



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERROSEN TÜREVLERİ İLE
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU
VE DÜŞÜK SICAKLIKLAR DA H_2O_2
AKTİVASYONUNUN İNCELENMESİ**

FATİH ÇEVİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2023

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSEN TÜREVLERİ İLE
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU
VE DÜŞÜK SICAKLIKLAR DA H_2O_2
AKTİVASYONUNUN İNCELENMESİ

FATİH ÇEVİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

KAHRAMANMARAŞ 2023

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatih ÇEVİK



Bu çalışma KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi (BAP Proje No: 2020/7-3 YLS) tarafından desteklenmiştir.

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.

**FERROSEN TÜREVLERİ İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE DÜŞÜK
SICAKLIKLAR DA H₂O₂ AKTİVASYONUNUN İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

FATİH ÇEVİK

ÖZET

Bu çalışmada grafen destekli, ferrosen temelli, diaminlerle yapılan bileşiklerinden Schiff baz ligandları sentezlenmiştir. Bunların Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal tuzlarıyla kompleksleri elde edilmiştir. Grafen alkilhidro peroksit ko-katalizörü eşliğinde, metal komplekslerinin heterojen katalizör olarak kullanılmasıyla Hidrojen peroksitin oda sıcaklığında aktivasyonu sağlanmıştır. Sektörde yoğun olarak kullanılan likralı, likrasız ve termofikse kumaşlar üzerinde, ağartma işlemlerinde etkinliği incelenmiştir. Katalizörlerin kimyasal reaksiyonlar için ne kadar önemli olduğu düşünüldüğünde tez kapsamında geliştirilen bu katalizörler ülke ekonomisi açısından büyük öneme sahip olacağını düşünmekteyiz. Diğer yandan ilaç hammaddeleri içinde oldukça önem arzetmektedir. Çünkü ilaç bileşimindeki bileşenlerin büyük bir kısmı kiral merkezli moleküllerden oluşmaktadır. Schiff bazları ile farklı metal tuzlarının reaksiyonu sonucunda elde edilen yeni metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması çeşitli tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Bu özelliklerin incelenmesi ile de koordinasyon kimyasının gelişimine katkı sağlanılmıştır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin hidrojen peroksitin oda şartlarında aktivasyonunu sağladığı ve klasik yöntemle yapılarına göre oldukça iyi sonuçlar verdiği raporlanmıştır. Elde edilen Berger beyazlık test sonuçlarına göre G-A4-Co metal kompleksiyle yapılan kasar işlemi en iyi sonucu vermiştir. Diğer yandan bu ağartıcı kimyasalın oda şartlarında aktivasyonu için gerekli katalizör miktarının 0.1/1000 gr olmasında maliyet açısından oldukça önem arzetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Hidrojen peroksit, Grafen, Schiff bazı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Ocak / 2023

Danışman: Doç. Dr. Gökhan CEYHAN
Sayfa sayısı: 86

**SYNTHESIS CHARACTERIZATION OF GRAPHENE COMPOUNDS
FUNCTIONALIZED WITH FERROCENE DERIVATIVES AND
INVESTIGATION OF H₂O₂ ACTIVATION AT LOW TEMPERATURES
(M.Sc. THESIS)**

FATİH ÇEVİK

ABSTRACT

In this study, Schiff base ligands were synthesized from graphene-supported, ferrocene-based compounds made with diamines. Their complexes with Cu (II), Co (II) and Ni (II) metal salts were obtained. Activation of hydrogen peroxide at room temperature was achieved by using metal complexes as heterogeneous catalysts in the presence of graphene alkylhydro peroxide co-catalyst. Its effectiveness in bleaching processes was investigated on fabrics with lycra, without lycra and thermofix fabrics, which are used extensively in the industry. Considering how important catalysts are for chemical reactions, we think that these catalysts developed within the scope of the thesis will be of great importance for the country's economy. On the other hand, it is very important in pharmaceutical raw materials. Because most of the components in the drug composition are composed of chiral-centered molecules. The elucidation of the structures of new metal complexes obtained as a result of the reaction of Schiff bases and different metal salts has been carried out by various techniques. By examining these properties, a contribution was made to the development of coordination chemistry. In addition, it has been reported that the synthesized catalysts enable the activation of hydrogen peroxide at room conditions and give very good results compared to the classical method. According to the Berger whiteness test results obtained, bleaching process with G-A4-Co metal complex gave the best results. On the other hand, it is very important in terms of cost that the amount of catalyst required for the activation of this bleaching chemical at room conditions is 0.1/1000 g.

Key words: Ferrocene, Hydrogen peroxide, Graphene, Schiff base

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Material Science and Engineering, January / 2023

Supervisor: Doç. Dr. Gökhan CEYHAN

Page Numbers: 86

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca desteğini benden esirgemeyen her durumda yanımda olan her seferinde aile sıcaklığı ile yaklaşan danışman hocam sevgili Doç. Dr. Gökhan CEYHAN' a teşekkürü borç bilirim.

Tezimin deneysel çalışmalarının yürütülmesi esnasında desteğini esirgemeyen Gözde Özlem KINOĞLU' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

FATİH ÇEVİK



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Metalosen Bileşikler	1
1.2. Ferrosen ve Cp Kompleksler	3
1.3. Schiff Bazları	4
1.4. Grafen Bileşikler	5
1.5. Hidrojen Peroksit	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. Materyal	26
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	26
3.1.2. Kullanılan cihazlar	26
3.2. Metot	27
3.2.1. Ferrosen temelli dinitroimin bileşiğinin sentez reaksiyonu	27
3.2.2. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu	29
3.2.3. Ferrosen temelli Schiff bazı sentezi	30
3.2.4. Ferrosen temelli Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleşme reaksiyonu	31
3.2.4.1. Cu(II) kompleksinin sentez reaksiyonu	32
3.2.4.2. Co(II) kompleksinin sentez reaksiyonu	33
3.2.4.3. Ni(II) kompleksinin reaksiyon sentezi	34
3.2.5. Ferrosen esaslı metal komplekslerine grafen bağlama	35
3.2.5.1. G-A4-Cu sentezi	36
3.2.5.1. G-A4-Co sentezi	38
3.2.6. Hidrojen peroksit aktivasyonu	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43

4.1. Ligand, Kompleksler ve Uzun Alkil Zincirli Bileşiklerin Sentezi	43
4.2. Ligand ve Metal Komplekslere Ait Uv-vis. Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	46
4.3. Ligand ve Metal Komplekslerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	48
4.4. Ligandların ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	51
4.5. Ligand ve Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	57
4.6. Grafen Destekli ve Ferrosen Temelli Schiff Baz Metal Komplekslerinin Hidrojen Peroksit Aktivasyonu	63
5. SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Ferrosen-steroid konjugatları için seçici sitotoksiste hipotezi için bir örnek.....	1
Şekil 1.2. Disüstitüe edilmiş ferrosenler.....	2
Şekil 1.3. Schiff baz sentez reaksiyonu gösterimi	5
Şekil 1.4. Grafenin yapısı	6
Şekil 1.5. Tüm grafit biçimlerinin temeli	8
Şekil 1.6. H ₂ O ₂ 'nin termodinamik olarak uygun bir reaksiyonu için kinetik kısıtlamayı gösteren enerji diyagramı.....	10
Şekil 2.1. Schiff baz sentez reaksiyonu	13
Şekil 2.2. Elektro-Fenton oksidasyonunda bileşğin dönen disk elektrot sistemini içeren mekanizmaların şematik gösterimi.	14
Şekil 2.3. Grafen oksit ve ferrosen esaslı grafen oksitin TEM görüntüleri	15
Şekil 2.4. Nano yapıların gelişimini gösteren şema	16
Şekil 2.5. bA-Fc/rGO nanokompozitinin elektrokimyasal davranışları CV, GCD ve EIS ölçümleri	17
Şekil 2.6. Hem GA (üst) hem de GO (alt) türevlerinin işlevselleştirme yolu	18
Şekil 2.7. Ultrasonik sonikasyon destekli küme 1 ile kaplanmış ITO elektrotunun sentez adımlarının şematik diyagramı	19
Şekil 2.8. (a) GOD/Fc/Au/SLG/GCE sentezleme işlemi, (b) GOD/Fc/Au/SLG/GCE uygulaması, glikoz tespitinde	20
Şekil 2.9. Nanokompozit etkileşiminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10. Ferrosen bileşiklerinin sentez şeması	22
Şekil 2.11. Grafen bazlı ferrosen nanokompozitlerin EDS grafikleri	23
Şekil 2.12. PPy/HSB kompozitlerinin Sentezi	24
Şekil 2.13. CPTES köprüsünü kullanarak GNR'yi FcLi ile işlevselleştirme	25
Şekil 3.1. Ferrosen temelli nitro imin bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	28
Şekil 3.2. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu	29
Şekil 3.4. Ferrosen temelli Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleşme reaksiyonu ...	31

Şekil 3.6. Co(II) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu.....	33
Şekil 3.7. Ni(II) kompleksinin sentez reaksiyonu	34
Şekil 3.8. Grafen destekli katalizörlerin sentez reaksiyonu.....	35
Şekil 3.9. Grafen Cu katalizörünün sentez reaksiyonu.....	36
Şekil 3.10. Grafen Co katalizörünün sentez reaksiyonu.....	38
Şekil 3.11. Grafen Ni katalizörünün sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.12. Ağartma prosesi.....	42
Şekil 4.1. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin sentezine ait genel gösterim	43
Şekil 4.2. Dinitroimin bileşiğinin indirgenme sentez reaksiyonu genel gösterimi.....	43
Şekil 4.3. Ferrosen temelli Schiff bazının sentez reaksiyonu.....	44
Şekil 4.4. Metal komplekslerine ait genel sentez reaksiyonu.....	45
Şekil 4.5. Grafen destekli katalizörlerin sentez reaksiyonu.....	46
Şekil 4.6. A3 bileşiğine ait Uv-Görünür bölge spektrumları (1×10^{-5} M)	47
Şekil 4.7. A4 ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin UV spektrumları.....	47
Şekil 4.8. A1, A2, A3, A4 bileşiklerinin infrared spektrumları.	48
Şekil 4.9. a)A4-Cu, b) A4-Co ve c) A4-Ni komplekslerine ait FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 4.10. Metal komplekslere ait FT-FIR spektrumları.....	51
Şekil 4.11. A1 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	52
Şekil 4.12. A1 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	53
Şekil 4.13. A2 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	54
Şekil 4.14. A2 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.15. A3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumları.....	56
Şekil 4.16. A3 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	57
Şekil 4.17. A1 bileşiğine ait kütle spektrumu.....	58
Şekil 4.18. A2 bileşiğine ait kütle spektrumu.....	59
Şekil 4.19. A3 bileşiğine ait kütle spektrumu.....	60
Şekil 4.20. A4-Cu bileşiğine ait kütle spektrumu.....	61

Şekil 4.21. A4-Co bileşiğine ait kütle spektrumu.....	62
Şekil 4.22. A4-Ni bileşiğine ait kütle spektrumu	63
Şekil 4.23. Örnek kumaş grupları.....	66
Şekil 4.24. G-A4-Cu katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü.....	67
Şekil 4.25. G-A4-Co katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü.....	67
Şekil 4.26. G-A4-Ni katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü.....	67
Şekil 4.27. Termal ağartma işlemi.....	68
Şekil 4.28. Proses sıcaklık ve süre tasarımı.....	68
Şekil 4.29. Katalizör detekli ağartma işlemi sonrası kumaş görünüşleri	69



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların bilgileri.....	26
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlara ait bilgiler	27
Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklere ait dalga boyu (λ) ve geçiş değerleri	48
Çizelge 4.2. Berger test sonuçları.....	70



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cp	: Siklopentadienil
eD	: Etilendiamin
Fc	: Ferrosen
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
GO	: Grafen Oksit
RGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
T-RGO	: Termal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit
π - π	: Pi Bağları
eV	: Elektronvolt
ml	: Mililitre
°C	: Santigrad Derece
UV	: Ultraviyole
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
Fc-ErGO	: Ferrosen İle Fonksiyonelleştirilmiş Elektrokimyasal Olarak İndirgenmiş Grafen Oksit
μ M	: Mikrometre
μ g	: Mikrogram
XRD	: X-Işını Kırınımı Tekniği
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EMI	: Elektro Magnetik Girişim
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
GCD	: Galvanostatik Şarj/Deşarj
UV-Vis	: Ultraviyole Görünüm Bölge Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Pd/C	: Palladium Karbon

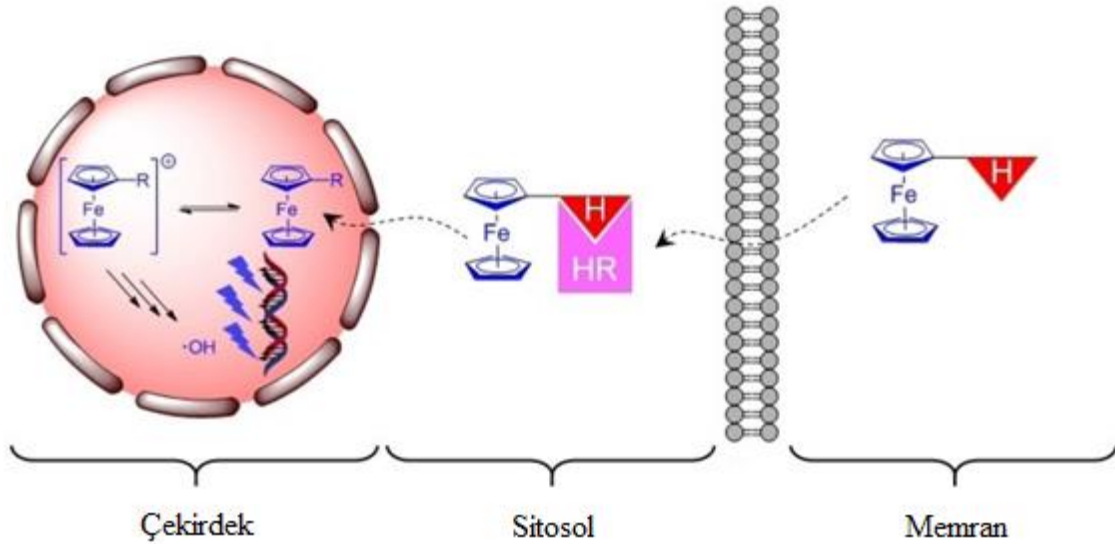
ν	: Frekans
μ	: Mikro
$^1\text{H-NMR}$	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DMSO	: Dimetilsülfoksit



1. GİRİŞ

1.1. Metalosen Bileşikler

İlk olarak yetmiş yıl önce yayınlanan ferrosenin keşfi ve daha sonra yapısının belirlenmesi, organometalik kimyada bu çalışma alanında derin bir etki bırakan tesadüfi ancak dikkate değer bir olay olarak bilinmektedir [1-2]. Kolayca aktifleştirilerek havada ve suda kararlı bir katı olan metalosen, bugüne kadar sentezlenmiş muhtemelen 80.000'den fazla bileşiğin kökenini oluşturmaktadır [3]. Ferrosenin kimyasını keşfetmek, keşfini takip eden yıllarda ki ana odak noktasıydı; çoğu zaman olduğu gibi, potansiyelinin bulunabilmesi için belirli bir süreye ihtiyaç duyulmuştur [2]. Zaman geçtikçe, ferrosenler homojen katalizörler, asimetrik sentez katalizörleri, polimerler, sensörler, elektrot malzemeleri, roket iticileri ve pestisitler olarak araştırılmıştır [4-5].

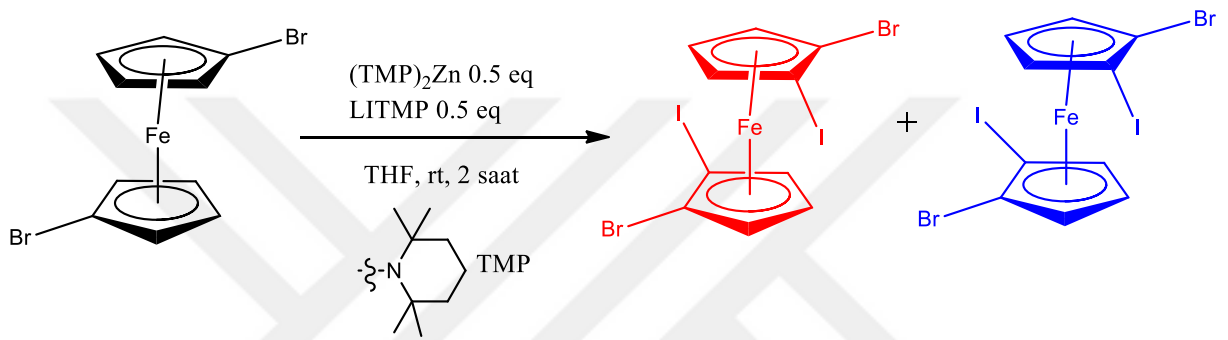


Şekil 1.1. Ferrosen-steroid konjugatları için seçici sitotoksiste hipotezi için bir örnek

Ferrosen ile işlevselleştirilmiş bileşikler, tıbbi kimya veya bazen biyoorganometalik kimya alanında da incelenmiştir [6]. Ferrosenin bir bileşiğe dâhil edilmesinin, o bileşiğe mevcut biyolojik aktivitesini artırabileceği hatta daha önce var olmayan, ancak olumlu bir etki meydana getirebileceği düşünülmektedir [6,7]. Oksitleyici olmayan koşullarda stabilitesi, toksik olmaması, hidrofobikliği, redoks özellikleri ve kimyasal modifikasyon kolaylığı, farmakolojik açıdan onu önemli bir madde haline getirmektedir [7,8]. Bir fenili bir ferrosenil grubuyla değiştirmenin sonucu biyolojik tepki açısından değişebilir, ancak farmakolojik etkinlik için bazı temel fizikokimyasal özelliklerin büyük ölçüde

değişmemesi beklenebilir, bu nedenle ferrosenil grubu bazen bir fenil uyumlaştırıcı olarak kabul edilir [6].

Yönlendirilmiş ferrosenlerin aktifleştirilmesi, çok yönlü yapı taşını ayarlamak ve onu hedef uygulamalarla uyumlu hale getirmek için büyük önem taşımaktadır. Tek bölgeli ferrosenler yaygın olarak diğer yapı bloklarının elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için redoks aktif probalar olarak kullanılırken, çift bölgeli olanlar daha karmaşık uygulamalar için önem arz etmektedir. Disüstitüe edilmiş ferrosenler en yaygın olarak 1,1'- durumu sergiler, çünkü ferrosenin kendisinin genişlemesi ile doğrudan erişilebilir ve bu nedenle ek reaksiyon adımları gerektirmez [9, 10, 11].



Şekil 1.2. Disüstitüe edilmiş ferrosenler

1,1'-genişlemiş ferrosen kullanılarak fosfinler, halojenler ve C-temelli işlevsellik kazandırılabilir, bu da bu bölge modelini örneğin elektronik faktörlerin kolayca değiştirilebildiği moleküler elektronikte yaygın olarak uygulanabilir hale getirmektedir [11, 12]. En çok kullanılan ikinci model, bölgesel yönlendiriciler 1,2-pozisyonunda gösterir. Bu bileşiklere orto-yönlendirilmiş metalasyon yoluyla kolayca erişilebilir [13]. Elde edilen bileşikler, üç boyutlu omurganın düzlemselliği, birleştirme ürünleri tarafından yansıtıldığı gibi asimetric bir yapı oluşturduğundan, çapraz bağlama katalizinde şelatlayıcı ligandlar yaygın olarak kullanılır [13, 14, 15]. 1,2-fenilen varlığı ile karşılaştırıldığında, ferrosenil bazlı bir yapı bloğunun farklı geometrisi, her iki grup arasındaki açığı ve mesafeyi de etkileyerek benzersiz reaksiyon ürünleriyle sonuçlanır [9].

Yukarıda bahsedilen prosesler yoluyla dahil edilebilecek hetero-elementlerin çeşitliliği, uygun elektrofillerin mevcut olduğu durumlarla sınırlanmaktadır [5]. Bu, çoğu element ve işlevselliği kapsamına rağmen, OH ve NH₂ radikallerinin varlığından, elektrophil eksikliğinden dolayı erişilmesi güç görülmektedir [8]. Ayrıca, 1,1'- ve 1,2-bölgeler dışında, 1,3-fonksiyonelleştirilmiş ferrosenlerin bölgesel seçiciliği, orto-yönelimli metalasyon yoluyla ilerlemez. Deprotometalasyon ve sonrasında elektrophil ilavesi veya

elektronca zengin ferrosen çekirdekte elektrofilik aromatik bölge reaksiyonları yoluyla işlevselliklerin basit bir şekilde oluşmasının aksine, yeniden düzenlemeler bunun yerine mevcut grupları kullanır ve yalnızca çevredeki konumlarını değiştirir. Burada, molekül içi yeniden düzenleme süreçleri yoluyla ferrosenlerin modifikasyonu araştırılmaktadır. Ana aktivasyon tiplerine göre kategorize edilme şekli: anyonik-, katyonik- ve termal/foto-indüklenmiş halleridir.

1.2. Ferrosen ve Cp Kompleksler

Bir dizi, farklı yan zincirlere sahip CpFe/B doplanmış grafen kompleksleri, bu komplekslerin elektrokimyasal sensörlerde ferrosen molekülleri ve ferrosen temelli elektrokimyasal sensörler gibi benzer redoks potansiyellerine sahiptir. Ayrıca, CpFe'nin elektronik yapısından kaynaklı elektrokimyasal kararlılığından dolayı yükleri şarj etmek için ve iyonik tıkanıklıkların azaltılmasında önemli rol oynar.

Fan ve arkadaşları, H₂O₂'nin bozunması için elektrokatalitik etkinliğe sahip ferrosen-grafen nanokatmanlarının (Fc-GNs) hazırlanmasında yapı taşı olarak etilendiamin (eD) kullanmışlardır [16]. Grafenden aşıl原因 Fc, uzun süreli döngü süresince elektrokimyasal aktivitesini korur ve Fc-GN'ler mükemmel bir elektron transfer özelliklerine sahip olur. H₂O₂'nin O₂'ye yükseltgenmesi için elektron transfer araçları olarak kullanılan Fc/Fc⁺ esas alınır. Ferrosen ve grafen kombinasyonundan dolayı Fc-GN'ler özellikli özellik sunmaktadır. Bunların aksine, metal olarak Titanyum ve Zirkonyum metalosenleri farklı amaçlar için kullanılmaktadır. İki tip indirgenmiş grafen oksit (RGO) nano tabakalar, N doplanmış RGO (N-RGO) ve termal olarak indirgenmiş grafen oksit (T-RGO), sırasıyla, Cp halkaları arasındaki basit π istifleme etkileşimleri yoluyla zirkonosan veya titanosen komplekslerine bağlanır ve polietilenlerin üretilmesinde katalizörler olarak kullanılır [17]. Bu hibrit katalizörler kullanılarak hazırlanan malzemeler, serbest katalizörler tarafından üretilenlere kıyasla moleküler ağırlıkta belirgin bir artışa sebep olurlar. Özellikle ultra-yüksek molekül ağırlıklı (3x10⁶) polietilenler, N-doplanmış grafen nano tabakalarda hazırlanan hibrid katalizörler kullanılarak düşük sıcaklıkta polimerizasyonu ile üretildi. Burada kayda değer katalitik özelliklerin en başında indirgenmiş grafen oksit (RGO) tarafından kolaylaştırılan gelişmiş difüzyon hızı ve bir ligand olarak sterik etkisi önemlidir.

Piren-GO kompozitlerinde ligand, metal komplekslerinin koordinasyonu için sadece şelat yapıcı kısımları kullanılmaz. Bunun yerine, moleküller piren halkasındaki π bağları sayesinde grafen yüzeylerine bağlanır. Piren-GO kompozitler sadece soy metaller için bilinmektedir. Piren-grafen komplekslerinin kullanımına ilk engel, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması ve hibrit materyallerin ortaya çıkardığı istikrarsızlıktır. Bu durumu çok bağlı piren grupları ile çözebiliriz. Bir örnek olarak, N-heterosiklik karben ligandları ile RGO üzerine palladyum ve rutenyum komplekslerinin hazırlanması verilebilir.

Katalizörün aktivitesi iki metalin sinerjik etkisine bağlıdır. Ru ve Pd'nin GO destekli kompleksleri Le Goff, alkenlerin paladyum katalizli hidrojenasyonunu, Sabeter alkol oksidasyonunda kullanmıştır [18]. İki değerlikli Os(II) kompleksi, RGO filmlerinin π uzatılmış grafit yüzeyinin araştırılması için önemli bir katalizördür. π -genişletilmiş grafen düzlemleri ile kovalent olmayan π - π etkileşimleri vasıtasıyla güçlü bir şekilde etkileşime girer ve böylece RGO elektrotlarının elektroaktif yüzeyini belirlemek için bir belirteç olarak görev yapar.

1.3. Schiff Bazları

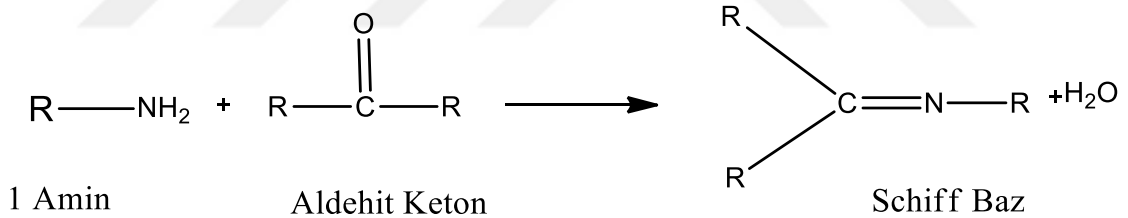
Schiff bazı, azometin grubu ($\text{HC}=\text{N}$) barındıran bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşikler aldehitlerin ve ketonların, birincil aminlerle oluşturduğu kondenzasyon ürünleridir. İlk olarak Hugo Schiff tarafından 1864'te sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır [19]. Genellikle Schiff bazı sentezi, asit ya da baz katalizi ve ısı altında gerçekleşir. Genel olarak Schiff bazları, zayıf bazik olan fakat bazıları güçlü asitlerle çözünmeyen tuzlar oluşturan kristal katılardan oluşmaktadır. Schiff bazı, amino asitlerin sentezi için ara ürünler veya farklı yapıya sahip bir dizi metal komplekslerinin hazırlanması için ligandlar olarak da kullanılmaktadır. Schiff bazı bazen esnek dişli ligandlar gibi davranır ve yaygın olarak deprotonasyona tabi tutulmuş fenolik grubun oksijen atomu ve azometin grubunun azot atomu üzerinden koordine olur [20]. Bu nedenle birçok bilim insanı, bu tür koordine olmuş bileşiklerin yapısını incelemek, indirgenmiş Schiff bazının biyolojik olarak ilgili geçiş metalleriyle etkileşimini araştırmak için çalışmalar yapmıştır [21].

Aromatik aldehitler, özellikle etkin bir konjugasyon sistemi ile stabil Schiff bazları oluştururken, alifatik aldehitler kararsız ve kolayca polimerize olmaktadır. Schiff bazları

genellikle iki, üç veya dört dişli şelat halkaları oluşturur ve metal iyonları ile çok kararlı yapılar meydana getirir. Aldehit veya ketonların, karbonil ve amino bileşiklerinin saflaştırılması veya bu bileşiklerin karmaşık veya hassas reaksiyonlarda üretilmesi gibi çeşitli alanlardaki kimyasal ve fiziksel özellikleri araştırmacılar tarafından yoğun şekilde incelenmiştir [22, 23].

Schiff bazı bileşikleri kimyada, özellikle Schiff bazı komplekslerinin geliştirilmesinde önemli bir öneme sahiptir. Schiff bazı kompleksleri potansiyel olarak metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilme yeteneğine sahiptir. Birçok Schiff bazı kompleksi, yüksek sıcaklıkta ve nem varlığında çeşitli reaksiyonlarda önemli katalitik aktivite göstermektedir.

Geçiş metali içeren komplekslerde, fizyolojik koşullar altında DNA bağlama ve bölünme özellikleri sebebiyle ilgi çekmektedir. Bu sebep ile metal komplekslerinin kimyasal nükleazlar olarak uygulamaları, mevcut çalışma yapanların odak noktası olmuştur. İnorganik bileşiklerin ayak izi çalışmalarında belirli sıraya DNA bağlama maddeleri olarak, tıbbi uygulamalarda teşhis maddeleri olarak ve genomik araştırmalar için kullanılabileceği gösterilmiştir.

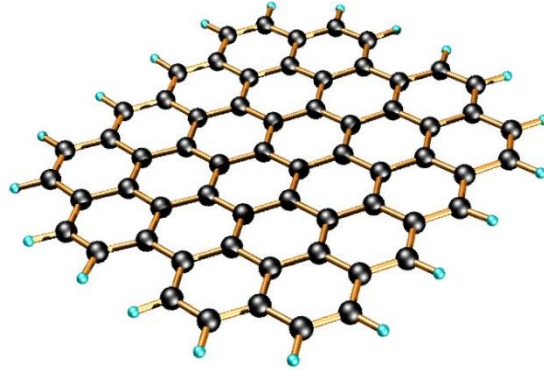


Şekil 1.3. Schiff baz sentez reaksiyonu gösterimi

1.4. Grafen Bileşikler

Grafen (G) ve grafen oksit (GO), kataliz, kimyasal ve biyolojik sensör, enerji depolama ve elektronik uygulamalarda, elektronik yapı özellikleri bakımından son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Son yıllarda çeşitli metal kompleksleri ile grafen hibridleri üzerine yapılan çalışmalarda koordinasyon ve organometalik bileşikler serisi grafenle kovalent veya kovalent olmayan bağlarla reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [24,25]. Metal komplekslerinin, organik ve organometalik kimyada, kataliz [26], tıp [27], çeşitli biyolojik sistemler[28], polimerler, boyalar[29], izotopların ayrılmasında [30] ve ağır metallerin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Grafen ve metal komplekslerini içeren hibrit

nanoyapılar, büyük özelliklere sahip çok işlevli malzemeler üretme potansiyeline sahiptir (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4. Grafenin yapısı

Hibrit kompozitlerin iki önemli bileşeni bize bazı spesifik özellikleri göstermektedir. Saf grafen, yarı metaldir ve bu özelliği malzemenin transistör ve diğer elektronik cihaz uygulamalarında kullanılmasını sağlar. Saf grafenden imal edilen cihazlar çok yüksek mobilite değerlerine sahiptir. Yüzeyler arası hibridleşme, grafenin bant aralığının belirlenmesi ve ayarlanması için iyi bir yaklaşım sunar. 0.20 - 1.10 eV aralığına sahip bant genişliği, düşük valanslı metal ligand kümelerinin π konjuge bağları η^6 - koordinasyonlu grafen kompleksi oluşturmasını sağlar. Grafenin bir molekül kompleksine işlevsellik kazandırması dikkat çekici bir özelliktir. Grafenin yüksek elektronik ve iyonik iletkenliği onu mükemmel bir katalizör haline getirir. Bu da malzemeyi önemli ölçüde hafifleterek kompleksin katalitik aktivitesini ve hatta seçiciliğini artırır.

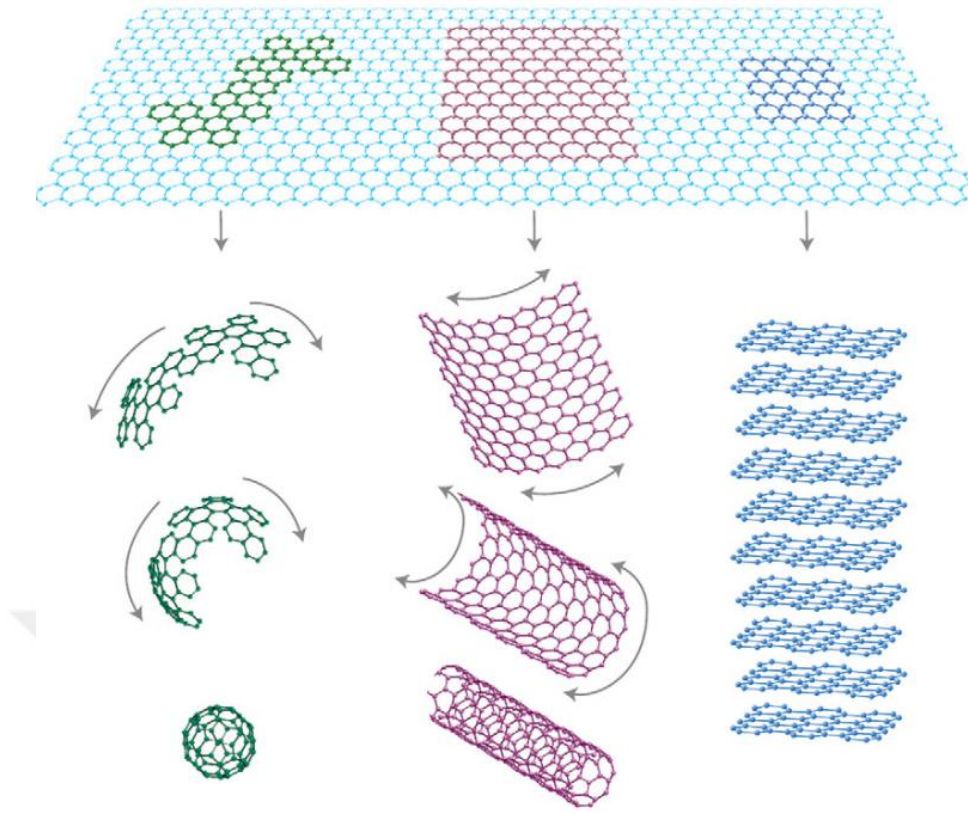
Nikel ve Kobalt ile gerçekleşen kovalent hibritleşmede Bakır için kaydedilen doplama mesafesi ve birbirleri arasındaki mesafe alkali metaller için grafenin elektronik yapısını değiştirme konusunda kayda değer sonuç vermektedir [31,32]. Grafenin Nikel ile kompleksleşmesi sonucu miklatıslanma özelliği kazanmasında karbon atomlarının transferi önem arz etmektedir [33]. Grafenin metal atomlar veya metal yüzeyleri ile indüklenen elektronik yapısı, Grafenin modifiye edilmesi bakımından oldukça dikkat çekicidir [34,35].

GO, grafitin oksidatif reaksiyonu sonucu pul pul halinde elde edilir ve bu grafen temel düzlemlerde π -konjugasyonunu bozarak epoksi ve alkol gruplarıyla reaksiyon vermesini sağlar. GO kenarlarında asılı karboksilat ve keto gruplar içerir [36]. GO modifiye edilmiş Lerf-Klinowski modeli, yaygın bir şekilde kabul görmekte, epoksit ve hidroksil kısımları ile işlevselleştirilen grafen, uç gruplarına asılı karbolsilli asit, kinoid

yapılar, keton ve lakton gruplarıyla eşlenmiş halde bulunmaktadır [37,38]. GO üzerindeki işlevsel grupların çokluğu temel olarak koordinasyon komplekslerine ligand olarak işlev gören metal katyonların koordine bağlamasını sağlar. Benzer yapılar oksitlenmiş bir veya daha fazla yüzeyli karbon nanotüpleri için de araştırılmıştır.

Grafen, petek kristal kafes içinde yoğun bir şekilde paketlenmiş sp^2 hibrit bağlı karbon atomlarından oluşan tek atom kalınlığında düzlemsel bir levhadır. Grafit, karbon nanotüpler ve fullerenerler dahil olmak üzere bazı karbon allotroplarının ana bileşenidir (Şekil 1.5.) [39, 40]. Doğal olarak oluşan grafit, uzun yıllardır mineral olarak bilinmektedir. Çok sayıda deney, grafitin bazal düzlemleri arasına ek kimyasal türlerin eklenmesine odaklanmıştır [41, 42]. Grafitin yapı taşı olan grafen teorik olarak 1940 yılında keşfedilmiştir [43]. Boehm ve arkadaşları 1962'de grafit oksidin ısıtılması ve kimyasal indirgenmesi yoluyla ince karbon tabakalarının ayrımını yapmışlardır [44]. Ancak 2004 yılına kadar tek katmanlı grafenin ortam koşulları altında termodinamik olarak kararsız olduğuna inanılıyordu [45, 46]. Geim ve arkadaşları, 2004'te basit bir masa üstü deneyinde tek grafen katmanlarını başarıyla gözlemlediler [47]. Bu devrim niteliğindeki keşif, fizik, kimya, biyoteknoloji ve malzeme bilimi alanlarında yeni bir araştırma boyutu kazandırdı. Bilinen "en ince" malzeme grafen, mükemmel elektriksel iletkenlik, mekanik esneklik, optik şeffaflık, termal iletkenlik ve düşük termal genleşme katsayısı davranışı sergilemektedir [48–49]. Grafenin benzersiz özellikleri hem akademik hem de endüstride oldukça ilgi görmektedir.

Grafeni kullanma amacımız, literatürdeki yapılan çalışmalardan da elde edilen bilgiler doğrultusunda grafenin metal atomlar veya metal yüzeyleri ile indüklenen elektronik yapısı, grafenin modifiye edilmesi bakımından oldukça önem arz etmesinden ve grafenin yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğinin onu mükemmel bir katalizör haline getirmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.5. Tüm grafit biçimlerinin temeli

Son zamanlarda, grafen, polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında alternatif karbon temelli nanodolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır [49, 50]. Grafen temelli polimer nanokompozitler, gelişmiş mekanik, termal ve elektriksel özellikler sergilemektedir [49, 50]. Grafen günümüzde nano-elektronik ve biyo-elektronik cihazların üretiminde önemli bir rol oynamaktadır [40]. Bunun yanında, Grafen elektriksel iletkenliği ve mekanik esnekliği nedeniyle elektronik ve elektrikli cihazlarda metal iletkenlerinin yerini almaktadır [51, 52].

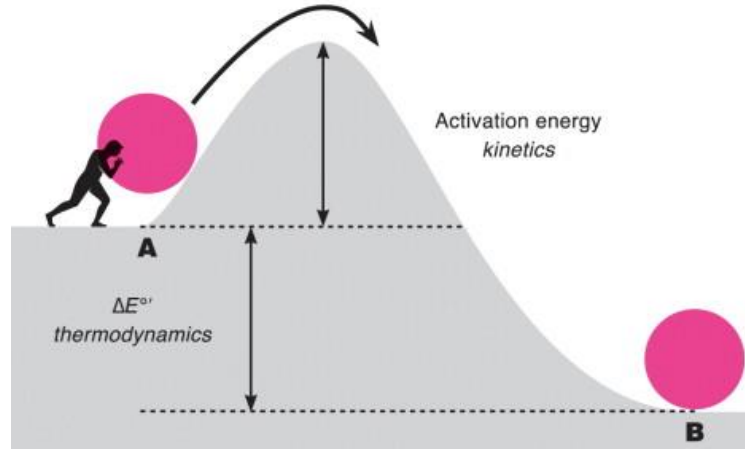
Grafenin üstün özelliklerinin tek katmanıyla ilişkili olduğu iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, ortam sıcaklığında tek katmanlı grafen üretimi oldukça zordur. Yüksek özgül yüzey alanına sahip grafen levhalar, eğer levhalar birbirinden iyi ayrılmamışsa, p-p istifleme ve van der Waals etkileşimleri yoluyla grafit oluşturmak üzere geri döndürülemez topaklaşmalar veya hatta yeniden yığılma eğilimindedir [53, 54]. Agregasyon, diğer küçük moleküllerin veya polimerlerin grafen tabakalarına bağlanmasıyla azaltılabilir. Hidrofilik veya hidrofobik grupların varlığı, güçlü polar-polar etkileşimler veya hacimli boyutları nedeniyle grafen tabakalarının toplanmasını önler [54, 55].

Fonksiyonel grupların grafene bağlanması, organik polimerin yanı sıra hidrofilik veya hidrofobik bir ortamda dağılmaya da yardımcı olur. Grafenin elektron veren veya elektron çeken gruplarla (n-doplama veya p-doplama) kontrollü işlevselleştirilmesi çok kolay bir şekilde elde edilebilir [56]. Elektron verici ve elektron alıcı moleküller arasındaki yük transferi yoluyla grafenin moleküler düzeyde katılanması, Raman ve fotoelektron spektrumlarındaki değişikliklerle kanıtlandığı gibi, grafenin elektronik yapısında önemli değişikliklere yol açar [56, 57]. Bu nedenle, büyük miktarlarda yüzey işlevselleştirilmiş grafen levhaların üretimine yönelik verimli bir yaklaşım, polimer nanokompozitler, süper kapasitör cihazları, ilaç alanlarında en sık önerilen grafen uygulamalarından yararlanmak amacıyla birçok araştırmacının ana odak noktası olmuştur. Grafenin yüzey modifikasyonu üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ancak, dağılabilirlik, elektriksel iletkenlik ve deneysel prosedürlerdeki komplikasyonlarla ilgili sınırlı sayıda çalışmalar yapılmıştır.

1.5. Hidrojen Peroksit

Thenard tarafından 1818 yılında baryum peroksidin nitrik asitle olan reaksiyonu ile hidrojen peroksidin ilk sentezi gerçekleştirilmiştir, o günden bu zamana kadar hidrojen peroksit (H_2O_2) artan ilgi görmüş ve dünyanın en önemli 100 kimyasalından biri olarak listelenmiştir [58, 59]. H_2O_2 'nin çok verimli ve çevreye zararsız bir oksidan olduğu bilinmektedir. En yüksek aktif oksijen içeriğine (%47,1) sahiptir ve reaksiyonlarında toksik yan ürünler oluşmaz, sadece su (H_2O) ve oksijen (O_2) oluşur. Bu bilgilerin sonucu olarak H_2O_2 , organik sentez alanlarında yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [60]. Atık su ve dezenfeksiyon gibi kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur [61, 62]. H_2 'nin aksine, H_2O_2 suda tamamen çözünür ve kolayca taşınabilir, bu da ideal bir alternatif enerji taşıyıcısı olmasının yolunu açmaktadır.

H_2O_2 , standart indirgeme potansiyeline sahip iki elektronlu güçlü bir oksidandır. Düşük moleküler ağırlıklı antioksidanlar da dâhil olmak üzere birçok biyolojik moleküle zayıf reaksiyon verirken bazen hiç reaksiyon vermez. Bunun nedeni, oksitleyici gücünü serbest bırakmak için yüksek bir aktivasyon enerji bariyerinin üstesinden gelinmesi gerekliliğidir veya başka bir ifade ile H_2O_2 'nin reaksiyonlarını termodinamik olarak değil kinetik olarak yürütüyor olması gerekliliğidir (Şekil 1. 6.) [63].



Şekil 1.6. H_2O_2 'nin termodinamik olarak uygun bir reaksiyonu için kinetik kısıtlamayı gösteren enerji diyagramı

Hidrojen peroksit birçok ülkede aseptik ambalaj materyali olarak bazı gıdalarda farklı amaçlarla kullanılan bir koruyucu katkı maddesidir [64]. Hidrojen peroksidin gıda alanlarındaki kullanımı FDA tarafından uygun bulunmuştur. Birçok gıda ürünlerinde ve gıda proses aşamalarında pestisit kalıntılarının imha edilmesinde ve mikotoksinlerin inhibe edilmesinde hidrojen peroksit güvenle kullanılmaktadır [65]. Gıdalara ve gıdaları kaplayan ambalajlara çözelti veya buhar şeklinde uygulanmaktadır [66].

Tekstil endüstrisi içerisinde yüksek oranlarda işletme suyu ve kimyasal tüketilmektedir. Bir ton tekstil ürünü için yaklaşık $21-377 \text{ m}^3$ su tüketilmektedir [67] ve kimyasal tüketim normalde kumaşın ağırlığının %10'u ile %100'ü arasında değişim göstermektedir [68]. Araştırmalar, yılda yaklaşık 7×10^5 ton boyarmadde üretildiğini ve 280.000 ton tekstil boyasının tekstil atık suları yoluyla su giderlerine atıldığını göstermektedir [69, 70]. Boyalar bozulmaya karşı koyacak şekilde tasarlandığından, bunlar kimyasal olarak kararlıdır, biyolojik olarak parçalanamaz, toksik ve kanserojen özelliklere sahip maddeler olarak bulunmaktadır [71]. Bu nedenle kirlilik kontrol gereksinimlerini karşılamak için uygun bir arıtma stratejisi gerekli olmaktadır. Geleneksel arıtma yöntemlerinin çoğu adsorpsiyon [72], pıhtılaşma [73], filtrasyon [74] ve biyolojik arıtmadan oluşmaktadır [75]. Bu yöntemler kullanıldığında alınan verimlilik azdır çünkü boyalar biyolojik bozulmaya karşı stabildir.

Sülfürler, hipokloritler, nitritler, siyanürler ve klor gibi atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında H_2O_2 'nin çok sayıda uygulaması bilinmektedir [76, 77, 78]. Ayrıca istenmeyen biyofilmin gelişme göstermesinde veya biyolojik bozunma aktivitesinin arttırılmasında dezenfektan bir ajan olarak bilinir [79]. Hidrojen peroksit, enzimatik ve

enzimatik olmayan yolları izleyerek biyolojik arıtma tesislerinde oksijen ve suya ayrılarak kontamine alanların biyoremediasyonunda mikroorganizmalara oksijen sağlayabilir. Tek başına H_2O_2 ile oksidasyon, homojen sistemlerde düşük konsantrasyonlu inorganik ve organik kirleticiler için etkilidir, ancak uygun H_2O_2 konsantrasyonlarında düşük reaksiyon hızları nedeniyle yüksek oranda klorlu aromatik bileşikler ve inorganik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanamayan belirli kirleticilerin yüksek konsantrasyonu için etkili değildir [79]. Bu nedenle tekstil atık sularında renk giderme, boya ayrışması veya mineralizasyon hidrojen peroksit uygulandığında aktive edilmelidir.

Günümüz dünyasında özellikle tekstil ve gıda endüstrisinde büyük bir üretim hacmi vardır. Giydiğimiz kıyafetlerden tutunda yediğimiz taze meyvelere kadar birçok ürün çeşitli kimyasal proseslere tabi tutulmaktadır. Ağır metal türleri, ekolojik sistemlerimizde ve besin zincirlerinde var olan toksik, parçalanmayan moleküllerdir ve sonuç olarak bizi ciddi sağlık tehlikelerine ve ekonomik zarara maruz bırakır. Ağır metaller; geçiş metalleri, metaloidler, lantanidler ve aktinitleri kapsamaktadır. Bu metallerin atom ağırlıkları 63,5 ila 200,6 g/mol ve özgül ağırlıkları 5'den büyük elementlerdir. Ancak, bu önemli metallerin aşırı seviyeleri aynı zamanda canlılar üzerinde zararlı etkilere neden olabilir. Ağır metal kirliliğin ana nedenleri olarak, cam imalatı, elektronik parça atıkları, tekstil boya işleri ve piller sıralanabilir [80]. Büyük bir sorun teşkil eden bu ağır metaller işletmelerde kullanılırken yüksek sıcaklıklarda aktifleşerek etki göstermeleridir. Bunun sonucunda ürün ya da proses aşırı ısıya maruz kalarak hasar vermektedir. Bu büyük işletmeler ve çoklu üretim yapan sektörlerde verim kaybına neden olduğu gibi maddi olarak da ciddi kayıplara neden olmaktadır. Yüksek sıcaklık da bu kimyasalları aktifleştirmek için ek kimyasallara veya fiziksel şartlara gereksinim duyulmaktadır.

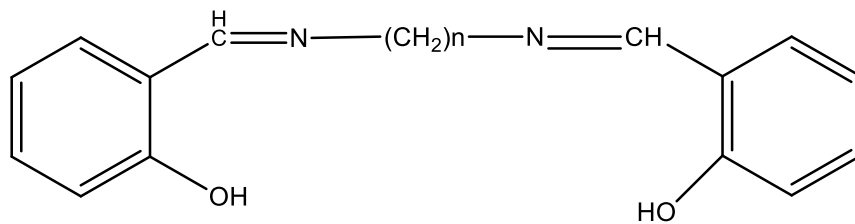
Tekstil sektörü, hammaddeden başlayıp mamulün pazarlanmasına kadar olan aşamalardaki tüm prosesleri kapsar. Tüm bu proses aşamaları içerisinde terbiye proseslerinin ayrı bir önemi vardır. Çünkü tekstil terbiyesi ham tekstil ürünlerinin albenisini, çekiciliği arttırmak, o ürüne ilerideki kullanım yerine uygun özellikler kazandırmak veya var olan özelliklerini daha da iyileştirmek için yapılan işlemlerden oluşmaktadır. Tekstil ürünlerinden bazılarında uygulanan ön terbiye işlemleri; ham kontrol, fırçalama, yakma, haşıl sökme, bazik işlemler, ağartma, optik beyazlatma ve merserizasyondur [81].

Ağartma, yüksek ve sabit renk parlaklığı elde etmek için kâğıt hamuru veya elyaftaki lignin içeriğini ortadan kaldırmayı amaçlayan bir işlemdir. Lif ağartma işleminde genellikle lifteki lignin içeriğini çözmek ve yüksek derecede parlaklık elde etmek için reaktif kimyasallar kullanılır. Ağartma işleminde kullanılan kimyasallardan biri de Hidrojen Peroksittir. Ağartma maddesi olarak kullanılan Hidrojen Peroksit miktarı ne kadar yüksek olursa, kumaşın ağırlıktaki azalma yüzdesi o kadar yüksek olur. Mevcut çalışmalarda, ağartma işleminde 20 ml, 40 ml ve 60 ml olmak üzere farklı konsantrasyonlarda hidrojen peroksit kullanılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında, kullanılan hidrojen peroksit konsantrasyonu ne kadar yüksekse beyazlık derecesinin o kadar yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca kumaşın sertliği ve çekme mukavemeti de artmıştır [82].

Günümüzde birçok bilim insanının literatürde var olan çalışmaları üretimde çevreye zarar vermeden işlemlerinin gerçekleştirilmesi için çaba harcadıkları bir gerçektir. Bu bağlamda alternatif çevreye duyarlı bir üretim yönteminin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Perincek ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada pamuklu kumaşların ağartılmasında ozon gazının yüksek oksitleme kapasitesinden yararlanarak ağartma çalışmaları yapılmış ve çok kısa bir sürede pamuklu kumaşların ağartılabileceği, aynı zamanda ozonlama etkisinin oda sıcaklıklarında daha etkili olabileceğini bildirilmiştir [83]. Eren ve arkadaşları (2011) haşılı sökülmiş ve pişirilmiş pamuklu kumaşı ozon gazı ile ağartmışlar ve geleneksel hidrojen peroksit ağartması ile karşılaştırmışlardır [84]. Bir başka çalışmada Mojsov ve arkadaşları (2019) Perasetik asitli enzimleri kullanılarak yapılan yıkama ve ağartma işlemini ortalama 90 ila 110°C işlem sıcaklığı yerine 55°C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir [85]. Panda ve arkadaşları (2021) tekstilleri sürdürülebilir bir şekilde ön işleme tabi tutmak için çeşitli yaklaşımları ve araştırma çabalarını gözden geçirmekte ve bu teknolojilerin toplu üretim potansiyelini analiz etmektedirler. Su ve enerji tasarrufu, enzimatik işlemler, düşük sıcaklıkta ağartma, ozonlama, sonikasyon, mikrodalga teknolojisi ve UV destekli teknikler gibi teknikleri incelemişler. Ağartma işlemlerinde UV radyasyonuna maruz kalma selülozun bozulmasına neden olabileceğini düşünmüşler. Ağartmada UV uygulaması tipik olarak selülozik kumaşların mukavemet kaybına neden olmuştur [86].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

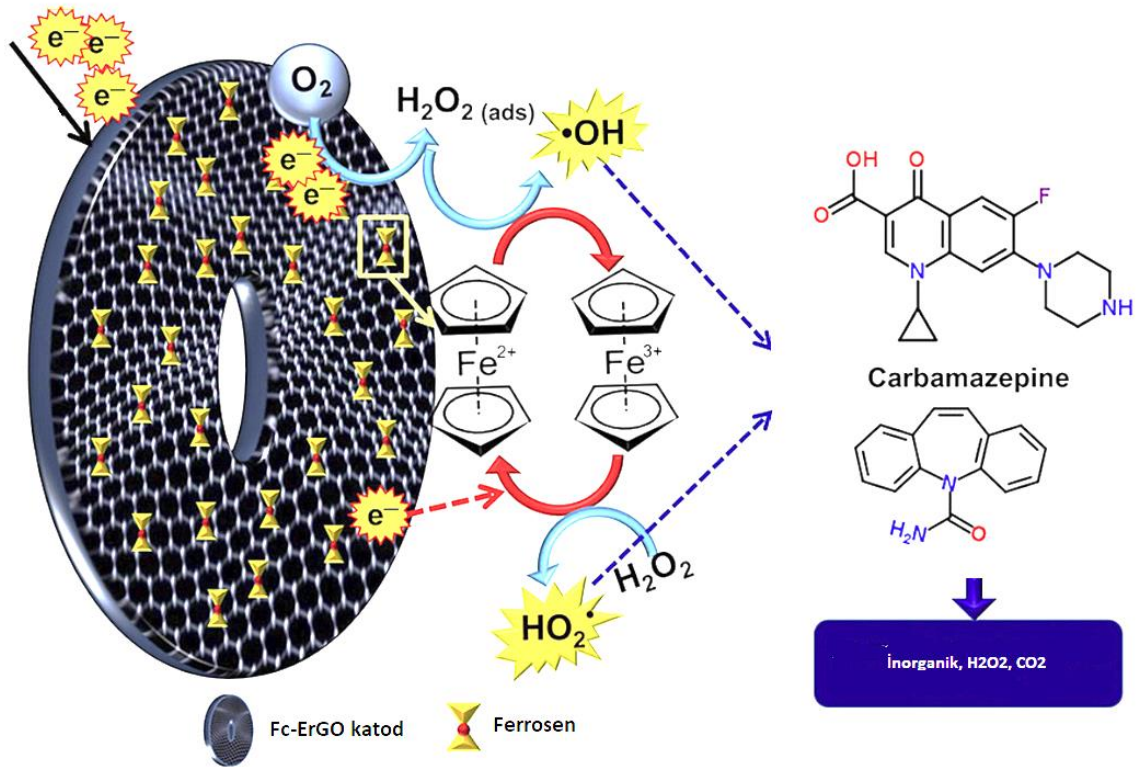
Doğan ve arkadaşları (2015) [87] yeni, seçici ve kolay hazırlanabilen absorban materyaller geliştirmişler. Birden fazla tabakalı karbon nanotüplerini, seçici yapıları nedeniyle Schiff bazları ile modifiye edilmiş yeni katı faz absorbanlarının hazırlanması için destekleyici malzeme olarak oldukça uygun bulmuşlar. Ni(II) ve Cu(II) iyonları için absorban ajanlar olarak literatüre göre farklı Schiff bazları tasarlanmış ve sentezlenmiş ve çok tabakalı karbon nanotüpler bu Schiff bazları ile modifiye edilmiştir. Karbon nanotüplerin modifikasyonu, Schiff bazının alkollü çözeltisinden absorpsiyon ile gerçekleştirilmiş. Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının ölçümleri ICP-MS kullanılarak yapılmıştır. Analiz edilen maddelerin geri kazanımına etkisi olan pH, model ve eluent solüsyon akış hızları, eluent tipi, ligand miktarı, numune hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi farklı parametrelerle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, pH 9'da Cu(II) için altı tane modifiye absorban materyal ve pH 8'de Ni(II) için iki tane modifiye absorban materyal ile zenginleştirmenin yapılabileceğini göstermiştir. Dört absorban malzemenin sadece Cu(II) zenginleştirilmesi için seçici olduğu sonucuna varmışlar. Sadece bir modifiye absorban malzeme Cu(II) ve Ni(II)'nin zenginleştirilmesi için uygun bulunmamıştır. Çalışmada kullanılan iki Schiff bazı ile modifikasyonla hazırlanan katı faz absorbanları, her iki metal iyonu için zenginleştirme faktörü 80 gösterirken, Schiff bazlarından dördü ile modifikasyonla hazırlanan katı faz adsorbanları Cu(II) iyonları için zenginleştirme faktörü 40 göstermiştir. Geliştirilen yöntemin teyidini, tatmin edici sonuçlar veren sertifikalı referans malzemelerle test etmişlerdir.



Şekil 2.1. Schiff baz sentez reaksiyonu

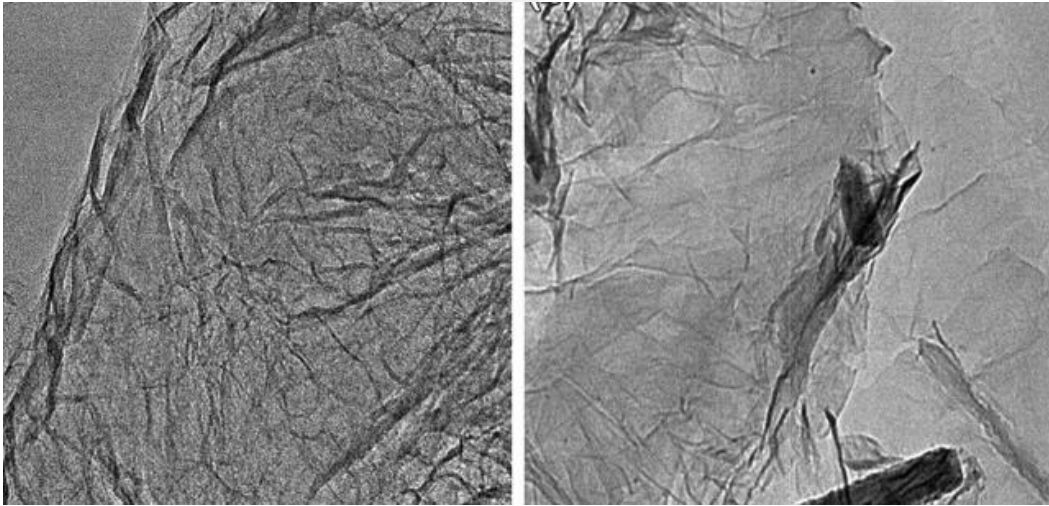
Bir başka çalışmada, Divyapriya ve arkadaşları (2018) [88] harici havalandırma olmaksızın sürekli reaktif oksijen türlerinin üretilmesi için döner disk elektrot sisteminde elektro-Fenton katalizörü olarak ferrosen ile fonksiyonelleştirilmiş elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit kullanılmışlardır. Bileşiğinin yapısını, X-ışını fotoelektron

spektroskopisi, raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi kullanılarak değerlendirmişler. Reaktörün performansını değerlendirmek için siprofloksasin ve karbamazepin bozunması yapılmıştır. Modifiye edilmemiş ve Erbiyumgrafenoksit ile modifiye edilmiş grafit keçe elektrot sistemlerine kıyasla daha geniş bir pH aralığında gelişmiş çıkarma oranı elde edilmiştir. Disk elektrotlarının dönme hızındaki bir artış, geliştirilmiş kütle transfer aktivitesine bağlı olarak artan çıkarma oranı ile sonuçlanmıştır. Nötr durumda, siprofloksasin ve karbamazepin için uzaklaştırma oranı sırasıyla 0.199 dk^{-1} ve 0.082 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Reaktif oksijen türlerinin miktar tayini de yapılmış. Bileşiğin ile modifiye edilmiş katot pH 3,0, 7,0 ve 9,0'da sırasıyla $644 \mu\text{M}$, $264 \mu\text{M}$ ve $163 \mu\text{M}$ OH radikalleri göstermiştir. Ferrosenin H_2O_2 'nin OH radikallerine dönüşümünü verimli bir şekilde katalize ettiğini ve kirleticilerin bozunmasını kolaylaştırdığını doğrulamıştır. Kararlı katalitik aktivite, 10 döngü tekrarlanabilir deney çalışmasında kadar elde edilmiştir. Harici havalandırma ve kimyasal ilave olmaksızın oldukça verimli, daha temiz bir elektrofenton sistemi başarıyla gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Elektro-Fenton oksidasyonunda bileşğin dönen disk elektrot sistemini içeren mekanizmaların şematik gösterimi.

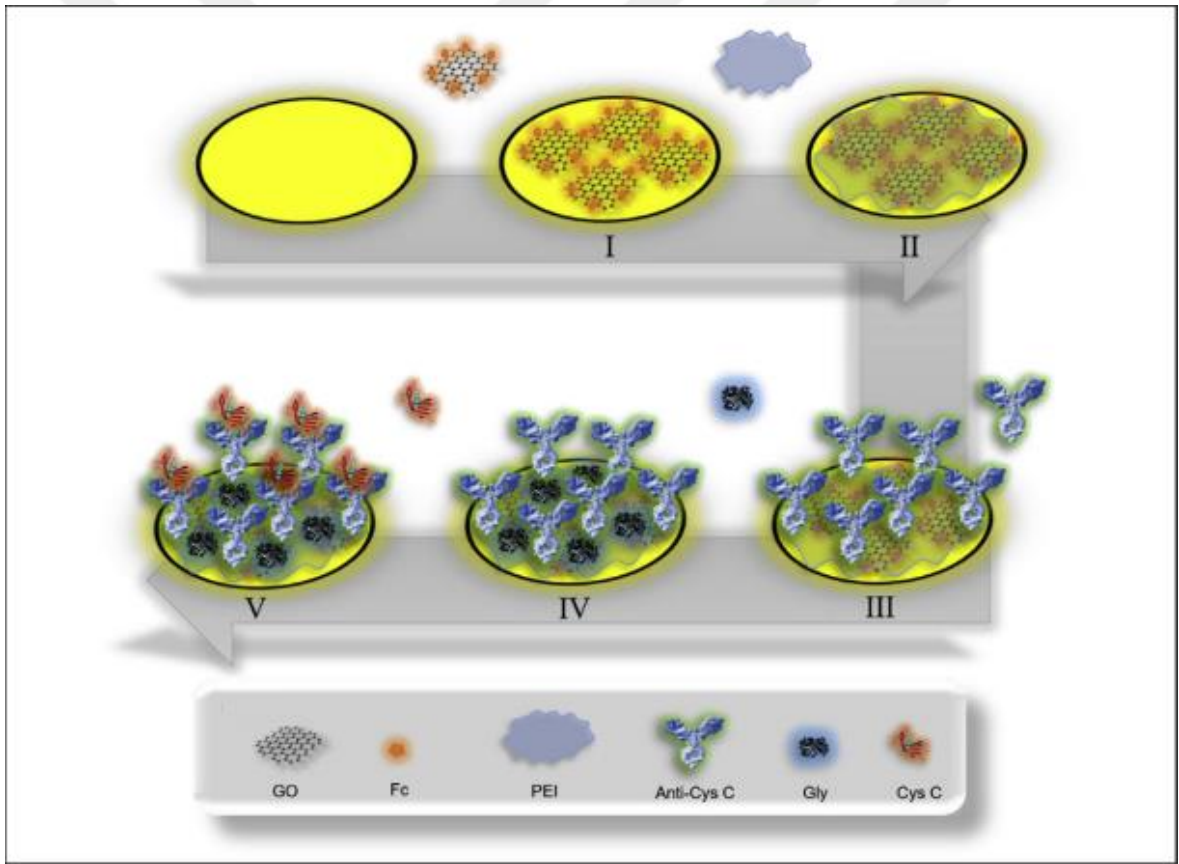
Ashwin ve arkadaşları (2018) [89] grafen oksit-ferrosen nanokompozitlerinin potansiyeli, elektrokimyasal sensörlerin üretiminde çok fazla kullanılmadığından saf Ferrosen ve grafen destekli ferrosen nanokompozitlerinin elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Grafen oksit, Hummer yöntemiyle sentezlenmiş ve termal işleminden sonra Ferrosen ile farklı ağırlık oranlarında konjuge etmişlerdir. Hazırlanan saf grafenoksit ve Ferrosen-grafenoksit nanokompozitleri, çeşitli analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. XRD'de Ferrosenin monoklinik fazı gözlemlenmiştir. Grafen oksit üzerinde Ferrosenin yüzey işlevselleştirmesi TEM cihazıyla görüntülenmiştir. TEM görüntülerinde grafenoksit yüzeyinde ferrosen parçacıklarının çubuk şeklinde olduğu ve işlevselleştiği gözlemlenmiştir. Kompozit oluşumu, sırasıyla aromatik halka ve ferrosen bantlarının mevcudiyeti ile FTIR ve Raman tarafından doğrulanmıştır. AAS sonuçları, kompozit 5'te %77'ye düşen kompozit 2'de %87 ferrosen yükleme kapasitesi göstermiştir. Dönüşümlü voltammetri eğrilerine ve Grafenoksite yüklenen ferrosene dayanarak, kurşun algılama özelliğini değerlendirmek için kompozit 4 seçilmiştir. Algılama çalışmaları, 250 µg/l'ye kadar önemli hassasiyetle 0.168 µg/l'lik bir tespit limiti göstermiştir. Sonuçlar, nanokompozitlerinin çevresel numunelerde, kurşun algılamak için kullanılabileceğini düşündürmüştür.



Şekil 2.3. Grafen oksit ve ferrosen esaslı grafen oksitin TEM görüntüleri

Trindade ve arkadaşları ise (2019) [90] erken tanı böbrek yetmezliğinde biyo belirteç olarak kullanılan Cystatin C için ferrosenin aracılık ettiği doğal redoks aktivitesine sahip yeni bir elektrokimyasal sensör tanımlamışlardır. Mevcut tepkiye, yüzeyle sınırlı elektroaktif türlerden gelen redoks aktivitesine sahip grafen oksite, ferrosen nanofilm aracılık etmiştir. Anti-CysC antikoru, duyarlılığı ve tekrarlına bilirliliği geliştirmek için

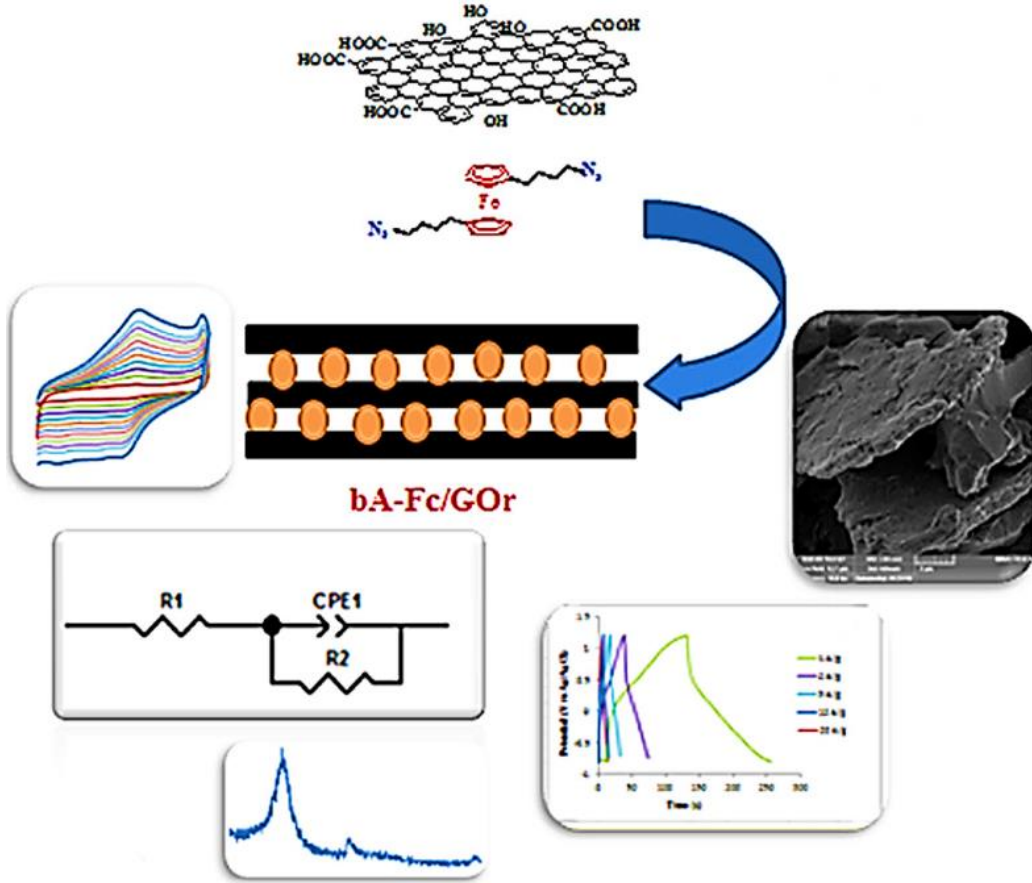
PEI filmi üzerindeki ferrosen kısımları ile sabitlenmiş ve nano yapıları yüzeyin kademeli modifikasyonları, elektrokimyasal teknikler, FT-IR ve AFM ile karakterize edilerek incelenmiştir. Bu doğrultuda FT-IR, elektrot yüzeyinde Fc-GO nanokompozit oluşumunu ve PEI birikimini ve AFM mikrografları da, Fc-GO ve PEI'nin nanometrik filmi doğrulamıştır. Sensör, 0.1 ile 1000 ng/mL arasında bir yanıt ve 0.03 ng/mL CysC'nin alt algılama limiti (LOD) iyi bir doğruluk ve özgüllük ile göstermiş ve CysC tespiti için başarıyla uygulanmıştır. Bu immünosensörün avantajları arasında, potansiyel etkileşimleri önleyen bir indirgeme potansiyelinde çalışan, içsel bir redoks probunun basit kullanımıyla minimum adımlarla hızlı test yapılması yer almış. Bu öneri, amperometrik algılama sınırlamalarını aşmaya çalışmış ve ölçümler için redoks probu ek çözümleri olmadan gelecekteki bakım noktası tanılamaları için umut verici olmuştur.



Şekil 2.4. Nano yapıların gelişimini gösteren şema

Başka bir çalışmada; Teimuri ve arkadaşları (2019) [91] elektrot malzemesi olarak yeni ferrosen işlevli rGO geliştirmişlerdir. rGO, 1,1'-bis(4-azidobutil)ferrosen (bA-Fc) ile [1,2] siklo ekleme reaksiyonu yoluyla başarılı bir şekilde işlevselleştirilmişlerdir. İşlevselleştirilmiş ferrosen rGO nanokompoziti (bA-Fc/rGO), FT-IR, EDX, XRD ve SEM kullanılarak tamamen karakterize edilmiştir. bA-Fc/rGO nanokompozitinin FT-IR

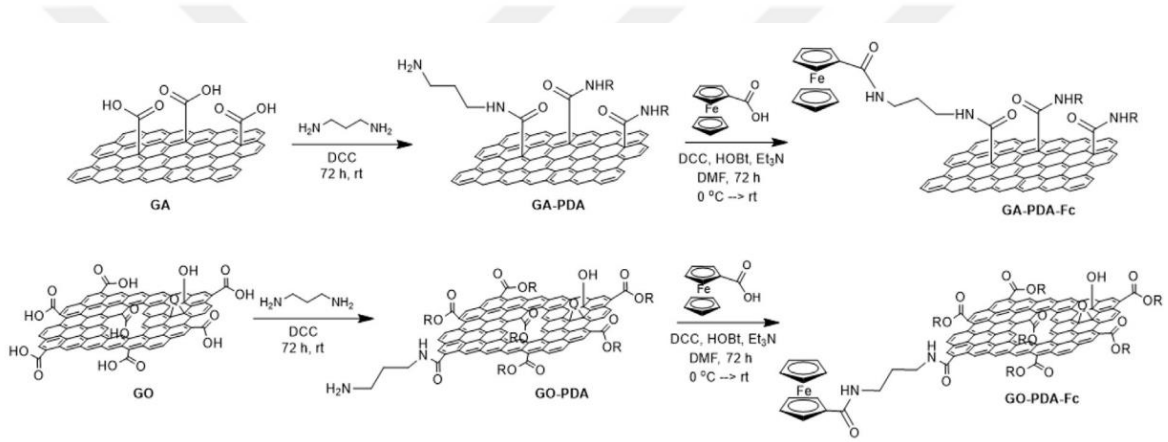
spektrumunda dalga boyu 2100 cm^{-1} , de güçlü azit gerilme bağının ortadan kaldırılması, açıkça bA-Fc ve rGO arasındaki siklo katılma reaksiyonunu kanıtlamıştır. rGO ile karşılaştırıldığında XRD modeli, ferrosen kısmının rGO üzerinde başarılı bir şekilde işlev gördüğünü göstermiştir. Bu nanokompozitin yapısı, SEM analizi ve XRD deneyine göre başlangıç grafen okside kıyasla toplanmış ve buruşmuş olarak gözlemlenmiştir. EDX spektrumu, bA-Fc/rGO'da karbon, nitrojen, demir ve oksijen elementlerinin varlığını göstermektedir. bA-Fc/rGO nanokompozitinin elektrokimyasal özellikleri CV, GCD ve EIS ölçümleri ile araştırılmıştır. bA-Fc/rGO, rGO ve bA-Fc'den daha yüksek bir yüzey, elektrokimyasal performans ve elektriksel iletkenlik ortaya çıkarmıştır. bA-Fc/rGO nanokompoziti 2000'den fazla döngüde çok iyi stabilite ve yüksek hız kapasitesi göstermiştir. Sonuçlar, bA-Fc/rGO nanokompozitinin süperkapasitör elektrot malzemelerinde kullanılmaya aday olarak kabul edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.5. bA-Fc/rGO nanokompozitinin elektrokimyasal davranışları CV, GCD ve EIS ölçümleri

Farklı bir çalışmada ise; Mosconi ve arkadaşları (2019) [92] iki grafen türevinin ferrosen ile kovalent işlevselleştirilmesini tanımlamışlardır. Bu yapı; grafen asit (GA),

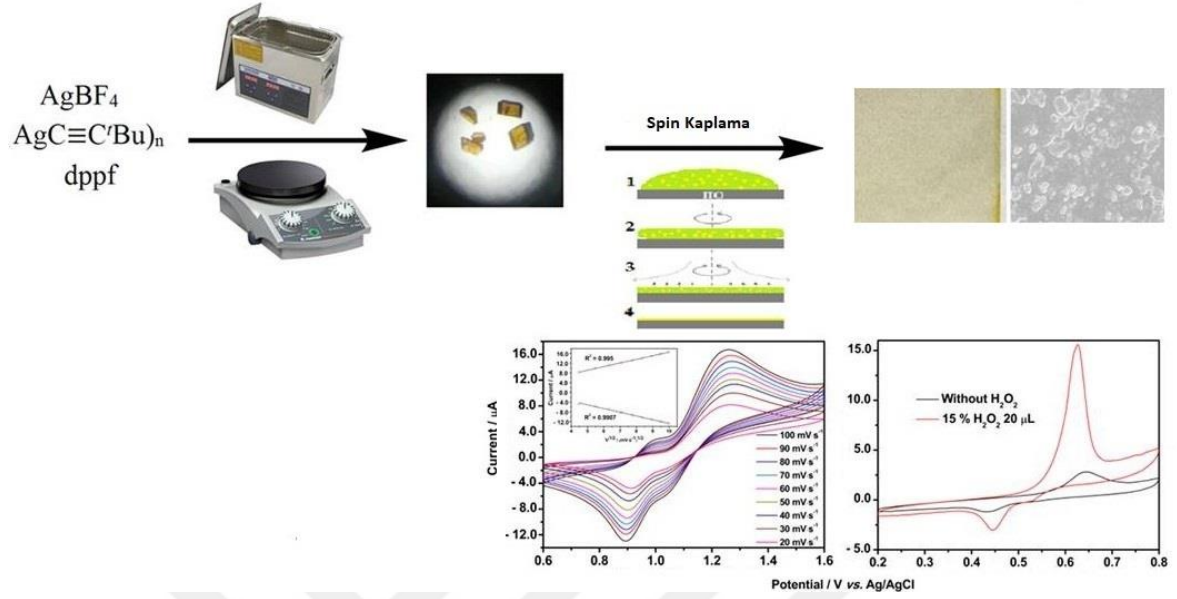
karboksil grupları ile modifiye edilmiş bir grafen tabakası ve grafen oksit içermektedir. Yüzey modifikasyonu, GA temelli malzemede %3,6'ya kadar demir verilmesine izin veren karbodiimid kimyasal yapısından yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. GO ile karşılaştırıldığında, GA kontrollü yüzey kimyasına atfedilen üstün bir işlevsellik derecesine sahiptir. Her iki Fc ile modifiye edilmiş malzeme, aren substratları kullanan diazonyum tuzlarının C-H tekli bağların eklenmesinde katalizörler olduğu tespit edilmiştir. Malzemeler, katalitik performansı değiştirmeyen %100 geri dönüştürülebilir ve birlikte moleküler Fc ile karşılaştırılabilir veya ondan daha iyi bir katalitik performans gösteren aktif, çok yönlü ve geri dönüştürülebilir katalizör olduğu bildirilmiştir. GA bazlı hibrit katalizör, aktif bölgelere yakın reaktiflerin adsorpsiyonunu kolaylaştıran daha geniş aromatik alanların varlığından dolayı GO'ya dayalı olandan daha aktif sonuçlar vermiştir.



Şekil 2.6. Hem GA (üst) hem de GO (alt) türevlerinin işlevselleştirme yolu

Liu ve arkadaşları ise; (2019) [93] ferrosen içeren gümüş karbür tasarlamışlar ve ultrasonik dalga yardımıyla sentezlemişler ve tek kristal spektroskopisi, IR, UV-Vis, XRD, TGA, NMR, CV ve elemental analizler ile tamamen karakterize etmişlerdir. Ultrason sentez yöntemi, bu yapının sentezini kolaylaştırmış, hızlandırmıştır ve bu özel kümenin sentezinde hayati bir rol oynamıştır. Tek kristalli X-ışını analizi, kümenin dört eşkenar dörtgen gümüş atomundan ve iki izole edilmiş BF₄⁻ karşı anyondan oluşan katyonik bir tür olarak tanımlanabileceğini ortaya koymaktadır. 200°C'den yüksek termal kararlılık ve çözelti dönüşümlü voltametri sonuçları, başlık kümesinin yeterince kararlı olduğunu ve FcAgCs/ITO ince filmlerin üretimi ve elektrokimyasal yanıt veren malzemeler olarak keşfedilmesi için uygun olduğunu göstermiştir. Bu özelliklere bağlı olarak, spin kaplama yöntemi ile ITO substratı üzerinde ince filmler hazırlanmıştır. Üretilen FcAgCs/ITO ince filmlerinin sentezi, kalınlığı, homojenliği ve stabilitesinin doğrulanması UV, XRD, SEM ile karakterize edilmiş ve doğrulanmıştır. Ayrıca, bu FcAgCs/ITO ince film elektrotunu,

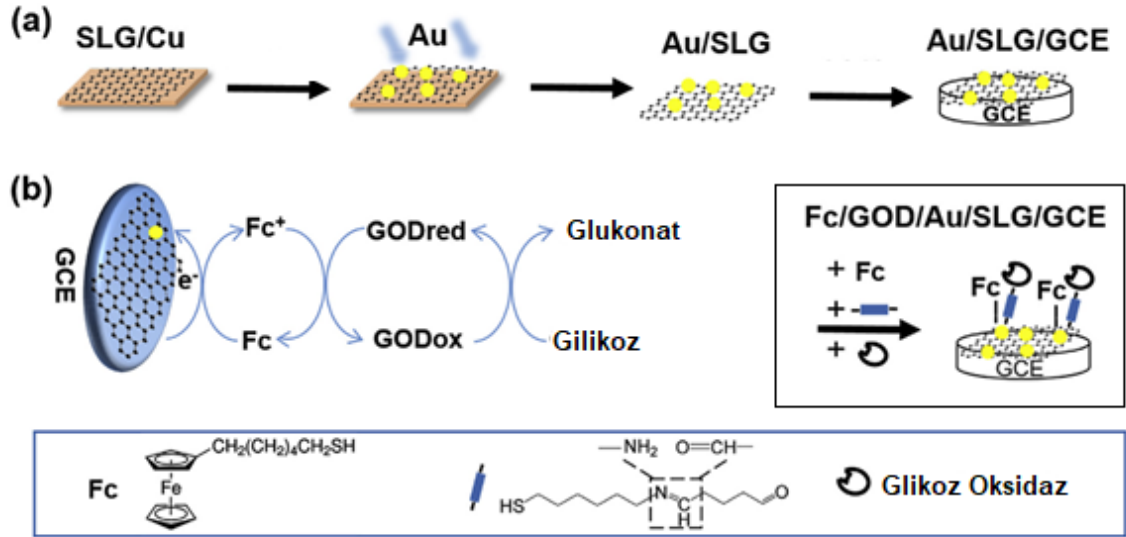
H_2O_2 tespitinde hassas ve hızlı tepki gösteren ince film elektrokimyasal dedektör olarak da kullanılmışlardır.



Şekil 2.7. Ultrasonik sonikasyon destekli küme 1 ile kaplanmış ITO elektrotunun sentez adımlarının şematik diyagramı

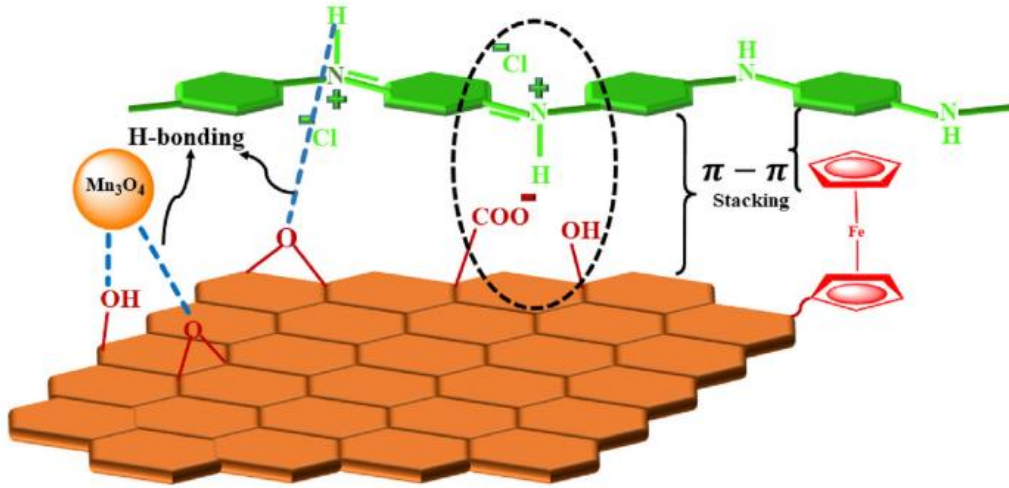
Yuan ve arkadaşları (2019) [94] bir glikoz biyosensörünü, elektron transfer ortamı (GOD/Fc/Au/SLG/GCE) olarak 6 (ferrosenil) heksanetiylol ($Fc-C_6H_{12}-SH$) ile tek katmanlı grafen (Au/SLG) ile modifiye edilmiş altın nanoparçacıklarla kaplı camı karbon elektrot ve hareketsiz hale getirilmiş glikoz oksidaz (GOD) ile üretmişler. Serbest duran Au/SLG, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile oluşturulan tek katmanlı grafen üzerine püskürtülen altın nanopartikülleri ile elde etmişler. Bu işlem, grafenin karmaşık polimer transfer işlemlerinden kaçınmış ve GOD'un immobilizasyonunu destekleyen iyi dağılım ve temiz yüzey ile AuNP'ler sağlamıştır. Serbest polimer ile aktarılan CVD tarafından üretilen grafenin temiz yüzeyi ve daha düşük arka plan akımı nedeniyle, yumuşak tek katmanlı grafen, düşük konsantrasyondaki glikozun aşırı duyarlı tespiti için uygun görülmüştür.

Elektron aracılı sinerji, elektron transfer sürecini kolaylaştırmış, sensör, 0.1nM ($S/N = 3$)'lik algılama sınırı ve iyi seçicilik ile gelişmiş elektrokimyasal performansa sahip olmuştur. Sensör, çekici fizibilite ile gerçek terleme testi için daha fazla çalıştırılmış, bu terlemeye dayalı aşınabilir glikoz tespitinde potansiyel uygulamaya sahip olduğu ön görülmüştür.



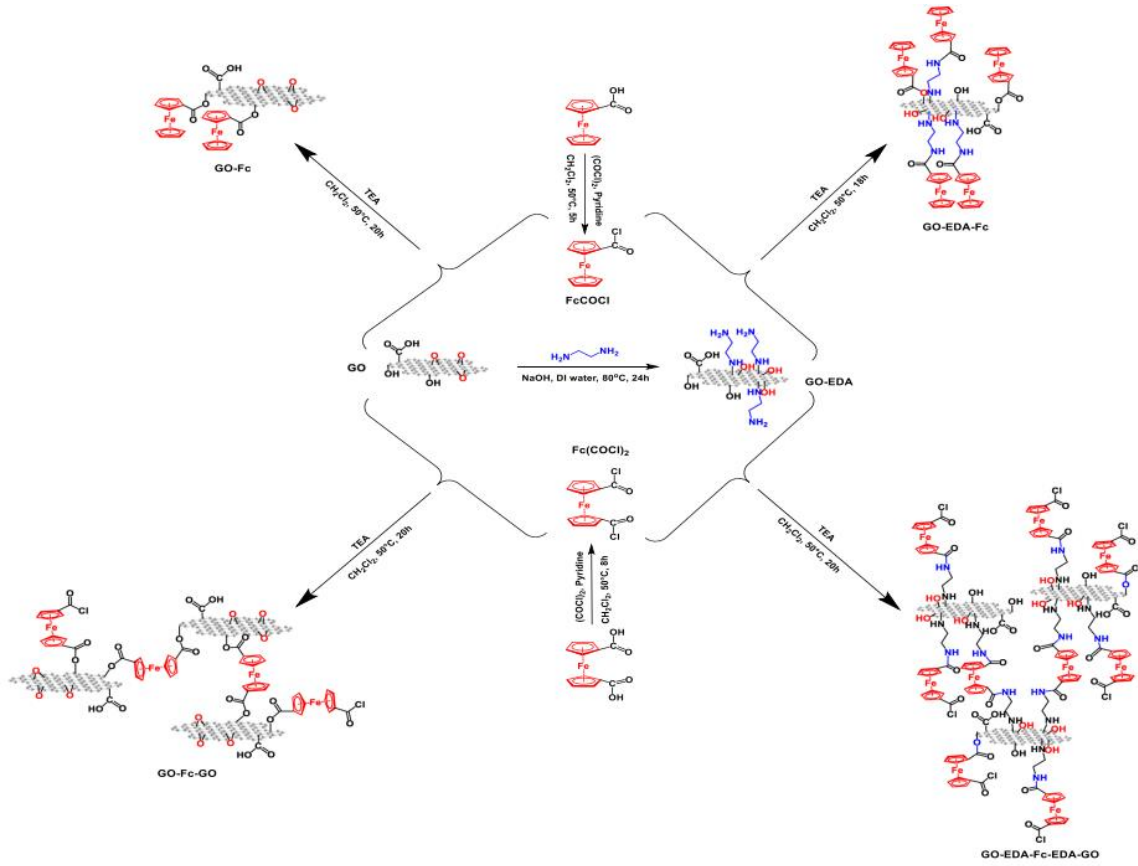
Şekil 2.8. (a) GOD/Fc/Au/SLG/GCE sentezleme işlemi, (b) GOD/Fc/Au/SLG/GCE uygulaması, glikoz tespitinde

Payami ve arkadaşları 2020 [95] yeni bir alkin sonlu ferrosen (Fc) tarafından modifiye edilmiş grafen oksidi (GO) başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Daha sonra, pil tipi süperkapasitör uygulamaları için modifiye edilmiş GO (GO-Fc), Mn_3O_4 nanoparçacıkları ve polianilinden (PANI) oluşan üçlü nanokompoziti basit bir fiziksel karıştırma prosedürü ile sentezlemişler. Yeni alkin sonlu Fc bileşiğinin yapısı, proton nükleer manyetik rezonans, karbon nükleer manyetik rezonans ve Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile doğrulanmıştır. Yeni malzemelerin yapısı, elektrokimyasal performansı ve morfolojik detayları, FT-IR, döngüsel voltametri (CV), galvanostatik yük deşarj ölçümü (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM), enerji dağılımlı X ışını (EDX) ve X ışını kırınımı (XRD) gibi bazı analizlerle araştırmışlar. GO-Fc/ Mn_3O_4 /PANI nanokompoziti, 2.5 Ag^{-1} 'de 233 mAh g^{-1} 'lik yüksek pil tipi şarj depolama kapasitesi ile mükemmel kapasite muhafazası (%80) göstermiştir. İki elektrotlu simetrik sistemde $42,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ yüksek enerji yoğunluğu ve $5,56 \text{ kW kg}^{-1}$ yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu nedenle, GO-Fc/ Mn_3O_4 /PANI nanokompoziti, geleceğin enerji depolama cihazları için çok uygun ve umut verici bir aday olarak gösterilmiştir.



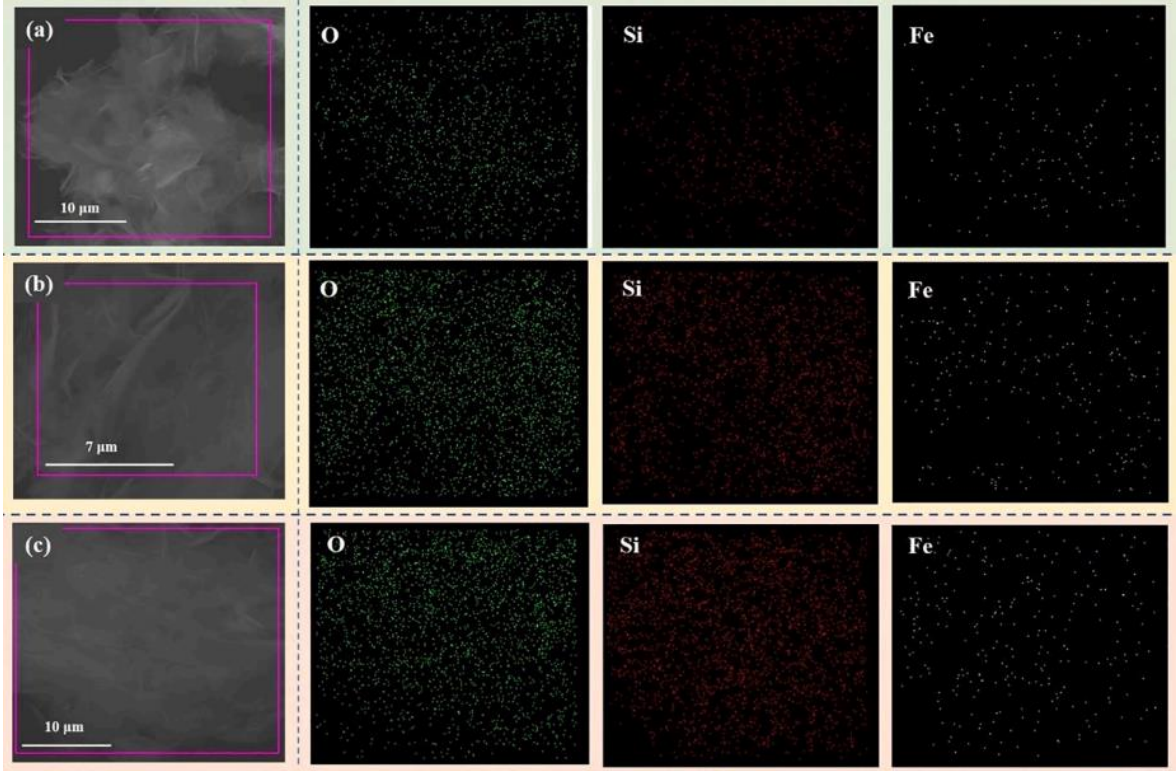
Şekil 2.9. Nanokompozit etkileşiminin şematik gösterimi

Lin ve arkadaşları (2021) [96] polipirrol nanotüp/ferrosen ile modifiye edilmiş grafen oksit kompozitleri (PNTGOFc, PNTGOFc-GO, PNTGOEDAFc ve PNTGOEDAFcEDAGO), doğal halinde kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla üretmişler. Hazırlanan kompozitleri FTIR, XRD, XPS, Raman, TGA, SEM, TEM ve EDS ile karakterize etmişler. Bu kompozitlerin elektromanyetik girişim koruma performansı, 1,0–4,5 GHz frekans aralığında koaksiyel bir yöntemle değerlendirmişler. Sonuçların, PNT/GO-EDA-Fc-EDA-GO-7.1 bileşiminin, kompozitin ağırlıkça %50'sini parafin matrisine ekleyerek 28.73 dB toplam koruma etkinliği ile en iyi elektromanyetik girişim koruma özelliğini sergilediğini göstermiştir. Ve PNT/GO-EDA-Fc-EDA-GO-7:1 bileşimi, 1.320 S/cm değerinde iyi iletkenlik sergilemiştir. Hazırlanan numunelerin iletkenlikleri ile EMI ekranlama performansı arasındaki ilişki araştırılmıştır.



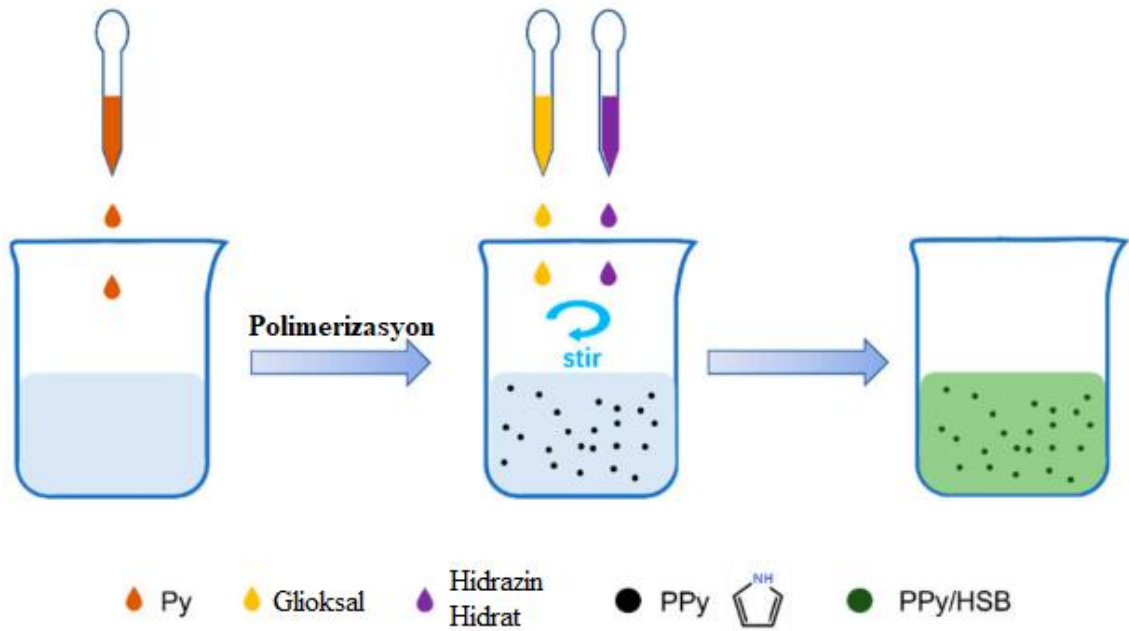
Şekil 2.10. Ferrosen bileşiklerinin sentez şeması

Zhang ve arkadaşları (2022) [97] grafen bazlı ferrosen nanokompozitler, amonyum perklorat (AP) içeren katı yakıtların kapsamlı özelliklerini geliştirmede olumlu bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada Zhang ve arkadaşları farklı moleküler yapıya sahip yeni grafen temelli ferrosen nanokompozitler üretmişler ve SEM, EDS, FTIR, RAMAN ve XPS cihazları kullanılarak sistematik olarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca sentezlendiği gibi grafen bazlı ferrosen nanokompozitlerin AP'nin termal ayrışma ve kinetik davranışı üzerindeki katalitik performansı, DSC ve kinetik yöntemler kullanılarak incelemişler. Sonuç, grafen bazlı ferrosen nanokompozitler iyi katalitik performans göstermiş ve moleküler yapı, AP'nin termal ayrışması üzerinde önemli bir etki oynadığı belirlemiştir. İncelenen nanokompozitler arasında, bozulmamış AP ile karşılaştırıldığında sentezlenmiş grafen bazlı ferrosen nanokompozit NG-550-Fe en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir ve AP+NG-550-Fe'nin bozunma tepe sıcaklığı ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 137,7°C ve 151,6 kJ·mol⁻¹ oranında azaltılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, grafen bazlı katalizörün rasyonel tasarımı ile ilgili çıkarımlara sahiptir ve AP ayrışması üzerindeki katalitik performanslarını ve mekanizmalarını daha iyi anlamaya yardımcı olmaktadır.



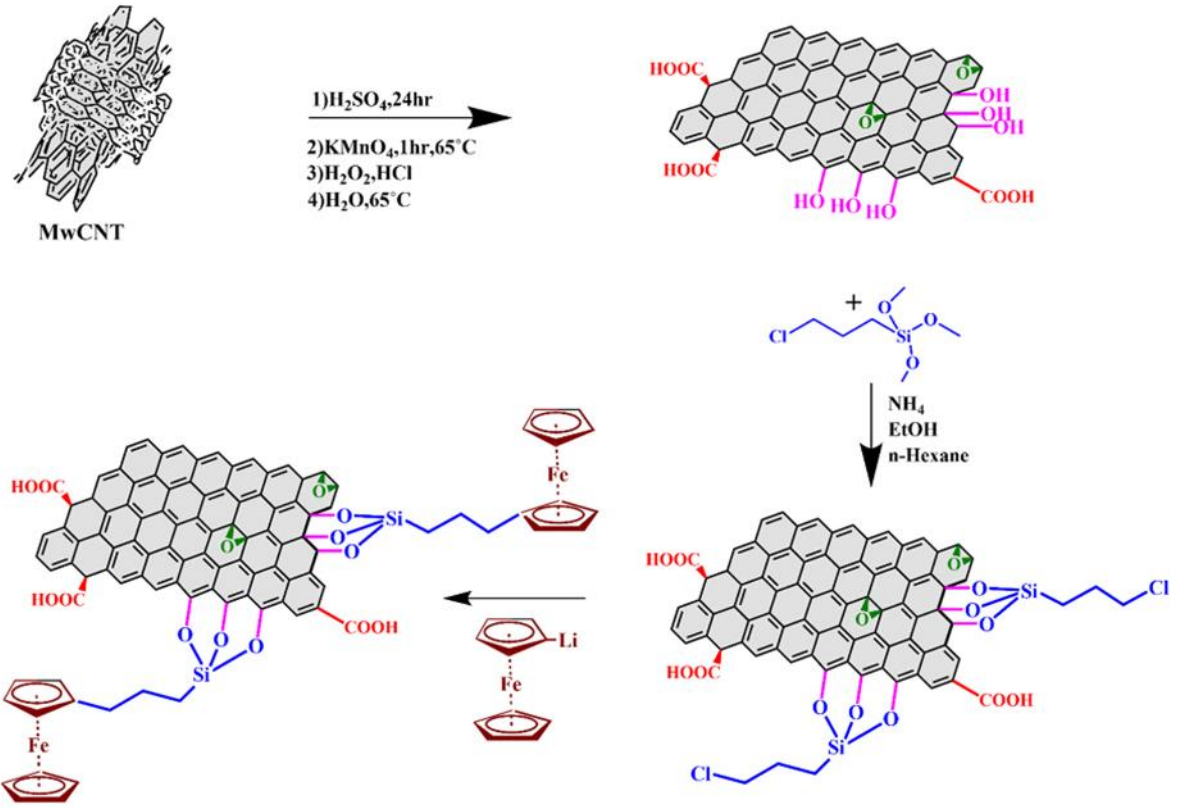
Şekil 2.11. Grafen bazlı ferrosen nanokompozitlerin EDS grafikleri

Huang ve arkadaşları (2022) [98] Schiff bazlı sentetik bir yolla polipirol/hidrazon Schiff bazı (PPy/HSB) kompozitlerine dayalı organik bir konjuge sistem oluşturmuş ve elektromanyetik davranışlarını incelemişler. PPy/HSB komplekslerinin elektromanyetik tepkisi, iyi elektromanyetik absorpsiyon performansı göstermektedir. Bir parafin matrisinde dolgu yükü ağırlıkça %30 olduğunda, -43,1 dB'lik bir absorpsiyon zirvesi elde edilmiş ve etkin absorpsiyon bant genişliği (EAB) 10.88–18,0 GHz aralığında yer almıştır. PPy/HSB komplekslerinin elektromanyetik tepki davranışı, elektronik yapı, çok kutupluluk ve iletken ağ içeren modeller ile açıklanmaktadır. PPy/HSB komplekslerinin oluşumu ve HSB kristalizasyonunun mekanizmaları da PPy/HSB'nin uyumluluğu ve HSB'nin yapısı üzerinden tartışılmaktadır. Ayrıca, PPy/HSB sistemlerinde HSB'nin morfolojik dönüşümü incelenmiştir. Çalışma, elektromanyetik malzemeler alanında organik-dielektrik konjuge sistemlerin keşfini başlatmakta ve organik-dielektrik-dielektrik kompozitlerin uygulama aralığını önemli ölçüde genişletmektedir.



Şekil 2.12. PPy/HSB kompozitlerinin Sentezi

Ahmadi ve arkadaşları (2022) [99] yüksek performanslı pil tipi süper kapasitör (SC) uygulamaları için yeni bir aktif malzeme olarak ferrosen işlevli grafen nanoşerit/dikyonik iyonik sıvı/poli (orto-aminofenol) nanokompozit (GNR-Fc/DCIL/PoAP-NC) sentezlemişler. Ve bu bağlamda, elektrokimyasal ölçüm sonuçları, her bir bileşeninkiyle karşılaştırıldığında, nihai NC'nin önemli ölçüde geliştirilmiş kapasitansını ortaya çıkarmışlar. Verilen NC için elde edilen özellikli kapasitans 395 mAh/g (akım yoğunluğu: 1 A/g), burada enerji yoğunluğu (Esg) ve güç yoğunluğu (Psg) sırasıyla 29.625 Wh/kg ve 852 W/kg'a eşittir. Bu sonuçların, NC bileşenlerinin sinerjik etkilerine, yük transfer direncini (R_{ct}) düşürmesine ve GNR'nin yük transfer özelliklerini genişletmesine bağlı olduğunu düşünmüşler. Polimerik iyonik sıvının (PIL) moleküler ağırlığının elektrik yükü transferi üzerindeki etkisi buna uygun olarak değerlendirilmiştir. Daha yüksek sayıda yük transfer yerlerinde bile, zincir uzunluğundaki artışı takiben yük transferi daha karmaşık hale gelmiş, bu da yüklü türlerin zaman alıcı difüzyonundan kaynaklanabileceğini ortaya koymuştur. Son olarak, yeni aktif madde olan GNR-Fc/DCIL/PoAP-NC'nin iki elektrotlu hücrenin yapısındaki performansı araştırmışlardır.



Şekil 2.13. CPTES köprüsünü kullanarak GNR'yi FcLi ile işlevselleştirme

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez konumuzun temelini oluşturan temel kimyasallar ve bunlara ait kapalı formül ve firma bilgileri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların bilgileri

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
1,1 Diasetil Ferrosen	$C_{12}H_{12}FeO$	Merck
2 Amino 5 Nitrofenol	$H_2NC_6H_3(NO_2)OH$	Merck
Palladium on Carbon	Pd/C	Merck
2,4- DihidroksiBenzaldehit	$(HO)_2C_6H_3CHO$	Merck
Hidrazin Hidrat	$N_2H_4H_2O$	Merck
Grafen	$C_{140}H_{42}O_{20}$	Merck
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	Merck
Kobalt II klorür	$CoCl_2$	Merck
Bakır II klorür	$CuCl_2$	Merck
Nikel II klorür	$NiCl_2$	Merck
Etanol	C_2H_5OH	Merck
Metanol	CH_3OH	Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen malzemelerin Enstrümental karakterizasyonu için kullanılan cihazlara ait bilgileri Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlara ait bilgiler

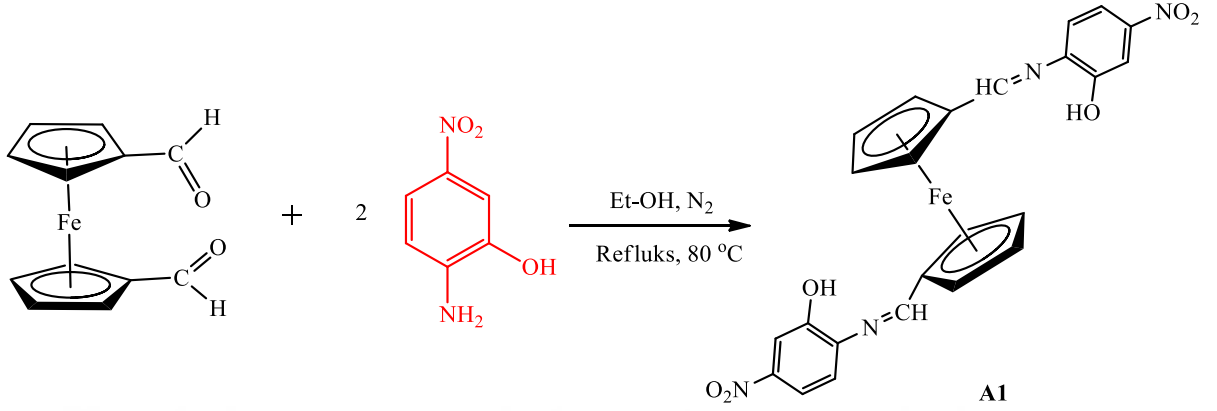
	Cihaz Adı	Cihazın Markası	Cihazın Kullanıldığı Yer
1	Infrared(IR) Spektrofotometresi	Perkin Elmer Specctrum400	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
2	UV-VİS Spektrofotometresi	Perkin ElmerLambda 45	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
3	Elementel Analiz Cihazı	LECO CHNS-932	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
4	Erime Noktası Tayin Cihazı	Elektrothermal LTD 9200	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
5	Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı	IKA C MAG	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
6	Nükleer Magnetik RezonansSpektrometresi	Bruker 400 MHz	Gazi Osman Paşa Üniv, KimyaBölümü, Tokat.
7	Kütle Spektrometresi	LC/MS APCI AGILENT 1100 MSD	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş.
8	SEM/EDX Cihazı	Zeiss EVO LS10 SEM	K.S.Ü., ÜSKİM, Kahramanmaraş
9	BERGER Test Cihazı	Spektrofotometre Datacolor 800, D65	Net Tekstil, Kahramanmaraş

3.2. Metot

3.2.1. Ferrosen temelli dinitroimin bileşiğinin sentez reaksiyonu

Geri soğutucu takılmış 100 mL’lik rodajlı bir balon içerisine 0,1 gr 1,1-diasetilferrosen ve 50 mL etil alkol eklendi. 1,1-diasetilferrosen, etanol içerisinde manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde azot atmosferinde çözüldü. Bu çözelti içerisine 0.114gr âmin bileşiği (2-amino-5-nitrofenol) damla damla eklendi. Bu süreçte sistemden sürekli N₂ gazı geçirilerek ortamın oksijenden bertarafı sağlanarak 24 saat süreyle aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltilde ki etanol, evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde 50 mL etil alkolden yeniden

kristallendirilmek suretiyle vakum altında süzülerek, etüvde kurutuldu. Ferrosen temelli nitro imin bileşiğinin sentezine ait gösterim Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ferrosen temelli nitro imin bileşiğinin sentez reaksiyonu

A1: C₂₄H₁₈FeN₄O₆

Molekül ağırlığı (Ma): 514,28 g/mol

Erime noktası: 150 °C

Verim: % 98

Renk: Koyu amber

Elementel analiz sonucu, bulunan (hesaplanan%): C, 56.05(55.99); H, 3.53(3.47); Fe, 10.86(10.75); N, 10.89(10.82); O, 18.67(18.65). m/z: 514.06 (100.0%), 515.06 (28.7%), 512.06 (6.4%), 516.06 (5.8%), 513.07 (1.7%), 515.05 (1.5%).

Kütle (m/z): 514.06 (100.0%), 515.06 (28.7%), 512.06 (6.4%), 516.06 (5.8%), 513.07 (1.7%), 515.05 (1.5%)

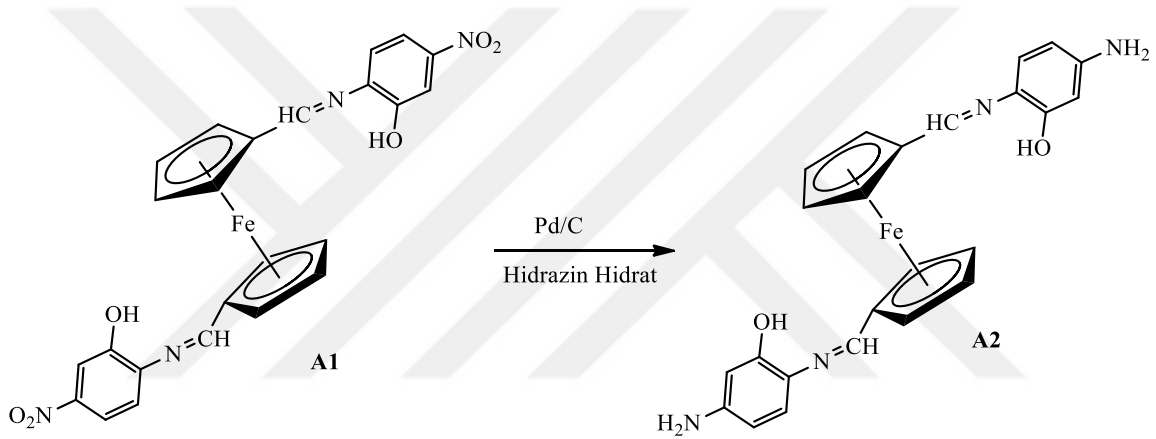
FTIR (ν, cm⁻¹, ATR): 3500 (OH gerilmesi), 2947 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2761(alifatik, C-H gerilimleri), 1630(C=N gerilimi), 1523 (NO₂ gerilmesi), 1291 (OH gerilmesi), 741 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

¹H-NMR: (DDMSO, δ ppm), 3.363 (s, 9H, CH(Cp)), 7.378(s, 1H, Ar-H), 7.453(s, 1H, Ar-H), 7.593-7.482 (s, 1H, Ar-H), 6.540 ve 6.222 (s, 1H, CH=N), 9.9963 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR: (DDMSO, δ ppm), 65-75 (6C, Cp), 111-109 (6C, Ar-C), 146.039 (1C, CH=N).

3.2.2. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu

Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinden (A1) (2 mmol) 0,556 gr 250 mL’lik bir balona konur ve üzerine 100 mL etanol eklenir. 80 °C’de yaklaşık 30 dk refluks edilir. Daha sonra üzerine aynı sıcaklıkta 0,7 gr Pd/C ilave edilir. Biraz çözünme başladıktan sonra çözeltiye 20 mL Hidrazin hidrat 60 dk içinde damla damla ilave edilir. Karışım oda koşullarında soğumaya bırakılır. Soğuyan karışım filtre kâğıdı ile süzülerek Pd/C’den arındırılır. Daha sonra çözücü evaporatörden uzaklaştırılır. Elde edilen kalıntı saflaştırılarak ekstrakte edilir. -10 °C’de koyu sarı renkte kristaller elde edilir. Daha sonra oda koşullarında da kristallenme elde edildi.



Şekil 3.2. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu

A2: C₂₄H₂₂FeN₄O₂

Molekül ağırlığı: 454,31 g/mol

Erime noktası: 124 °C

Verim: % 68

Renk: Koyu sarı

Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 63.45(63.42); H, 4.88(4.79); Fe, 12.29(12.25); N, 12.33(12.14); O, 7.04(7.01). m/z: 454.11 (100.0%), 455.11 (29.8%), 452.11 (6.4%), 456.12 (3.3%), 456.11 (1.7%), 453.12 (1.7%).

FTIR (ν , cm^{-1} , ATR): 3540 (OH gerilmesi), 2945 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2796(alifatik, C-H gerilimleri), 1635 (C=N gerilimi), 1586 (NH₂ gerilmesi), 1283 (OH gerilmesi), 780 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

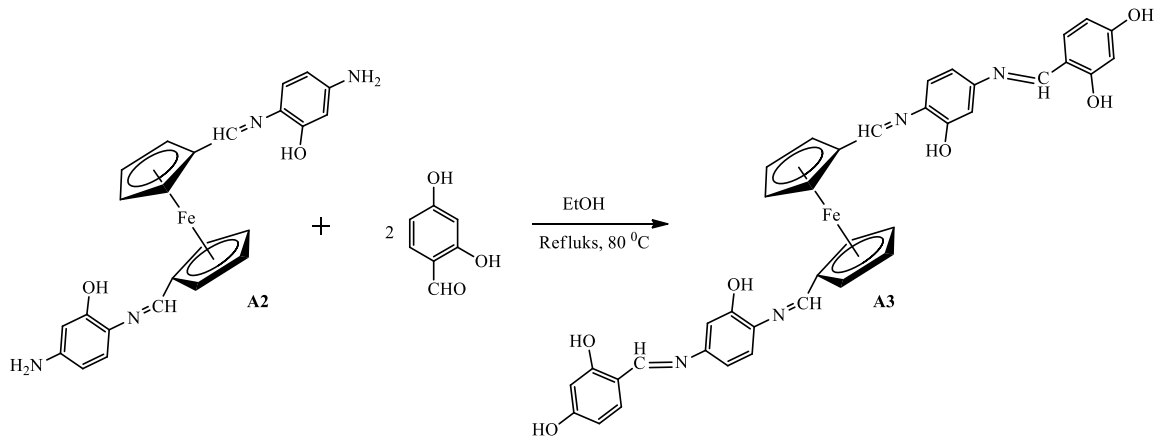
Kütle (m/z): 454.11 (100.0%), 455.11 (29.8%), 452.11 (6.4%), 456.12 (3.3%), 456.11 (1.7%), 453.12 (1.7%)

¹H-NMR: (DDMSO, δ ppm), 4.249-4.122 (s, 9H, CH(Cp)), 7.478(s, 1H, Ar-H), 7.543(s, 1H, Ar-H), 7.878-7.409 (s, 1H, Ar-H), 8.629(s, 1H, CH=N), 10.023(s, 1H, OH).

¹³C-NMR: (DDMSO, δ ppm), 73-68 (6C, Cp), 111-109 (6C, Ar-C), 169.826 (1C, CH=N).

3.2.3. Ferrosen temelli Schiff bazı sentezi

Ferrosenil birleşği (A2), 1 mmol 0,4080 gr tartım alarak 30 mL etil alkolde 60 °C’de çözüldü. Çözelti üzerine 2,4 dihidroksi benzaldehit (2 mmol) tartılarak 20 mL etanolde ki çözeltisi eklenerek 60 °C’de çözüldü ve aynı sıcaklıkta ekleme yapılarak karıştırıldı. Karışma işlemine refluks düzeneği kurulduktan sonra 1 gün boyunca 80 °C’ devam edildi. Daha sonra oda sıcaklığında 1 saat kadar dinlenmeye bırakıldı. Oluşan Schiff baz ligandı filtre kağıdından geçirilerek süzüldü. Daha sonra süzülen çözelti kristallenme için kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.3. Ferrosen temelli Schiff bazının reaksiyonu

A3: C₃₈H₃₀FeN₄O₆

Molekül ağırlığı: 694,52 g/mol

Erime noktası: 173 °C

Verim: %91

Renk: Kahverengi

Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 65.72(64.93); H, 4.35(4.28); Fe, 8.04(7.49); N, 8.07(7.88); O, 13.82(13.21).

Kütle (m/z): 694.15 (100.0%), 695.15 (44.9%), 696.16 (10.7%), 692.16 (6.4%), 693.16 (2.7%), 697.16 (2.0%).

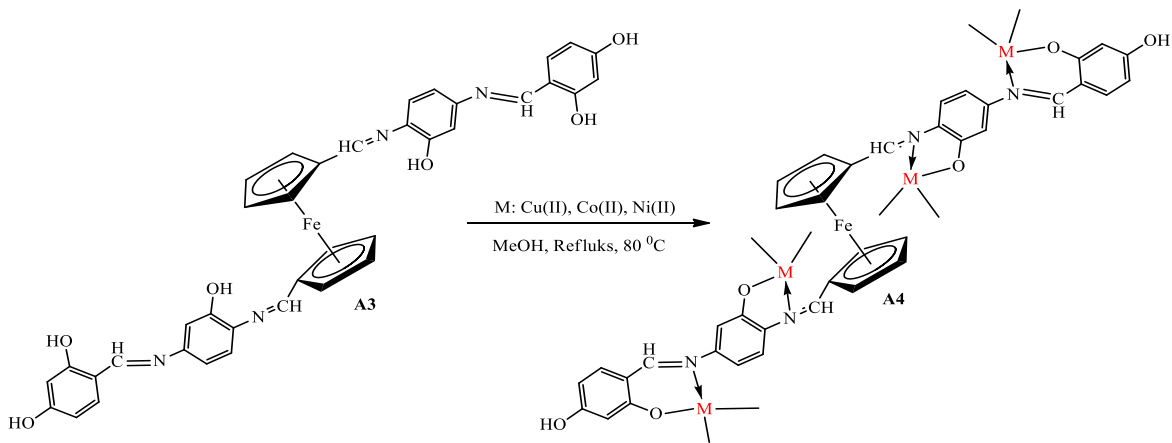
FTIR (ν , cm^{-1} , ATR): 3680 (OH gerilmesi), 2945 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2743 (alifatik, C-H gerilimleri), 1631 (C=N gerilimi), 1321 (OH gerilmesi), 739(aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

$^1\text{H-NMR}$: (DDMSO, δ ppm), 4.210-4.832 (s, 9H, CH(Cp)), 6.350 (s, 1H, Ar-H), 6.480 (s, 1H, Ar-H), 6.689 (s, 1H, Ar-H), 7.340-8.778 (s, 1H, CH=N), 10.061-12.098 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (DDMSO, δ ppm), 68.741-723.428(6C, Cp), 102.235-133.254 (6C, Ar-C), 162.540-161.139 (1C, CH=N).

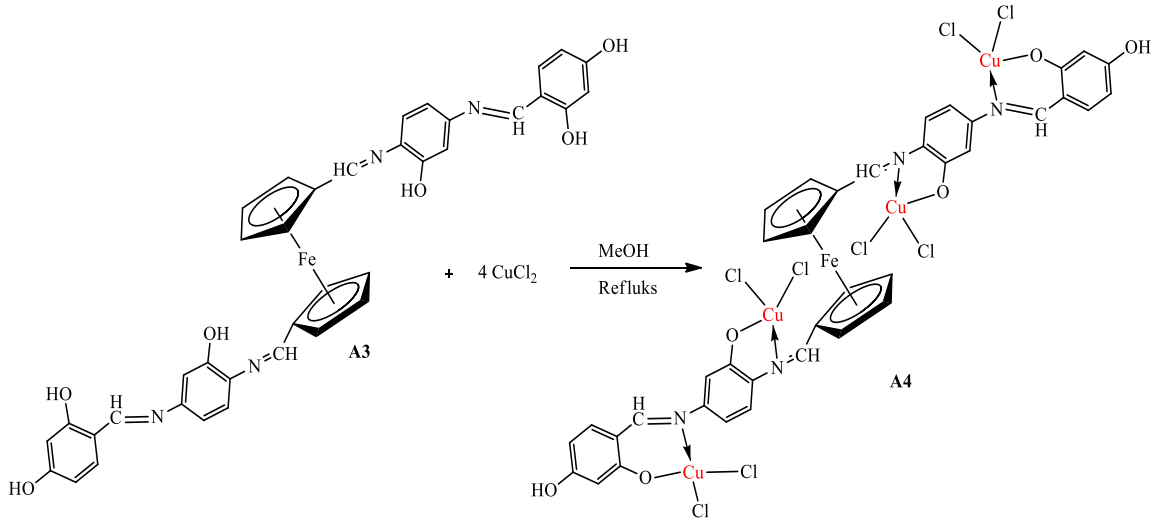
3.2.4. Ferrosen temelli Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleşme reaksiyonu

Ferrosen esaslı Schiff bazından (A3) 0,1 gr tartım alındı ve üzerine 50 mL metil alkol eklenerek cam balon içerisinde 60 °C’de çözüldü. Üzerine 0,86 gr Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal tuzları ilave edildi. Daha sonra çözelti 1 gün süreyle refluks edildi. Süre sonunda çözeltiler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan metal tozları kazınarak balondan ayrıldı.



Şekil 3.4. Ferrosen temelli Schiff bazının çeşitli metallerle kompleksleşme reaksiyonu

3.2.4.1. Cu(II) kompleksinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.5. Cu(II) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

A4-Cu: $C_{38}H_{30}Cl_8Cu_4FeN_4O_6$

Molekül ağırlığı: 1228,28 g/mol

Erime noktası: $250 \geq ^\circ C$

Verim: % 94

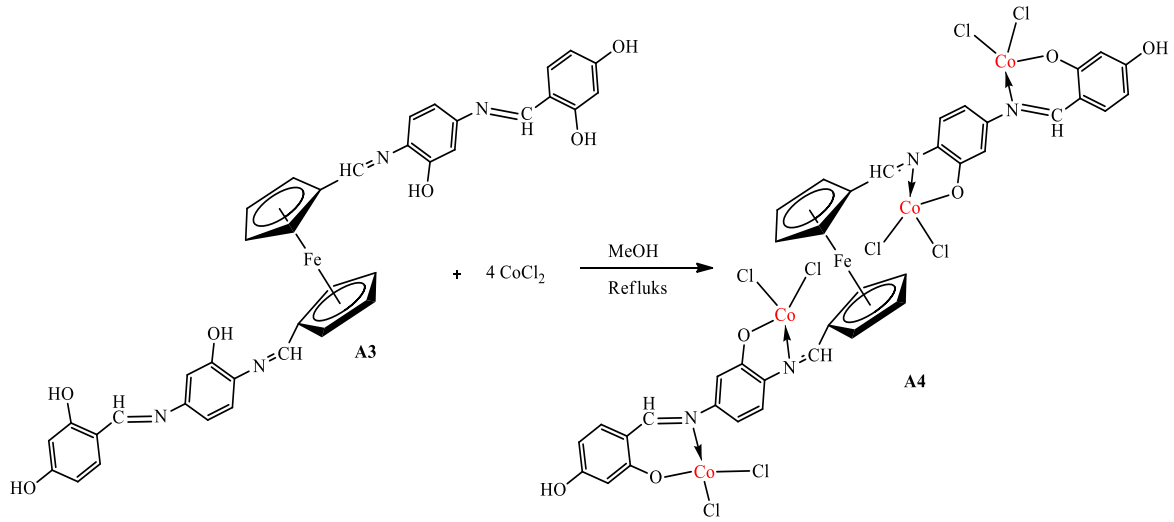
Renk: Koyu kahve.

Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 37.16(36.90); H, 2.13(2.10); Cl, 23.09(22.85); Cu, 20.69(19.97); Fe, 4.55(4.32); N, 4.56(4.43); O, 7.82(7.80).

Kütle (m/z): 1227.58 (100.0%), 1229.58 (81.0%), 1225.58 (68.5%), 1231.58 (46.4%), 1223.59 (45.4%), 1226.59 (37.1%), 1228.59 (36.3%), 1230.58 (35.6%), 1225.59 (21.8%), 1232.58 (20.3%), 1224.59 (19.8%), 1233.58 (12.3%), 1221.59 (11.8%), 1233.57 (11.5%), 1228.58 (10.7%), 1229.59 (10.3%), 1227.59 (9.9%), 1234.58 (8.4%), 1231.59 (6.5%), 1235.57 (5.8%), 1222.59 (4.8%), 1230.59 (2.6%), 1235.58 (2.1%), 1226.58 (1.9%), 1231.57 (1.7%), 1236.58 (1.6%), 1232.59 (1.5%), 1237.57 (1.3%), 1236.57 (1.3%), 1223.60 (1.0%).

FTIR (ν , cm^{-1} , ATR): 3342(OH gerilmesi), 2906 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2827 (alifatik, C-H gerilimleri), 1582,1 (C=N gerilimi), 1219,5 (OH gerilmesi), 634,2 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

3.2.4.2. Co(II) kompleksinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.6. Co(II) Kompleksinin Sentez Reaksiyonu

A4-Co: C₃₈H₂₆Cl₈Co₄FeN₄O₆

Molekül ağırlığı: 1209,84 g/mol

Erime noktası: 250≥ °C

Verim: % 90

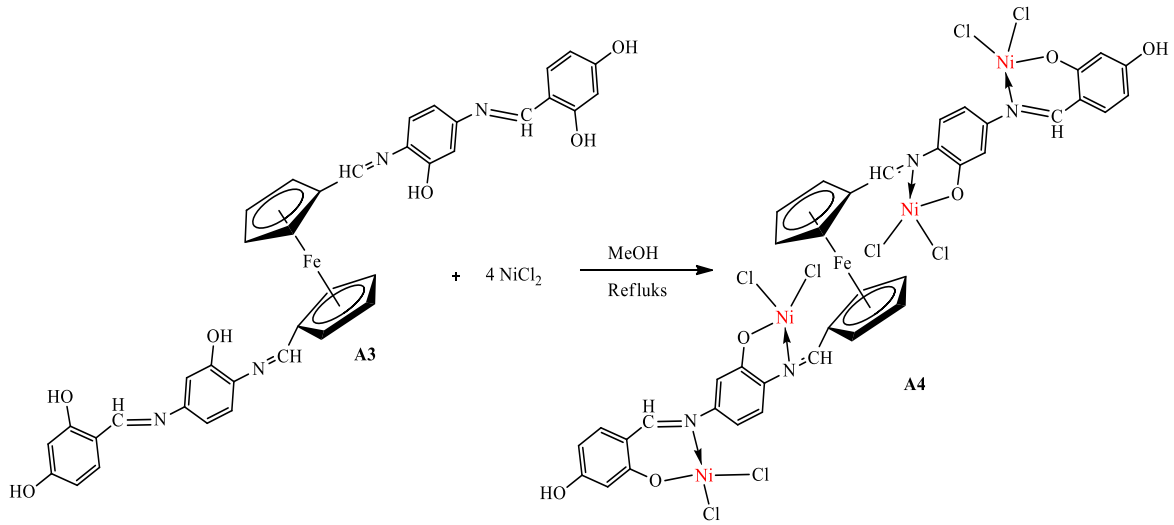
Renk: Siyah

Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 37.72(37.61); H, 2.17(2.01); Cl, 23.44(23.21); Co, 19.48(19.12); Fe, 4.62(4.43); N, 4.63(3.98); O, 7.93(7.23).

Kütle (m/z): 1209.60 (100.0%), 1207.60 (90.8%), 1211.59 (60.4%), 1210.60 (43.4%), 1208.60 (38.0%), 1205.60 (33.0%), 1212.60 (27.5%), 1213.59 (24.7%), 1206.61 (16.0%), 1211.60 (12.4%), 1214.60 (10.8%), 1209.61 (8.8%), 1213.60 (7.0%), 1215.59 (6.5%), 1205.61 (5.4%), 1207.61 (4.1%), 1208.61 (3.7%), 1216.59 (2.9%), 1215.60 (2.7%), 1203.61 (2.1%), 1212.61 (1.8%), 1210.61 (1.7%), 1210.59 (1.4%), 1206.60 (1.3%), 1217.59 (1.2%).

FTIR (ν, cm⁻¹, ATR): 3086 (OH gerilmesi), 2813,1 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2550 (alifatik, C-H gerilimleri), 1597,8 (C=N gerilimi), 1218,7 (OH gerilmesi), 609,88 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

3.2.4.3. Ni(II) kompleksinin reaksiyon sentezi



Şekil 3.7. Ni(II) kompleksinin sentez reaksiyonu

A4-Ni: C₃₈H₂₆Cl₈FeN₄Ni₄O₆

Molekül ağırlığı: 1208,88 g/mol

Erime noktası: 250≥ °C

Verim: % 89

Renk: Siyah

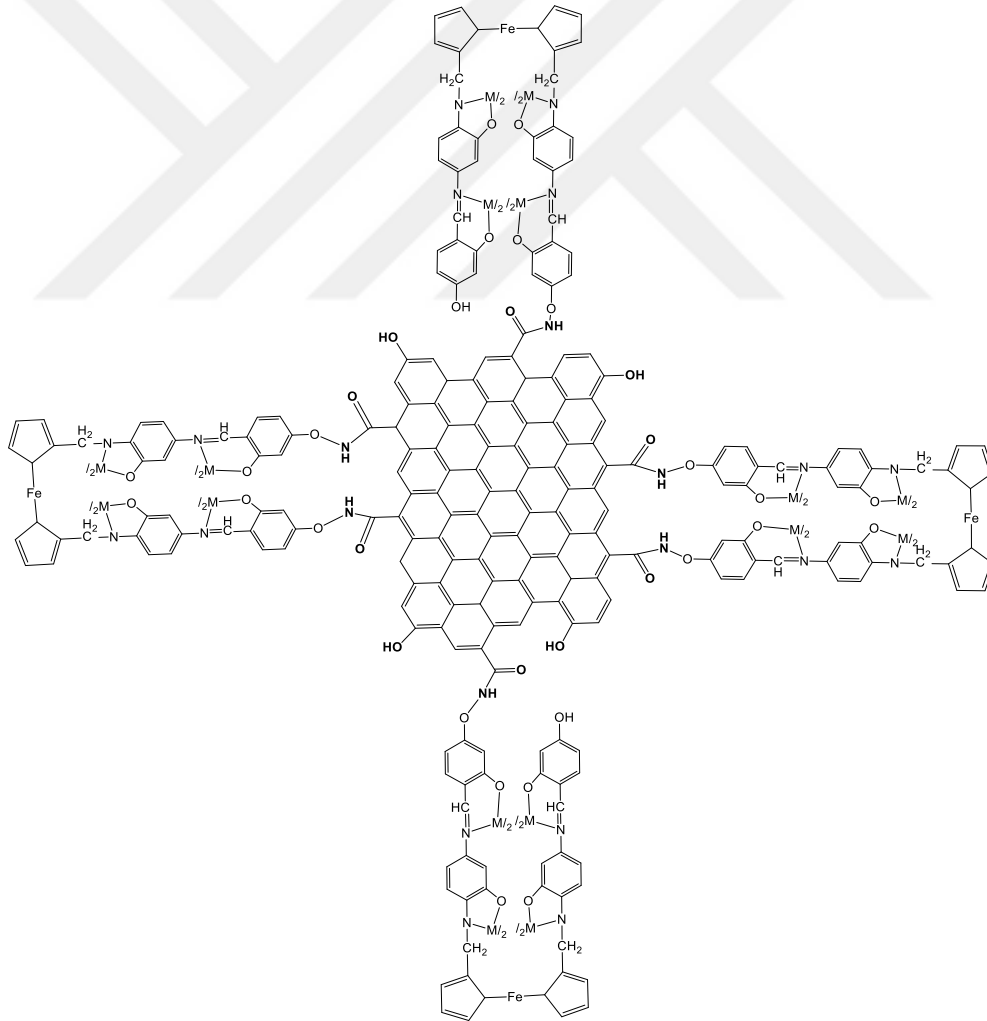
Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 37.75(37.69); H, 2.17(2.00); Cl, 23.46(23.11); Fe, 4.62(4.50); N, 4.63(4.32); Ni, 19.42(19.40); O, 7.94(7.61).

Kütle (m/z): 1207.60 (100.0%), 1209.60 (88.2%), 1205.60 (49.7%), 1203.61 (45.9%), 1210.60 (42.5%), 1206.61 (39.1%), 1205.61 (38.1%), 1211.59 (33.4%), 1208.61 (32.1%), 1211.60 (30.4%), 1213.59 (28.0%), 1212.60 (25.5%), 1204.61 (21.2%), 1208.60 (19.8%), 1215.59 (13.3%), 1201.61 (12.6%), 1207.61 (11.7%), 1209.61 (11.1%), 1214.59 (9.2%), 1213.60 (8.9%), 1214.60 (7.3%), 1216.59 (6.2%), 1202.62 (5.2%), 1211.61 (4.3%), 1212.59 (4.3%), 1217.59 (3.7%), 1215.60 (3.4%), 1210.61 (3.2%), 1205.62 (2.6%), 1206.60 (2.2%), 1218.59 (2.2%), 1217.58 (1.8%), 1212.61 (1.5%), 1203.62 (1.3%), 1219.58 (1.1%), 1216.60 (1.1%).

FTIR (ν , cm^{-1} , ATR): 3076,3 (OH gerilmesi), 2823,1 (alifatik düzlem içi C-H eğilimleri), 2600 (alifatik, C-H gerilimleri), 1598,1 (C=N gerilimi), 1219,3 (OH gerilmesi), 609,01 (aromatik halka, düzlem dışı C-H eğilimleri).

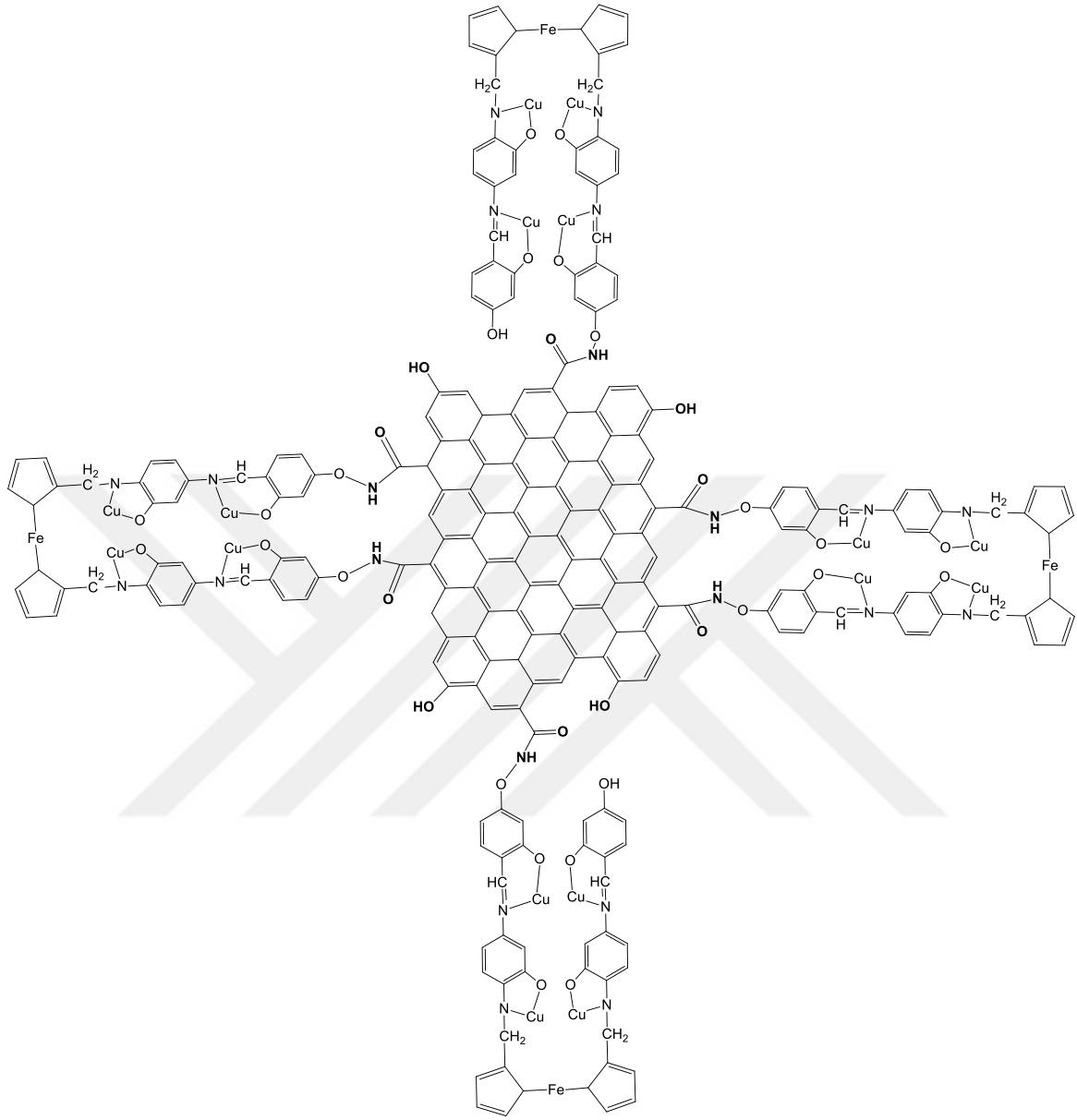
3.2.5. Ferrosen esaslı metal komplekslerine grafen bağlama

Ferrosen esaslı bakır, kobalt ve nikel metal komplekslerinden (A4) 0,1'er gr tartım alınır ve bir balona konulur. Refluks düzeneği kurulur. Balon içindeki metal komplekslerinin üzerine 10 mL metanol eklenerek 75 °C'de çözünmeye bırakılır. Daha sonra üzerlerine 0,1'er gr da Grafen tartımı yapılarak eklenir. Ekleme sonrası 15 mL daha metanol eklenmesi yapılır ve 105 °C'de 8 saat refluksa bırakılır. Süre sonrası çözücü evaporatör ile fazla çözücünden uzaklaştırılır. Balon içinde kurumuş kalıntıyı kazıyarak son ürün elde edilir.



Şekil 3.8. Grafen destekli katalizörlerin sentez reaksiyonu

3.2.5.1. G-A4-Cu sentezi



Şekil 3.9. Grafen Cu katalizörünün sentez reaksiyonu

G-A4-Cu: $C_{238}H_{136}Cu_{16}Fe_4N_{22}O_{34}$

Molekül ağırlığı: 5075,57g/mol

Erime noktası: $250 \geq ^\circ C$

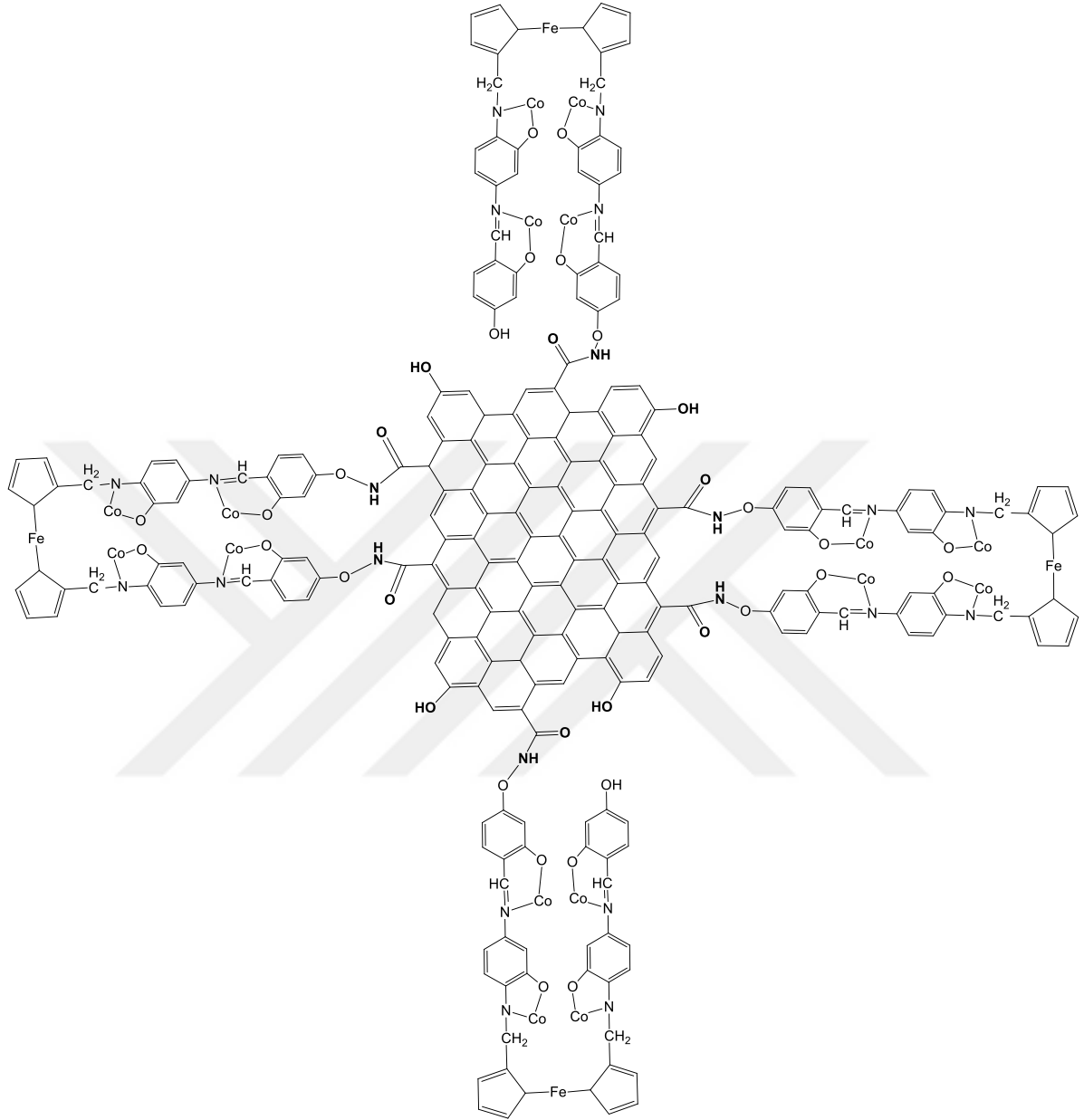
Verim: % 91

Renk: Siyah

Kütle (m/z): 5085.57 (100.0%), 5087.57 (95.2%), 5086.58 (93.3%), 5089.57 (87.1%), 5088.57 (83.7%), 5091.57 (83.6%), 5086.57 (80.5%), 5090.57 (77.4%), 5084.57 (76.1%), 5083.57 (76.0%), 5087.58 (62.9%), 5084.58 (58.6%), 5089.58 (53.8%), 5088.58 (49.1%), 5082.57 (49.1%), 5088.56 (46.0%), 5085.58 (44.4%), 5092.57 (44.2%), 5083.58 (42.0%), 5081.58 (39.7%), 5082.58 (36.3%), 5090.58 (33.7%), 5093.57 (30.1%), 5090.56 (29.6%), 5092.58 (28.1%), 5080.57 (26.3%), 5094.57 (25.8%), 5087.56 (23.4%), 5093.56 (23.1%), 5091.58 (22.6%), 5081.57 (22.1%), 5085.56 (20.1%), 5092.56 (18.7%), 5093.58 (16.4%), 5094.58 (16.2%), 5089.56 (16.1%), 5095.57 (15.4%), 5096.57 (14.5%), 5079.58 (13.0%), 5080.58 (13.0%), 5089.59 (11.9%), 5091.56 (11.7%), 5079.57 (11.1%), 5084.59 (11.0%), 5095.56 (9.5%), 5087.59 (8.2%), 5094.56 (7.8%), 5095.58 (7.4%), 5086.59 (7.2%), 5085.59 (6.8%), 5078.58 (6.1%), 5090.59 (6.1%), 5097.57 (5.8%), 5078.57 (5.3%), 5088.59 (4.9%), 5091.59 (4.2%), 5082.59 (4.0%), 5092.59 (4.0%), 5086.56 (3.9%), 5097.58 (3.8%), 5096.58 (3.7%), 5081.59 (3.6%), 5077.58 (3.5%), 5096.56 (3.4%), 5077.57 (3.4%), 5083.59 (3.4%), 5098.57 (3.1%), 5097.56 (3.0%), 5098.56 (2.8%), 5076.58 (2.3%), 5084.56 (2.0%), 5099.57 (2.0%), 5080.59 (2.0%), 5093.59 (1.9%), 5079.59 (1.9%), 5078.59 (1.8%), 5098.58 (1.6%), 5095.59 (1.5%), 5099.58 (1.3%), 5094.59 (1.1%), 5082.56 (1.0%)

Elemental Analiz: Bulunan (Hesaplanan)C, 56.18 (56.01); H, 2.69(2.13); Cu, 19.98(18.97); Fe, 4.39(4.13); N, 6.06(6.01); O, 10.69(10.23).

3.2.5.1. G-A4-Co sentezi



Şekil 3.10. Grafen Co katalizörünün sentez reaksiyonu

G-A4-Co: $C_{238}H_{136}Co_{16}Fe_4N_{22}O_{34}$

Molekül Ağırlığı: 5014,06

Erime noktası: $250 \geq ^\circ C$

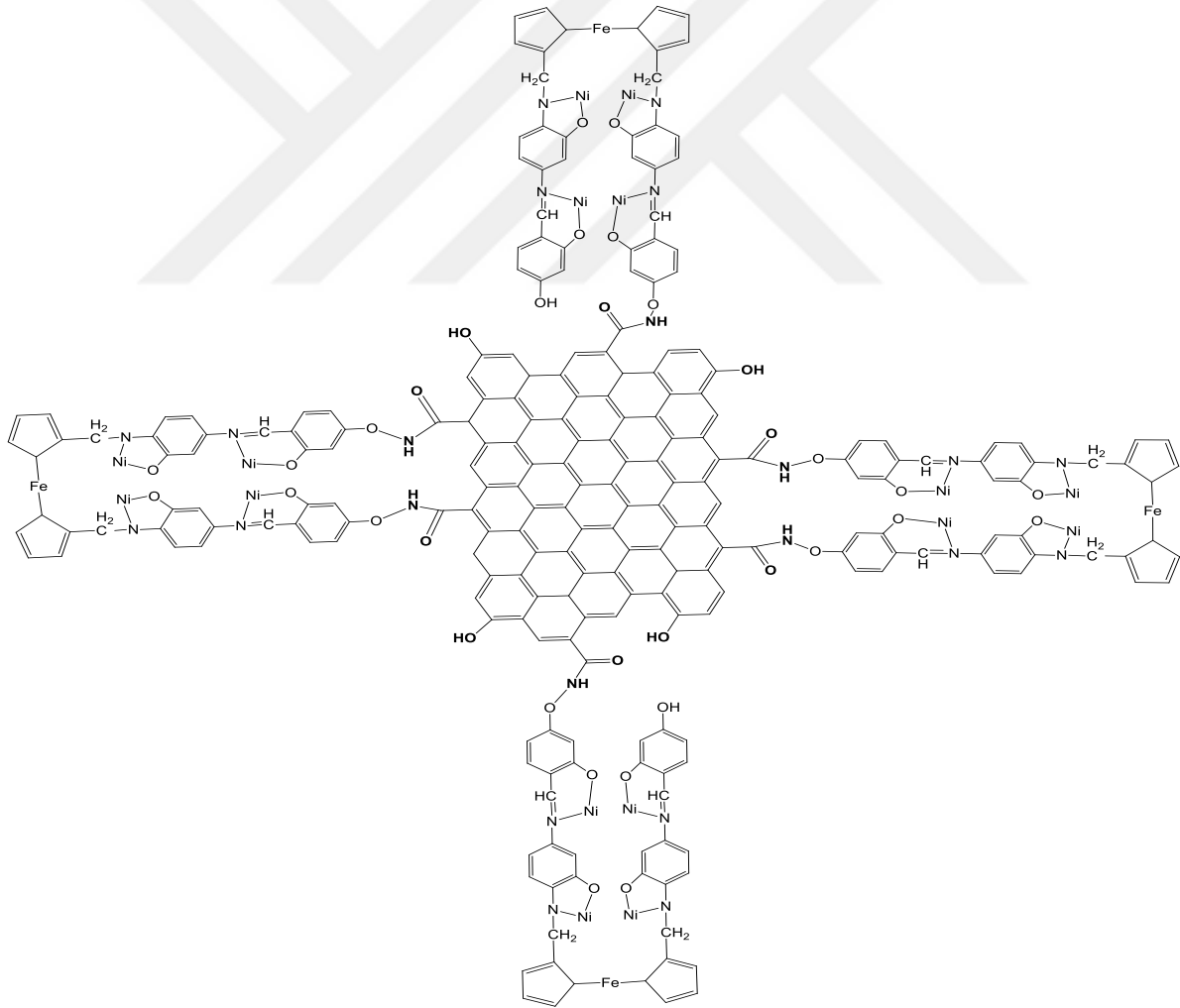
Verim: % 90

Renk: Siyah

Kütle (m/z): 5013.64 (100.0%), 5014.64 (98.8%), 5012.63 (79.9%), 5015.64 (74.9%), 5011.63 (30.6%), 5016.65 (28.4%), 5011.64 (26.7%), 5012.64 (26.5%), 5010.64 (19.9%), 5017.65 (18.3%), 5016.64 (18.2%), 5013.65 (16.9%), 5013.63 (15.7%), 5014.65 (10.6%), 5014.63 (10.2%), 5018.65 (8.8%), 5009.63 (7.4%), 5015.65 (6.5%), 5017.64 (4.8%), 5015.63 (2.8%), 5009.65 (2.3%), 5010.65 (2.2%), 5019.65 (2.2%), 5008.64 (1.9%), 5011.65 (1.7%), 5016.66 (1.7%), 5019.66 (1.2%), 5012.65 (1.0%)

Elemental Analiz: Bulunan (Hesaplanan)C, 57.01(56.86); H, 2.73(2.57); Co, 18.81(18.69); Fe, 4.46(4.17); N, 6.15(5.89); O, 10.85(9.94).

3.2.5.1. G-A4-Ni Sentezi



Şekil 3.11. Grafen Ni katalizörünün sentez reaksiyonu

G-A4-Ni: C₂₃₈H₁₃₆Fe₄N₂₂Ni₁₆O₃₄

Molekül Ağırlığı: 5010,23

Erime noktası: 250≥ °C

Verim: % 89

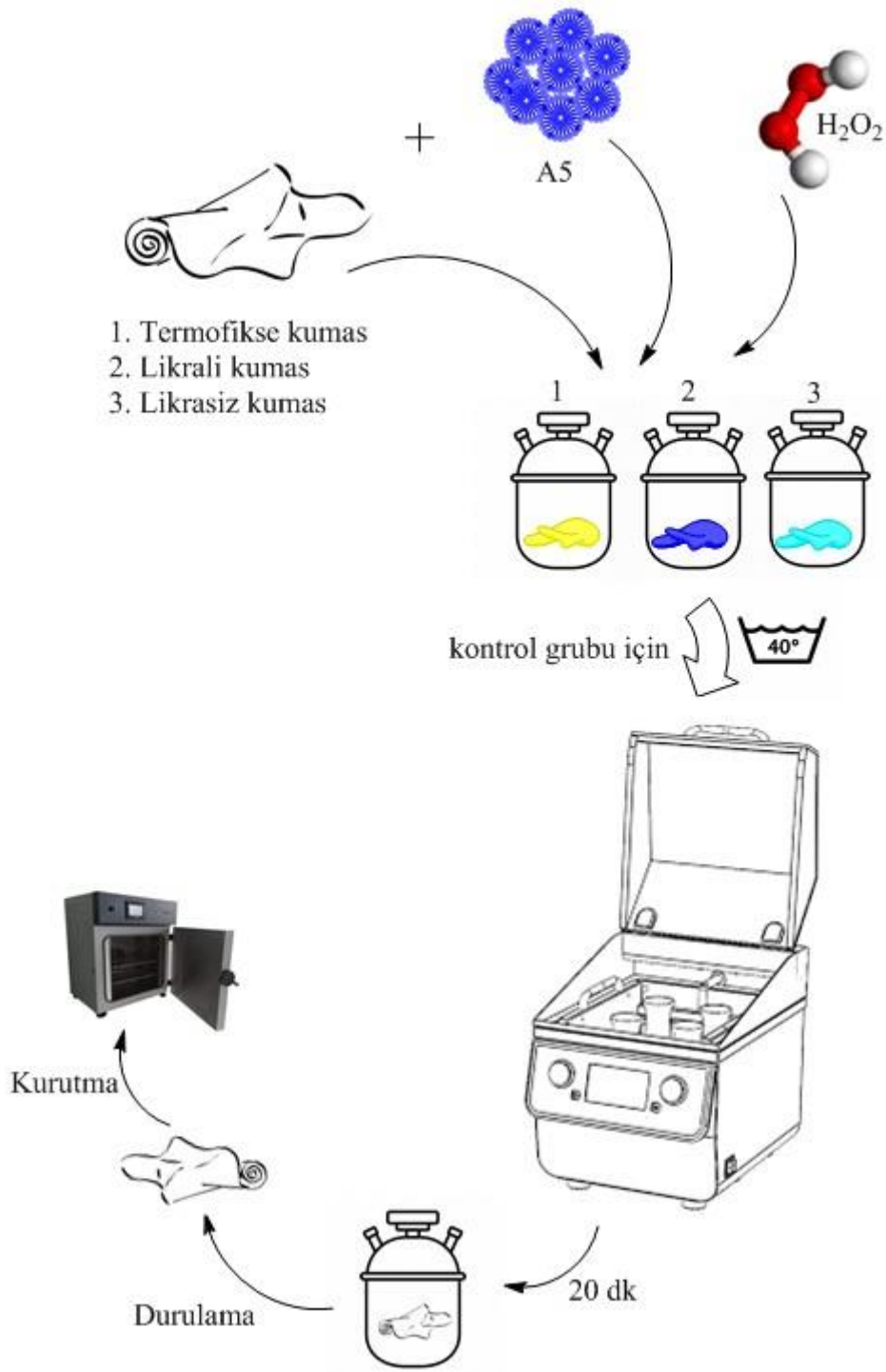
Renk: Siyah

Kütle (m/z): 5007.65 (100.0%), 5008.65 (97.7%), 5009.65 (94.2%), 5005.65 (84.3%), 5010.65 (81.1%), 5006.66 (73.7%), 5012.64 (73.3%), 5011.65 (72.4%), 5011.64 (69.4%), 5010.64 (65.5%), 5004.65 (60.5%), 5007.66 (57.6%), 5013.64 (57.5%), 5008.64 (57.0%), 5004.66 (56.7%), 5009.64 (54.0%), 5014.64 (52.7%), 5003.66 (52.6%), 5006.65 (50.6%), 5012.65 (47.0%), 5013.65 (46.6%), 5005.66 (42.6%), 5008.66 (40.5%), 5015.64 (39.3%), 5006.64 (38.5%), 5010.66 (38.4%), 5002.65 (34.8%), 5016.64 (33.9%), 5001.66 (33.4%), 5009.66 (33.1%), 5014.65 (32.1%), 5003.65 (31.2%), 5007.64 (26.2%), 5002.67 (25.4%), 5015.63 (25.0%), 5015.65 (24.5%), 5014.63 (23.8%), 5011.66 (23.5%), 5000.66 (23.5%), 5017.64 (22.5%), 5013.63 (22.1%), 5003.67 (20.9%), 5005.64 (20.7%), 5012.63 (20.7%), 5012.66 (19.8%), 5016.63 (19.5%), 5017.63 (18.8%), 5018.64 (17.2%), 5002.66 (16.0%), 5016.65 (15.4%), 5006.67 (15.3%), 5001.65 (14.5%), 5018.63 (14.0%), 5011.63 (13.8%), 5004.67 (13.5%), 5013.66 (12.5%), 5019.63 (12.1%), 5009.63 (11.6%), 5000.67 (11.5%), 4999.67 (11.4%), 5007.67 (11.3%), 5017.65 (10.9%), 5019.64 (10.4%), 4999.66 (10.0%), 5009.67 (9.8%), 5020.63 (9.2%), 4998.66 (8.9%), 5014.66 (8.7%), 5001.67 (8.5%), 5005.67 (8.2%), 5008.67 (6.9%), 5018.65 (5.8%), 5020.64 (5.8%), 5010.67 (5.4%), 5021.63 (5.2%), 5010.63 (5.0%), 5015.66 (4.2%), 5018.62 (3.8%), 5021.64 (3.4%), 4997.66 (3.4%), 5022.63 (3.4%), 5019.65 (3.4%), 5016.62 (3.3%), 5017.62 (3.3%), 5016.66 (3.2%), 5005.68 (3.2%), 4998.67 (3.1%), 5002.68 (3.0%), 4997.67 (3.0%), 5020.62 (2.9%), 5021.62 (2.8%), 5019.62 (2.8%), 5011.67 (2.7%), 5015.62 (2.6%), 4996.67 (2.2%), 5022.64 (2.0%), 5006.68 (2.0%), 5023.63 (2.0%), 5022.62 (1.9%), 5003.68 (1.9%), 5012.67 (1.8%), 5013.67 (1.8%), 4999.68 (1.5%), 5020.65 (1.5%), 5017.66 (1.4%), 5023.62 (1.3%), 5024.63 (1.2%), 5004.64 (1.1%)

Elemental Analiz: Bulunan (Hesaplanan C, 57.05 (56.95); H, 2.74(2.18); Fe, 4.46(4.45); N, 6.15(5.87); Ni, 18.74(17.98); O, 10.86(10.36).

3.2.6. Hidrojen peroksit aktivasyonu

Bu çalışmada özellikle tekstil sektöründe, ağartma işlemlerinde (kasar) kullanılan hidrojen peroksit kimyasalının yüksek sıcaklıklara ve çeşitli kimyasallarla aktivasyonunu, oda sıcaklığında sentezleyeceğimiz grafen destekli, metalosen temelli, Schiff bazı metal kompleksleri kullanarak gerçekleştirmektir. Bu amaçla kullanılmak üzere piyasada en çok rağbet gören, üç çeşit farklı özelliklerdeki kumaşlar değerlendirilmiştir. İlk olarak, kumaşlar 10 cm² lik parçalar şeklinde kesilip isimlendirildi ve tartımları alınarak not edildi (Bulgu tartışma bölümü 4.6). Ağartma işlemi öncesi ana stok çözeltisini hazırlamak için 1,5 gr H₂O₂ ve 1,5 gr NaOH alınarak 500 mL'lik balon jöjeye konularak üzeri saf suyla tamamlandı. Daha sonra, ağartma işlemlerinde uygulanmak üzere 1/10 flote oranına göre 60 mL alınarak kontrol numunesi üzerine ilava edildi. Son olarak laboratuvar ortamında termal laboratuvar cihazında artan sıcaklık programı (40 °C'den başlayıp 110 °C'ye) ayarlanarak son sıcaklıkta 20 dakika bekletildi. Sıcaklık 60 °C'ye düşürüldüğünde cihazdan çıkarılarak durulama işlemi yapıldı. Kurutma işlemi yapılan kumaşın beyazlık derecesinin belirlenmesi için Spektrofotometre data color 800, D65 cihazı kullanıldı. Kontrol çalışmasından sonra, belirlenen üç tip kumaş (likralı, likrasız ve termofikse) üzerine yine aynı işlemler kullanılarak, sıcaklık oda sıcaklığı ve kendi sentezlediğimiz katalizörlerden 0.01 gr ilave edilerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.12.).

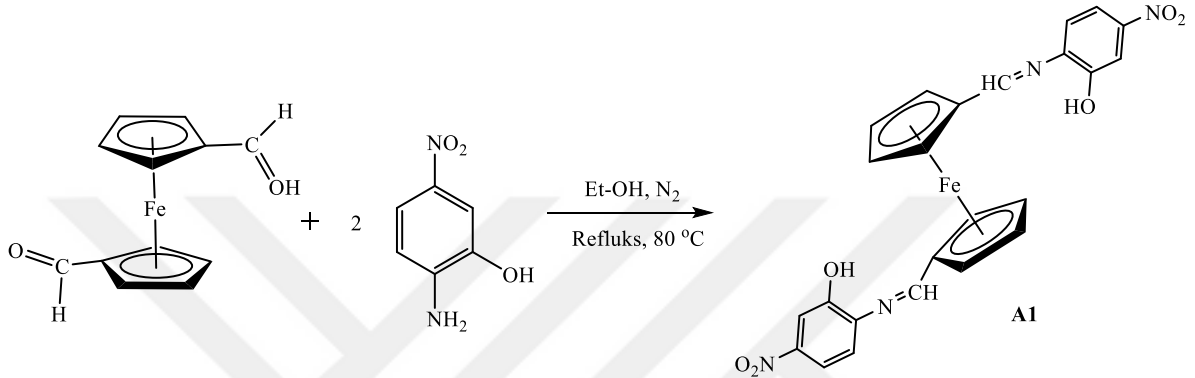


Şekil 3.12. Ağartma prosesi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

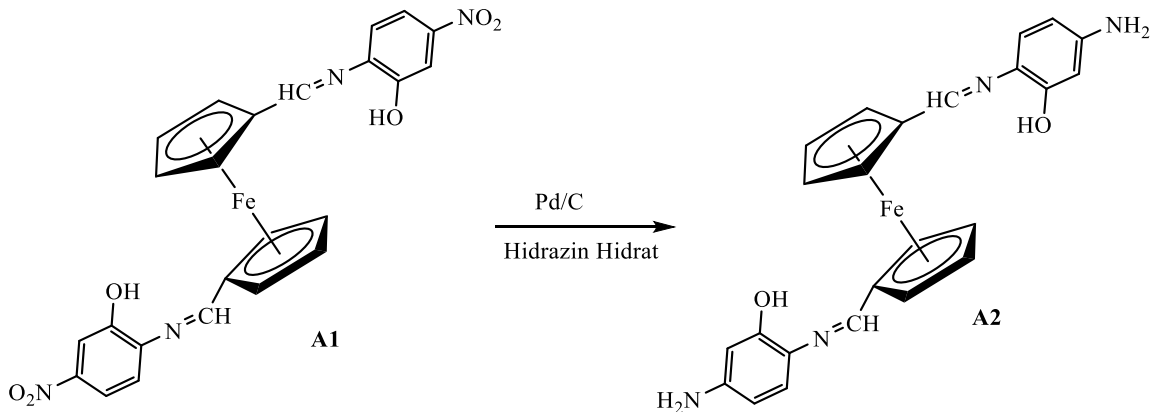
4.1. Ligand, Kompleksler ve Uzun Alkil Zincirli Bileşiklerin Sentezi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Programı tarafından desteklenmiş (Proje No: 2020/7-3 Y LS) olan çalışmamızda, ferrosen temelli dinitroimin bileşiğini sentezlemek için 1,1-diasetilferrosen 2-amino-5-nitrofenol ile reaksiyonu sonucu ferrosen esaslı dinitro imin bileşiği sentezlenmiştir (A1) (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin sentezine ait genel gösterim

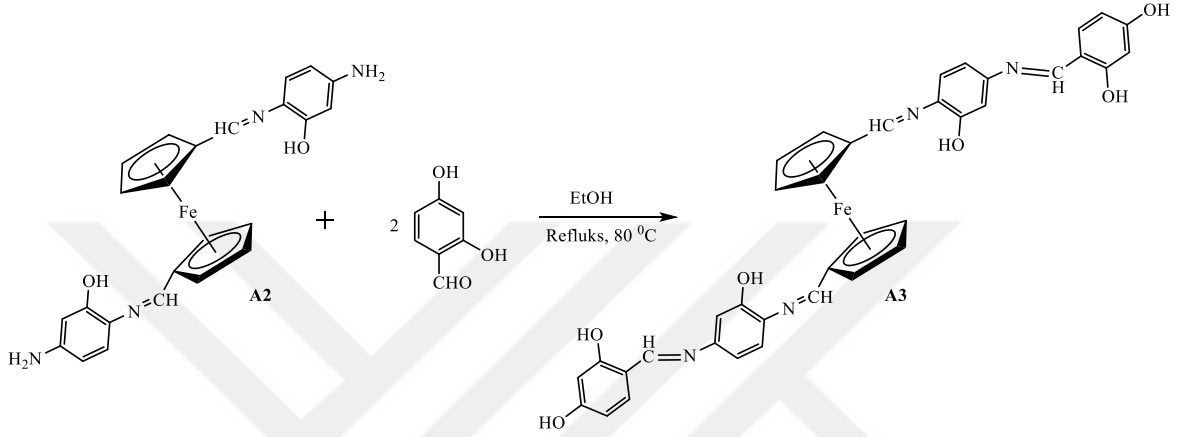
Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinden, Pd/C katalizörü eşliğinde hidrazin hidrat yardımıyla nitro grupları indirgenerek diamin yapısına dönüştü. Ferrosen temelli dinitro imin bileşiğinin sentez reaksiyon gösterimi Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Dinitroimin bileşiğinin indirgenme sentez reaksiyonu genel gösterimi

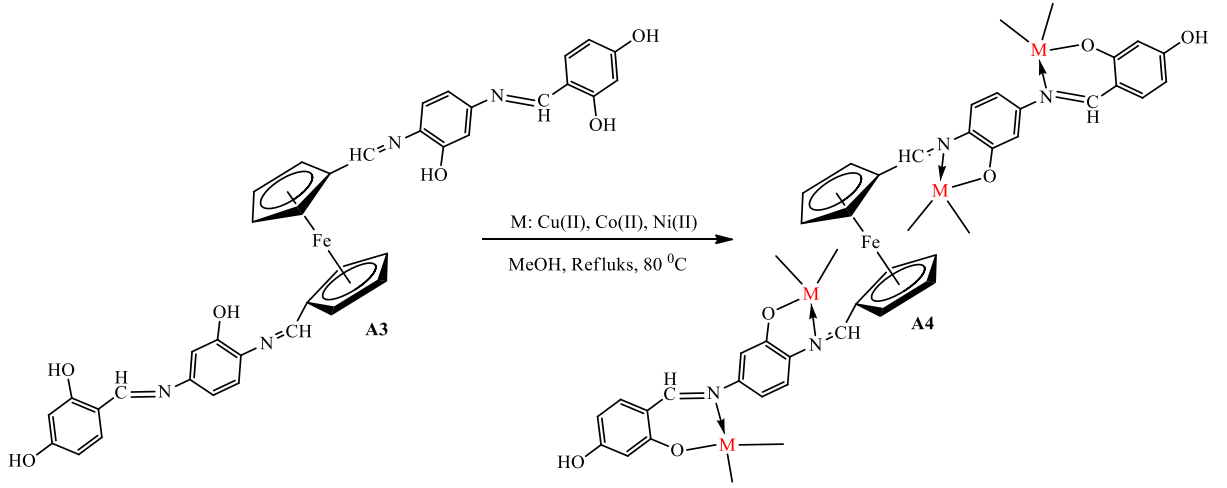
İndirgenme sonucu ortamda ki fazla hidrazin hidratın uzaklaştırmak amacıyla buzlu suyla iki kez yıkanarak hidrazin hidratın su fazına geçmesi sağlanmıştır. Daha sonra vakumlu süzme seti kullanılarak kurutulmuştur (A2). Kurutma işleminden sonra

indirgenmiş ferrosen esaslı diamin bileşiği 2,4-dihidroksibenzaldehit ile reaksiyona sokularak ferrosen esaslı Schiff bazı elde edilmiştir. Reaksiyon sonucunda oda sıcaklığına soğutularak kristallenmesi için etil alkolle yeniden kristallendirildi. Dip kısma çöken kristaller vakum altında süzülerek toplandı. Elde edilen ferrosen esaslı Schiff bazı oldukça kararlı ve bilinen polar çözücü ortamlarında kolayca çözünabilmektedir. Elde edilen bileşiğin çeşitli analitiksel ve spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. Yine aynı bileşiğin elektrokimyasal, fotoluminesans ve raman özellikleri de çalışılmıştır (Şekil 4.3.).



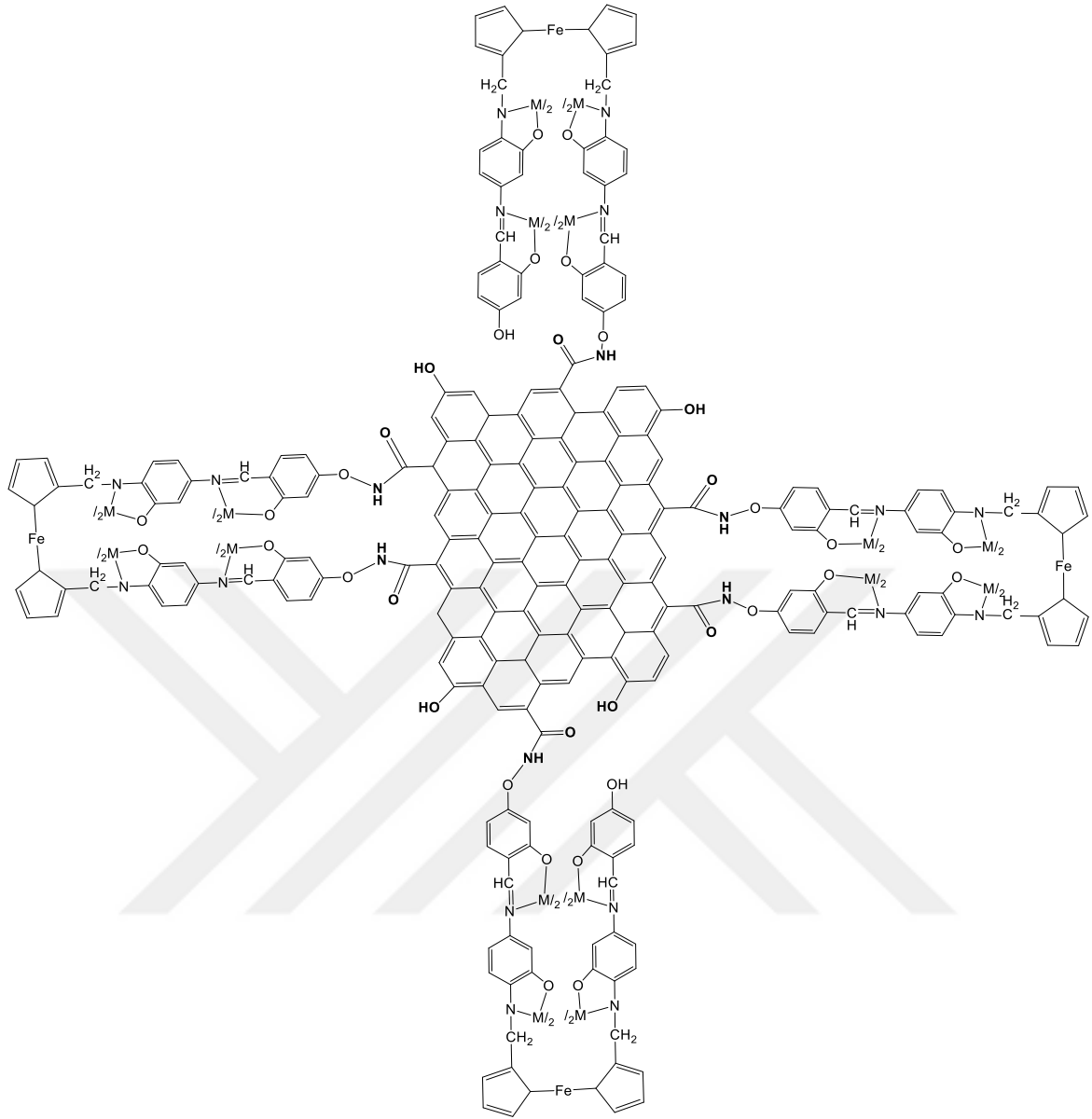
Şekil 4.3. Ferrosen temelli Schiff bazının sentez reaksiyonu

Ligandın literatürde daha önce kullanılmayan [100] çeşitli metal iyonlarıyla (Cu(II), Co(II), Ni(II)) reaksiyonu sonucu geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu amaçla metal iyonlarının özellikle klorürlü bileşikleri seçilmiştir. Bunun için ligand metal kompleksleri hazırlanırken metal ligand oranı 4:1 olarak hesaplanmıştır. Tartımı gerçekleştirilen metal iyonları daha önceden metil alkol içerisinde orta sıcaklık da çözünmüş Schiff baz ligandı üzerine damlatma hunisi yardımıyla oldukça yavaş bir şekilde eklenerek refluks işlemi gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucu elde edilen kompleksler saf su ile vakumlu süzme aparatı yardımıyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. Schiff bazı metal komplekslerine ait genel sentez reaksiyonu Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Metal komplekslerine ait genel sentez reaksiyonu

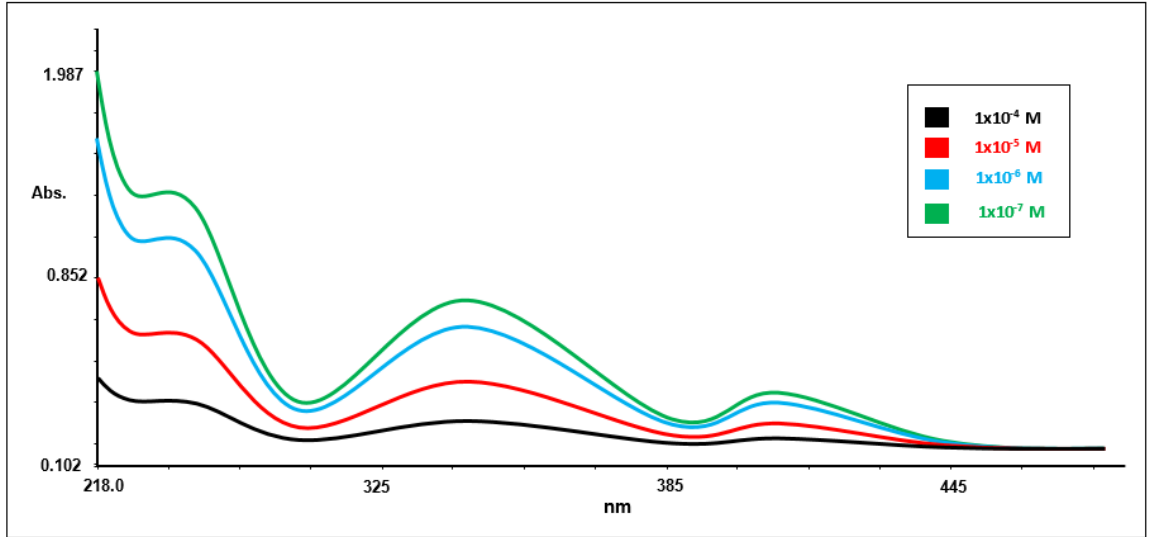
Elde edilen ferrosen esaslı metal komplekslerin (Ni(II), Cu(II), Co(II)), analitiksel ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Son adımda ise oda sıcaklığında Hidrojen peroksitin aktivasyonunu gerçekleştirecek olan katalizör sentezlemek amacıyla elde edilen metal kompleksler indirgenmiş grafen desteğine tutturulmuştur (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Grafen destekli katalizörlerin sentez reaksiyonu

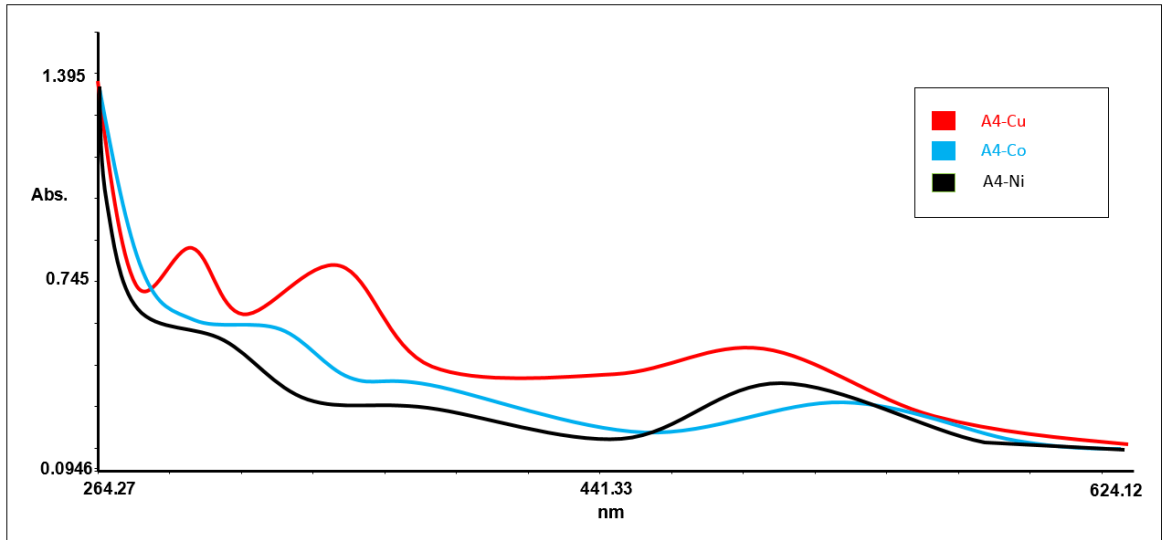
4.2. Ligand ve Metal Komplekslere Ait Uv-vis. Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada A3 ligandı ve onun Co(II), Cu(II), ve Ni(II) metal tuzlarıyla hazırlanmış komplekslerinin (A4-Cu, A4-Ni ve A4-Co) UV-Görünür bölge spektrumları, etil alkol içerisinde, 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerde 200-700 nm aralığında genel taramaları yapılarak incelenmiştir. Bu bileşiklere ait Uv-Görünür bölge spektrumları (1×10^{-5} M) Şekil 4.6.'de verilmiştir.



Şekil 4.6. A3 bileşiğine ait Uv-Görünür bölge spektrumları (1×10^{-5} M)

A3 bileşiğinin Ultraviyole spektrumları incelendiğinde, 268-218 nm aralığında görülen yayvan bant, yapıda bulunan benzenoid halkalarından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterir. 287-385 nm aralığındaki bant ise $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [101].



Şekil 4.7. A4 ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin UV spektrumları

A4 Schiff bazı ligandının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerine ait ultraviyole görünür bölge spektrumlarına bakıldığında 586-441 nm aralığında gözlenen bantlar metallerin d-d yasaklı geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Kompleks yapıların spektrumlarında 296-264 nm aralığındaki bantlar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

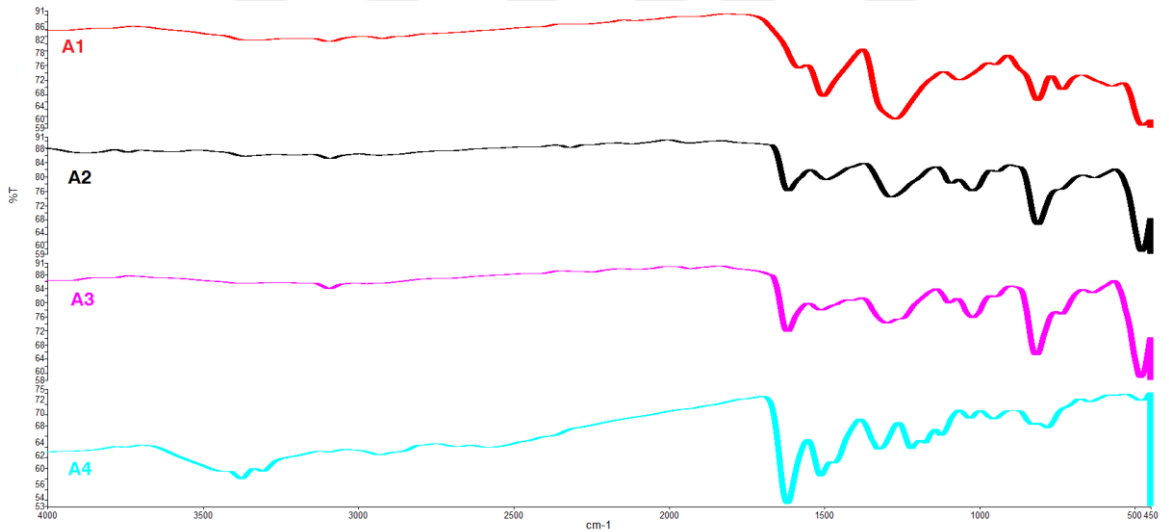
403-317 nm aralığındaki bantlar $n-\pi^*$ geçişlerini ifade etmektedir. 586-441 nm aralığındaki bantlar $L \rightarrow M$ veya $M \rightarrow L$ (MLCT) yük transfer geçişlerini gösterir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklere ait dalga boyu (λ) ve geçiş değerleri

Bileşikler	$\lambda_{\max}$ (nm)	Geçişler
A4	228, 261, 308, 371, 398, 401	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$
A4-Cu	286, 347, 538	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
A4-Co	291, 368, 543	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d
A4-Ni	319, 432, 571	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, d-d

4.3. Ligand ve Metal Komplekslerin FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

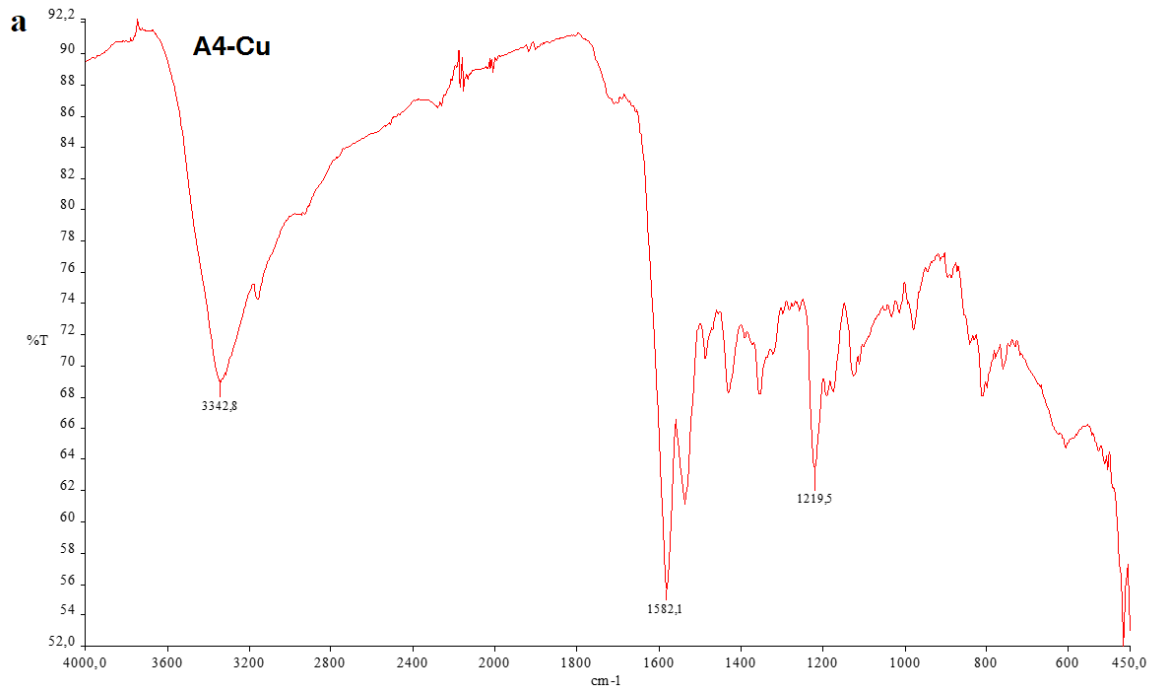
Sentezlenen ligand ve ona ait metal komplekslerinin FT-IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak alınmıştır. A1, A2, A3 ve A4 bileşiklerine ait infrared spektrumu (IR) Şekil 4.8.'de ve spektral değerleri metod bölümünde verilmiştir.

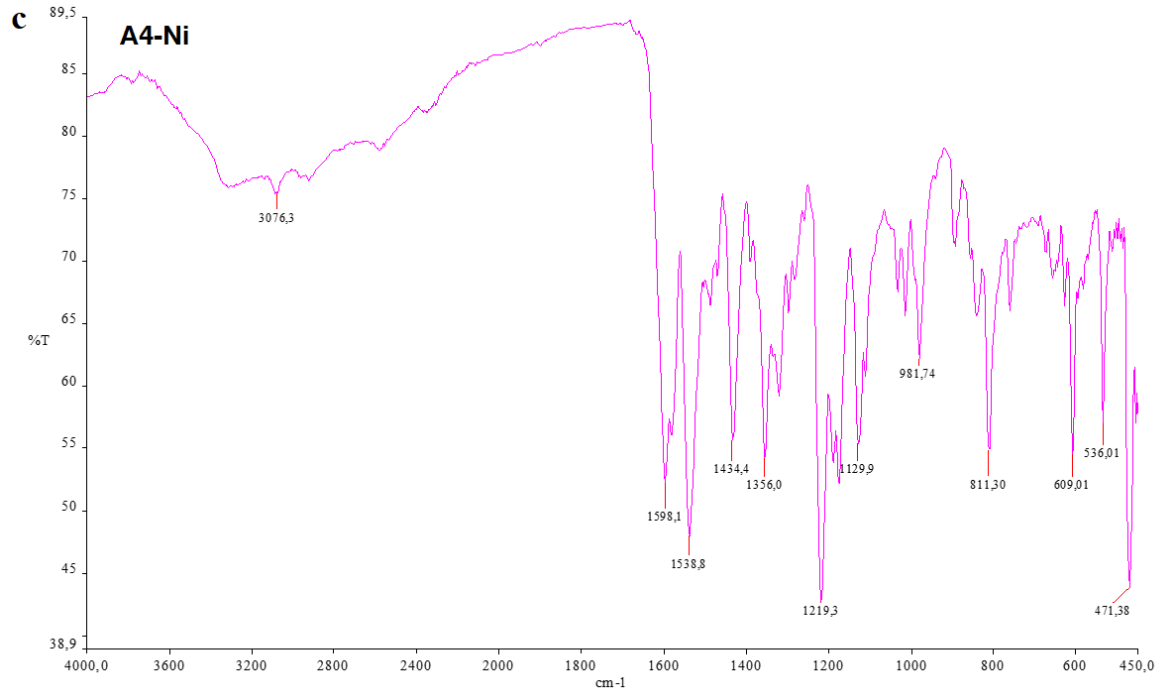
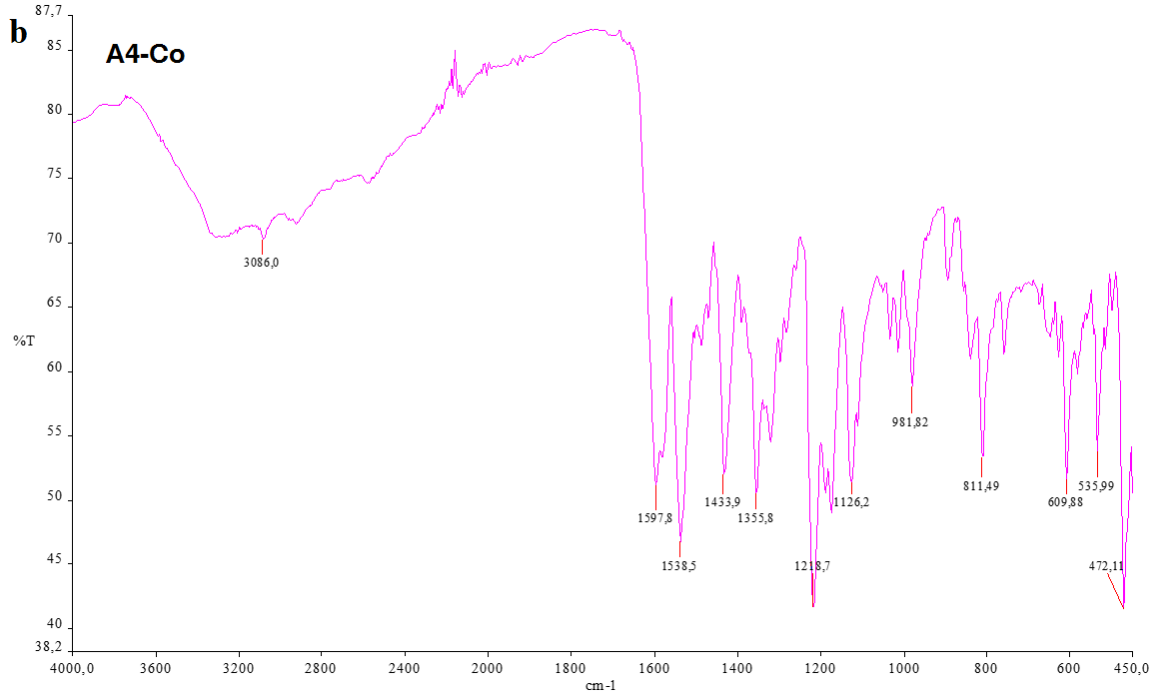


Şekil 4.8. A1, A2, A3, A4 bileşiklerinin infrared spektrumları.

Şekil 4.8.'da ki spektrumlar incelendiğinde $3584-3382 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen orta şiddetli yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Bir başka pik olan, 2945 ve 2796 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki titreşim bantları da alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer pik, $1635-1624 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gözlenen şiddetli bant azometin $\nu(\text{CH=N})$ grubunu göstermektedir [102]. 1586 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf bant $\nu(\text{NO}_2)$ grubunun varlığını göstermektedir.

A4 bileşiğinin metal kompleksleri olan A4-Cu, A4-Co ve A4-Ni'e ait FTIR spektrumları ise Şekil 4.9.'da ve bu komplekslere ait spektral verilerde materyal metot bölümünde sunulmaktadır. Metal kompleksleri hazırlanırken geçiş metalleri kullanıldı ve geçiş metal komplekslerinin yapısında bulunan hidrat veya koordine su (H_2O) molekülleri varlığından dolayı $3680-3245\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bantlar bulunmaktadır ve bu durum H_2O moleküllerinin varlığını kanıtlamaktadır. A4 bileşiğine ait spektrum incelendiğinde 1629 cm^{-1} 'de görülen keskin azometin bantı $\nu(CH=N)$, Cu, Co ve Ni komplekslerin spektrumları incelendiğinde sağa doğru daha düşük dalga boylarına kaydığı ve bu durumun azometin yapısındaki çift bağın metale koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Yine şekil 4.10.'da A4-Cu, A4-Co ve A4-Ni komplekslerine ait spektrumlar görülmekte ve spektral verileri de bölüm 3'de materyal metot kısmında sunulmaktadır. Metal komplekslerine ait spektrumlarda da yine $3463-3126\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bant olarak karşımıza çıkan durum hidrat veya koordine su (H_2O) moleküllerine aittir.

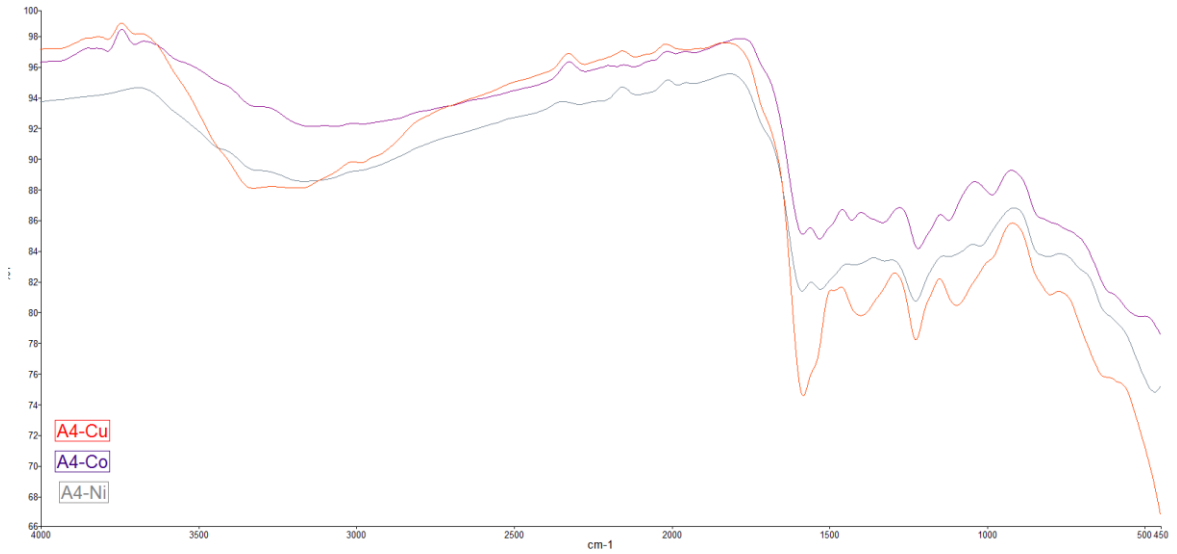




Şekil 4.9. a) A4-Cu, b) A4-Co ve c) A4-Ni komplekslerine ait FT-IR spektrumları

Metal komplekslere ait önemli bir başka durum ise yapıda bulunan metal tuzlarının yapısı gereği metal-halojen ve metal-oksijen titreşimlerini aydınlatma, bunun yanında metalin azot üzerinden koordine olduğu durumlarda metal-azot titreşimlerini göstermektir.

Bu sebeble komplekslerin uzak bölge IR'leri incelenmiştir ve şekil 4.10.'de sunulmuştur. Elde edilen spektral veriler ise yine materyal metod bölümünde verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde kloro komplekslerinin uzak infrared spektrumları $\nu(\text{M-Cl})$ 322-305, 287-285 ve 277-273 cm^{-1} aralıklarında bir takım yeni bantlara sahip oldukları görülmektedir. Bu bantlar sırasıyla; $\nu(\text{Co-Cl})$, $\nu(\text{CuCl})$ ve $\nu(\text{Ni-Cl})$ titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine spektruma bakıldığında; $\nu(\text{M-O})$ metal-oksijen titreşimleri 478-467 cm^{-1} aralığında, $\nu(\text{M-N})$ metal-azot titreşimleri 358-352 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

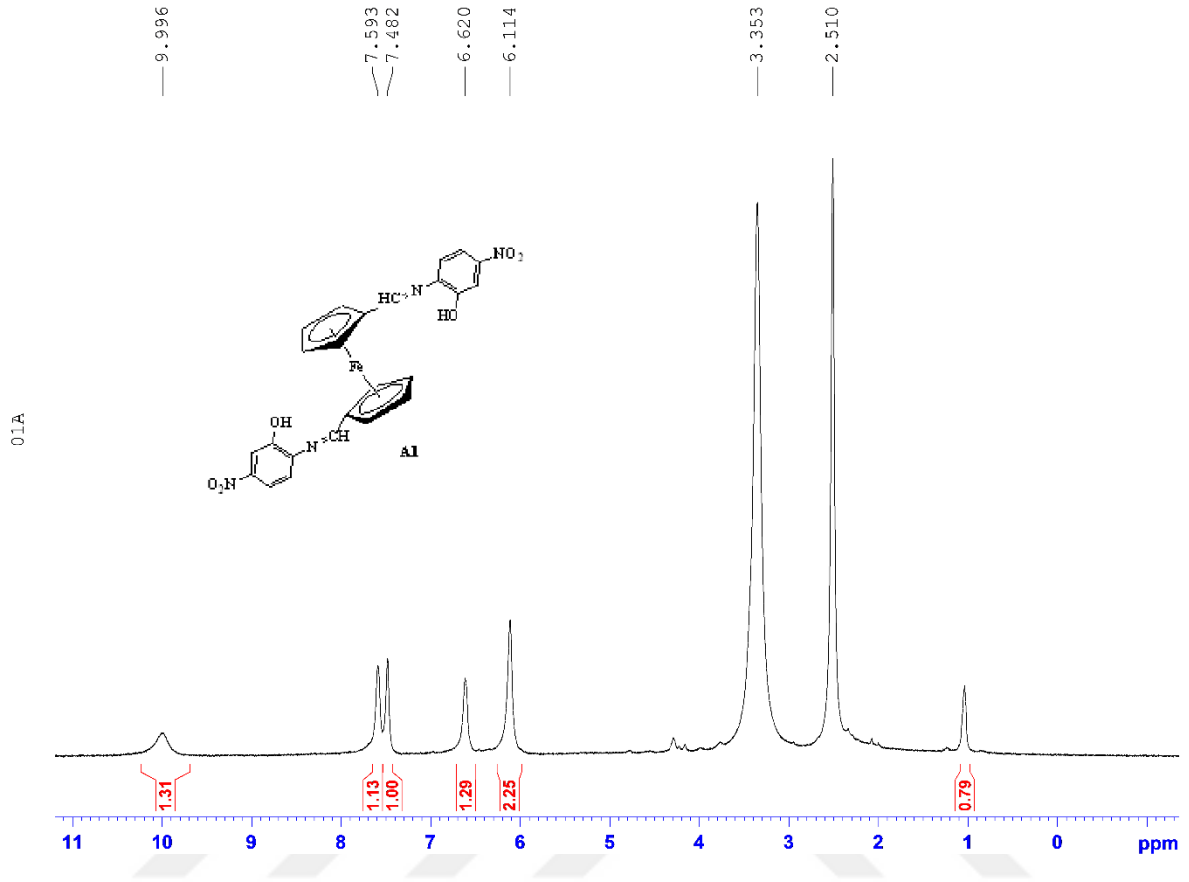


Şekil 4.10. Metal komplekslere ait FT-FIR spektrumları

4.4. Ligandların $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumlarının Değerlendirilmesi

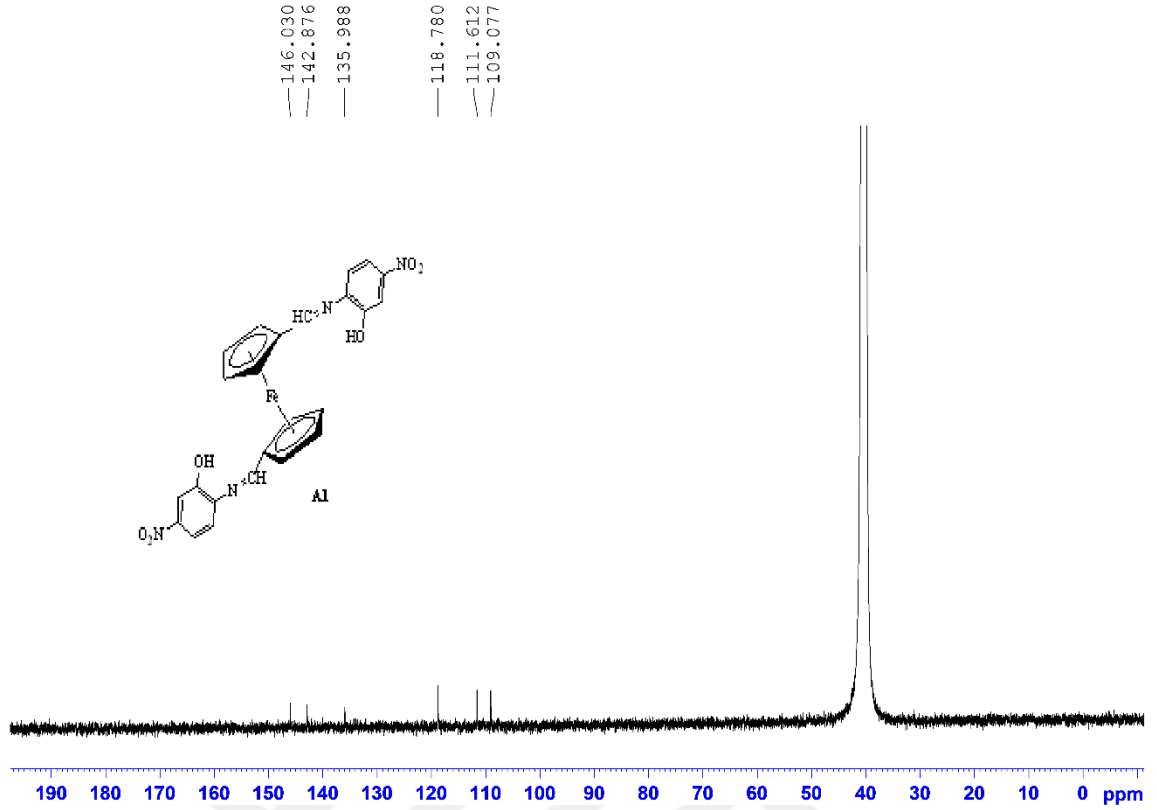
A1, A2, A3 ve A4 bileşiklerinin nükleer hidrojen manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ve karbon nükleer manyetik rezonans ($^{13}\text{C-NMR}$) spektrumları DDMSO çözücü içerisinde alındı. Sentezi gerçekleştirilen grafen destekli sandviç bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.11.-4.16.'da ve spektral sonuçları da materyal metod bölümünde verilmiştir.

A1 bileşiğine ait hidrojen nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektrumuna bakıldığında, 9.996 ppm'de görülen sinyal hidroksil grubunun (OH) protonuna aittir [103]. 6.620 ve 6.114 ppm'de gözlenen şiddetli sinyaller azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubuna ait [104] dubletleri, 7.593-7.482 ppm aralığında gözlemlenen orta şiddetli dupletler ise aromatik hidrojen (Ar-H)'lere atfedilir [105]. 3.363 ppm'de görülen singlet hal ise $-\text{CH}(\text{Cp})$ protonlarına aittir [106].



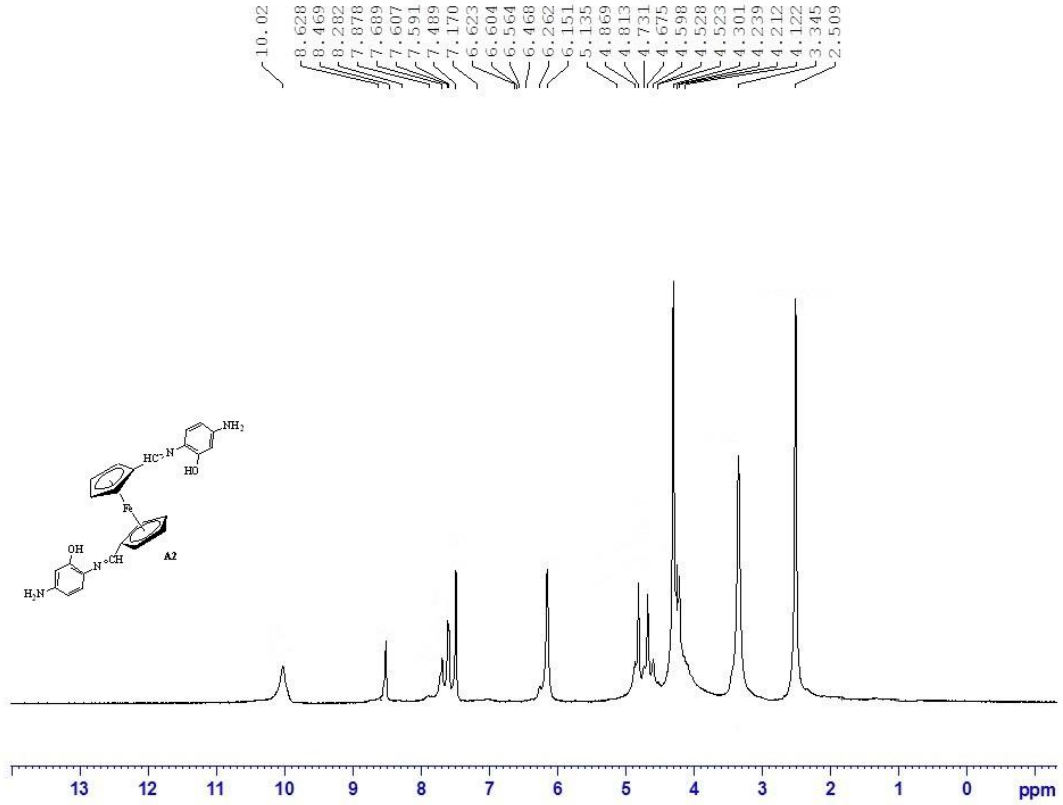
Şekil 4.11. A1 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

A1 bileşiğinin karbon nükleer manyetik rezonans (^{13}C -NMR) spektrumları incelendiğinde; azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubuna ait karbon atomunun sinyali 146.039 ppm’de görülmektedir [107], yapıdaki iki adet bulunan aromatik halkadaki karbonlara ait sinyallerin ise 111-109 ppm aralığında görülmektedir [108]. Siklopentadienil halkasındaki karbonlara ait sinyaller 65-75 ppm aralığındadır.



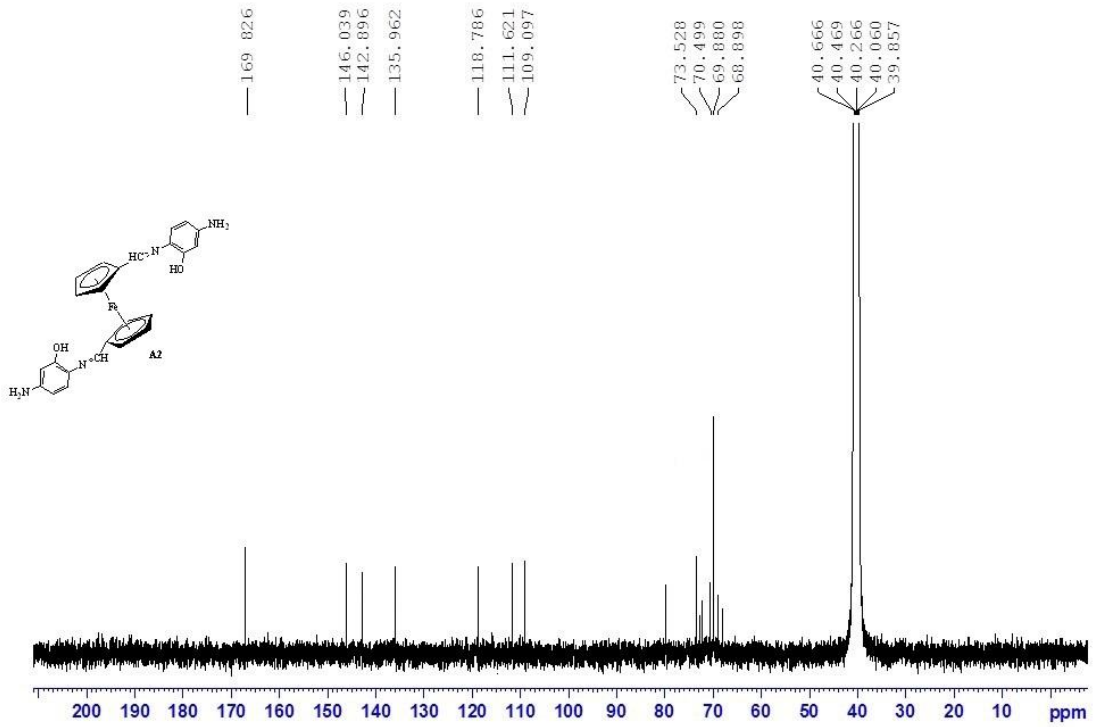
Şekil 4.12. A1 bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

A2 bileşiğine ait hidrojen nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.13.), 10.020 ppm’de görülen sinyal hidroksil grubunun (OH) protonuna aittir [109]. 8.628 ppm’de gözlenen şiddetli sinyaller azometin (CH=N) grubuna ait [110] dubletleri, 7.878-7.409 ppm aralığında gözlemlenen orta şiddetli tripletler ise aromatik hidrojen (Ar-H)’lere atfedilir [111]. 4.249-4.122 ppm aralığındaki kuvvetli singletler hal ise -CH(Cp) protonlarına aittir [112].



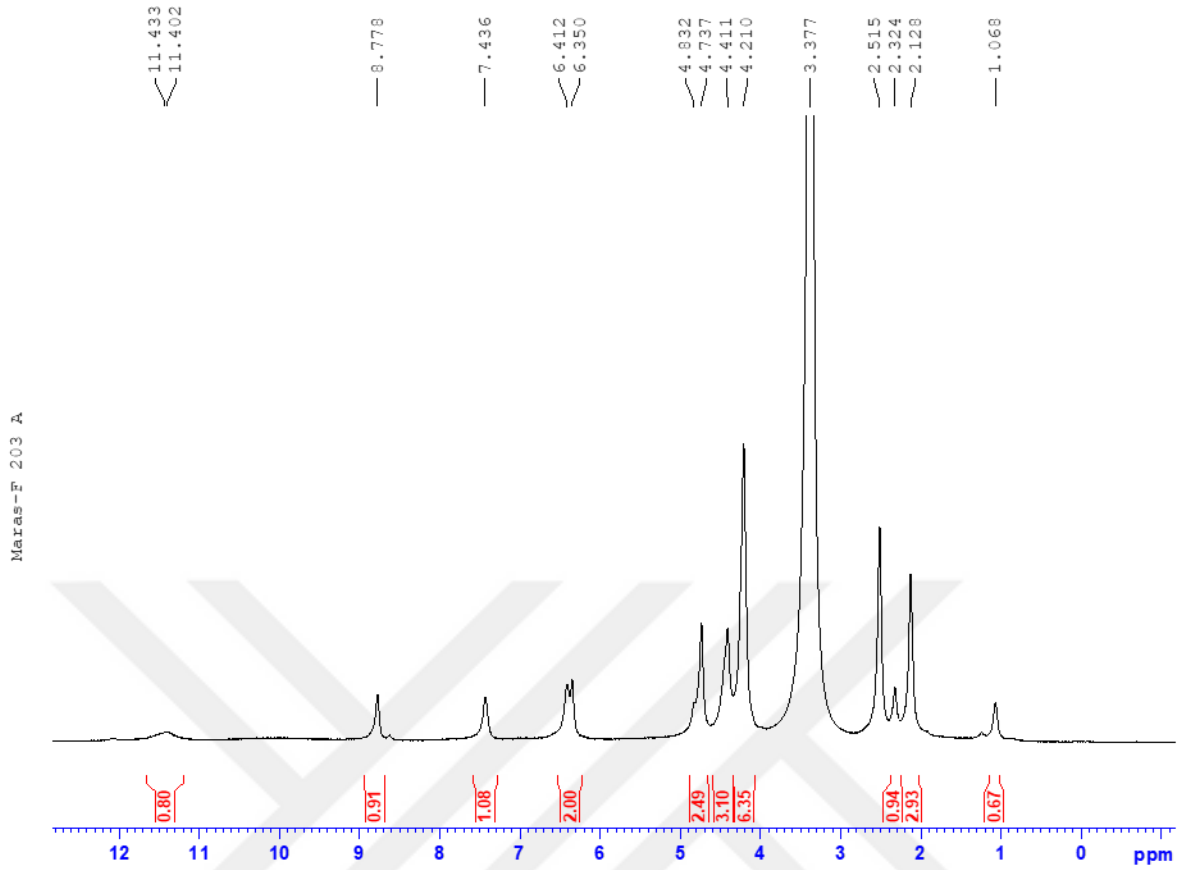
Şekil 4.13. A2 bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

A2 bileşiğinin karbon nükleer manyetik rezonans (¹³C-NMR) spektrumları incelendiğinde; azometin (CH=N) grubuna ait karbon atomunun sinyali 169.826 ppm'de görülmektedir [113], yapıdaki iki adet bulunan aromatik halkadaki karbonlara ait sinyallerin ise 111-109 ppm aralığında görülmektedir [114]. Siklopentadienil halkasındaki karbonlara ait sinyaller 73-68 ppm aralığındadır.



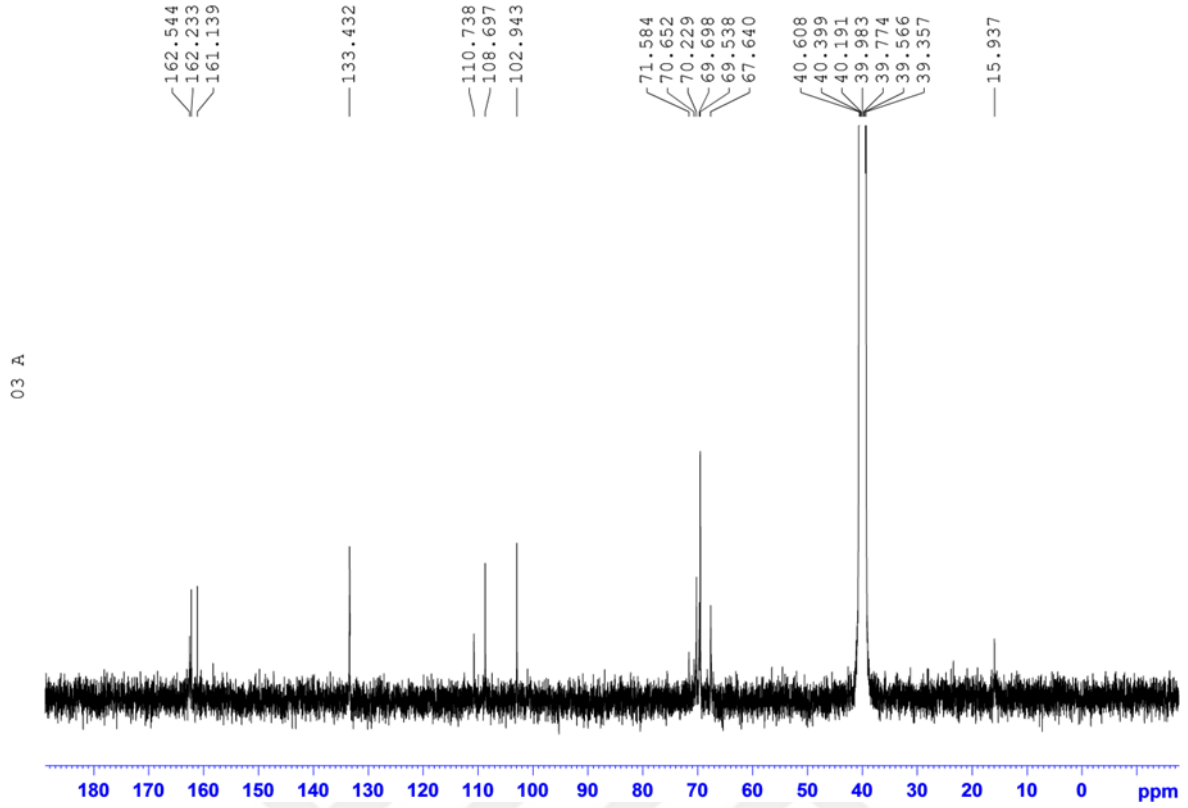
Şekil 4.14. A2 bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

A3 bileşiğine ait Hidrojen nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15.), görüldüğü gibi 10.061-12.098 ppm’de gözlenen üç tane kısa sinyal hidroksil grubunun protonuna aittir [115]. 7.340-8.778 ppm’de gözlenen sinyaller azometin grubuna ait (C=N) singletler [116], 6.350-6.480 ppm aralığında görülen multipler aromatik hidrojen (Ar-H)’lerden kaynaklanmaktadır. 4.210-4.832 ppm’de görülen singlet -CH(Cp) protonlarına aittir



Şekil 4.15. A3 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumları

A3 bileşiğinin karbon nükleer manyetik rezonans karbon nükleer manyetik rezonans (^{13}C -NMR) spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.16.) ise bakıldığında azometin grubuna ait karbon atomunun ($\text{CH}=\text{N}$) sinyali 162.540-161.139 ppm'de gözlenirken [117], aromatik halkadaki karbonlara ait sinyallerin ise 102.235-133.254 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir [118].

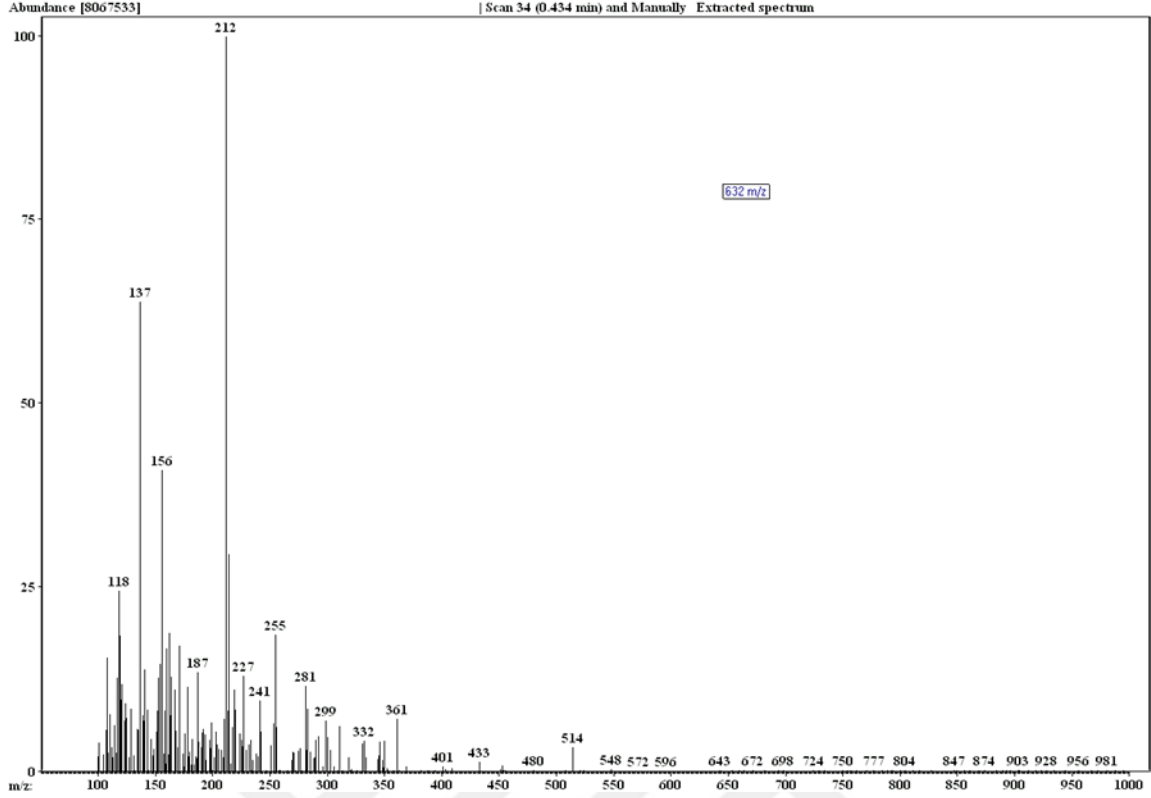


Şekil 4.16. A3 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4.5. Ligand ve Komplekslerin Kütle Spektrumlarının Değerlendirilmesi

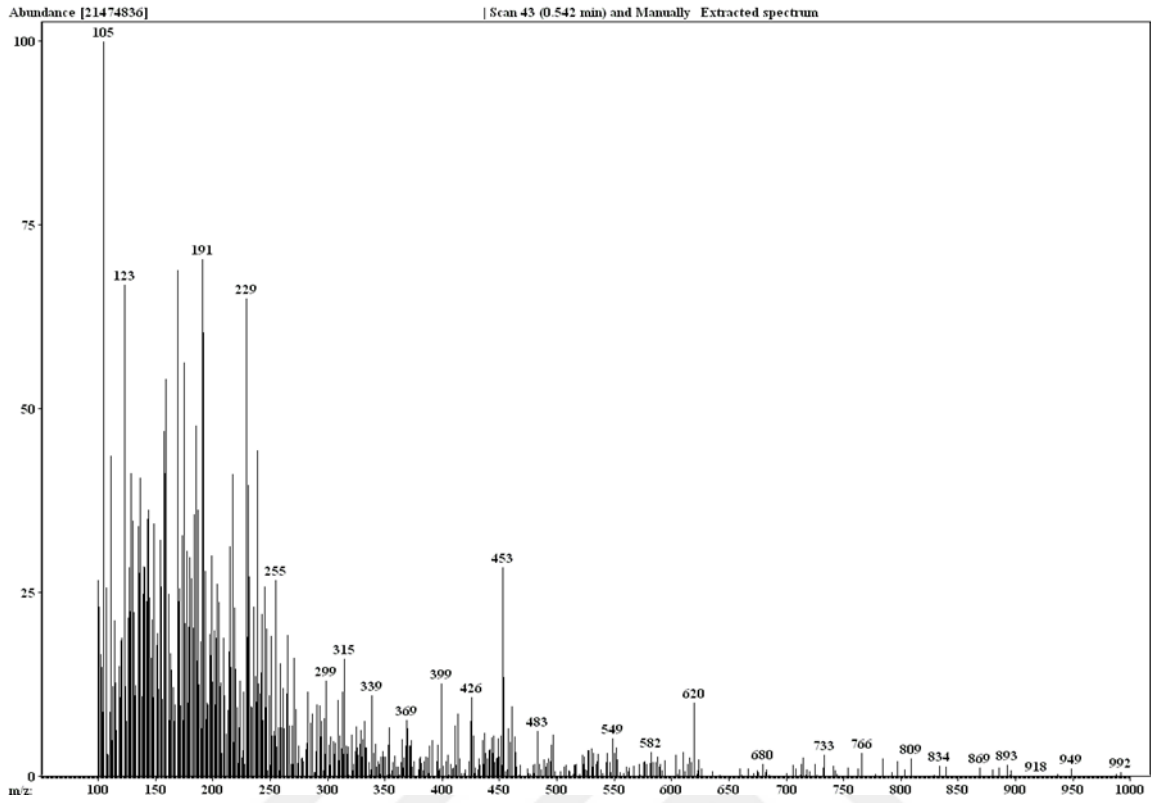
Bu yüksek lisans çalışmasında tasarlanıp sentezi gerçekleştirilen ligand, metal kompleks ve grafen destekli yapıların kütle spektrumları (ESI) incelenerek yapılarının aydınlatılması çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, A1, A2, A3, A4 ve kompleksleri DMF ortamında çözülerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Fakat grafen destekli yapılar (G-A4-Cu, G-A4-Co ve G-A4-Ni) DMF, DMSO gibi polar çözücülerde çözünemediği için kütle spektrumları alınamamıştır. Elde edilen kütle spektrumları Şekil 4.17.-4.22.'de sunulmuş ve değerleri metod bölümünde verilmiştir.

Sentez aşamasının ilk basamağı olan A1 bileşiğinin ESI kütle spektrumu (Şekil 4.17.) incelendiğinde, bileşiğe ait kütle spektrumunda m/e 514 (%18)'de gözlemlenen pik, molekül iyon piki $[\text{M}]^+$ ait olduğu görülmektedir. Daha sonra, m/e oranı 212 (%100)'de görülen ana pik fragmentasyon pikine $[\text{M}+1]^+$ aittir. Kütle; m/e 256 (%27)'de gözlenen pik bileşiğe ait $[\text{M}+\text{Fe}]^+$ iyonundan kaynaklanmaktadır. Bileşiğe ait kütle spektrumunda m/e 137 (%62) gözlenen pik $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{Fe}]^+$ iyonuna ve daha düşük m/e değerlerine sahip fragmentasyon pikleri ise m/e 118 (%25) gözlemlenmiştir [119].



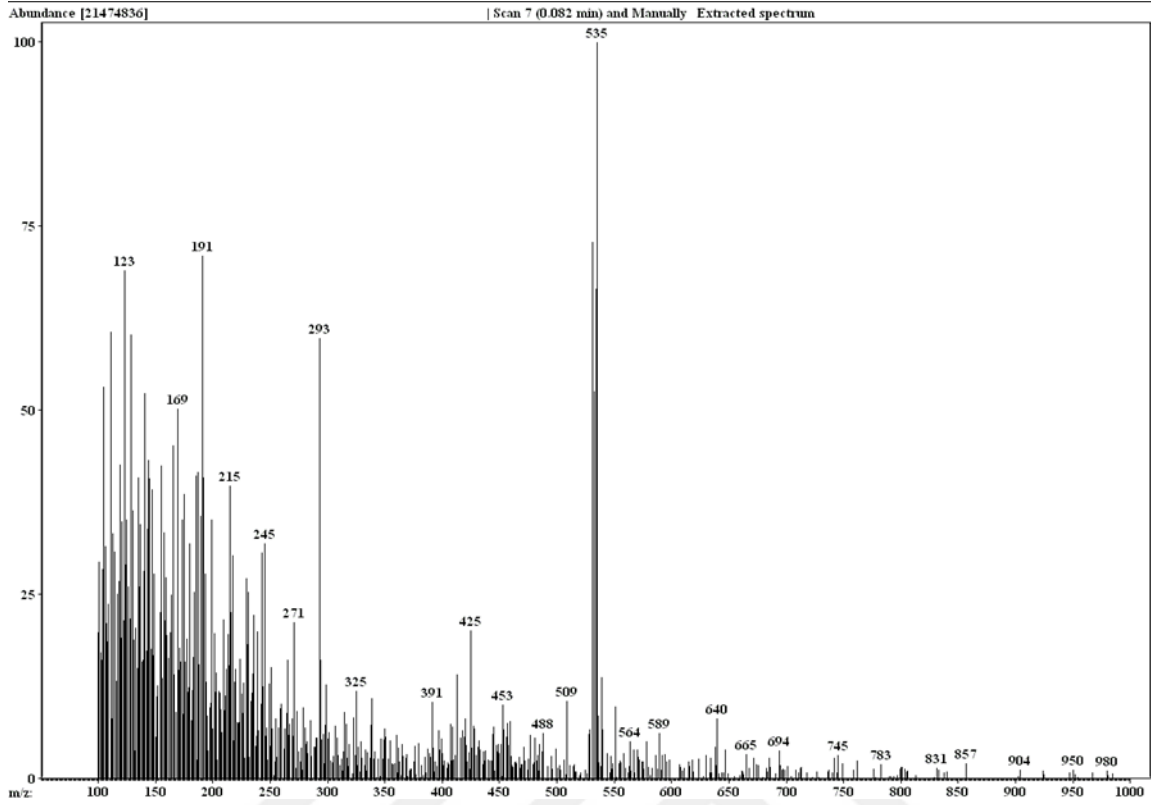
Şekil 4.17. A1 bileşiğine ait kütle spektrumu

Sentez tasarımının ikinci adımında indirgenen âmin yapıdaki bileşiğin (A2) kütle spektrumu yine ESI (kütle spektroskopisi) tekniğiyle alınmıştır (Şekil 4.18.). Şekilden de görüldüğü üzere, m/e 105 (%100)'de gözlenen temel pik fragmentasyon pikine $[M+1]^+$ aittir. Diğer, m/e 135 (%60)'de gözlenen pik bileşiğe ait $[M-1]^+$ iyonundan kaynaklanmaktadır. Bileşiğin kütle spektrumunda, m/e 229 (%65) gözlenen pik $[M-H_2O]^+$ iyonuna aittir. Daha yüksek m/e değerlerine sahip fragmentasyon pikleri m/e 256 (%20) ve m/e 355 (%18) gözlenmiştir. Bu değerlere ait pikler moleküle sırasıyla $[M+H_2O]^+$ ve $[M+CH_3OH]^+$ grublarının birleşmesiyle ile oluşan iyonu göstermektedir [120].



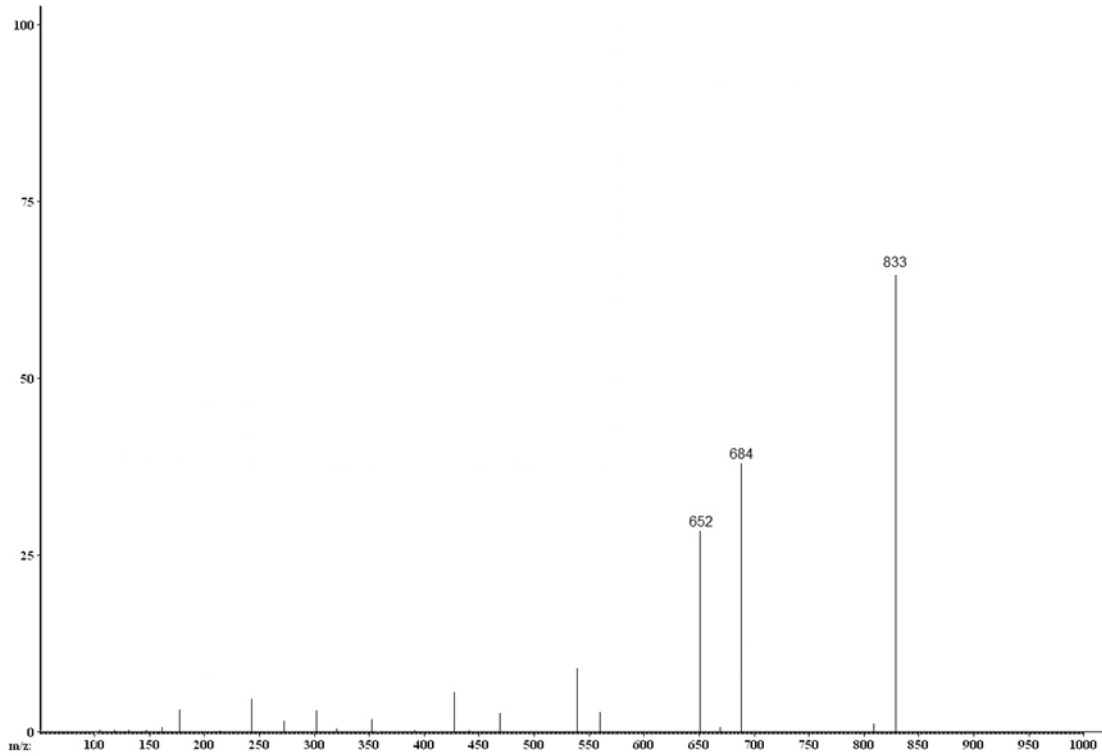
Şekil 4.18. A2 bileşiğine ait kütle spektrumu

Sentez tasarımının üçüncü aşamasında elde edilen metalosen temelli Schiff baz ligandının kütle spektrumları (ESI) alınmış ve şekil 4.20.'de sunulmuştur. Spektrum incelendiğinde (A3); bileşiğin kütle spektrumunda m/e 643 (%17)'de gözlenen pik molekül iyon pikine $[M]^+$ aittir. Diğer m/e 453 (%17)'de gözlenen ana pik fragmentasyon pikine $[M+1]^+$ aittir. Sonraki m/e 425 (%23)'de gözlenen pik bileşiğe ait $[M-1]^+$ iyonundan ileri gelmektedir. Metalosen esaslı Schiff baz ligandının kütle spektrumunda m/e 293 (%65) gözlenen pik $[M-H_2O]^+$ iyonuna aittir. Daha yüksek m/e değerine sahip fragmentasyon piki m/e 191 (%71) gözlenmiştir [121].



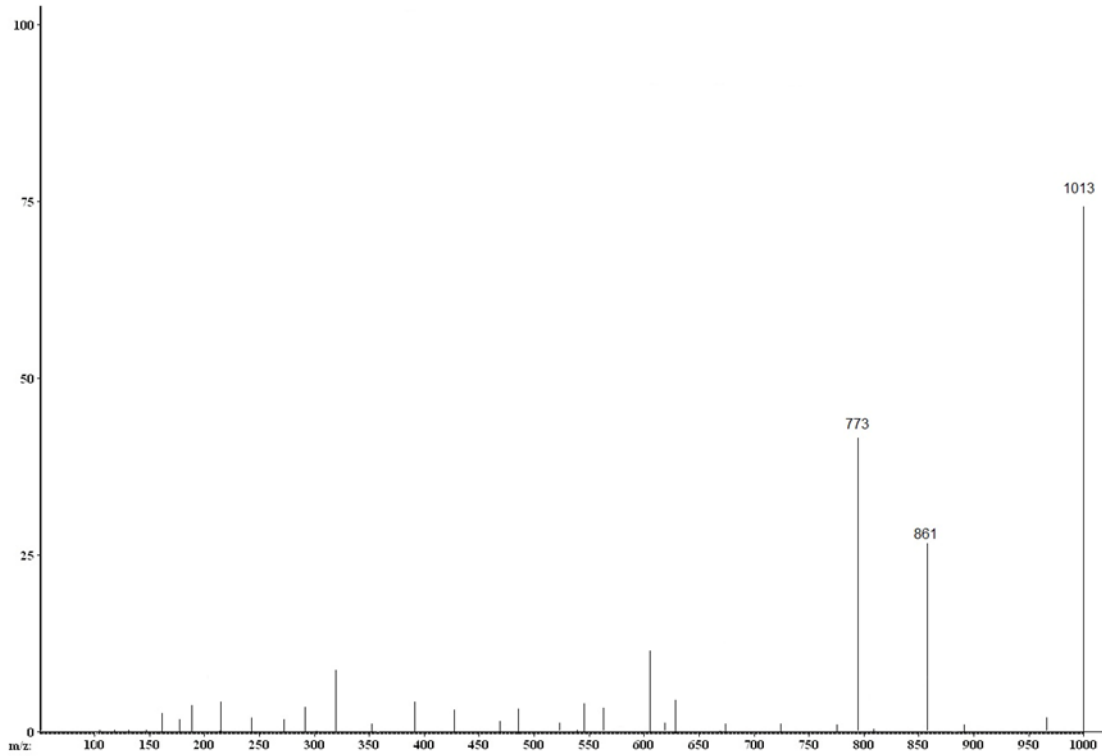
Şekil 4.19. A3 bileşiğine ait kütle spektrumu

Sentez tasarımının dördüncü aşamasında üç farklı metal tuzuyla hazırlanan metal komplekslerinin (A4-Cu, A4-Co ve A4-Ni) ESI kütle spektrumları DMSO çözücü ortamında incelenmiştir (Şekil 4.21.-4.23.). A4-Cu bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.21.), sırasıyla m/e: 1227.58 (100.0%), 1229.58 (81.0%), 1225.58 (68.5%), 1231.58 (46.4%), 1223.59 (45.4%), 1226.59 (37.1%), 1228.59 (36.3%), 1230.58 (35.6%), 1225.59 (21.8%), 1232.58 (20.3%), 1224.59 (19.8%), 1233.58 (12.3%), 1221.59 (11.8%), 1233.57 (11.5%), 1228.58 (10.7%), 1229.59 (10.3%), 1227.59 (9.9%), 1234.58 (8.4%), 1231.59 (6.5%), 1235.57 (5.8%), 1222.59 (4.8%), 1230.59 (2.6%), 1235.58 (2.1%), 1226.58 (1.9%), 1231.57 (1.7%), 1236.58 (1.6%), 1232.59 (1.5%), 1237.57 (1.3%), 1236.57 (1.3%), 1223.60 (1.0%) değerleri yapıdan kopan iyon piklerini göstermektedir.



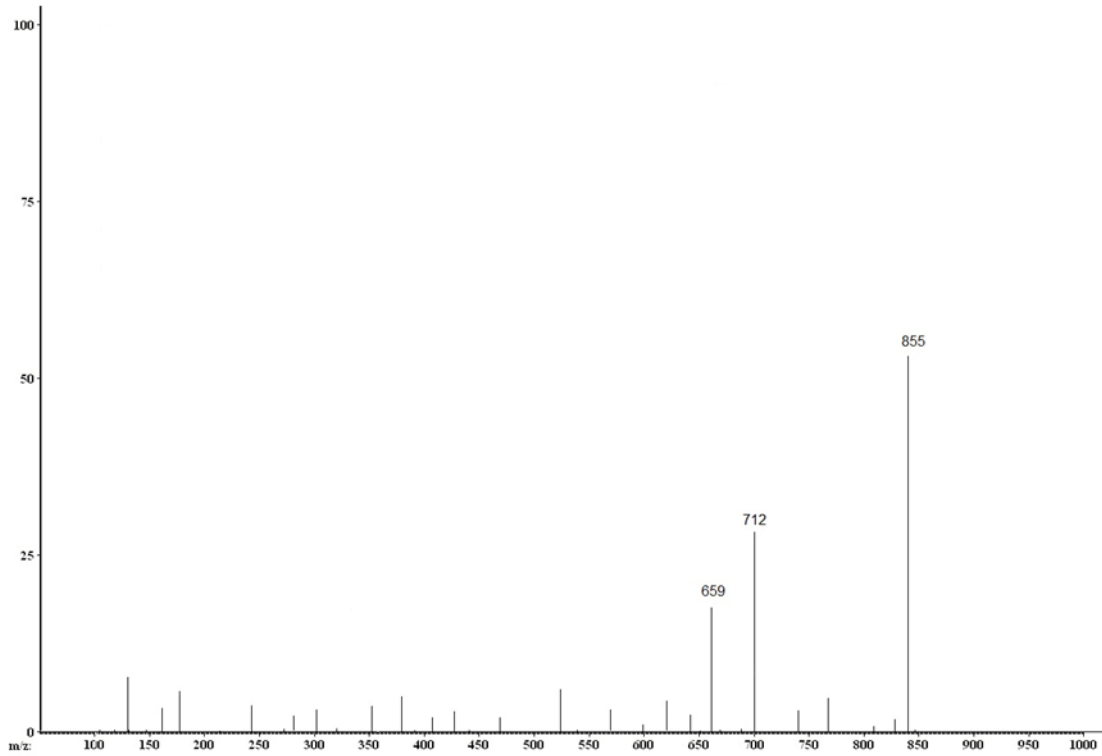
Şekil 4.20. A4-Cu bileşiğine ait kütle spektrumu

A4-Co bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 4. 21.), 1209.60 (100.0%), 1207.60 (90.8%), 1211.59 (60.4%), 1210.60 (43.4%), 1208.60 (38.0%), 1205.60 (33.0%), 1212.60 (27.5%), 1213.59 (24.7%), 1206.61 (16.0%), 1211.60 (12.4%), 1214.60 (10.8%), 1209.61 (8.8%), 1213.60 (7.0%), 1215.59 (6.5%), 1205.61 (5.4%), 1207.61 (4.1%), 1208.61 (3.7%), 1216.59 (2.9%), 1215.60 (2.7%), 1203.61 (2.1%), 1212.61 (1.8%), 1210.61 (1.7%), 1210.59 (1.4%), 1206.60 (1.3%), 1217.59 (1.2%) değerleri yapıdan kopan iyon piklerini göstermektedir.



Şekil 4.21. A4-Co bileşiğine ait kütle spektrumu

A4-Ni bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.22.), sırasıyla m/e: C, 37.75(37.69); H, 2.17(2.00); Cl, 23.46(23.11); Fe, 4.62(4.50); N, 4.63(4.32); Ni, 19.42(19.40); O, 7.94(7.61).m/z: 1207,60 (100,0%), 1209.60 (88.2%), 1205.60 (49.7%), 1203.61 (45.9%), 1210.60 (42.5%), 1206.61 (39.1%), 1205.61 (38.1%), 1211.59 (33.4%), 1208.61 (32.1%), 1211.60 (30.4%), 1213.59 (28.0%), 1212.60 (25.5%), 1204.61 (21.2%), 1208.60 (19.8%), 1215.59 (13.3%), 1201.61 (12.6%), 1207.61 (11.7%), 1209.61 (11.1%), 1214.59 (9.2%), 1213.60 (8.9%), 1214.60 (7.3%), 1216.59 (6.2%), 1202.62 (5.2%), 1211.61 (4.3%), 1212.59 (4.3%), 1217.59 (3.7%), 1215.60 (3.4%), 1210.61 (3.2%), 1205.62 (2.6%), 1206.60 (2.2%), 1218.59 (2.2%), 1217.58 (1.8%), 1212.61 (1.5%), 1203.62 (1.3%), 1219.58 (1.1%), 1216.60 (1.1%). değerleri yapıdan kopan iyon piklerini göstermektedir



Şekil 4.22. A4-Ni bileşiğine ait kütle spektrumu

4.6. Grafen Destekli ve Ferrosen Temelli Schiff Baz Metal Komplekslerinin Hidrojen Peroksit Aktivasyonu

Ağartma işlemi kumaşların ön terbiyesinde oldukça önemli bir adımdır. İstenmeyen kirlilik sebebi bileşenleri ortadan kaldırarak tekstil malzemesinin 'beyazlaşmasına' sebebiyet verirler. Doğal lifler ve karışımları, toplam tekstil alt-tabakalarının neredeyse %50'sini oluşturmaktadırlar. Rejenere ve sentetik ürünlere ağartma yapılırken, özel prosesler dikkate alınarak uygulanır. Optimum ağartma etkisini elde etmek için bir takım kimyasal uygulama yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bir sonraki aşama olan yıkama işlemleri öncesi tekstil ürünlerindeki kirlilik ve fazla ağartma kimyasallarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan kasar işlemi için alternatif yöntem ve oda sıcaklığında hidrojen peroksiti aktifleştirecek bir katalizör geliştirilmiştir. Bu katalizör sentezi ve kasar yöntemi için gerekli adımlar materyal metod bölümünde aktarılmıştır.

Kasar işleminde temel olarak iki tür kimyasal işlem kullanılmaktadır. Bunlar; ağartılacak alt tabakaya uygulanan oksidatif- indirgeyici ve kromofor gruplardan kaynaklı

safsızlıkların doğasına bağlı olarak kullanılır. Konjuge çift bağ içeren organik bileşikler, doğal liflerde renk üreten maddeler olarak kabul edilir. Renklerinin bozulması, konjuge sistem içindeki bir veya daha fazla çift bağı yok ederek (rezonansı bozarak) kromoforu parçalamak suretiyle meydana gelmektedir. Oksidatif bir ağartıcı, kromoforu oluşturan kimyasal bağları parçalayarak çalışır ve molekülü, görünür ışığı absorplamayan farklı bir dalga boyuna kaydırır. İndirgeyici bir ağartmada, kromofordaki çift bağları, görünür ışığı absorblayan dalga boyuna kaydırmak için hidrojen kaynağı eklenir. Oksidatif ağartma işleminde ise, Cl (Klor), NaOCl (sodyum hipoklorit) ve NaCl₂ (sodyum klorit) gibi yaygın olarak kullanılan ağartma maddeleri kullanılır. Klor içermeyen oksidatif kimyasallar ise hidrojen peroksit, sodyum persülfat, sodyum perkarbonat, sodyum perborat ve perasetik asittir. Bazen peroksit ağartıcılar, tetra asetil etilen diamin (TAED) ve sodyum nonanoiloksi benzen sülfonat (SNOBS) gibi katalizörler ve aktivatörlerle birlikte de kullanılır. İndirgeyici madde temelli ağartma maddeleri, sodyum ditiyonit veya sodyum hidrosülfid, sodyum tiyosülfat ve sülfonik asit türevlerinden oluşur.

Genelde kullanılan uygulama yöntemleri;

- Toplu veya süreksiz: Kier, Jigger, Winch, paket, softflow, jet,
- Yarı sürekli: Yastık yığını veya yastık rulosu,
- Sürekli: J-box, ped buharı yöntemleridir.

Oksidatif kimyasallar genelde pamuk, keten, jüt ve yün gibi doğal liflerin ağartılmasında yaygın olarak kullanılır. Polyamid ve Poliakrilatlar için indirgeyici yöntem kullanılmaktadır. Klor içeren ağartıcılar genelde oldukça ekonomik ve uygulaması kolay ama sağlık ve çevre sorunları nedeniyle önemini yitirmiştir. Ağartma maddesinin seçimi oldukça önemlidir. Kullanılan elyafa, makineye, uygulama yöntemine bağlı olarak elyaf mukavemetini olumsuz etkilemeden ve istenen maliyet ekonomisini karşılamadan beklenen beyazlık derecesine bağlıdır [122].

Çalışmamızın temelini oluşturan ağartma kimyasalı, Hidrojen peroksit optimum etkinlik için belirli zaman, sıcaklık, pH ve stabilizatör koşulları altında uygulanır. Kullanımında genel olarak kabul edilen birtakım avantajları vardır. Bunlar;

- Hipoklorit ağartmaya göre daha az kütle kaybı,
- Ağartılmış ürünler, hipoklorit ağartılmış ürünlere göre daha absorban,
- Ağartma işleminin yapıldığı makinalarda daha az aşınma,
- Pamuk, yün ve ipeğin ağartılması için uygun,
- Kombine ve sürekli yıkama ve ağartma için uygundur.

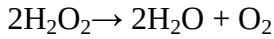
Genel olarak peroksit ağartma işlemi, başlangıçtaki peroksit miktarının yaklaşık %15'ini sonunda tutacak şekilde ayarlanır. Proses parametrelerini optimize ederek ve uygun stabilizatörleri dâhil ederek elde edilir. Temel amaç, selülozik tekstillerin çekme dayanımına zarar veren güçlü oksitleyici ajanın kontrolsüz ve hızlı ayrışmasını önlemektir. Aynı şekilde diğer ağartma maddelerinde de optimum sonuç elde etmek için başlangıçta biraz fazlalık kullanılır, bu fazlalık sonda kalıntı olarak taşınır.

Kasar işlemi sonrasında tekstil malzemesi bir sonraki aşaması olan boyama işlemi öncesinde, eğer boyanacak yüzey üzerinde fazla ağartma kimyasalı varsa, boyanın kromofor grubunu etkileyeceği için ön yıkama işlemine tabi tutulur. Bu işlemin yapılmaması, zayıf boyanabilirlik, üretimlerin renk tekrarlanabilirliği ve eşit olmayan boyama ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, kalan fazla ağartma maddesini ortamdan uzaklaştırmak için, boyamadan önce belirli periyotlarda bir ağartıcı temizleme işlemi uygulanmaktadır. Hidrojen peroksit varlığında peroksit kesme veya nötralizasyon, klor bazlı ağartma durumunda ise antiklorlama olarak da adlandırılır. Tekstil endüstrisinde çeşitli temizleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar; tekrarlayan yıkama, katalitik ayrışma, indirgeyici nötralizasyon ve enzimatik yıkama işlemidir.

1. Şebeke suyu ile yıkama, tekrar yıkama geçmişte çok fazla kullanılan bir yöntemdir. Basit bir işlem olmasına rağmen; tekrarlanan yıkamalar için yüksek miktarda su gerektirmesi, enerji tüketimini artırması ve makinenin boşaltılması ve yeniden doldurulması nedeniyle işlem süresini uzatmaktadır.
2. Katalitik ayrışma, kontrollü sıcaklık ve alkalın pH koşulları altında fazla hidrojen peroksidin ayrışma hızını, hızla etkinleştiren ve böylece onu tamamen yok eden seçilmiş ağır metal iyon tuzlarının kullanımını içerir. İşlem basit, hızlı ve uygun maliyetli olmasına rağmen, dezavantajları bulunmaktadır. Özellikle fazla peroksit içeriğinin yüksek olması ve işlemin yeterince kontrol edilmemesi durumunda selülozun bozulmasına neden olarak iplikte kopmalara ve kumaşta iğne deliklerine neden olabilmektedir.
3. İndirgeyici nötralizasyon, fazla peroksit ile eşit konsantrasyonda çalışan ve etkili bir şekilde temizleyen inorganik tuz bazlı indirgeyici katalizörlerin kullanımına dayanır. Bu ürünün, ekonomik maliyet, kullanıma hazır olması, kullanım kolaylığı, sıvı halde, sert suya karşı kararlı, proses koşullarında sağlam, su ve enerji tasarrufu uygulama süreci, tam ağartma işleminde beyazlık indeksini arttırması, klor ağartma işleminden sonra kloramini etkili bir şekilde gidermesi, yüksek sıcaklıktaki alkali koşullar altında basit uygulama süreci, boya banyosunda alkali indirgeyici atmosfer

geliştirmesi, Vat ve Sülfür boylarıyla boyanacak malzeme için son derece uygun hale getirmesi yönünden avantajlıdır. Bunun yanında inorganik yapıda olması sebebiyle atık suyunun KOİ ve BOİ'sini artırmamaktadır.

4. Enzimatik Ağartma; bu işlem sonrası süreçte fazla hidrojen peroksit bazlı oksitleyici maddenin nötralizasyonu için özel olarak geliştirilmiş ağartıcı temizleme yöntemidir. Genel olarak oksido-redutaz sınıfına ait "Katalaz" enzimi kullanılmaktadır. Bu enzim, hidrojen peroksitin oksijene ayrışmasını katalize eder:
- Katalaz;

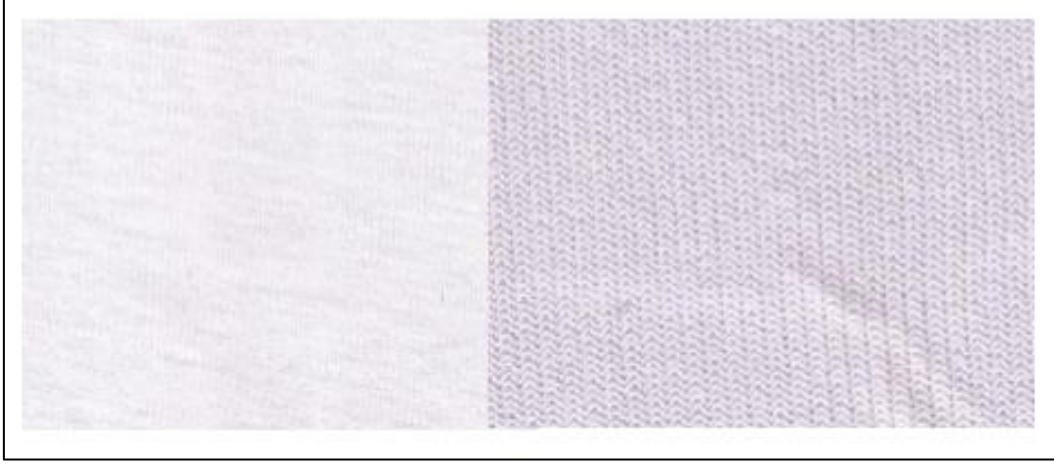


Üzerinde işlem yapılacak kumaşlar olarak likralı, likrasız ve Termofikse kumaşlar seçilerek 10 cm²'lik şekillerde kesilerek tartımları lınıp kayıt altına alındı (Şekil 4.23.).

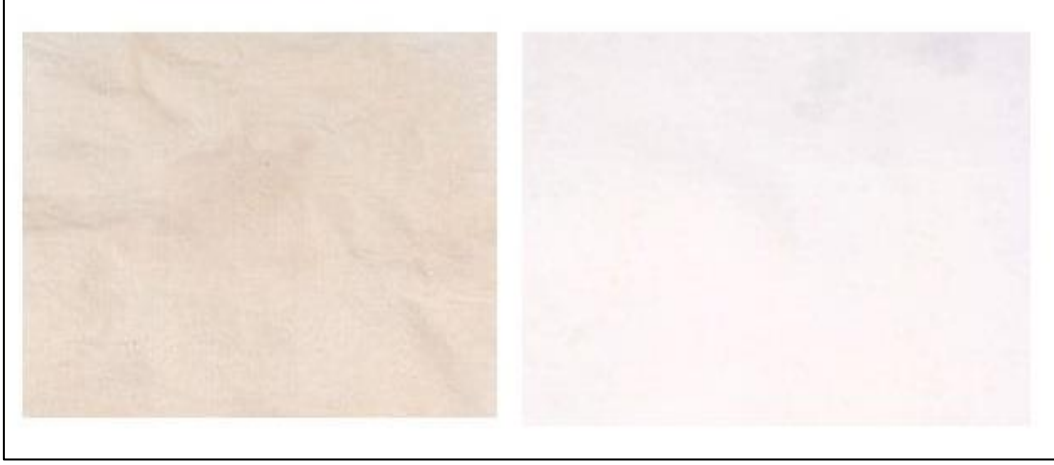


Şekil 4.23. Örnek kumaş grupları

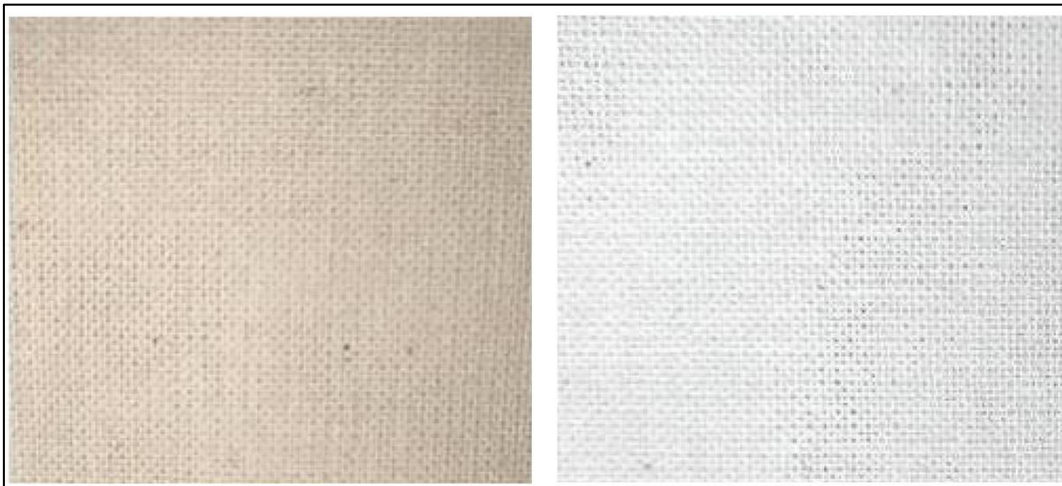
Likralı, Likrasız ve Termofikse kumaşların gramajı 5.82 gr olarak işlem öncesi hassas terazide ayarlandı. Ağartma işleminin uyguladığı kumaşların işlemler öncesi ve sonrası görüntüleri 1/100 oranında büyütülerek ışık kabini içerisinde görüntülenerek Şekil 4.24.-4.26.'te verilmektedir.



Şekil 4.24. G-A4-Cu katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü



Şekil 4.25. G-A4-Co katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü



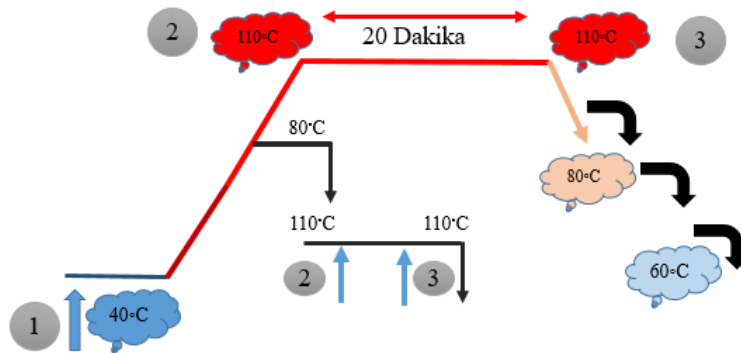
Şekil 4.26. G-A4-Ni katalizörüyle gerçekleştirilen ağartma işlemi sonrası görüntü

Ağartma işlemini laboratuvar ortamında simüle ettiğimiz, Termal laboratuvar ağartma cihazında gerçekleştirdik. Bunn için FERLAB marka temal laboratuvar tipi ağartma cihazı ve mini reaktör kapları Şekil 4.27.'de görülmektedir.



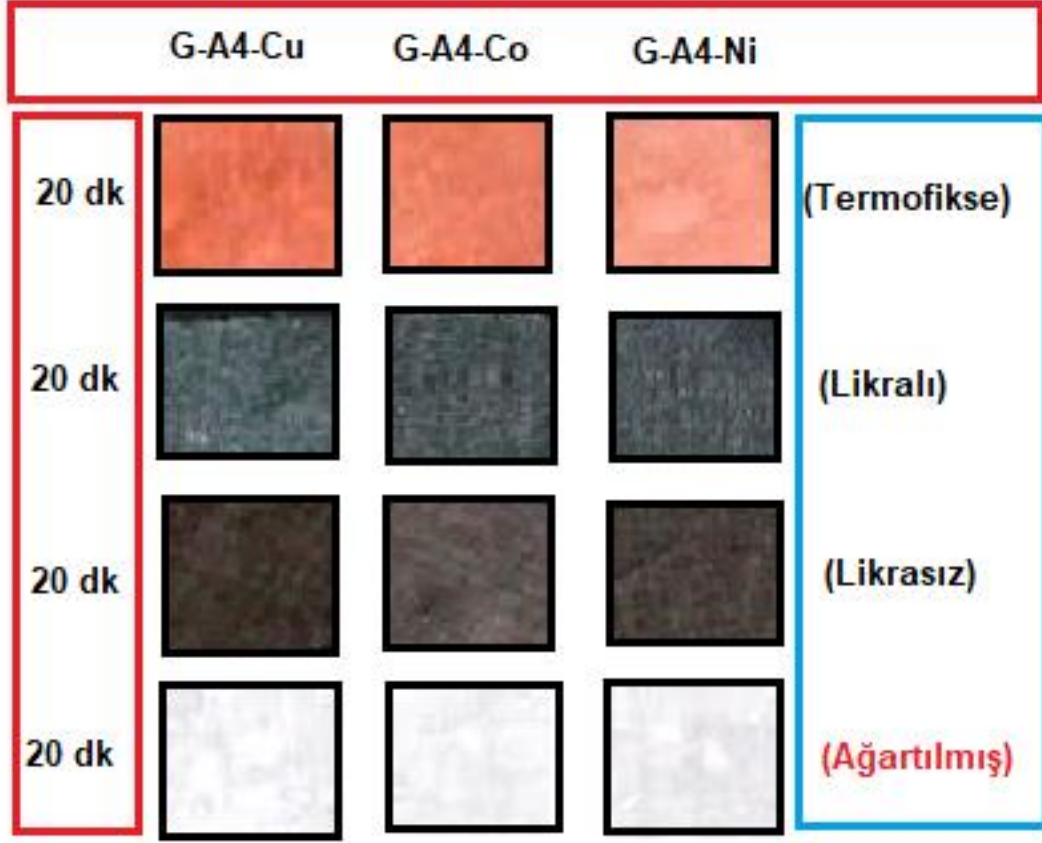
Şekil 4.27. Termal ağartma işlemi

Ağartma işlemleri için sıcaklık süre proses tasarımı hazırlandı. Bunun için ilk olarak kontrol grubunu işletmenin hali hazırda kullandığı prosesi temel alarak hazırlandı. Katalizör destekli ağartma işleminde ise sıcaklık prosedürü olmadan süre parametresi ve katalizör konsantrasyonu değişkenlerini kullanıldı. Bu sıcaklık ve süre proses tasarımı Şekil 4.28.'de görülmektedir.



Şekil 4.28. Proses sıcaklık ve süre tasarımı

Üç farklı katalizörler oda sıcaklığında Hidrojen peroksit ve üç farklı kumaş türü üzerinde 20 dk'lık işlemler sonucu elde ettiğimiz görüntüler Şekil 4.29.'de sunulmaktadır.



Şekil 4.29. Katalizör detekli ağartma işlemi sonrası kumaş görünimleri

Yıkama işlemi sonrası elde edilen kumaşların beyazlık derecesini belirlemek için NET Tekstil Ar&Ge laboratuvarında bulunan Spektrofotometre Data Color 800, D65 tibi cihaz kullanılarak Berger testi sonuçları Çizelge 4. 2'de sunulmuştur. Kumaşlarda, boyama öncesi zemin renginin beyazlık derecesi berger değeri olarak kaul edilmektedir. Belirlenen değer, renk ölçüm cihazı olan spektroskopik cihazlarla yapılmaktadır. Literatürde 65 berger normal, 70 berger üzerindeki ise mükemmel olarak ifade edilmektedir. Tablodan görüldüğü üzere klasik yöntemlerle (110 °C'de hidrojen peroksit ve kostik kullanılarak) yapılan beyazlatma işlemleri sonucu likralı kumaş 56,48, likrasız kumaş 60,79 ve termofike kumaşta ise Berger sonucu 50,36 olarak tespit edilmiştir. Tez kapsamında sentezlediğimiz bakır katalizöründe ise bu değerler daha iyileşmiştir. Likralı kumaş 65,47, likrasız kumaş 63,23 ve termofikse kumaş için 60,78 olarak ölçülmüştür. Bir

diğer katalizör sistemi ise kobalt katalizörü eşliğinde yapılmış ve sonuçlar en iyi değerleri göstermiştir. Likralı kumaşta 69,47, likrasız kumaşta 69,27 ve termofikse kumaşta 69,36 olarak ölçülmüştür. Son olarak nikel katalizörü ile yapılan işlem sonrası Berger sonuçları; likralı kumaşta 62,34, likrasız kumaşta 61,75 ve termofikse kumaşta ise 59,17 olarak belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda klasik yöntemde hidrojenperoksit aktivasyonu için gerekli olan ısı ve ek kimyasal (kostik) olmadan oda sıcaklığında bu katalizörlerle oldukça iyi sonuçlar elde edildiği kanıtlanmıştır.

Çizelge 4.2. Berger test sonuçları

Katalizörler	Kumaş Çeşitleri		
	Likralı Kumaş	Likrasız Kumaş	Termofiksel Kumaş
Bakır (CuII) (Oda sıcaklığı)	65,47	63,23	60,78
Kobalt (CoII) (Oda sıcaklığı)	69,47	69,27	69,36
Nikel (NiII) (Oda sıcaklığı)	62,34	61,75	59,17
Klasik Yöntem (110 °C)	56,48	60,79	50,36

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada grafen destekli, ferrosen temelli Schiff bazı ligandları ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlenerek analitik ve spektroskopik tekniklerle karakterizasyonları yapılmıştır. Finalde ise düşük sıcaklıklarda hidrojen peroksit aktivitesine bakılmıştır. Bu kapsamda;

- Çıkış noktası olarak ferrosen esaslı bileşiği sentezlemek için 1,1-diasetilferrosen 2-amino-5-nitrofenol ile reaksiyona girilerek ferrosen esaslı dinitro imin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiği Pd/C katalizörü eşliğinde hidrazin hidrad yardımıyla diamin yapısına indirgeme sentezi yapılmıştır. Daha sonra indirgenmiş ferrosen esaslı diamin bileşiği 2,4-dihidroksibenzaldehit ile reaksiyona sokularak ferrosen esaslı Schiff bazı elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğinin çeşitli analitiksel ve spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu yapılmıştır.
- Ferrosen esaslı Schiff bazı çeşitli metal iyonlarıyla (Cu(II), Co(II), Ni(II)) reaksiyonu sonucu geçiş metal kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ferrosen esaslı metal komplekslerin (A4) (Cu(II), Co(II), Ni(II)), analitiksel ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.
- Son adımda ise oda sıcaklığında Hidrojen peroksitin aktivasyonunu gerçekleştirecek olan katalizörü sentezlemek amacıyla elde edilen metal kompleksleri indirgenmiş grafen desteğine tutturulma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik karakterizasyonu için öncelikle sentez aşamasının her basamağında Ultraviyole spektrumları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, 268-218 nm aralığında görülen yayvan bant, yapıda bulunan benzenoid halkalarından kaynaklanan $\pi-\pi^*$ geçişlerini gösterir. 287-385 nm aralığındaki bant ise $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Yine elde edilen Schiff bazı ligandının Ni(II), Co(II) ve Cu(II) komplekslerine ait ultraviyole görünür bölge spektrumlarına bakıldığında 586-441 nm aralığında gözlenen bantlar metallerin d-d yasaklı geçişlerinden kaynaklandığı ve kompleks yapıların spektrumlarında 296-264 nm aralığındaki bantlar $\pi-\pi^*$ geçişler olduğu, 403-317 nm aralığındaki bantlar $\pi-\pi^*$ geçişlerini ifade etmektedir. 586-441 nm aralığındaki bantlar $L \rightarrow M$ veya $M \rightarrow L$ (MLCT) yük transfer geçişlerini gösterir.
- Sentez aşamasında her bir basamak sonucu elde edilen bileşiklerin FTIR spektroskopik analizleri yapılmıştır. Spektrumlara bakıldığında $3584-3382\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen orta şiddetli yayvan bant $\nu(\text{OH})$ gruplarından

kaynaklanmaktadır. Bir başka pik olan, 2945 ve 2796 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki titreşim bantları da alifatik $\nu(\text{C-H})$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer pik, 1635-1624 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen şiddetli bant azometin $\nu(\text{CH=N})$ grubunu göstermektedir [102]. 1586 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf bant $\nu(\text{NO}_2)$ grubunun varlığını göstermektedir. Yine Schiff bazı metal kompleksleri olan A4-Cu, A4-Co ve A4-Ni'e ait FTIR spektrumları incelendiğinde geçiş metal komplekslerinin yapısında bulunan hidrat veya koordine su (H_2O) molekülleri varlığından dolayı 3680-3245 cm^{-1} aralığında geniş bantlar bulunmaktadır ve bu durum H_2O moleküllerinin varlığını kanıtlamaktadır. A4 bileşiğine ait spektrum incelendiğinde 1629 cm^{-1} 'de görülen keskin azometin bandı $\nu(\text{CH=N})$, Cu, Co ve Ni komplekslerin spektrumları incelendiğinde sağa doğru daha düşük dalga boylarına kaydığı ve bu durumun azometin yapısındaki çift bağın metale koordine olduğunu kanıtlamaktadır.

- Bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan da görüldüğü gibi 9.996 ppm'de görülen sinyal hidroksil grubunun (OH) protonuna aittir. 6.620 ve 6.114 ppm'de gözlenen şiddetli sinyaller azometin (CH=N) grubuna ait dubletleri, 7.593-7.482 ppm aralığında gözlemlenen orta şiddetli dupletler ise aromatik hidrojen (Ar-H)'lere atfedilir. 3.363 ppm'de görülen singlet hal ise $-\text{CH}(\text{Cp})$ protonlarına aittir.
- Elde edilen bileşiklerin ve metal komplekslerin ESI kütle spektrumlarıda bize yapı hakkında fikirler vermiştir. Buna göre; m/e 514 (%18)'de gözlemlenen pik, molekül iyon piki $[\text{M}]^+$ ait olduğu görülmektedir. Daha sonra, m/e oranı 212 (%100)'de görülen ana pik fragmentasyon pikine $[\text{M}+1]^+$ aittir. Kütle; m/e 256 (%27)'de gözlenen pik bileşiğe ait $[\text{M}+\text{Fe}]^+$ iyonundan kaynaklanmaktadır. Bileşiğe ait kütle spektrumunda m/e 137 (%62) gözlenen pik $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{Fe}]^+$ iyonuna ve daha düşük m/e değerlerine sahip fragmentasyon pikleri ise m/e 118 (%25) gözlemlenmiştir. Buda bilelikleri sentezlediğimizi kanıtlamaktadır.
- Tez çalışmasının en önemli kısmını oluşturan saha denemeleri; yıkama işlemi sonrası elde edilen kumaşların beyazlık derecesinin belirlendiği Berger testi sonuçları bize oldukça önemli sonuçlar vermiştir. İşletmelerde klasik olarak formüleştirilmiş yöntemle (110 $^\circ\text{C}$ 'de hidrojen peroksit ve kostik kullanılarak) yapılan beyazlatma işlemleri sonucu ortalama altı değerler elde edilmektedir. Bunların daha optik hale gelebilmesi için tekrarlı kasar işlemleri uygulanmaktadır. Bu bir işletme için oldukça maliyeetli ve zaman alıcı bir işlemdir. Tez kapsamında sentezlediğimiz grafen destekli ferrosen esaslı shiff bazı metal kompleksleri (bakır, kobalt ve nikel) oda sıcaklığında oldukça güçlü sonuçlar göstermiştir. 70 Berger

sonucunun oldukça mükemmel olarak değerlendirildiği temel alınır. Bu bulgular tartışmalar bölümünde verilen sonuçlar oldukça dikkat çekicidir. Bu analizler sonucunda klasik yöntemde hidrojenperoksit aktivasyonu için gerekli olan ısı ve ek kimyasal (kostik) olmadan oda sıcaklığında bu katalizörlerle oldukça iyi sonuçlar elde edildiği kanıtlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen grafen temelli ferrosen temelli ligandlar ve Cu (II), Co (II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin incelenen özellikleri dikkate alındığında; bu bileşikler ile ilgili olarak aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- 1) Grafen destekli ferrosen bileşiklerin Co(II) geçiş metal komplekslerinin ağartma işlemlerinde oldukça etkin olduğu ve Berger etkinliğinin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Co(II) kompleksleri özellikle kasar işlemleri yapılan boyahanelerde düşük miktarda katalizör olarak kullanılabilir. Tekrar kullanılabilirlikleri çalışmaları tez kapsamında incelenmemiştir. Daha sonraki çalışmalarda katalizör tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılabilir.
- 2) Elde edilen katalizörlerin hidrojen peroksit aktivasyonunda oldukça etkin oldukları görülmektedir. Sıcaklık değerleri kademeli olarak artırılarak katalizör miktarlarında düşüşler sağlanabilir. Bu bileşiklerin aktivasyon ajanı özelliği göstermeleri ve Berger sonuçlarından elde edilen sonuçlar bu alanda yapılması düşünülen bilimsel çalışmalar için önemli katkılar sağlayacaktır.
- 3) Metalosen bileşikler ve farklı geçiş metalleri (Pd, Pt ve Ru) daha güzlü aktivasyon ajanı görevi yapabileceği düşünülmektedir. Bu bileşiklerle ilgili ileri seviyede yapılacak çalışmalar ışığında Aktivatör, düşük sıcaklıklarda tekrarlanabilir heterojen katalizörler olup olmadıkları belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Pauson, P. L. (2001). Ferrocene-how it all began. *Journal of Organometallic Chemistry*, 637, 3-6.
- [2] Okuda, J. (2017). Ferrocene–65 Years After. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(2), 217-219.
- [3] Raičević, V., Radulović, N., & Sakač, M. (2022). Toward Selective Anticancer Agents: Ferrocene-Steroid Conjugates. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022(9), e202100951.
- [4] A. Togni, T. Hayashi, Eds. (1995). *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, New York.
- [5] Stepnicka, P. (Ed.). (2008). *Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules*. John Wiley & Sons.
- [6] N. Metzler-Nolte, M. Salmain, (2008) in: *Ferrocenes Ligands, Mater. Biomol.* (Ed.: P. Štěpnička), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, pp. 499–639.
- [7] Fouda, M. F., Abd-Elzaher, M. M., Abdelsamaia, R. A., & Labib, A. A. (2007). On the medicinal chemistry of ferrocene. *Applied Organometallic Chemistry*, 21(8), 613-625.
- [8] Van Staveren, D. R., & Metzler-Nolte, N. (2004). Bioorganometallic chemistry of ferrocene. *Chemical reviews*, 104(12), 5931-5986.
- [9] Korb, M., Liu, X., Walz, S., Mahrholdt, J., Popov, A. A., & Lang, H. (2021). Structural Variety of Iron Carbonyl Clusters Featuring Ferrocenylphosphines. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(21), 2017-2033.
- [10] Pfaff, U., Hildebrandt, A., Korb, M., & Lang, H. (2015). The influence of an ethynyl spacer on the electronic properties in 2, 5-ferrocenyl-substituted heterocycles. *Polyhedron*, 86, 2-9.
- [11] Gottwald, D., Yuan, Q., Speck, M., Mahrholdt, J., Korb, M., Schreiter, K., & Lang, H. (2020). Synthesis and (spectro) electrochemistry of 1', 1'''-disubstituted biferrocenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 923, 121447.

- [12] Korb, M., & Lang, H. (2022). Rearrangements and Migrations along the Ferrocene Periphery: On the Way to Planar-Chiral and (Multi) Substitution Patterns. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022(9), e202100946.
- [13] Schaarschmidt, D., & Lang, H. (2013). Selective syntheses of planar-chiral ferrocenes. *Organometallics*, 32(20), 5668-5704.
- [14] a) Schaarschmidt, D., Lang, H. (2011). P, O-Ferrocenes in Suzuki– Miyaura C, C Couplings. *ACS Catalysis*, 1(4), 411-416.; b) Korb, M., Mahrholdt, J., Liu, X., & Lang, H. (2019). Reactivity of Planar-Chiral α -Ferrocenyl Carbocations towards Electron-Rich Aromatics. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019(7), 973-987.
- [15] Korb, M., Schaarschmidt, D., Grumbt, M., König, M., & Lang, H. (2020). Evaluation of the Transferability of the “Flexible Steric Bulk” Concept from N-Heterocyclic Carbenes to Planar-Chiral Phosphinoferrocenes and their Electronic Modification. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020(31), 2968-2982.
- [16] Fan, L., Zhang, Q., Wang, K., Li, F., & Niu, L. (2012). Ferrocene functionalized graphene: preparation, characterization and efficient electron transfer toward sensors of H₂O₂. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 6165-6170.
- [17] Choi, B., Lee, J., Lee, S., Ko, J. H., Lee, K. S., Oh, J., ... & Park, S. (2013). Generation of Ultra-high-molecular-weight polyethylene from metallocenes immobilized onto n-doped graphene nanoplatelets. *Macromolecular rapid communications*, 34(6), 533-538.
- [18] Le Goff, A., Reuillard, B., & Cosnier, S. (2013). A pyrene-substituted tris (bipyridine) osmium (II) complex as a versatile redox probe for characterizing and functionalizing carbon nanotube-and graphene-based electrodes. *Langmuir*, 29(27), 8736-8742.
- [19] Xavier, A., & Srividhya, N. (2014). Synthesis and study of Schiff base ligands. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
- [20] Worku, D., Negussie, M., Raju, V. J. T., & Negussie, R. (2002). Synthesis and study of Schiff base ligands. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 17, 30.

- [21] Xavier, A., & Srividhya, N. (2014). Synthesis and study of Schiff base ligands. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
- [22] Yoshizawa, M., Kusukawa, T., Kawano, M., Ohhara, T., Tanaka, I., Kurihara, K., & Fujita, M. (2005). Endohedral clusterization of ten water molecules into a “molecular ice” within the hydrophobic pocket of a self-assembled cage. *Journal of the American Chemical Society*, 127(9), 2798-2799.
- [23] Gayathri, N., Suresh, M. S., & Prakash, V. (2017). Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of Oxovanadium (IV) and Copper (II) Schiff Base Complexes Derived from Benzoin and Anthranilic Acid-A Tridentate Ligand. *Der Pharma Chemica*, 9(7), 128-132.
- [24] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.
- [25] Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934), 1530-1534.
- [26] P. Pérez, (2012). Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis (Catalysis by Metal Complexes), p. 200, *Springer*, Berlin.
- [27] W. Rehman, N. Bashir, (2010). Transition Metal Complexes: The Future Medicines: Synthetic Route and Bioassay of Transition Metal Complexes, p. 64, VDM Verlag Dr. Müller, *Saarbrücken*.
- [28] N. Hadjiliadis, E. Sletten (Eds.) (2009), Metal Complex - DNA Interactions, p. 544, *Wiley-Blackwell*, Hoboken, NJ.
- [29] A.D. Pomogailo, (1999). Catalysis by Polymer-immobilized Metal Complexes, p. 424, *CRC Press*, Boca Raton, FL.
- [30] B.M. Andreev, (2007). Separation of Isotopes of Biogenic Elements in Two-phase Systems, p. 316, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- [31] Schultz, B. J., Dennis, R. V., Lee, V., & Banerjee, S. (2014). An electronic structure perspective of graphene interfaces. *Nanoscale*, 6(7), 3444-3466.
- [32] Schultz, B. J., Jaye, C., Lysaght, P. S., Fischer, D. A., Prendergast, D., & Banerjee, S. (2013). On chemical bonding and electronic structure of graphene-metal contacts. *Chemical Science*, 4(1), 494-502.

- [33] Abtew, T., Shih, B. C., Banerjee, S., & Zhang, P. (2013). Graphene–ferromagnet interfaces: hybridization, magnetization and charge transfer. *Nanoscale*, 5(5), 1902-1909. [34] Wintterlin, J., & Bocquet, M. L. (2009). Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603(10-12), 1841-1852.
- [35] Dennis, R. V., Patil, V., Andrews, J. L., Aldinger, J. P., Yadav, G. D., & Banerjee, S. (2015). Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals: a sustainability perspective. *Materials Research Express*, 2(3), 032001.
- [36] De Jesus, L. R., Dennis, R. V., Depner, S. W., Jaye, C., Fischer, D. A., & Banerjee, S. (2013). Inside and outside: X-ray absorption spectroscopy mapping of chemical domains in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(18), 3144-3151.
- [37] Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
- [38] Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A., Ishii, Y., ... & Ruoff, R. S. (2008). Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science*, 321(5897), 1815-1817.
- [39] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* ;56:1178–271.
- [40] Geim AK, Novoselov AK, (2007). The rise of graphene. *Nat Mater* ;6:183–91.
- [41] Viculis LM, Mack JJ, Mayer OM, Hahn HT, Kaner RB, (2005). Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J Mater Chem* ;15:974–8.
- [42] Afanasov IM, Morozov VA, Kepman AV, Ionov SG, Seleznev AN, Tendeloo GV, et al (2009). Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon* ;47:263–70.
- [43] Wallace PR, (1947). The band theory of graphite. *Phys Rev* ;71:622–34.
- [44] Boehm HP, Clauss A, Fischer G, Hofmann U, (1962). Surface properties of extremely thin graphite lamellae. In: *proceedings of the fifth conference on carbon*; p.73.
- [45] Landau LD, Lifshitz EM, (1980). Statistical physics. Part I. Oxford: *Pergamon Press*.
- [46] Mermin ND, (1968). Crystalline order in two dimensions. *Phys Rev* ;176:250–4.

- [47] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* ;306:666–9.
- [48] Blake P, Brimicombe PD, Nair RR, Booth TJ, Jiang D, Schedin F, et al (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett* ;8:1704–8.
- [49] Ansari S, Giannelis EP, (2009). Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *J Polym Sci Part B Polym Phys* ;47:888–97.
- [50] Bose S, Kuila T, Uddin ME, Kim NH, Lau AKT, Lee JH, (2010). In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer* ;51:5921–8.
- [51] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* ;324:1312–4
- [52] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park JS, Zheng Y, et al (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol* ;5:574–8.
- [53] Li D, Muller MB, Gijle S, Kaner RB, Wallace GG, (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* ;3:101–5.
- [54] Shan C, Yang H, Han D, Zhang Q, Ivaska A, Niu L, (2009). Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. *Langmuir* ;25:12030–3.
- [55] Si Y, Samulski ET, (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett* ;8:1679–82
- [56] Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J, (2010). The chemistry of graphene. *J Mater Chem* ;20:2277–89.
- [57] Dong XC, Fu DL, Fang WJ, Shi YM, Chen P, Li L-J, (2009). Doping single-layer graphene with aromatic molecules. *Small* ;5:1422–6.
- [58] J. L. Fierro, J. M. Campos-martin, and G. Blanco-brieva, (2006). Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process angewandte. *Angewandte Chemie International Edition*, 45:6962–6984.
- [59] Sato, K., Aoki, M., & Noyori, R. (1998). A "green" route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science*, 281(5383), 1646-1647.

- [60] Zhan, W., Ji, L., Ge, Z. M., Wang, X., & Li, R. T. (2018). A continuous-flow synthesis of primary amides from hydrolysis of nitriles using hydrogen peroxide as oxidant. *Tetrahedron*, 74(13), 1527-1532.
- [61] Ksibi, M. (2006). Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 119(2-3), 161-165.
- [62] Gurram, R. N., Al-Shannag, M., Lecher, N. J., Duncan, S. M., Singas, E. L., & Alkasrawi, M. (2015). Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment. *Bioresource technology*, 192, 529-539.
- [63] Winterbourn, C. C. (2013). The biological chemistry of hydrogen peroxide. *Methods in enzymology*, 528, 3-25.
- [64] Özkan M, Kırca A, (2001). Gıdalarda Hidrojen Peroksit Uygulamaları. *Gıda*; 26: 17-24.
- [65] Atar H, Akbaş S, Ayvaz Z, (2018). Hidrojen Peroksit'in Su Ürünlerinde Kullanımı. *Ziraat Mühendisliği Dergisi*; 366: 20-14.
- [66] Wang J, Toledo RT, (1986). Sporocidal Properties of Mixtures of Hydrogen Peroxide Vapor and Hot Air. *Food Technol*; 40: 60-66
- [67] Sahunin, C., Kaewboran, J., Hunsom, M., 2006. Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagents. *Sci. Asia* 32, 181-186.
- [68] Ozturk, E., Yetis, U., Dilek, F.B., Demirer, G.N., 2009. A chemical substitution study for a wet processing textile mill in Turkey. *J. Clean. Prod.* 17, 239-247.
- [69] Eren, Z., 2012. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. *J. Environ. Manag.* 104, 127-141.
- [70] Jin, X.C., Liu, G.Q., Xu, Z.H., Tao, W.Y., 2007. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 74, 239-243.
- [71] Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z., 2012. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes Pigm.* 92, 897-901.

- [72] Yeh, R.Y.-L., Hung, Y.-T., Liu, R.L.-H., Chiu, H.-M., Thomas, A., 2002. Textile wastewater treatment with activated sludge and powdered activated carbon. *Int. J. Environ. Stud.* 59, 607-622.
- [73] Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Process.* 44, 461-470.
- [74] Metivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C., Jaouen, P., Le Cloirec, P., 2003. Coupling ultrafiltration with an activated carbon cloth for the treatment of highly coloured wastewaters: a techno-economic study. *Environ. Technol.* 24, 735-743.
- [75] Paprowicz, J., Słodczyk, S., 1988. Application of biologically activated sorptive columns for textile waste water treatment. *Environ. Technol. Lett.* 9, 271-280.
- [76] Surpateanu M., Surpateanu G.G., Zaharia C., (2002), Destruction of cyanide in aqueous solutions by oxidation with hydrogen peroxide, '*Al. I. Cuza*' *Scientific Annals, Series Chemistry, Tome X(1)*, 291-296.
- [77] Surpateanu M., Zaharia C., Surpateanu G.G., (2003), Cyanide photoxidation in aqueous solution with hydrogen peroxide, *Bull. Inst. Polytech. Iasi, Series Chemistry and Chemical Engineering, XLIX*, 235-242.
- [78] Zaharia C., (2006), Chemical wastewater treatment, (in Romanian), Performantica Publishing House, Iasi, Romania.
- [79] Neyens E., Baeyens J., (2003), A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials, B 98*, 33-50.
- [80] Kurosawa, M., Nankawa, T., Matsuda, T., Kubo, K., Kurihara, M., & Nishihara, H. (1999). Synthesis of azo-bridged ferrocene oligomers and a polymer and electrochemical and optical analysis of internuclear electronic interactions in their mixed-valence states. *Inorganic chemistry*, 38(22), 5113-5123.
- [81] Tamtürk, H. F. (2007). Pamuklu dokuma kumaşlara uygulanan seçilmiş ön terbiye işlemlerinin kumaş performansına etkisi. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. *TC Çukurova Üniversitesi FBE*, Adana.
- [82] Khaliq, A. D., Chafidz, A., Maddun, F. R., Herimawan, H. R., Yusuf, G. M., & Rahmillah, F. I. (2019, August). The use of hydrogen peroxide and sky stabilizer

agent in bleaching process of textile fabrics. *In AIP Conference Proceedings* (Vol. 2138, No. 1, p. 050011). AIP Publishing LLC.

- [83] Perincek, D.S., Duran, K., Körlü, A.E., Bahtiyari, M.İ., (2007), An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics, *Ozone: Science and Engineering*, 29(5), 325-333.
- [84] Eren, H.A., Ozturk, D., (2011), The evaluation of ozonation as an environmentally friendly alternative for cotton preparation, *Textile Research Journal*, 81(5), 512-519.
- [85] Mojsov, K., (2019). Enzymatic desizing, bioscouring and enzymatic bleaching of cotton fabric with glucose oxidase. *J. Text. Inst.* 110, 1032–1041.
- [86] Panda, S. K. B. C., Sen, K., & Mukhopadhyay, S. (2021). Sustainable pretreatments in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, 329, 129725.
- [87] Dogan, S., Dinçer Kaya, F. N., & Atakol, O. (2015). Enrichment of copper and nickel with solid phase extraction using multiwalled carbon nanotubes modified with Schiff bases. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(8), 698-712.
- [88] Divyapriya, G., Srinivasan, R., Nambi, I. M., & Senthilnathan, J. (2018). Highly active and stable ferrocene functionalized graphene encapsulated carbon felt array-A novel rotating disc electrode for electro-Fenton oxidation of pharmaceutical compounds. *Electrochimica Acta*, 283, 858-870.
- [89] Ashwin Karthick, N., Thangappan, R., Arivanandhan, M., Gnanamani, A., & Jayavel, R. (2018). A facile synthesis of ferrocene functionalized graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of lead. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(3), 1021-1028.
- [90] Trindade, E. K., Silva, B. V., & Dutra, R. F. (2019). A probeless and label-free electrochemical immunosensor for cystatin C detection based on ferrocene functionalized-graphene platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 138, 111311.
- [91] Teimuri-Mofrad, R., Hadi, R., & Abbasi, H. (2019). Synthesis and characterization of ferrocene-functionalized reduced graphene oxide nanocomposite as a supercapacitor electrode material. *Journal of Organometallic Chemistry*, 880, 355-362.

- [92] Mosconi, D., Blanco, M., Gatti, T., Calvillo, L., Otyepka, M., Bakandritsos, A., & Granozzi, G. (2019). Grafen asit üzerinde kovalent olarak heterojenleştirilmiş ferrosen tarafından katalize edilen Aren CH₄ eklemesi. *Karbon*, 143, 318-328.
- [93] Liu, K. G., Rouhani, F., Shan, Q. D., Wang, R., Li, J., Hu, M. L., & Morsali, A. (2019). Ultrasonic-assisted fabrication of thin-film electrochemical detector of H₂O₂ based on ferrocene-functionalized silver cluster. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 305-312.
- [94] Yuan, Y., Wang, Y., Wang, H., & Hou, S. (2019). Gold nanoparticles decorated on single layer graphene applied for electrochemical ultrasensitive glucose biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 855, 113495.
- [95] Payami, E., Aghaiepour, A., Rahimpour, K., Mohammadi, R., & Teimuri-Mofrad, R. (2020). Design and synthesis of ternary GO-Fc/Mn₃O₄/PANI nanocomposite for energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154485.
- [96] Lin, T., Yu, H., Wang, Y., Wang, L., Vatsadze, S. Z., Liu, X., ... & Fahad, S. (2021). Polypyrrole nanotube/ferrocene-modified graphene oxide composites: from fabrication to EMI shielding application. *Journal of Materials Science*, 56(32), 18093-18115.
- [97] Zhang, M., Zhao, F., Li, H., Jiang, Y., Yang, Y., Hou, X., & Li, N. (2022). Effect of novel graphene-based ferrocene nanocomposites on thermal decomposition of AP. *Inorganica Chimica Acta*, 530, 120672.
- [98] Huang, J., Gu, H., Li, N., Yang, H., Chen, G., Zhang, L., & Guan, H. (2022). Polypyrrole/Schiff Base Composite as Electromagnetic Absorbing Material with High and Tunable Absorption Performance. *Molecules*, 27(19), 6160.
- [99] Ahmadi, H., Haddadi-Asl, V., Kowsari, E., & Mohammadi, N. (2022). Pseudocapacitive performance of a ternary composite of ferrocene-functionalized graphene nanoribbon, dicationic ionic liquid, and poly (o-aminophenol) for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 927, 167021.
- [100] Chohan ZH, Khan KM, Supuran CT, (2004). Synthesis of antibacterial and antifungal cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc(II) complexes with bis-(1,1'-disubstituted ferrocenyl)thiocarbohydrazone and bis-(1,1'-disubstituted ferrocenyl)carbohydrazone. *Appl Organometal Chem*; 18:305.

- [101] Deveci P, Arslanb U, (2011). Synthesis of novel ferrocene containing vic-dioxime ligands and their Ni(II), Cu(II) and Co(II) complexes: Spectral, electrochemical and biological activity studies. *J Organomet Chem*; 696:3756.
- [102] Kumar K, Pradines B, Madamet M, Amalvict R, Benoit N, Kumar V, (2014). 1H-1,2,3-triazole tethered isatin-ferrocene conjugates: Synthesis and in vitro antimalarial evaluation. *Eur J Med Chem*; 87:801.
- [103] Schmidt, B. V., Hetzer, M., Ritter, H., & Barner-Kowollik, C. (2013). UV light and temperature responsive supramolecular ABA triblock copolymers via reversible cyclodextrin complexation. *Macromolecules*, 46(3), 1054-1065.
- [104] Maatz, G., Maciollek, A., & Ritter, H. (2012). Cyclodextrin-induced host–guest effects of classically prepared poly (NIPAM) bearing azo-dye end groups. *Beilstein journal of organic chemistry*, 8(1), 1929-1935.
- [105] Knudsen, B., Kergl, B. E., Paulsen, H., Durnev, V., & Ritter, H. (2013). Noncovalent linkage of telechelic oligo (dimethylsiloxanes) via end group attachment of host-cyclodextrins and guest-adamantanes or guest-ferrocenes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(11), 2472-2482.
- [106] Zhang, L., Godínez, L. A., Lu, T., Gokel, G. W., & Kaifer, A. E. (1995). Molecular Recognition at an Interface: Binding of Monolayer-Anchored Ferrocenyl Groups by an Amphiphilic Calixarene Host. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(2), 235-237.
- [107] Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., & Frisch, M. J. (1996). A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *The Journal of chemical physics*, 104(14), 5497-5509.
- [108] Haaland, A., & Nilsson, J. E. (1968). The determination of barriers to internal rotation by means of electron diffraction. Ferrocene and ruthenocene. *Acta Chem. Scand*, 22(8), 2653-2670.
- [109] Schmidt, B. V., Hetzer, M., Ritter, H., & Barner-Kowollik, C. (2013). UV light and temperature responsive supramolecular ABA triblock copolymers via reversible cyclodextrin complexation. *Macromolecules*, 46(3), 1054-1065.
- [110] Maatz, G., Maciollek, A., & Ritter, H. (2012). Cyclodextrin-induced host–guest effects of classically prepared poly (NIPAM) bearing azo-dye end groups. *Beilstein journal of organic chemistry*, 8(1), 1929-1935.

- [111] Ritter, H., Knudsen, B., & Durnev, V. (2013). Linkage of α -cyclodextrin-terminated poly (dimethylsiloxanes) by inclusion of quasi bifunctional ferrocene. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9(1), 1278-1284.
- [112] Zhang, L., Godínez, L. A., Lu, T., Gokel, G. W., & Kaifer, A. E. (1995). Molecular Recognition at an Interface: Binding of Monolayer-Anchored Ferrocenyl Groups by an Amphiphilic Calixarene Host. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(2), 235-237.
- [113] Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., & Frisch, M. J. (1996). A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *The Journal of chemical physics*, 104(14), 5497-5509.
- [114] Haaland, A., & Nilsson, J. E. (1968). The determination of barriers to internal rotation by means of electron diffraction. Ferrocene and ruthenocene. *Acta Chem. Scand*, 22(8), 2653-2670.
- [115] Uahengo, V.; Xiong, B.; Zhao, P.; Zhang, Y.; Cai, P.; Hu, K.; Cheng, G, (2014 Sep). Threechannel Ferrocene-Based Chemosensors For Cu(I) And Hg(I) In Aqueous EnvironmentS Sens. *Actuators B*;190:937– 945.
- [116] Qing, G.Y.; Sun, T.L.; He, Y.B.; Wang, F.; Chen, Z.H, (2009 Feb). Highly Selective Fluorescent Recognition Of Phenyl Amino Alcohol Based On Ferrocenyl Macrocyclic Derivatives, *Tetrahedron: Asymmetry*; 20:575–583.
- [117] Pandey, R.; Gupta, R.K.; Shahid, M.; Maiti, B.; Misra, A.; Pandey, D.S, (2012 Nov). Synthesis And Characterization Of Electroactive Ferrocene Derivatives: Ferrocenyl midazoquinazoline As A Multichannel Chemosensor Selectively For Hg²⁺ And Pb²⁺ Ions In An Aqueous Environment *Inorg. Chem.*; 51: 298–311.
- [118] Ma, Y.; Wang, F.; Kambam, S.; Chen, X, (2013 Aug). A Quinoline-Based Fluorescent Chemosensor For Distinguishing Cadmium From Zinc Ions Using Cysteine As An Auxiliary *Reagent Sens. and Actuators B*; 188:1116–1122.
- [119] Antony.R., Theodore.D.S., Saravanan K., Balakumar.S., 2013, Synthesis, spectro-chemical characterisation & catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff- base modified chitosan. *Spectrochim Acta. A Mol. Biomol. Spectroscopy*, 15(103): 423-430.
- [120] Shaban. S.M., Saied.A., Tawfik.S.M., Ismail.A,, 2013, Corrosion inhibition and Biocidal effect of some cationic surfactants based on Schiff base. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19(6): 2004–2009.

- [121] Chandra.S., Raizada.S., Rani.S., 2008, Structural and spectral studies of palladium(II) and platinum(II) complexes derived from N,N,N,N-tetradentate macrocyclic ligands. *Spectrochim. Acta A.*, 71:20- 724.
- [122] "Bleaching". *Encyclopaedia Britannica*, (10th Edition) May 2, 2012.

