

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşen Berna TEKİN

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE SCHİFF
BAZI TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN
OLUŞTURULMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2016

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE SCHİFF BAZI
TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN OLUŞTURULMASI**

Ayşen Berna TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 07/10/2016 Tarihinde Aşağıdaki Juri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr. Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr. Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Cahit Demetgül
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof.Dr. Mustafa GÖK
Enstitü MÜDÜRÜ**

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Tarafından
Desteklenmiştir.**

Proje No: FYL-2015-3633

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE SCHİFF BAZI TÜREVİ METAL KOMPLEKSLERİN OLUŞTURULMASI

Ayşen Berna TEKİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl: 2016, Sayfa: 81
Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL

Tez kapsamında amin bağlı çok duvarlı karbon nanotüplere (MW-CNT-NH₂) salisil aldehit ve 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit bağlanarak çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Schiff bazları oluşturulmuştur. Oluşturulan Schiff bazlarının nikel ve palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerin karakterizasyonunda FTIR, elemental analiz, ICP, SEM, XRD gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Oluşturulan komplekslerin katalizör olarak kullanılabilirliği, Suzuki Miyaura karbon-karbon eşleşme (C-C) reaksiyonu üzerinde denenmiştir. Katalitik etkinlik çalışmalarında eşleşme reaksiyonu sonrası ürünler GC 'de incelenmiştir. 80°C sıcaklık, K₂CO₃ bazı kullanılarak yapılan çalışmalarda nikel kompleksi %84 ve % 96 dönüşüm gösterirken, palladyum kompleksi ile % 99 dönüşüm elde edilmiştir.

Anahtar Kelime: Schiff bazı, karbonnanotüp, heterojen katalizör, katı destek, karbon karbon eşleşme reaksiyonu, Suzuki Miyaura Reaksiyonu

ABSTRACT

MSc THESIS

THE SYNTHESIS OF SCHIFF BASE DERIVATIVES METAL COMPLEXES ON MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Ayşen Berna TEKİN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GUZEL
Year: 2016, Pages: 81
Jury : Prof. Dr. Bilgehan GUZEL
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Assoc. Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL

Within the scope of the thesis, Schiff bases were formed on an amine attached multi-walled carbon nanotube (MW-CNT-NH₂) via a connection of salicylaldehyde. Nickel and palladium complexes of the MW-CNT supported Schiff base were prepared. Spectroscopic methods such as FTIR, elemental analysis, ICP and SEM were used in the characterisation of the synthesized Schiff basis and metal complexes. The efficiency of the synthesised complexes as a catalyst has been tested on the Suzuki Miyaura carbon-carbon coupling reaction (C-C). In the catalytical effectiveness studies the products were observed with GC. The conversion rate of coupling reaction were %84 and 96% for Ni(II) and 99% for Pd(II) at 80°C with K₂CO₃.

Keywords: Schiff bases, carbon nanotube, heterogeneous catalyst, the solid support, carbon-carbon coupling reactions, Suzuki Miyaura Reaction

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tez kapsamında amin bağı çok duvarlı karbon nanotüplere (MW-CNT-NH₂) salisil aldehit 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit bağlanarak çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Schiff bazları oluşturulmuştur. Oluşturulan Schiff bazlarının nikel ve palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerin karakterizasyonunda FTIR, elemental analiz, ICP, SEM, XRD gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Oluşturulan komplekslerin katalizör olarak kullanılabilirliği, Suzuki Miyaura karbon-karbon eşleşme (C-C) reaksiyonu üzerinde denenmiştir. Katalitik etkinlik çalışmalarında eşleşme reaksiyonu sonrası ürünler GC 'de incelenmiştir. 80°C sıcaklık, K₂CO₃ bazı kullanılarak yapılan çalışmalarda nikel kompleksi %84 ve % 96 dönüşüm gösterirken, palladyum kompleksi ile % 99 dönüşüm elde edilmiştir.

Bu doğrultuda yapılan çalışmalar ;

- Çok duvarlı nanotüplerin aminlenmesi
- Aminlenmiş MWCNTs 'ler üzerinde Schiff bazının oluşturulması,
- Oluşturulan Schiff bazlarının metal komplekslerinin hazırlanması,
- Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

olmak üzere dört ana başlıkta toplamak mümkündür.

Tez kapsamında reaksiyon ortamlarından kolayca ayrılabilen hem homojen katalizörlerin hemde heterojen katalizörlerin üstünlüklerine sahip nanotüp destekli metal kompleks yapısında katalizörler elde edilmiştir. Heterojen olması nedeniyle reaksiyon ortamından kolayca ayrılıp yeniden kullanıma olanak tanımaktadır. Elde edilen katalizörlerin nano boyutta olması ise homojen katalizörlerin üstün özelliklerinden biri olan reaksiyonun her bölgesine eşit şekilde dağılarak yüzey alanının genişlemesini ve aktifliğinin artmasını sağlamıştır.

Bu amaçla nanotüp üzerinde ilk aşamada amin bağlanıp salisilaldehit türevleri ile kondenzasyon tepkimesi verebilecek uçlar oluşturulmuştur., bu aminler salisilaldehit ve 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit ile tepkimeye girdirilerek MWCNT üzerinde Schiff bazlarının oluşturulması sağlandı. Schiff Bazının oluşumu infraret spektrumunda 1610 cm^{-1} civarında gözlenen C=N pikleri , $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen benzen halkasına ait pikler ve $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ gözlenen aromatik (C-H) gerilme pikleriyle gösterildi.Oluşturulan Schiff bazının nikel ve Pd kompleksleri hazırlanıp, elde edilen ürünler FT-IR, SEM, SEM-EDX, ICP ve AAS spektrumları ile incelendi.

SEM cihazı ile yapılan noktasal analizde Ni miktarının kütsel olarak %0.67, atomik olarak 0.19 civarında olduğu belirlenmiştir. Aynı örneğin ICP analizinde Ni % 2.75 olarak belirlenmiştir. Aradaki bu fark ICP örneğin homojen şekilde oluşturulurken, SEM analizinde örneğin sadece küçük bir noktasından kaynaklanmaktadır. Ancak sonuç olarak her iki analizde nanotüp üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir.

Yine SEM cihazı ile yapılan noktasal analizde Pd miktarının kütsel olarak %3.02, atomik olarak 0.35 civarında olduğu belirlenmiştir. Aynı örneğin ICP analizinde Pd % 7.25 olarak belirlenmiştir. Aradaki bu fark ICP örneğin homojen şekilde oluşturulurken, SEM analizinde örneğin sadece küçük bir noktasından kaynaklanmaktadır. Ancak sonuç olarak her iki analizde nanotüp üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir.

Katalitik Etkinlik Çalışmaları: Elde edilen Ni, Pd türevi katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki Miyaura C=C eşleşme reaksiyonu üzerinde denenmiştir.Katalizör substrat oranı 1/1110 olarak yapılan reaksiyon şartları sonucunda %96.62 verimle bifenil ürünü elde edilmiştir. Pd substrat oranı 1/419 olarak yapılan reaksiyon şartları sonucunda % 99.089 verimle bifenil ürünü elde edilmiştir.

Sonuçlar; CNT üzerinde Pd metalik nanoparçacıkların yerleştirilmesiyle elde edilen katalizörlerle karşılaştırıldığında daha az katalizör kullanılarak daha yüksek dönüşüm elde edildiğini göstermektedir. Özellikle Palladyum ve Radyum gibi pahalı metallerle hazırlanan heterojen katalizörlerde nano destek üzerinde bu metallerin metalik formda oluşturulmasından ziyade ligand üzerinden bağlanmalarının uygun olacağını göstermektedir. Böylece hem daha az metal kullanılırken, hemde yüksek verim elde edilecektir.

Sonuç olarak;

- Nanotüp üzerinde ilk aşamada amin bağlayarak salisilaldehit türevleri ile kondenzasyon tepkimesi verebilecek uçları oluşturuldu.
- Oluşturduğumuz bu aminler salisilaldehit ve 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit ile tepkimeye girdirilerek MWCNT üzerinde Schiff bazlarının oluşturulması sağlandı.

Schiff bazının oluşumu infraret spektrumunda 1610 cm^{-1} civarında gözlenen C=N pikleri , $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen benzen halkasına ait pikler ve $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ gözlenen aromatik (C-H) gerilme pikleriyle doğrulandı.

Oluşturulan Schiff bazının Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri hazırlanıp, elde edilen ürünler FT-IR, SEM, SEM-EDX, ICP ve AAS spektrumları alınarak karakterize edildi.

- Elde edilen Ni, Pd türevi katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki Miyaura C=C eşleşme reaksiyonu üzerinde denendi. MK3 ile Pd katalizör substrat oranı 1/490 olarak yapılan katalitik etkinlik belirleme çalışmalarında % 99.089 verimle bifenil ürünü elde edildi. MK4 ile Ni substrat oranı 1/1110 olarak yapılan denemelerde % 96.62 verimle bifenil ürünü elde edildi.

- Elde edilen MW-CNT destekli Schiff bazı türevi yeni katalizör, MW-CNT üzerinde Pd komplekslerinin nano boyutta yerleştirilmesiyle elde edilen katalizörlerle karşılaştırıldığında, daha az katalizör kullanılarak daha yüksek dönüşüm elde edildiğini belirlenmiştir.
- Özellikle Palladyum ve Radyum gibi pahalı metallerle hazırlanan heterojen katalizörlerde nano destek üzerinde bu metallerin metalik formda oluşturulmasından ziyade ligand üzerinden bağlanmalarının uygun olacağını göstermektedir. Böylece hem daha az metal kullanılırken, hem de yüksek verim elde edilecektir.
- Tez kapsamında sadece iki salisil aldehit türevi ve iki metal kullanılmıştır. Farklı salisil aldehit türevleri ve metaller ile yeni çalışmalar yapmak mümkündür.
- Tez kapsamında elde edilen katalizörler Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu üzerinde literatürler doğrultusunda seçilen tek bir parametrede incelenmiştir. Sıcaklık, çözücü ve farklı bazlar kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.
- Elde edilen katalizörlerin hidrojenasyon, oksidasyon vb., gibi farklı tepkimelerdeki etkinlikleri incelenebilir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana sonsuz destek veren, en çıkılmaz durumlarım da dahil olmak üzere engin bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Anorganik Kimya Anabilim Dalı başta olmak üzere Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım, Burcu DARENDELİ, Fatma ULUSAL, Asım EĞİTMEN, Aysen DEMİR ve Özge ATIŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni doğru yönlendirdiği, bana her zaman güvendiği ve maddi manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan ve her türlü desteği esirgemeyen, eşim Osman TEKİN, kızım İlayda Naz TEKİN'e, oğlum Kadir TEKİN'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışma; Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi (Proje no: FYL-2015-3633) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET:.....	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
SIMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.1.1. Schiff Bazları Sentezi	3
1.1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	4
1.2. Nanoteknoloji	6
1.3. Katalizörler	7
1.3.1. Geçiş Metalleri ve Katalitik Aktiviteleri	9
1.3.2. Katı Destekli Katalizörler	11
1.3.3. Katı Destek Olarak Kullanılan Maddeler	12
1.4. Metallerin Katı Yüzeyine Depozisyonu	14
1.5.1. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması	17
1.5.1.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT):	17
1.5.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT).....	18
1.5.2. Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri ve Kimyasal Davranışları	20
1.5.3. Karbon Nanotüplerin İşlevselleştirilmesi (Modifikasyon)	20
1.6. Suzuki-Miyaura Reaksiyonu:	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal.....	37

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.2. Metod.....	39
3.2.1. Çok Duvarlı Nanotüplerin Aminlenmesi:.....	39
3.2.2. Aminlenmiş MWCNT'ler Üzerinde Schiff Bazının oluşturulması ...	40
3.2.2.1. ML1 Ligandının Sentezi:.....	40
3.2.2.2. ML2, ML3, ML4 ligantlarının sentezleri	41
3.2.3. Metal komplekslerin sentezlenmesi.....	41
3.2.3.1. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde Schiff bazı Ni (II) kompleksi (MK ₁) Sentezi.....	41
3.2.3.2. Aminlenmiş MW-CNT üzerin de kalıp etki ile Schiff bazı Pd(II) kompleksi (MK ₂) Sentezi	43
3.2.3.3. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde kalıp etki ile Schiff bazı Pd(II) kompleksi (MK ₃) Sentezi	44
3.2.3.4. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde kalıp etki ile Shiff bazı Ni(II) kompleksi (MK ₄) Sentezi	45
3.2.4. Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi...	46
3.2.4.1. MK ₁ (Ni) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi	46
3.2.4.2. MK ₂ (Pd) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi	47
3.2.4.3. MK ₃ (Pd) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi	47
3.2.3.4. MK ₄ (Ni) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	49
4.1.1. MK ₁ Katalizörüne ait spektroskopik verilerin değerlendirilmesi	49
4.1.2. MK ₂ Katalizörü.....	54
4.1.3. MK ₃ Katalizörüne ait bulgular.....	55

4.1.4. MK ₄ Katalizörüne ait bulgular.....	56
4.2. Sentezlenen MW-CNT destekli katalizörlerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69
EKLER	70





ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar (Gürel, 2001)	10
Çizelge1.2. Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler.....	16





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Schiff bazlarının sentezi.....	3
Şekil 1.2.	Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali.....	5
Şekil 1.3.	Homojen katalizörlerin heterojen desteklere tutulmasına örnekler	14
Şekil 1.4.	Kübik elmas yapısı.....	16
Şekil 1.5.	Hegzaganol grafit yapısı	16
Şekil 1.6.	Bazı karbon nano yapılarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.7.	Iijima tarafından yayımlanan karbon nanotüplere ait ilk TEM görüntüleri.....	17
Şekil 1.8.	Karbon allotropu olan fulleren yapısı	18
Şekil 1.9.	Tek duvarlı karbon nanotüp	18
Şekil 1.10.	Çok duvarlı karbon nanotüp.....	19
Şekil 1.11.	Çok ve tek duvarlı nanotüplerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması	19
Şekil 1.12.	Suzuki reaksiyonu.....	22
Şekil 2.1.	Masoud Salavati-Niasari,Mehdi Bazarganipour., (2008), çok duvarlı karbon nano tüp üzerine Ni(II) kompleksinin fonksiyonelleştirilmesi.....	26
Şekil 2.2.	Kobalt (II) schiff bazının kovalent bağlarla mwcnt ye bağlanması	29
Şekil 2.3.	Saf mwcnt ve aminlenmiş butilaminli mwcnt FTIR spektrumları.....	30
Şekil 2.4.	Saf MWCNT, b) butil, c) dodesil amin türevlerinin TGA eğrileri	31
Şekil 2.5.	Saf (üstte) ve dodesil (altta) amin türevlerinin XRD grafikleri	31
Şekil 2.6.	A:Bütilamin ve B:Dodesilamin türevlerine ait TEM görüntüleri	32
Şekil 2.7.	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Nikel(II) Schiff baz kompleks.....	33
Şekil 2.8.	Fulleren üzerinde Nikel(II) Schiff baz kompleks.....	34
Şekil 2.9.	MW-CNT üzerinde heterojen Pd(II) Schiff baz kompleks	36
Şekil 3.1.	Karbonnanotüp'ün Aminlenmesi.....	40

Şekil 3.2.	ML1 Ligandının Sentezi	41
Şekil 3.3.	MK1 in yöntem 1 uyarınca sentez şeması	42
Şekil 3.4.	MK ₁ sentezinin şematik gösterimi	42
Şekil 3.5.	MK1katalizörü üzerinde metal komplekslerin çoklu görünümü	43
Şekil 3.6.	MK ₂ sentezi	44
Şekil 3.7.	Kalıp etki ile MK ₃ sentez reaksiyonu	45
Şekil 3.8.	MK ₄ sentezi	45
Şekil 3.9.	MK ₄ üzerinde metal komplekslerin çoklu görünümü	46
Şekil 3.10.	MK ₃ GC Analiz spektrumları.....	48
Şekil 3.11.	MK ₄ GC Analiz spektrumları.....	48
Şekil 4.1.	Atom plakaları arasında X-ray ışınının kırınımı	50
Şekil 4.2.	NaCl'nin oluşturduğu kristal yapılar.....	51
Şekil 4.3.	Aminlenmiş mwcnt 'nin XRD Spektrumu.....	51
Şekil 4.4.	MK ₁ Kompleksinin XRD Spektrumu	52
Şekil 4.5.	C ₆₀ b)Ni/C ₆₀ c) fulleren ile Ni XRD spektrumları (H.Keypour,2013)	53
Şekil 4.6.	XRD Jianguang Yuan, Yunfeng Zhu and Liquan Li (2014).....	53
Şekil 4.7.	a)Aminlenmiş MW-CNT SEM görüntüsü, b) MK ₁ Kompleksinin SEM görüntüsü	54
Şekil 4.8.	a) Aminlenmiş MW-CNT SEM görüntüsü, b) MK ₂ Kompleksinin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.9.	MK ₃ Kompleksinin elemental analiz sonucu.....	55
Şekil 4.10.	MK ₃ Kompleksinin SEM analiz sonucu	56
Şekil 4.11.	MK ₃ Kompleksinin XRD spektrumu	56
Şekil 4.12.	MK ₄ Kompleksinin elemental analiz sonucu.....	57
Şekil 4.13.	MK ₄ Kompleksinin SEM görüntüleri	57
Şekil 4.14.	MK ₄ Kompleksinin XRD spektrumu	58

SIMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
MK1	: Aminlenmiş Ni(II) kompleksi
MK2	: Aminlenmiş Pd(II) kompleksi
MK3	: Aminlenmiş Pd(II) kompleksi (kalıp etki)
MK4	: Aminlenmiş Ni(II) kompleksi (kalıp etki)
ML1	: Manyetik nano ligant
nm	: Nanometre
SEM	: Scanning electron microscope
XRD	: X-Ray diffraction
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp



1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil süstituentleridir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak da bilinmektedir. (Schiff H.,1864)

Ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın veyer değıştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Grup tercihen hidroksil grubudur. Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primeraminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabilirdiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehytler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

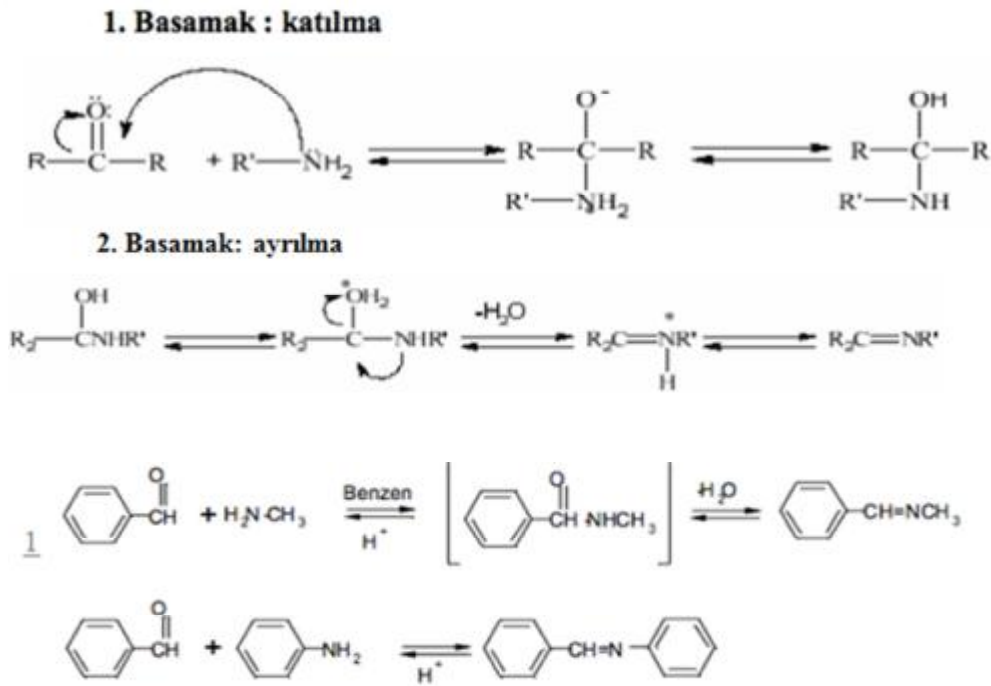
İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir (Grupta, 2008).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu (Şener, 1999) tespit edilmiştir. Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmagna, 1992). Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer

teknolojisinde antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988).

1.1.1. Schiff Bazları Sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiffbazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primeraminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.



Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'ya bağlıdır.

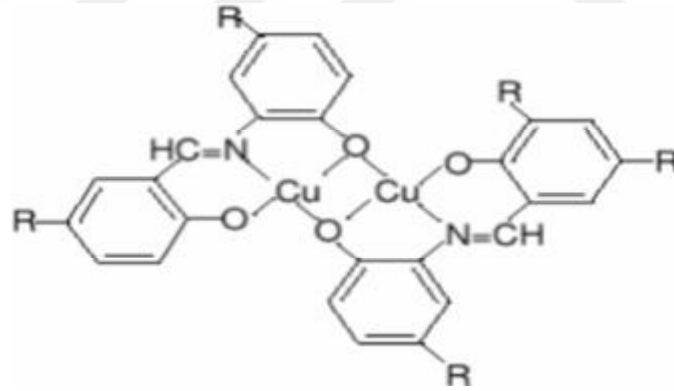
Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir (Mederos, 1999). En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır.

1.1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler. Koordinasyon bileşikler sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca

bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve diğ., 1992). Jack-Bean üre az enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna ve diğ., 1992).



Şekil 1.2. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.

1.2. Nanoteknoloji

Nanometre terimi, antik Yunanca'da "cüce" anlamına gelen "nano" kökünden gelmektedir. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ve yaklaşık 10 atomluk bir genişliği kapsamaktadır ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150.000 nanometre olduğu söylenebilir ya da harfleri 10 nm boyutunda basılırsa 30 bin sayfalık bir ansiklopedi bir toplu iğne başına sığdırılabilir.

Nanoteknoloji, atomların tek tek kullanılarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro, dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır. 1980'li yıllarda K.Eric Drexler 'nanoteknoloji' terimini ortaya atmıştır. Onun hedefi; bir hücreden daha küçük boyutlara sahip birkaç molekülden oluşan birkaç nanometre boyutlarında robot kollar, bilgisayarlar üretmektir. Bununla ilgili sonraki on yıllar boyunca çalışmış ve moleküler düzeyde basit yapılar elde edebilmiştir. Bazı uzmanlar hala nanoteknolojiyi 1-100nm boyutlarına sahip maddeleri üretmek olarak tanımlansa da birçok bilim insanı gerekli elementleri kullanarak maddeleri nanoboyutta elde etmek ve kontrol etmek tanımı konusunda fikir birliğine varmışlardır.

Nanoteknolojinin amaçları;

- ∴ Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- ∴ Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- ∴ Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- ∴ Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- ∴ Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- ∴ Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması. Nanoteknoloji bazen genel amaçlı teknoloji olarak tanımlanır. Çünkü Nanoteknoloji neredeyse tüm endüstrilerde ve toplumun tüm alanlarında önemli bir yer tutmaktadır.

Nanoteknoloji; ev, ticaret, ilaç sanayi, ulaşım, tarım ve genel endüstri için, daha iyi ve sağlam binalar, daha çok uzayan lastik, daha temiz daha güvenli ve daha akıllı ürünler sunar. Nanoteknolojiye örnek verecek olursak; insan vücudunda gezerek çok fazla yayılmadan önce küçük kanserli hücreleri parçalayan ve tedavi eden bir medikal araç veya bir küp şeker büyüklüğünde bile olmayan ve bir kütüphane kadar bilgi içeren bir kutu veya çelikten daha hafif ancak on kat daha dayanıklı bir materyal hayal edelim. Nano boyutta malzemeler daha kuvvetli, daha hafif ve daha verimlidir. cm^{-1} Aynı zamanda malzemeler nano ölçekte iri boyuttan çok farklı özellik ve davranış gösterirler. Renkleri iletkenlikleri, kimyasal aktiviteleri vb. özellikleri farklılaşabilir ve bu farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle nano malzemeler son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Nano malzemelerin kimya sektöründe ilgi gören uygulamalarından birisi de nano boyuttaki katalizörlerdir. Yaptığımız çalışmalarda; çok duvarlı karbon nanotüp (MW-CNT) destekli metalik nano partiküllerin katalizör olarak kullanımları araştırılmıştır.

Özellikleri ve uygulamaları bakımından çok geniş bir spektrumda değerlendirilen karbon nanoyapılar, 21. yüzyıl'ın en önemli buluşu olarak gösterilmektedir (Kuchibhatla SVNT.,2007). Karbon nanoyapılar içerisinde önemli tematik alanlardan biride karbon nanotüpleridir.

1.3. Katalizörler

Katalizörler bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında yapısında kimyasal veya fiziksel bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Endüstrideki kullanımına göre ana hatlarıyla katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Heterojen katalizör olayında, katalizör reaksiyon ortamı içinde ayrı bir faz olarak görünür, yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunur. Heterojen katalizörlerin aktif

bölgeleri, moleküler yapısının kesikli ya da parçalı olmamasından dolayı da çözümlenmesi kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur. Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör, tepken ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, katıda ki yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevlerinin olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır (Petrucci, and Harwood, 1995). Ancak yüzeydeki atomların hepsi katalizör görevi göremezler. Bu görevi yapan bölgelere etkin bölgeler denir. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur. Homojen katalizörlerde ise, girenlerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimede tepkenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünürler. Geçiş metal kompleksi olan homojen katalizörlerin önemi, heterojen katalizörlerin baskın bir şekilde kullanıldığı kimya endüstrisinde hızla artmıştır. (Spessard and Miessler, 1997; Crabtree, 1990). Yüksek seçiciliği olan homojen katalizörlerin geliştirilmesine ilgi duyulması sürpriz değildir. Amaca uygun olarak yapılandırılmış katalizör molekülleri, tepkimelere yüksek bir seçicilik kazandırabilir. Bu nedenle homojen katalizör sistemleri, heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışmaları daha kolaydır. Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir.

Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısıkararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması, bilinen avantajlarıdır ve üründen ayrılmasının zor olması ve genelde toksik etkiye sahip

organik çözücülerin kullanılması ise bu sistemin dezavantajıdır. Biz ise çalışmamız sırasında manyetik destekli nano partikülleri kullanarak hem heterojen katalizörler gibi manyetik dekantasyon yardımıyla ortamdaki kolayca uzaklaştırılmalarını sağladık, hem de homojen katalizörler gibi daha etkin ve reaksiyonun her yerine eşit olarak dağılmasını sağlayarak heterojen ve homojen katalizörlerin üstünlüklerini bir araya getirdik. Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu kataliz edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken, tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizör olmadan meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizör ile elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

1.3.1. Geçiş Metalleri ve Katalitik Aktiviteleri

Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metal iyonları bazı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerine katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkar (Petrucci, 2002). Organo geçiş metal katalitik reaksiyonlarının kimyası metal merkezine bağlı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d-orbitali, CO ve alkenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmesini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir (Gürel, 2001). Kimyasal üretimin yaklaşık % 90'ı katalizörlerle yürütülmektedir ve geçiş metalleri kullanılan katalizörler de ana elementlerdir. Örneğin; Ni yağların hidrojenle doyurulmasında, Pt, Pd ve Rh otomobillerin katalitik konvertörlerinde kullanılır. Katalizörler yardımıyla gerçekleştirilen sentezler konvansiyonel sentezlere oranla daha çevre dostu ve daha ekonomik olmakla birlikte son elli yılda katalizörlerin hızlı gelişimi nedeniyle

tercih edilmektedir. Metal katalizörler endüstriyel alanda yeşil kimya / teknolojik üretim kategorisinde kullanılmaktadır.

Çizelge1.1. Homojen ve heterojen katalizör arasındaki farklar (Gürel, 2001)

<u>Homojen Katalizör</u>	<u>Heterojen Katalizör</u>
- Yüksek seçici - Zor ayrılır (sıvı-sıvı ekstraksiyon, destilasyon ve iyon değişimi) - Her bağımsız atom (metal atomları) aktif - Düşük konsantrasyon - Reaksiyon koşulları; 50-200 °C	- Düşük seçici - Kolay ayrılır (filtrasyon ve santrifüjleme) - Sadece yüzey atomları aktif - Yüksek konsantrasyon - Reaksiyon koşulları ≥ 200 °C

Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeyeyayılması, etkin bölgede tepkime veadsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşur (Petrucci, Harwood 1995; Spessard, Miessler,1997).Heterojen katalizörlere göre çok fazla seçici ve düşük ısı kararlılığının yanında substratla değişimi çok kolay olması bilinen avantajlarıdır ve üründen ayrılmasının zor olması isedezavantajıdır (Sperrard, Miessler,1997; Crabtree, 1990); Miessler, Tarr, 1999). Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere göre üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması, tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşturmaması, yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklere karşın homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. Homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada toplamak amacıyla nano katalizörler kullanılmaktadır. Bu üstünlüklere karşın homojen katalizörler ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. (Bekir Çetinkaya, 2002)

Nanokatalizörler, homojen özellik gösterip aynı zamanda heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar. Ayrıca, nano katalizörler normal boyutlardaki katalizörlere göre daha geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı kimyasal tepkimeler için ideal katalizörolmaktadırlar. Nanokatalizörlerin sentezlenmesinde karbon aerojel, silika aerojel, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp gibi destek materyalleri kullanılmaktadır. Bunların arasından karbonnanotüpler, boyutlarının küçük olması, kimyasal kararlılıkları ve yüzey alan hacim oranlarının yüksek olması nedeniyle en çok tercih edilenlerdendir.

1.3.2. Katı Destekli Katalizörler

Organik reaksiyonlarda kullanılan homojen katalizörlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, tekrar kullanımının mümkün olmayışı ve oluşturduğu atığın yok edilmesi ciddi ekonomik ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, heterojen katalizörlerin kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır. Heterojen katalizörlerde katı destek materyal olarak çoğunlukla alümina, silika, kil ve sentetik polimer malzemeler kullanılmaktadır. Organik reaksiyonlarda kullanılan katı destekli katalizörlerin en önemli avantaj ve dezavantajları aşağıda özetle verilmiştir.

Avantajlar:

- Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Tekrar tekrar kullanılabilir. Bu özelliği ile atık oluşturmadıklarından çevre dostudurlar.
- -Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.
- Kolay ve ucuz elde edilebilirler.
- Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler dikkate alındığında

otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilir.

- Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerinde sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi mümkündür.
- Katı destek üzerinde tutulan reaktifler farklı reaksiyon verirler, bu yüzden gerçekleşen reaksiyonlar oldukça seçicidir ve reaksiyonları kontrol edebilme olanağı sağlar.

Dezavantajlar:

- Bazı reaktiflerin katı destek materyal ile etkileşimi iyi olmayabilir.
- -Katalizörün katı destekten geri sökülmesi garantisi yoktur.
- -Bazı durumlarda polimerik destek materyalin hazırlanması çok pahalı olabilir.
- Sert reaksiyon şartlarında destek materyalin dayanıklılığı zayıf olabilir.
- -Polimer desteğin kendisinin neden olduğu yan reaksiyonlar meydana gelebilir.

1.3.3. Katı Destek Olarak Kullanılan Maddeler

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Silika jel, metal oksitler, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, karbon nanotüp, fiberler, selüloz, kitin, kitosan, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturuıcı organik maddeleri immobilizasyonu (tutturulması, sabitlenmesi) üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Kazantsev ve Remez, 1997; Zaporohets, 1997). İdeal bir destek katısının en önemli özellikleri şunlardır;

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

İyon değiştirici reçineler ve şelatlastırıcı polimerler bazı teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır. Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır. Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları:

- ∴ Mekanik kararlılığı düşürür.
- ∴ Kimyasal maddelere karşı dayanıksızdır.
- ∴ Kabarma özelliği gösterir.
- ∴ Tersinmez adsorpsiyon verir.

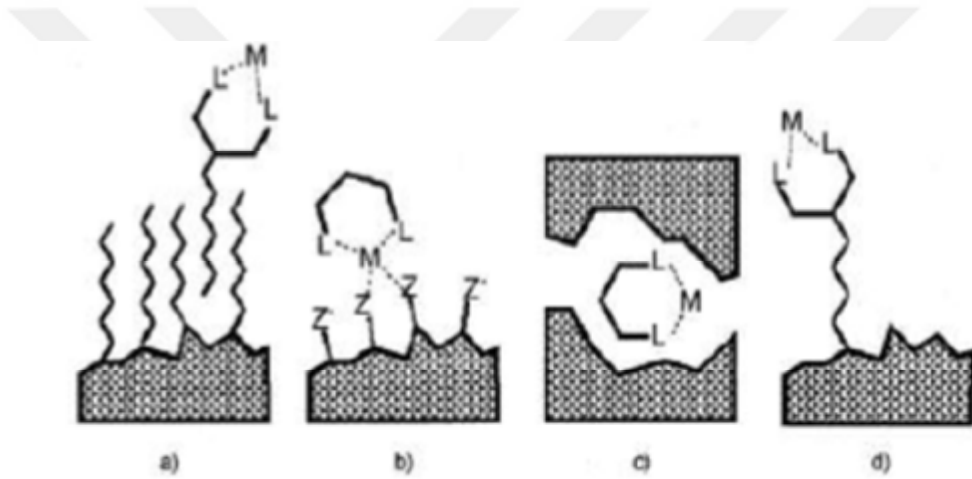
Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar, 1997).

İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları;

- ∴ İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- ∴ Metal iyonlarının absorpsiyonu hızlıdır.
- ∴ Kabarma özelliği göstermez.
- ∴ İyi bir seçicilik sağlar.

İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların doğrudan bağlanması zordur. Ancak bu, yüzeyin

aktivasyon veya modifikasyonundan sonra başarılabilir (Unger, 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez. Katı desteklere tutturma işlemleri; katı destek yüzeyi ile ligand arasındaki Van der Waals etkileşimi sonucu adsorpsiyon (Şekil 1.3.a), kompleks ile yüzey arasındaki zıt yüklü iyonların etkileşimi (Şekil 1.3.b), uygun büyüklükte boşluk bulunduran katı destekler ile komplekslerin kapsüllemesi (Şekil 1.3.c) ve en çok uygulanan yöntem olan ligandların katı yüzeyine kovalent olarak bağlanması (Şekil 1.3.d) şeklinde yapılmaktadır.



a) adsorpsiyon, b) iyon etkileşimi, c) kapsülleme ve d) kovalent bağlanma

Şekil 1.3. Homojen katalizörlerin heterojen desteklere tutulmasına örnekler

1.4. Metallerin Katı Yüzeyine Depozisyonu

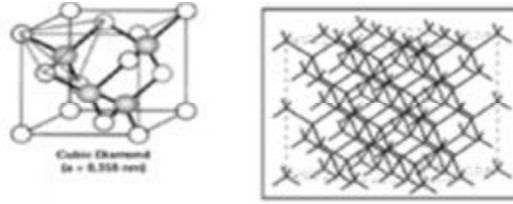
Bir metalin herhangi bir katı yüzeyine fiziksel ve kimyasal olarak tutturulması veya çöktürülmesi işlemine depozisyon denir. Depozisyon çok amaçlı kullanılmasına rağmen özellikle de nano boyutta heterojen metal katalizör elde etmek için çok tercih edilen bir yöntemdir. Metal depozisyonu için özellikle de Cu, Pd, Pt, Rh, Ru gibi geçiş metalleri tercih edilir. Çünkü bu metaller kataliz kimyasında önemli bir yer tutar. Bu metaller için de silika aerogel, karbon siyahı,

aktif karbon, karbon nano tüp, alümina ve çeşitli organik-inorganik polimerler kullanılmaktadır.

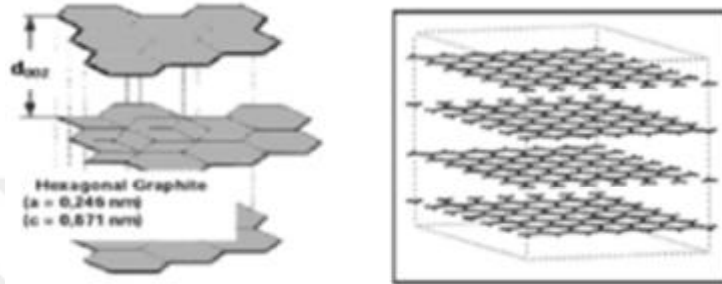
1.5. Karbon Nanotüpler

Nanoteknolojide yapılan ilk uygulamalar karbon nanotüp yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu alanda öncü element karbon atomu olup, öncü malzeme dekarbon esaslı malzemedir. Karbonnanotüpler, birkaç nanometre çapında karbon atomlarından oluşan ısı iletkenliği çok yüksek olan, önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip silindirik yapılardır. İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir. Tek katmanlı(duvarlı) ya da çok katmanlı(duvarlı) olmak üzere iki çeşit nanotüp vardır. Tek katmanlı nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok katmanlı nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Tek duvarlı karbon nanotüpler ilginç mekanik ve elektromekanik özelliklere sahiptirler. İç içe geçmiş karbon tüplerinden ise çok katmanlı(duvarlı) nanotüpler oluşmaktadır. Çok duvarlı nanotüplerde iki tüp arasındaki uzaklık, genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından fazladır. 1985 yılında H.W. Kroto, R.E. Smalley(Rice Üniversitesi) ‘ den oluşan bir grup karbon atomlarını izole etmeyi başararak, fullerene yapısının tümüyle bilinmesine giden ilk adımları atmışlardır. Bu çalışmalarında futbol topu şeklinde olan 1 nm çapında çelikten güçlü, plastikten hafif, elektririk ileten molekülleri geliştirerek 1996 yılında da Nobel Ödülü’ nün sahibi olmuşlardır.

Karbonun en çok bilinen yapıları sp^3 hibrit yapısıyla elmas ve sp^2 hibrit yapısıyla grafit olarak kabul edilirken, 1985 yılında Kroto ve arkadaşlarının fullereni keşfetmesiyle(Kroto HW., 1985) bu algı değişti. Fiziksel özellikleriyle diğer karbon yapılara göre önemli farklılıklar gösteren, 60 karbon atomundan oluşan ve futbol topuna benzeyen bu küresel molekülün bilim insanlarını daha fazla araştırmaya ittiğini ve bu araştırmaların da yeni buluşları getirdiğini söylemek yanlış olmaz.



Şekil 1.4. Kübik elmas yapısı

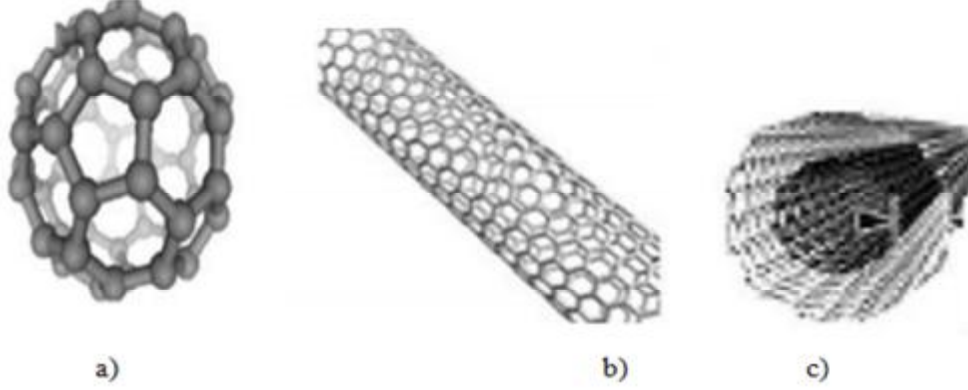


Şekil 1.5. Hegzaganol grafit yapısı

Çizelge1.2. Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler

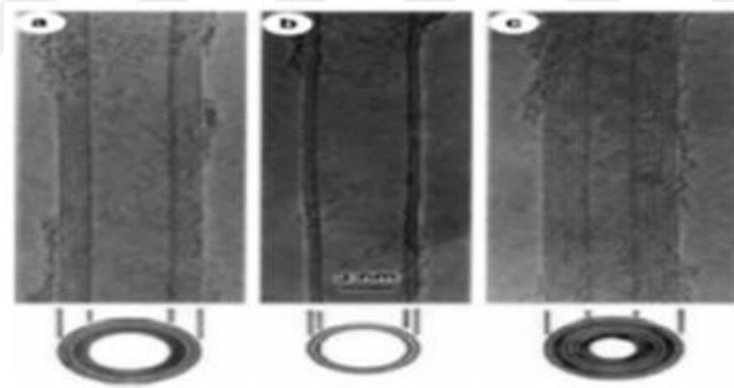
Kristal Form	Elmas	Grafit	Fulleren&Nanotüp
Hibrit şekli	sp^3	sp^2	sp^{2+4}
Koordinasyon sayısı	4	3	3
Boyut (D)	3	2	0 ve 1
Bağ uzunluğu (Å)	1,54	1,40	1,33-1,40
Bağ enerjisi (ev/mol)	15	25	>25

Genel olarak karbon nanoyapılar olarak adlandırabileceğimiz ve karbon ailesinin yeni üyeleri olarak kabul edilen bu yapılar, dikkat çekici özellikleriyle carbon nanocones (a) fulleren ,(b) tek duvarlı karbon nanotüp (c),çok duvarlı karbon nanotüp (Pyrzynska K., 2011),olarak sıralanabilir .



Şekil 1.6. Bazı karbon nano yapılarının şematik gösterimi

Fulleren ailesine katılan bu üyeler arasında en önemlisi 1991 yılında Iijimanın. (Iijima S. Helicalark., 1991), boşalım sentezi sırasında yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile karakterize ettiği ve ‘helical microtubules’ olarak adlandırdığı karbon nanotüpler (CNT)idi .



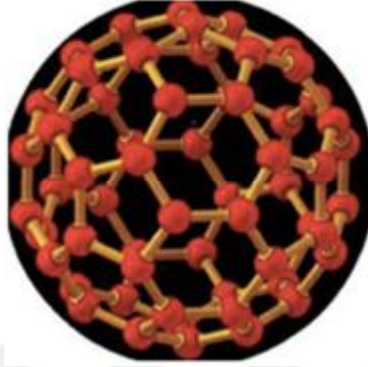
Şekil 1.7. Iijima tarafından yayımlanan karbon nanotüplere ait ilk TEM görüntüleri

1.5.1. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

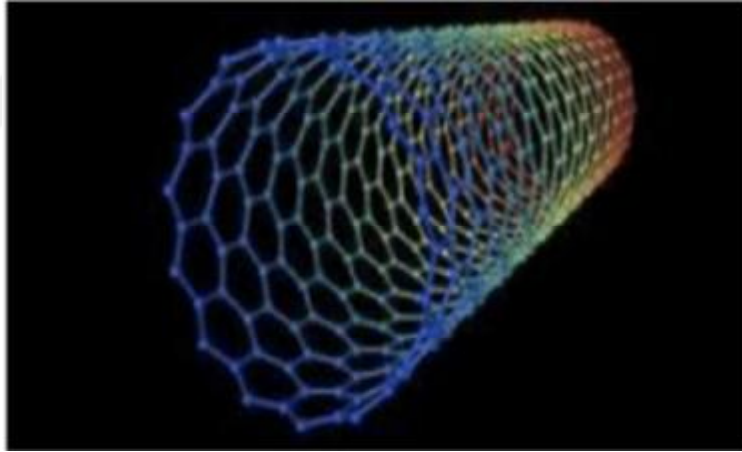
1.5.1.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT):

Bir karbon allotropu olan fulleren ailesinin yeni üyesi olarak kabul edilen CNT yapısı, hegzagonal kafes dizilimindedir (Balasubramanian K, Burghard M.,2005) CNT, grafitin bal peteğini andıran sp^2 dizilimindeki atom düzleminin bir

silindir üzerine hiç bir kusur oluşturmada kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Bilim ve Teknik, 2005.)Bu sarılım tek bir silindirik yapıdan oluşuyorsa tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak adlandırılır .



Şekil 1.8. Karbon allotropu olan fulleren yapısı



Şekil 1.9. Tek duvarlı karbon nanotüp

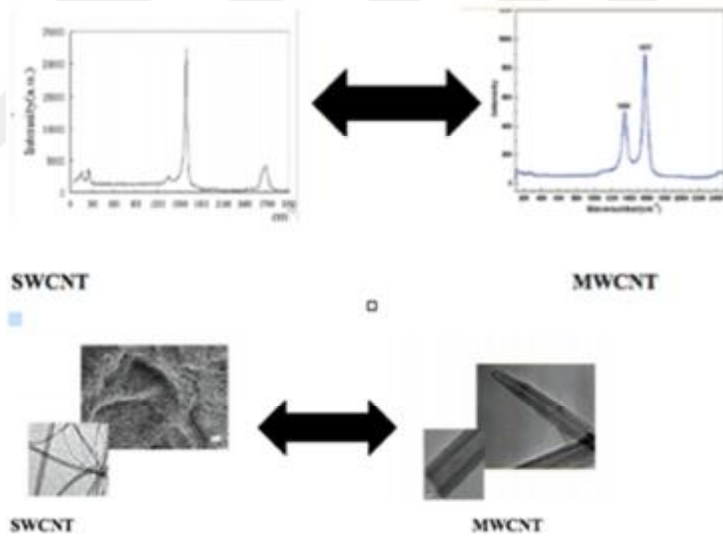
1.5.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)

Birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan yapı ise çok duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılır (MWCNT). Çok duvarlı karbon nanotüplerin karbon duvarları arasındaki mesafe yaklaşık 0,34 nm olarak bildirilmiştir.(Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X.,2011).Özellikler

bakımından karşılaştırıldığında tek duvarlı karbon nanotüpler için söylenen özellikler çok duvarlı karbon nanotüpler için de geçerlidir.



Şekil 1.10. Çok duvarlı karbon nanotüp



Şekil 1.11. Çok ve tek duvarlı nanotüplerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması

SWCNT ve MWCNT 'lerin Raman Spekturumlarının karşılaştırılması.(Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet BM.,2007)

1.5.2. Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri ve Kimyasal Davranışları

Karbon nanotüplere ait en belirgin özellikler şunlardır:

- Yapıları itibarıyla karbon nanotüpler apolar bağlara ve yüksek en/boy oranına (uzunluk/çap) sahiptir. Bu nedenle suda çözünmezler.
- Diğer organik moleküller gibi karbon nanotüpler de kovalent bağlanmalarla modifiye hale (fonksiyonel hale getirme-işlevselleştirme) getirilebilir. Genel olarak karbon nanotüpler herhangi bir işlem uygulamadan reaktivlik göstermezler.
- Sahip oldukları büyük yüzey alanı/hacim oranları ve güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle karbon nanotüpler, gaz filtrasyonu, sensör, enerji depolama ve katı faz ekstraksiyonda kullanılabilecek güçlü malzeme adayları haline gelmektedir.
- CNT ler inert atmosferde 1200 °C ye kadar yüksek termal kararlılık gösterirler. Bu özellikleriyle gaz kromatografisinde durgun faz olarak kullanılabilmektedirler.

1.5.3. Karbon Nanotüplerin İşlevselleştirilmesi (Modifikasyon)

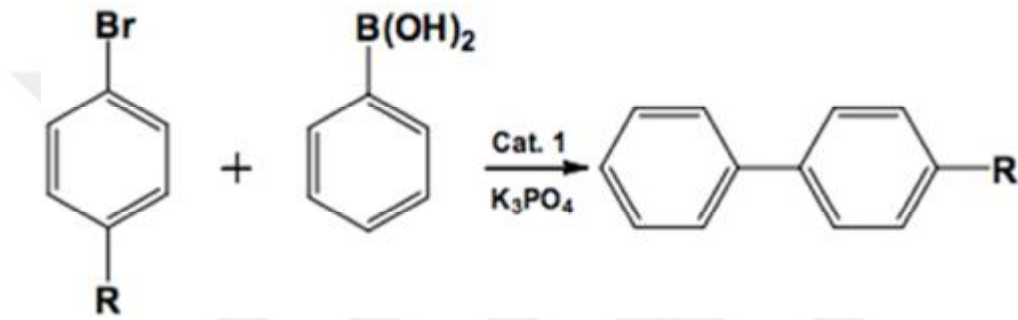
İşlevsellendirme (modifikasyon) kovalent ve kovalent olmayan olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilebilir. Kovalent olmayan modifiye işlemine örnek olarak polimerlerin CNT yan duvarlarına sarılarak suda çözünür hale getirilmesi verilebilir. Diğer bir kovalent olmayan bağlanma şekli de CNT yüzeyinde ve bağlanan grup arasında var olan elektrostatik çekim ve meydana gelen π - π etkileşimleri sonucu olandır. CNT lerin modifiye edilme işleminde foto-oksidasyon, oksijen plazma ya da gaz fazı gibi oksidanlar kullanılabilmektedir. Ancak oksidasyon prosedürü olarak nitrik asit ve/veya sülfürik asit ile ultrasonik muamelenin keşfi CNT kimyası için adeta bir dönüm noktası niteliğindedir (Zhang Y, Bai Y, Yan B. ,2010).

Tek katmanlı nanotüplerin üretilmesiyle, karbon nanotüpler üzerine büyük miktarda deneyler yapılmasının önünü açtı. Nanotüpler 1200 °C bir fırında karbonun lazer buharlaştırılması sonucu elde edilir. Kobalt-nikel katalizörü, nanotüplerin oluşumunda kullanılır. Çünkü oluşum sırasında nanotüplerin sonlarının kapaklanmasını önler ve böylelikle %70-90 oranında karbon hedefleri tek katmanlı nanotüplere dönüştürülür. Fransa Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve meslektaşları, özdeş, dirençli, tek katmanlı nanotüp oluşturabilecek karbon-ark metodunu geliştirdiler. Ayrıca, iyonize karbon plazmadan ve yüksüz plazmadan Joule ısınmasıyla düzenli nanotüpler üretilmiştir. Diğer birçok araştırma grubu, günümüzde bu iki yöntemden türetilmiş yöntemlerle tek katmanlı nanotüpler üretmektedir. Yine de bu alanda en büyük etkiyi Rice Üniversitesi grubu yapmıştır. Çünkü ilk verimli üretim metodunu geliştiren ve tek katmanlı nanotüplerin özelliklerini incelemek üzere uluslararası işbirliği yapan onlar olmuşlardır. “Taramalı Elektron Mikroskopunda” (SEM), üretilen nanotüpler hangi yöntemle üretilmiş olursa olsun karbon iplerden oluşmuş bir yaygı gibi görünür. Bu ipler 10-20 nm eninde ve 100 nm boyundadır. (TEM) ile incelendiğinde bu iplerin tek yönde sıralanmış tek katlı karbon nanotüp demetleri olduğu görüldü. Aynı anda birçok ipi görüntüleyebilen X-ışını difraktometresiyle, yapılan ölçümlerde tek katmanlı nanotüplerin çaplarının sivri uçlu, dar dağılımlı olduğunu gösterir.

1.6. Suzuki-Miyaura Reaksiyonu:

Suzuki ve arkadaşları 1979 yılında, organo boran bileşiklerinin, vinil ve aril halojenürler ile paladyum katalizörlüğünde çapraz kenetlenmede kullanılabilir olması hakkında iki makale yazdılar. Bu nedenle, baz aktivasyonu, boranat ile ara organo boran reaktiflerinin, bor paladyum (transmetalasyon) organik grup transferini kolaylaştırdı. Reaksiyon, daha sonra da alkil grupları ile kenetlenmeler içerecek şekilde genişletilmiştir. A.Suzuki ve N.Miyaura 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında tepkimeye girmeleri sonucu

stereoseçici olarak arillenmiş (E)- alkenlerin sentezlendiğini buldular. Gerçek Suzuki tepkimesi paladyum kataliziyle bir aril boronik asit ile bir aril halojenürün kenetlenmesidir. Fakat son zamanlardaki bilimsel gelişmelere paralel olarak bu yöntemin uygulama alanı muazzam bir şekilde genişledi. Bu nedenle “Suzuki Coupling” kavramı artık aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da içeriyor.



Şekil 1.12. Suzuki reaksiyonu

1981 yılında Miyaura, Yanagi ve Suzuki tetrakis(trifenilfosfin) palladyum(0) katalizörlüğünde ve bir baz varlığında fenilboronik asit ve aril bromürü benzen içerisinde etkileştirerek biarillerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirdiler ve bu yöntemi kullanarak iyi seçicilik ve yüksek verimlerle biaril bileşiklerini sentezlediler. Bu önemli reaksiyon bu bilim insanlarına atfen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Daha sonraki yıllarda değişik metaller, çözenler, ligantlar ve mikrodalga- veya ultrasonik-destekli reaksiyon teknolojileri kullanılarak Suzuki Miyaura eşleşme reaksiyonlarında çok önemli iyileştirmeler yapılmıştır. Başlangıç maddelerinin ucuz ve ticari olarak kolay bulunabilirliği, birçok fonksiyonel gruba karşı uygunluğu, sterik etkinin önemli olmaması, bor içeren yan ürünlerin kolay uzaklaştırılmasının yanında yeşil kimya için önemli olan suyun çözücü veya çözücü bileşeni olarak kullanılması Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunun önemli avantajlarıdır. Bu tür reaksiyonlarda ligant olarak genellikle fosfinler kullanılmıştır. Fosfin ligantları

pahalı, toksik, yüksek sıcaklık ve baz gerektirmektedir. N-heterosiklik karbenler fosfinlere göre ısı, hava ve neme karşı daha kararlı ve daha yüksek reaktivite göstermektedir. N-heterosiklik karbenler bu avantajlarından dolayı, son yıllarda fosfinlere alternatif olarak kullanılmaktadır.

Organoboron bileşikleri çok elektrofildir, fakat bor atomuna bağlı organik gruplar zayıf elektrofildir bu yüzden bu bileşiklerin iyonik reaksiyonlarda kullanımı sınırlıdır. Negatif yüklü bir bazın bor atomuna koordinasyonu bor atomunun nükleofilliğini artırır ve bu nedenle organik bir grubun bor atomundan komşu pozitif merkeze transferi gerçekleşmektedir (1,2-göç reaksiyonu). Bununla beraber Grignard benzeri moleküller arası transfer reaksiyonları çok nadirdir. Bunun yanı sıra, organoboron bileşikleri ve hatta organoboronik asitler ve esterler diğer metallerle transmetalasyon yapacak reaktiviteye sahiptirler. Gümüş(I), magnezyum(II), çinko(II)[44], alüminyum(II), kalay(IV), bakır(I)[45] ve cıva(II) halojenürlerle organoboronların transmetalasyonu geniş ölçüde çalışılmıştır. 1978'de Negishi, iyodobenzenin birbirini izleyen paladyum katalizli katılma ve eliminasyon reaksiyonları ile lityum 1-hekzinil (tributil) borattaki 1-alkinil grubu ile selektif olarak kenetlenme reaksiyonuna girdiğini yayınlamıştır (Heck tipi proses); bunun yanı sıra temel adım olarak paladyum(II)halojenürleri ile transmetalasyon yapan organoboron bileşiklerinin çapraz-kenetlenme reaksiyonlarının uygun bazlarla aktive edildiklerinde problemsiz olarak ilerlediği belirlenmiştir. Birçok organometalik reaktif benzeri çapraz-kenetlenme reaksiyonunu vermektedir, fakat son zamanlarda laboratuarlarda ve endüstride organoboronik asitler üzerinde çok durulmaktadır çünkü bunlar genellikle ısıya dayanıklı ve nem ve oksijenden etkilenmemektedirler.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Louloudi ve Arkadaşları (2002), schiff bazı Mn(II) komplekslerini kalıp etkisi ile sentezleyip bazı olefinlerin oksidasyonunda katalizör etkisini incelemişlerdir. H₂O₂ ve t-BHP'i oksidant olarak kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ve yardımcı katalizörün etkisini araştırmışlardır. Oksidasyon reaksiyonlarında ana ürününün epoksitler olduğunu oksidant olarak H₂O₂'in ve yardımcı katalizör olarak amonyumasetat'ın etkili olduğunu belirtmişlerdir B.Ruelle Ve Arkadaşları bu araştırmanın amacı, bir mikrodalga Ar+N₂ plazmanın enerji boşalmısonrası içindeki MWCNTs azot fonksiyonlu yüzeyleri ve özellikle lakton monomerlerin polimerizasyonunu başlatan aminler ile işlevselleştirilmesi.MWArN₂ plazmanın enerji bırakımı sonrası yapılan MWCNT işlevselleştirilmesi ,nitrogen fonksiyonlu MWCNT yüzeyi için tek adımda yapılan özgün bir işlevselleştirme yöntemidir.enerji bırakımı sonrası H₂ girişiyle mikrodalga Ar+N₂ plazma sayesinde aşılana seçili amino grubunu güvenilir kılmaktadır.

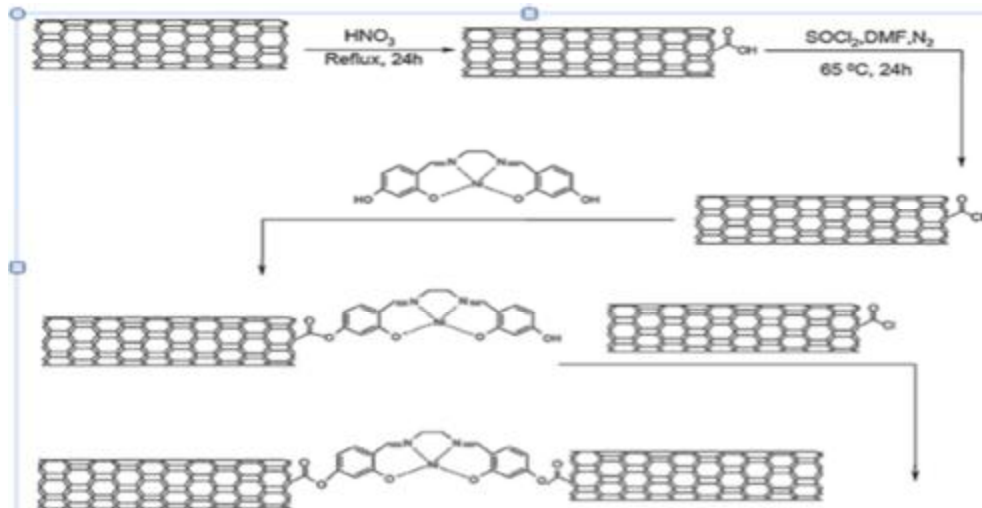
Liang ve arkadaşları (2008), jeolojik ve su örneklerinde altının zenginleştirilmesi amaçlı katı faz sorbenti olarak çok duvarlı karbon nanotüpü sadece nitrik asit muamelesi sonrasında kullanmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu minikolonların kullanıldığı çalışmada pH, örnek akış hızı, girişim yapan iyonların varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir ve zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilme sınırı 0,15 µg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem jeolojik ve su örneklerde eser düzeyde bulunan bakırın tayin edilmesinde kullanılmıştır ve tatmin edici sonuçlar almışlardır (Liang P, Zhao E, Ding Q, Du D.).

Tuzen ve arkadaşları (2008), Cu (II), Cd (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II) ve Co (II)'nin ayırma-zenginleştirme işleminde adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve ligand olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanmışlardır. Kullanılan karbon nanotüp ve ligant miktarı, pH, elüent türü ve

hacmi gibi deneysel parametreler incelenerek en uygun koşulların belirlenmesi sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere, çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Tuzen M, Saygi KO, Soylak M.). bir çalışmada

Ghaseminezhad ve arkadaşları (2009), eser miktardaki rodyumun zenginleştirme işleminde modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Çalışmada öncelikle rodyum iyonlarının, 3,2-4,7 pH aralığında, 1-(2- piridilazo)-2-naftol (PAN) ile kompleksleri hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen RhPAN kompleksleri okside çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyine adsorbe edilmiştir. Ölçümler için alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanıldığı çalışmada, zenginleştirme faktörü 120 olarak bildirilmiştir (Ghaseminezhad S, Afzali D, Taher M.A.) Öte yandan literatürde çeşitli kompleksleyici ajanlarla karbon nanotüplerin beraber kullanıldığı çalışmalar da söz konusudur.

Salavati, Bazarganipour (2008), çok duvarlı karbon nano tüp üzerine Ni(II) kompleksinin fonksiyonelleştirilmesi ve fenolün hidrojen peroksit ile yükseltgenmesi.Ni(II) Schiff baz kompleksi etkili bir katalitik aktivite sergiler.



Şekil 2.1. Masoud Salavati-Niasari,Mehdi Bazarganipour., (2008), çok duvarlı karbon nano tüp üzerine Ni(II) kompleksinin fonksiyonelleştirilmesi

Shamspur ve Mostafavi, (2009), Au (III) ve Mn (II) 'nin eşzamanlı olarak ayırma ve zenginleştirme işleminde yine modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Modifiye etme işleminde N,N'_bis(2-hidroksibenziliden)-2,2_(aminotiyofenol) etan (NBHAE) kullanılmıştır. Kantitatif geri kazanımın pH 5-7,5 arasında gerçekleştiği bildirilen çalışmada aynı zamanda akış hızı, elüent tipi ve miktarı, 33 girişim yapan iyonların etkileri gibi değişkenler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem standart ve gerçek numunelere başarı ile uygulanmıştır (Shamspur T, Mostafavi A.) Çok duvarlı karbon nanotüplerin kullanıldığı çalışmalarla karşılaştırılmasına rağmen katı faz ekstraksiyon adsorban materyali olarak tek duvarlı karbon nanotüpler de kullanılmaktadır. Örneğin **Chen ve arkadaşları., (2009)**, biyolojik ve çevre örneklerinde eser düzeyde bulunan Cu (II), Co (II) ve Pb (II) nin tayini için katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon materyali olarak tek duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Ölçümler İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi ile yapılmıştır (Chen S, Liu C, Yang M, Lu D, Zhu L, Wang Z.).

Yılmaz ve Arkadaşları, (2010), Perfloro grubu içeren çeşitli ligandların Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmışlardır. Sentezlenen bu homojen katalizörlerin süper kritik karbondioksit ortamında ve organik çözücü ortamında stirenin hidrojenasyonu tepkimesi üzerindeki katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Hidrojenasyon tepkimesine çözücü ortamının ,sıcaklığın ve hidrojen basıncının etkilerini araştırmışlardır.

Ghaedi ve arkadaşları, (2013), Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ iyonlarının zenginleştirilmesinde kimyasal olarak işlevsel hale getirilmiş (modifiye) karbon nanotüp kullanmışlardır. Önce oksidize hale getirilen çok duvarlı karbon nanotüp, sonrasında ise 3-hidroksi-4 (3 sili propil imino) metil fenol ile modifiye edilmiştir. Geliştirilen bu yeni adsorban materyali ile yapılan çalışmada zenginleştirme prosedürü için pH, katı faz miktarı, elüent miktarı ve derişimi gibi

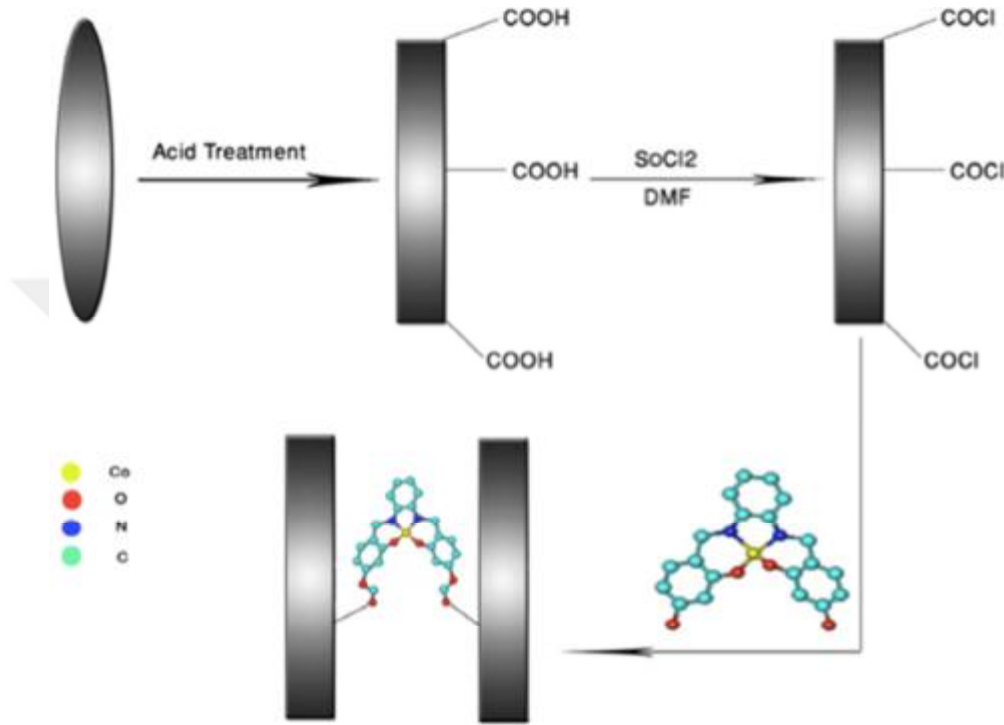
değişkenler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem sonucu çalışılan metal iyonları için gözlenebilme sınırı 1-26 ng mL⁻¹ aralığında bulunmuştur.

Behbahani ve arkadaşları, (2013), yılında yaptıkları çalışmayla Cd (II)'nin katı faz ekstrasyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için difenilkarbazid ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Kullanılan bu yeni adsorban materyalinin sentezi ve karakterizasyonu çalışmada rapor edilmiştir. Çalışmada aynı zamanda geliştirilen yöntem için pH, akış hızı, elüent miktarı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkileri incelenmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilen ölçümlerde gözlenebilme sınırı 0,05 ng mL⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 360 olarak bildirilmiştir. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddelere, çeşitli sebze, pirinç ve su örneklerine uygulanmıştır.

Wang ve arkadaşları, 2011, yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, iminodiasetik asit ile modifiye ettikleri çok duvarlı karbon nanotüp materyalini kullanarak biyolojik örneklerden V (V), Cr (VI), Pb (II), Cd (II), Co (II), Cu (II) ve As (III) in zenginleştirilmesi sağlanmıştır. ICP-MS ile yapılan ölçümler sonucu 66 ile 101 arasında değişen zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir. Vellaichamy ve Palanivelu (2011) bakır, çinko ve nikelin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma-zenginleştirme prosedüründe adsorban materyali olarak kullanılmak üzere di- (2-etil hekzil fosforik asit) (D2EHPA) ve tri-n octylphosphine oxide (TOPO) emdirilmiş (ile modifiye edilmiş) karbon nanotüp kullandıklarını bildirmişlerdir. Yöntem optimizasyonu için pH, adsorban miktarı, örnek ve elüent akış hızı ve girişim yapan iyonların etkileri incelenmiştir. Bakır, nikel ve çinko için en yüksek adsorpsiyonun, 500 mg karbon nanotüp kullanıldığı ve ortam pH'sı 5 olduğunda elde edildiği bildirilmiştir. Desorpsiyon 2 mol L⁻¹ HNO₃ ile gerçekleştirilmiş olup, ölçümler Alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen ve valide edilen yöntem çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Salavati, Bazrganipour (2011), Mahout ve arkadaşları Co(II) Schiff baz kompleksleri kovalent bağlar ile MWNTs üzerine farklı yöntemlerle bağlandı.

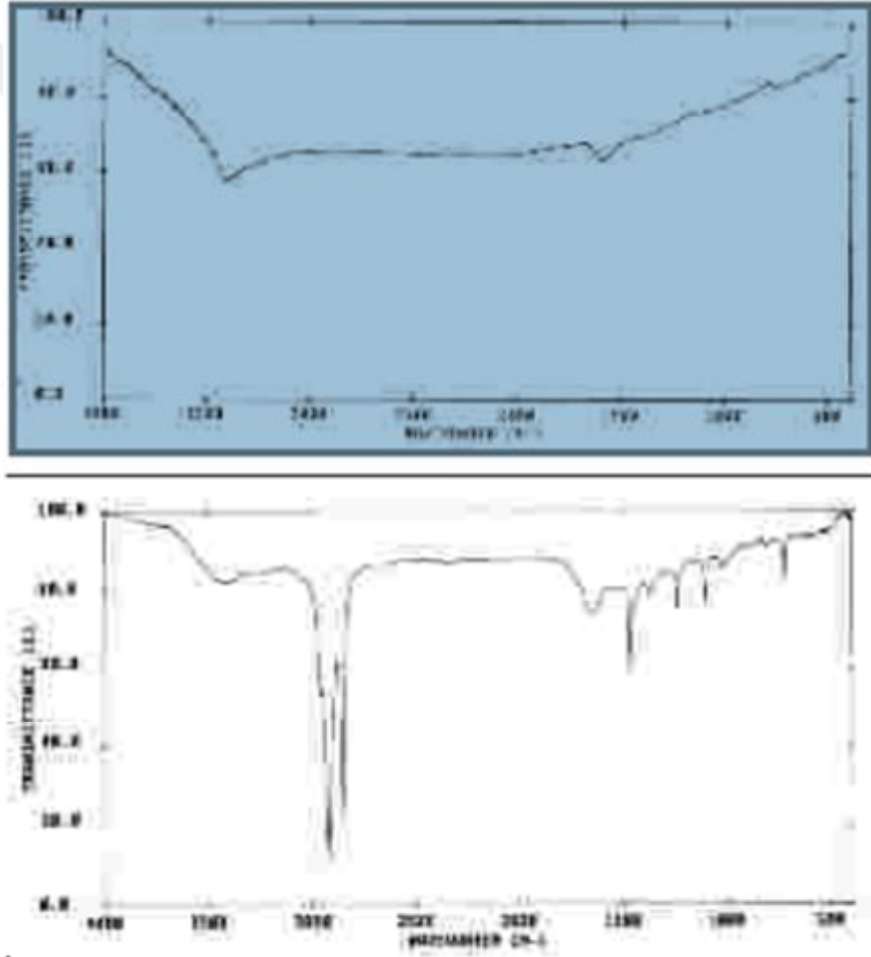
Kobalt kompleksi hava ile siklohekzenin epoksidasyonu için yapılmıştır. Deneysel sonuçlar bu katalizörün siklohekzen epoksitlenmesi için stabil olduğunu gösterir.



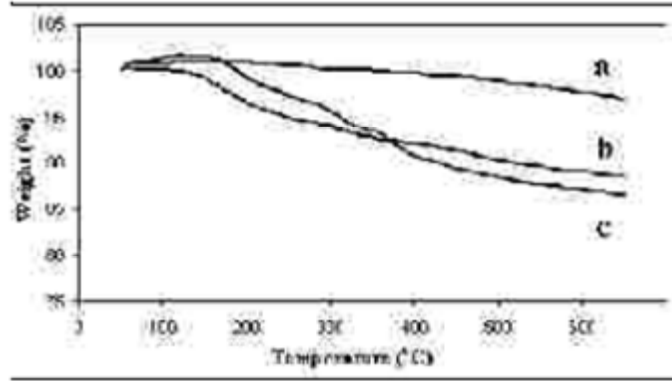
Şekil 2.2. Kobalt (II) schiff bazının kovalent bağlarla mwcnt ye bağlanması

Moradi (2012), mwcnt aminlerle birlikte tek basamak tepkime sonucu işlevselleştirilmesi konusunda çalışmışlardır. İşlemin ilk aşamasında; Cl ve CHCl₂ grupları elektrofil katılma tepkimesi yoluyla mwcnt yüzeylerine eklenmektedir. Sonra Cl atomlarının yerleri yer değiştirme tepkimesiyle amino gruplarla değiştirilmektedir. Aminlenen MWCNT ürünleri, organik solventler ve polimerik matrisler içinde yüksek çözünürlüğe ve dağılma stabilitesine sahiptir. Sonuç olarak; mwcnt yüzeylerine ve uçlarına uzun zincir grupları eklemeye başarılı olduğunu kanıtlar niteliktedir. MWCNT'lerin değişiklik öncesinde ve sonrasında benzer silindirik duvar yapıları olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm maddelerdeki yüzeyler arası boşluklar aynı kalmıştır. İşlem görmemiş ve işlevselleştirilmiş

MWCNT 'lerin FTIR spektrumların gösterilmektedir. Hem değiştirilmiş hemde işlem görmemiş maddelerin gösterdiği C=C maksimum esneme 1470-1600 cm^{-1} aralığındadır. İşlevselleştirilmiş mwcnt 'lerin IR spektrumları, amine yapılarına göre yaklaşık 1089-1200 cm^{-1} (C-N), 1385-1470 cm^{-1} (C-H alifatik) ,2920 -2850 (C-H alifatik) 3304-3320 cm^{-1} (N-H) olarak pek çok yeni bant içermektedir. Bu sonuçlar, mwcnt yüzeylerine amido zincirleri ekleme işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

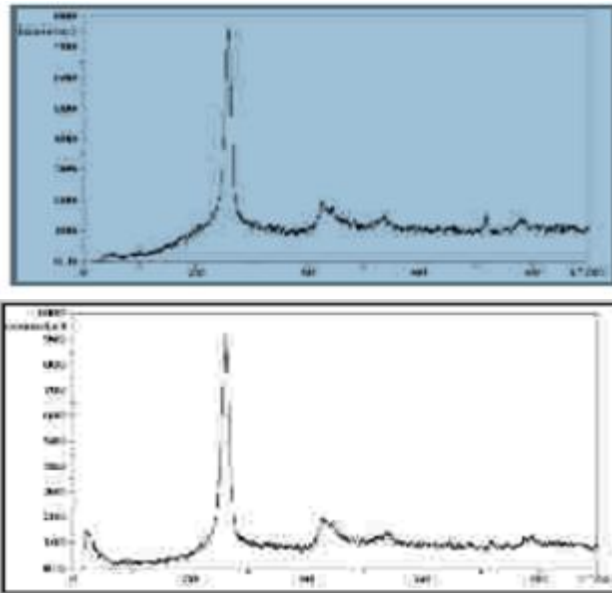


Şekil 2.3. Saf mwcnt ve aminlenmiş butilaminli mwcnt FTIR spektrumları



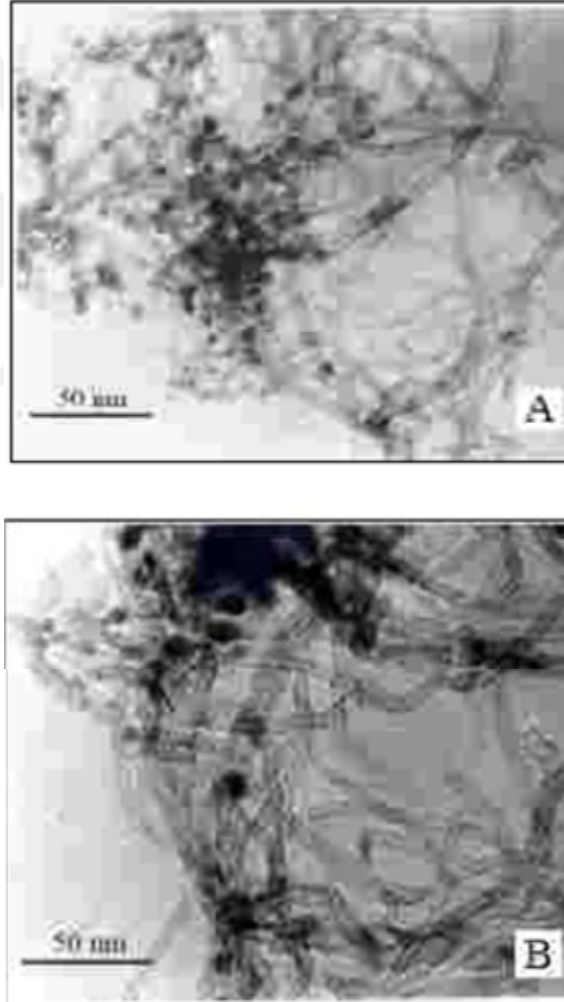
Şekil 2.4. Saf MWCNT, b) butil, c) dodesil amin türevlerinin TGA eğrileri

Saf MWCNT 'lere ait TGA grafiği az miktarda ağırlık kaybı göstermekte, buna karşın değiştirilmiş malzemelere ait iki grafik ayrışmasının 150-400 0C arasında başarılı olduğunu ve değiştirilmiş MWCNT 'lerin yaklaşık %10 oranında fonksiyon grupları içerdiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, MWCNT yüzeylerine ve uçlarına uzun zincir grupları eklemeye başarılı olduğunu kanıtlar niteliktedir.



Şekil 2.5. Saf (üstte) ve dodesil (altta) amin türevlerinin XRD grafikleri

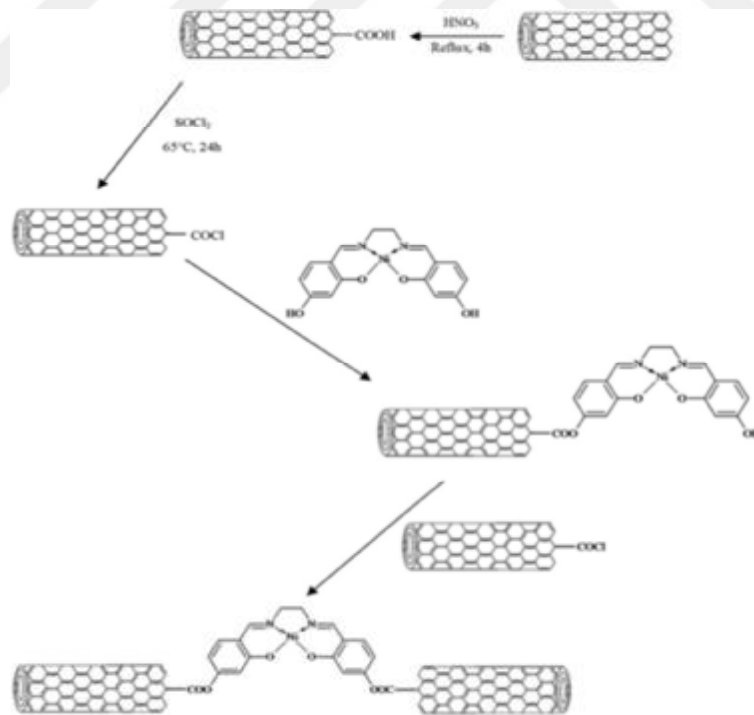
Şekil saf MWCNT ve değiştirilmiş MWCNT'lere ait XRD spektrumlarını göstermektedir. Gösterilen tüm bağıntılar, mwcnt lerin değişiklik öncesinde ve sonrasında benzer silindirik duvar yapıları olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm maddelerdeki yüzeyler arası boşluklar aynı kalmıştır. Bu sonuçlar işlevselleştirme işleminin MWCNT'lerin yapısında değişikliğe yol açmadığını kanıtlamıştır. MWCNT 'lerin TEM görüntüleri aşağıda görülmektedir. Tepkime işleminin CNT yapılarına zarar zarar vermediği açıktır.



Şekil 2.6. A:Bütülin ve B:Dodesilamin türevlerine ait TEM görüntüleri

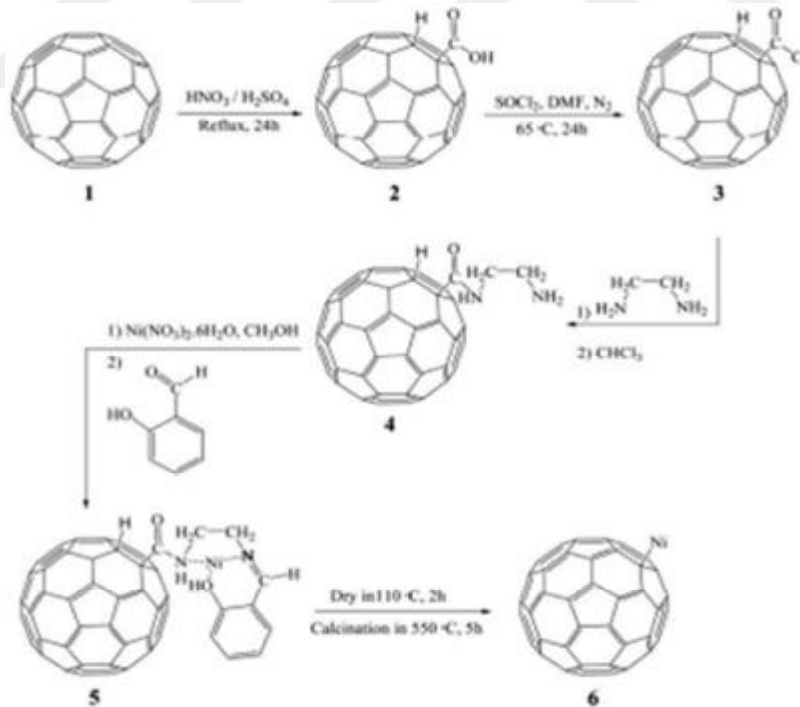
Choi ve Arkadaşları (2012), amino gruplarına (MWCNT-NH₂) ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNTs yüzeyinde karboksil gruplarının kimyasal modifikasyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenmiş malzemeler dimetilsiloksan ile mikro alüminyum nitrid (AlN) polimer reçine içine kondu. Termal difüzyon ve iletkenliği sürekli dolgu maddesi içeriği arttıkça artmıştır. Aminlenen CNT mikro AlN parçacıklar arasındaki mikro dolgu malzemesi arttırıldığında ısı ileten ortam olarak enter konnektörler olarak davranırlar. Optimize işlemi ile oluşan kompozitler kırılıma veya termal iletkenliği kaybetmeden yaklaşık 200.000 esnekliğe dayanır.

Rajarao (2012), birincil ve ikincil alkollerin oksidasyonu için katalitik performansı oksitleyici olarak periyodik asit kullanılarak değerlendirildi. MWCNT destekli nikel salen salophen kompleksleri sentezlenmiş oldu. Heterojen katalizörler birincil ve ikincil alkollerin oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite gösterirler. Ürünün verimi %80.2 olarak bulundu.



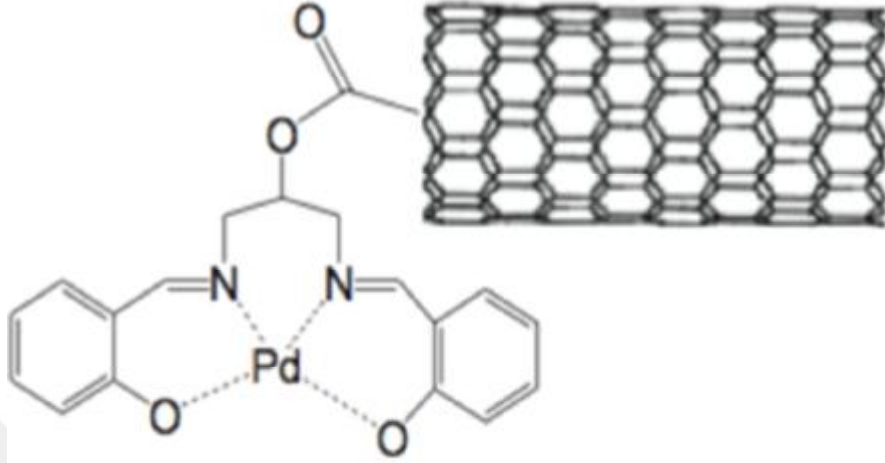
Şekil 2.7. Çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Nikel(II) Schiff baz kompleks

Keypour, Noroozi ve Rashidi (2013), bir primer amin ile işlevselleştirilmiş fulleren nikel ve salisilaldehid iyonu ile reaksiyona sokuldu. Bir yeni bir Schiff bazı karmaşık bir yöntem benzen hidrojenasyonunda kullanıldığı fulleren göre Ni nanokatalizör, hazırlamak için kullanıldı. Bu yöntemde, bir primer amin ile işlevselleştirilmiş fulleren nikel ve salisilaldehid iyonu ile reaksiyona sokuldu. Schiff-baz kompleksi karşılık gelen metal kompleksinin elde edilmesi için metal iyonunun varlığında oluşturulmuştur. C60 nikel (II) kompleksi nikel toplu kıyasla önemli ölçüde daha yüksek katalitik aktivite (% 20) görülmektedir. Tepki yüzeyi metodolojisi de, yani basınç, sıcaklık ve zaman çeşitli parametrelerin kümülatif etkisini incelemek için kullanılmıştır; Böylece, sikloheksan benzen hidrojene maksimize etmek için optimize edilmiştir. Optimize edilmiş bir model hidrojenasyon verimi 150 ° C arasında, reaksiyon sıcaklığı, 180 dakika arasında, reaksiyon süresi ve 22.33 atm hidrojen basıncı ideal sentez koşulu olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.8. Fulleren üzerinde Nikel(II) Schiff baz kompleks

Eren ve Arkadaşları (2014), karbon nanotüp/poliakrilonitril kompozit nanolifleri elektrospining ile hazırlanmıştır. İşlenmemiş ve plazma yöntemiyle NH₂ ve COOH modifiye edilmiş fonksiyonel karbon nanotüpler güçlendirici metarial olarak kullanılmıştır. Dispersiyon tekniklerinin etkisinde ayrıca incelenmiştir. DSC, SEM, iletkenlik ve mekanik testler ile kompozit nanoliflerin karaterizasyonları incelenmiştir. PAN (poliakrilonitril) özelliklerinden dolayı yüksek performanslı lif üretimi için kullanılan öncü maddelerden biridir. İşlenmemiş ve fonksiyonlanmış CNT çeşitli polimer matris içerisinde dispersiyon geliştirici etki göstermiştir. DMF solvent olarak kullanılmıştır. CNT/DMF çözeltisi (farklı CNT yüklemeleriyle: % 0.5,1,3,5,7,10) çözülmüştür %10 CNT yüklü PAN kompozit nanolifi artan çözelti viskozitesinden dolayı yüksek lif çapına sahiptir. Mekanik özellikler bakımından en iyi sonucu %1 CNT yüklü nanolif göstermiştir. Plazma modifiye NH₂ fonksiyonel CNT yüklü nanolifler, plazma modifiye COOH fonksiyonel CNT yüklü nanoliflerden daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Isıl testler bakımından, CNT varlığıyla halkalaşma reaksiyonlarının daha yüksek sıcaklıklarda oluştuğu ve yüksek enerji gerektirdiği, iletkenlik ise CNT ilavesiyle artış gösterir. **Suzuki-Miyaura Mozhgan Navidi**, (2013), Suzuki-Miyaura için heterojen katalizör olarak kullanılan paladyum(II) kompleksi Schiff bazı olarak çok duvarlı karbon nanotüp üzerine sabitlendi. Sonogashira-Hagihara reaksiyonunda paladyum(II) kompleksleri ile arilboronik asitler ve aril halidler için katalitik aktivite göstermiştir.



Şekil 2.9. MW-CNT üzerinde heterojen Pd(II) Schiff baz kompleks

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- § MWCNT (AMİNLENMİŞ)
- § HCl
- § H₂SO₄
- § HNO₃
- § Nikel (II) asetat
- § Etanol
- § Bütilamin
- § Metanol
- § Kloroform
- § AlCl₃
- § N₂ gazı
- § Palladyum (II)Asetat
- § Salisilaldehit
- § Etanol
- § Bromo benzen
- § Fenil boronik asit
- § K₂CO₃
- § Nitrik asit
- § Palladyum(II)Asetat
- § 2 Hidroksi 4 Metoksi Benzaldehit

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi: (FT-IR) Sentezlenen Schiff bazlarının, IR spektrumları Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi ile alındı ve karakterizasyonları gerçekleştirildi.
- Magnetik Karıştırıcı: Adsorban materyalinin hazırlama sürecinde Velp Scientifica, manyetik karıştırıcı kullanıldı.
- pH metre: Çalışma süresince bütün pH ölçümleri, İnoLab pH 720 pH metre ile gerçekleştirildi.
- XRD (Rigaku Miniflex): yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.
- SEM (Coxem CX-200) , yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.
- GC (Agilent Technologies), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.
- Analitik Terazı Çalışma boyunca bütün tartımlar Mettler Toledo analitik terazi ile gerçekleştirildi.
- Etüv Bütün kurutma işlemleri için MMM. Group, Ecocell marka etüv kullanıldı.
- Mikropipet Çözelti hazırlama ve seyreltme işlemlerinde Eppendorf marka 500-5000 μL ve 100-1000 μL aralığında ayarlanabilen mikropipetler kullanıldı.
- Saf Su Cihazı Deneyisel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan 18,2 m Ω deiyonize su Millipore Milli-Q A-10 marka saf su cihazından temin edildi.

3.2. Metod

Bu çalışmada amin bağlı çok duvarlı karbon nanotüplere (MW-CNT-NH₂) salisil aldehit ve türevi bağlanarak çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Schiff bazları oluşturulmuştur. Oluşturulan Schiff bazlarının nikel ve palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerin karakterizasyonunda FTIR, elemental analiz, ICP, SEM gibi spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Oluşturulan komplekslerin katalizör olarak kullanılabilirliği, Suzuki Miyaura karbon-karbon eşleşme (C-C) reaksiyonu üzerinde denenmiştir. Katalitik etkinlik çalışmalarında ürünler kolonda GC 'de incelenmiştir. 80 °C sıcaklık, baz K₂CO₃ kullanılarak yapılan çalışmalarda nikel kompleksi % 96 dönüşüm %84, % 99 palladyum kompleksi dönüşümü elde edilmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmaları;

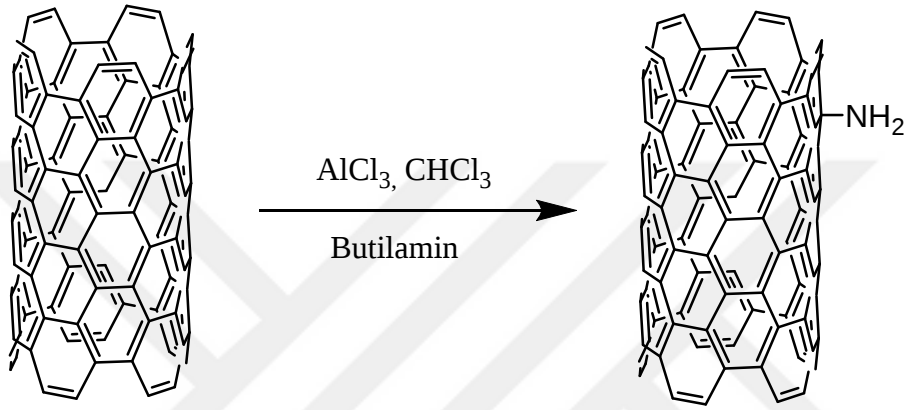
- Çok duvarlı nanotüplerin aminlenmesi,
- Aminlenmiş MWCNTs 'ler üzerinde Schiff bazının oluşturulması,
- Oluşturulan Schiff bazlarının metal komplekslerinin hazırlanması,
- Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

olmak üzere dört ana başlıkta toplamak mümkündür.

3.2.1. Çok Duvarlı Nanotüplerin Aminlenmesi:

250 mL lik balon içerisinde 4 gr AlCl₃ (28 mmol) ve 0.5 gr MWCNT 150 ml CHCl₃ içerisinde süspanse edilerek eklendi. Karışım, azot atmosferinde ve 50 °C sıcaklıkta 48 saat karıştırılarak ısıtıldı. Süre sonunda 3 gr butil aminin (%100) 60 ml metanoldeki çözeltisine eklenerek aynı sıcaklıkta ve azot atmosferinde 72

saat karıştırıldı. Süre sonunda filtre edilerek ortamdan ayrılan ürün 15'er ml sıcak etanol ile üç kez yıkanarak tepkimeye girmeden kalan butilamin uzaklaştırıldı ve 80 °C da etüvde kurutuldu. Elde edilen aminlenmiş MW-CNT FT-IR ve SEM ile analiz edilerek karakterize edildi.

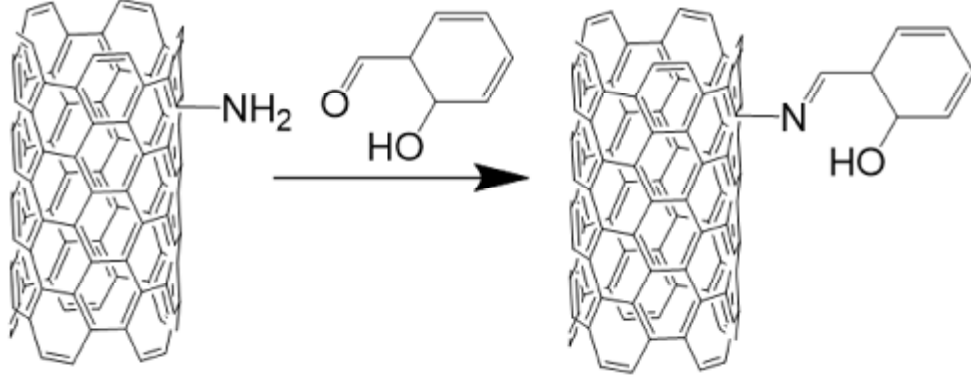


Şekil 3.1. Karbonnanotüp'ün Aminlenmesi

3.2.2. Aminlenmiş MWCNT'ler Üzerinde Schiff Bazının oluşturulması

3.2.2.1. ML1 Ligandının Sentezi:

Amin bağlanarak modifiye edilen çok duvarlı karbonnanotüp üzerinde ligant oluşturma işlemi aminlenmiş karbon nanotüp ile salisilaldehitin kondenzasyon tepkimesiyle gerçekleştirildi. Bu amaçla 0.05 gram aminlenmiş MW-CNT tartılıp üzerine 2 mL (16,5 mmol) salisil aldehitin 80 mL etil alkoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım geri soğutucu altında azot atmosferinde 24 saat boyunca kaynatıldı. Süre sonunda oluşan sarı-siyah renkli ürün süzülerek ayrıldı ve dietil eter ile yıkanarak salisil aldehitin fazlası uzaklaştırıldı. Ürünün FT-IR ve SEM ile karakterize edildi.



Şekil 3.2. ML1 Ligandının Sentezi

3.2.2.2. ML2, ML3, ML4 ligantlarının sentezleri

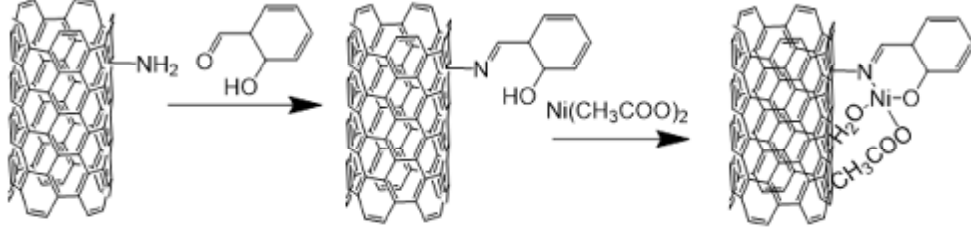
Bu ligantlar ML1 ligandı sentezi uyarınca salisil aldehit ve 2-hidroksi-4-metoksi-benzaldehit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Metal komplekslerin sentezlenmesi

3.2.3.1. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde Schiff bazı Ni (II) kompleksi (MK₁) Sentezi

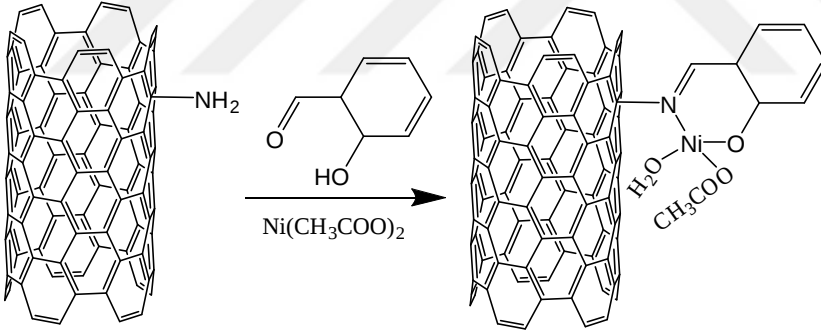
MK1 sentezi MW-CNT üzerinde ilk aşamada Schiff bazı oluşturup sonrasında metal kompleksin oluşturulduğu yöntem (I) ve kalıp etki ile yöntem (II) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Yöntem (I) den elde edilen ürün üzerinde yapılan analizlerde metal miktarının çok düşük olması nedeniyle MK2, MK3 ve MK4 sentezleride kalıp etkiden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

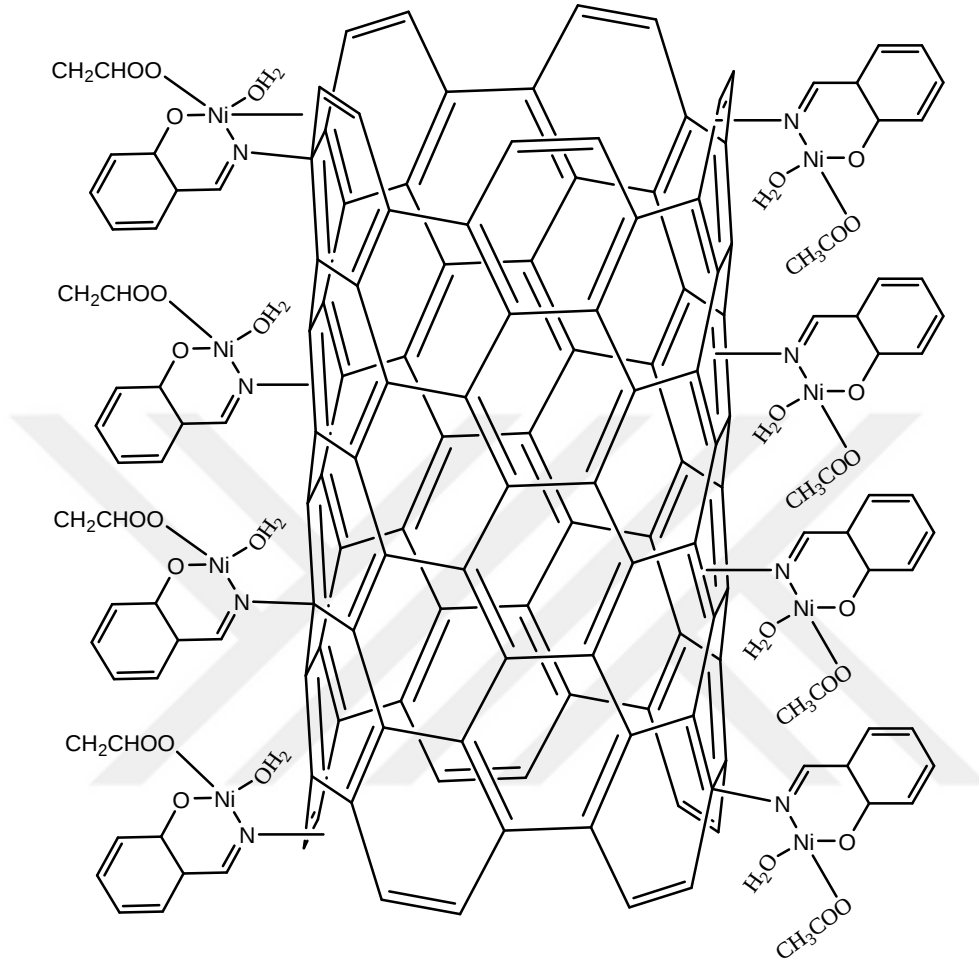
Yöntem (I) 100 mL lik balona 0.05 gram ML ligandından alınıp 2 mL metanolde süspanse edildi. Çözelti üzerine 0,25 mmol nikel(II)asetatın 10 mL sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 dakika azot atmosferinde, 30 dakika sonra azot atmosferi alınıp 12 saat reflux edildi. Daha sonra karışım soğutuldu dietil eter ile yıkanıp etüvde kurutuldu.



Şekil 3.3. MK1 in yöntem 1 uyarınca sentez şeması

Yöntem (II): 100 mL lik iki boyunlu balon içerisinde 25 mmol salisilaldehit 50 mL metanol içerisinde çözülüp, üzerine 2,5 mmol nikel(II)asetat ve 0.25 gram MW-CNT ilave edilip azot atmosferinde geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı. Süre sonundası-siyah renkli ürün süzülüp 4 kez etil alkol ile yıkandı. Ürün FT-IR, SEM-EDX, ICP, XRD ve AAS spektrumları alınarak karakterize edildi

Şekil 3.4. MK₁ sentezinin şematik gösterimi

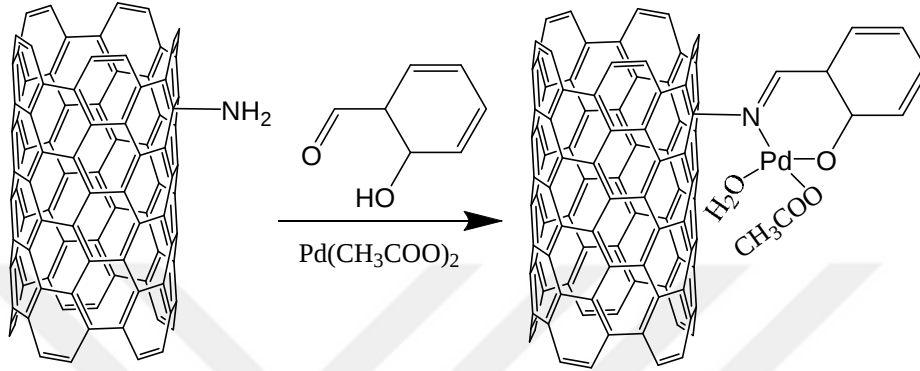


Şekil 3.5. MK1katalizörü üzerinde metal komplekslerin çoklu görünümü

3.2.3.2. Aminlenmiş MW-CNT üzerin de kalıp etki ile Schiff bazı Pd(II) kompleksi (MK₂) Sentezi

50 mL etanol içerisine 0.24 g paladyum(II)asetat ve 5 mL salisilaldehit çözülüp, 100 mL balon içerisinde bulunan 0.25 gram MWCNT üzerine damla damla ilave edilip azot atmosferinde 12 saat reflux edildi. Daha sonra karışım soğutulup metanol ile yıkandı sonra etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünün IR spektrumu alınarak imin grubu ve benzen halkasına ait pikler incelenerek MW-

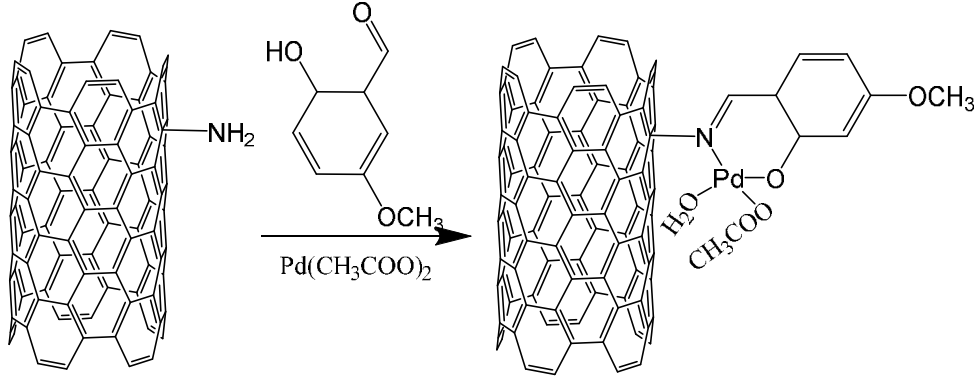
CNT üzerinde Schiff bazının oluşumu, atomik absorpsiyon ile de nikelin varlığı, dolayısıyla metal kompleksin oluşumu belirlendi.



Şekil 3.6. MK2 sentezi

3.2.3.3. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde kalıp etki ile Schiff bazı Pd(II) kompleksi (MK₃) Sentezi

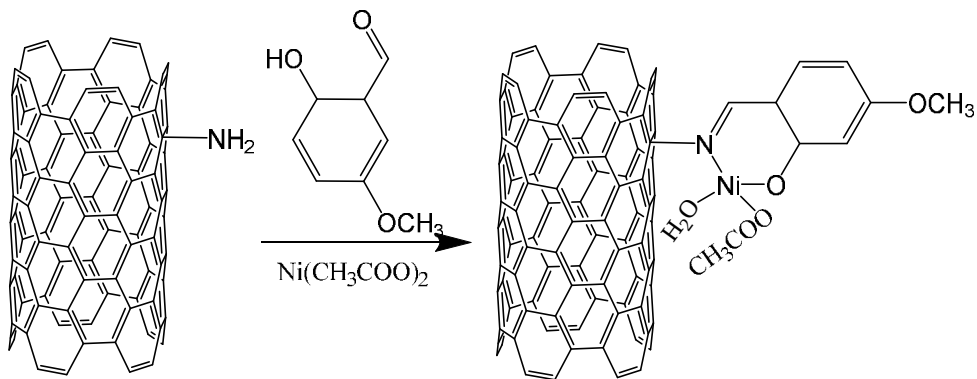
50 mL etanol içerisine 0.12 g palladyum(II)asetat ve 0.1993 g 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit çözülüp, 100 mL balon içerisinde bulunan 0.25 gram MWCNT üzerine damla damla ilave edilip azot atmosferinde 12 saat reflux edildi. Daha sonra karışım soğutulup metanol ile yıkandı sonra etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünün IR spektrumu alınarak imin grubu ve benzen halkasına ait pikler incelenerek MW-CNT üzerinde Schiff bazının oluşumu, atomik absorpsiyon ile de nikelin varlığı, dolayısıyla metal kompleksin oluşumu belirlendi.



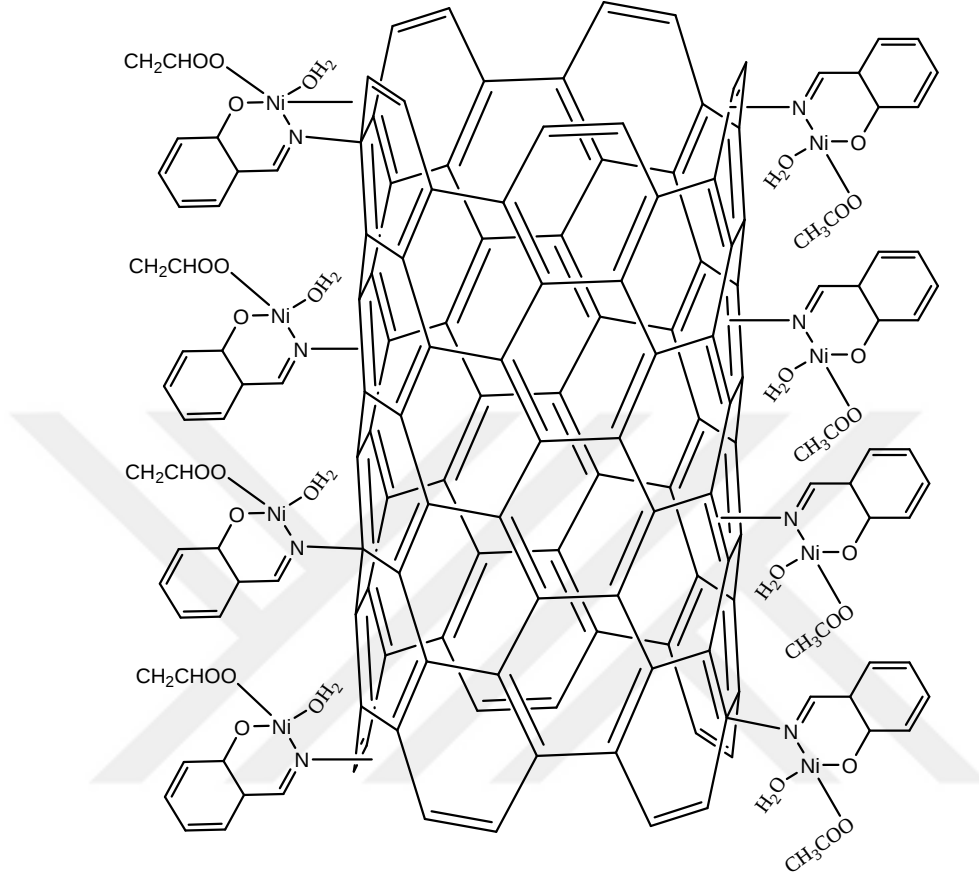
Şekil 3.7. Kalıp etki ile MK3 sentez reaksiyonu

3.2.3.4. Aminlenmiş MW-CNT üzerinde kalıp etki ile Schiff bazı Ni(II) kompleksi (MK₄) Sentezi

50 mL metanol içerisinde 0.244 g nikel(II) asetat ve 0.1622g 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit çözülüp, 100 mL iki boyunlu balon içerisinde 0.25 gram MWCNT üzerine damla damla ilave edilip azot atmosferinde geri soğutucu altında 12 saat reflux edildi. Daha sonra karışım soğutulup metanol ile yıkandı sonra etüvde kurutuldu. Elde edilen ürünün IR spektrumu alınarak imin grubu ve benzen halkasına ait pikler incelenerek MW-CNT üzerinde Schiff bazının oluşumu, atomik absorpsiyon ile de nikelin varlığı, dolayısıyla metal kompleksin oluşumu belirlendi.



Şekil 3.8. MK4 sentezi



Şekil 3.9. MK4 üzerinde metal komplekslerin çoklu görünümü

3.2.4. Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen MK1(Ni), MK2(Pd), MK3(Pd), MK4(Ni) katalizörlerini katalitik etkinlikleri Suzuki-Miyaura reaksiyonu üzerine aşağıda verilen yöntem uyarınca incelenmiştir.

3.2.4.1. MK1(Ni) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu için 1×10^{-4} mol (10.5 mikrolitre) bromo benzen, fenil boronik asit (14.9mg), baz olarak (1.2×10^{-4}) K_2CO_3 (16.7

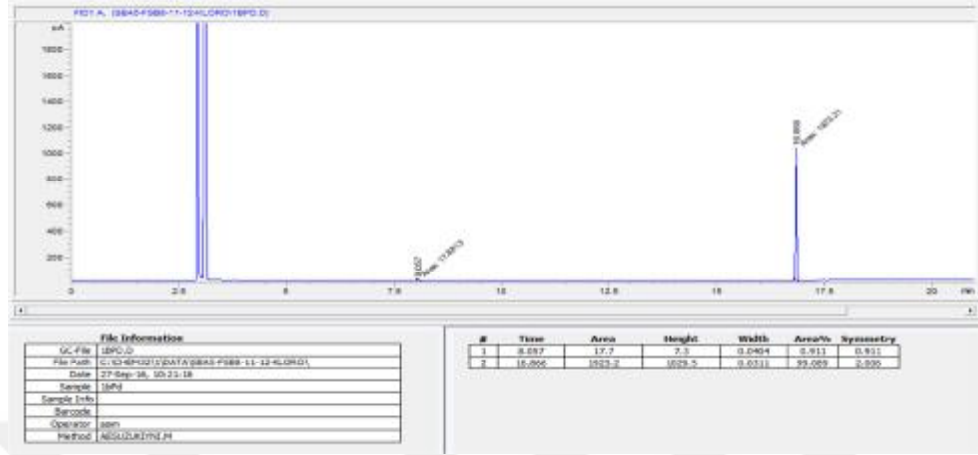
mg), 1mL su, 1mL etanol balon içerisine konuldu. İçerisine 0.19 mg elde ettiğimiz MK1(Ni) katalizöründen eklendi. 80 °C de geri soğutucu altında 12 saat karıştırılıp ürün GC de analiz edildi, hesaplamalar sonucunda dönüşümün % 84 olduğu belirlenmiştir.

3.2.4.2. MK₂(Pd) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi

MK1 de olduğu gibi 1×10^{-4} mol (10.5 mikrolitre) bromo benzen, fenil boronik asit (14.9mg), baz olarak K₂CO₃ (16.7 mg), 1mL su 1 mL etanol balon içerisine konuldu. İçerisine 0.35 mg elde ettiğimiz MK2 (Pd) katalizöründen eklendi. 80 °C de geri soğutucu altında 12 saat karıştırılıp ürün GC de analiz edildi, hesaplamalar sonucunda dönüşüm görülmedi.

3.2.4.3. MK₃(Pd) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi

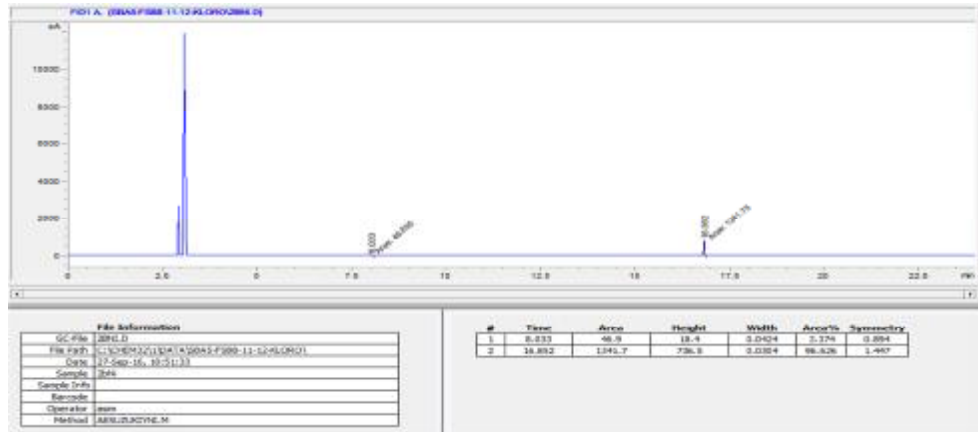
1×10^{-4} mol (10.5 mikrolitre) bromo benzen, fenil boronik asit (14.9mg), baz olarak K₂CO₃ (16.7 mg), 1mL su 1mL etanol balon içerisine konuldu. İçerisine 0.35 mg elde ettiğimiz MK3 (Pd) katalizöründen eklendi. 80 °C de geri soğutucu altında 12 saat karıştırılıp ürün GC de analiz edildi, hesaplamalar sonucunda dönüşümün % 99 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.10. MK3 GC Analiz spektrumları

3.2.3.4. MK₄ (Ni) Katalizörünün Suzuki tepkimesi üzerinde katalitik etkinliğinin belirlenmesi

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu için 1×10^{-4} mol (10.5 mikrolitre) bromo benzen, fenil boronik asit (14.9 mg), baz olarak K_2CO_3 (16.7 mg), 1mL su 1mL etanol balon içerisine konuldu. İçerisine 0.19 mg elde ettiğimiz MK3 (Ni) katalizöründen eklendi. 80 °C de geri soğutucu altında 12 saat karıştırılıp ürün GC de analiz edildi, hesaplamalar sonucunda dönüşümün % 96 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.11. MK4 GC Analiz spektrumları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

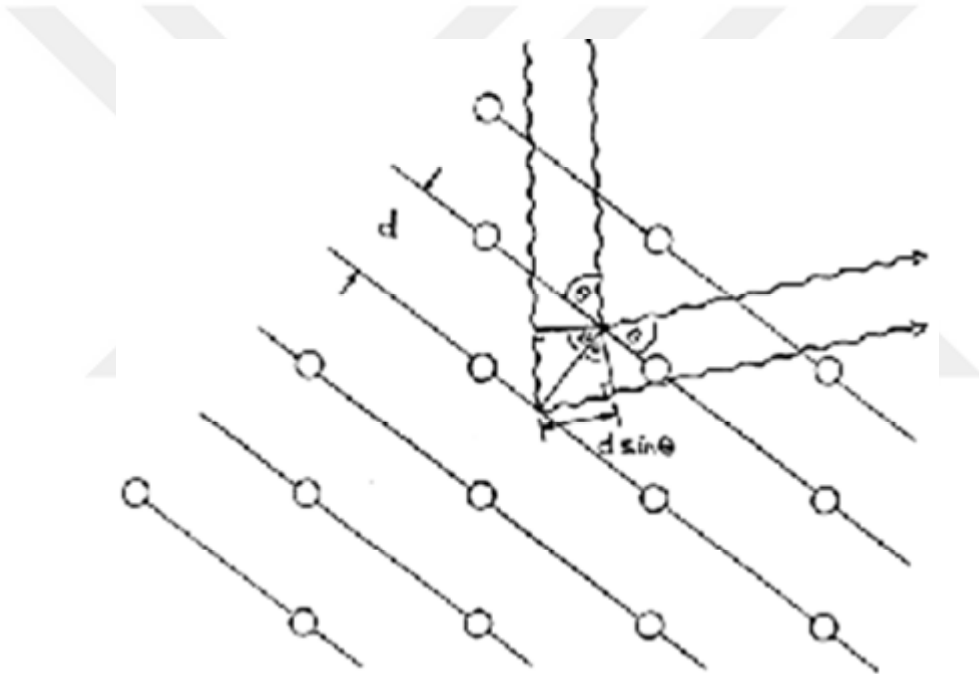
Tez kapsamında hedeflenen ligand ve bu ligandların metal komplekslerinin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş olup sentezlenen ligandlar mikro analitik ve spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak karakterize edilmiştir. FT-IR, AAS ve ICP spektrumları ile yapıların aydınlatılması sağlanmış, XRD sonuçları ve SEM görüntüleri ile metal kompleksin oluşumu izlenmiştir. Tez kapsamında, sentezlenen metal komplekslerinin (MK1(Ni), MK2(Pd), MK3(Pd), MK4(Ni)) katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu üzerinde incelenmiştir. Suzuki reaksiyonu 80oC sıcaklık ve K₂CO₃ mevcudiyetinde bromobenzen ve fenilboronik asit tepkimesi üzerinde denenmiştir.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu**4.1.1. MK₁ Katalizörüne ait spektroskopik verilerin değerlendirilmesi**

Metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde MK1 katalizörü için; kompleksin spektrumuna (EK 1) 1622 cm⁻¹ de C=N imin grubu, 1560-1591 cm⁻¹ aralığında aromatik C=C, 3050-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H gerilmelerini gösterir pikler ligantın oluştuğunu doğrulamaktadır (Nghia, 2011) . SEM-EDX ile yapılan noktasal elemental analiz verileri sonuçları kütlece (wt%) 3,02 oranında palladium olduğunu buda hedeflenen kompleks sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.(Nghia, 2011) .

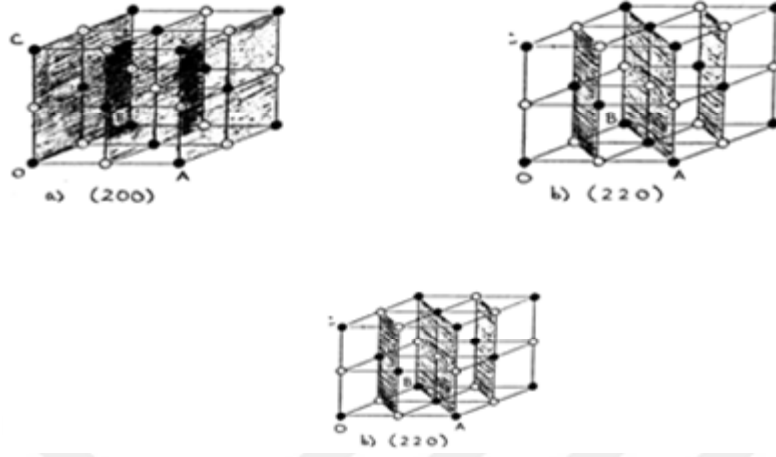
X-ışınları Toz Difraktometresi (XRD) çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. Bu yöntem ilk defa 1912 yılında Max von Laue tarafından geliştirilmiş ve bir kristal içerisinde atomların düzenli şekilde yerleşimini X-ray ışını ile ölçmeye dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin

incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Kristalin atomik yapısı X-ray ışınlarının kırınım miktarından çıkılarak belirlenir. Bir kristal ‘birim hücre’lerin düzenli bir şekilde tekrar etmesiyle oluşur. Bu birim hücrelerin tekrar etme sıklığı X ışının kırınım açısını belirler. Kırınımın şiddeti ise her birim hücredeki atomların yerleşimine bağlıdır. Bragg X-ray ışınlarının kristaller içerisindeki atom levhalarına çarparak kırıldığını düşünmektedir. Monokromik bir X-ray ışını kristale çarptığında, küçük dalgalar oluşur. Eğer kırılmış olan dalgalar gittiği yol başlangıçta gelen ışın ile farklı ise kuvvetli kırılmış bir ışın oluşur.

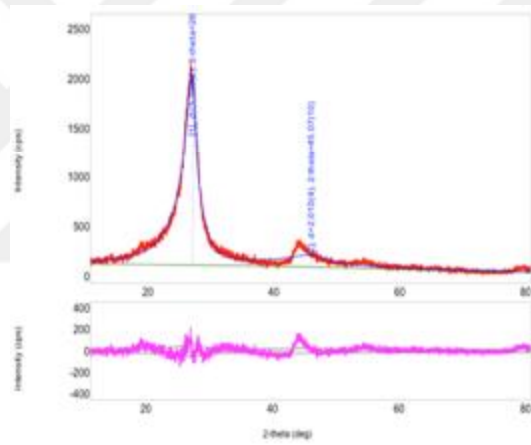


Şekil 4.1. Atom plakaları arasında X-ray ışınının kırınımı

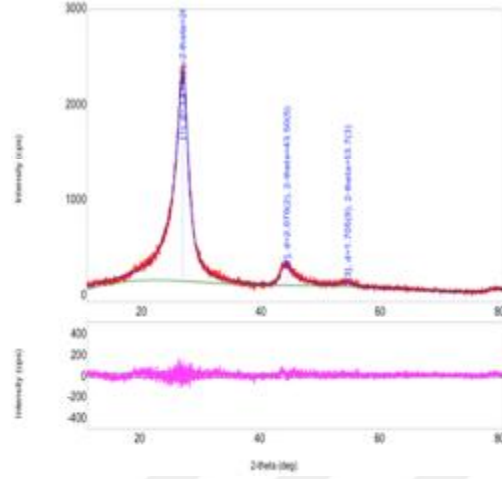
Kristallerdeki atomların tabakalar şeklinde yerleşimi için farklı olasılıklar bulunur. Örneğin; NaCl için 3 olasılık mümkündür. Bu olasılıklar;



Şekil 4.2. NaCl'nin oluşturduğu kristal yapılar

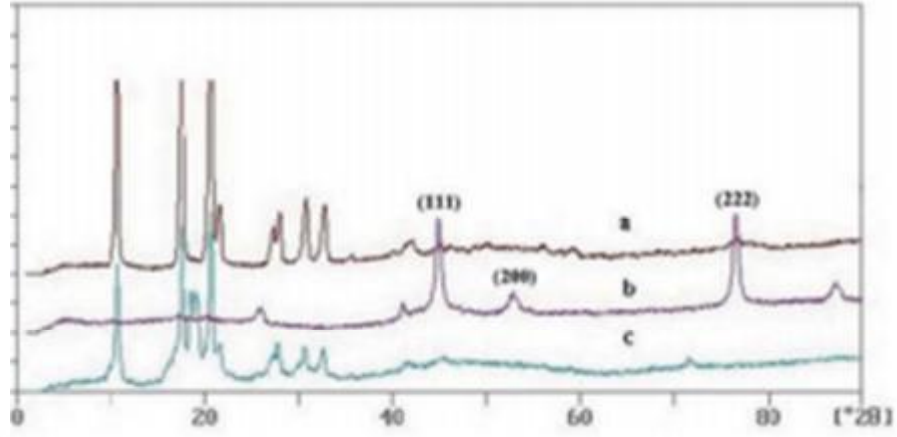


Şekil 4.3. Aminlenmiş mwcnt 'nin XRD Spektrumu

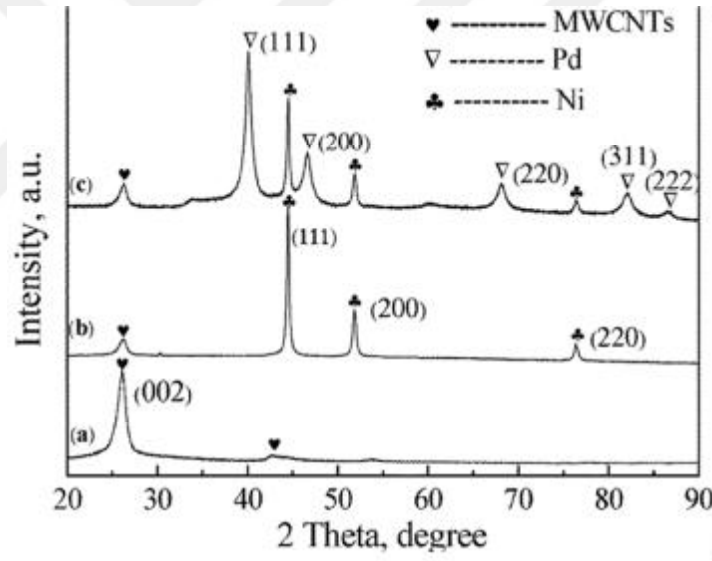


Şekil 4.4. MK₁ Kompleksinin XRD Spektrumu

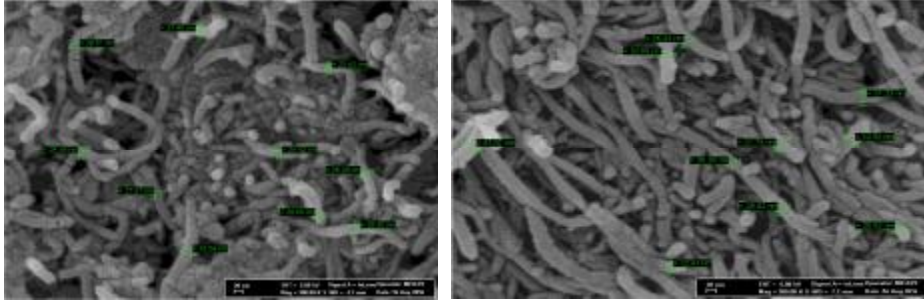
MK1 katalizörü için XRD sonuçlarına şekil 4.1., şekil 4.2. , şekil 4.3. ve şekil 4.4.'e bakıldığında literatürdeki sonuçlarla örtüştüğü görülmektedir. XRD görüntülerinden nikelin metalik halde olduğu tespit edilmiştir. XRD ölçümleri 2θ açıları 10-80° aralığında olacak şekilde yapılmış ve metallere ait pikler ölçülmüştür. Buna göre XRD grafiklerinde gözlenen piklere bakıldığında; aminlenmiş karbonnanotüp için 2θ : 26 (002) ,ve 45 değerleri bulunmuştur. MK1 katalizörü için 2θ: 26; 43(111), 53.7 (200)değerleri bulunmuştur. Alınan XRD sonuçlarına bakıldığında mwcnt ile MK₁katalizörünün XRD sonuçlarının çakıştığı görülmektedir. Bu nedenle XRD spektrumunun yorumlanması zorlaşmıştır.



Şekil 4.5. C₆₀ b) Ni/C₆₀ c) fulleren ile Ni XRD spektrumları (H.Keypour,2013)



Şekil 4.6. XRD Jianguang Yuan, Yunfeng Zhu and Liquan Li (2014)

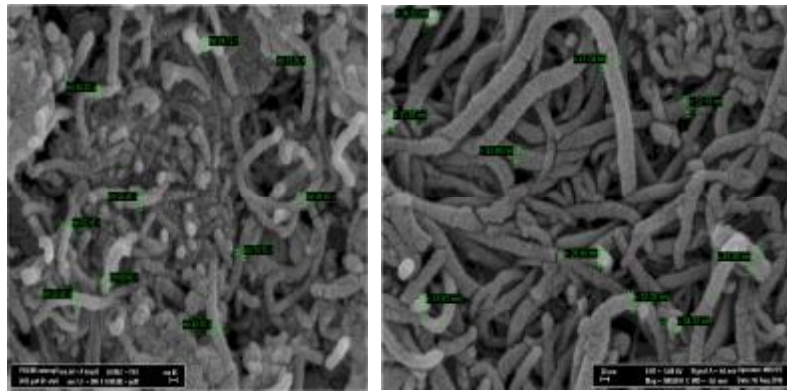


a) Şekil 4.7. a)Aminlenmiş MW-CNT SEM görüntüsü, b) MK_1 Kompleksinin SEM görüntüsü

4.1.2. MK_2 Katalizörü

Metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde MK_2 katalizörü için; kompleksin spektrumuna (EK 2) 1622 cm^{-1} aralığında C=N imin grubu, 1567 cm^{-1} aralığında aromatik C=C, 1062 cm^{-1} sonuçları bulunmuştur.

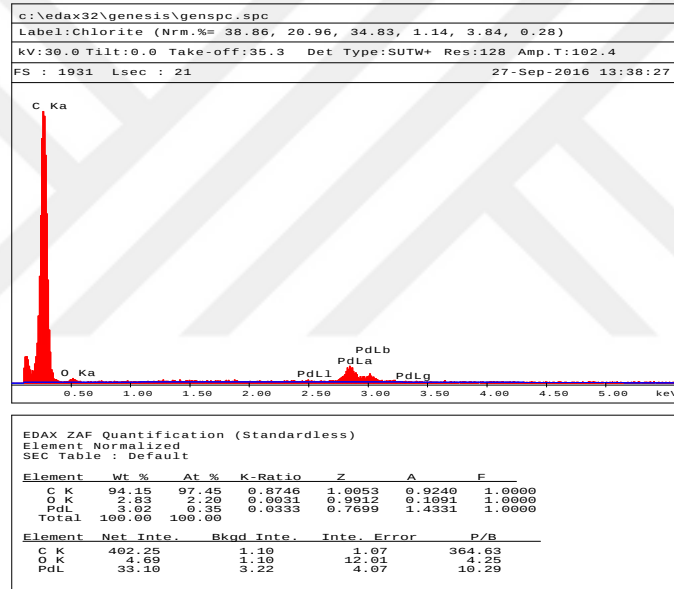
MK_2 katalizörü için XRD sonuçlarına bakıldığında literatürdeki sonuçlarla örtüştüğü görülmektedir. XRD ölçümleri 2 θ açıları 10-800 aralığında olacak şekilde yapılmış ve metallere ait pikler ölçülmüştür. Alınan XRD sonuçlarına bakıldığında mwcnt ile MK_2 katalizörünün XRD sonuçlarının çıktığı görülmektedir. Bu nedenle XRD spektrumunun yorumlanması zorlaşmıştır.

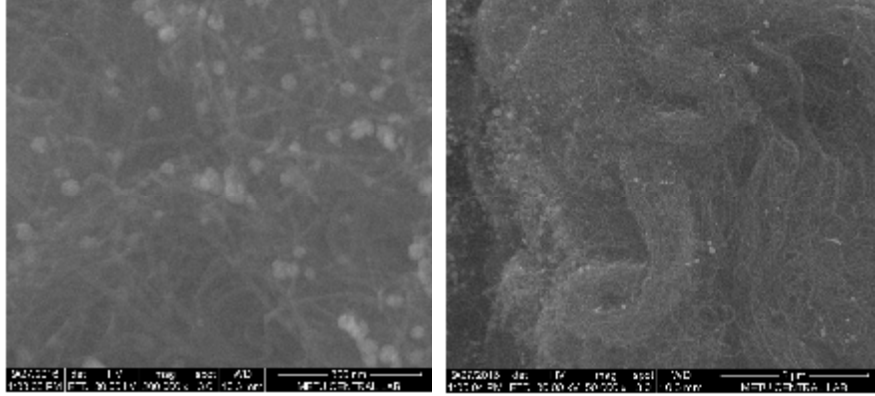
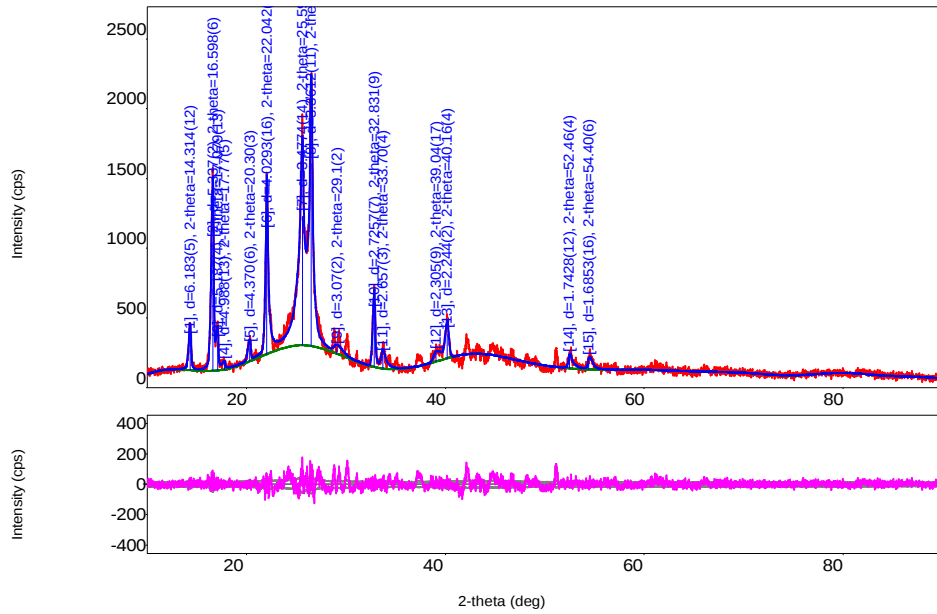


a) Şekil 4.8. a) Aminlenmiş MW-CNT SEM görüntüsü, b) MK_2 Kompleksinin SEM görüntüsü

4.1.3. MK₃ Katalizörüne ait bulgular

Metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde MK1 katalizörü için; kompleksin spektrumuna (EK 1) 1622 cm⁻¹ de C=N imin grubu, 1560-1590 cm⁻¹ aralığında aromatik C=C, 3050-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H gerilmelerini gösterir pikler ligantın oluştuğunu doğrulamaktadır (Nghia, 2011) . SEM-EDX ile yapılan noktasal elemental analiz verileri sonuçları kütlece (wt%) 3,02 oranında palladium olduğunu buda hedeflenen kompleks sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

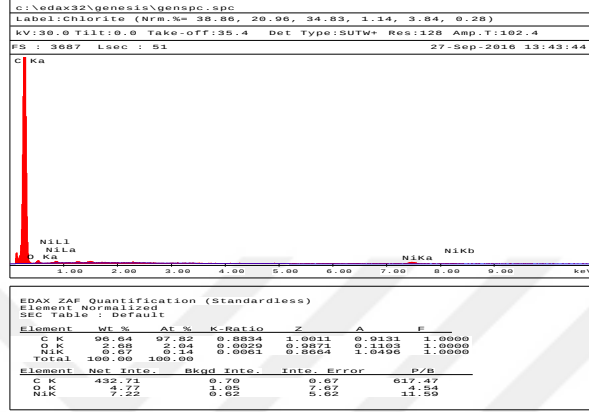
Şekil 4.9. MK₃ Kompleksinin elemental analiz sonucu

Şekil 4.10. MK₃ Kompleksinin SEM analiz sonucuŞekil 4.11. MK₃ Kompleksinin XRD spektrumu

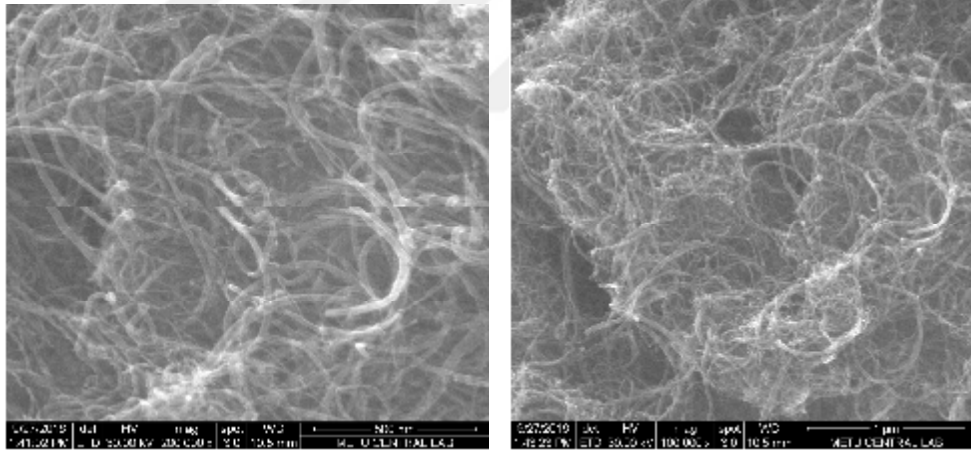
4.1.4. MK₄ Katalizörüne ait bulgular

Metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde MK1 katalizörü için; kompleksin spektrumuna (EK 1) 1605 cm⁻¹ de C=N imin grubu, 1567 cm⁻¹ de aralığında aromatik C=C, 3050-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H gerilmelerine ait pikler ligantın oluştuğunu doğrulamaktadır (Nghia, 2011) . SEM-EDX ile

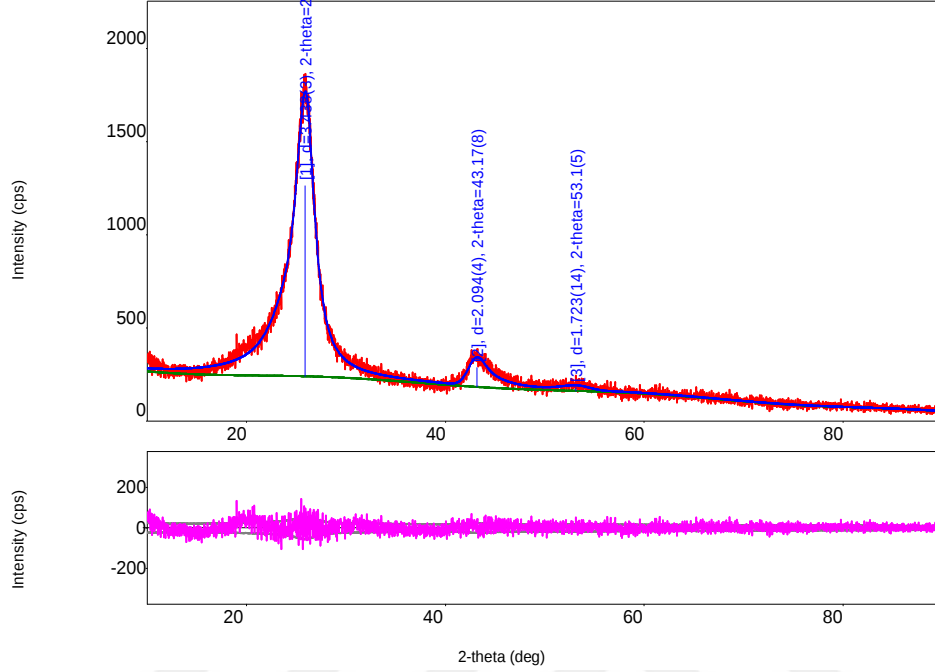
yapılan noktasal elemental analiz verileri kütlece (wt%) 0.67 oranında nikel olduğunu, buda hedeflenen kompleks sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.12. MK₄ Kompleksinin elemental analiz sonucu



Şekil 4.13. MK₄ Kompleksinin SEM görüntüleri

Şekil 4.14. MK₄ Kompleksinin XRD spektrumu

4.2. Sentezlenen MW-CNT destekli katalizörlerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

Suzuki tepkimelerinde paladyum ve nikel kataliziyleriyle bir aril boronik asit ile bir aril halojenürün kenetlenme tepkimeleri olup tez kapsamında yapılan çalışmalarda fenil boronik asit ile bromo benzen kullanıldı. İç standart olarak n-hekzadekan, baz olarak K₂CO₃ ve reaksiyon ortamında çözücü olarak su ve etanol kullanılarak 80 °C de geri soğutucu altında 12 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC analizinden elde edilen sonuçları incelendiğinde **MK₁ % 84, MK₃ %99, MK₄ % 96 dönüşümü gözlenmiştir.** Literatürdeki sonuçlara Chan Sik Cho, Ngoc Thang Tran (2009), nikel (0.05 mmol) ile yapılan iyot ve nitroarenlerin bir miktar arilboronik asit ile 5 saat 110 °C ta 5.denemede K₂CO₃ bazı kullanılarak yapılmış ve dönüşüm % 88 olarak bulunmuştur. Vipin A.Nair, M.M.Suni, K.Sreekumar (2003) yılında yaptığı

çalışmada (Suzuki) ise 1.denemede baz olarak $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak $60^{\circ}C$ de 12 saat boyunca yapılan deneme sonrasında %80.6 dönüşüm elde edilmiştir. Sonuç olarak katalitik çalışmalar sonucunda elde etmiş olduğumuz sonuçlar literatürlerdeki benzer heterojen katalizörler kullanılarak Suzuki Miyaura tepkimesi üzerine yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar alındığını görülmektedir.





5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında reaksiyon ortamlarından kolayca ayrılabilen hem homojen katalizörlerin hemde heterojen katalizörlerin üstünlüklerine sahip nanotüp destekli metal kompleks yapısında katalizörler elde edilmiştir. Heterojen olması nedeniyle reaksiyon ortamından kolayca ayrılıp yeniden kullanıma olanak tanımaktadır. Elde edilen katalizörlerin nano boyutta olması ise homojen katalizörlerin üstün özelliklerinden biri olan reaksiyonun her bölgesine eşit şekilde dağılarak yüzey alanının genişlemesini ve aktifliğinin artmasını sağlamıştır.

Bu amaçla nanotüp üzerinde ilk aşamada amin bağlanıp salisilaldehit türevleri ile kondenzasyon tepkimesi verebilecek uçlar oluşturulmuştur., bu aminler salisilaldehit ve 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit ile tepkimeye girdirilerek MWCNT üzerinde Schiff bazlarının oluşturulması sağlandı. Schiff Bazının oluşumu infraret spektrumunda 1610 cm^{-1} civarında gözlenen C=N pikleri , $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen benzen halkasına ait pikler ve $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ gözlenen aromatik (C-H) gerilme pikleriyle gösterildi.Oluşturulan Schiff bazının nikel ve Pd kompleksleri hazırlanıp, elde edilen ürünler FT-IR, SEM, SEM-EDX, ICP ve AAS spektrumları ile incelendi.

SEM cihazı ile yapılan noktasal analizde Ni miktarının kütleli olarak %0.67, atomik olarak 0.19 civarında olduğu belirlenmiştir. Aynı örneğin ICP analizinde Ni % 2.75 olarak belirlenmiştir. Aradaki bu fark ICP örneğin homojen şekilde oluşturulurken, SEM analizinde örneğin sadece küçük bir noktasından kaynaklanmaktadır. Ancak sonuç olarak her iki analizde nanotüp üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir.

Yine SEM cihazı ile yapılan noktasal analizde Pd miktarının kütleli olarak %3.02, atomik olarak 0.35 civarında olduğu belirlenmiştir. Aynı örneğin ICP analizinde Pd % 7.25 olarak belirlenmiştir. Aradaki bu fark ICP örneğin homojen şekilde oluşturulurken, SEM analizinde örneğin sadece küçük bir

noktasından kaynaklanmaktadır. Ancak sonuç olarak her iki analizde nanotüp üzerinde kompleksin oluşturulduğunun önemli bir kanıtı olarak verilebilir.

Katalitik Etkinlik Çalışmaları: Elde edilen Ni, Pd türevi katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki Miyaura C=C eşleşme reaksiyonu üzerinde denenmiştir. Katalizör substrat oranı 1/1110 olarak yapılan reaksiyon şartları sonucunda %96.62 verimle bifenil ürünü elde edilmiştir. Pd substrat oranı 1/419 olarak yapılan reaksiyon şartları sonucunda % 99.089 verimle bifenil ürünü elde edilmiştir.

Sonuçlar; CNT üzerinde Pd metalik nanoparçacıkların yerleştirilmesiyle elde edilen katalizörlerle karşılaştırıldığında daha az katalizör kullanılarak daha yüksek dönüşüm elde edildiğini göstermektedir. Özellikle Palladyum ve Radyum gibi pahalı metallerle hazırlanan heterojen katalizörlerde nano destek üzerinde bu metallerin metalik formda oluşturulmasından ziyade ligand üzerinden bağlanmalarının uygun olacağını göstermektedir. Böylece hem daha az metal kullanılırken, hemde yüksek verim elde edilecektir.

Sonuç olarak;

- Nanotüp üzerinde ilk aşamada amin bağlayarak salisilaldehit türevleri ile kondenzasyon tepkimesi verebilecek uçları oluşturuldu.
- Oluşturduğumuz bu aminler salisilaldehit ve 2-hidroksi 4-metoksi benzaldehit ile tepkimeye girdirilerek MWCNT üzerinde Schiff bazlarının oluşturulması sağlandı.
- Schiff bazının oluşumu infraret spektrumunda 1610 cm^{-1} civarında gözlenen C=N pikleri , $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen benzen halkasına ait pikler ve $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ gözlenen aromatik (C-H) gerilme pikleriyle doğrulandı.

Oluşturulan Schiff bazının Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri hazırlanıp, elde edilen ürünler FT-IR, SEM, SEM-EDX, ICP ve AAS spektrumları alınarak karakterize edildi.

- Elde edilen Ni, Pd türevi katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki Miyaura C=C eşleşme reaksiyonu üzerinde denendi. MK3 ile Pd katalizör substrat oranı 1/490 olarak yapılan katalitik etkinlik belirleme çalışmalarında % 99.089 verimle bifenil ürünü elde edildi. MK4 ile Ni substrat oranı 1/1110 olarak yapılan denemelerde % 96.62 verimle bifenil ürünü elde edildi.
- Elde edilen MW-CNT destekli Schiff bazı türevi yeni katalizör, MW-CNT üzerinde Pd komplekslerinin nano boyutta yerleştirilmesiyle elde edilen katalizörlerle karşılaştırıldığında, daha az katalizör kullanılarak daha yüksek dönüşüm elde edildiğini belirlenmiştir.
- Özellikle Palladyum ve Radyum gibi pahalı metallerle hazırlanan heterojen katalizörlerde nano destek üzerinde bu metallerin metalik formda oluşturulmasından ziyade ligand üzerinden bağlanmalarının uygun olacağını göstermektedir. Böylece hem daha az metal kullanılırken, hem de yüksek verim elde edilecektir.
- Tez kapsamında sadece iki salisil aldehit türevi ve iki metal kullanılmıştır. Farklı salisil aldehit türevleri ve metaller ile yeni çalışmalar yapmak mümkündür.
- Tez kapsamında elde edilen katalizörler Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu üzerinde literatürler doğrultusunda seçilen tek bir parametrede incelenmiştir. Sıcaklık, çözücü ve farklı bazlar kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.
- Elde edilen katalizörlerin hidrojenasyon, oksidasyon vb., gibi farklı tepkimelerdeki etkinlikleri incelenebilir.

Daha düşük metal/substrat oranlarında daha yüksek verim elde edilmesi yüzey alanının artmasının yanı sıra metalin yüklü olması ilede ilişkili olma ihtimali taşımaktadır. Tez kapsamında bu yönde bir çalışma yapılmamıştır ancak araştırmaya değer bir konu olarak önerilebilir



KAYNAKLAR

- Behbahani M, Bagheri A, Amini MM, Sadeghi O, Salarian M, Najafi F, Taghizadeh M. Application of multiwalled carbon nanotubes modified by diphenylcarbazine for selective solid phase extraction of ultra traces Cd(II) in water samples and food products. Food Chemistry, 2013; 141: 48–53.
- Bedri Onur Küçülyıldırım, Prof. Dr. Ayşegül Akdoğan Eker., 2012)
- Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., And Mena, G. 1992. Coordination Chemistry Reviews. 119, 67-88
- Crabtree, R.H., 1990. The Organometallic Chemistry of The Transition Metals, New York, 185-208s.
- Chen S, Liu C, Yang M, Lu D, Zhu L, Wang Z. Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass, J. Hazard. Mater, 2009; 170: 247–251
- Deokar, N.V. And Tavlarides, L.L. 1997. Zinc, Cadmium, and Lead Separation from Aqueous Streams Using Solid-phase Extractants. Ind. Eng. Chem. Res, 36, 399.
- Erdem Ö., 2010. Kiral Binaftil Schiff-Bazı Ligand Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Süperkritik Karbondioksit Çözücü Ortamında Alken Epoksidasyonunda Kullanımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Ü., Fen Bilimleri Enst., Adana.
- Ghaedi M, Montazeri M, Rahimi N, Biysreh MN. Chemically modified carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for enrichment of trace amount of some metal ions. J. Ind. Eng. Chem, 2013; 19: 1477–1482.
- Ghaseminezhad S, Afzali D, Taher M.A. Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent, Talanta, 2009; 80: 168–172.

- H. Keypour, M. Noroozi, and A. M. Rashidi Schiff Base Complex Method for the Preparation of Fullerene-Based Ni Nanocatalyst Used in the Hydrogenation of Benzene in Gasoline, 2013
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-57.
- Balasubramanian K, Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*, 2005; 1(2): 180–192.
- Kuchibhatla SVNT, Karakoti AS, Bera D, Seal S. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 2007; 52: 699–913.
- Kazantsev, E.A. And Remez, V.P. 1997. Sorption Materials on Carries in Water Treating Procedures. *Khim. Technol.*, 17, 50.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfulleren, *Nature*, 1985, 318 (14): 162.
- Liang P, Zhao E, Ding Q, Du D. Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 2008; 63: 714–717.
- Mederos, A., Dominquez, S., Hernandez M.R., Sanciz J. And Brito, F. 1999. *Coordination Chemistry Reviews*. 193-195.
- Petrucchi, R. H., Harwood, W. S., 1995. Genel Kimya 2, ed: T. UYAR, 6. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s.541.
- Pyrzynska K, Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. *Chemosphere*, 2011, 83: 1407–1413.
- Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2011; 170: 395-410.
- Schiff H. Mittheilungen aus dem universita"tslaboratorium in Pisa: Eine neue reihe organischer basen. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1864; 131(1): 118–119.

- Şener M.K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ocak – 1999
- Serin S., Gök Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T.Kimya D.C. 12(3), 325- 331.
- Spessard,U.O. Ve Miessler,U.L.,1997. Journal of organometallic chemistry,volume 532,page 275. 9.
- Spessard, G.O., Miessler. G.L., 1997. Organometallic Chemistry, PrenticeHall, New Jersey, s. 262-275.
- Serin S., Gök Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T.Kimya D.C. 12(3), 325- 331.
- Spessard,U.O. Ve Miessler,U.L.,1997. Journal of organometallic chemistry,volume 532,page 275. 9.
- Shamspur T, Mostafavi A. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as asorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II),J. Hazard. Mater, 2009; 168: 1548–1553.
- Tuzen M, Saygi KO, Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, J. Hazard. Mater, 2008; 152: 632–639.
- Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet BM. Role of Carbon Nanotubes in Analytical Science, Anal. Chem. 2007, 79: 4788-4797.
- Vellaichamy S, Palanivelu K. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. J. Hazard. Mater, 2011; 185:1131–1139.

Wang J, Ma X, Fang G, Pan M, Ye X, Wang S. Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions, J. Hazard. Mater, 2011; 186: 1985–1992.

Wang J, Ma X, Fang G, Pan M, Ye X, Wang S. Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions, J. Hazard. Mater, 2011; 186: 1985–1992.32.

Zhang Y, Bai Y, Yan B. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. Drug Discovery Today. 2010, 15 (11/12): 428-435.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında KASTAMONU’da doğdu. İlkokulu ve ortaokul 23 Ağustos İlköğretim Okulunda, lise eğitimini de ADANA A.Paksoy Lisesinde tamamladıktan sonra 1995 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1999 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Kimya Bölüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı’ında Tezli yüksek lisans eğitimini kazandı. 2003 yılında Osman TEKİN İLE evlendi. İlayda ve Kadir adında iki çocuğu bulunmaktadır.

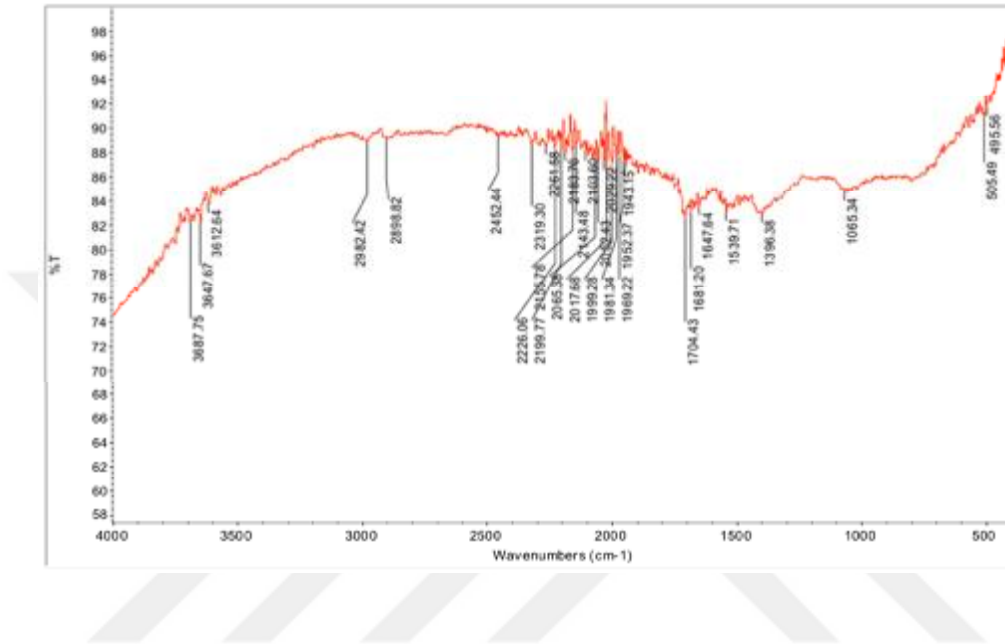


EKLER

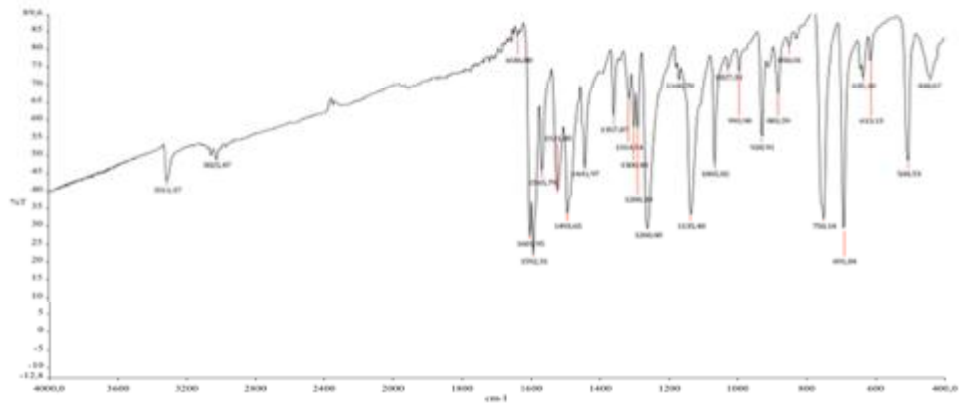


EK 1. FT-IR SPEKTRUMLARI

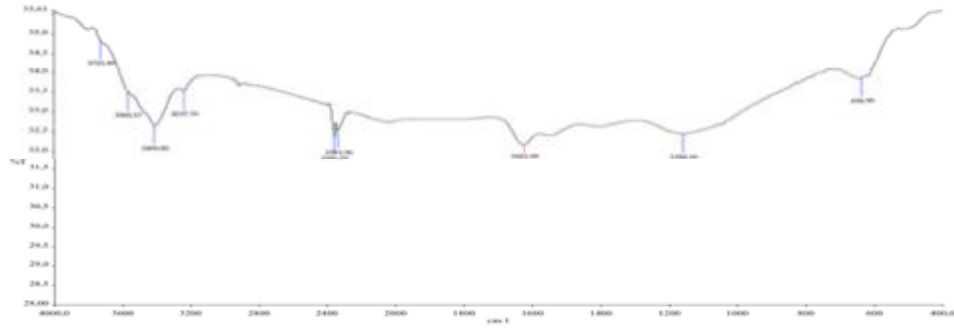
EK1.1 Aminlenmiş Karbonnanotüp FT-IR Spektrumu



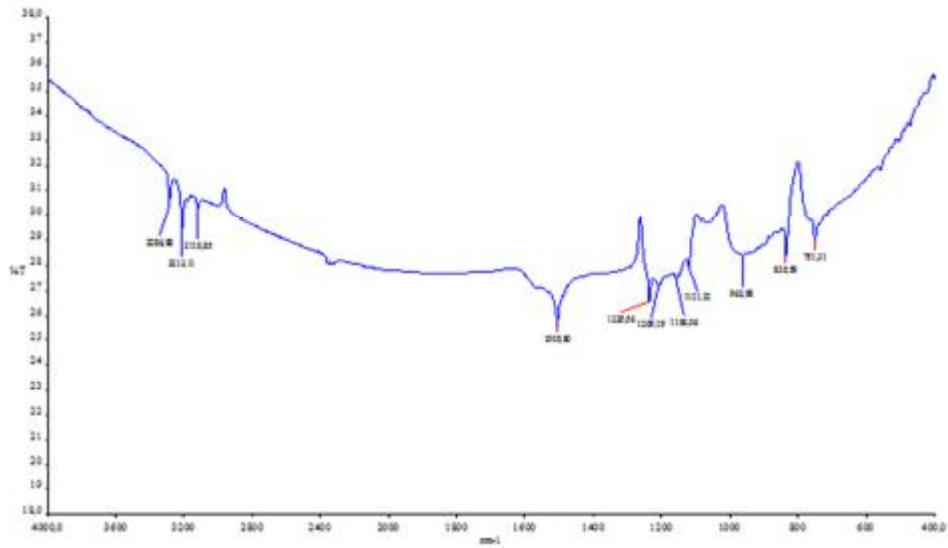
EK1.2 Schiff Baz oluşturulmuş MW-CNT FT-IR Spektrumu



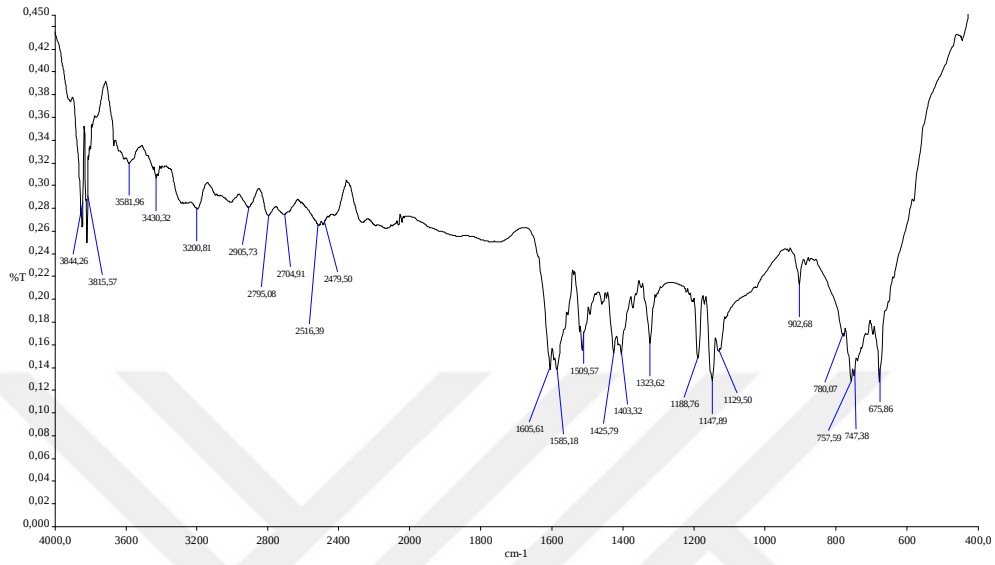
EK1.3 Aminlenmiş Schiff Baz Nikel kompleks FT-IR Spektrumu (MK1)



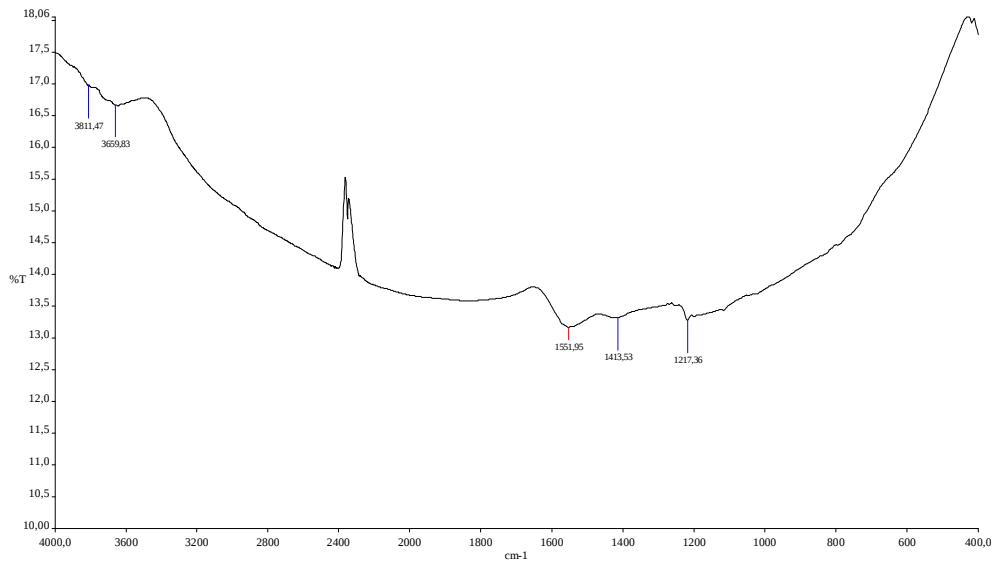
EK1.4 Aminlenmiş Schiff Baz Palladyum kompleks FT-IR Spektrumu(MK2)



EK1.5 Aminlenmiş Schiff Baz Palladyum kompleks FT-IR Spektrumu (MK3)

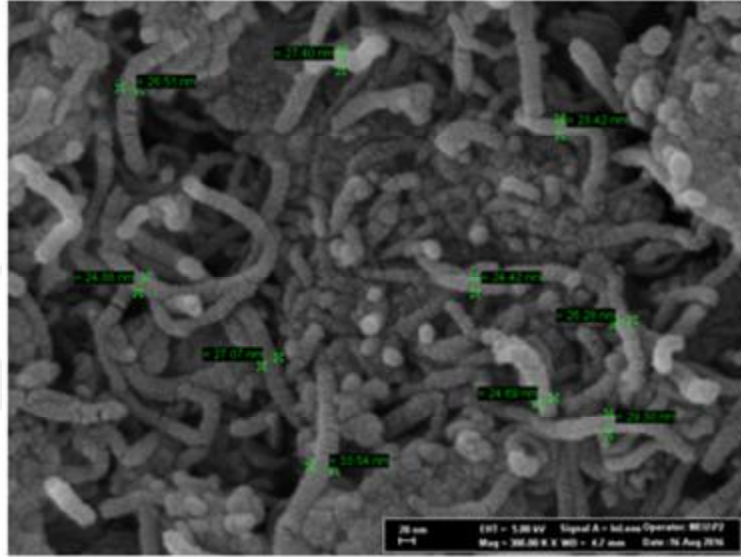


EK1.6 Aminlenmiş Schiff Baz Nikel kompleks FT-IR Spektrumu (MK4)

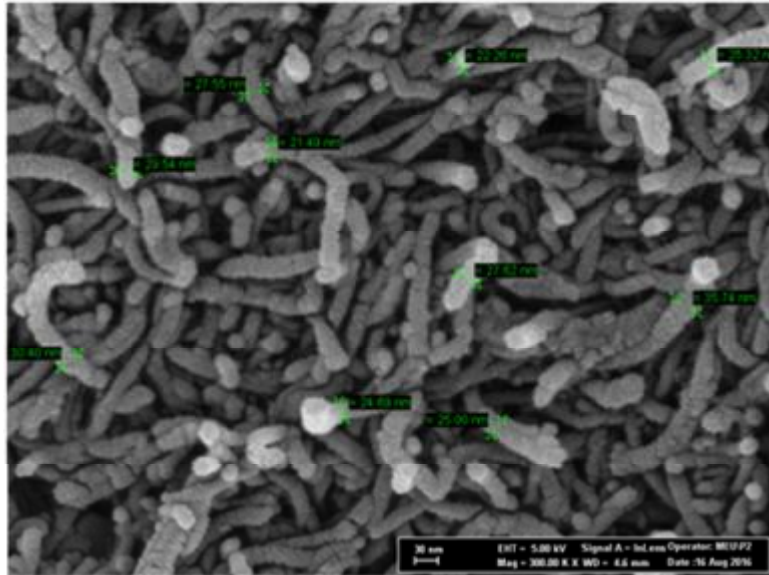


EK 2. SEM Spektrumları

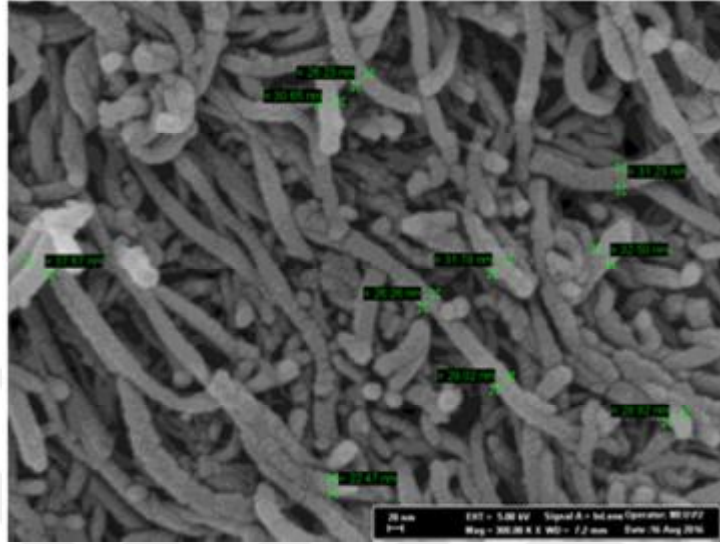
Ek 2.1.CNT Aminleme İşlemi (bizim yaptığımız)



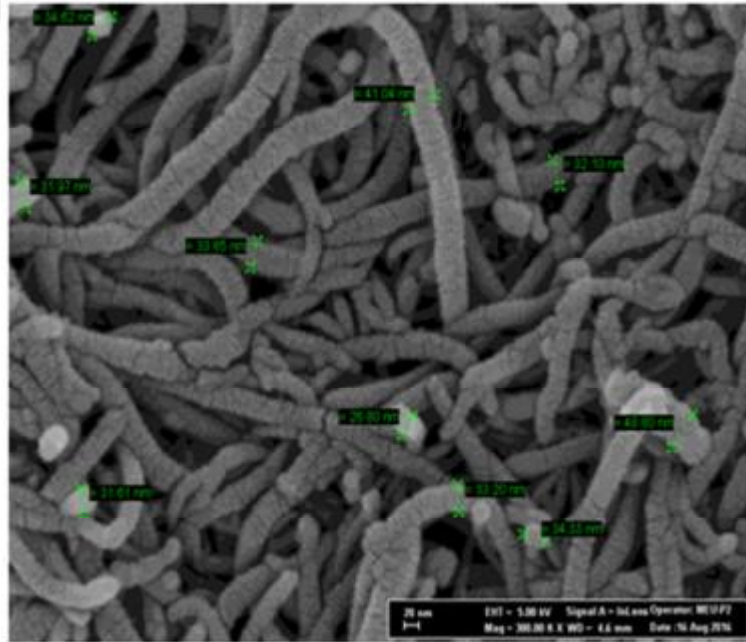
Ek 2.2.Aminli CNT (Alınan)



Ek 2.3. MK1 Katalizörünün SEM Görüntüleri



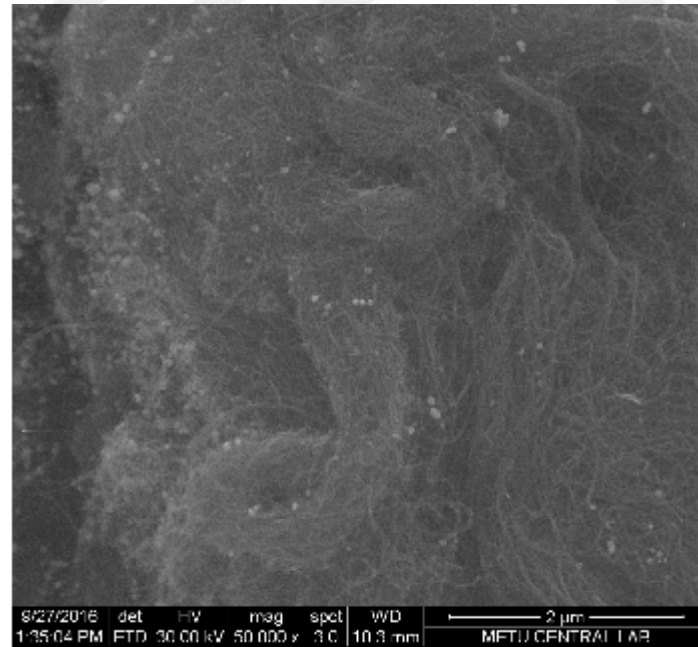
Ek 2.4. MK2 Katalizörünün SEM Görüntüleri



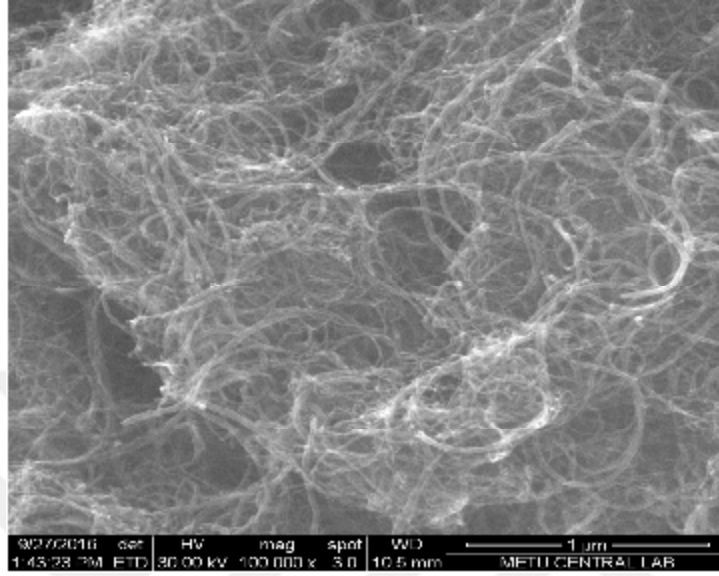
Ek 2.5.Aminlenmiş schiff baz Nikel SEM Görüntüleri



Ek 2.6 MK3 Katalizörünün SEM Görüntüleri

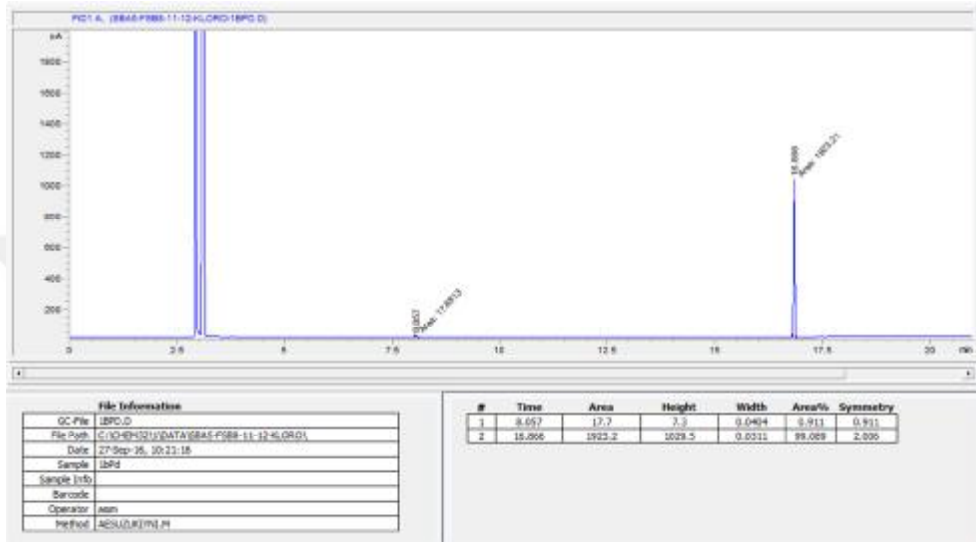


Ek 2.6 MK4 Katalizörünün SEM Görüntüleri

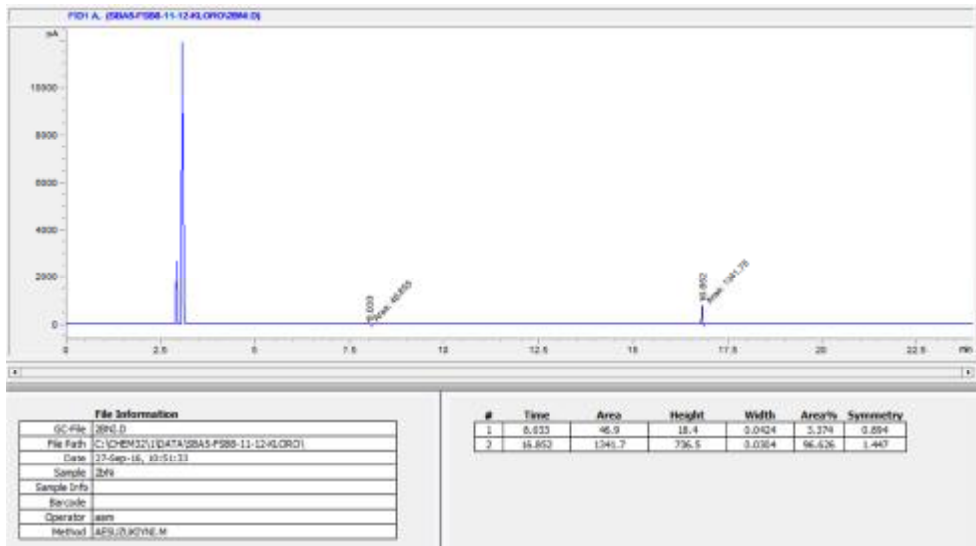


EK 3. GC Analiz Spektrumları

EK 3.1. MK3 Katalizörünün Suzuki Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen GC Analiz Spektrumları

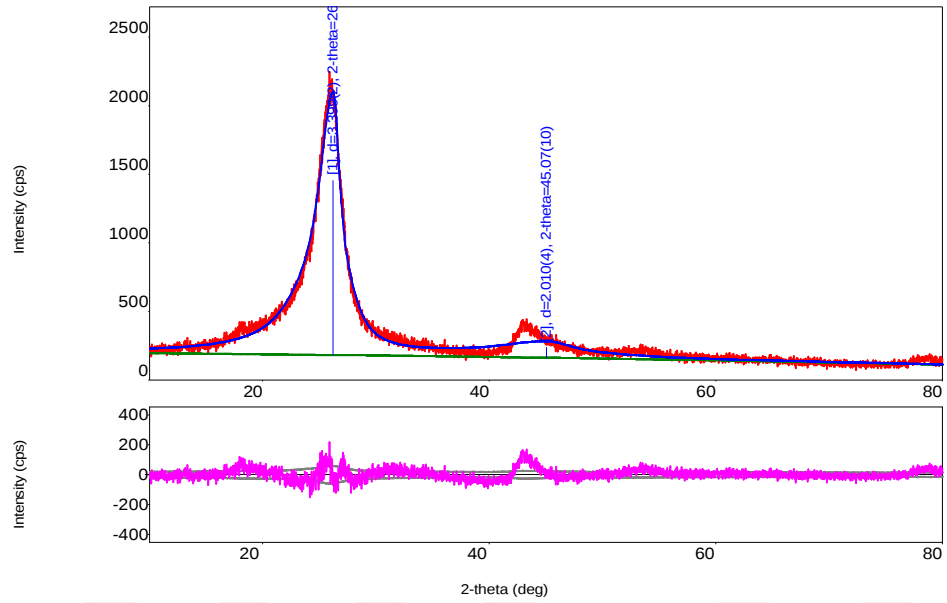


EK 3.2. MK4 Katalizörünün Suzuki Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen GC Analiz Spektrumları

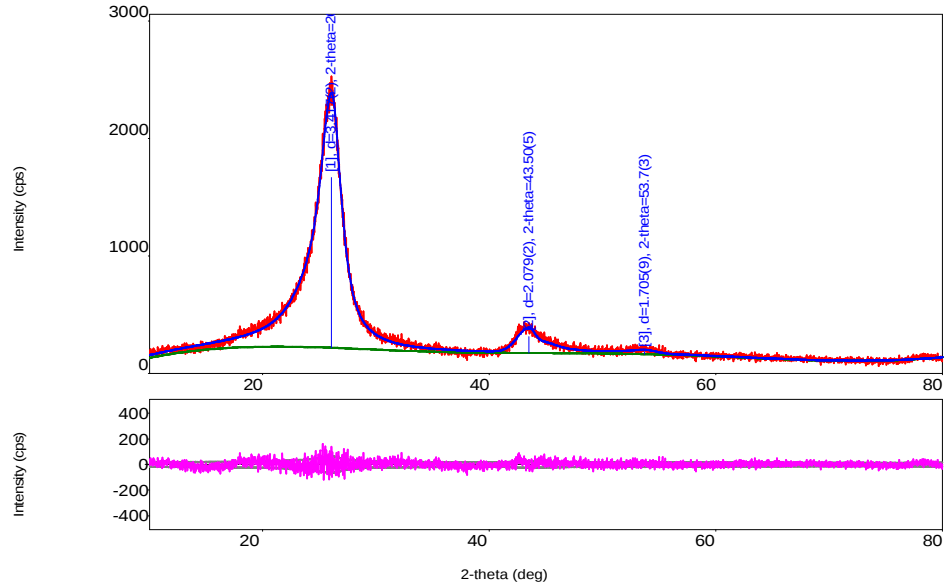


EK 4. XRD Spektrumları

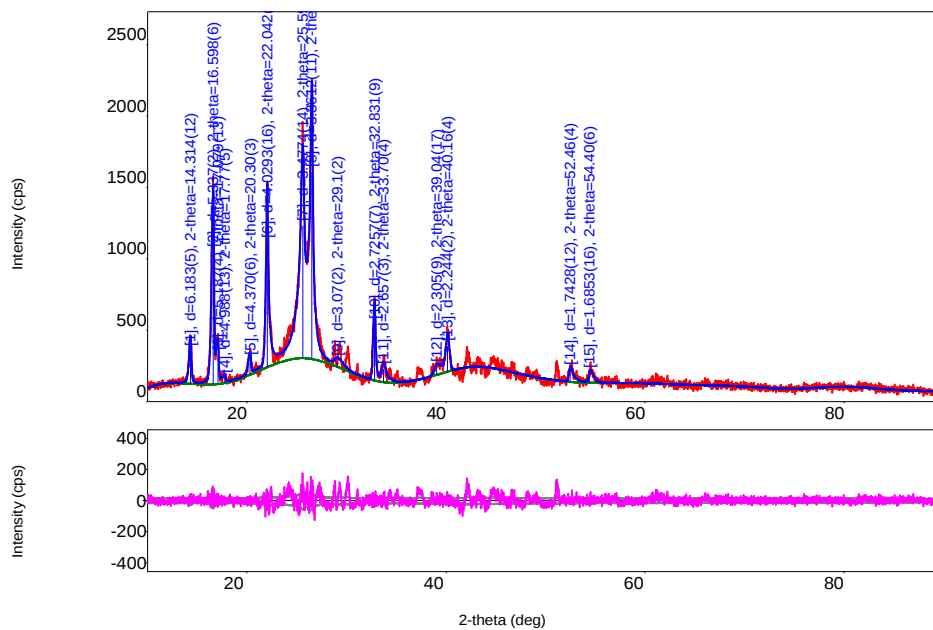
EK 4.1. Aminlenmiş mwcnt 'nin XRD Spektrumu



EK 4.2. MK1 Kompleksinin XRD Spektrumu



EK 4.3. MK3 Kompleksinin XRD Spektrumu



EK 4.4. MK4 Kompleksinin XRD Spektrumu

