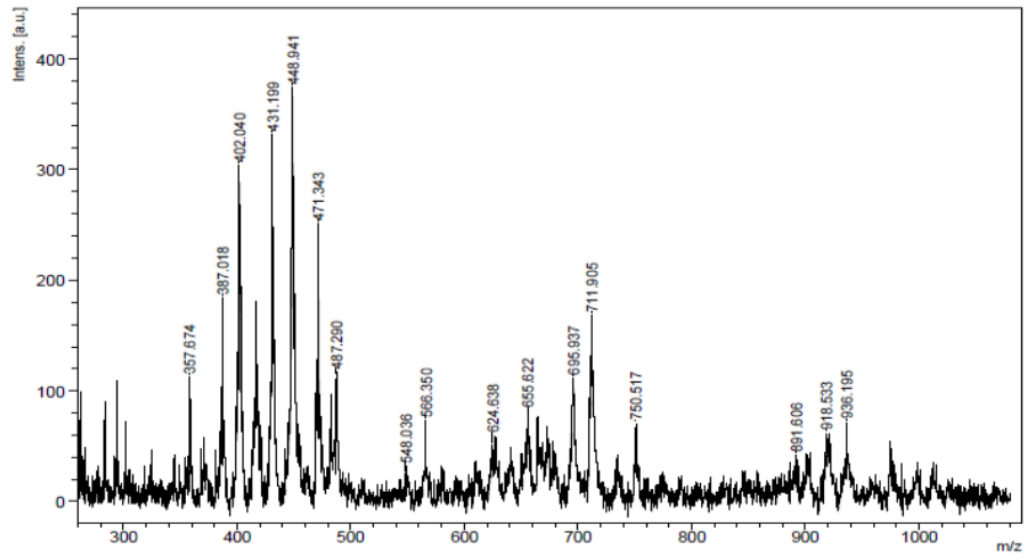
Bu sonuçlara ilave olarak [BİKON] ligandı için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bulunan sonuçlar; %C; 59,20, %N; 24,59, %H; 3,10 olup, teorik olarak hesaplanan sonuçlar; %C; 58,62, %N; 24,13, %H; 3,47 değerlerindedir. Teorik olarak bulunan ve hesaplanan verilerin uyum içerisinde olduğu ve önerilen yapıyı desteklediği belirlenmiştir.

Sentezlenen [Cu BİKON H₂O] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3200-3274 cm⁻¹ değerlerinde OH...N gerilme piki, 3191 cm⁻¹'de O-H gerilme piki görülmektedir. Aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3082 cm⁻¹'de görülmektedir. Molekülde beklenen diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1617 cm⁻¹'de C=N gerilme piki ve 1617-1595 cm⁻¹ değerlerinde C=C gerilme pikleri görülmektedir. Tekli bağlar bölgesine gelindiğinde 1324 cm⁻¹'de C-N bağına ait gerilme piki, 1196-1027 cm⁻¹ değerlerinde C-O gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. İlgili kompleksin FT-IR spektrumunda 1686 cm⁻¹'lerde görülmesi beklenen (-CO-O-CH₃) grubuna ait C=O gerilmesinin 1692 cm⁻¹'lere kayması bağlı metil gruplarının indüktüf etkisi sayesinde C=O grubundaki oksijenin serbest hareketine yol açarak oksijendeki bağ yapmamış elektronlar üzerinden Cu atomuyla etkileşiminden kaynaklandığı görülmektedir (Şekil 5.18.). Ayrıca [Cu BİKON H₂O] kompleksi için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.18. [Cu BİKON H₂O] kompleksinin FT-IR spektrumu.

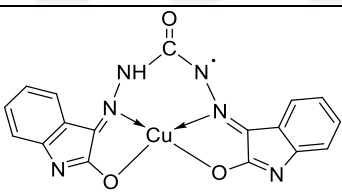
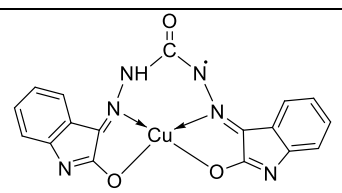
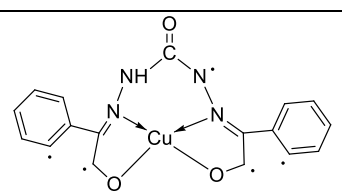
Sentezlenen [Cu BİKON H₂O] kompleksine ait MS spektrumu (Şekil 5.19.)'da verilmiştir.



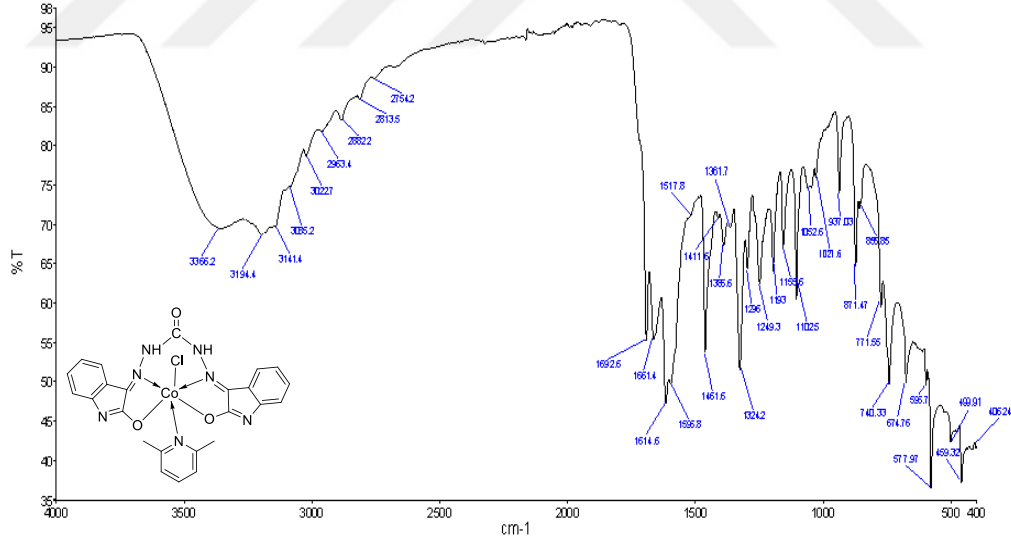
Şekil 5.19. [Cu BİKON H₂O] kompleksinin MS spektrumu.

Sentezlenen [Cu BİKON H₂O] kompleksine ait kütle yorumu (Tablo 5.10.)’da verilmiştir.

Tablo 5.10. [Cu BİKON H₂O] kompleksinin kütle yorumu.

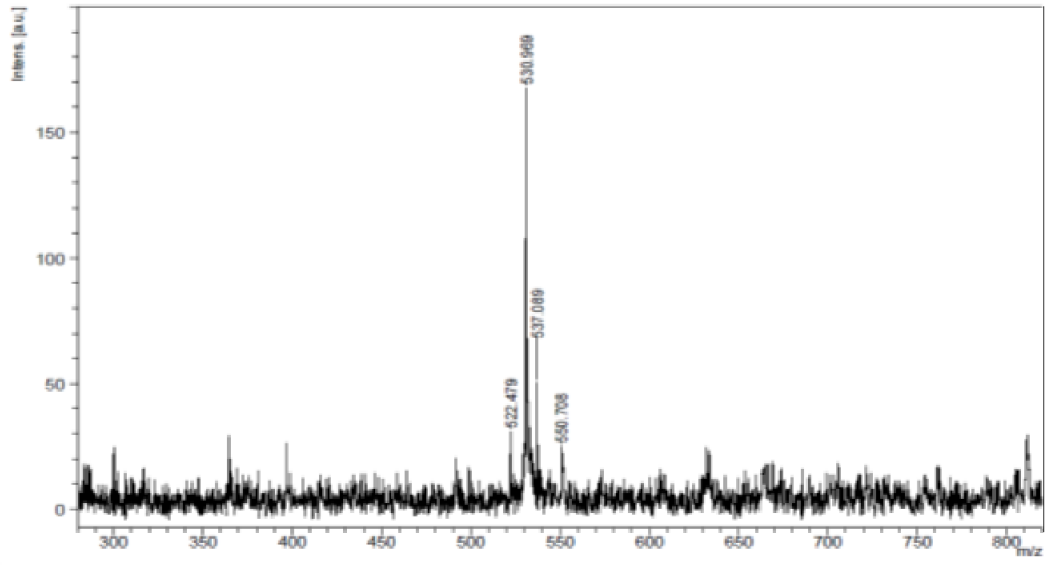
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
 Na H₂O	m/z: 449,0 (%100), 451,0 (%47,5), 450,0 (%20,9)	m/z: 448,94
 Na	m/z: 431,0 (%100), 433,0 (%47,3), 432,0 (%20,8)	m/z: 431,19
 H₂O	m/z: 400,0 (%100), 402,0 (%47,3), 401,0 (%20,2)	m/z: 402,04

Sentezlenen [Co BİKON Lut Cl] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3366 cm^{-1} 'de O-H nem gerilme piki, 3194 cm^{-1} 'de N-H gerilme piki görülmektedir. Aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3085 cm^{-1} 'de görülmektedir. Molekülde beklenen diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1661 cm^{-1} 'de C=N gerilme piki ve 1614-1595 cm^{-1} aralığındaki değerlerde C=C gerilme pikleri görülmektedir. Tekli bağlar bölgesine gelindiğinde 1461-1386 cm^{-1} değerlerinde C-C gerilme pikleri, 1324-1249 cm^{-1} değerlerinde C-N bağına ait gerilme pikleri, 1193-1052 cm^{-1} değerlerinde C-O gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. İlgili kompleksin FT-IR spektrumunda 1686 cm^{-1} 'lerde görülmesi beklenen (-CO-O-CH₃) grubuna ait C=O gerilmesinin 1692 cm^{-1} 'lere kayması bağlı metil gruplarının indüktüf etkisi sayesinde C=O grubundaki oksijenin serbest hareketine yol açarak oksijendeki bağ yapmamış elektronlar üzerinden Co atomuyla etkileşiminden kaynaklandığı görülmektedir (Şekil 5.20.). Ayrıca [Co BİKON Lut Cl] kompleksi için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 5.20. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin FT-IR spektrumu.

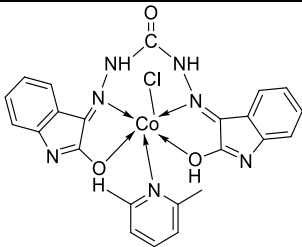
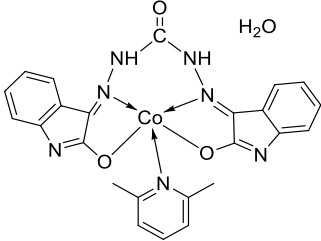
Sentezlenen [Co BİKON Lut Cl] kompleksine ait MS spektrumu (Şekil 5.21.)'de verilmiştir.



Şekil 5.21. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin MS spektrumu.

Sentezlenen [Co BİKON Lut Cl] kompleksine ait kütle yorumu (Tablo 5.11.)’de verilmiştir.

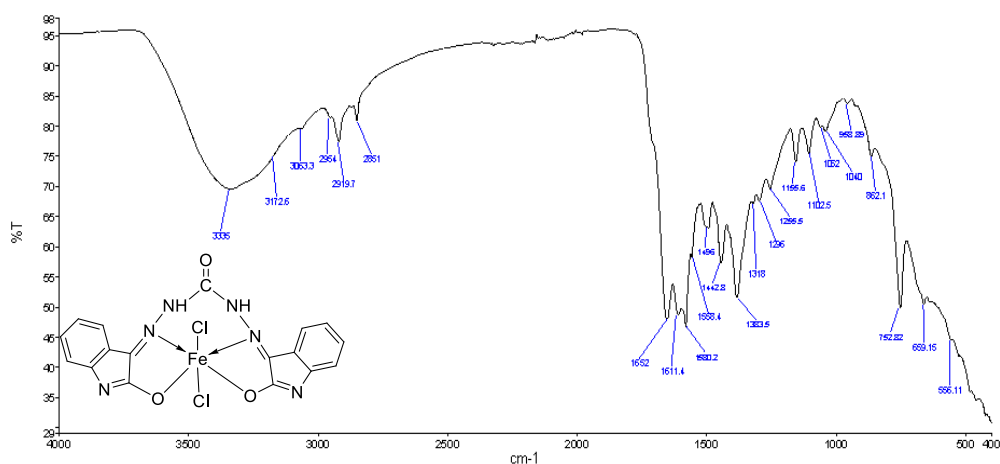
Tablo 5.11. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 549,1 (%100), 551,1 (%36,6), 550,1 (%28,9)	m/z: 550,70
	m/z: 530,1 (%100), 531,1 (%28,9), 532,1 (%3,3)	m/z: 530,96

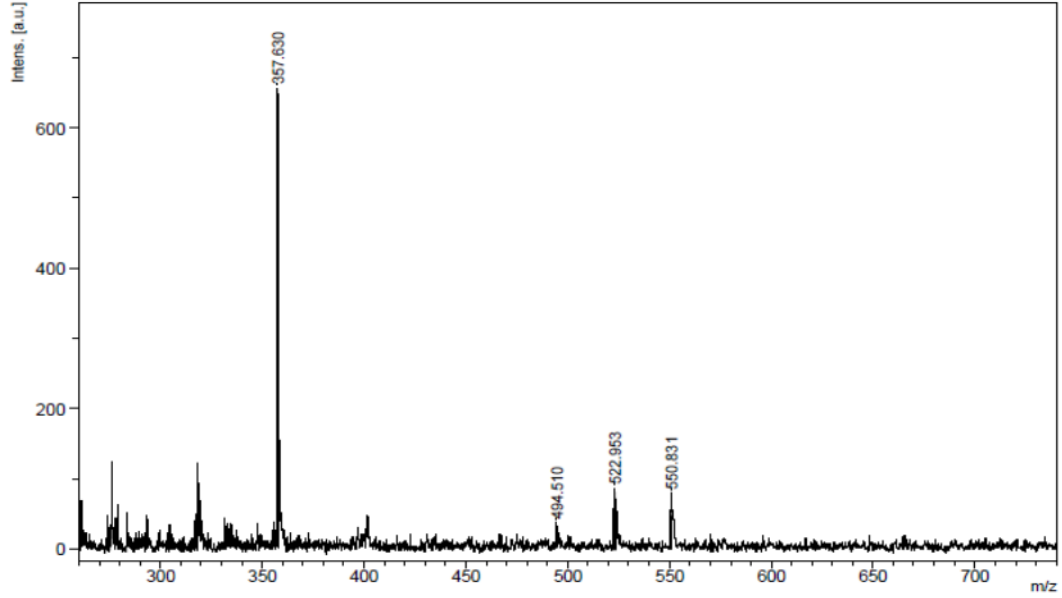
Tablo 5.11. (Devamı).

	m/z : 521,1 (%100), 523,1 (%36,4), 522,1 (%28,2)	m/z : 522,47
--	---	----------------

Sentezlenen [Fe BİKON Cl₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3338 cm⁻¹'de O-H, nem gerilme piki, 3170 cm⁻¹'de O-H gerilme piki görülmektedir. Aromatik =C-H gerilimlerine ait olan pikler 3060 cm⁻¹'de görülmektedir. Molekülde beklenen diğer fonksiyonel gruplara ait pikler ise 1611 cm⁻¹'de C=N gerilme piki ve 1580-1496 cm⁻¹ aralığındaki değerlerde C=C gerilme pikleri görülmektedir. Tekli bağlar bölgesine gelindiğinde 1442-1383 cm⁻¹ değerlerinde C-C gerilme pikleri, 1318-1255 cm⁻¹ değerlerinde C-N bağına ait gerilme pikleri, 1155-1040 cm⁻¹ değerlerinde C-O gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. İlgili kompleksin FT-IR spektrumunda 1686 cm⁻¹'lerde görülmesi beklenen (-CO-O-CH₃) grubuna ait C=O gerilmesinin 1652 cm⁻¹'lere kayması bağlı metil gruplarının indüktüf etkisi sayesinde C=O grubundaki oksijenin serbest hareketine yol açarak oksijendeki bağ yapmamış elektronlar üzerinden Fe atomuyla etkileşiminden kaynaklandığı görülmektedir (Şekil 5.22.). Ayrıca [Co BİKON Lut Cl] kompleksi için yapılan mikro elementel analiz ölçümleri değerlendirildiğinde bileşiğe ait elementel analiz verileri önerilen yapıyı destekler niteliktedir.

Şekil 5.22. [Fe BİKON Cl₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.

Sentezlenen $[\text{Fe BİKON Cl}_2]$ kompleksine ait MS spektrumu (Şekil 5.23.)’de verilmiştir.



Şekil 5.23. $[\text{Fe BİKON Cl}_2]$ kompleksinin MS spektrumu.

Sentezlenen $[\text{Fe BİKON Cl}_2]$ kompleksine ait kütle yorumu (Tablo 5.12.)’de verilmiştir.

Tablo 5.12. $[\text{Fe BİKON Cl}_2]$ kompleksinin kütle yorumu.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z : 549,0 (%100), 551,0 (%66,0), 550,0 (%23,2), 552,0 (%15,0)	m/z : 550,83
	m/z : 521,0 (%100), 523,0 (%65,9), 522,0 (%22,5)	m/z : 522,95

Tablo 5.12. (Devamı).

	m/z: 494,0 (%100), 496,0 (%65,7), 495,0 (%22,8)	m/z: 494,51
--	--	-------------

5.3. Katalitik Boya Giderme Bulguları

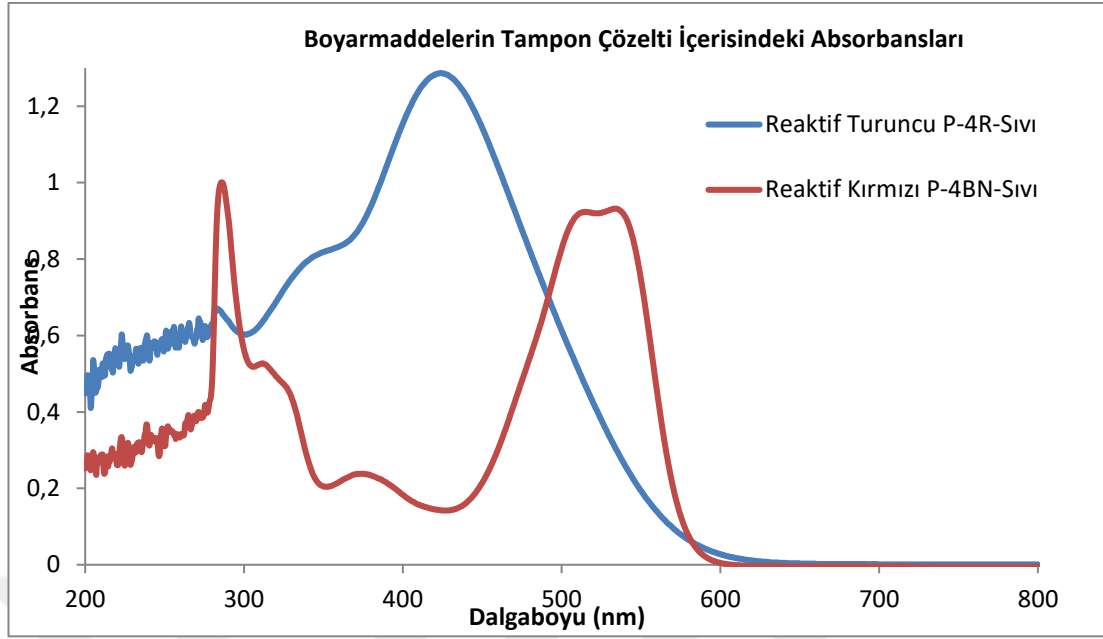
Sentezlenen komplekslerin tampon (pH 5,5-6,5/ $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) çözelti içerisinde sodyum klorit ile ağartma etkinlikleri incelenmiş ve SO-P-4R-Sıvı ile ER-P-4BN-Sıvı boyaalarının renk giderim yüzdeleri elde edilmiştir. Ağartma yüzdesi ve absorbans değişimi zamana bağlı olarak grafik halinde dökümanite edilip boya ağartma yüzdeleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağartma} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

A_0 : Sıfırıncı dakikadaki boyar maddenin absorbansı,

A_t : t zamanındaki ağartma.

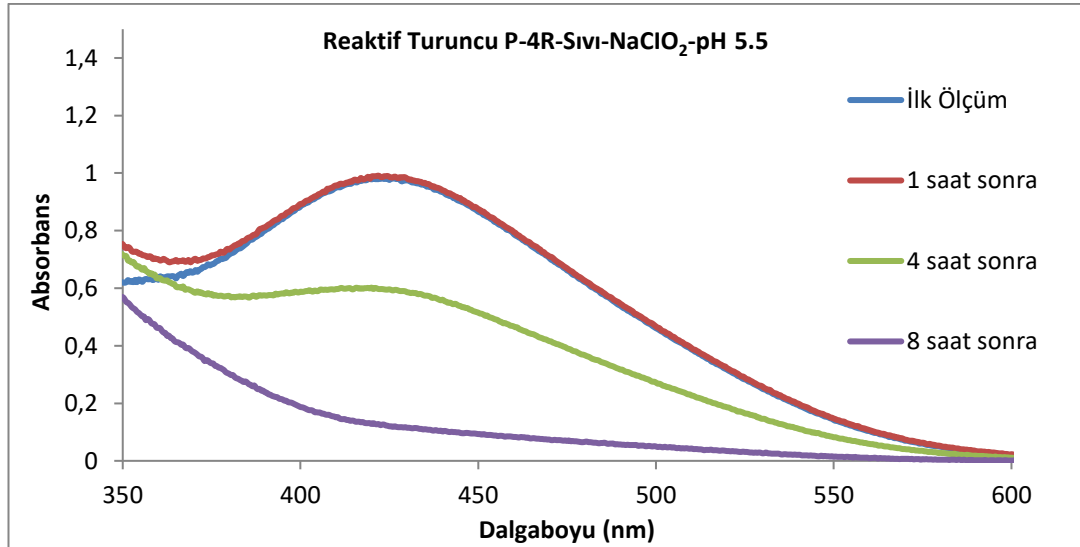
Katalitik boya giderme çalışmaları kapsamında ilk olarak kullanılan boya maddelerden belirli oranlarda alınarak tampon çözelti içerisindeki maksimum absorbans değerleri belirlenmiştir (Şekil 5.24.). Boyar maddelerin sadece tampon çözelti içerisinde sodyum klorit ile zamana karşı ağartma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sodyum klorit katalizörü olarak sentezlenen komplekslerin doz çalışmaları gerçekleştirilerek uygun katalizör dozu belirlenmiştir. Reaksiyon şartlarının (pH/sıcaklık/zaman) optimize edilmesi ile de çalışma birçok yönden değerlendirilmiş olup ağartma grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 5.24. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı ile Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyalarının tampon çözelti içerisindeki absorbas-dalga boyu grafiği.

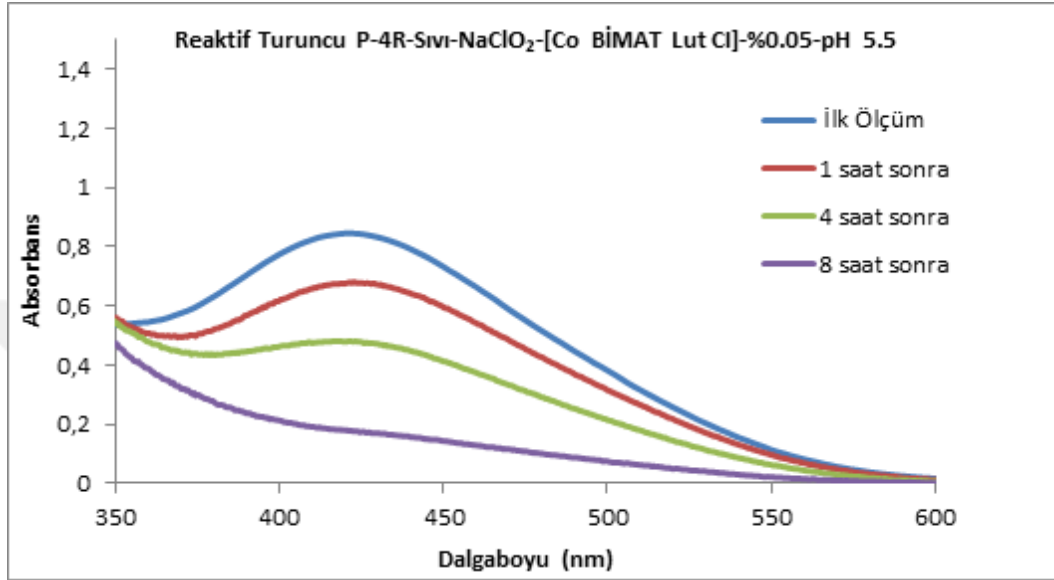
5.3.1. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi ile yapılan çalışmalar

Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH 5.5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ile birlikte reaksiyonundan elde edilen zamana bağlı olarak absorbas değişimi (Şekil 5.25.)’de verilmiştir.

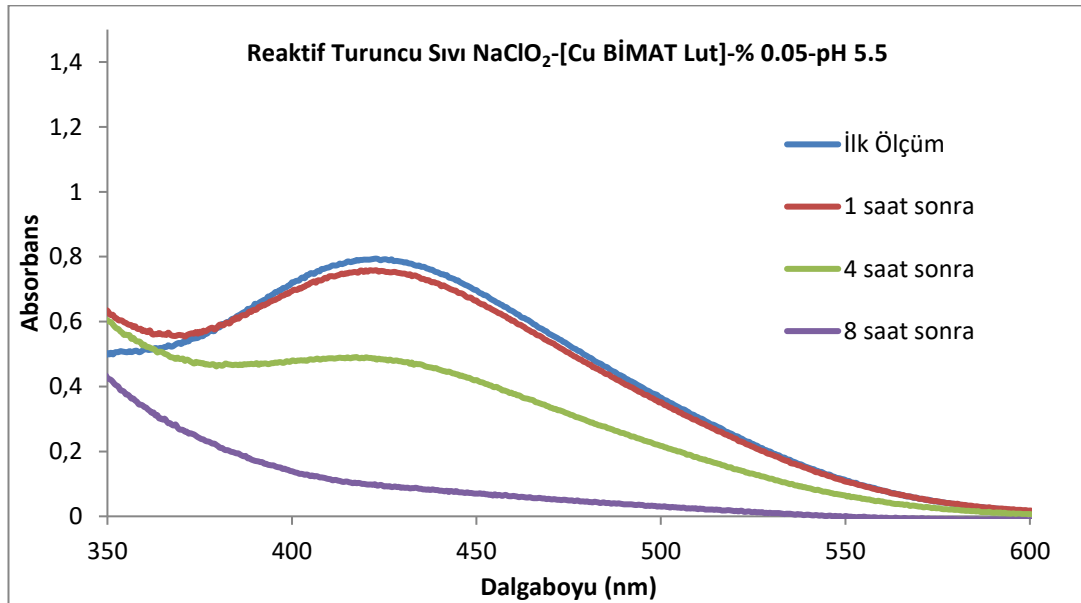


Şekil 5.25. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ eklenmesiyle absorbas-dalga boyu değişim grafiği.

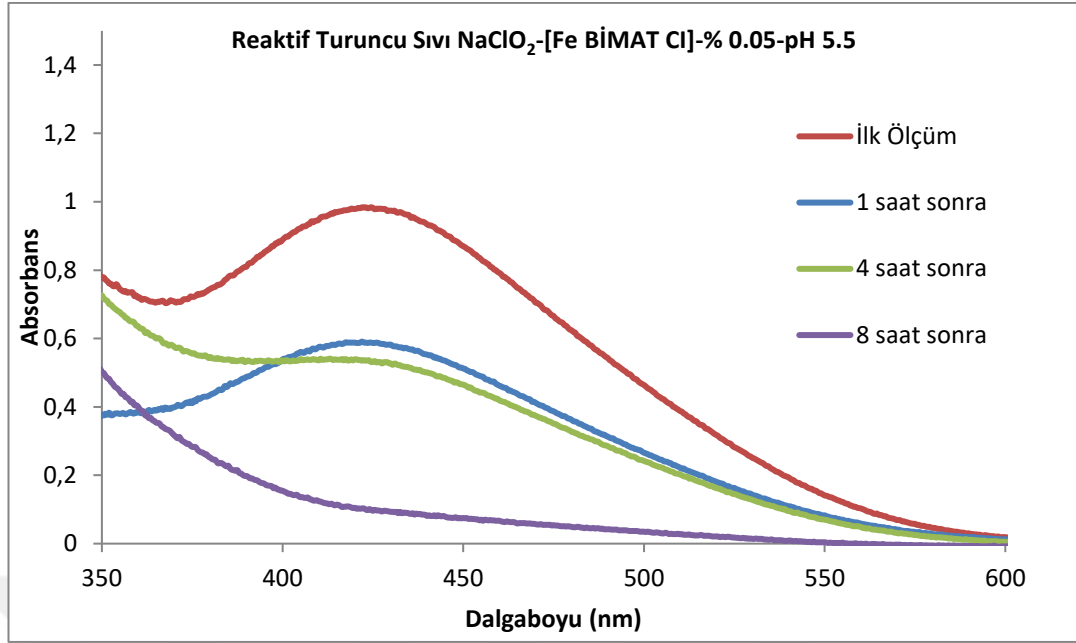
Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH:5.5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ve sentezlenen [BİMAT] komplekslerinin farklı doz uygulamaları ile zamana bağlı olarak absorbans değişimi ve % ağartma grafikleri (Şekil 5.26-35.)’de verilmiştir.



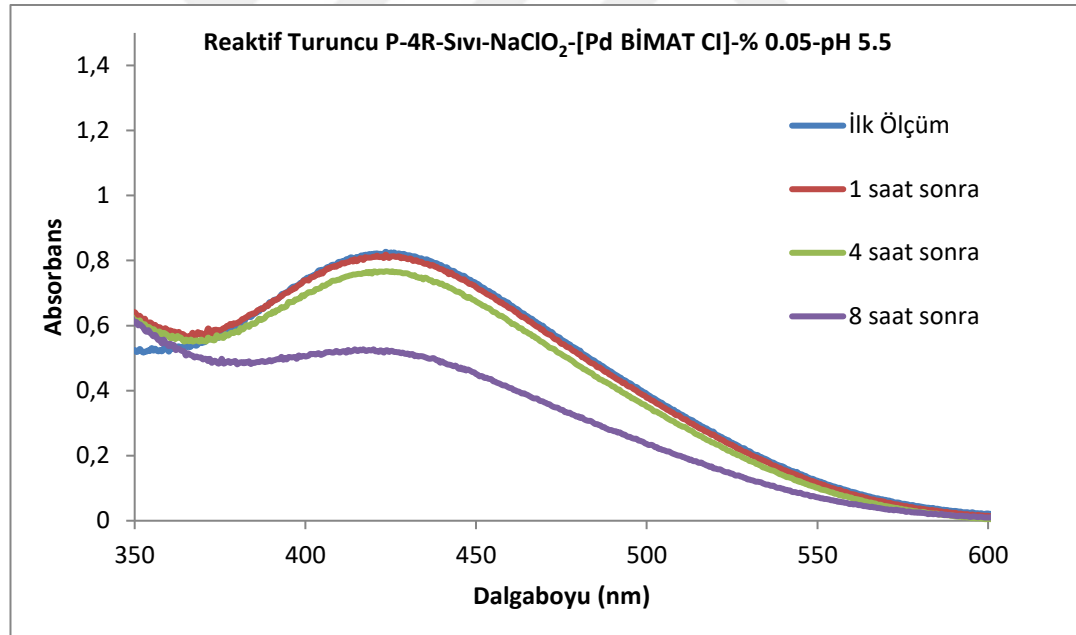
Şekil 5.26. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



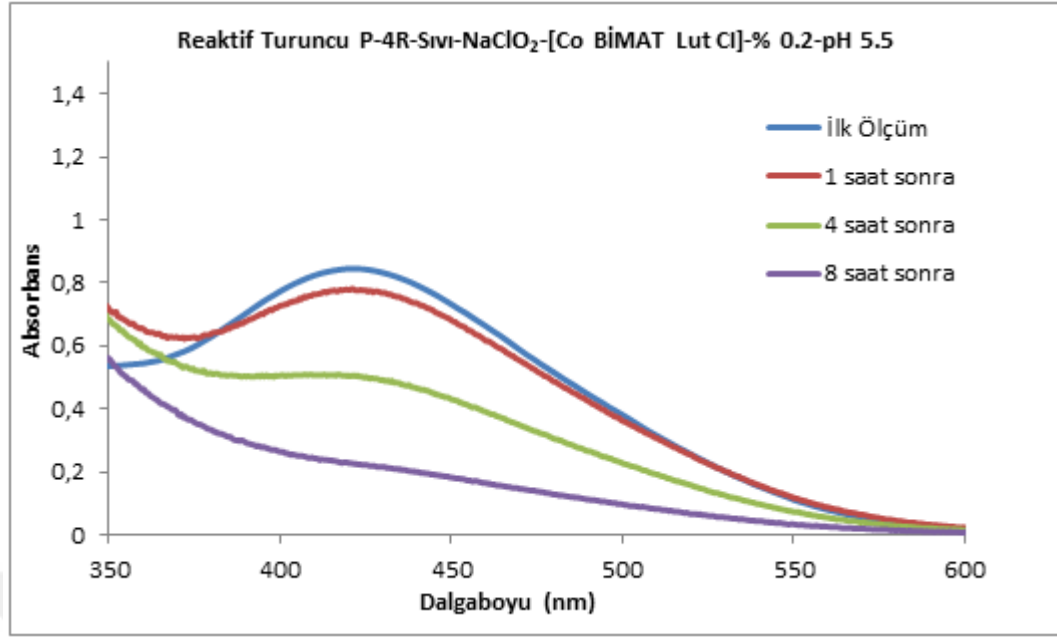
Şekil 5.27. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,05 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



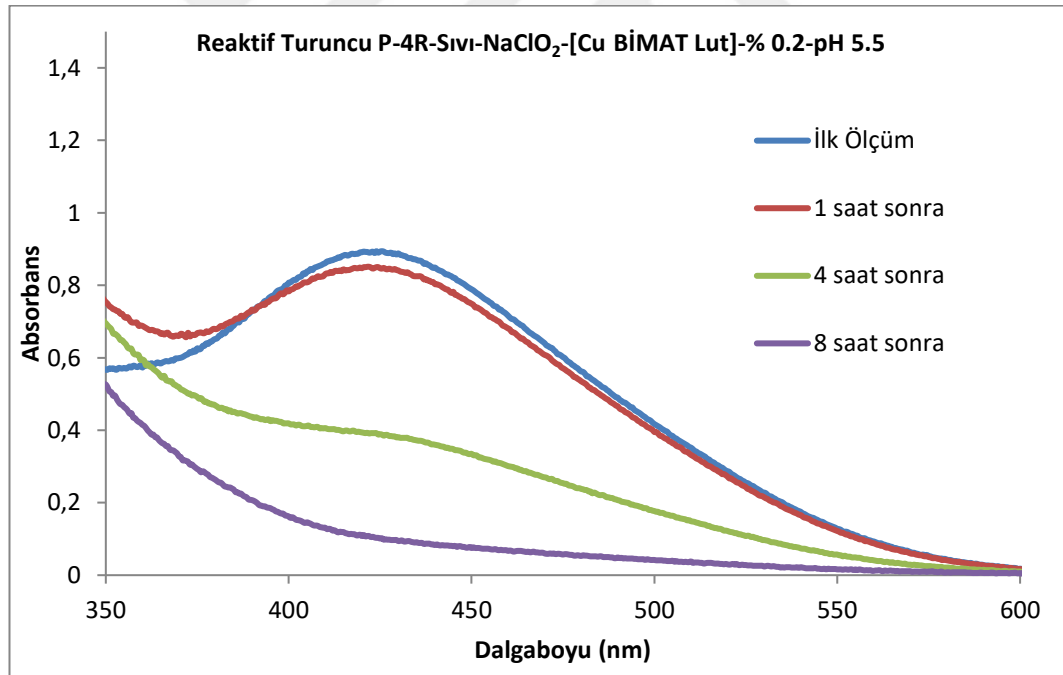
Şekil 5.28. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



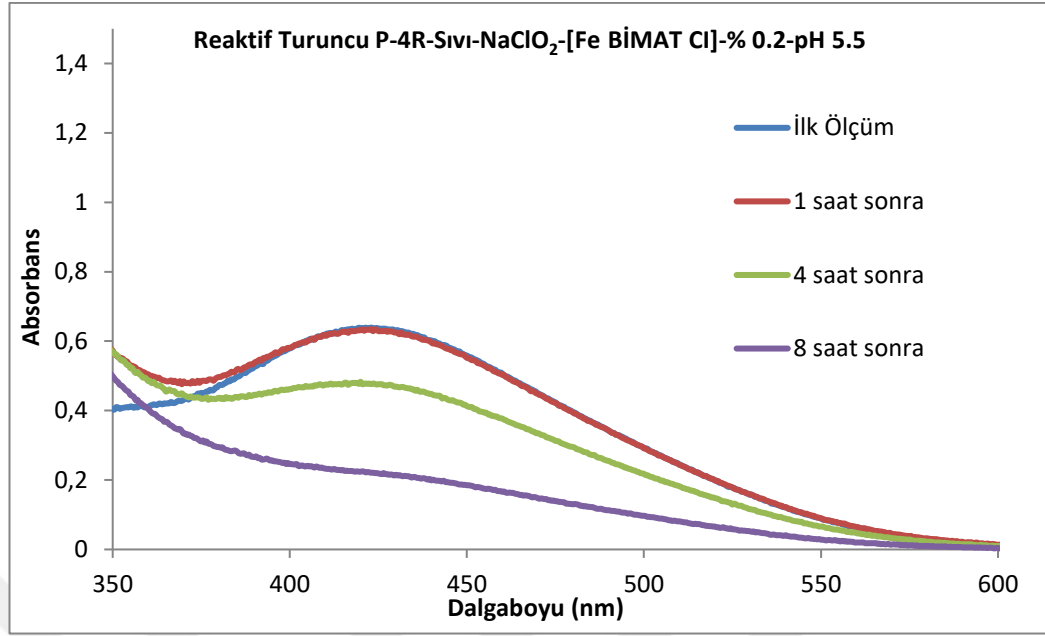
Şekil 5.29. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,05 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



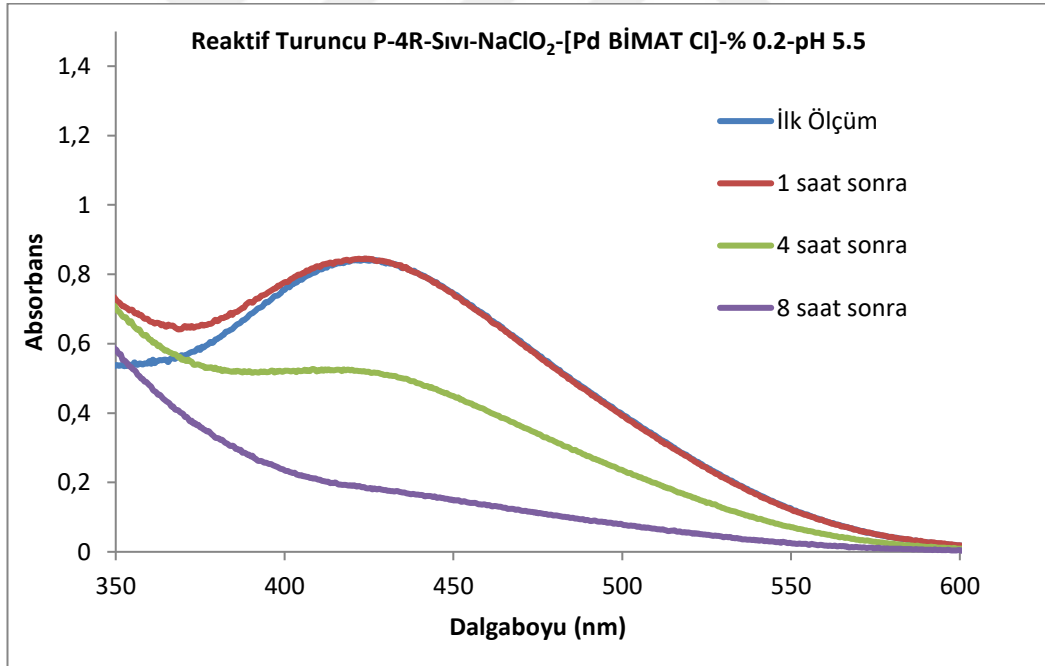
Şekil 5.30. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.31. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,2 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



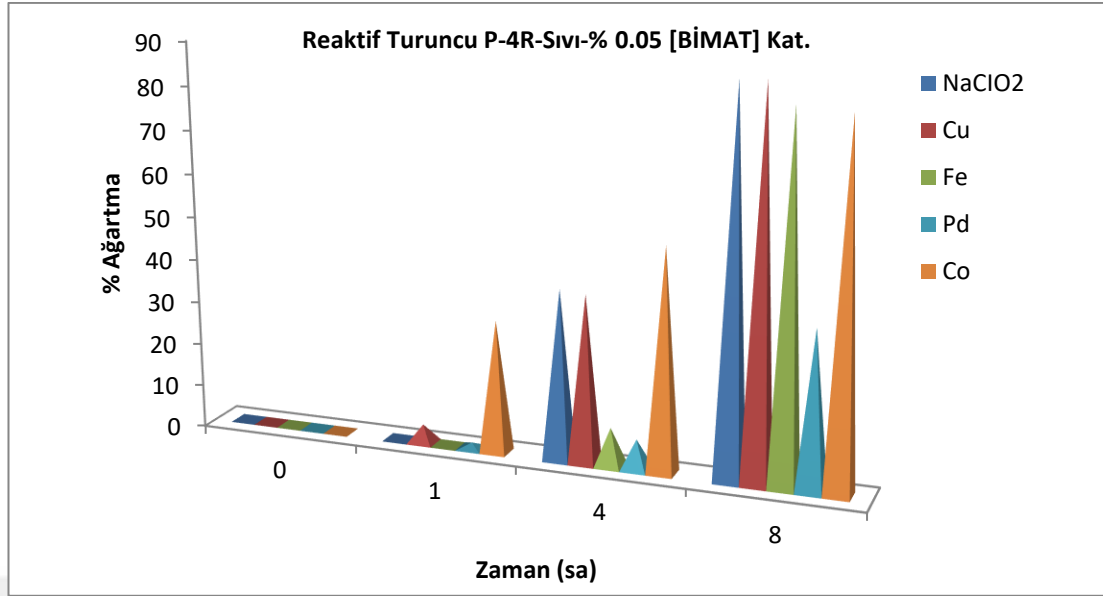
Şekil 5.32. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



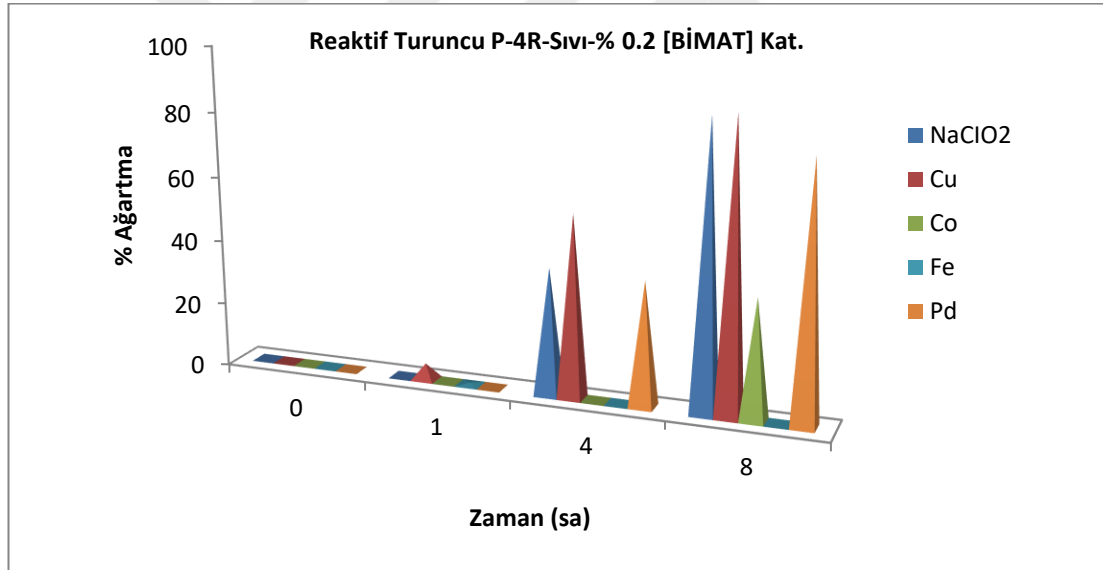
Şekil 5.33. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.

Tablo 5.13. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİMAT] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 423 nm'de).

Kullanılan Katalizör	% Katalizör	İlk Absorbans (A ₀)	Absorbans; %Ağartma (1. Saat)	Absorbans; %Ağartma (4. Saat)	Absorbans; %Ağartma (8. Saat)
Katalizörsüz	0	0,980	0,980; %0	0,597; %39,08	0,126; %87,14
[Co BİMAT Lut Cl]	0,05	0,843	0,680; %19,33	0,481; %42,94	0,177; %79,00
[Cu BİMAT Lut]	0,05	0,790	0,758; %4,05	0,483; %38,86	0,095; %87,97
[Fe BİMAT Cl]	0,05	0,984	0,588; %40,24	0,535; %45,63	0,100; %89,83
[Pd BİMAT Cl]	0,05	0,821	0,808; %1,58	0,765; %6,82	0,517; %37,02
[Co BİMAT Lut Cl]	0,2	0,843	0,778; %7,71	0,501; %40,56	0,226; %73,19
[Cu BİMAT Lut]	0,2	0,893	0,846; %5,26	0,392; %56,10	0,106; %88,12
[Fe BİMAT Cl]	0,2	0,639	0,635; %0,62	0,476; %25,50	0,221; %65,41
[Pd BİMAT Cl]	0,2	0,845	0,844; %0,11	0,520; %38,46	0,186; %77,98

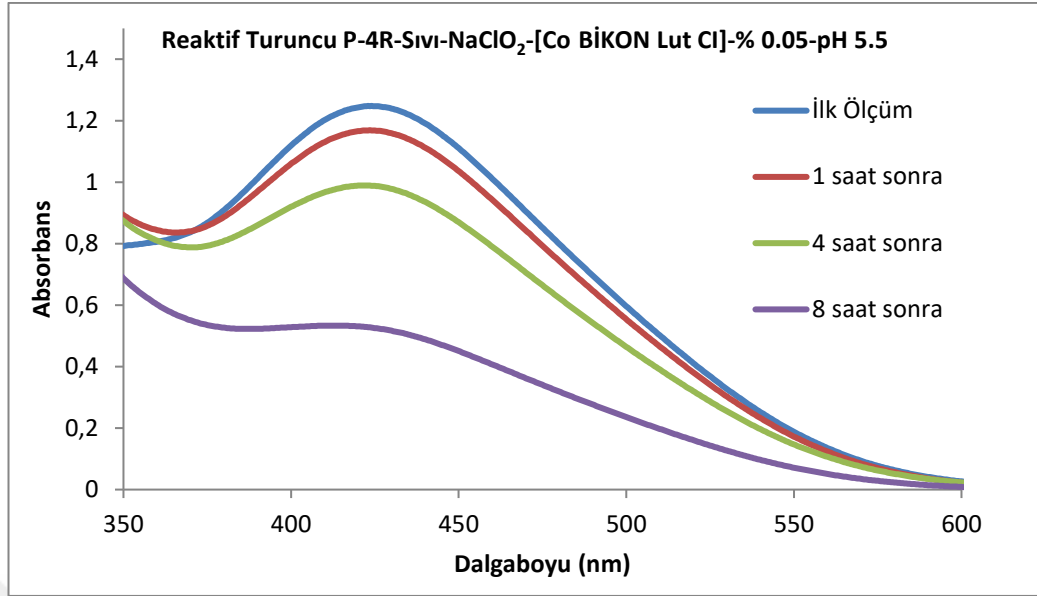


Şekil 5.34. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [BİMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

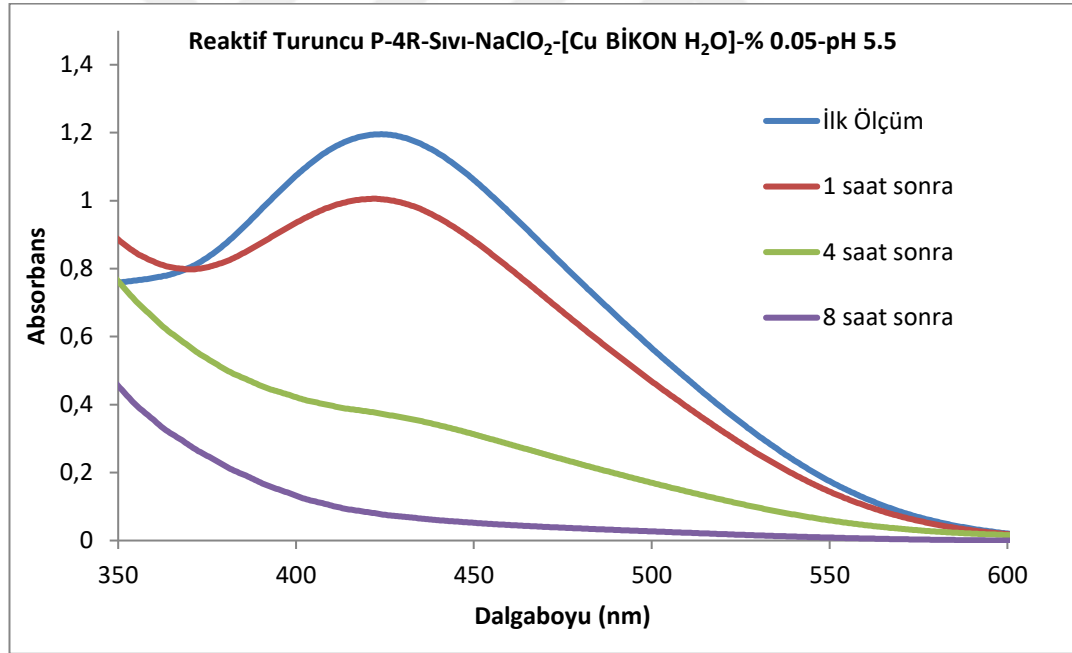


Şekil 5.35. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R – Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [BİMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

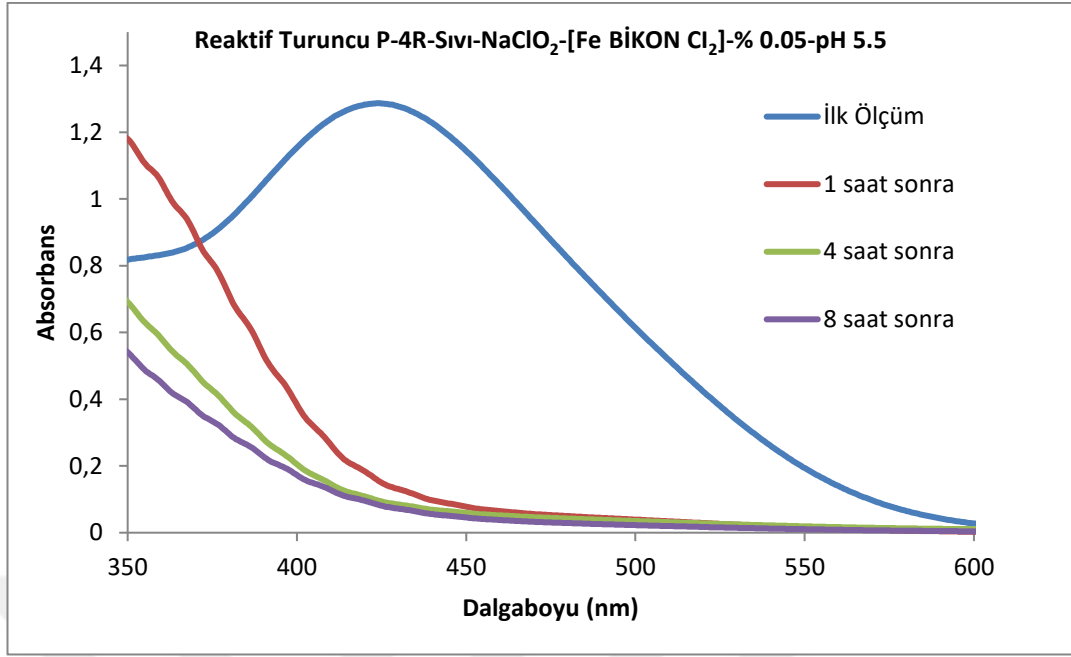
Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH 5,5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ve sentezlenen [BİKON] komplekslerinin farklı doz uygulamaları ile zamana bağlı olarak absorbans değişimi ve % ağartma grafikleri (Şekil 5.36-43.)’de verilmiştir.



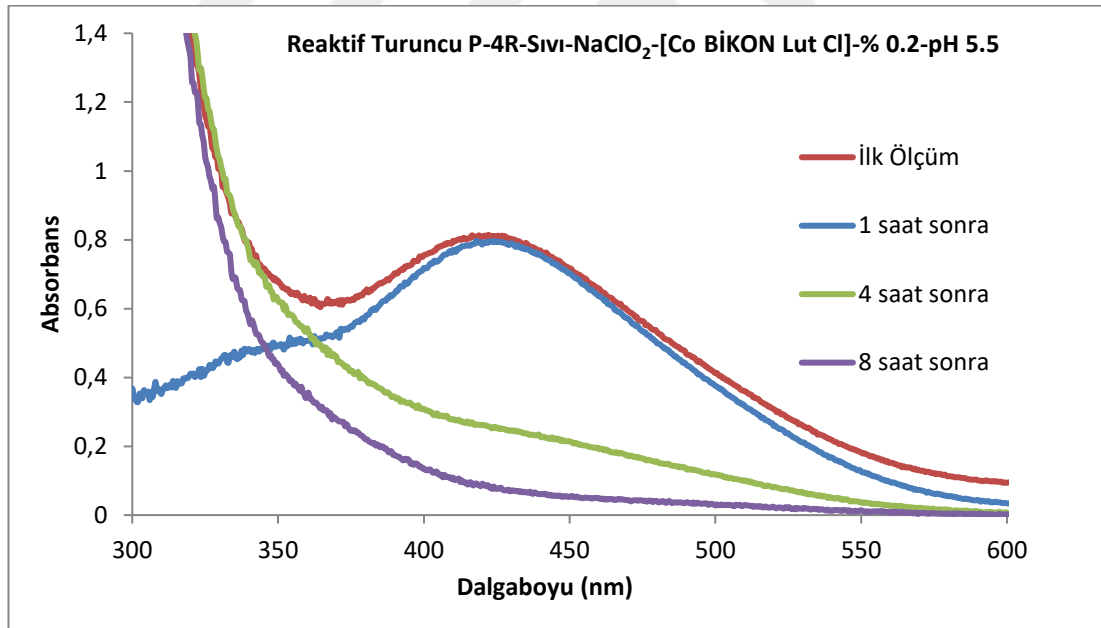
Şekil 5.36. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



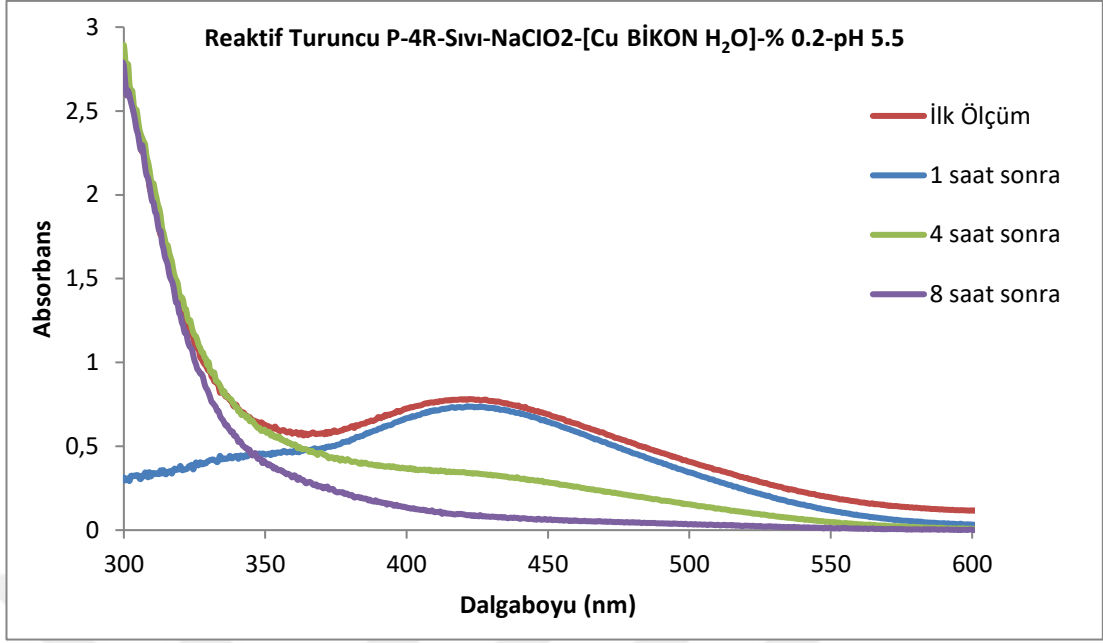
Şekil 5.37. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Cu BİKON H₂O] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



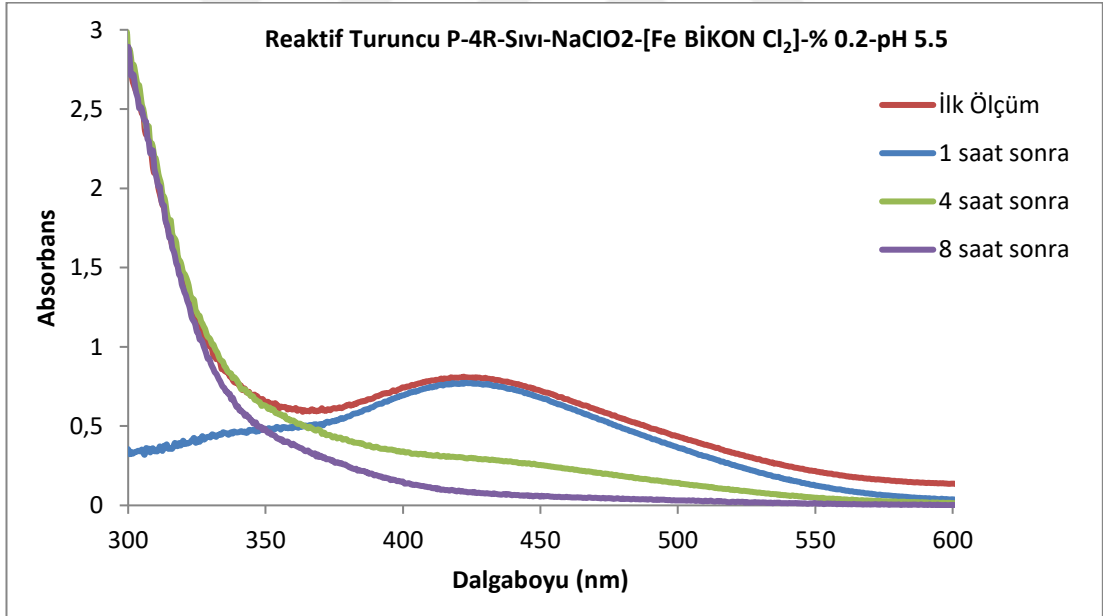
Şekil 5.38. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl₂] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.39. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



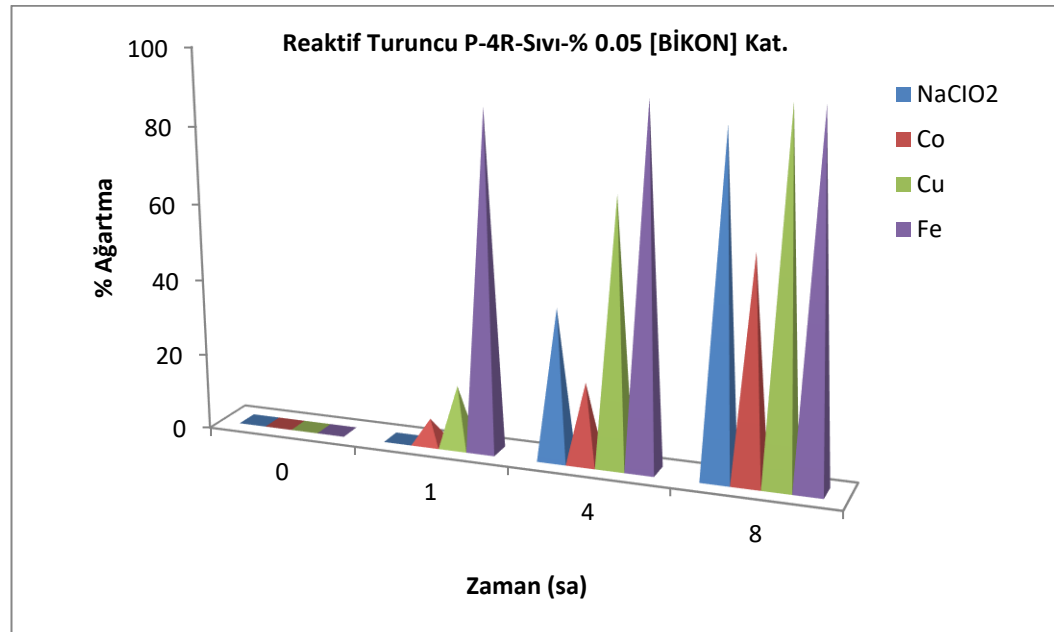
Şekil 5.40. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Cu BİKON H₂O] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



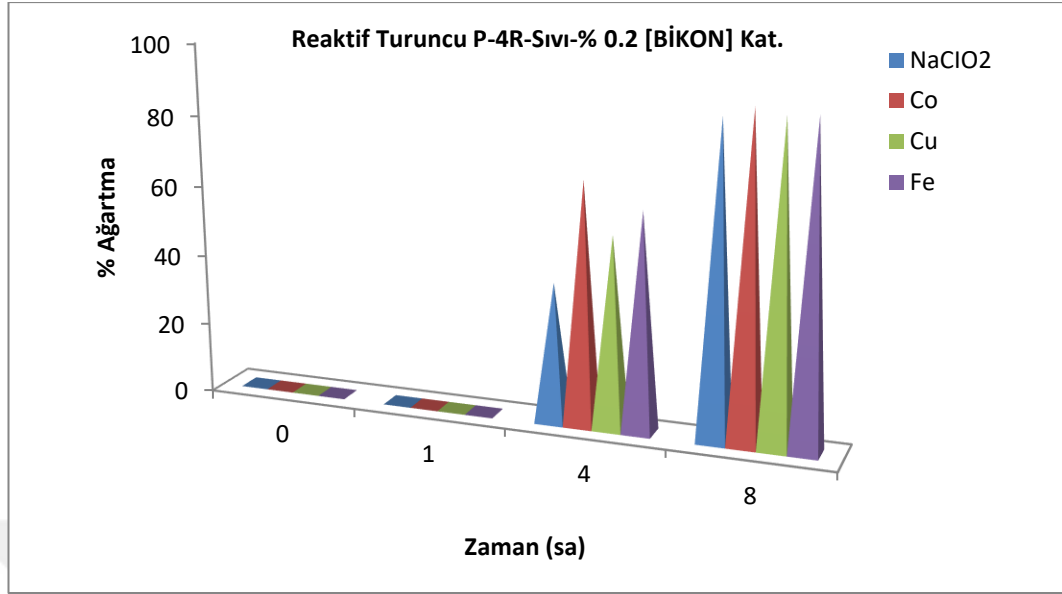
Şekil 5.41. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Fe BİKON Cl₂] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalgaboyu değişim grafiği.

Tablo 5.14. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİKON] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5,5'te ve 423 nm'de).

Kullanılan Katalizör	% Katalizör	İlk Absorbans (A ₀)	Absorbans; %Ağartma (1. Saat)	Absorbans; %Ağartma (4. Saat)	Absorbans; %Ağartma (8. Saat)
Katalizörsüz	0	0,980	0,980; %0	0,597; %39,08	0,126; %87,14
[Co BİKON Lut Cl]	0,05	1,248	1,168; %6,41	0,989; %20,75	0,528; %57,69
[Cu BİKON H ₂ O]	0,05	1,195	1,005; %15,89	0,375; %68,61	0,079; %93,38
[Fe BİKON Cl ₂]	0,05	1,286	0,163; %87,32	0,099; %92,30	0,087; %93,23
[Co BİKON Lut Cl]	0,2	0,809	0,796; %1,60	0,252; %68,85	0,076; %90,60
[Cu BİKON H ₂ O]	0,2	0,781	0,736; %5,76	0,336; %56,97	0,084; %89,24
[Fe BİKON Cl ₂]	0,2	0,808	0,071; %91,24	0,296; %63,36	0,082; %89,85



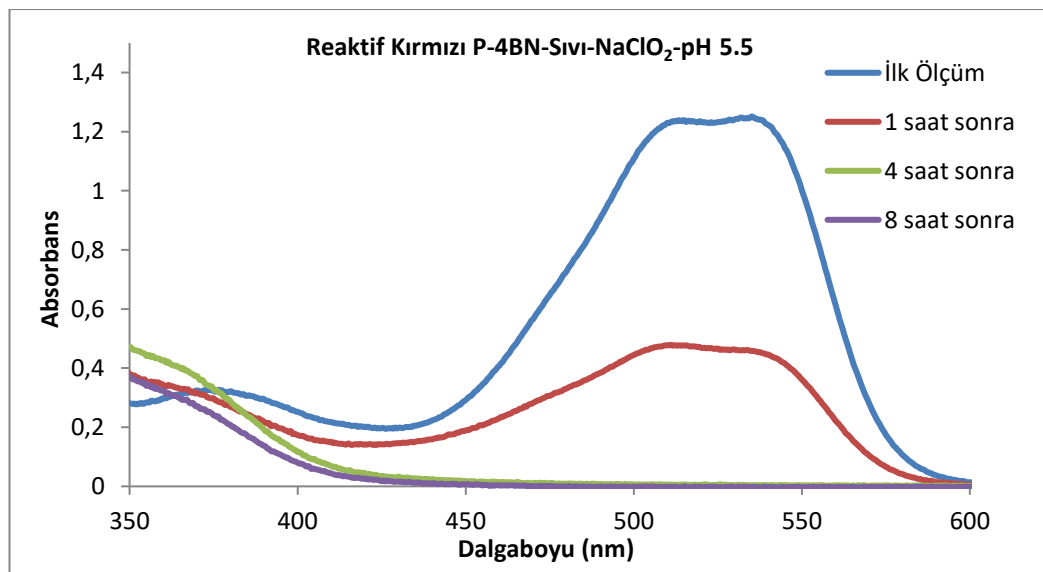
Şekil 5.42. 25 °C'de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [BİKON] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.



Şekil 5.43. 25 °C’de Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [BİKON] kompleksleri ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

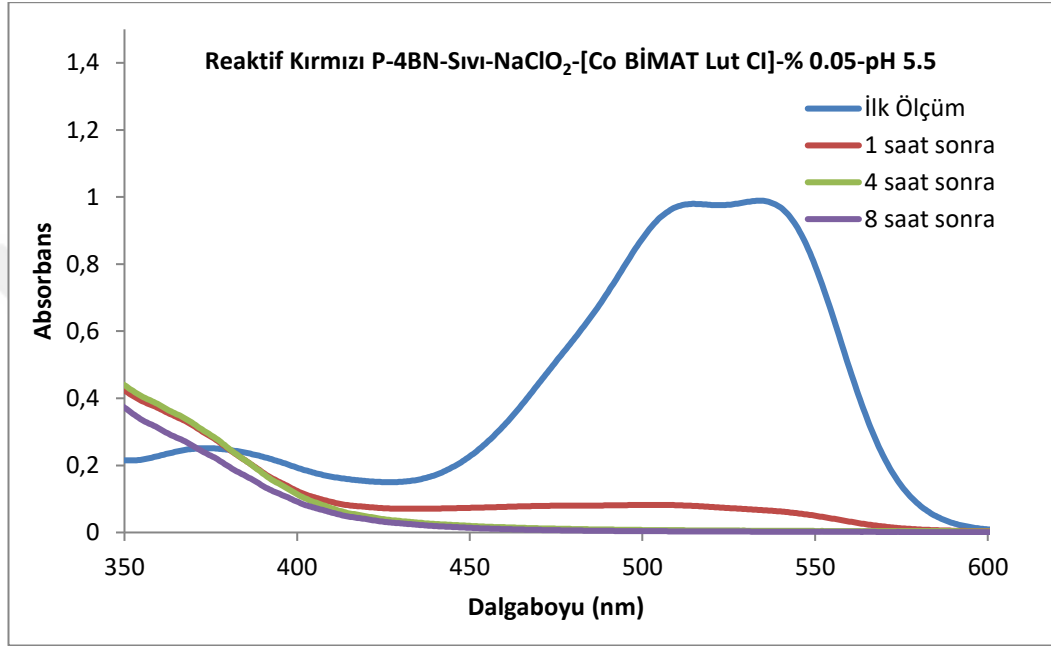
5.3.2. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi ile yapılan çalışmalar

Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH 5,5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ile birlikte reaksiyonundan elde edilen zamana bağlı olarak absorbans değişimi (Şekil 5.44.)’de verilmiştir.

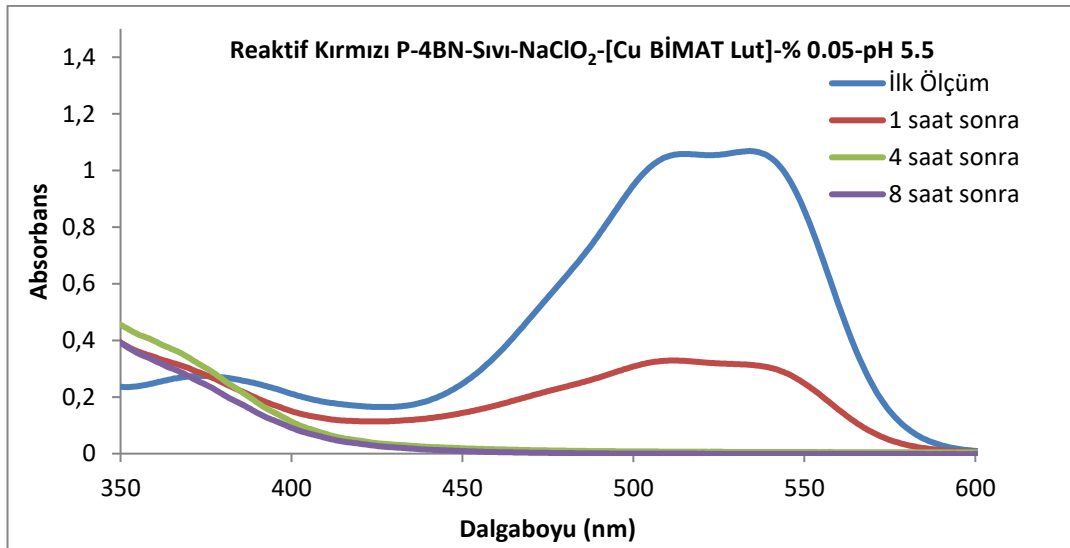


Şekil 5.44. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ eklenmesiyle absorbans-dalgaboyu değişim grafiği.

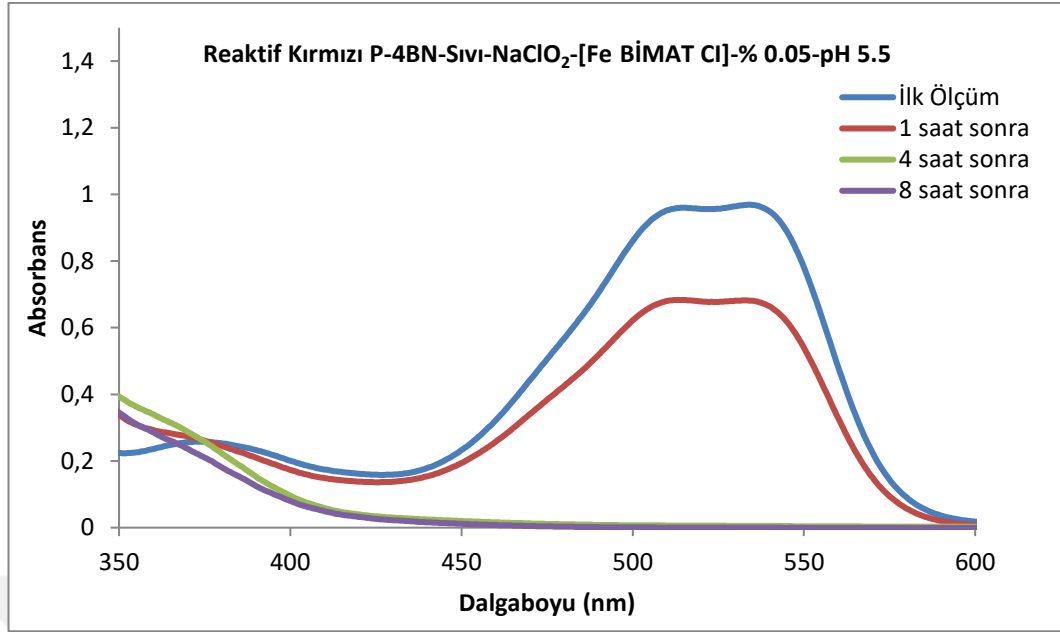
Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH:5.5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ve sentezlenen [BİMAT] komplekslerinin farklı doz uygulamaları ile zamana bağlı olarak absorbans değişimi ve % ağartma grafikleri (Şekil 5.45-54.)’de verilmiştir.



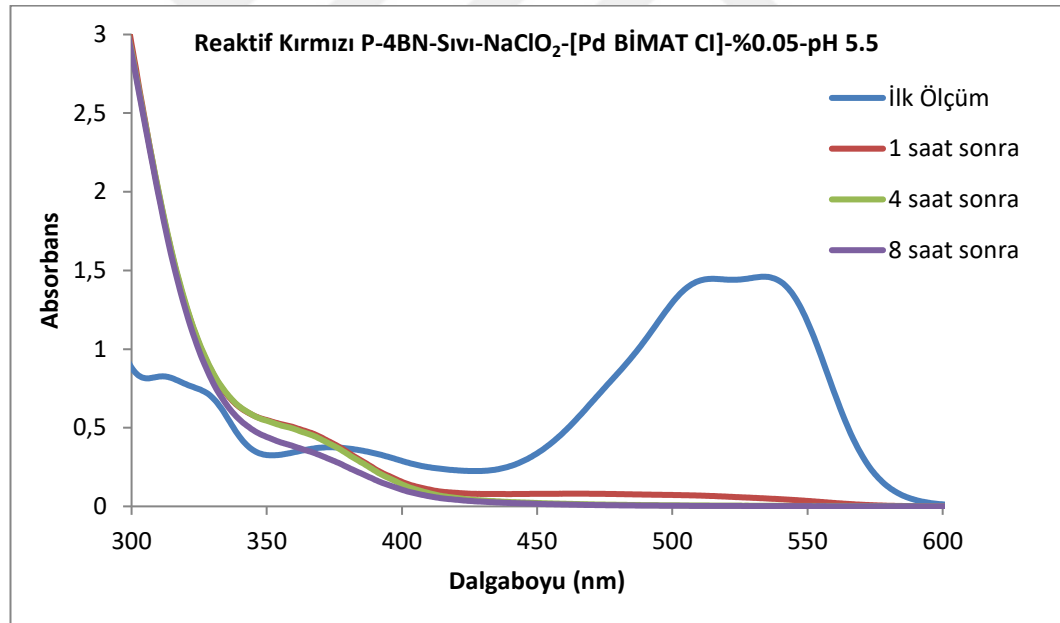
Şekil 5.45. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



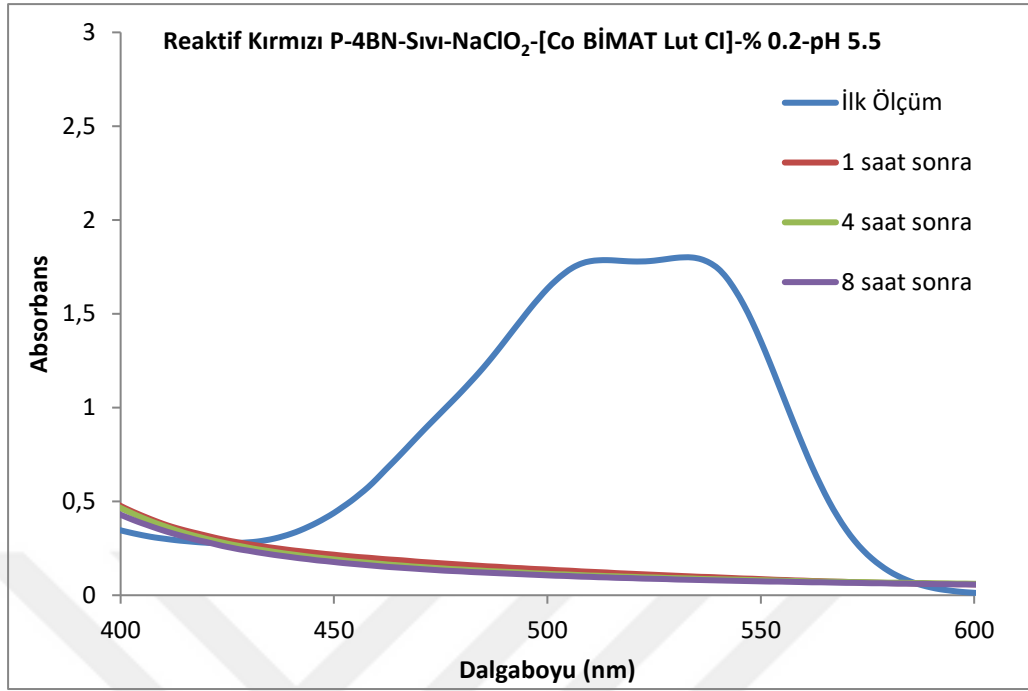
Şekil 5.46. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



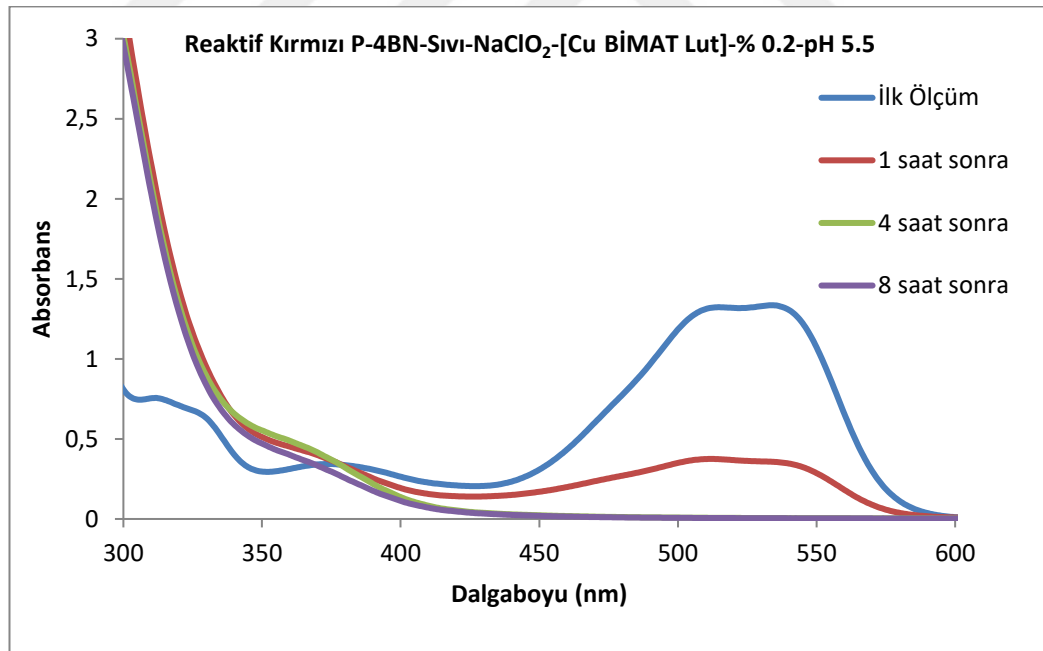
Şekil 5.47. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



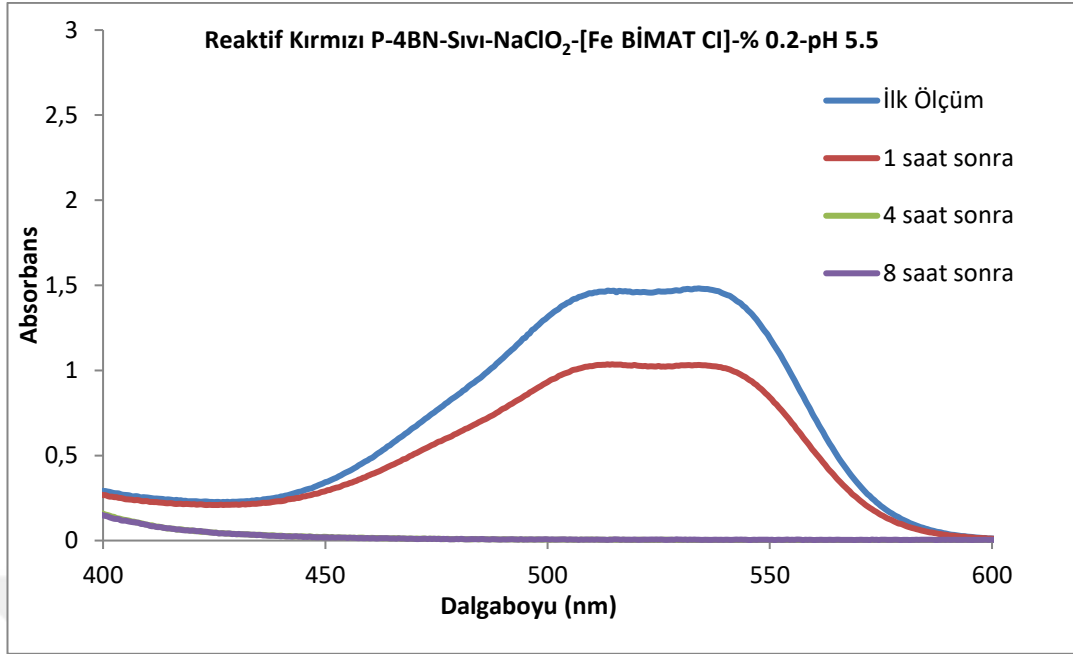
Şekil 5.48. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



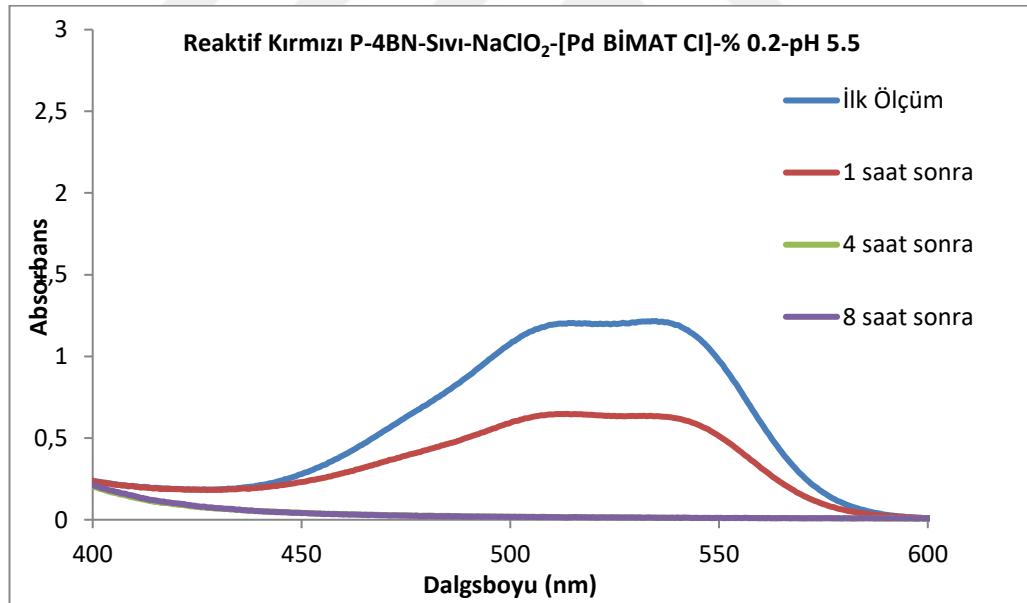
Şekil 5.49. 25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.50. 25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Cu BİMAT Lut] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



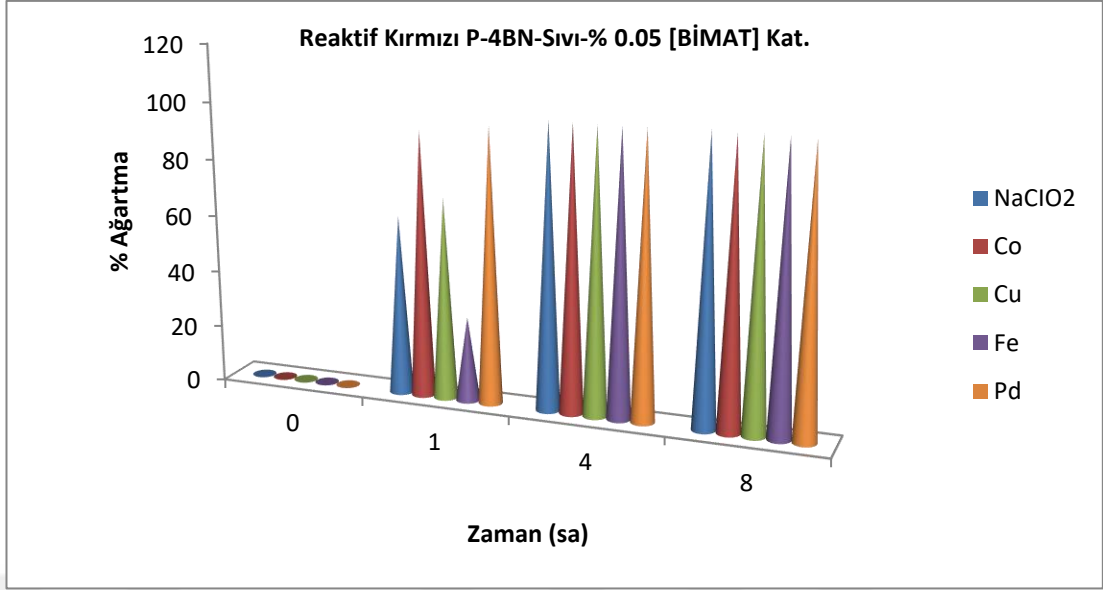
Şekil 5.51. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Fe BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



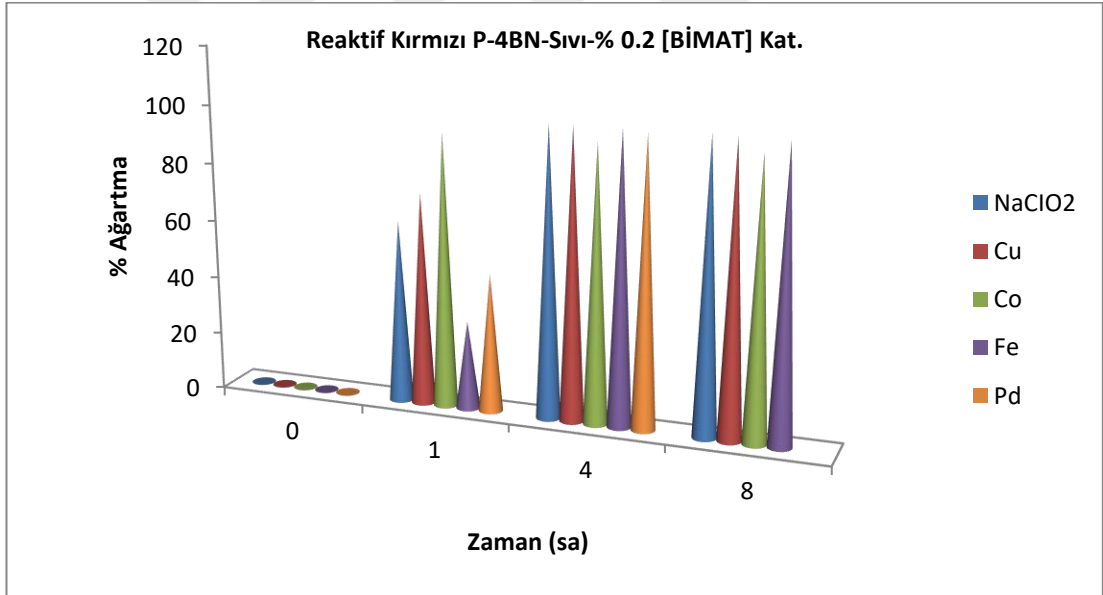
Şekil 5.52. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Pd BİMAT Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.

Tablo 5.15. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİMAT] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 5.5'de ve 528 nm'de).

Kullanılan Katalizör	% Katalizör	İlk Absorbans (A ₀)	Absorbans; %Ağartma (1. Saat)	Absorbans; %Ağartma (4. Saat)	Absorbans; %Ağartma (8. Saat)
Katalizörsüz	0	1,237	0,463; %62,57	0,005; %99,59	0,002; %99,83
[Co BİMAT Lut Cl]	0,05	0,981	0,071; %92,76	0,006; %99,38	0,003; %99,69
[Cu BİMAT Lut]	0,05	1,060	0,317; %70,09	0,006; %99,43	0,001; %99,90
[Fe BİMAT Cl]	0,05	0,961	0,679; %29,34	0,005; %99,47	0,000; %100,0
[Pd BİMAT Cl]	0,05	1,448	0,056; %96,13	0,005; %99,65	0,002; %99,86
[Co BİMAT Lut Cl]	0,2	1,792	0,106; %94,08	0,092; %94,86	0,086; %95,20
[Cu BİMAT Lut]	0,2	1,324	0,361; %72,73	0,006; %99,54	0,005; %99,62
[Fe BİMAT Cl]	0,2	1,466	1,023; %30,21	0,005; %99,65	0,005; %99,65
[Pd BİMAT Cl]	0,2	1,202	0,634; %47,25	0,014; %98,83	0,014; %98,83

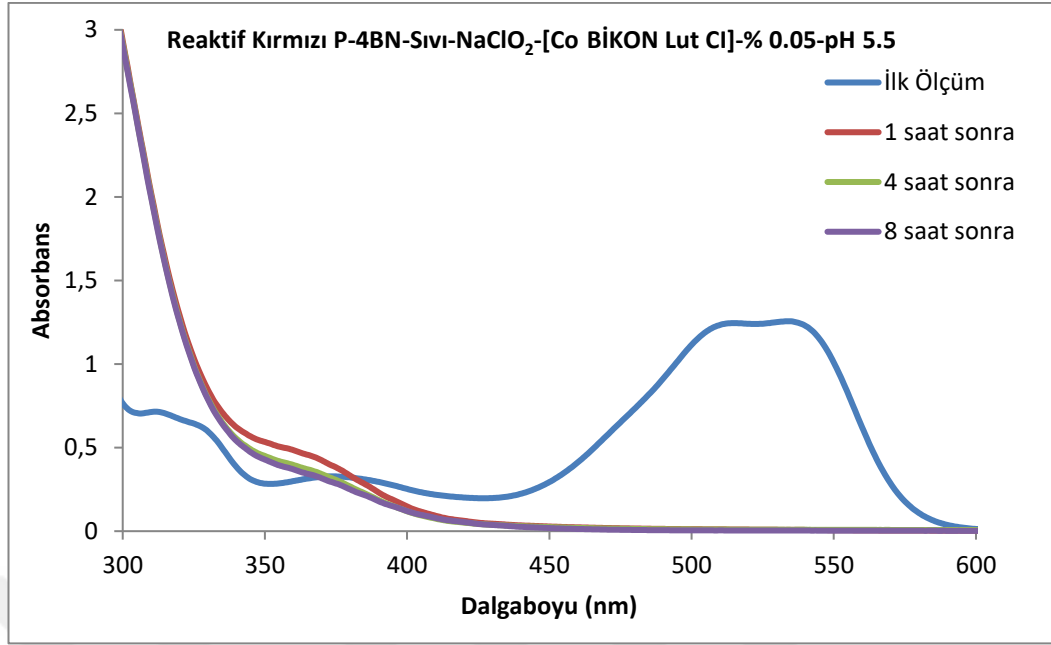


Şekil 5.53. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [BiMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

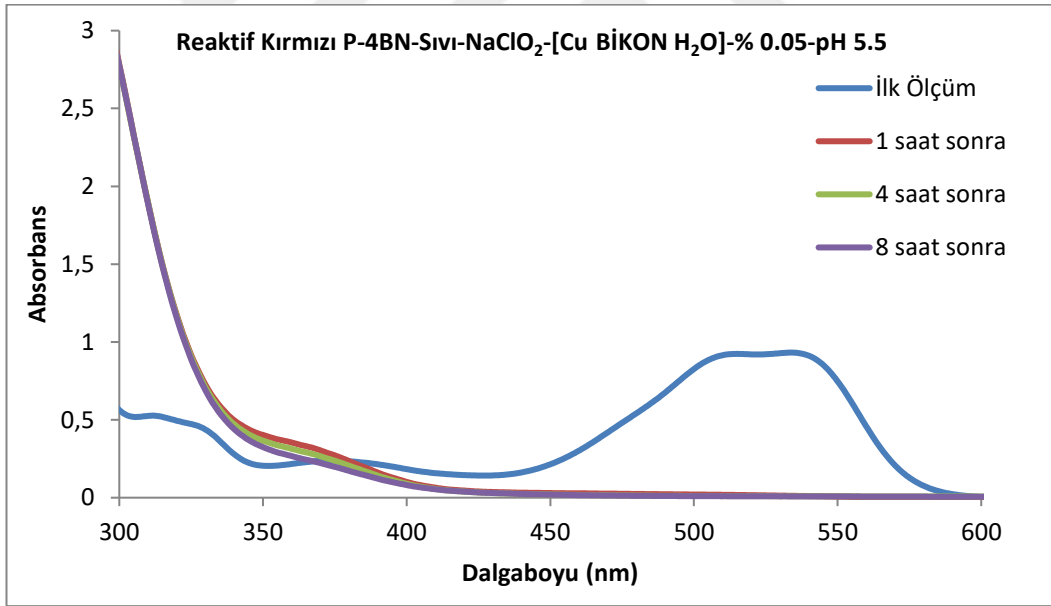


Şekil 5.54. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [BiMAT] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

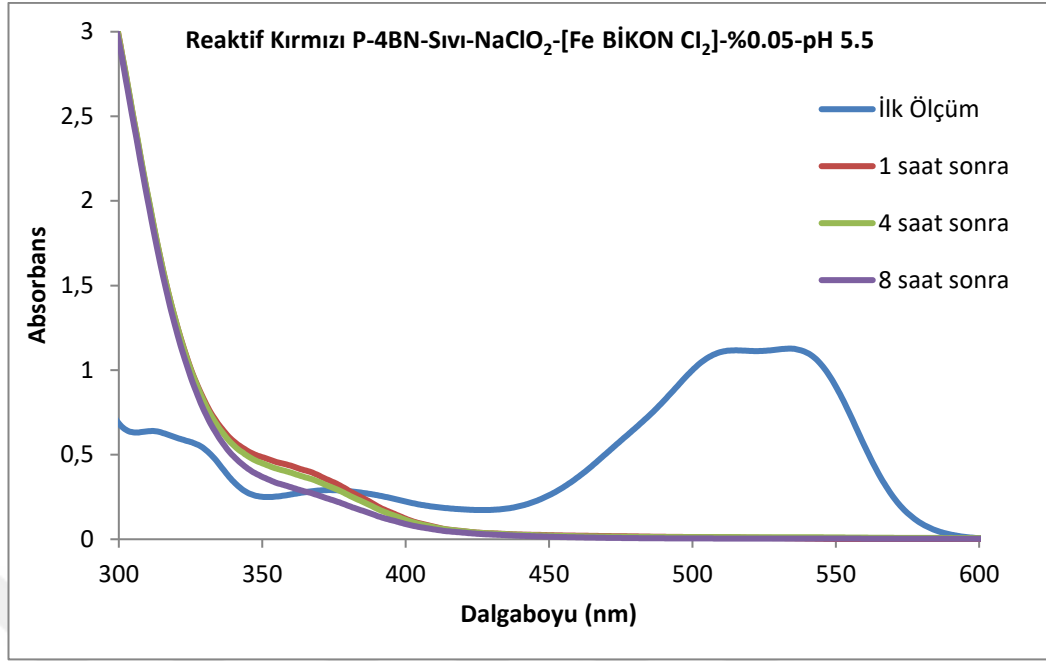
Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesinin tampon (pH 5,5) çözelti içerisinde sodyum klorit (3000 ppm) ve sentezlenen [BİKON] komplekslerinin farklı doz uygulamaları ile zamana bağlı olarak absorbans değişimi ve % ağartma grafikleri (Şekil 5.55-42.)’de verilmiştir.



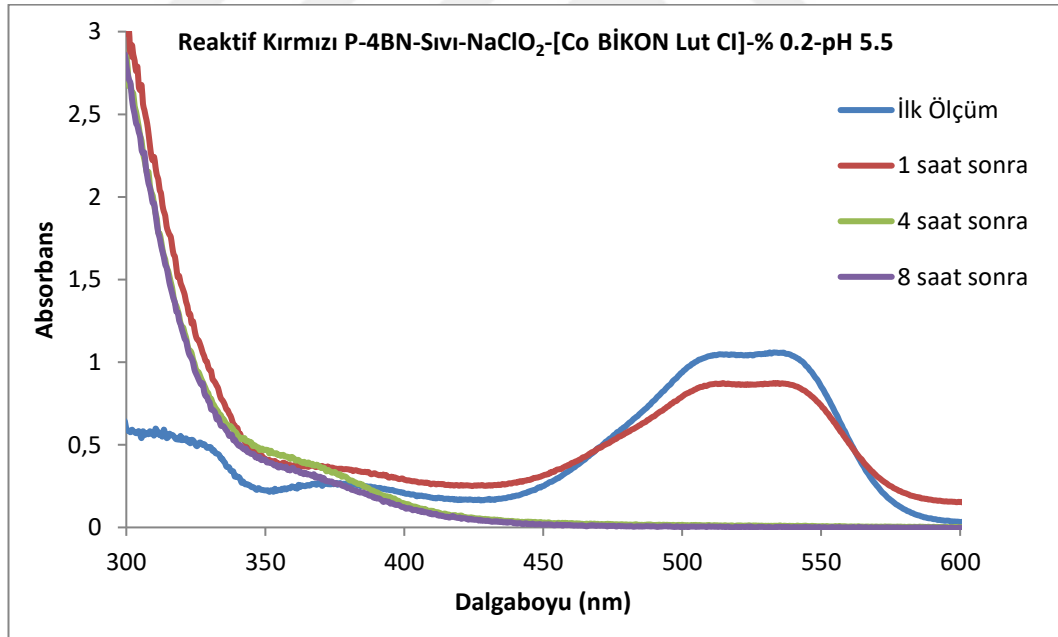
Şekil 5.55. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



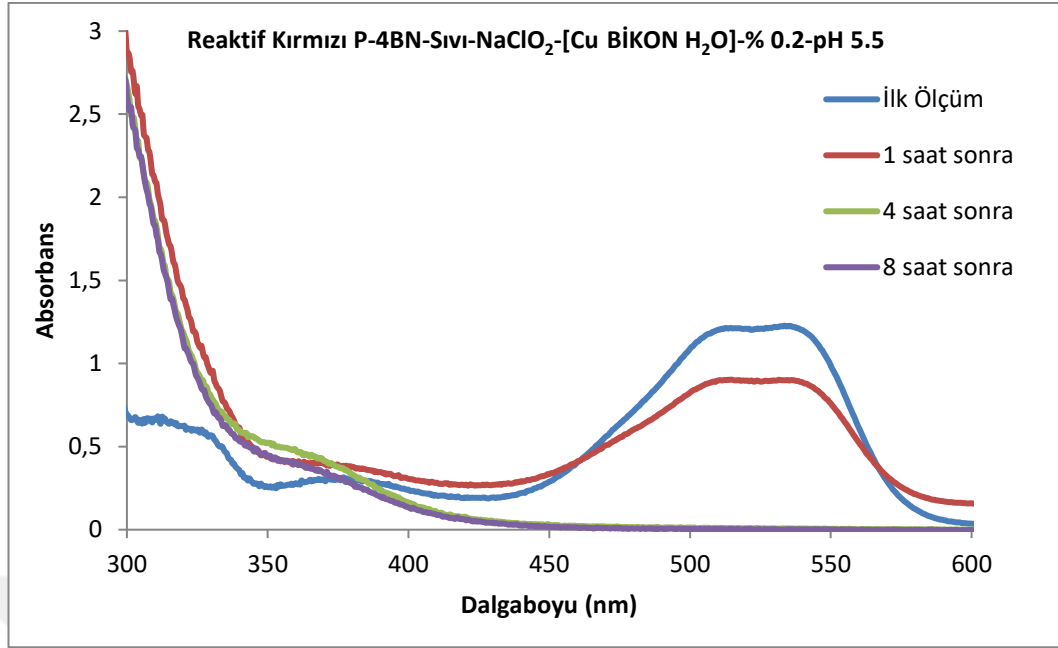
Şekil 5.56. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Cu BİKON H₂O] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



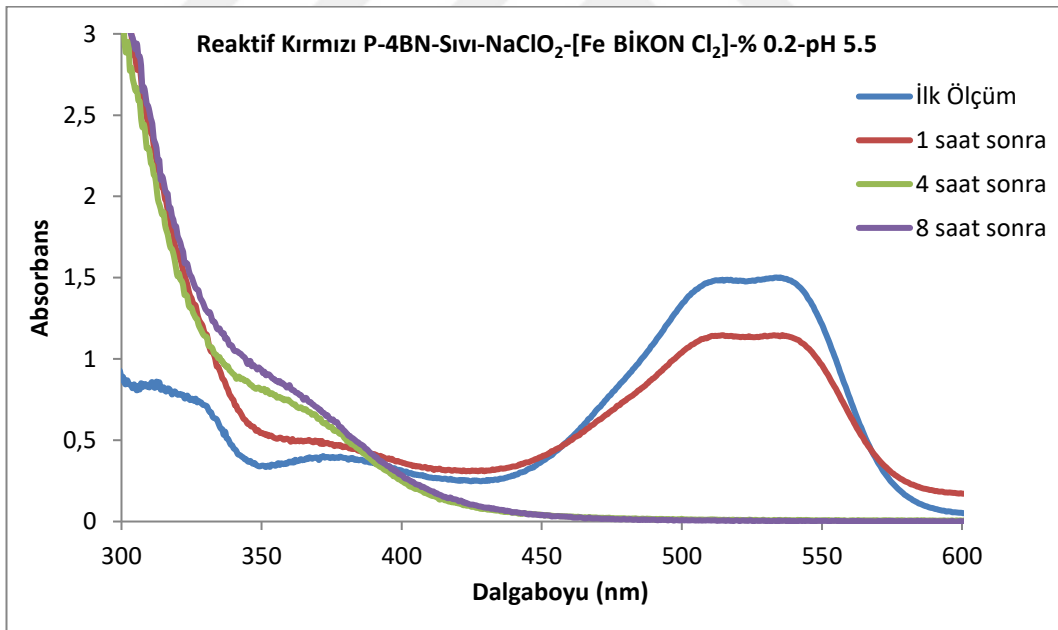
Şekil 5.57. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl₂] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.58. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Co BİKON Lut Cl] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



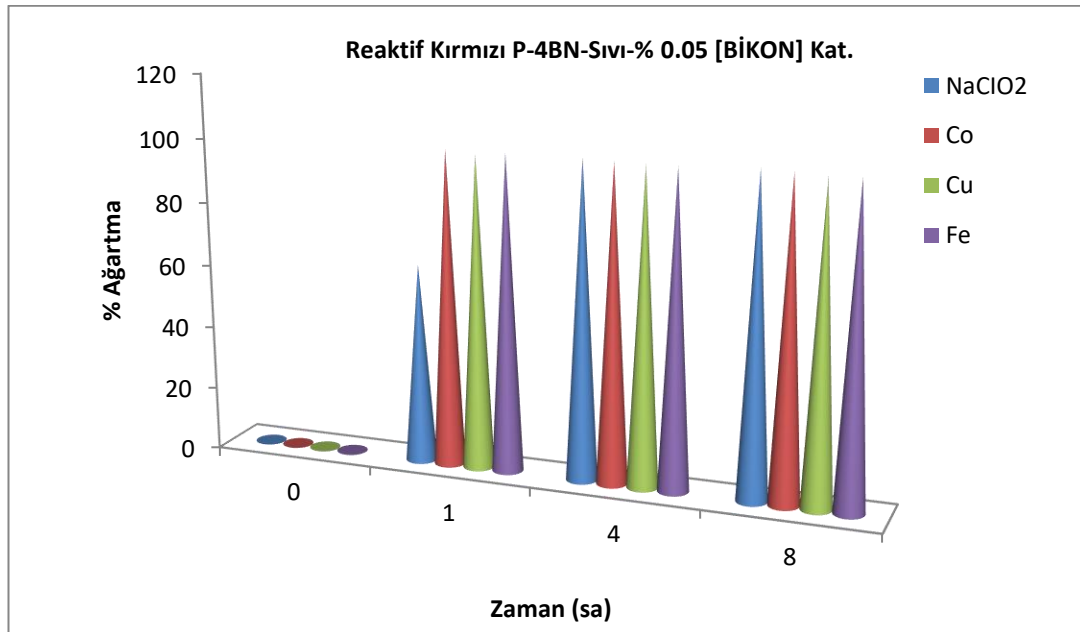
Şekil 5.59. 25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Cu BİKON H₂O] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



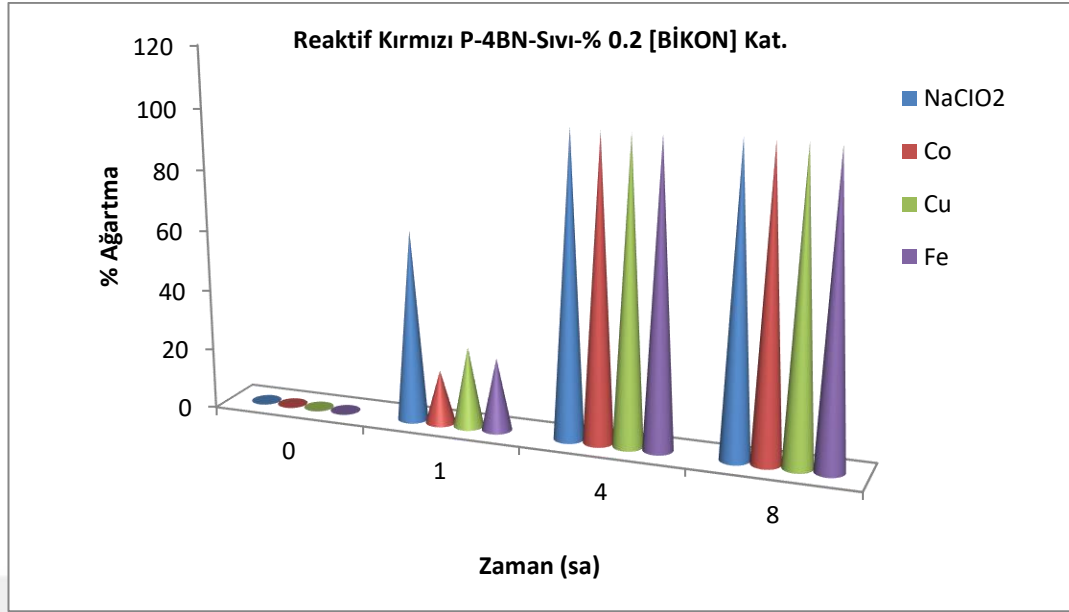
Şekil 5.60. 25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [Fe BİKON Cl₂] kompleksi ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.

Tablo 5.16. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31'lik sodyum kloritin [BİKON] katalizörleri eşliğinde ağartma performansı (pH 5,5'te ve 528 nm'de).

Kullanılan Katalizör	% Katalizör	İlk Absorbans (A ₀)	Absorbans; %Ağartma (1. Saat)	Absorbans; %Ağartma (4. Saat)	Absorbans; %Ağartma (8. Saat)
Katalizörsüz	0	1,237	0,463; %62,57	0,005; %99,59	0,002; %99,83
[Co BİKON Lut Cl]	0,05	1,247	0,009; %99,27	0,009; %99,27	0,004; %99,67
[Cu BİKON H ₂ O]	0,05	0,925	0,014; %98,48	0,009; %99,02	0,009; %99,02
[Fe BİKON Cl ₂]	0,05	1,118	0,007; %99,37	0,012; %98,92	0,004; %99,64
[Co BİKON Lut Cl]	0,2	1,049	0,837; %17,34	0,010; %99,04	0,003; %99,71
[Cu BİKON H ₂ O]	0,2	1,213	0,894; %26,29	0,007; %99,42	0,003; %99,75
[Fe BİKON Cl ₂]	0,2	1,478	1,138; %24,64	0,008; %99,45	0,004; %99,72



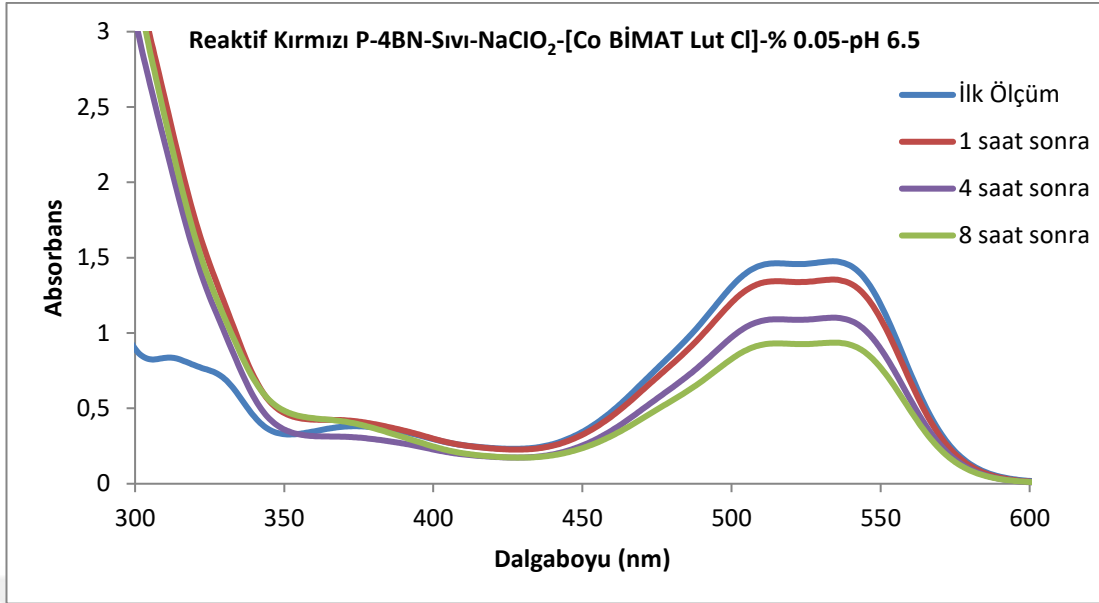
Şekil 5.61. 25 °C'de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [BİKON] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.



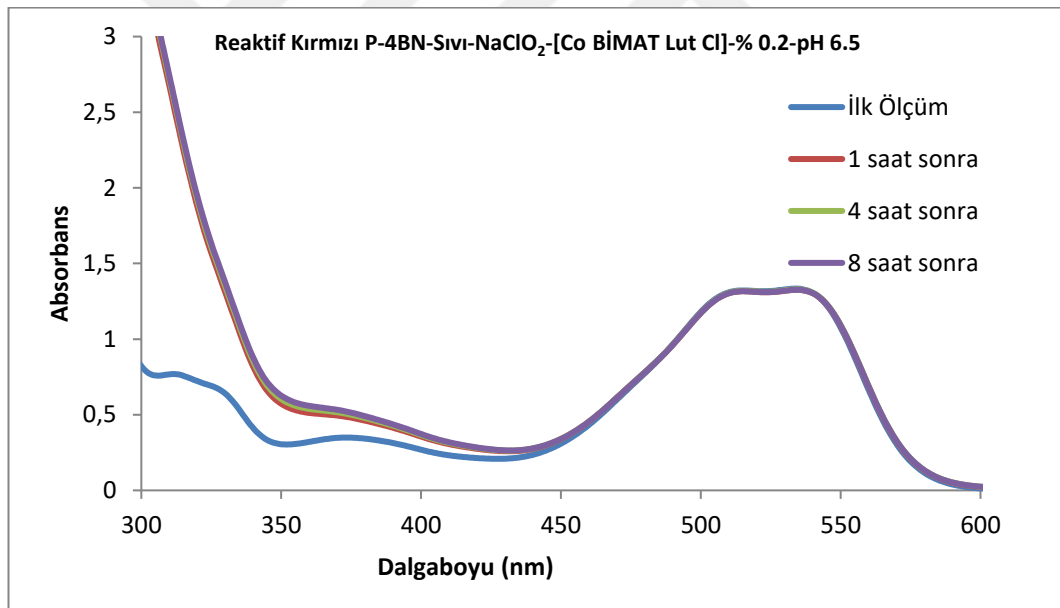
Şekil 5.62. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,2 [BİKON] kompleksleri i ilavesi ile % ağartma/zaman grafiği.

5.3.3. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madesi ile yapılan farklı pH denemeleri

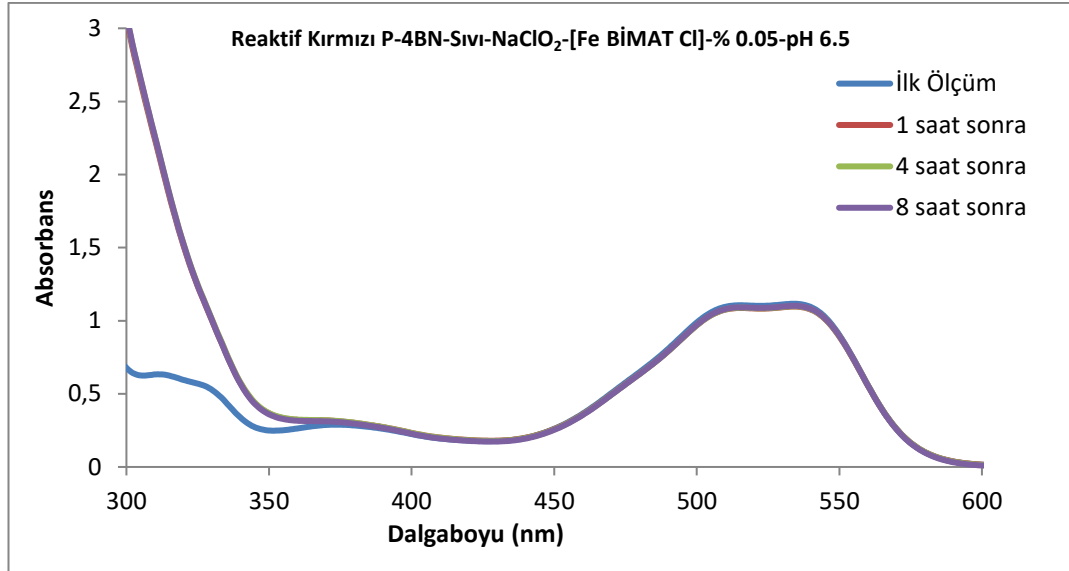
Reaktif Kırmızı P-4BN- Sıvı boyar maddesi ile pH 5,5’te de yapılan çalışmalar incelenerek en etkin ağartma özelliği gösteren katalizörler belirlendi. Nötral ortama yakın pH değerlerine çıkıldığında renk giderme işleminin hangi oranda olacağını araştırmak amacı ile seçilen katalizörlerin en uygun dozları kullanılarak pH 6,5’te 1-4-8 saat aralıklarla ölçümler alınarak yapılan denemeler (Şekil 5.43-48.)’de gösterilmektedir.



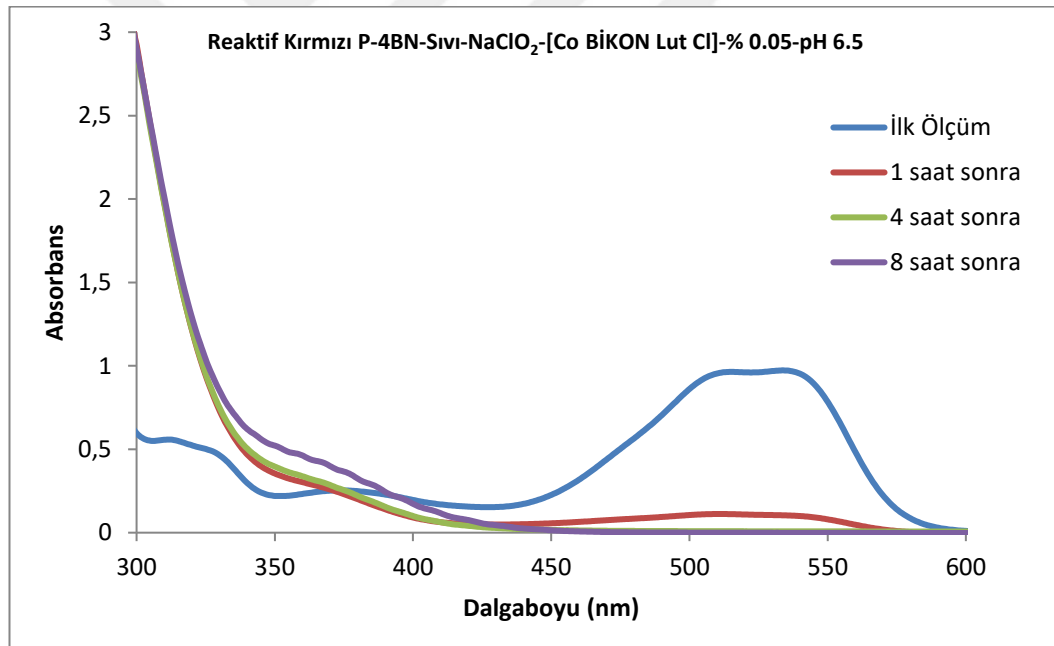
Şekil 5.63. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,05 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



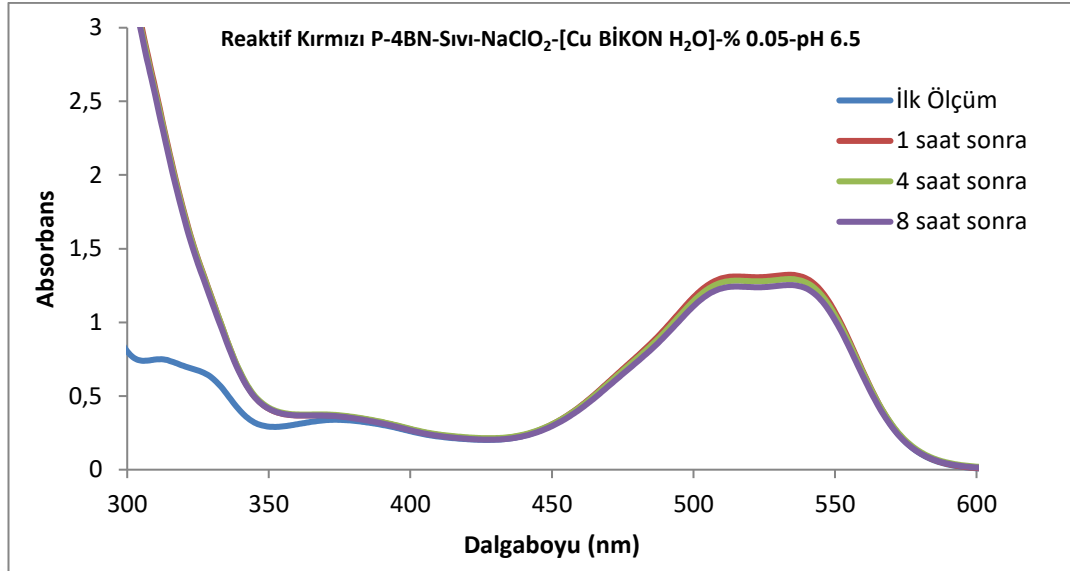
Şekil 5.64. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO_2 ve %0,2 [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



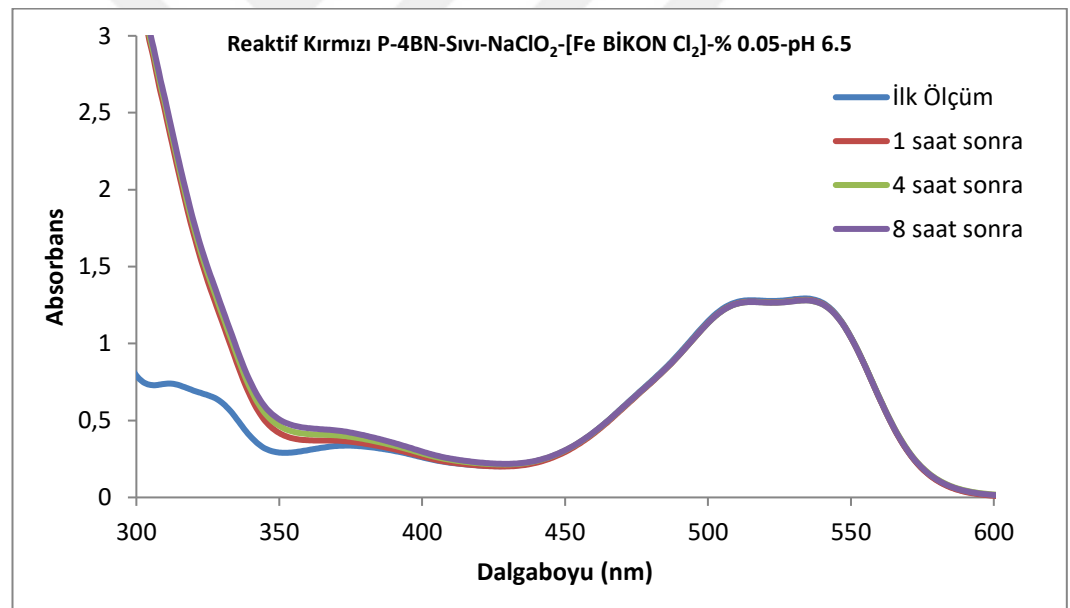
Şekil 5.65. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Fe BİMAT Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.66. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Co BİKON Cl] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.67. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Cu BİKON H₂O] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.



Şekil 5.68. 25 °C’de Reaktif Kırmızı P-4BN- Sıvı boyar madde çözeltisine 3000 ppm NaClO₂ ve %0,05 [Fe BİKON Cl₂] kompleksinin ilavesi ile absorbans-dalga boyu değişim grafiği.

Tablo 5.17. Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi üzerinde %31’lik sodyum kloritin seçilmiş [BİMAT] ve [BİKON] katalizörleri eşliğindeki ağartma performansı (pH 6,5’te ve 528 nm’de).

Kullanılan Katalizör	% Katalizör	İlk Absorbans (A ₀)	Absorbans; %Ağartma (1. Saat)	Absorbans; %Ağartma (4. Saat)	Absorbans; %Ağartma (8. Saat)
[Co BİMAT Lut Cl]	0,05	1,465	1,344; %8,25	1,093; %25,39	0,930; %36,51
[Co BİMAT Lut Cl]	0,2	1,324	1,318; %0,45	1,316; %0,60	1,315; %0,67
[Fe BİMAT Cl]	0,05	1,107	1,088; %1,26	1,090; %1,53	1,093; %1,71
[Co BİKON Lut Cl]	0,05	0,965	0,106; %89,01	0,008; %99,17	0,000; %100,0
[Cu BİKON H ₂ O]	0,05	1,313	1,305; %0,61	1,284; %2,20	1,244; %5,25
[Fe BİKON Cl ₂]	0,05	1,283	1,274; %0,70	1,272; %0,85	1,271; %0,93

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında iki ayrı isatin içerikli Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. İlk olarak isatin bileşiğinin diaminomaleonitril bileşiği ile dimetil formamit içerisindeki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda [BİMAT] Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. İkinci olarak ise isatin bileşiği ile karbodikhidrazit bileşiğinin dimetil formamit içerisindeki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda [BİKON] Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. İsatın molekülünün 2 pozisyonundaki karbonil grubu 1 pozisyonundaki karbonil grubundan daha aktiftir. Bu bağlamda 2/1 oranında isatin/diaminomaleonitril ve isatin/karbodikhidrazit bileşikler kullanıldığında ve reaksiyon yumuşak şartlarda kısa süre ile yapıldığında istenilen moleküller sentezlenebilmiştir. Hazırlanan ligandların multi fonksiyonel yapıda olmasından dolayı metal merkezli komplekslerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ligandların spektroskopik sonuçlarına bakıldığında da kompleks oluşumları desteklemiştir.

Tez kapsamında yapılan ağartma uygulamalarında ise boyar madde numunelerinin renk ölçümüne hazırlanmasında en önemli husus gerçek renk değerinin belirlenmesidir. Boyar maddenin ağartma işlemi sürecinde çalışılacak pH değerinin ayarlanması oldukça önemlidir. Çünkü renk pH ile değişkenlik göstermektedir. Renk giderim işleminin nötral ya da nötrale yakın ortamda gerçekleştirilmesi atık suların alıcı sulara deşarj edilmesinde istenilen değerdir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda da ortamın pH'ı 5.5 ve 6.5 değerlerinde tutularak denemeler gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca renk giderme yönteminden önce ya da sonra filtrasyon işlemi yapılmaması yani çökelek, tortu veya askıda katı madde oluşumlarının meydana gelmemesi oksidatif ajan olarak kullanılan sodyum klorit sayesinde. Bu sebep dolayısıyla da bilinen birçok arıtma yöntemine göre oldukça avantajlı bir yöntem olduğunu düşünülmektedir.

İlk deneme olarak Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi için 400-500 nm arasında beliren piklerin renkliliğe sebep olduğu, Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi için 500-550 nm arasında beliren piklerin renkliliğe sebep olduğu tespit edilmiştir. Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi ve Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesine 3000 ppm (800 μ L) %31'lik sodyum klorit ilavesi ile 1-4-8 saat aralıklarda ölçüm alınarak zamana karşı absorbans değerleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyde sodyum klorit ile söz konusu boyar maddelerde ancak 8 saat sonunda renk giderimi sağlanabilmiştir. Boyaların absorbans değişimlerine göre ağartma grafikleri bulgular kısmında verilmiştir.

Çalışmanın devamında çok daha etkin ve hızlı bir renk giderme işlemi gerçekleştirebilmek için sodyum kloriti katalizleyerek ağartma işlemlerine devam edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda isatin içerikli Schiff bazları ve bunların metal içerikli kompleksleri sentezlenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen komplekslerin doz uygulamaları çalışılmış ve hangi kompleks hangi doz da daha etkin bir ağartma gerçekleştirmiş hususunda önemli veriler elde edilmiştir.

Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi ile pH 5,5'te yapılan çalışmalarda ilk olarak [BİMAT] Schiff bazı ile sentezlenen komplekslerden %0,2 ve %0,05 doz olacak şekilde kullanılarak ağartma süreci takip edilmiştir. [Co BİMAT Lut Cl] ve [Cu BİMAT Lut] komplekslerinin ağartma etkinliğine bakıldığında %0,05 doz uygulamalarının daha etkin bir ağartma gerçekleştirdiği, [Fe BİMAT Cl] kompleksine bakıldığında ise %0,2 ve %0,05 de aynı oranda ağartma etkinliği gösterdiği belirlenmiştir. [Pd BİMAT Cl] kompleksine bakıldığında ise %0,2 doz uygulaması ile yavaş da olsa zamana karşı doğru orantılı bir şekilde ağartma gerçekleştirilmiştir.

Reaktif Turuncu P-4R-Sıvı boyar maddesi ile pH 5,5'te yapılan çalışmaların devamında [BİKON] Schiff bazı ligandından sentezlenen komplekslerden %0,2 ve %0,05 doz olacak şekilde kullanılarak gerçekleştirilen ağartma işlemlerinde, [Co BİKON Lut Cl] kompleksi için %0,2, [Cu BİKON H₂O] kompleksi için %0,05 doz uygulamasının daha uygun olduğu tespit edilmiştir. [Fe BİKON Cl₂] kompleksinin

%0,05 doz uygulaması ise ilk dakikadan itibaren hızlı bir şekilde boyar maddenin bozunmaya uğrarmasını sağlayarak çok etkin bir ağartma işlemi gerçekleştirmiştir. Bir saat içerisinde boya tamamen renksiz hale getirilmiştir.

Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi ile pH 5,5'te yapılan çalışmalarda [BİMAT] komplekslerinden %0,2 ve %0,05 doz olacak şekilde kullanılarak ağartma işlemleri gerçekleştirilmiştir. [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin ağartma etkinliğine bakıldığında %0,05 doz uygulaması ile 1 saat içerisinde hedeflenen ağartma gerçekleştirilmiştir. Hatta boyanın absorbands değeri yükseltilerek katalizör dozu %0,2'ye düşürüldüğü takdirde bile 1 saat içerisinde renk giderimi tamamlanmıştır. [Cu BİMAT Lut] kompleksinin ağartma etkinliğine bakıldığında %0,2 ve %0,05 doz katalizör uygulaması ile sadece sodyum klorit kullanımının sonucundaki ağartma etkinliğine benzer şekilde bir ağartma tespit edilmiştir. [Fe BİMAT Cl] kompleksine bakıldığında %0,2 ve %0,05 doz uygulamalarının aynı oranda etkinliği bulunmuştur. [Pd BİMAT Cl] kompleksinde ise durum %0,05 doz kullanımıyla absorbands değerinin belirlenen değerden yüksek olduğu durumlarda bile yarım saat içerisinde rengin giderimi gerçekleştirilmiştir.

Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi ile pH 5,5'te yapılan çalışmalarda [BİKON] komplekslerinin %0,2 ve %0,05 doz olacak şekilde kullanımları sonucunda söz konusu üç kompleksin de %0,05 doz uygulamasında boyar madde de ilk dakikalardan itibaren degradasyona uğrayarak bozunmuş ve bir saatin sonunda istenilen düzeyde ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Reaktif Kırmızı P-4BN-Sıvı boyar maddesi ile pH 6,5'te yapılan çalışmalarda [Co BİMAT Lut Cl] kompleksinin %0,05 doz uygulaması sonucunda boyar maddenin bozundurulması işlemi yavaş da olsa gerçekleşerek ağartma işlemi %50 oranında gerçekleşmiştir. [Co BİKON Lut Cl] kompleksinin %0,05 doz uygulamasında ise durum 1 saat içerisinde boyanın tamamen degrede olarak rengin azalması ile etkin bir ağartma gerçekleştiği görülmektedir.

Bu alışmalar doğrultusunda tekstil boyar maddelerinin ve kullanılan katalizörlerin karakteristik özelliklerine göre ortam şartları düzenlenerek daha yüksek pH değeriinde de denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu denemelerde de en etkin ağartma gerçekleştirilen katalizörler kullanılarak % ağartma grafikleri elde edilmiştir. Çalışmaların sonucunda ise tamamen okside olarak çözünen tekstil boyar maddeleri bu yöntemle çevreye atılabilir düzeye getirilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Mahmoodi, N.M., Arami, B., Lan. M., Christoper. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination.*, 268.1-3: 117-125, 2011.
- [2] Descorme, C., Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. *Recent studies on chlorophenols. Catalysis Today.*, 297, 324–334, 2017.
- [3] Daoud, M., Benturki O., Girods, P., Donnot, Andre., Fontana, S., Adsorption ability of activated carbons from Phoenix dactyliferarachis and Ziziphus jujubestones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. *Microchemical Journal.*, 148, 493–50, 2019.
- [4] Shen, C., Pan, Y., Wu, D., Lif, Y., Ma, C., Li, F., Ma, H., Zhang, Y., A crosslinking-induced precipitation process for the simultaneous removal of poly (vinyl alcohol) and reactive dye: The importance of covalent bond forming and magnesium coagulation. *Cemice Enginlerin Journal.*, 374, 904–913, 2019.
- [5] Yu, W., Sun, Y., Lei M., Chen S., Qiua, T., Tang, Q., Preparation of micro-electrolysis material from flotation waste of copper slag and its application for degradation of organik contaminants in water. *Journal of Hazardous Materials.*, 361, 221–227, 2019.
- [6] Kulal, P., Badalamoole, V., Magnetite nanoparticle embedded Pectin-graft poly (Nhydroxyethylacrylamide) hydrogel: Evaluation as adsorbent for dyes and heavy metal ions from waste water. *International Journal of Biological Macromolecules.*, 13962, 2019.
- [7] Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Oh, B.T., Lee, K.J., Muthuchelian, K., Ramasamy, A.K., Kamala-Kannan, S., Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent. *Carbohydrate Polymers.*, 90, 1437– 1444, 2012
- [8] Shi, L., Li, N., Wang, C., Wang, C., Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of simulated wastewater containing o-chlorophenol by using chlorine dioxide as oxidant. *Journal of Hazardous Materials.*, 178, 1137–1140, 2010.

- [9] Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., Moon, I.S., Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO₂ anode in an un-divided electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials.*, 164, 812–819, 2009.
- [10] Kim, H., Kang, Y., Beuchat, R.L., Ryu, J.H., Production and stability of chlorine dioxide inorganic acid solutions as affected by pH, type of acid, and concentration of sodium chlorite, and its effectiveness in activating *Bacillus cereus* spores. *Food Mikrobiyolog.*, 25, 964–969, 2008.
- [11] Zuriaga-Agusti, E., Garrido-Mauri, G., Mendoza-Roca, J.A., Bes-Pia, A., Alonso-Molina, J.L., Redüksiyon of the sludge production in a sequencing batch reactor by addition of chlorine dioxide: Influence on the process performance. *Cemice Enginlerin Journal.*, 209, 318–324, 2012
- [12] Cihan, C.Y., Sih, Y.H., Lin, Y.M., Hu, P.Y., Lif, C.C., Dang, C.C., The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide. *Chemosphere* 44, 1153-1158, 2001.
- [13] Dharmaraj, N., Viswanathamurthi, P. & Natarajan, K., Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity. *Transition Metal Chemistry.*, 26, 105-109, 2001.
- [14] Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A., Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorganica Chimica Acta.*, 358, 1785–1797, 2005.
- [15] Gupta, K.C., Sutar, A. K., Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 252, 1420–1450, 2008.
- [16] Geeta, B., Shravankumar, K., Reddy, P.M., Ravikrishna, E., Sarangapani, M., Reddy, K. K., Ravinder, V., Binuclear cobalt (II), nickel (II), copper (II) and palladium (II) complexes of a new Schiff-base as ligand: Synthesis, structural characterization, and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta.*, 77, 911–915, 2010.
- [17] Umile, Thomas, P., Groves, J.T., Catalytic generation of chlorine dioxide from chlorite using a water-soluble manganese porphyrin. *Angewandte Chemie International Edition.*, 50.3: 695-698, 2011.
- [18] Khan, K.M., Khan, M., Ali, M., Taha, M., Rasheed, S., Perveen, S., Choudhary, M.I., Synthesis of bis-Schiff bases of isatins and their antiglycation activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, 17, 7795–7801, 2009.

- [19] Abu-Dief, A.M., Mohamed, I.M.A., A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. Beni-Suef University Journal Of Basic And Applied Sciences., 4, 119-133, 2015.
- [20] More, M.S., Joshi, P.G., Mishra, Y.K., Khanna, P.K., Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. Materials Today Chemistry., 14, 100195, 2019.
- [21] Basu Baul, T.S., Kehie, P., Duthie, A., Wang, R., Englert, U., Höpfl, H., Synthesis, characterization, crystal structures and supramolecular features of bicycloazastannoxides derived from Schiff bases with L-tyrosine. Journal of Organometallic Chemistry., 828, 96-105, 2017.
- [22] Bharti, S., Choudhary, M., Mohan, B., Rawat, S.P., Sharma, S.R., Ahmad, K., Syntheses, spectroscopic characterization, SOD-like properties and antibacterial activities of dimer copper (II) and nickel (II) complexes based on imine ligands containing 2-aminothiophenol moiety: X-ray crystal structure determination of disulfide Schiff bases. Journal of Molecular Structure., 1164, 137-154, 2018.
- [23] El-Sheikh, A.H., Nofal, F.S., Shtaiwi, M.H., Adsorption and magnetic solid-phase extraction of cadmium and lead using magnetite modified with schiff bases. Journal of Environmental Chemical Engineering., 7, 103229, 2019.
- [24] More, M.S., Joshi, P.G., Mishra, Y.K., Khanna, P.K., Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. Materials Today Chemistry., 14, 100195, 2019.
- [25] Fessenden, R.J., Fessenden, S.S., Organic Chemistry 4th. Ed., Brooks/Cole Publishing Company, California, 1980.
- [26] Gavranic, M., Intramolecular n-h--o hydrogen bonding, quinoid effect and partial pi-electron delocalization in n-aryl schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar n-(alpha-naphthyl) and n-(betanaphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine. Journal of Chemical Crystallography., 26, 1, 23-28, 1996.
- [27] Kala, A.L.A., Harohally, N.V., Naveen, S., Ramegowda, M. & Lokanath, N.K., O-hydroxy Schiff bases derived from 2-hydroxy-4- methoxy benzaldehyde: synthesis, x-ray studies and hydrogen bonding attributes. Molecular Crystals and Liquid Crystals., 629, 1, 146-157, 2016.
- [28] Freedman, Harold, H., Intramolecular h-bonds. 1. a spectroscopic study of thehydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. J. Am. Chem. Soc., 83, 2900-2905, 1961.

- [29] Paşa, S. 2010.Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [30] Değirmencioğlu, S.M., Bazı schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [31] Ünver, H., Çolak, N., Bazı schiff bazlarının sentezi ve keto-enol tautomerik biçimlerinin uv-visible spektroskopisiyle incelenmesi, XVI Ulusal Kimya Kongresi. Konya, AN-P.105, 2002.
- [32] Issa, R.M., Khedr, A.M. & Rizk, H., ¹H NMR, IR and Uv/Vis Spectroscopic studies of some schiff bases derived from 2-aminobenzothiazole and 2-amino-3-hydroxypyridine. Journal of the Chinese Chemical Society.,55, 875-884, 2008.
- [33] Fang, Z., Cao, C., Chen, J., Deng, X., An extending evidence of molecular conformation on spectroscopic properties of symmetrical bis-Schiff bases. Journal of Molecular Structure., 1063, 307–312, 2014.
- [34] Echevarria, A., Nascimento, M. da., Gerônimo, V., Miller, J., and Giesbrecht, A., NMR spectroscopy, hammett correlations and biological activity of some schiff bases derived from piperonal. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 10, No. 1, 60-64, 1999.
- [35] Topaçlı, C., Topaçlı, A., PM3 semi-empirical IR spectra simulations for metal complexes of schiff bases of sulfa drugs. Journal of Molecular Structure., 654, 131–137, 2003.
- [36] Koç, Z.E., Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2006.
- [37] Zencir, S., Diazolu ve schiff bazlı kaliks [4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [38] Uçan, S.Y., İmino oksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2002.
- [39] Canali, L., and Sherrington, D.C., Utilisation of homogeneous and supported chiral metal (salen) complexes in asymmetric catalysis. Chem. Soc. Rev., 28, 85–93, 1999.

- [40] Mahmoud, M.E., El-Essawi, M.M., Kholeif, S.A., Eiman Fathalla, M.I., Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases immobilized-amine derivatives. *Analytica Chimica Acta.*, 525, 123-132, 2004.
- [41] Alghool, S., Abd El-Halim, H.F., Dahshan, A., Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its Cobalt (II), Chromium (III) and Strontium (II) complexes. *Journal of Molecular Structure.*, 983, 32–38, 2010.
- [42] Tabassum, S., Amir, S., et al., Mixed-ligand Cu (II)evanillin Schiff base complexes; effect of coligands on their DNA binding, DNA cleavage, SOD mimetic and anticancer activity. *European Journal of Medicinal Chemistry.*, 60, 216-232, 2013.
- [43] Zhou, S., Jin, T., Sheen, S., Zhao, G., Liu, L., Juneja, V., Yam, K., Development of sodium chlorite and glucono delta-lactone incorporated PLA film for microbial inactivation on fresh tomato. *Food Research International.*, 132, 09067, 2020.
- [44] Deshwal, B.R., Lee, H.-K., Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate. *Journal of Hazardous Materials.*, B108, 173–182, 2004.
- [45] Qian, Y., Chen, Y., Jiang, Y., Zhang, L., A clean production process of sodium chlorite from sodium chlorate. *Journal of Cleaner Production.*, 15, 920-926, 2007.
- [46] Türk Standartları Enstitüsü, Sodyum Klorit- İçme ve Kullanma Sularının Arıtımında Kullanılan, TS EN 938, 30.01.2001.
- [47] Aksoy, B.E., Aydın, M., Yıldız, S.Z., Klor dioksit teknolojisinde kullanılan sodyum kloritin kararlılığının araştırılması. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi.*, 2009-I.
- [48] <https://www.lenntech.de/chlorine-dioxide.htm>, Erişim Tarihi: 30.03.2020.
- [49] Mao, Q., Li, Q., Li, H., Yuan, S., Zhang, J., Oxidative paraben removal with chlorine dioxide: Reaction kinetics and mechanism. *Separation and Purification Technology.*, 237, 116327, 2020.
- [50] Dong, Z., Zhu, Y., Han, Y., Gao, P., Gu, X., Sun, Y., Chemical oxidation of arsenopyrite using a novel oxidant-Chlorine dioxide. *Minerals Engineering* 139, 105863, 2019.

- [51] Palcsó, Barnabás., Moldován, Z., Süvegh, K., Herczegh, A., Zelkó, R., Chlorine dioxide-loaded poly (acrylic acid) gels for prolonged antimicrobial effect. *Materials Science & Engineering*, C 98, 782–788, 2019.
- [52] Eaton, A. D., Greenberg, A. E., Clescerl, S. L., Rice, E. W., Baird, R. B., Standard methods for the examination of water and wastewater, american public health association, 20th Edition, 486-537, 1999.
- [53] Hoehn, R., Dietrich, A., Gallangher, D., The effect of predisinfection with chlorine dioxide on the formation of haloacetic acids and trihalomethanes in a drinking water supply, *Journal Of Cleaner Production*., 10, 206-212, 2001.
- [54] http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine_dioxide, Erişim Tarihi: 03.03.2009.
- [55] Alshamsi, H.A.H., Shdood, H.A.K.A., Uv-ClO₂ Assisted decolorization of methylene blue, *Journal Of Chemical And Pharmaceutical Research*., 7(9), 36- 44, 2015.
- [56] Karaboyacı, M., Uğur, Ş.S., Akrilik liflerinin ağartılması için alternatif yöntem araştırması, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*., Cilt: 4, No: 3, (1-8), *Electronic Journal of Textile Technologies*., Vol: 4, No: 3, (1-8), 2010.
- [57] Özkan, Ü., Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membran proseslerinin uygulanması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisan Tezi, 2007.
- [58] Pintar, A., Besson, M., Gallezot, P., Catalytic wet air oxidation of Kraft bleach plant effluents in a trickle-bed reactor over a Ru/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 275–290, 2001.
- [59] Costa, F.A.P., Reis, E.M., Azevedo, J.C.R., Nozaki, J., Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation. *Solar Energy*., 77, 29–35, 2004.
- [60] Rocha, M.G., Nakagaki, S., Ucoski, G.M., Wypych, F., Machado, G.S., Comparison between catalytic activities of two zinc layered hydroxide salts in brilliant green organic dye bleaching. *Journal of Colloid and Interface Science*., 541, 425–433, 2019.
- [61] Vedrine, J.C., Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* 40, 1627–1636, 2019.
- [62] Zhao, Z.-J., Li, Z., Cui, Y., Zhu, H., Schneider, W.F., Delgass, W.N., Ribeiro, F., Greeley, J., Importance of metal-oxide interfaces in heterogeneous catalysis: A combined DFT, microkinetic, and experimental study of water-gas shift on Au/MgO. *Journal of Catalysis*., 345, 157–169, 2017.

- [63] Dannacher, J.J., Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry. *Journal of Molecular Catalysis.*, 251, 159–176, 2006.
- [64] Reinhardt, G., Fingerprints of bleach systems. *Journal of Molecular Catalysis.*, 251, 177–184, 2006.
- [65] Abou-Okeil, A., El-Shafie, A., El Zawahry, M.M., Ecofriendly laccase–hydrogen peroxide/ultrasound-assisted bleaching of linen fabrics and its influence on dyeing efficiency. *Ultrasonics Sonochemistry.*, 17, 383–390, 2010.
- [66] Xie, K., Hu, C., Zhang, X., Low temperature bleaching and dyeing properties of modified cellulose fabrics with triazine derivative. *Carbohydrate Polymers.*, 87, 1756–1762, 2012.
- [67] Sharma, N., Bhardwaj, N.K., Singh, R.B.P., Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production.*, 256, 120338, 2020.
- [68] Şen, P., Yıldız S.Z., The investigation of oxidative bleaching performance of peripherally Schiff base substituted tri-nuclear cobalt-phthalocyanine complexes. *Inorganica Chimica Acta.*, 462, 30–39, 2017.
- [69] Şen, P., Yıldırım, E., Yıldız S.Z., New alkaline media-soluble functional zinc (II) phthalocyanines bearing poly (hydroxylmethyl)iminomethane Schiff base complexes in catalytic bleaching. *Synthetic Metals.*, 215, 41–49, 2016.
- [70] Suresh, P., Srimurugan, S., Dere, R.T., R. Ragavan, V., Gopinath, V.S., Synthesis of new binol based [1+1] macrocyclic chiral manganese (III) Schiff bases as catalysts for asymmetric epoxidation. *Tetrahedron: Asymmetry.*, 24, 669–676, 2013.
- [71] Tamami, B., Ghasemi, S., Catalytic activity of Schiff-base transition metal complexes supported on crosslinked polyacrylamides for hydrogen peroxide decomposition. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 794, 311–317, 2015.
- [72] Cerchiaro G., Micke G.A., Tavares M.F.M., Ferreira A.M.C., Kinetic studies of carbohydrate oxidation catalyzed by novel isatin–Schiff base copper (II) complexes. *Journal of Molecular Catalysis.*, 22, 1 29–39, 2004).
- [73] Sobhani S., Asadi S., Salimi M., Zarifi F., Cu-isatin schiff base complex supported on magnetic nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for the synthesis of bis(indolyl) methanes and bis(pyrazolyl)methanes in aqueous media. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 822, 154–164, 2016.

- [74] Ali M.A., Mirza A.H., Bakar H.J.H.A., Bernhardt P.V., Preparation and structural characterization of nickel (II), cobalt (II), zinc (II) and tin (IV) complexes of the isatin Schiff bases of S-methyl and S-benzylthiocarbazates. *Polyhedron.*, 30, 556–564, 2011).
- [75] Devi, J., Batra, N., Synthesis, characterization and antimicrobial activities of mixed ligand transition metal complexes with isatin monohydrazone Schiff base ligands and heterocyclic nitrogen base. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 135, 710–719, 2015.
- [76] Liang, C., Xia, J., Lei, D., Li, X., Yao, Q., Gao, J., Synthesis, in vitro and in vivo antitumor activity of symmetrical bis-Schiff base derivatives of isatin. *European Journal of Medicinal Chemistry.*, 74, 742-750, 2014.
- [77] Molnar, A., The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. *Coordination Chemistry Reviews.*, 388, 126–171, 2019.
- [78] Marchetti, F., Pettinari, C., Nicola, D, N., Tombesi, A., Pettinari, R., Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 401, 213069, 2019.
- [79] Hage R., Lienke A., Bleach and oxidation catalysis by manganese–1,4,7-triazacyclononane complexes and hydrogen peroxide. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 251, 150–158, 2006.
- [80] Wieprecht, T., Hazenkamp, M., Rohwer, H., Schlingloff, G., Xia, J., Design and application of transition metal catalysts for laundry bleach. *C. R. Chimie.*, 10, 326-340, 2007.
- [81] Hage, R., De Boer, J.W., Gaulard, F., Maaijen, K., Manganese and iron bleaching and oxidation catalysts. *Advances In Inorganic Chemistry.*, Volume 65, 2013.
- [82] Lanzafame, M.G., Sarakha, M Fabbri, D., Vione, D., Degradation of methyl 2- aminobenzoate (methyl anthranilate) by H_2O_2 /Uv. *Molecules.*, 22, 619, 2017.
- [83] Howard, F. N. et al., Metal ligand containing bleaching compositions. WO 98/003626, 1998.
- [84] Srinivasu Nadupalli, Venkata D.B.C. Dasireddy, Neil A. Koorbanally and Sreekantha B. Jonnalagadda, Kinetics of oxidation of triaryl methane dye, brilliant blue-r with chlorine dioxide. *S. Afr. J. Chem.*, 72, 40–46, 2019.
- [85] György Csekő, Changwei Pan, Qingyu Gao and Attila K. Horváth., Kinetics of the two-stage oxidation of sulfide by chlorine dioxide. *Inorg. Chem.*, 57, 10189–10198, 2018.

- [86] Bia, X., Wanga, P., Jiao C., Caoa, H., Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO_2 catalytic oxidation process. *Journal Of Hazardous Materials.*, 168, 895–900, 2009.
- [87] Shi, L., Na Li, X.W., Huai, C., Liu, J., Uv irradiation chlorine dioxide photocatalytic oxidation of simulated fuchsinewastewater by uv-vis and online FTIR spectrophotometric method. *Isrn Analytical Chemistry.*, DOI: 10.5402/2012/951465, 2012.
- [88] Nadupalli S., Koorbanally N., and Jonnalagadda S.B., Chlorine dioxide-facilitated oxidation of the azo dye amaranth. *J. Phys. Chem.*, 115, 42, 11682-11688, 2011.
- [89] S.B. Jonnalagadda., M. Shezi., Uncatalyzed and Ruthenium (III)-catalyzed reaction of acidic chlorite with methylene violet. DOI 10.1002/kin.10128, 2003.
- [90] A. V. Kutchin, S. A. Rubtsova, D. V. Sudarikov, and M. Ya. Demakova, Chlorine dioxide in chemo and stereoselective oxidation of sulfides. *Rusya Kimyasal Bülteni.*, 62, 1 – 5, 2013.
- [91] Afsahi G., Ferro E.I., Ruuttunen K. & Vuorinen T., Optimized catalytic bleaching sequences for eucalyptus kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology.*, 39: 178-186, 2019.
- [92] Yang, L., Fang, L., Huang, L., Zhao, Y., Liu, G., Evaluating the effectiveness of using ClO_2 bleaching as substitution of traditional Cl_2 on PCDD/F reduction in a non-wood pulp and paper mill using reeds as raw materials. *Green Energy & Environment.*, 3, 302-308, 2018.
- [93] Hicks S.D., Kim D., Xiong S., Medvedev G.A., Caruthers J., Hong S., Nam W., ve Ebu-Ömer M.M., Non-Heme manganese catalysts for on-demand production of chlorine dioxide in water and under mild conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 9, 3680-3686, 2014.
- [94] Sudarikov D.V., Rubtsova S.A. and Kutchin A.V., VO (acac)₂-catalyzed oxidation of sulfoxides to sulfones using chlorine dioxide. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.07.021
- [95] Abdrakhmanova A.R., Kabal'nova N.N., Rol'nik L.Z., Yagafarova G.G., & Shereshovets V.V., Oxidative transformation of 1,3-dioxacycloalkanes induced by chlorine dioxide. *Russian Chemical Bulletin.*, 53, 1755-1760, 2004.
- [96] Svenson R.D., Jameel H.H., Kadla F.J., Inorganic reactions in chlorine dioxide leaching of softwood kraft pulp. DOI: 10.1080/02773810601023255. 2006

- [97] Schaffner, I., Hofbauer, S., Krutzler, M., Pirker, K.F., Furtmüller, P.G., Obinger, C., Mechanism of chlorite degradation to chloride and dioxygen by the enzyme chlorite dismutase. *Archives of Biochemistry and Biophysics.*, 574, 18–26, 2015.
- [98] Hicks, S.D., Petersen, J.L., Bougher, C.J., and Abu-Omar, M.M., Chlorite dismutation to chlorine dioxide catalyzed by a water- soluble manganese porphyrin. DOI: 10.1002/ange.201005128
- [99] Umile, T.P. and Groves, J.T., Catalytic generation of chlorine dioxide from chlorite using a water- soluble manganese porphyrin. DOI: 10.1002/anie.201004482
- [100] Groves et al., Efficient, manganese catalyzed process to decompose cyanide ions and hydrogen cyanide for water decontamination. Patent No: US 9,701,557 B2, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Merve Topçakan ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2012 yılında Üsküdar Anadolu İmam Hatip Lisesi'nden mezun oldu. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde eğitimine başlayıp 2017 yılında lisans derecesi ile mezun oldu. 2016-2017 eğitim öğretim döneminde Sakarya Üniversitesi Hendek Eğitim Fakültesi'nde Pedagojik Formasyon Eğitimi'ni tamamladı. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu anda ise Yüksek Lisans Eğitimi'ni bitirme aşamasındadır.