SİLİKA BAZLI SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ VE BUNLARIN BAKIR VE NİKEL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

HAKAN DUMRUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA,2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA BAZLI SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ VE BUNLARIN BAKIR VE NİKEL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

HAKAN DUMRUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. ERSİN GÜLER

Konya, 2009

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİKA BAZLI SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ VE BUNLARIN BAKIR VE NİKEL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hakan DUMRUL

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER
2009, sayfa: 90

Jüri:
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER
Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Bu çalışmada üç yeni silika bazlı Schiff baz ligandı ve bunların metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının adsorban madde özellikleri kesikli kap adsorpsiyon yöntemine göre belirlenmeye çalışıldı.

Çalışmanın birinci aşamasında, silika jel HCI ile muamele edildikten sonra vakumlu etüvde 170 ^{o}C'de 24 saat bekletilerek aktif hale getirildi. Aktif silika jelin yüzeyi (3-aminopropil)trimetoksi silan bileşiği ile modifiye edildi. Elde edilen modifiye silika jelin uç fonksiyonel grubu (-NH_2) ile 3,4-dihidroksibenzaldehit, furfuraldehit, 5-bromosalisilaldehit bileşiklerinin karbonil fonksiyonel grubu arasındaki kondensasyon reaksiyonundan silika bazlı Schiff baz ligandları

sentezlendi. Sentezlenen ligandlar ile bakır ve nikel metallerinin asetat tuzlarının reaksiyonundan kompleksler elde edildi. Aktif silika jel, modifiye silika jel, silika bazlı Schiff baz ligandları ve bu ligandların metal komplekslerinin yapıları FT-IR, TGA, elementel analiz, manyetik süsseptibilite teknikleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen Silika bazlı Schiff bazı ligandlarının adsorban madde özellikleri Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının değişik konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltilerinde çalışılarak belirlendi. Numuneler Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde analiz edildi ve elde edilen sonuçlar Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplandı ve yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: Silika Jel, Silika Bazlı Schiff Bazı, Modifikasyon, Metal Kompleksi, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS OF SILICA-BASED SCHIFF BASE LIGANDS AND INVESTIGATION OF THEIR COPPER AND NICKEL ADSORPTION

Hakan DUMRUL

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLER
2009, pages: 90

Jury:
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Assist. Prof. Dr. Ersin GÜLER
Assist. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

In this study, three novel silica-based Schiff base ligands and their metal complexes were synthesized. We tried to determine adsorbent properties of Schiff base lidands which were synthesized according to results of batch studies.

On the first stage of the study, silica gel was treated with HCl then was kept under vacuum at 170 ^{o}C for 24 h to activate it. Surface of activated silica gel was modified with (3-aminopropyl)trimethoxy silane compound. Silica-based Schiff base ligands were synthesized by condensation reaction between the carbonyl functional groups of 3,4-dihydroxybenzaldehyde, furfuraldehyde and 5-bromosalicylaldehyde compounds and terminal functional group (-NH_2) of aminopropyl-modified silica gel. The complexes were obtained from the reaction between the synthesized ligands

and acetate salts of copper and nickel metals. Structures of the activated silica gel, the modified silica gel, silica-based Schiff base ligands and their metal complexes were characterized by FT-IR, TGA, elemental analysis and magnetic susceptibility techniques.

On the second stage of the study, adsorbent properties of the synthesized silica-based Schiff base ligands were determined with work in aqueous solutions of Cu(II) and Ni(II) metal ions in various concentrations. The samples were analyzed at Atomic Absorption Spectroscopy instrument and the obtained results were applicated to the Freundlich and Langmuir isotherm models, then isotherm constants were calculated and interpreted.

Key words: Silica Gel, Silica-based Schiff base, Modification, Metal complex, Immobilization, Adsorption.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde ve yürütülmesinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER' e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda Schiff bazları ve komplekslerinin elde edilmesinde bilgilerinden yararlandığım saygı değer hocam Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Özcan KOÇYİĞİT ve Arş. Gör. Ahmed Nuri KURŞUNLU'ya ayrıca immobilizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında tecrübelerinden ve bilgilerinden yararlandığım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ve Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve ilgi ve alakalarını esirgemeyen, Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve bu çalışmayı destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hakan DUMRUL

2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **iii**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

TABLOLAR LİSTESİ ..... **ix**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazları 4

1.1.1. Schiff bazları ve özellikleri 4

1.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması 6

1.1.3. Schiff bazlarının sentezi 8

1.1.4. Schiff bazlarının adlandırılması 10

1.1.5. Schiff bazı ligandları 10

1.1.6. Schiff bazlarında hidrojen bağı 15

1.1.7. Schiff bazlarında tautomerleşme 15

1.1.8. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri 18

1.1.9. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri 19

1.2. Silikajel Kimyası 24

1.2.1. Silika jelin yüzey kimyası 24

1.2.2. Silika jel yüzeyinin infrared spektroskopisi (IR) ile karakterizasyonu 25

1.2.3. Silika jel'in yüzey modifikasyonu 26

1.2.3.1. Fiziksel modifikasyon 26

1.2.3.2. Kimyasal modifikasyon 27

1.2.4. İmmobilizasyonda kullanılan destek katıları 28

1.3. Adsorpsiyon 31

1.3.1. Adsorpsiyon izotermleri 33

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI 35

2.1. Literatür Araştırması 35

2.2. Çalışmanın Amacı 46

3. MATERYAL VE METOT 47

3.1. Silika Bazlı Schiff Bazlarının Ve Metal Komplekslerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler 47

3.2. Kullanılan Aletler 47

3.3. Metot 48

3.4. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması 48

3.4.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi 48

3.4.2. Silika jelin (3-aminopropil)trimetoksi silan ile madifikasyonu 49

3.4.3. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (1) 50

3.4.4. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] sentezi (2) 51

3.4.5. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] sentezi (3) 52

3.4.6. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır (II) sentezi (4) 53

3.4.7. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel (II) sentezi (5) 54

3.4.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) sentezi (6) 55

3.4.9. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) sentezi (7) 56

3.4.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (8) 57

3.4.11. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9) 58

3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları 59

3.5.1. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal çözeltilerinin hazırlanması. 59

3.5.2. Sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının sorpsiyon çalışmaları 60

3.5.2.1. Sentezlenen liganlar ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının sorpsiyonu 60

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 61

4.1. Silika Jel, Amin Uçlu Silika Jel Ve Silika Bazlı Schiff Bazı Yapılarının Karakterizasyonu 61

4.1.1. Infrared spektroskopisi ile karakterizasyon 61

4.1.2. Elementel analiz ile karakterizasyon 64

4.1.3. Termogravimetrik analiz ve manyetik süsseptibilite ile karakterizasyon 65

4.2. Sentezlenen Silika Bazlı Schiff Bazı Yapılarının Adsorpsiyon Uygulamaları 68

4.2.1. Adsorpsiyon izotermleri 68

4.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi 68

4.2.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi 70

5. KAYNAKLAR 74

6. EKLER 81

6.1. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandları Ve Komplekslerinin FT-IR Spektrumları 81

6.2. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının TGA Ve DTG Eğrileri 87

6.3. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Elementel Analiz Sonuçları 89

ÖZGEÇMİŞ 90

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.2.1. Silanol gruplarının orta IR aralığındaki (400-4000 cm^{-1}) pik yerleri ... 25
Tablo 3.4.1. Destek maddesi olarak kulanılan silika jel'in özellikleri.....49
Tablo 4.2.1. Cu(II) için Langmuir sabitleri.....70
Tablo 4.2.2. Ni(II) için Langmuir sabitleri.....70
Tablo 4.2.3. Cu(II) için freundlich sabitleri.....72
Tablo 4.2.4. Ni(II) için freundlich sabitleri 72
Tablo 6.3.1. Ligandların toplam azot-karbon sonuçlarını veren elementel analiz sonuçları.....89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.1. N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları. 4
Şekil 1.1.2. Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı. 6
Şekil 1.1.3. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı. 7
Şekil 1.1.4. Schiff bazlarının adlandırılması 10
Şekil 1.1.5. Mononükleer, binükleer, ve polimerik kompleks çeşitleri. 12
Şekil 1.1.6. Metalleri yan yana tutabilen "Comparmental" ligand çeşitleri. 13
Şekil 1.1.7. ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazı. 13
Şekil 1.1.8. Çeşitli Schiff baz ligandlarına örnekler. 14
Şekil 1.1.9. Silika bazlı Schiff bazı yapıları. 14
Şekil 1.1.10. Sterik itme sonucu O···N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi. 15
Şekil 1.1.11. Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz; HB: asit) 16
Şekil 1.1.12. o-Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi 16
Şekil 1.1.13. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar. 17
Şekil 1.1.14. Alifatik β-diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları. 18
Şekil 1.1.15. Cu(II) kompleksinin yapısı. 19
Şekil 1.1.16. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi. 20
Şekil 1.1.17. Dört dişli salen katyonik kompleksi. 21
Şekil 1.1.18. Dört dişli salen köprülü kompleksi. 21
Şekil 1.1.19. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali. 22
Şekil 1.1.20. $[Co(Salen)]_2$ dimerik metal kompleksi. 22
Şekil 1.1.21. Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri. 23
Şekil 1.2.1. Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi 24
Şekil 1.2.2. Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisilaldehitin immobilizasyonu. 27
Şekil 1.2.3. 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromopentandionun immobilizasyonu. 28

Şekil 1.2.4. Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar. 30
Şekil 1.3.1. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik..... 33
Şekil 1.3.2. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik. 34
Şekil 2.1.1. **I-IV** fazlarının sentez yöntemleri. 36
Şekil 2.1.2. Resaceptofenon'un silika jel yüzeyine immobilizasyonu. 37
Şekil 2.1.3. İmmobilizasyon ile elde edilen materyalin şematik gösterimi. 38
Şekil 2.1.4. SiAPTS yüzey üzerine diuron'un immobilizasyon reaksiyonu. 39
Şekil 2.1.5. (a) Silika destek üzerine (3-kloropropil)trimetoksi silan'nın bağlanması, (b) SiCl üzerine 4-fenilasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon'nun immobilizasyonu. 40
Şekil 2.1.6. (1) Silika üzerine CTS'nin bağlanması (2) SiCl üzerine 2-amino metil pridin'in (AMP) immobilizasyonu. 42
Şekil 2.1.7. Heterojen ve homojen yöntemlerle silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-tiyol'ün immobilizasyonu. 43
Şekil 2.1.8. Faz I ve faz II'nin sentez şeması. 44
Şekil 2.1.9. Kimyasal yolla modifiye edilmiş silika jelin oluşumu. 45
Şekil 3.4.1. Silika jel yüzeyine 3-aminopropil-trimetoksi silan'ın modifikasyonu. ...50
Şekil 3.4.2. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (1) 51
Şekil 3.4.3. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] sentezi (2). 52
Şekil 3.4.4. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] sentezi (3). 53
Şekil 3.4.5. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır(II) sentezi (4). 54
Şekil 3.4.6. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel(II) sentezi (5). 55
Şekil 3.4.7. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) sentezi(6). 56
Şekil 3.4.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) sentezi(7). 57
Şekil 3.4.9. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi(8). 58
Şekil 3.4.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9). 59
Şekil 4.2.1. (1) numaralı liganda ait Langmuir izoterm eğrisi..... 69
Şekil 4.2.2. (3) numaralı liganda ait Langmuir izoterm eğrisi. 69

Şekil 4.2.3. (1) numaralı liganda ait Freundlich izoterm eğrisi. 71
Şekil 4.2.4. (2) numaralı liganda ait Freundlich izoterm eğrisi. 71
Şekil 4.2.5. (3) numaralı liganda ait Freunndlich izoterm eğrisi. 72
Şekil 6.1.1. Aktif silika jelin FT-IR spektrumu.....81
Şekil 6.1.2. (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye edilmiş silika jelin FT-IR spektrumu..... 82
Şekil 6.1.3. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1) ligandının FT-IR spektrumu. 82
Şekil 6.1.4. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır(II) kompleksinin (4) FT-IR spektrumu. 83
Şekil 6.1.5. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel(II) kompleksinin (5) FT-IR spektrumu. 83
Şekil 6.1.6. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] ligandının (2) FT-IR spektrumu... 84
Şekil 6.1.7. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) kompleksinin (6) FT-IR spektrumu. 84
Şekil 6.1.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) kompleksinin (7) FT-IR spektrumu. 85
Şekil 6.1.9. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] (3) ligandının FT-IR spektrumu. 85
Şekil 6.1.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) kompleksinin (8) FT-IR spektrumu. 86
Şekil 6.1.11. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) kompleksinin (9) FT-IR spektrumu. 86
Şekil 6.2.1. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1) ligandının TGA/DTG eğrisi.....87
Şekil 6.2.2. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] (2) ligandının TGA/DTG eğrisi. .. 87
Şekil 6.2.3. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] (3) ligandının TGA/DTG eğrisi. 88

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTG	: Derivativ Termogravimetrik Analiz
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
B.M.	: Bohr Manyetosu
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
g	: Gram
^{o}C	: Santigrat Derece
dmso	: Dimetil Sülfoksit
dmf	: Dimetil Formamit

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan, azometin (CH=N) grubu içeren ve genel olarak $RCH=NR^1$ genel formülüyle gösterilen bileşiklere "Schiff Bazı" denir. Schiff bazları, primer aminler ile karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak ta bilinmektedir. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir.

Schiff bazı ligandlarınınn en karakteristik özelliklerinden birisi de metallerle kompleks oluşturmalarıdır. Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları (Park ve ark., 1998, Lu ve ark., 2003), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri (Olie ve ark., 1984), elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman ve ark., 2005), fotokromik özellikleri (Kunkely ve ark., 2001) ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları (Mederos ve ark.,1999) gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca Schiff baz ligandlarının diğer önemli bir çalışması, bu ligandların yaygın olarak çalışılan inorganik katı destek maddelerine immobilizasyonu ile sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında ki kullanımıdır. Katı desteğe tutturulmuş Schiff bazları ve amin uçlu modifiye silika jelden elde edilmiş silika bazlı Schiff bazı yapıların, hidrojenasyon, oksidasyon, izomerizasyon, epoksidasyon ve kükürt içeren hidrokarbonlardan kükürdün uzaklaştırılması gibi belirli organik reaksiyonların katalizlenmesi, farklı çözücü sistemlerindeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu, proteinlerin saflaştırılması, atık sulardaki ağır metal iyonlarının ya da organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir (Serin ve ark. 1988).

Günümüzde ağır metal kirliliklerini gidermeye yönelik pek çok teknik uygulanmaktadır. Bunlar arasında kimyasal çöktürme, membranla ayırma işlemleri, iyon değiştiricili yöntemler, adsorpiyon tekniklerini saymak mümkündür. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Farklı polimerik maddeler ve sentetik reçineler kullanarak yapılan iyon değişimi ve adsorpsiyon teknikleri gelişen ülkelerde pek çok atık su arıtma

prosesinde seçilen metottur. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi için ucuz alternatif teknolojilerin ya da doğada bol bulunan ekonomik inorganik veya organik alternatif sorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Bailey ve ark., 1999, Kumar ve ark., 2000). İyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler belirli teknik uygulamalarla özel hale getirilmeye çalışılmaktadır (Pereira ve ark.,2003 ,Kantipuly, 1990). Polimerik desteğe uygun spesifik fonksiyonel grupların girmesi, desteğe metal kompleksi oluşturma yeteneği kazandırır.

Polimerik desteğin gözlenen başlıca dezavantajları:

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

Bu problemlerin üstesinden gelmek için polimerik reçineler yerine inorganik desteklerin kullanımı önerilmiştir (Deorkar ve ark., 1997). İnorganik desteklerin avantajlarından bazıları:

- İyi bir mekanik kararlılık gösterir.
- Metal iyonlarını sorpsiyonu hızlıdır.
- Şişme özelliği göstermez.
- İyi bir seçimlilik sağlar.

İnorganik maddelerin yüzeyleri inert olduğu için bu yüzeylere ligand özelliği taşıyan grupların doğrudan bağlanması zordur. Ancak bu, yüzeyin aktivasyon veya modifikasyonundan sonra başarılabilir (Unger ve ark., 1990). Yüzey modifikasyonu desteğin mekanik gücünü ve temel geometrisini değiştirmez. Silika jel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Zaporohets ve ark., 1995, Kazantsev ve ark., 1997). Aktif bir adsorban, yüksek seçicilik, deneysel koşullar

altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır (Santos ve ark., 1996, Arakaki ve ark., 1999). Özellikle metal tutma yeteneğine sahip olan çeşitli organik bileşikler ile immobilize edilen silika jel farklı adsorbanlar arasında büyük bir öneme sahiptir (Tong ve ark., 1990, Marshall ve ark., 1983). Silika jel yüzeyleri üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile değişik modifiye silikalar oluşturulmuştur. Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı başlıca silika jel olmak üzere artmıştır. Silika jel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

Silika jel destek maddesinin avantajları:

- ☆ Silika jel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski ve ark., 1998, Arakaki ve ark., 2000).
- ☆ Silika jel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır).
- ☆ Silika jel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski ve ark., 1998).
- ☆ Silika jel de şişme özelliği yoktur (Jal ve ark., 2004).
- ☆ Silika jel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- ☆ Yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kulanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır (Mahmoud ve ark., 2004).

Bu çalışmanın birinci aşamasında silika jel yüzeyi derişik HCl ile geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra bol miktarda distile su ile yıkandı ve 170 ^{o}C deki vakumlu etüvde kurutulup aktif hale getirildi. Daha sonra aktif silika jel yüzeyi, (3-aminopropil)trimetoksi silan bileşiği ile muamele edilerek yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan bu modifiye silika jel yüzeyine, silika-bazlı Schiff bazlarını elde etmek için üç farklı aromatik aldehit bileşiği kovalent bağlanma ile immobilize edildi. Sentezlenen silika bazlı Schiff bazlarının Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlendi. Çalışmanın ikinci aşamasında, hazırlanmış olan silika bazlı

Schiff baz ligandlarının Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerindeki adsorbent özellikleri Atomik Absorpsiyon Spektroskopi cihazında çalışılmıştır.

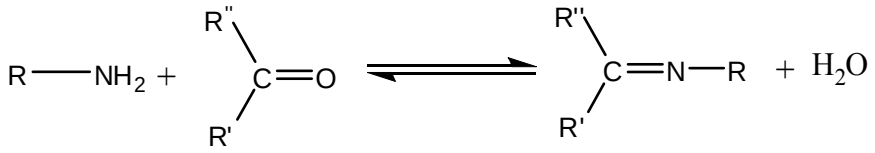
1.1. Schiff Bazları

1.1.1. Schiff bazları ve özellikleri

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir (İkizler, 1993).

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan, N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



Şekil 1.1.1. N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları.

Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif

atom bulunan aminlerle (örneğin: hidroksilaminin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon ortamındaki suyun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan çıkarılan sonuç; diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve ark. 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı oluşturdukları halde, ketonlardan Schiff baz elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gereklidir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilmann 1958 ve Patai 1970).

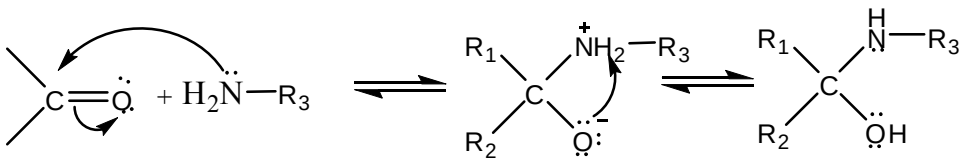
Schiff bazlarının metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabileceği tespit edilmiştir (Birbiçer 1998).

1.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

1. Basamak: Katılma

Birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen π bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir ara ürün oluşturur. Bu ara üründe azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi olur. Oluşan karbonilamin orta derecede kararlı bir ara üründür.



Nükleofilik hücum Kararsız ara ürün Karbonilamin ara ürünü

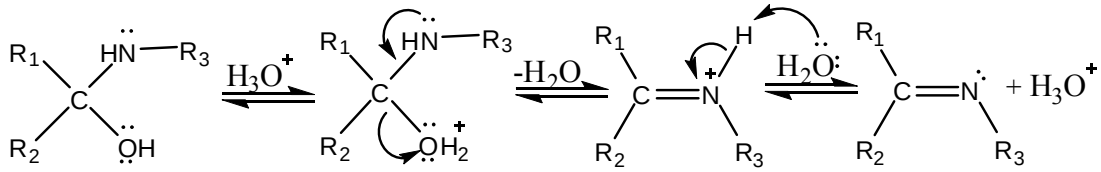
Şekil 1.1.2. Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı.

İkinci basamakta -OH grubu protonlanır ve sonra su olarak ayrılır.

2. Basamak: Ayrılma

Karbonilamin ara ürününün azot ve oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjuge asit oluşturulur. Protonlandırılmış karbonilamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden su ayrılır ve aynı anda

azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot π bağı oluşur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir.



Şekil 1.1.3. Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı.

Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. Mekanizmanın birinci basamağında (Şekil 1.1.2.) protonlanmamış serbest amin karbonil grubuna katılır. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar çok azalır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyici basamak haline gelir (Fessender 2001).

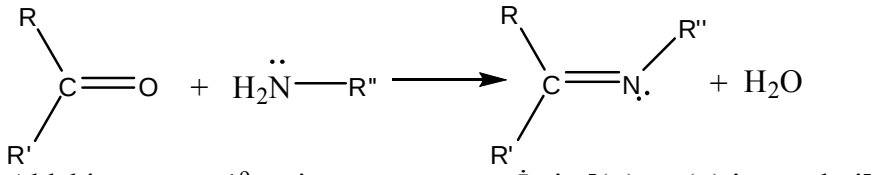
İkinci basamakta (Şekil 1.1.3.) protonlanmış -OH grubu H_2O olarak ayrılır. İlk basamağın (amin katılmasının) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü $–OH_2^+$ zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H_2O şeklinde kolayca ayrılabilir (Fessender 2001).

Asitliğin yüksek olması 2. Basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun (optimum) pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH 3-5 arası). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'da aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin vardır. Bu pH'da yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de yeterli asit vardır (Fessender 2001).

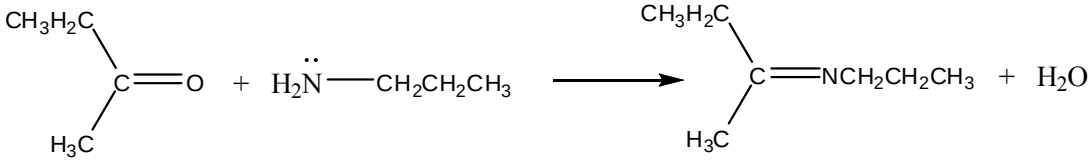
Schiff bazları oluşumunun ultraviyole ışık altında hızlandığı görülmüştür. Bu olayda aldehidin az bir kısmı ışık yardımıyla otooksidasyona uğramakta ve oluşan asit, kondensasyon reaksiyonunda katalizör görevi görmektedir (Aydoğan 1993).

1.1.3. Schiff bazlarının sentezi

1. Aldehit veya ketonların birincil aminlerle reaksiyonundan

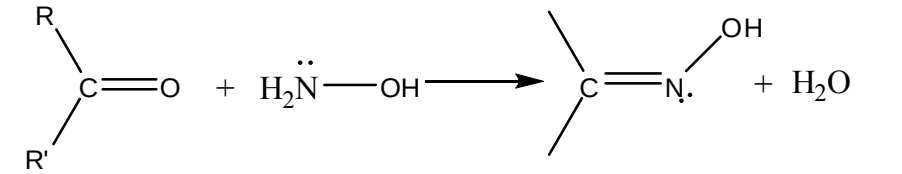


Aldehit veya keton — 1^o amin — İmin [(*E*) ve (*Z*) izomerleri]

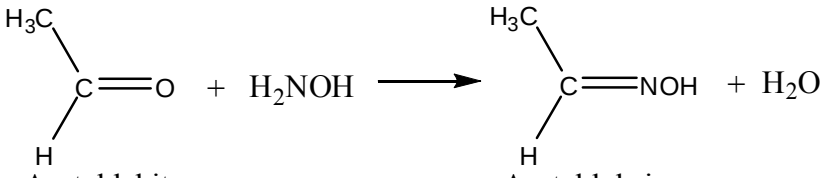


Bütanon — 1^o amin — İmin

2. Aldehit veya ketonların hidroksilamin ile tepkimesinden (Solomons, 2002)

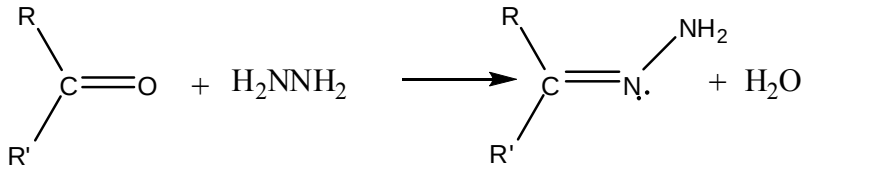


Aldehit veya keton — Hidroksilamin — Oksim[(*E*) ve (*Z*) izomerleri]

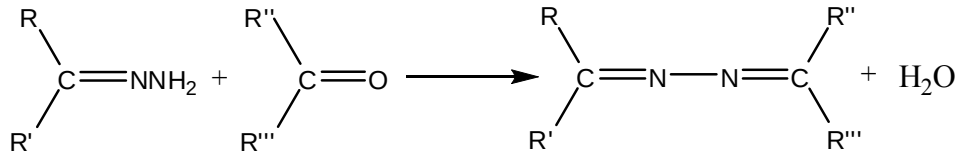


Asetaldehit — Asetaldoksim

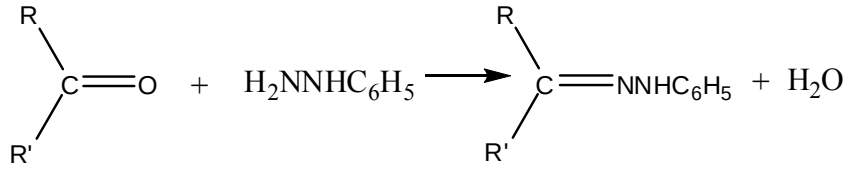
3. Aldehit veya ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile tepkimesinden



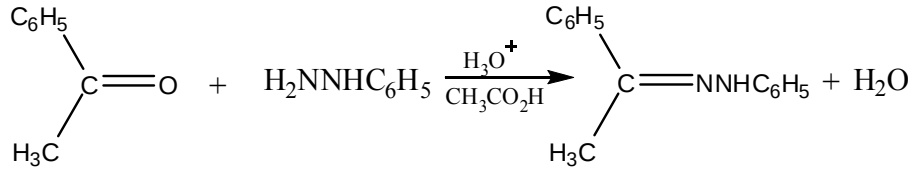
Hidrazin Hidrazon [(*E*) ve (*Z*) izomerleri]



Hidrazon Azin

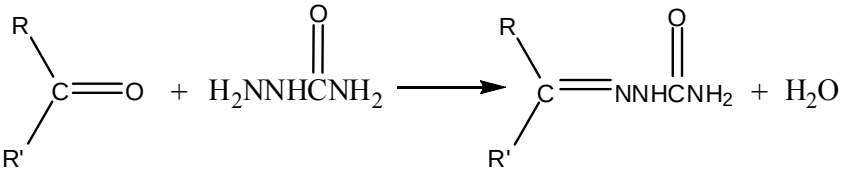


Fenilhidrazin Fenilhidrazon

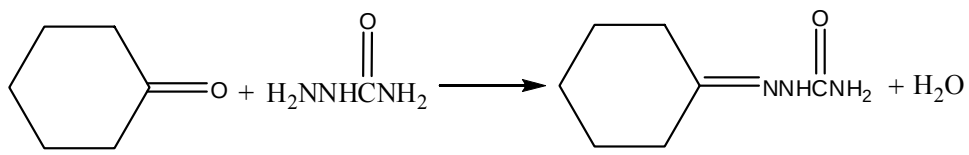


Asetofenon Asetofenon fenilhidrazon

4. Aldehit veya ketonların semikarbazit ile tepkimesinden (Solomons, 2002)



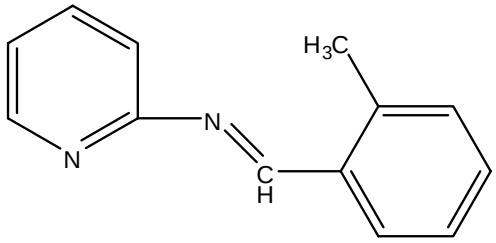
Aldehit veya keton Semikarbazit Semikarbazon



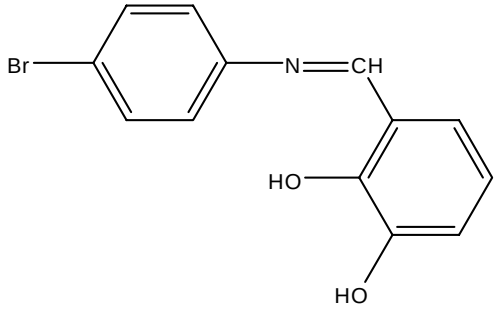
Sikloheksanon Sikloheksanon Semikarbazon

1.1.4. Schiff bazlarının adlandırılması

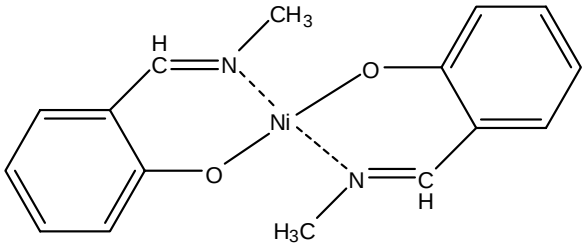
Schiff bazlarının literatürlerde farklı şekillerde adlandırılmalarına rastlanmaktadır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldimin, benzilidenamin, imino veya salisiliden anilin şeklinde adlandırılmaktadır. Aşağıda bazı Schiff bazı türü bileşiklerin kimyasal yapısı ve adları verilmiştir.



N-(Pridil)-2-metilbenzaldimin



3-hidroksisalisiliden-4-aminobromobenzen



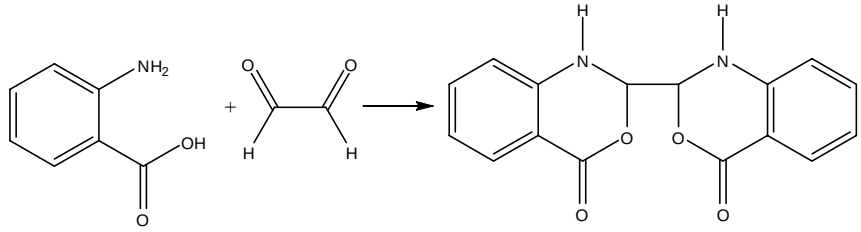
Bis(N-Metilsalisilaldimino)Ni(II)

Şekil 1.1.4. Schiff bazlarının adlandırılması

1.1.5. Schiff bazı ligandları

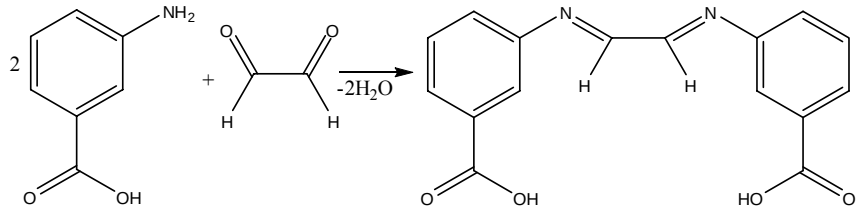
Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda -OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3

gibi gruplar bulunduranlardır (Patai 1970). Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir.



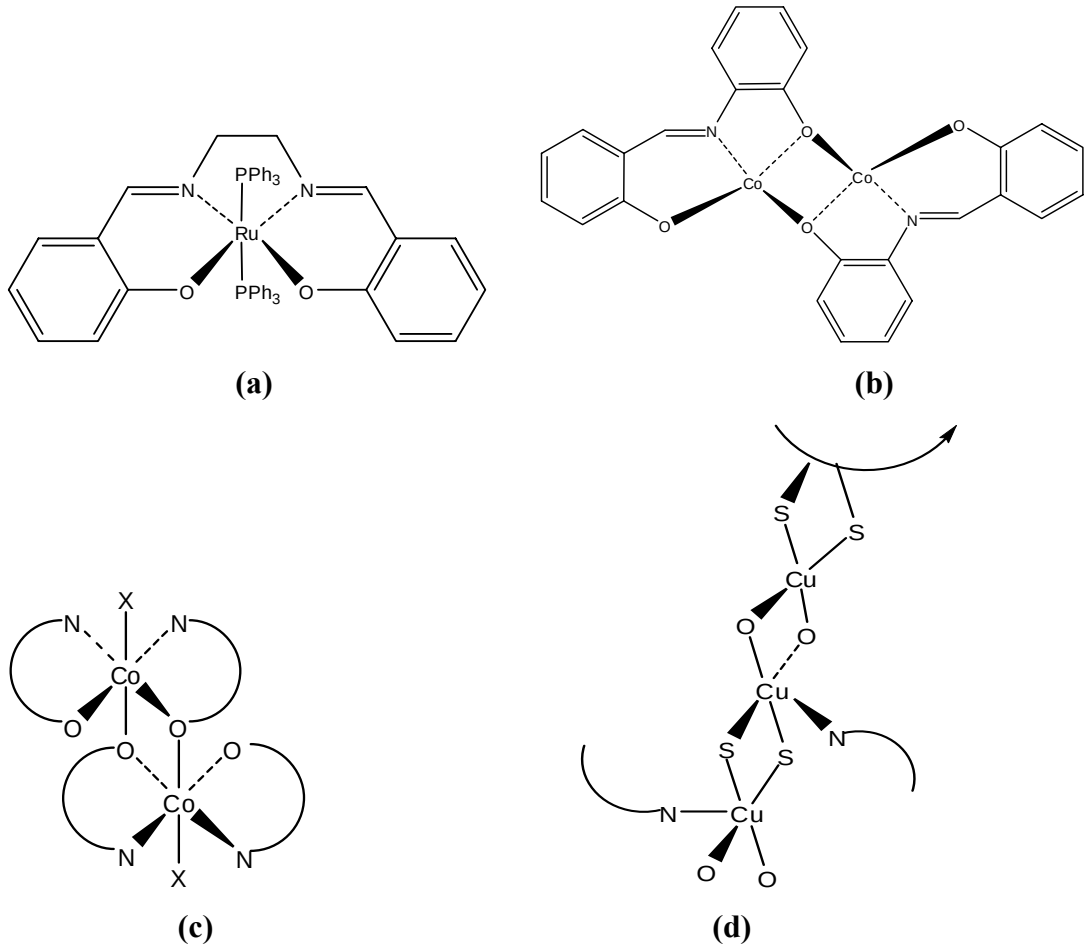
o-aminobenzoikasit diketon 2,2-bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1 benzoksazin)

-OH, $-NH_2$, -SH ve $–OCH_3$ gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir.



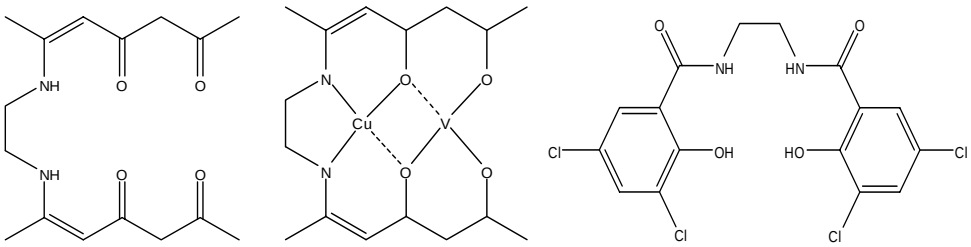
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir liganddır. Diğer Schiff bazları mono-, di, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton ve ark., 1988).

Hem mononükleer hem de dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (Şekil 1.1.5. a,b,c,d).



Şekil 1.1.5. Mononükleer, binükleer, ve polimerik kompleks çeşitleri.

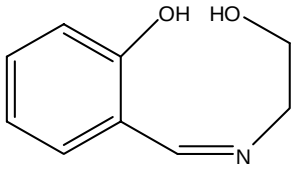
Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II) ya da Mn(II) ile Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri "Comparmental" olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω-etilendiaminlerle kondensasyonundan elde edilebilir (Şekil 1.1.6. a,b,c).



(a) **(b)** **(c)**

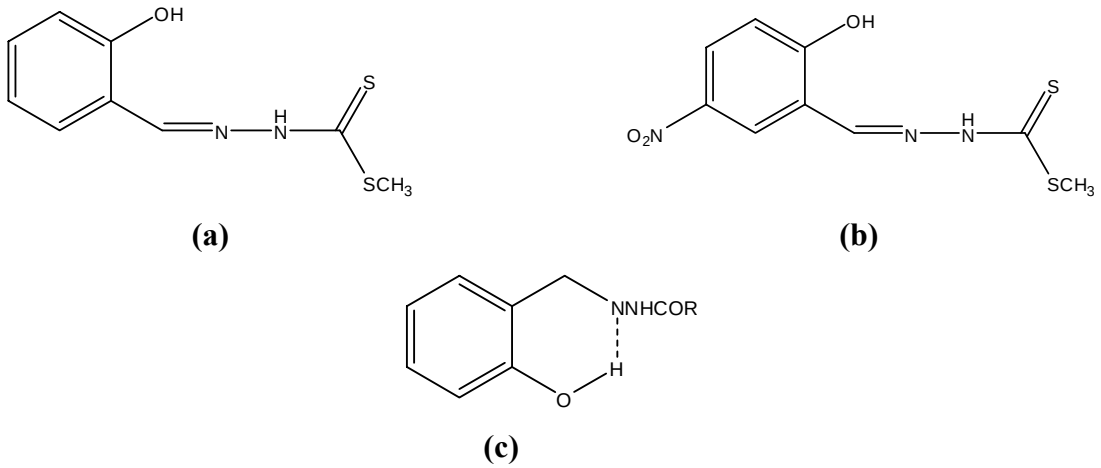
Şekil 1.1.6. Metalleri yan yana tutabilen "Comparmental" ligand çeşitleri.

Binükleer Schiff baz komplekslerinin birçoğu, ONO ya da ONS donör atomları içeren üç dişli Schiff bazları tarafından hazırlanmaktadır. Bu Schiff bazları; salisilaldehit ya da asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondensasyonundan elde edilirler (Şekil 1.1.7.).



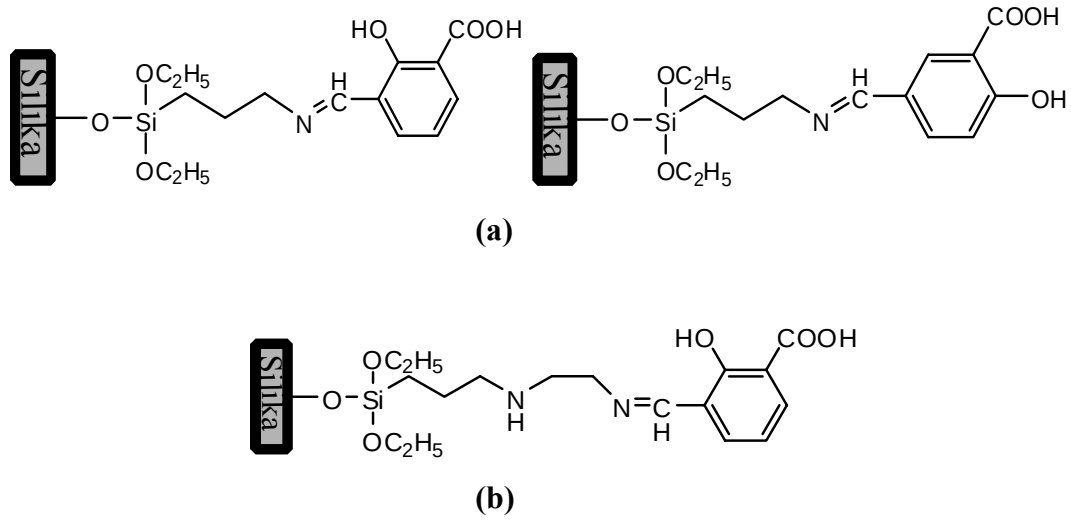
Şekil 1.1.7. ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazı.

Salisilaldehit ile S-metilditiyokarbazit'in ve mutlak etanolde arilhidrazon'un kondensasyonu görülmektedir (Patai 1970) (Şekil 1.1.8. a,b,c).



Şekil 1.1.8. Çeşitli Schiff baz ligandlarına örnekler.

Literatürlerde daha önceden çalışılmış olan birçok silika bazlı Schiff bazları vardır. Bu tür Schiff bazlarına örnek olarak aşağıdakileri verebiliriz (Mahmoud ve ark. 1997) (Şekil 1.1.9. a,b).

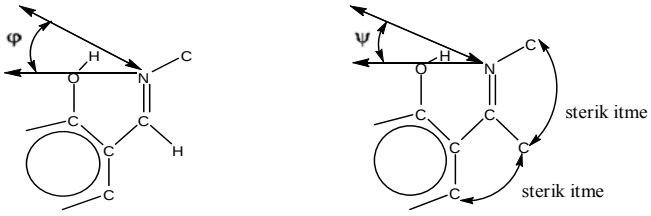


Şekil 1.1.9. Silika bazlı Schiff bazı yapıları.

1.1.6. Schiff bazlarında hidrojen bağı

Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı [O-H···· N (enolform) veya O···H-N (keto form)] oluşmaktadır.

Hidrojen bağının varlığı FT-IR, ^{1}H-NMR gibi spektroskopik analizlerlede kanıtlanmıştır. Örneğin FT-IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1}'de görülen (-OH) gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir (Freedman 1961). Literatürlerde yapılan araştırmalara göre azometin grubu üzerinde yer alan alkil veya aril gruplarının sterik olarak birbirlerini itmesi moleküldeki hidrojen bağının güçlenmesine neden olmakta. Bu durum, sterik itme sonucu moleküldeki şelat halkasının düzlemselliğinin artması ile daha uygun konumda hidrojen bağı oluşmasına imkan tanımasının bir sonucudur (Filarowski ve ark., 1999).

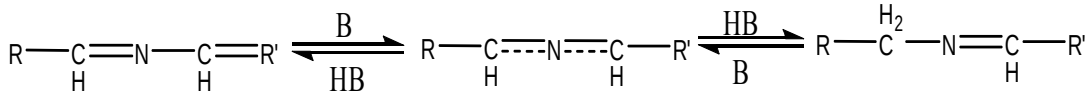


Şekil 1.1.10. Sterik itme sonucu O···N çizgisi ile azotun ortaklanmamış elektronları arasındaki açının değişimi.

1.1.7. Schiff bazlarında tautomerleşme

Atomlarının farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın, hızlı bir denge ile birbirine dönüşebilen izomerlere tautomer ve bu olaya da tautomerizm denir. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında

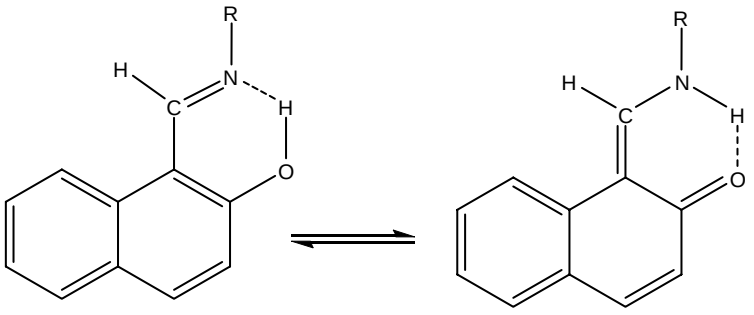
oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar (Şekil 1.1.11.). Bu tautomerleşme de bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır.



Şekil 1.1.11. Schiff bazlarında tautomerizm (B: Baz; HB: asit)

Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α-aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir.

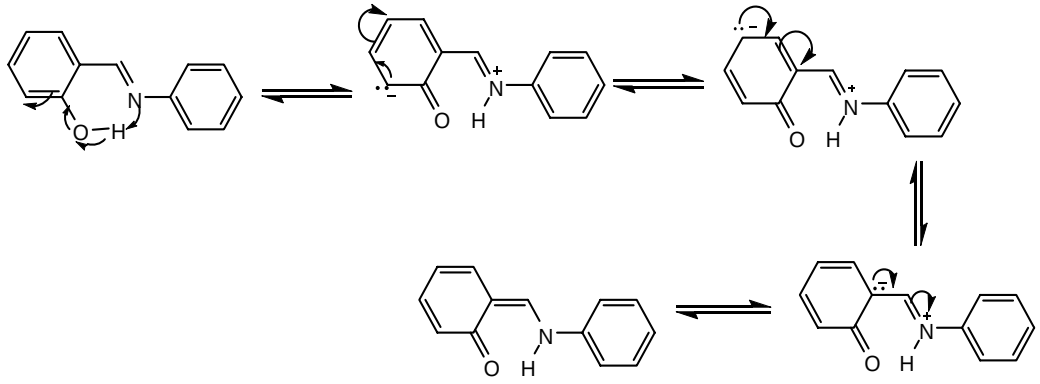
o-Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır. Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, UV-vis spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristallografisi yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 1.1.12. o-Hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi

o-Hidroksi Schiff bazlarının fenol halkasındaki sübstitüentler hidrojen bağının kuvvetini etkilediği gibi tautomerik dengenin de değişmesine neden olmaktadır. OH grubuna göre *o*- ve *p*- pozisyonunda elektron çekici grupların varlığı

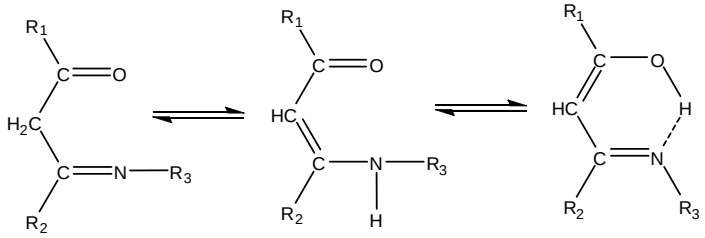
asitliğin artmasını sağladığı gibi, *keto* yapısını rezonans ve indüktif etkiyle kararlı halde tutabildiği için hidrojenin azot atomuna göçmesine neden olur (Şekil 1.1.13.). Böyle bir proton transferi *keto* tautomer oranını artırmaktadır (Glowiak ve ark. 1999, Koll ve ark. 2002).



Şekil 1.1.13. Schiff bazlarında oluşan rezonans yapılar.

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterildi. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV-vis ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

Alifatik β-diketonların monoazometinli türevleri, keto-imin, keto-enamin ve enol-imin olmak üzere üç tane tautomer formülüne sahiptir (Erşahin 2007).



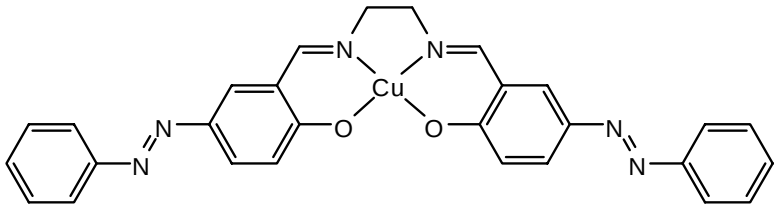
Şekil 1.1.14. Alifatik β-diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları.

1.1.8. Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özelliklerinin ilgi çekmesi onların biyokimya ve aynı zamanda analitik uygulamalardaki öneminden dolayıdır. Aromatik azometinlerin NMR çalışmaları, azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağına yönelikti. Ancak Hammet, σ_p sabiti ile azometin protonunun kimyasal kaymasına substituent etkilerini ilişkilendirmiş ve aldehit halkasındaki para substituentler ile bir ilişkisinin varlığını göstermiştir. Azometinlerin NMR spektrumları, aromatik aldehit halkasında para substitüsyonunun, substituentlerin konjugatif etkisi ile aynı doğrultuda azometin protonunun kimyasal kaymasında değişiklik oluşturduğunu göstermektedir.

Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarının FT-IR spektrumları, karakteristik υ(C=N) ve υ(OH) frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan υ(OH) frekansındaki kaymalar incelenir. Azometin azotu ile yapılan H bağından dolayı oluşan konjuge-şelat halka sisteminin yaklaşık 2700-2800 cm^{-1} aralığında bandı gözlenir ve 3500 cm^{-1} in üzerinde π bağında -OH grubuna ait geniş bir band gözlenir. Kompleks oluşumu ile -OH bandı kaybolur. Schiff bazlarının yapısındaki –N=C- grubunun düzlem içi titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyonlar çevresindeki elektronik değişikliklere karşı çok duyarlı olup iminlerde yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de gözlenmektedir (Kurşunlu 2008).

Khandar ve ark. (2000) çalışmalarında, 5-fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin ile kondensasyon sonucu oluşan Schiff bazından $Cu(CH_3COO)_2.4H_2O$ ile [bis(5-fenilazosalisilaldehit)-etilendiimino]Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 1.16). Ligandların, FT-IR spektrumlarında titreşim bantları O-H 3450 cm^{-1}'de, C-H_{arom} 3050 cm^{-1}'de, C-H_{alif} 2900-2950 cm^{-1}'de, C=O 1666 cm^{-1}'de, C=N 1640 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Kompleksin, FT-IR spektrumunda ise C=N 1630 cm^{-1}, C-H_{alif} 2930 cm^{-1}, C-H_{arom} 3060cm^{-1}'de titreşim bantları gözlenmiştir. Ligandın ^1H NMR spektrumunda protonlarının kimyasal kaymaları; O-H 13,8 ppm (s,2H), CH=N 8,5 ppm, -CH_2 4,04 ppm de (s,4H) gözlenmiş.

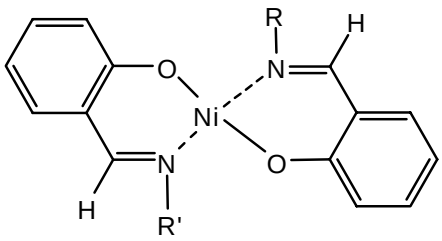


Şekil 1.1.15. Cu(II) kompleksinin yapısı.

1.1.9. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir çift elektron (bağ yapmamış veya ortaklaşmamış elektron çifti) taşıması, bu grubun elektron verici olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur.

Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir. Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 1.1.16.).



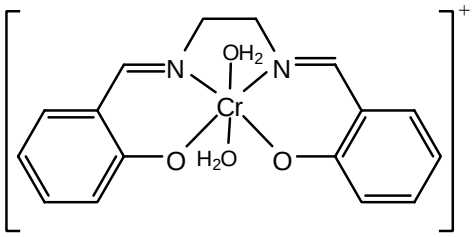
Şekil 1.1.16. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi.

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları kare düzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substituentlerin karakterlerine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni^{2+}, Pd^{2+} ve Pt^{2+} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler (Ni^{2+}: [Ar] $3d^8$ $4s^o$ $4p^o$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapmaları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse, böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde tetrahedral yapıda ve paramagnetik bir kompleks oluşur (Bıçak 1980, Güler ve ark., 1998, Güler ve ark., 2007). Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir.

a) Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri:

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.1.17.).

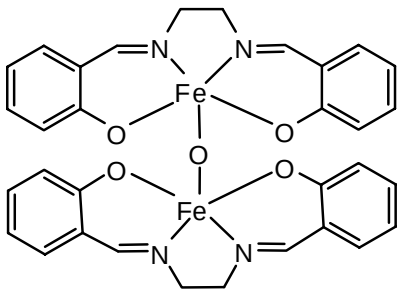


Şekil 1.1.17. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

b) Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

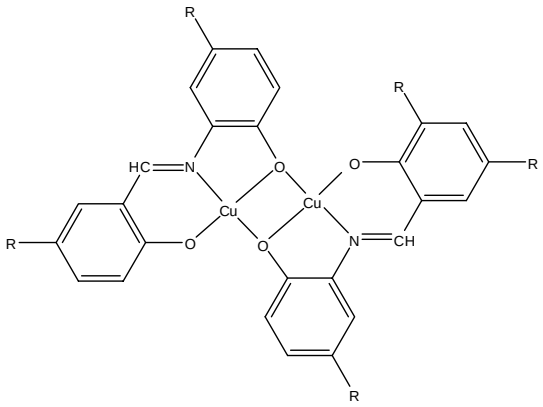
$[\{Fe(Salen)\}_2O]$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil 1.1.18.).



Şekil 1.1.18. Dört dişli salen köprülü kompleksi.

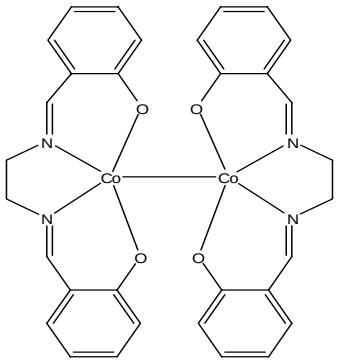
c) Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (İspir 2005) (Şekil 1.1.19.).



Şekil 1.1.19. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali.

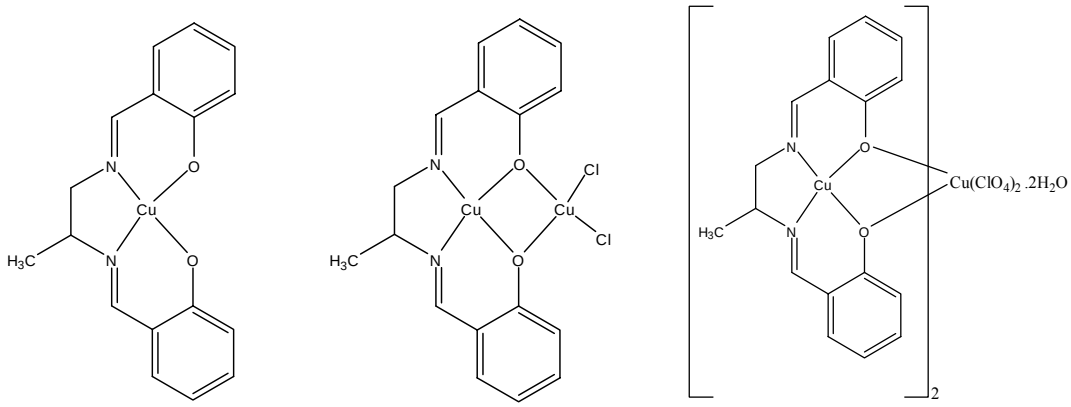
[Co(Salen)]$_2$'nin monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark. 1999) (Şekil 1.1.20.).



Şekil 1.1.20. [Co(Salen)]$_2$ dimerik metal kompleksi.

d) Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin Şekil 1.1.21. (a)'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, Şekil 1.1.21. (b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden Şekil 1.1.21. (c) elde edilmiştir (Şekil 1.1.21.).



(a) **(b)** **(c)**

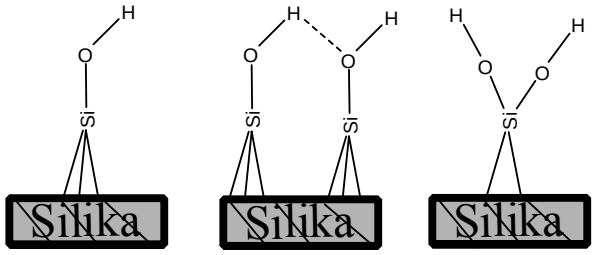
Şekil 1.1.21. Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.

Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'nın mono ve bis şelat türevleridir (Koç 2006).

1.2. Silika jel Kimyası

1.2.1. Silika jelin yüzey kimyası

Geniş spesifik yüzey alanı ile aktif silika yüzeyi, adsorpsiyon ve iyon değişiminde büyük öneme sahiptir. Aslında silika yüzeyinin şekli bilinmemesine rağmen bu özellikler oldukça fazla çalışılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel veya silika jelin yüzeyinin direkt olarak ölçülmesi atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) silika yüzeyinin özel bir probe ile taranmasına dayalı olarak yapılabilmektedir. Yüzeyde yapı ya yüzey üzerinde oksijen atomuna sahip olan siloksan grupları (≡Si-O-Si≡) ya da silanol grupların (≡Si-OH) birkaç formundan biri ile sonlanır. Silanol grupları yüzey üzerinde üç farklı şekilde bulunabilir (Şekil.1.2.1.):



İzole edilmiş silanol Vicinal silanol Geminal silanol

Şekil 1.2.1. Yüzey silanol türlerinin şematik gösterimi.

İzole silanol gruplarına serbest silanol grupları da denilmektedir ve bu yapıda yüzeye üçlü bağla bağlanmış olan silikaya dördüncü bağ ile hidroksil (-OH) molekülü bağlanmıştır. Vicinal silanollere köprü silanol grubu da denilmektedir. Bu grupta iki tane izole silanol grubu –H bağı ile aralarında köprü kurularak oluşmaktadır. Üçüncü tür olan geminal silanoller, bir silika atomuna iki adet hidroksil grubunun bağlanması ile oluşmaktadır. Bu üç farklı türde silanol grubunun

enstrümental metotlar kullanılarak tayin edebileceği belirtilmiştir. Infrared spektroskopisi kullanarak bu silanol gruplarının hangi adsorpsiyon bantlarında pik vereceği belirlenmiştir (Jal ve ark. 2004).

Yüzey silanollerinin asiditeleri, yüzey özelliklerinin belirlenmesini sağlar. Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde silika jel parçalanır. Silika jel türlerinin asitlik sıralaması şöyledir:

Serbest silanol > Geminal silanol > vicinal silanol

1.2.2. Silika jel yüzeyinin infrared spektroskopisi (FT-IR) ile karakterizasyonu

Silika yüzeylerinin karakterizasyonu ve yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının hangi tür silanol grubuna ait olduğunun belirlenmesi için infrared spektroskopisi kullanılmaktadır. Farklı silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki (400-4000 cm-1) pik yerleri Tablo 1.2.1 de belirtilmektedir. 3747, 3680 ve 3535 cm^{-1} de yerleşen 3 band sırasıyla izole edilmiş, geminal ve vicinal silanol gruplarını gösterir. Vicinal silanol grubuna bağlanan hidrojen geniş bir pike sahiptir ve absorbansı ≈ 3660 cm^{-1} de yer alır. Geminal silanolün absorbansı izole edilmiş silanolün absorbansı ile birleştiği için FT-IR hesabından tam olarak ayrılamaz. Bunun yanında silika jel yüzeyi vakumda yüksek sıcaklıkta tutulduktan sonra sadece izole edilmiş yüzey silanolü FT-IR absorbansı gösterir (Hatay 2006).

Tablo 1.2.1. Silanol gruplarının orta FT-IR aralığındaki (400-4000 cm^{-1}) pik yerleri

Silanol Türleri	***Adsorpsiyon bandı, cm^{-1}***
Yüzey üzerindeki izole edilmiş silanol	3745
Yüzey üzerindeki vicinal silanol	3660(geniş)
Yüzey üzerinde adsorblanan moleküler su	3400,1627

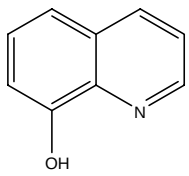
1.2.3. Silika jel'in yüzey modifikasyonu

Silika jel yüzeyinin modifikasyonu, yüzeyin kimyasal bileşiminin tamamen değişmesine yol açan proseslerin tamamı ile ilgilidir. Adsorban yüzey ya fiziksel uygulamalar ile silika yüzeyinin silanol ve siloksan konsantrasyonunun değişmesine yol açarak, ya da kimyasal uygulamalar ile silika yüzeyinin kimyasal yapısıının değişmesi ile modifiye edilebilmektedir. Bu iki proses ile silika jel yüzeyi fiziksel olarak ve kimyasal olarak modifiye edilmiş olmaktadır. Silika yüzeyinde şelatlaşan moleküllerin kimyasal sorpsiyonu ile yüzeyin hareketsizlik, sağlamlık ve suda çözünmezlik gibi bazı özellikler kazandığı ve bu sebeple analitik uygulamalarda özellikle seçimlilik çalışmalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Jal ve ark. 2004). Yüzeylerin kimyasal modifikasyonu için kullanılan en yaygın metodun immobilizasyon olduğu belirtilmiştir. Yüzey üzerindeki grupların adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, -H bağı oluşumu veya diğer etkileşimler ile kolay bir şekilde bağlanabileceği ve bu yolla kimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler elde edilebileceği bildirilmiştir (Gübbük 2006).

1.2.3.1. Fiziksel modifikasyon

Bu metotta modifiye edilen madde ya destek maddesinin gözeneklerine girer ya da adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerle tutunur. Fiziksel yolla silika jel yüzeyinin modifikasyonuna örnek verecek olursak:

Kasahara ve ark. (1993), Pyell ve ark. (1992), 8-Hidroksikinolin'i (8-HQ) aktif silika ile basit bir şekilde karıştırarak silika jel üzerine immobilize etmişler.

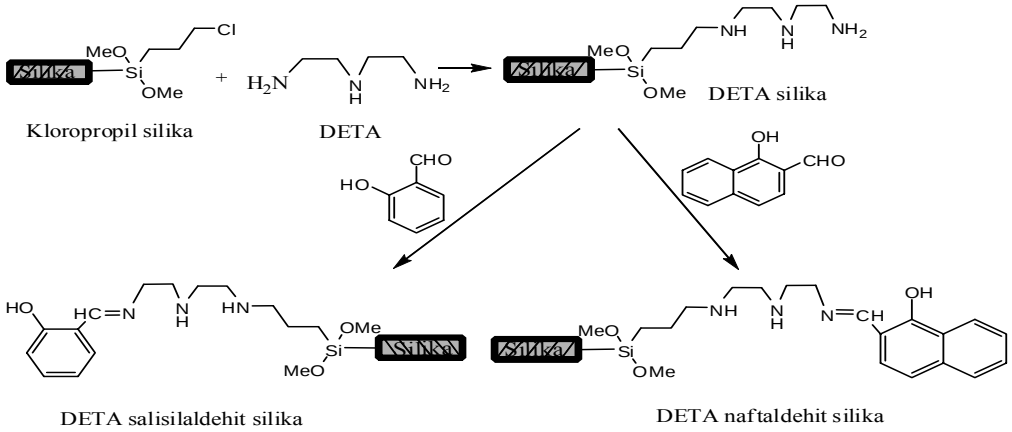


8-hidroksikinolin (8-HQ)

1.2.3.2. Kimyasal modifikasyon

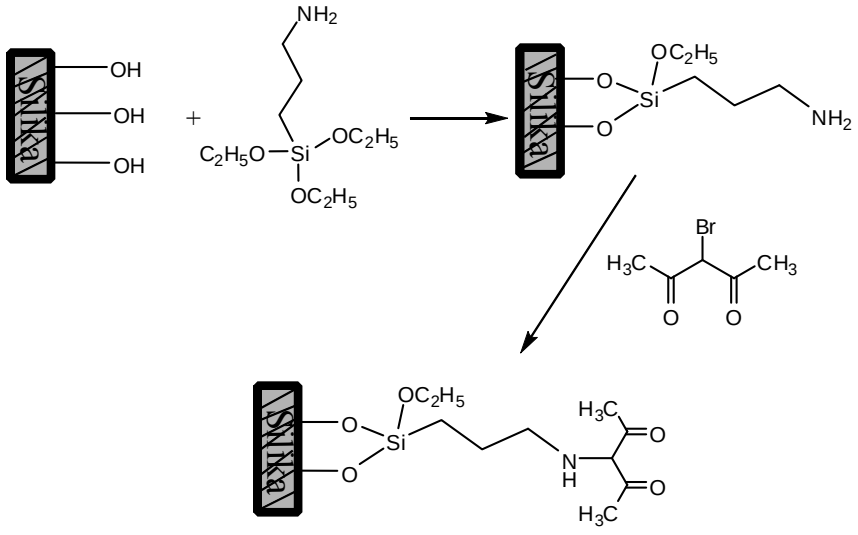
Kimyasal modifikasyon moleküllerin yüzeye kovalent bağlanması ile oluşmaktadır. Kovalent bağlanmada, silika jel yüzeyinde dağılmış olan yüzey silanol gruplarının aktif H atomları, inorganik destek silika jelde bazı organik yapılar oluşturmak için organosilil grupları ile reaksiyon verir. Kimyasal maddeler ile silika jel yüzey modifikasyonunun uygun metotları, organik maddelerin immobilizasyonu için başlatıcı olarak rol oynayan ticari silan maddeleri ile yüzey hidroksil grubunun reaksiyonunu içerir. Bu silanlama maddeleri istenilen uç fonksiyonel grubu oluşturmak için yüzeydeki silanol grupları ile reaksiyon verir. Bu şekilde oluşan Si-O-Si-C kısmı (silika jel desteğine sağlam bağlanmayı ve modifikasyonu daha ileriye götürmeyi sağlar) bifonksiyonel doğaya ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir. Kimyasal modifikasyon yoluyla yapılan çalışmalara örnek verecek olursak:

Soliman ve ark. (2001), mono ve bis-naftaldehit ve salisilaldehit Schiff baz ligandlarını silika jel yüzeyine immobilize etmişlerdir. 3-kloropropiltrimetoksisilan ile fonksiyonelleştirilen silika jelle dietilentriamini (DETA) muamele etmişler ve oluşan ürünüde 2-hidroksi-1-naftaldehit veya salisilaldehit ile immobilize etmişlerdir (Şekil 1.2.2.).



Şekil 1.2.2. Dietilentriamin ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 2-hidroksi-1-naftaldehit ve salisilaldehitin immobilizasyonu.

Gambero ve ark. (1997), Silika jel yüzeyini β-diketonamin grupları ile kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye ettikleri silika jele 3-bromopentandionu immobilize etmişlerdir (Şekil 1.2.3.).



Şekil 1.2.3. 3-aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika yüzeyine 3-bromopentandionun immobilizasyonu.

1.2.4. İmmobilizasyonda kullanılan destek katıları

Destek katısı, ligandların ya da metal komplekslerinin kovalent olarak bağlandığı çözünmeyen ve genellikle katı materyallerdir (matriks). Bu güne kadar destek katısı olarak karides kabuğundan (kitin) bitki polenlerine, deniz kumuna, volkanik topraklara ve işlem görmüş deniz yosununa kadar değişen yüzlerce madde tanımlanmış ve kullanılmıştır (Gürten 2004).

Son yıllarda, kromatografide kimyasal bağlı faz, katyonların sulu ve susuz çözücülerden ekstraksiyonu, katalitik ve iyon değiştirici reaksiyonlar, elektronik, seramikler ve biyomühendislik gibi bir çok uygulama alanında, mekanik olarak stabil, sentetik veya doğal katı matrikslerin kullanımına eğilim olduğu bilinmektedir.

Keşfedilen önemli özelliklerinden birisi, katı yüzeyinde eser element adsorpsiyonudur. Çözeltide metal iyonları ile kompleks oluşturan donör atomların ve/veya fonksiyonel grupların ve metal iyonlarının özellikleri, ekstraksiyonda primer faktördür. Şelat oluşumuna katılan donör atomlar genellikle fenol, karbonil, karboksilik, hidroksil, eter, fosforil, amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril, amid, tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat, bisülfit gibi yapılarda bulunan oksijen, azot, fosfor ve sülfür atomlarıdır. Metal iyonlarına karşı immobilize olan fonksiyonel gruplar ile yüzeyin seçiciliği, modifiye edicilerin boyutu, yüklenen grubun etkinliği ve sert-yumuşak asit-bazın karakteristikleri gibi faktörlere bağlıdır. Uygun şartlar altında metal kompleksler oluşturmak için polimerik matrikse bazı spesifik fonksiyonel grupların bağlanması, metal türleri ile reaksiyon verme kabiliyetlerini belirler.

Düşük kinetik, organik maddenin tersinir olmayan adsorpsiyonu, şişme, birçok kimyasal çevreye karşı duyarlılık ve modüler işlemde mekaniksel kararlılığın kaybı polimerik reçine tarafından sergilenen temel dezavantajlardır. Bu problemler polimerik reçinenin yerine inorganik destek maddelerinin kullanımını gerektirmektedir. İnorganik destek maddelerinin avantajlarından birkaçı aşağıdaki gibi sıralanabilir:

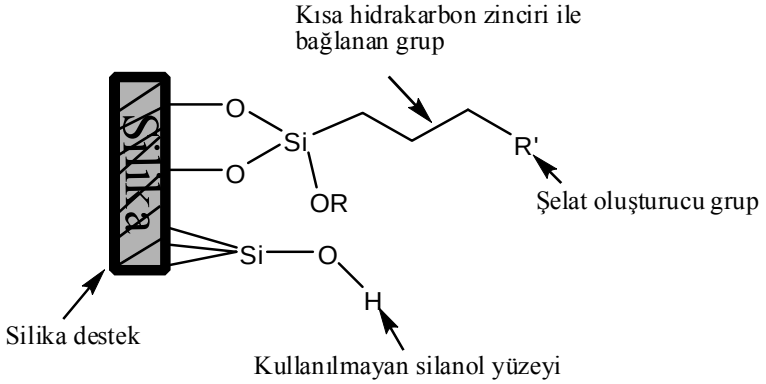
(a) İyi seçicilik
(b) Şişmeme
(c) Metal iyonlarının hızlı sorpsiyonu
(d) İyi mekaniksel kararlılık

İnorganik yüzeylere şelat oluşturucu grupların direkt bağlanması yüzeyin inert olmasından dolayı zordur. Bununla birlikte, bu durum yüzey aktivasyonu/modifikasyonu ile aşılabilir. Silika yüzeyine fonksiyonel grupların kimyasal bağlanması, immobilize edilen molekülün yüzeyden ayrılması substrata molekülün güçlü bir kovalent bağ ile bağlanmasından dolayı engellendiği için, eşsiz bir avantaj sağlar.

İyon-değiştirme reçineleri, selüloz, lifler, aktif karbon, kum, kil, zeolitler, polimerler, metal oksitler ve oldukça yaygın olarak kullanılan silika gibi katı matriksler üzerine, şelat oluşturucu organik reaktifler, polimerler, metal tuzları, doğal

bileşikler ve bazı mikroorganizmalar gibi modifiye edicilerin immobilizasyonuna ait birçok kaynak bulunmaktadır. Gruplar veya bileşiklerin immobilizasyonu üzerine yapılan araştırmalar, modifiye edici ile destek maddesinin yüzeyi arasında gerçekleşen sübstitüsyon reaksiyonuna bağlıdır. Aktif bir adsorbent iyi sorpsiyon kapasitesine, deneysel şartlar altında kimyasal kararlılığa ve özellikle mükemmel bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Farklı adsorbentler arasında, özellikle metallerle şelat olurturma yeteneği olan çeşitli organik bileşikler ile immobilize işlemi gerçekleştirilen silika jel büyük ilgi toplamıştır. Silika yüzey üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu çeşitli modifiye silika yapıların elde edilmesinde başarı ile kullanılmıştır. Silika yüzey, yüzeyde bir kovalent bağ oluşturmak için silan reaktifiyle etkileşir. Silika yüzeye organik fonksiyonel grupların bağlanması ile yüzey silanol organofilik özelliklere sahip olan yeni bir organofonksiyonel yüzeye kısmen dönüşümektedir. Böylece ligand-aşılı silika yüzeyi bir dizi özellikler kazanır.

Silika yüzeyinde direkt olarak adsorplanan bir şelat molekülü silanol bölgede sterik engeller oluşturur ve yüzeye bağlanmaya gelen moleküllerin sayısını kısıtlar fakat silika yüzeye daha iyi bir adsorpsiyon özelliği de katabilir (Jal ve ark. 2004).



Şekil 1.2.4. Silika yüzeyinde şelat oluşturucu gruplar.

Bu bağlamda, trimetoksi(merkaptopropil)silan ile modifiye edilmiş silikanın metal kompleks oluşturma özellikleri önemlidir (Arakaki ve ark. 2000). Çünkü:

(a) Metal iyonları için immobilize edilmiş grubun eğilimi (istekliliği) güçlüdür.
(b) Grubun hareketliliğini artıran, kısa hidrokarbon zincirinin sonuna bağlanan tiyol grubu, metal iyonları ile karşılaşma olasılığını artırır.
(c) Propil zinciri silanol çevresinde sterik engel oluşturarak metal iyonları ile reaksiyon için silika yüzeyinden uzakta daha fazla kullanıma hazır tiyol grupları oluştururlar.

Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı özellikle silika üzerinde, son otuz yılda artmıştır, çünkü silika diğer organik/inorganik desteklere göre aşağıda listelenen bazı avantajlara sahiptir.

(a) Silika üzerine immobilizasyon sonucunda, anorganik iskelet içinde pendat fonksiyonel gruplar sağlayan silanizasyon vasıtalarının çok sayıda türleri oluşur,
(b) Silika yüzeyine bağlanma diğer organik polimerik desteklere nazaran daha kolaydır,
(c) Yüzey çalışmaları için en popüler substratlardan biri silika jeldir. Silika jelin ticari olarak ilk kullanılan olması ve sonuçların analiz ve yorumunun kolay olmasını sağlayan sabit bileşimli oldukça spesifik yüzey alanına sahip olması popülaritesini artırmıştır,
(d) Silika jel geniş kütle değişim karakteristiklerine ve şişmeme özelliğine sahiptir,
(e) Silika destek organik çözücülere karşı büyük direnç gösterir,
(f) Silika çok yüksek termal dirence sahiptir (Jal ve ark. 2004).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak tarif edilebilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı

maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması değişik bağlarla olur. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır.

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon da bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir.

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Atom veya moleküllerin ayrışmadığı durumlarda her iki adsorpsiyon türüne de Langmuir izotermi uygulanır (Hatay 2006).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir.

1.3.1. Adsorpsiyon izotermleri

İzoterm: sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir.

A) Freundlich izotermi

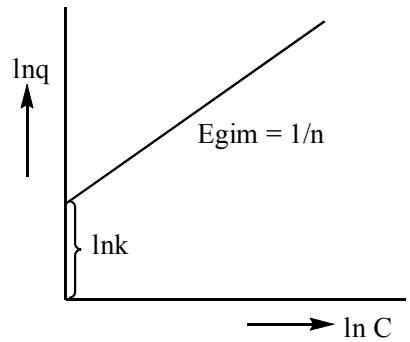
Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$q = k\, C^{1/n}$$

Burada q, 1 g katının adsorbe ettiği madde miktarı; C, adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu; k ve n de ampirik parametreleri göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C$$

şeklinde gösterilebilir ve lnq ile lnC arasında bir grafik çizilirse, şekilde görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan ln k (dolaylı olarak k), doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir (Pekin, 1996).



Şekil 1.3.1. Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.

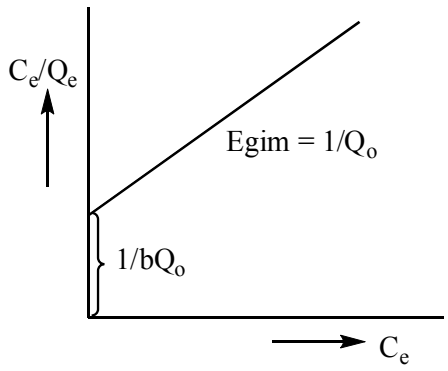
B) Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C_e / q_e = C_e / Q_o + 1/ Q_o b$$

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban) C_e : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol çözeltide kalan bileşen / L çözelti)
Q_o: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g) b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorsiyon dengesi kurulur (Hatay 2006).

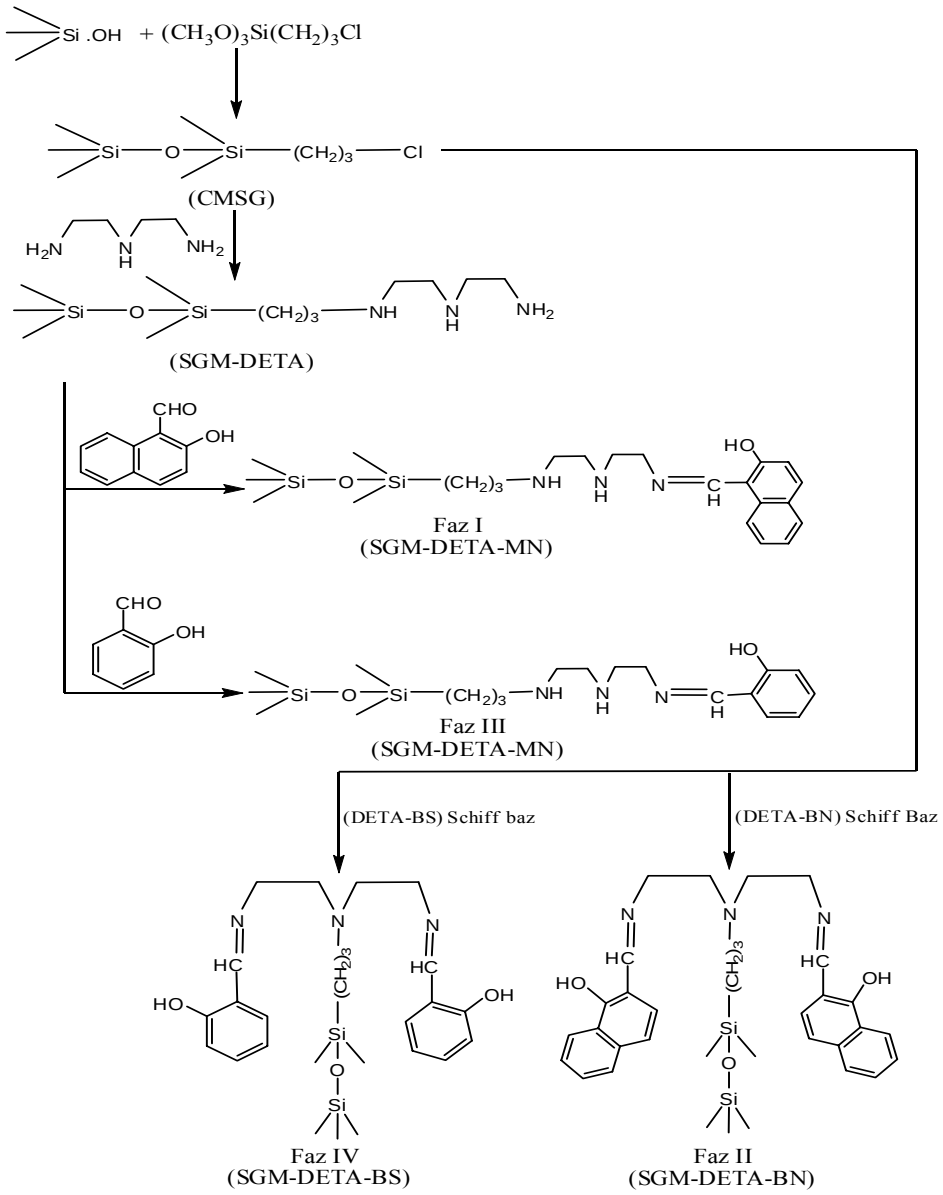


Şekil 1.3.2. Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI

2.1. Literatür Araştırması

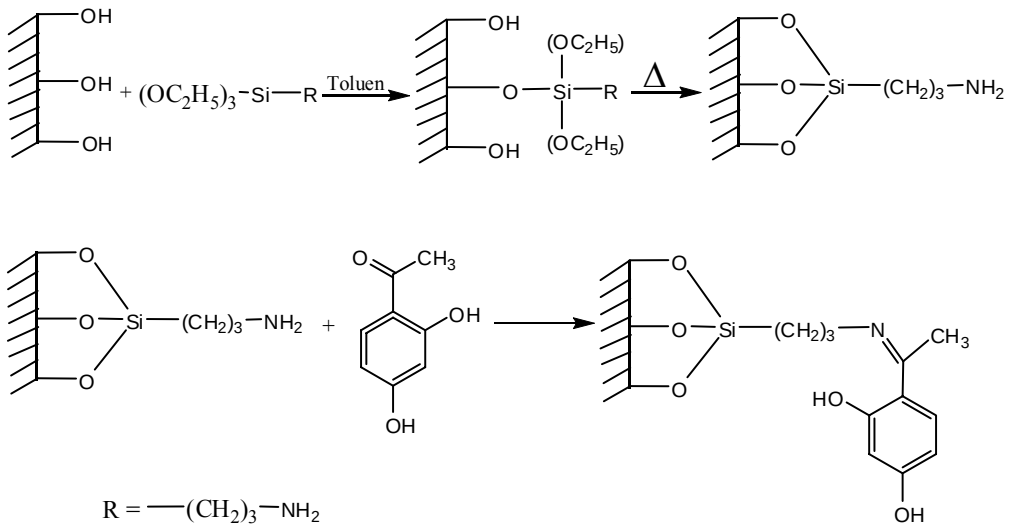
Soliman ve ark. 2001, silika jele immobilize edilmek üzere dört yeni metal şelat Schiff bazı (**I-IV**) sentezlemişler. Faz **I** ve **III** de elde edilen Schiff bazları; dietilentriaminle modifiye edilen silika jel ile sırasıyla naftaldehit ve salisilaldehit'in etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Bununla birlikte faz **II** ve **IV** 3-kloropropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş silika jel ile dietilentriamin'in bis-naftaldehit ve bis-salisilaldehit Schiff bazlarının etkileştirilmesiyle oluşturulmuştur. Böyle yeni fazların karakterizasyonu, bu fazların Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonlarının seçici ekstraksiyon veya ayırmaya karşı yetenekleri çalışılmış, pH ve bağlanma zamanının bir fonksiyonu olarak hem banyo hem de kolon teknikleri ile değerlendirilmiştir. Faz **III** ve **I** Cu(II) ekstraksiyonuna karşı yüksek performans gösterdiği ve Cu(II) sorpsiyonların sırasıyla 0,957 ve 0,940 mmol g^{-1} olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, faz **IV** ve **II** ise hem Cu(II) hemde Fe(III) iyonlarına karşı büyük affinite göstermiştir. Düşük pH'larda bütün fazlarda metal adsorpsiyonunun düşük verimde olduğu belirlenmiştir. **III** ve **I** fazlarının donör bölgelerinin (fenolik hidroksil grup oksijeni ile birlikte dietilentriamin ve azometin azotu) tam olarak aktif olduğu oysa **IV** ve **II** fazlarında sadece oksijen ve azometin azotu ile kısmen olarak aktif olduğu belirlenmiştir. Artan termal kararlılık sırası ise **IV < I I< I < III** olarak verilmiştir.



Şekil 2.1.1. I-IV fazlarının sentez yöntemleri.

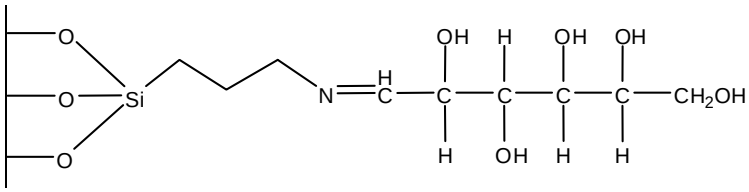
Goswami ve ark. 2002, yeni bir şelat oluşturucu destek maddesi sentezleyerek, elde ettikleri desteğin metal tutma özelliğini araştırmışlardır. 3-aminopropiltrietoksi silan ile fonksiyonlaştırılan silika jel yeni bir ligand özelliği taşıyan yüzey hazırlamak için resacetophenone ile reaksiyona sokulmuştur. Sentezlenen bu maddenin flame AAS ile Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn ve Co tayini yapılmadan önce ön deriştirmesi ve ayrımı için ^{13}C-NMR ve DRIFT (diffuse

reflectance infrared fourier transform) kullanılmıştır. Kantitatif tutma için optimum pH değerleri Cu için 6,0-7,5, Pb için 5,5-7,5, Zn için 5,0-7,0, Co için 6,5-7,5, Ni için 6,0-7,5 ve Cd için 6,0-7,0 dır. Bütün metaller 3 mol dm^{-3} HCI veya HNO_3 ile desorplanmıştır. Adsorbanın gramı başına metal iyonları tutma kapasitesi 57,8-365,0 µmol olduğu belirlenmiştir. Bu metal iyonlarının tutunmasında $NaNO_3$, NaCl, NaBr, Na_2SO_4 ve $NaPO_4$ elektrotları ve Ca(II) ve Mg(II) katyonları için tolerans limitleri kaydedilmiştir. Ca, Co, Zn, Cu, Fe, ve Ni için ön deriştirme faktörleri sırasıyla 200, 300, 150, 250, 250, 200 ve 200 olarak bulunmuştur. Eğer metal iyonlarının toplam yükü tutma kapasitesinden daha az ise metallerim hepsinin tayini ve aynı anda zenginleştirilmesinin mümkün olabileceği kanısına varılmıştır.



Şekil 2.1.2. Resaceptofenon'un silika jel yüzeyine immobilizasyonu.

Wang ve ark. 2005, SBA-15 destek maddesi üzerine aşılama metoduna göre fonksiyonlu poliol maddesini immobilize etmişler ve elde ettikleri immobilize materyalin bor metaline karşı yüksek seçimlilik gösterdiğini bulmuşlardır.

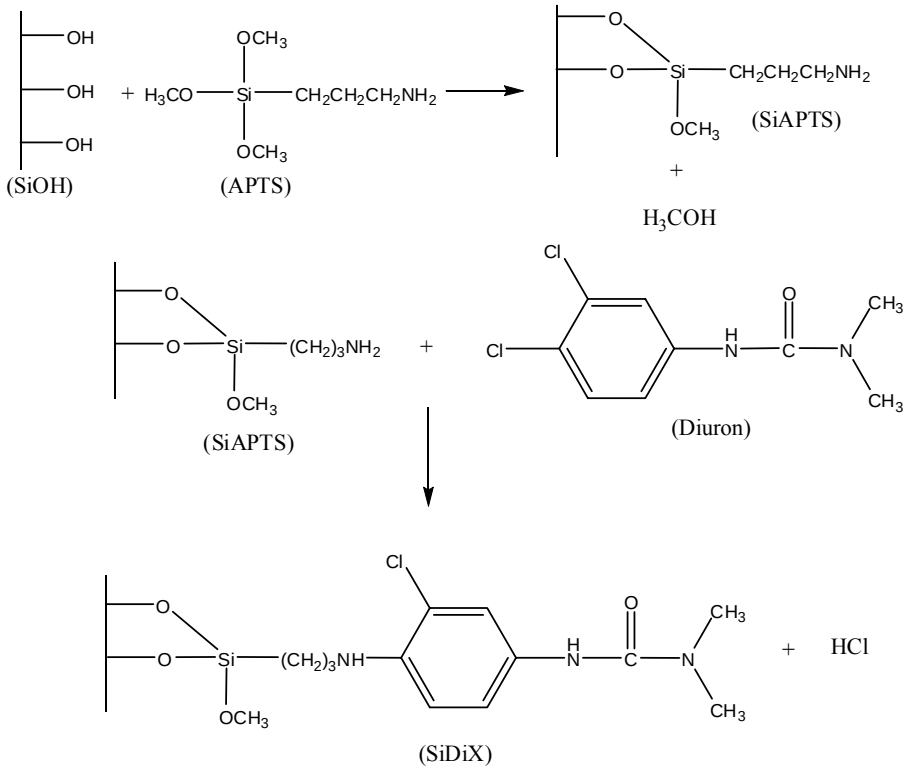


Şekil 2.1.3. İmmobilizasyon ile elde edilen materyalin şematik gösterimi.

SBA-15 maddesini destek maddesi olarak kullanma sebeplerinin, molekülün yapısı, hidrofilikliği, sağlamlığı, yeniden fonksiyonelleştirmeye uygun olması ve adsorban madde olarak kulanıbilmesi olarak belirtilmiştir. Poliol ile fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 destek maddesinin bor izotoplarını ayırmada da kullanılabilmesinin uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Prado ve ark. 2001, ilk basamakta silanlama ajanı 3-trimetoksisililpropilamin ile silika jel reaksiyona sokulduktan sonra bu modifiye silika yapının üzerine 3-(3,4-diklorofenil)-1,1-dimetilüre'yi (diuron) immobilize etmişlerdir.

Pestisid, silanlama maddesinin mevcut amin gruplarına kovalent olarak bağlanmıştır (silikanın her bir gramı başına 1,03 mmol amin bağlanmış). FT-IR, ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektrumlarından elde edilen veriler ile reaksiyonun pestisid'in aromatik halkasının para pozisyonu üzerindeki klor ile silika'ya bağlanan amin grubunun azotu arasında gerçekleştiği kanıtlanmıştır.



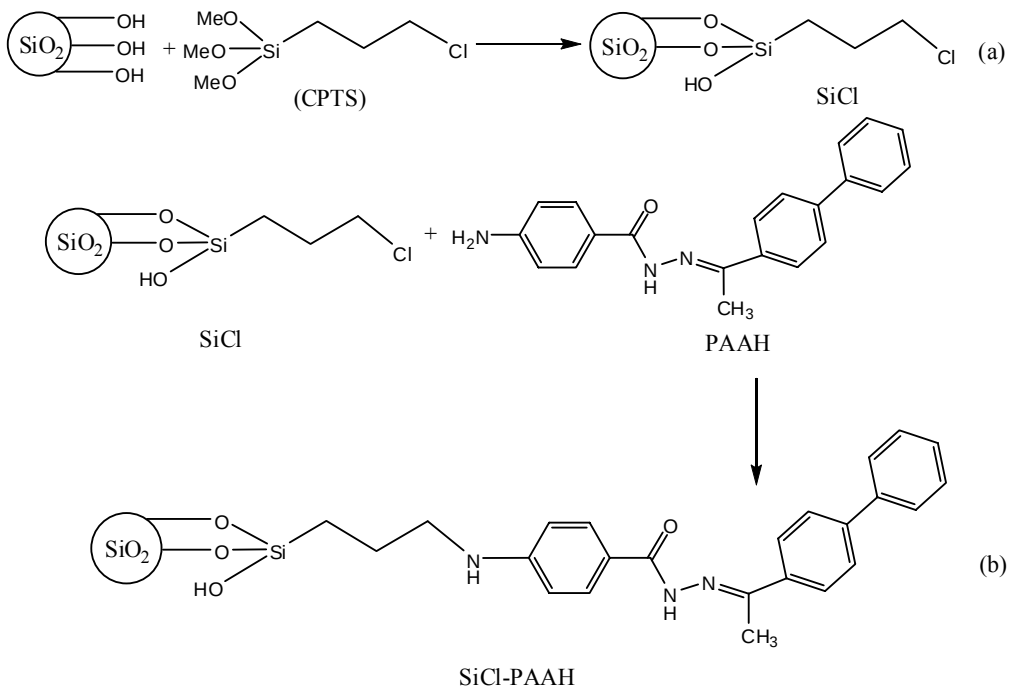
Şekil 2.1.4. SiAPTS yüzey üzerine diuron'un immobilizasyon reaksiyonu.

Jal ve ark. 2004, katı destek maddesi olarak özellikle silika jelin mekanik olarak sağlamlığından faydalanılması ve silika jel yüzeyine organik ligandın direkt veya kovalent olarak bağlanmasını ve bunun yanında eser elementlerin de bağlanabilirliğini araştırmışlardır. Silika jel yüzeyinin kimyasal modifikasyonunu incelemişlerdir. Modifiye yüzeyin karakterizasyon teknikleri silika yüzeyine organik veya inorganik çeşitli grupların bağlanması ile fonksiyonlu silika yapı sentezlenmesi için kullanılan metotları belirtmişlerdir. Çeşitli yapılarda modifiye silika yüzeylerinin analitik uygulamalarında özellikle kompleks karışımlardan eser elementlerin saf su elde edilebilecek kadar uzaklaştırılabileceğini önermişlerdir.

Meyer ve ark. 2001, metal tuzların adsorpsiyonu için hazırladıkları poli(1,3-divinilimidazolid-2-bir)/silika, [poli $BVU_{(kat)}$/silika] olarak adlandırdıkları katı adsorban yüzeyleri, farklı oranlarda polimer ihtivası içerecek şekilde sentezlemişlerdir. Modifiye silika jeli 1,3-divinilimidazolid-2-bir bileşiğini katyonik yüzey polimerizasyonu ile bağlayarak sentezlemişlerdir. Metal tuzları olarak,

katalitik proseslerdeki önemleri sebebi ile susuz $CoCl_2$, CoI_2, CuI_2 ve $FeCl_3$ tuzlarını tercih etmişlerdir. Kullandıkları metal tuzlarının poli $BV_{(kat)}$/silika yüzeyi üzerine adsorpsiyonu UV-visible spektrometresi ile tayin etmişler ve Langmuir adsorpsiyon izotermine sonuçlarını uygulamışlardır. Sonuçta ne ham silika ne de poli-BVU reçinesi Cu^{+2} ve Co^{+2} metal iyonlarını adsorplamak için uygun bulunmazken poli BVU/silika monolayer yapısı metal tuzların adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur.

Hatay ve ark. 2008, silika jel yüzeyini 3-kloropropiltrimetoksi silan ile modifiye ettikten sonra bu modifiye silika yapının üzerine 4-fenilasetofenon 4-fenilbenzoilhidrazon (PAAH) bileşiğini immobilize etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye silika jeli sulu çözeltideki Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin sorpsiyonunda kullanmışlardır.

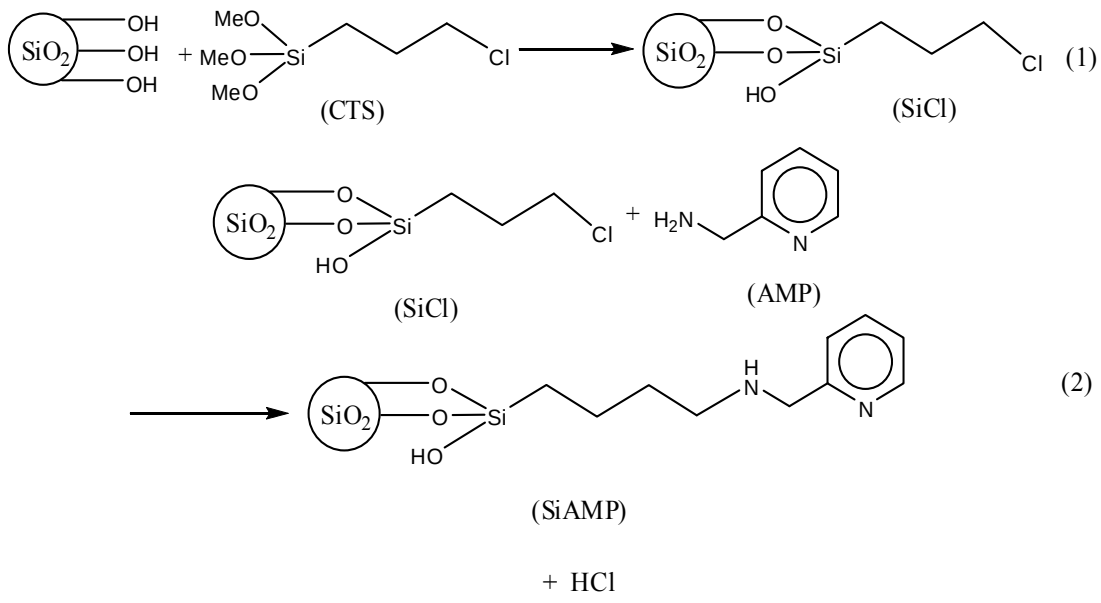


Şekil 2.1.5. (a) Silika destek üzerine (3-kloropropil)trimetoksi silan'nın bağlanması, (b) SiCl üzerine 4-fenilasetofenon 4-aminobenzoilhidrazon'nun immobilizasyonu.

Metal iyonlarının sorpsiyonuna, çözelti pH'ı, sorpsiyon zamanı, sıcaklık ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Sorpsiyon sürecinin karakteristikleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermleri kullanılarak değerlendirilmiş ve modifiye silika jel üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olduğu bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 0,012, 0,014 ve 0,018 mmol g^{-1} olarak bulmuşlardır. D-R adsorpsiyon izotermlerinden, kimyasal etkileşimler ve şelat oluşturucu etkilerin modifiye silika jel üzerine metal iyonlarının sorpsiyonun da önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

Standart serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik veriler sorpsiyon sürecinin doğasını belirlemek için hesaplanmıştır. Bu parametrelerden, her bir metal iyonu için ΔH^o'ın endotermik veriler olduğu, modifiye silika jel üzerine her bir metal iyonun sorpsiyonu için ΔS^o değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir. Negatif ΔG^o değerleri bütün metal iyonları için sorpsiyon sürecinin kendiliğinden meydana geleceğini göstermiştir.

Sales ve ark. 2004, silika jel üzerine şelat molekül'ü (AMP) immobilize etmeye çalışmışlardır. Bunun için ilk basamakta silanizasyonu başlatıcı madde (3-kloropropil)trimetoksi silan destek ile reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra şelat molekül, (3-kloropropil)trimetoksi silan ile modifiye edilmiş silikaya kovalent olarak bağlanmıştır. Şelat molekülün bağlanması silika'nın gramı başına 0,76 mmol dür. İmmobilizasyon reaksiyonu infrared spektroskopisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile doğrulanmıştır. Elde edilen immobilize silika yüzeyi sulu çözeltiden katyonların adsorpsiyonu için kullanılmıştır. İki değerlikli katyonlar Cu, Co, Ni ve Zn için Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri sırasıyla 0,84, 0,67, 0,40 ve 0,22 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur. Katyon/yüzey etkileşimlerinin hepsi oluşturulan kompleksin bir termodinamik kararlılıkta olduğunu belirten entalpik ve entropik değerler göstermiştir.

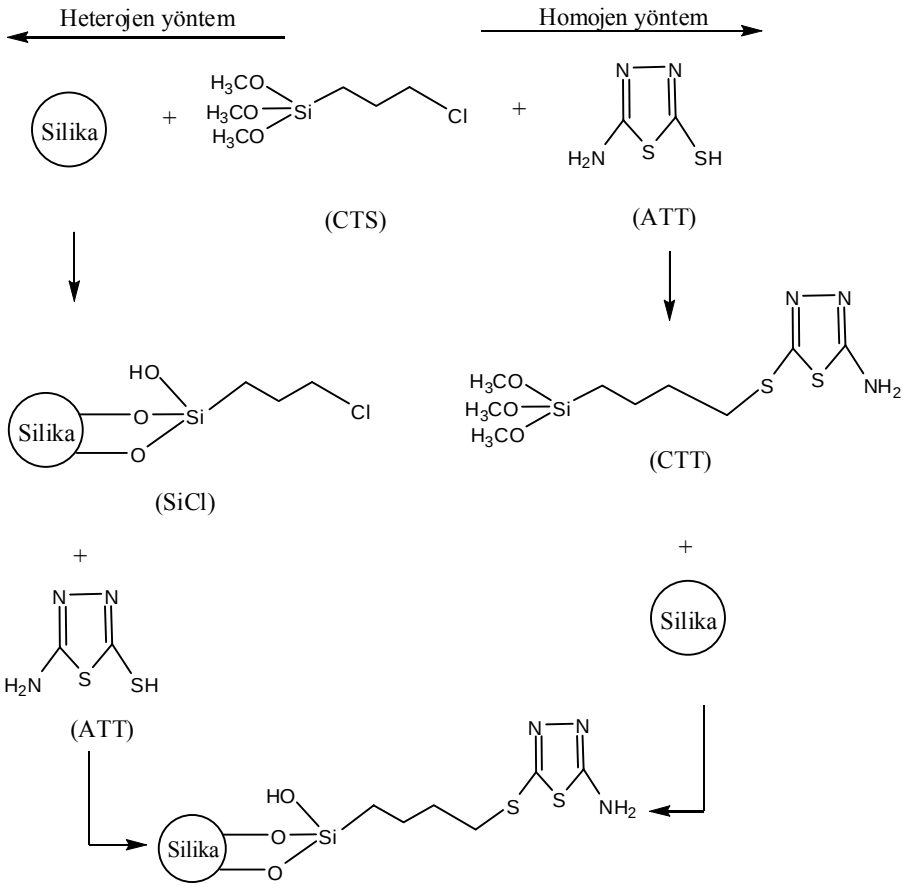


Şekil 2.1.6. (1) Silika üzerine CTS'nin bağlanması (2) SiCl üzerine 2-amino metil pridin'in (AMP) immobilizasyonu.

Mahmoud ve ark. 2004, yapmış oldukları çalışmada amin türevleri bağlanan dört silika jel fazını kimyasal immobilizasyon tekniği kullanarak hazırlamışlardır. Yüzey modifikasyonu kaplama değerleri termal desorpsiyon metoduyla 1,43-1,807 mmol/g, elementel analiz sonuçlarındaki N ve C içerikleri 1,089-24,56 mmol/g olarak tayin edilmiş. Amin türevlerinin immobilizasyonuyla ilişkili yüzey karakterizasyon sonuçları FT-IR ve sekonder iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ile desteklenmiştir. Modifiye edilen silika jel fazının Cu(II) ile etkileşiminin yüzey aydınlatılması ve onların termal kararlılığını değerlendirmek için bir metot olan elektron etki kütle spektroskopisi tarafından aydınlatılmıştır. Modifiye edilmiş silika jel fazı için karakterizasyon metodu olarak potansiyometrik titrasyon uygulanmıştır. İki ve üç değerlikli metal iyonlarını, modifiye edilmiş silika jel fazıyla birleştirerek, seçicilik özelliklerini, dağılma katsayısını ve ayrılma faktörünü belirlemişlerdir. Bu değerlendirme sonuçlarından, diğer metal iyonlarıyla kıyaslanan Cd ve Pb için bağlanan bu dört fazın daha yüksek seçicilik gösterdiği bulunmuş.

Prado ve ark. 2004, CTS ile modifiye ettikleri silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-tiyol bileşiğini homojen ve heterojen yöntemler ile

bağlamışlardır. Silika modifikasyon metodolojilerinin her ikisinde de sırasıyla SiCTT ve SiATT isimli benzer ürünler oluşturmuşlardır. Bu materyallerin karakterizasyonu FT-IR, Raman spektroskopisi, yüzeysel alan, elemental analiz, ^{13}C ve ^{29}Si NMR spektroskopi teknikleri ile yapılmıştır. Elemental analiz verileri, SiCTT materyalinde yüzeydeki ATT miktarının SiATT den daha yüksek (sırasıyla 0,73 ve 0,65 mmol g^{-1}) olduğunu kanıtlamıştır. NMR, Raman veFT-IR spektroskopisi her iki yüzey üzerinde de ATT'nin immobilizasyonunun gerçekleştiğini doğrulamıştır.

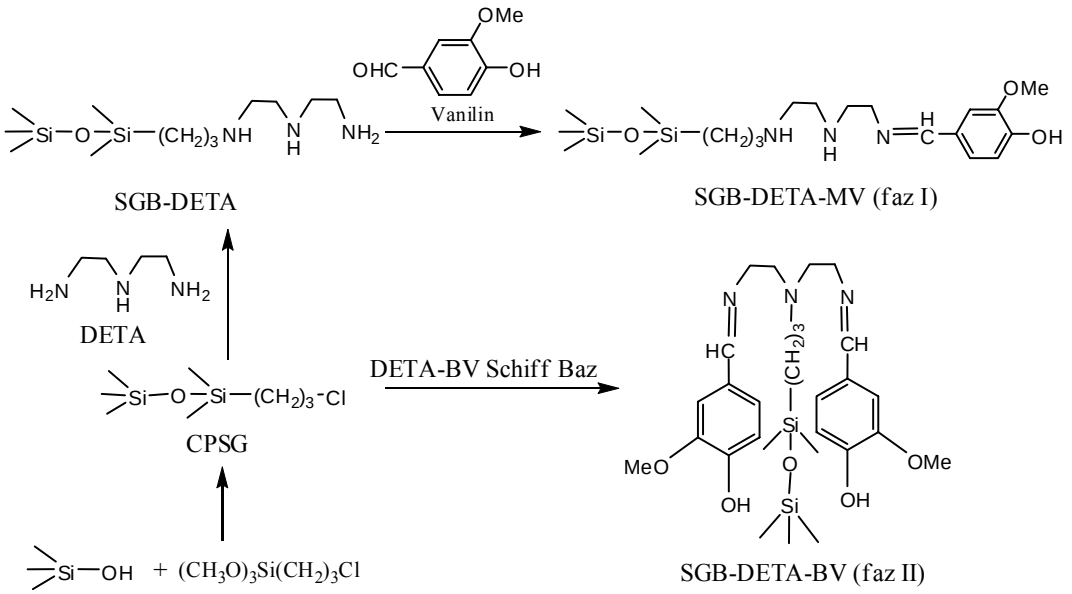


Şekil 2.1.7. Heterojen ve homojen yöntemlerle silika jel yüzeyi üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-tiyol'ün immobilizasyonu.

Etienne ve ark. 2003, aminopropil fonksiyonlaştırılan silika'nın çeşitli örneklerini, silika jel yüzeyi üzerine organosilan öncüsü APTES'i aşılayarak

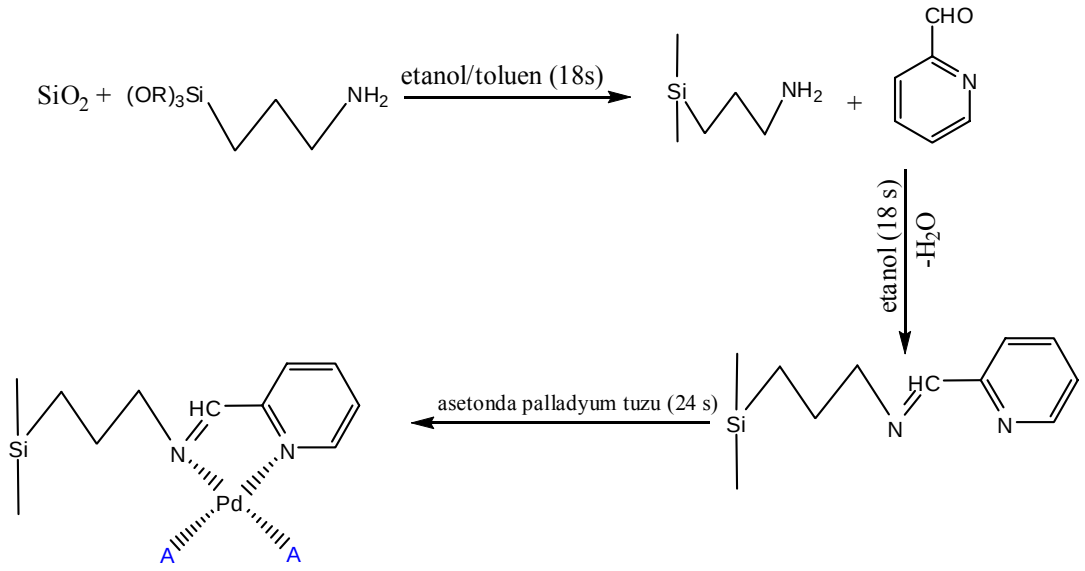
hazırlamışlardır. Maddelerin amin grup içeriği reaksiyon ortamında (toluen) APTES'in miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır. Karakterizasyon işleminde N_2 adsorpsiyon, XPS, FT-IR cihazları kullanılmıştır. Sulu çözeltideki reaktivite, asit baz titrasyonu, amin gruplarının protonlanması, Hg(II) türleriyle bu grupların kompleksleşmesi yoluyla belirlenmiştir. Sulu ortamdaki APTES'in kararlılığı çözünen Si veya amin içeren türlerin kantitatif analizi tarafından zamanın bir fonksiyonu olarak çeşitli pH'larda araştırılmıştır.

Chang ve ark. 2008, sulu çözeltilerden Cr(III)'ün selektif ekstraksiyonu için bir metod tarif etmişledir. Ekstraksiyonda kullanmak için faz I ve II'de sentezledikleri vanilin türevli immobilize silika yapıları kullanmışlardır. Cr(III)'ün eser seviyelerinin etkili adsorpsiyonu için deneysel şatlar, banyo ve kolon prosedürlerini kullanarak farklı deneysel parametrelere göre optimize edilmiştir. Yeni sorbentler üzerinden Cr(III)'ün ayrımı için optimum pH değerinin 4,0 ve sorbent yüzeylerden Cr(III)'ün tam ayrıştırılması için 0,5 mol L^{-1} HCl'den 2,0 mL kullanılmıştır. Cr(III)'e karşı faz I'in tutma kapasitesi 0,700 mmol g^{-1} ve faz iki için 0,538 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur. Metot memnun edici sonuçlar ile su örnekleri ve biyolojiksel materyallerde Cr(III)'ün belirlenmesi için uygulanmaktadır.



Şekil 2.1.8. Faz I ve faz II'nin sentez şeması.

Clark ve ark. 2000, kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel üzerinde, katalizör etkisi gösteren bir seri paladyum katalizörü hazırlamışlar ve aril iyodürler ile olefinlerin Heck reaksiyonlarında yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Katalizörler birçok kez bu reaksiyonlarda aktivite ve seçicilikleri bozulmadan kullanılmışlardır.



Şekil 2.1.9. Kimyasal yolla modifiye edilmiş silika jelin oluşumu.

Claudio ve ark. 2001, 2-{2-{3(trimetoksisilil)propilamino}etiltiyo}-etantiyol ürününü elde etmek için silanlama ajanı 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS) ile etilensülfiti reaksiyona sokmuşlardır. Ürünü sol-jel prosesini kullanarak silika jele bağlamışlardır. Yeni sentetik silanlama ajanı iki kükürt ve bir azot atomu içeren bir ligand özelliği taşımaktadır. Potansiyel olarak sulu çözeltiden iki değerlikli katyonları adsorplama özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Böylece bütün katyonlar için kesikli metodu kullanarak benzer kemisorpsiyon izotermleri elde edilmiş ve veriler Langmuir eşitliğine uyarlanmıştır. Maksimum tutulma kapasitesi aralığı Cu > Co > Ni şeklinde bulunmuştur. Cu, Co, Ni için entalpi değerleri sırasıyla -7,40 ± 0,01 -1,50 ± 0,10 ve -0,35 ± 0,02 kj mol^{-1} olarak, gibbs serbest enerjisi değerleri -25,8 ±

0,1, -35,1 ± 0,10 ve -30,8 ± 0,1 kj mol^{-1}, entropi değişimi ise 62 ± 1, 42 ± 1 ve 100 ± 1 j/mol K olarak bulunmuş. Bütün termodinamik değerler şelat oluşturma prosesi için önerilen katyon-temelli etkileşimlerin kendiliğinden gerçekleşme ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Schiff baz ligandlarının sentezinde kullanılan inorganik destek maddesi olan silika jel, diğer organik ve inorganik destek maddelerine olan üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. Silika jel yüzeyi inert olduğu için ve amin uçlu modifiye silika jel yüzeyini elde etmek için yüzey önce (3-aminopropil)trimetoksi silan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifiye yüzeyin uç fonksiyonel grubu ($-NH_2$) ile değişik aldehit bileşikleri reaksiyona sokularak azometin grubuna sahip ligandların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen azometin grubuna sahip ligandların Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenerek, ligandlar ve kompleksler spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen ligandlarla sulu çözeltilerdeki Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında aynı zamanda ligandların uzaklaştırdıkları iyon miktarları da tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarını içeren değişik konsantrasyonlarda sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorban madde olarak kullanılan ligandlar bu metaller ile kesikli kap adsorpsiyon çalışmasında kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm sabitleri hesaplanmış ve adsorpsiyonun özellikleri tartışılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Silika Bazlı Schiff Bazlarının Ve Metal Komplekslerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Silika jel 60 (0,063-0,200 mm), (*Merck*).
- Silanlama ajanı, (3-aminopropil)trimetoksisilan (%98), CPTS, (*Merck*).
- Silika jel yüzeyini aktifleştirmek için Hidroklorik asit HCl, %37, (*Merck*).
- 3,4-dihidroksibenzaldehit (*Fluka*).
- Furfuraldehit (*Merck*).
- 5-bromo salisilaldehit (*Merck*).
- Nikel metali komplekslerinin sentezinde, Ni(II) asetat tetrahidrat (*Fluka*).
- Bakır metali komplekslerinin sentezinde, Cu(II) asetat monohidrat (*Fluka*).
- Sentez ve yıkama işleminde kullanılan çözücüler: kuru toluen(*Merck*), etanol %99 (*Merck*), dietileter %99 (*Merck*).

3.2. Kullanılan Aletler

- FT-IR Spektrofotometre cihazı (Mattson 1000 Atiunicam SERİES FT-IR)
- TGA/DTG DSC analiz cihazı (Setaram SETSYS Evolution TGA/DTA DSC)
- Manyetik süsseptibilite cihazı (*Sherwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Susceptibility*)
- Elementel analiz cihazı (*Truspec*)
- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre cihazı (AAS) (UNİCAM 930 model)
- Analitik Terazi (*0,0000 Hassasiyette*) *(Precisa)*
- Vakumlu Etüv (Nüve)
- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (*Arex*)
- Ultra Saf Su Cihazı (*Millipore*)
- Shaker (Karıştırıcı) (*Heidolph Unimax 2010*)

3.3. Metot

Silika bazlı Schiff baz ligandları, aktifleştirilmiş silika jel yüzeyinin 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTS) ile yüzey modifikasyonundan sonra farklı aldehit bileşiklerinin kovalent immobilizasyon metoduyla yüzeye bağlanmasından elde edilmiştir. Bu ligandların Cu ve Ni metallerinin asetat tuzlarından uygun çözücü ortamında kompleksleri sentezlenmiştir. Hazırlanan silika bazlı Schiff baz ligandlarının ve komplekslerin IR, elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve TGA/DTG spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmıştır.

Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, sentezlenen ligandların adsorban madde etkinlikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir. Bunun için ilk olarak bakır ve nikel metallerinin asetat tuzlarından değişik konsantrasyonlarda sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden belirli hacimlerde alınarak ligandların belirli miktarı ile karıştırma hızı 200 rpm olan karıştırıcıda (shaker) dengeye ulaşana kadar karıştırılmıştır. Dengeye ulaşan çözeltiler süzülerek elde edilen süzüntülerdeki metal konsantrasyonu AAS cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri çizilmiştir ve bu izoterm eğrilerinden bulunan sabitler ile ligandların adsorbent özellikleri belirlenmiştir.

3.4. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması

3.4.1. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi

Öncelikle aşağıda belirtilen özelliklere sahip ve ticari olarak temin ettiğimiz silika jel yüzeyi aktifleştirildi.

Tablo 3.4.1. Destek maddesi olarak kulanılan silika jel'in özellikleri.

Yüzey alanı (m^2/g)	480-540
Çapı (mm)	0,063-0,2
Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,74-0,84
Parçacık boyutu(μm)	70-180

Ticari silika jelden 100 gram alınarak bir balona aktarıldı ve üzerine 100 mL HCl ilave edildi. Elde edilen karışım geri soğutucu altında azot atmosferinde 6 saat boyunca 100 ^{o}C de karıştırıldı.

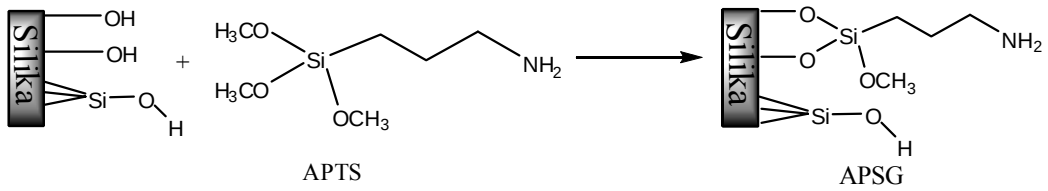
Daha sonra karışım vakumda süzüldü ve HCl tamamen uzaklaşıncaya kadar bol su ile yıkandı. Tamamen temizlenmiş olan silika jel, sıcaklığı ayarlanabilir vakumlu etüvde 24 saat boyunca 170 ^{o} C' de bekletilerek aktif hale getirildi. Silika jel yüzey aktivasyon işleminden hemen sonra kullanılması veya her deneme yapılmadan önce kurutulması gerektiği için denemeler yapılırken aktif silika jel kurutulup kullanılmıştır (Soliman ve ark. 2001).

3.4.2. Silika jelin (3-aminopropil)trimetoksi silan ile madifikasyonu

Aktif silika jel den 30 g alınarak 150 mL kuru toluen içeren balona ilave edildi. Bu karışımın üzerine 15 mL (3-aminopropil)trimetoksi silan (APTS) eklendi ve 110 ^{o}C de 96 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı.

Oda sıcaklığına kadar soğutulan (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye edilmiş silika jel süzüldü. Ürün 30 mL toluen, 30 mL etanol ve 30 mL eter ile yıkandıktan sonra 60 ^{o}C'ye ayarlanan vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen modifiye silika jel APSG olarak adlandırılmıştır (Prado ve ark. 2001; Sales ve ark. 2004).

FT-IR(cm^{-1}): 3469 *ν* (OH), 2953-2884 *ν* (C-H alifatik), 1110 *ν* (Si-O-Si).



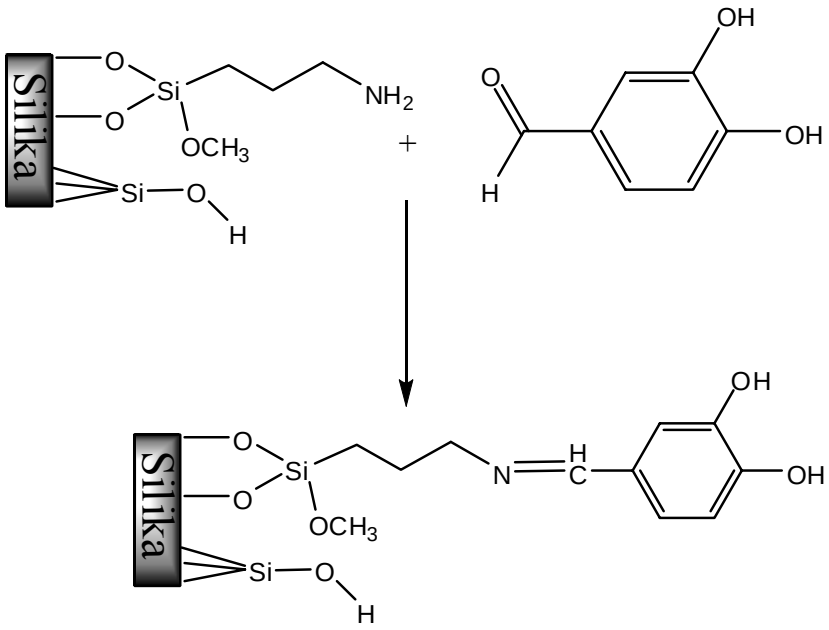
Şekil 3.4.1. Silika jel yüzeyine (3-aminopropil)trimetoksi silan'ın modifikasyonu.

3.4.3. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (1)

30 mL etanol bulunan balona 1 g (7 mmol) 3,4-dihidroksibenzaldehit ilave edildi ve bu çözeltiye 3 g modifiye silika jel (APSG) eklendi. Oluşan karışım 65 ^{o}C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülerek katı ürün elde edildi. Ürün etanol ve dietileter ile yıkandı, 60 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve vakum desikatöründe saklandı (Goswami ve ark. 2002). Hardal sarısı rengi görünümündeki ürün su, alkol, diklormetan, asetonitril, dmso, dmf, ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR(cm^{-1}): 3446 *ν* (OH), 2953-2876 *ν* (C-H alifatik), 1654 *ν* (C=N), 1115 *ν* (Si-O-Si).

TGA: 300 ^{o}C'ye kadar kararlı, 319 ^{o}C'de bozunma başladı.



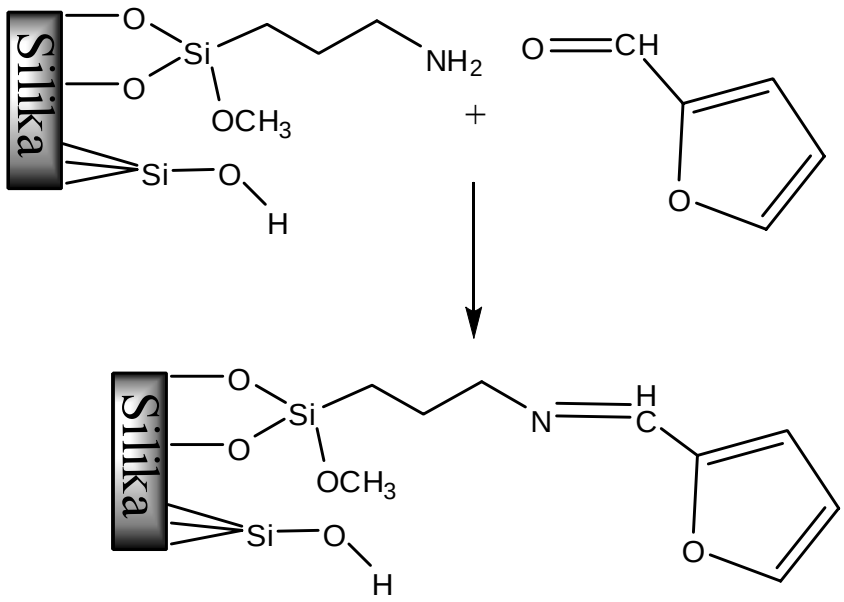
Şekil 3.4.2. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] sentezi (1)

3.4.4. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] sentezi (2)

2,32 g (2 mL, 24 mmol) furfuraldehit içerisinde 30 mL etanol bulunan balona aktarıldı. Bu çözeltiye 3 g modifiye silika jel (APSG) ilave edildi ve karışım 65 ^{o}C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülerek katı ürün elde edildi. Ürün etanol ve dietileter ile yıkandı, 60 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve vakum desikatöründe saklandı. Turuncu renkli ürün su, alkol, diklormetan, asetonitril, dmso, dmf, ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR(cm^{-1}): 3438 *ν* (OH), 2930-2884 *ν* (C-H alifatik), 1630 *ν* (C=N), 1216 *ν* (C-O), 1115 *ν* (Si-O-Si).

TGA: 250 ^{o}C'ye kadar kararlı, 270 ^{o}C'de bozunma başladı.



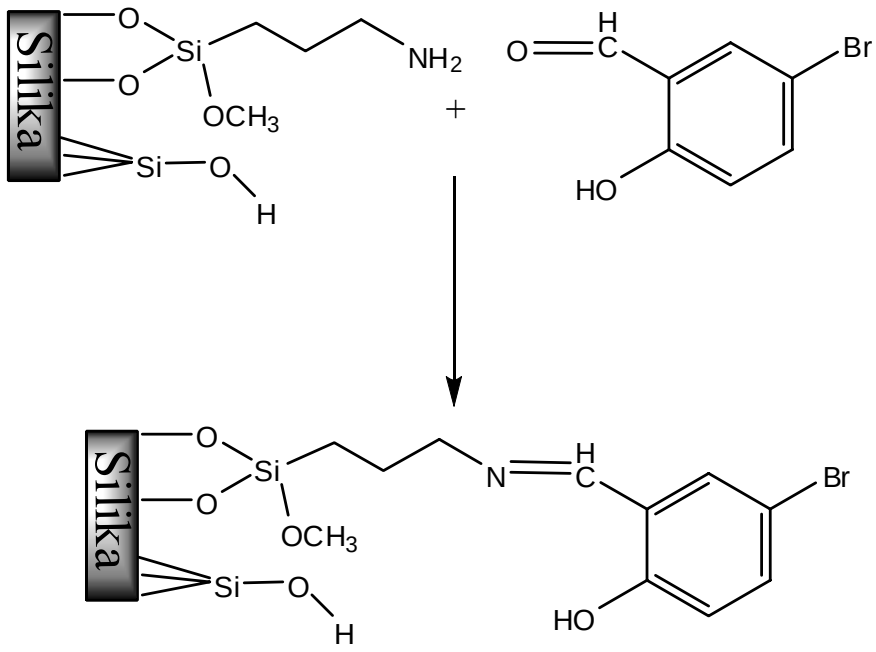
Şekil 3.4.3. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] sentezi (2).

3.4.5. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] sentezi (3)

1 g (5mmol) 5-bromosalisilaldehit, içerisinde 30 mL etanol bulunan balona aktarıldı. Bu çözeltiye 3 g modifiye silika jel (APSG) ilave edildi ve karışım 65 ^{o}C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen karışım süzülerek katı ürün elde edildi. Ürün etanol ve dietileter ile yıkandı, 60 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu ve vakum desikatöründe saklandı. Sarı renkli ürün su, alkol, diklormetan, asetonitril, dmso, dmf, ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir.

FT-IR(cm^{-1}): 3453 *ν* (OH), 2953-2900 *ν* (C-H alifatik), 1653 *ν* (C=N), 630 *ν* (C-Br), 1115 *ν* (Si-O-Si).

TGA: 300 ^{o}C'ye kadar kararlı, 321 ^{o}C'de bozunma başladı.



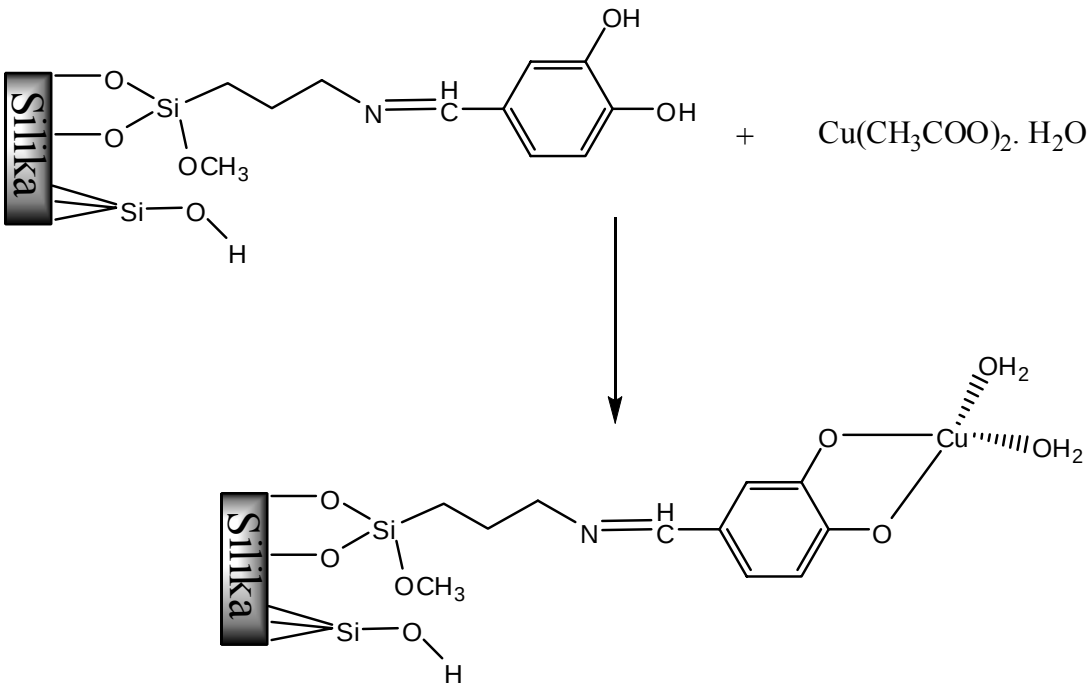
Şekil 3.4.4. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] sentezi (3).

3.4.6. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır (II) sentezi (4)

Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] Schiff bazı ligandından 1 g tartıldı ve 30 mL etanol bulunan 100 mL'lik balona ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,2 g (1 mmol) Cu(II) asetat monohidrat tuzundan ilave edildi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan kahverengi ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}): 3438 *ν* (OH), 2946-2879 *ν* (C-H alifatik), 1640 *ν* (C=N), 1115 *ν* (Si-O-Si).

B.M. **:** 1,81



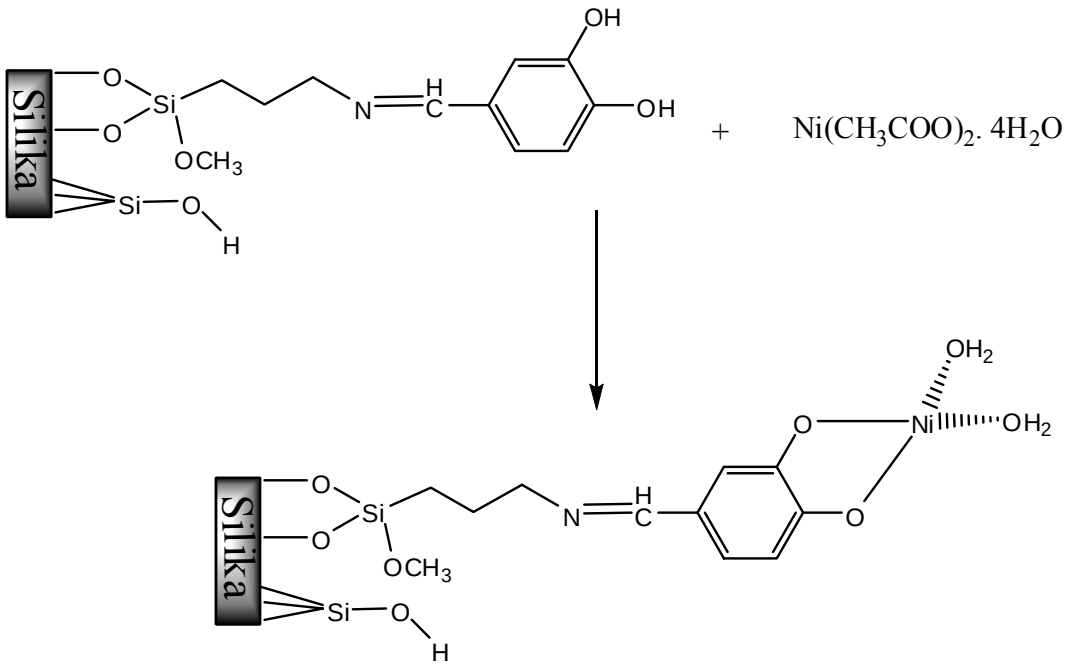
Şekil 3.4.5. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır(II) sentezi (4).

3.4.7. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel (II) sentezi (5)

Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] Schiff bazı ligandından 1 g tartıldı ve 30 mL etanol bulunan 100 mL'lik balona ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,25 g (1 mmol) Ni(II) asetat tetrahidrat tuzundan ilave edildi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}): 3430 *ν* (OH), 2923-2859 *ν* (C-H alifatik), 1637 *ν* (C=N), 1107 *ν* (Si-O-Si).

B.M. **:** diamagnetik



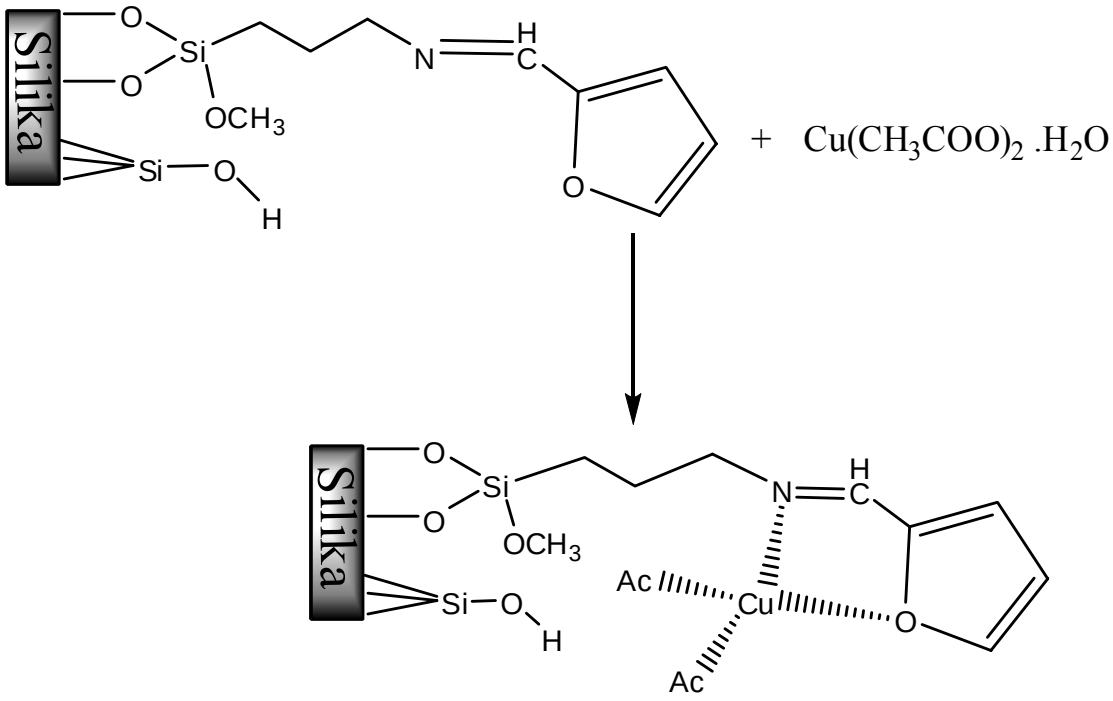
Şekil 3.4.6. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel(II) sentezi (5).

3.4.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) sentezi (6)

100 mL'lik balona 1 g Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] Schiff bazı ligandı ve 30 mL etanol ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,2 g (1 mmol) Cu(II) asetat monohidrat tuzundan eklendi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan açık kahverengi görünümündeki ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}) : 3469 *ν* (OH), 2930-2861 *ν* (C-H alifatik), 1621 *ν* (C=N), 1179 *ν* (C-O), 1092 *ν* (Si-O-Si)

B.M. **:** 1,89



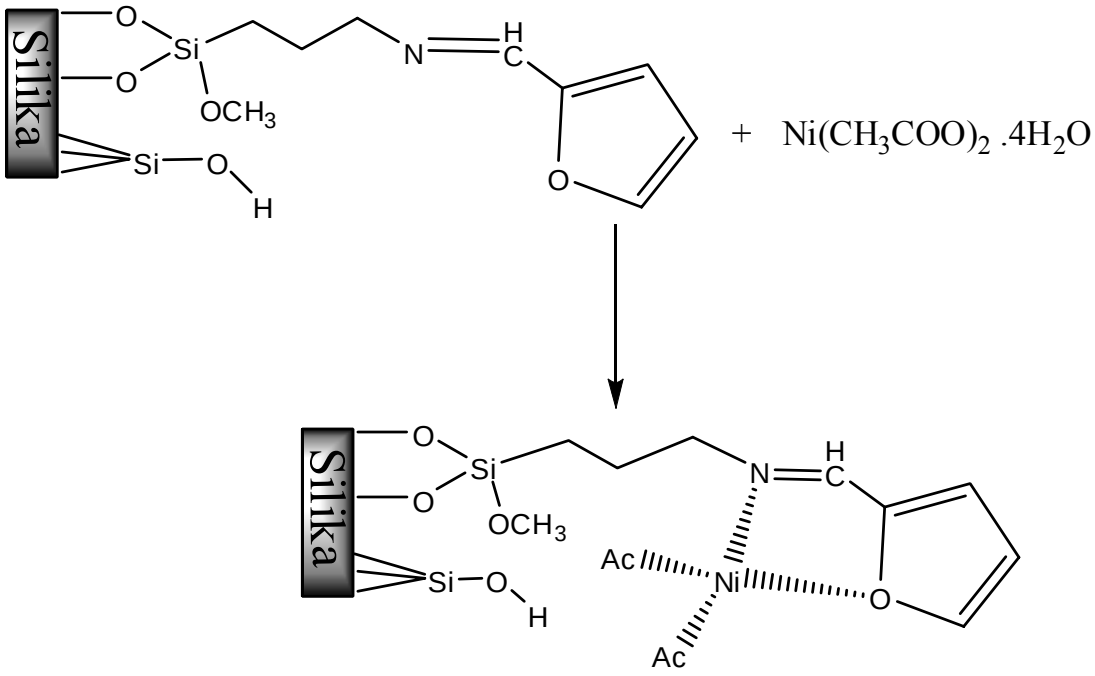
Şekil 3.4.7. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) sentezi(6).

3.4.9. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) sentezi (7)

100 mL'lik balona 1 g Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] Schiff bazı ligandı ve 30 mL etanol ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,25 g (1 mmol) Ni(II) asetat tetrahidrat tuzundan eklendi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}) : 3460 *ν* (OH), 2938-2853 *ν* (C-H alifatik), 1615 *ν* (C=N), 1200 *ν* (C-O), 1107 *ν* (Si-O-Si)

B.M. **:** diamagnetik



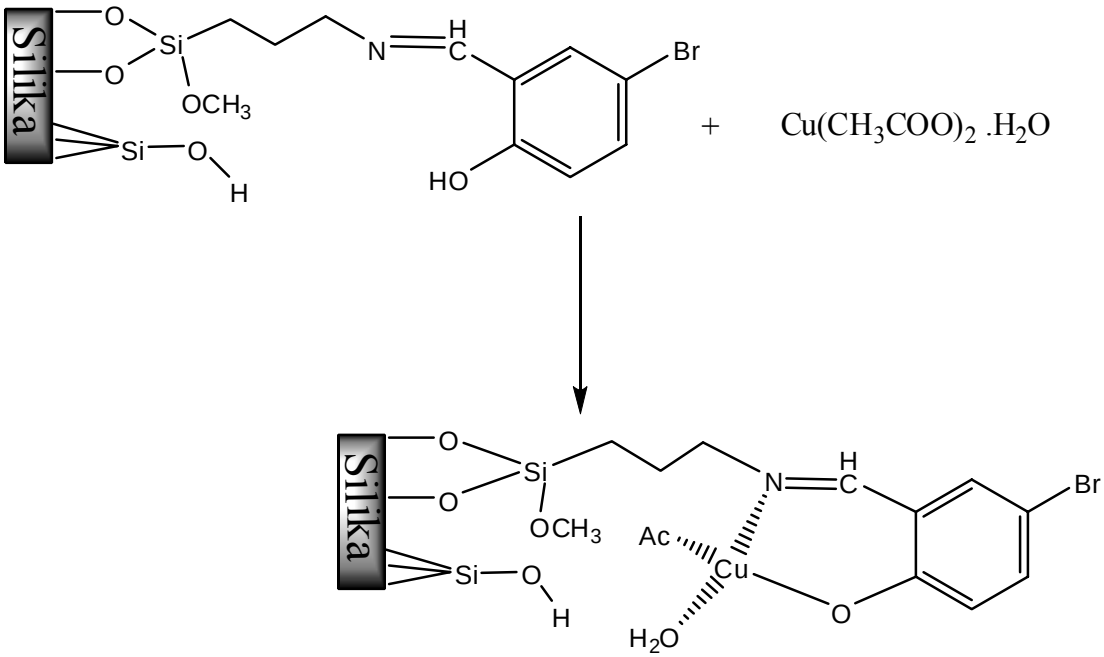
Şekil 3.4.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) sentezi(7).

3.4.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi (8)

30 mL etanol bulunan 100 mL'lik balona Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] Schiff bazı ligandından 1 g ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,2 g (1 mmol) Cu(II) asetat monohidrat tuzundan ilave edildi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşilimsi kahverengi görünümündeki ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}): 3437 *ν* (OH), 2920-2853 *ν* (C-H alifatik), 1635 *ν* (C=N), 610 *ν* (C-Br), 1100 *ν* (Si-O-Si).

B.M. **:** 1,76



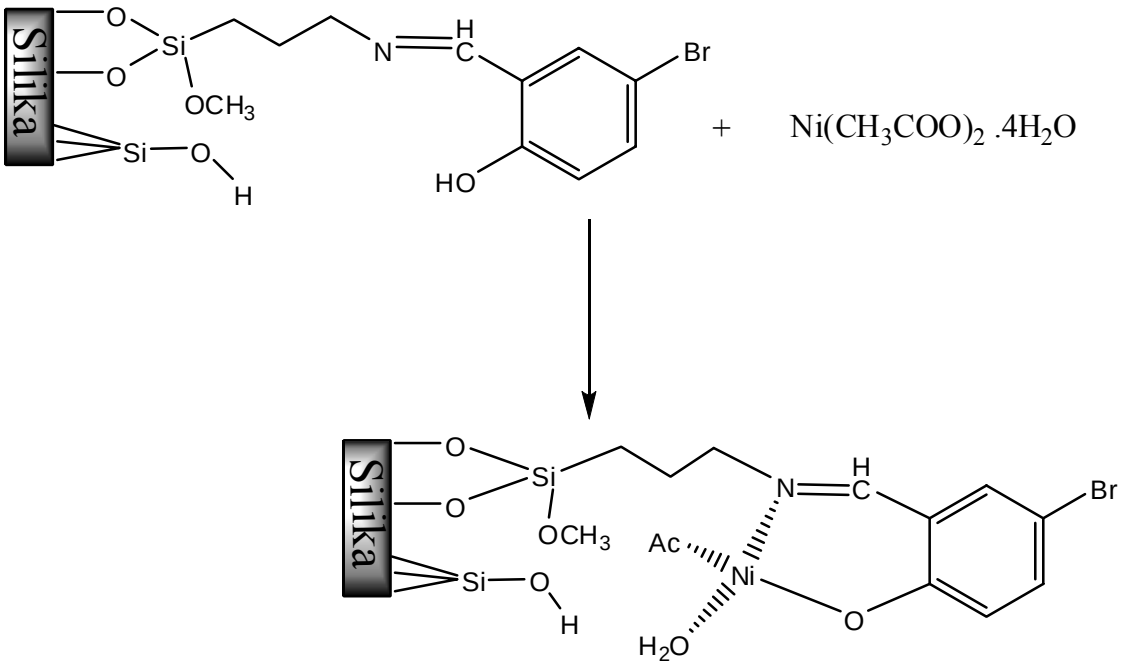
Şekil 3.4.9. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) sentezi(8).

3.4.11. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9)

30 mL etanol bulunan 100 mL'lik balona Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] Schiff bazı ligandından 1 g ilave edildi. Oluşan süspansiyon üzerine 0,25 g (1 mmol) Ni(II) asetat tetrahidrat tuzundan ilave edildi ve karışım 40 ^{o}C'de geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarımsı yeşil ürün süzüldü, bol miktarda alkol ile yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

FT-IR(cm^{-1}) : 3457 *ν* (OH), 2907-2865 *ν* (C-H alifatik), 1632 *ν* (C=N), 607 *ν* (C-Br), 1107 *ν* (Si-O-Si).

B.M. **:** diamagnetik



Şekil 3.4.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) sentezi (9).

3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.5.1. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal çözeltilerinin hazırlanması

1×10^{-3} M 1 L'lik metal stok çözeltileri $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ve $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ tuzlarından hazırlandı. 63,5 mg L^{-1} Cu(II) ve 58,7 mg L^{-1} Ni(II) içeren bu stok çözeltilerden seyreltme işlemi yapılarak 10, 15, 20, 25 ve 30 ppm'lik çalışma çözeltileri hazırlandı.

3.5.2. Sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının sorpsiyon çalışmaları

3.5.2.1. Sentezlenen liganlar ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının sorpsiyonu

Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] ligandından ayrı ayrı 0,02 g'lık beş adet numune alındı ve 1, 2, 3, 4 ve 5 olarak numaralandırılan şişelere aktarıldı. Daha sonra bakır metali için hazırlanan çalışma çözeltilerinden, 1 numaralı şişeye 10 ppm, 2.'ye 15 ppm, 3.'ye 20 ppm, 4.'ye 25 ppm ve 5 numaralı şişeye 30 ppm'lik çözeltiden 10 mL ilave edildi ve şişelerin kapağı sıkıca kapatıldı. Bu işlemden hemen sonra çözeltiler karıştırma hızı 200 rpm olan karıştırıcıda (shaker) dengeye ulaşana kadar karıştırıldı ve hemen süzüldü. Süzüntülerdeki metal konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi.

Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] ligandından 0,02 g'lık beş tartım alındı ve 1, 2, 3, 4, 5 olarak numaralandırılmış şişelere aktarıldı. Daha sonra her bir şişeye değişik konsantrasyonlarda hazırlanan nikel çalışma çözeltilerinden 10 mL ilave edildi. Çözeltiler karıştırma hızı 200 rpm olan karıştırıcıda (shaker) dengeye ulaşana kadar karıştırıldıktan sonra hemen süzüldü ve süzüntüler AAS cihazında ölçüldü ve süzüntülerdeki metal konsantrasyonları belirlendi.

Yukarıdaki işlemler aynen, Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] ve Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] ligandları için de uygulanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın birinci kısmında, ham silika jel akitfleştirildikten sonra (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye edilerek $–NH_2$ uçlu silika jel yüzeyi elde edilmiş ve bu yüzeye üç farklı aldehit grubu kovalent yolla immobilizasyon tekniği ile bağlanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen C=N imin grubuna sahip silika bazlı ligandların Cu ve Ni kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandlar ve komplekslerin karakterizasyonu spektroskopik teknikler ile yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının sorpsiyonun da sentezlenen ligandların etkinlikleri AAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. AAS cihazından alınan veriler ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri çizilerek izoterm parametreleri bulunmuştur.

4.1. Silika jel, Amin Uçlu Silika jel Ve Silika Bazlı Schiff Bazı Yapılarının Karakterizasyonu

4.1.1. Infrared spektroskopisi ile karakterizasyon

Ham silika jel yüzeyi inert olduğundan dolayı modifikasyon ve immobilizasyon işlemlerinden önce aktif hale getirildi. Silika yüzeyi gibi katı oksit yüzeyler üzerine su kolayca adsorbe olduğu için FT-IR spektroskopisiyle 400-4000 cm^{-1} bölgesinde mevcut yüzey silanolleri ve adsorplanmış su moleküllerini ayırt etmek zordur (Laufer 1980). Yüzeye fiziksel olarak ve –H bağları ile bağlanmış olan bu su molekülleri ham silika jelin 440 K sıcaklığına kadar ısıtılması ile uzaklaştırılabilmektedir (Iler 1979). Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise silika yüzeyi tahrip olmaktadır. Çalışmamızda silika jel yüzeyi HCl muamelesinden sonra vakumlu etüvde 170 ^oC sıcaklığa kadar ısıtılmıştır ve böylece hem silika yüzeyi tahrip olmamış hem de yüzey aktivasyonu gerçekleştirilmiştir.

Silika yüzeyine su molekülleri ya silanol grupları ile –H bağı ile kimyasal olarak ya da suyun fiziksel adsorpsiyon ile tutunması şeklinde bağlanabilir. Bu şekilde silika jelin yüzeyine bağlanmış olan suyun yapısı NMR, FT-IR, taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu vb. teknikler ile aydınlatılabilmektedir (Ho, M. 1993).

Ham silika jelin FT-IR spektrumunda 3469 cm^{-1} de –OH grubuna, 976 cm^{-1} de ise silanole bağlı –OH grubuna ait gerilme titreşimleri ve 1110 cm^{-1} de Si-O-Si bağına ait pikler gözlenmiştir. Silika jel aktif hale getirildikten sonra 3469 cm^{-1}'de görülen yayvan pikin yerine daha dik bir görünüme sahip pik görülmüştür. Bu da bize yüzeyden fiziksel olarak adsorplanmış suyun uzaklaştırıldığını ve yüzeyde kararlı silanol gruplarının oluştuğunu göstermektedir.

Ham silika jel aktifleştirildikten sonra (3-aminopropil)metoksi silan bileşiği ile modifiye edilmiştir. Bu işlem sonucu silika jelin renginde bir değişiklik gözlenmemiştir ve aktif silikanın spektrumundan farklı olarak 3469 cm^{-1}'de görülen keskin görünümlü –OH grubuna ait pik yoğunluğu oldukça küçülmüştür ve ayrıca 976 cm^{-1}'de görülen silanol -OH grubuna ait gerilme titreşiminin şiddetinde büyük bir azalma gözlenmiştir. Modifiye edilmiş silika jelin FT-IR spektrumunda aktif silikanın FT-IR spektrumundaki Si-O-Si ve –OH gruplarına ait piklere ilaveten (3-aminopropil)metoksi silan bileşiğinin $-CH_2$ gruplarına ait pikler 2953-2884 cm^{-1}'de görülmüştür. FT-IR spektrumlarından elde edilen bu veriler (3-aminopropil)metoksi silan bileşiğinin silika yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını gösteren bir delildir.

Aktif hale getirilmiş silika jel yüzeyi ile üç farklı aldehit bileşiğinin kondensasyon reaksiyonundan Silika bazlı Schiff bazı ligandları ve daha sonra elde edilen ligandların bakır ve nikel kompleksleri sentezlenmiştir. Reaksiyon sonucu modifiye silika jelin renginin aldehit bileşikleri ile etkileştirildikten sonra tipik Schiff bazı renklerine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Ligandlar 1, 2 ve 3 numaraları ile kompleksler ise 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 numaraları ile kodlanmıştır. Komplekslerden 4-5 numaraları ile kodlananlar Silika-Si-[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] ligandına, 6-7 numaraları ile kodlananlar Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] ligandına ve 8-9 numaraları ile kodlananlar Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] ligandına aittir.

Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1) ligandının FT-IR spektrumunda 3446 cm^{-1}'deki görülen geniş -OH piki silika bazlı Schiff bazının yapısında bulunan -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 1654 cm^{-1}'de C=N grubunun gerilme titreşimine ait pikin gözlenmesi; modifiye silika jelin (APSG) primer amin grubu ile 3,4-dihidroksibenzaldehitin karbonil grubunun reaksiyona girdiğini ve Schiff bazının elde edildiğini göstermektedir. 1115 cm^{-1}'de görülen geniş pikin Si-O-Si gerilme ve 1507 cm^{-1}'de görülen pikin ise liganddaki benzen halkasının C=C gerilme titreşimleri olarak yorumlanmıştır. Bu ligandın Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerin (4-5) FT-IR spektrumlarında C=N grubu daha düşük frekanslara kaymıştır (bakır kompleksinde 1640 cm^{-1}-nikel kompleksinde 1637 cm^{-1}). Ligandın FT-IR spektrumundaki –OH gruplarının kaybolması ligand ile metal arasında oluşan kovalent bağın göstergesi olarak yorumlanmıştır. 3438 ve 3430 cm^{-1}'de görülen geniş pikin ise kompleks oluşumunda metalin koordinasyon boşluğunu dolduran su moleküllerine ait olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca komplekslerin oluşumunda ligand ve kompleksin renginin farklılıkları kompleksin oluşumu hakkında bize bir ön belirteç olmuştur.

Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] (2) ligandının FT-IR spektrumunda 3438 cm^{-1}'de gözlenen -OH pikinin yüzeye fiziksel olarak adsorplanmış su moleküllerine ait olduğu belirlenmiştir. 1216 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimine ait pik ve Schiff bazları'nın karakteristik C=N imin pikinin 1630 cm^{-1}'de gözlenmesi bize modifiye silika yapısının $-NH_2$ ucunun furfuraldehit'in karbonil grubu ile etkileştiğini göstermiştir. Spektrumda aktif silika jel yüzeyini modifiye etmek için kullanılan silan bileşiğine ait C-H gerilme titreşimleri 2930-2884 cm^{-1}'de ve furfuraldehit yapısının halka kısmına ait pik 1496 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu ligandın bakır ve nikel komplekslerinde (6-7) C=N pikleri sırasıyla 1621-1615 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. İmin grubuna ait piklerin daha düşük frekanslara kayması ligandın metale koordinasyonu olarak yorumlanmıştır. Ayrıca komplekslerin spektrumlarında furfuraldehite ait C-O gerilme titreşimleri bakır kompleksinde 1179 cm^{-1}'de nikel kompleksinde 1200 cm^{-1}' de görülmüştür.

Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] (3) ligandının FT-IR spektrumunda ise C=N imin bağına ait pik 1653 cm^{-1}'de ve 5-bromo salisilaldehitin yapısından kaynaklanan -OH grubuna ait pik 3453 cm^{-1}'de görülmüştür. Ayrıca

ligandın elde edilmiş olabileceğini gösteren bir diğer pik ise 630 cm^{-1}'de görülen C-Br gerilme titreşimine ait piktir. Ligandın spektrumunda 2953-2900 cm^{-1}'de görülen pikin silika yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan silan bileşiğine ait C-H gerilme titreşimleri olarak ve 1115 cm^{-1}'de görülen keskin pikin Si-O-Si bağına ait gerilme titreşimi olarak yorumu yapılmıştır. Ligandın bakır ve nikel komplekslerinden elde edilen FT-IR spektrumlarında C=N grubuna ait pikler diğer bileşiklerin komplekslerinin FT-IR spektrumlarında olduğu gibi daha düşük alana kaydığı görülmüştür. Ligandın bakır kompleksinde C=N piki 1635 cm^{-1} ve nikel kompleksinde 1632 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Bakır ve nikel komplekslerinde (8-9) C-Br grubuna ait pikler ise sırasıyla 610-607 cm^{-1}'de görülmüştür. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] ligandından elde edilen komplekslerin renklerinin genel olarak bakır ve nikel metallerinin dörtlü koordinasyonunda görülen renkler ile uyum içerisin de olması kompleks oluşumu hakkında bize bir ön fikir sağlamıştır.

FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar bize silika yüzeyinde immobilizasyon tekniği ile oluşturulan Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında bize büyük bir katkı sağlamıştır.

4.1.2. Elementel analiz ile karakterizasyon

Bölüm 6 da Tablo 6.3.1. de aktif hale getirilmiş silika jel yüzeyine (3-aminopropil)trimetoksi silan bileşiğinin modifikasyon işleminden sonra oluşan $–NH_2$ uçlu silika jel yüzeyi ve kovalent yolla immobilizasyon tekniği ile elde edilen silika bazlı Schiff bazı ligandlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi aktif silika jelin %C ve %N oranları sıfır olarak bulunmuştur. Fakat silanlama reaktifi olarak kullanılan (3-aminopropil)trimetoksi silan ile muamele edilmiş silika jelin elementel analiz sonuçlarında %C oranı 3,84'e ve %N oranı ise 1.3891'e yükselmiştir. Elde edilen bu verilerden silika jel yüzeyine $–NH_2$ fonksiyonel uçlu silan bileşiğinin bağlandığı anlaşılmaktadır. $–NH_2$ uçlu modifiye silika jel yüzeyine aldehit gruplarının immobilize edilmesi sonucu elde edilen silika yapıların elementel analiz ölçümlerinde ise %C oranlarında önemli

ölçüde artış gözlenmiştir. Bu artış (1) numaralı ligand da %9,7, (2) numaralı ligandda %8,69 ve son olarak (3) numaralı ligand için %9,62 olarak bulunmuştur. Bu artışlar bize kimyasal immobilizasyon ile elde edilen silika bazlı Schiff bazlarının oluştuğunu destekleyen veriler olmuştur.

4.1.3. Termogravimetrik analiz ve manyetik süsseptibilite ile karakterizasyon

Bu çalışmada komplekslerin sentezinde ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere sentezlenen her bir silika bazlı Schiff bazlı ligandların termogravimetrik ölçümleri (TGA) Selçuk Üniversitesi Kimya bölümünde yapılmıştır. Bu ölçümler ile sentezlediğimiz ligandların sıcaklık değişimine bağlı olarak molekül ağırlıklarındaki azalma miktarları bulunmuştur. Ayrıca elde edilen liganların bozunma sıcaklıkları tayin edilmiştir. Ticari silika jelin TGA ölçümleri literatürlerdeki verilerden temin edilmiştir (Sales ve ark., 2004; Sales ve Airoldi, 2005; Sales ve ark., 2002).

Modifiye olmamış silika jelin TGA ölçümlerinde iki kısımda ağırlık azalmasının meydana geldiği belirtilmiştir. Bunlardan ilk olarak, 25-200 ^{o}C sıcaklık aralığında ve ortalama olarak % 1.0 civarında bir ağırlık azalması görülmektedir. Bu azalmanın silika jel yüzeyine fiziksel olarak bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması sırasında oluştuğu literatürlerde belirtilmiştir. Diğer ağırlık azalması ise 680-900 ^{o}C arasında oluşmuş ve bu azalmanın da yüzeydeki serbest silanol gruplarının kondensasyonu ile siloksan gruplarının oluşması sırasında meydana geldiği belirtilmiştir. Modifiye olmamış silika jelde bunun dışında bir ağırlık azalmasına rastlanmamıştır. Bu sonuç bize silika jel yüzeyinde Si-O-Si bağları ve su dışında bağlanmış bir grup bulunmadığını göstermektedir (Sales ve ark., 2004; Sales ve ark., 2002).

Bu çalışmada elde ettiğimiz silika bazlı Schiff bazlarına ait TGA grafiklerinde 1 ve 3 numaralı ligandlarınkinde üç kısım ve 2 numaralı ligandın TGA grafiğinde ise dört kısımdan meydana gelen ağırlık azalmaları gözlemlenmiştir. Bu TGA grafiklerindeki ağırlık azalmalarından birincisi yüzeye fiziksel olarak

bağlanmış olan su moleküllerinin uzaklaşması ile meydana gelmiştir. Bu azalma oda sıcaklığından itibaren (1) numaralı ligand için yaklaşık olarak 175 ^{o}C civarında % 1,56, (2) numaralı ligand için 100 ^{o}C civarında % 1,48 ve son olarak (3) numaralı ligand için ise 150 ^{o}C civarında %1,33 lük küçük miktarlarda ağırlık azalmaları olarak gözlenmiştir. Bu sıcaklıklar yaklaşık olarak yüzeye fiziksel olarak bağlanan su moleküllerinin yüzeyden uzaklaşma sıcaklıklarıdır.

Ligandların bu sıcaklıklardan sonraki sıcaklıklarda gözlenen ağırlık kayıplarının destek katısının polimerik yapısındaki bozunmalardan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

(1) numaralı ligandın TGA grafiğinde su moleküllerinin yüzeyden ayrılmasından sonra 319-400 ^{o}C aralığında % 4,2635'lik ve 400-900 ^{o}C aralığında % 6,9657'lik bir ağırlık azalması görülmüştür. (2) numaralı ligandın TGA grafiğinde gözlenen ağırlık kayıpları 270-350 ^{o}C aralığında % 4,4698, 350-450 ^{o}C aralığında % 5,1697 ve 450-900 ^{o}C aralığında % 11,7894 olarak belirlenmiştir. Son olarak (3) numaralı ligandın TGA eğrilerinden belirlenen ağırlık kayıpları 320-500 ^{o}C aralığında % 3,6714'lük ve 500-900 ^{o}C aralığında % 7,6534'lük ağırlık azalmalarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ağırlık kayıplarının 900 ^{o}C'ye kadar % 100 tamamlanmamasının nedeni olarak ise silika yapısı gibi polimerik yapının bu sıcaklığa kadar kararlı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Bu sonuçlardan görülebileceği gibi ticari silika jel ile sentezlenen silika bazlı Schiff baz ligandlarının TGA ölçümleri büyük farklılıklar göstermektedir. Örneğin ticari silika jelin yüzeyine herhangi bir molekül bağlanmadığından dolayı iki kısımdan oluşan ağırlık azalması gözlemlenirken, immobilize olmuş silika jel yüzeyinde farklı organik moleküller bulunduğu için belirli oranlarda ağırlık azalmaları gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak aktif silika jelden elde ettiğimiz ligandların oluştuğunu söyleyebiliriz.

Sentezlenen silika bazlı Schiff bazı ligandlarından elde edilen bakır ve nikel komplekslerinin manyetik süsseptibilite cihazından alınan veriler ile B.M. değerleri bulunmuştur. Bulunan B.M. değerlerine bağlı olarak komplekslerin manyetik özellikleri yorumlanmıştır. Ayrıca elde edilen komplekslerin renkleri hakkında yorumlar yapılırken metalin çevresindeki ligandlardan (optik çevreden) etkilendiği olgusu dikkate alınmıştır.

(1) numaralı liganddan elde edilen bakır kompleksinin B.M. değeri 1,81 olarak bulunmuştur. Bu değer bize kompleksin karedüzlem yapıda olduğunu ve tek elektrona bağlı olarak paramanyetik oluğunu göstermiştir. Bu komplekslerde metal iyonu ile bağlanmaya katılan aldehit grubuna ait –OH gruplarıdır. Komplekslerdeki koordinasyon boşluğunun iki su molekülü tarafından doldurulduğu düşünülmüştür. Ayrıca kompleksin rengi genel olarak bakır metalinin karedüzlem yapıdaki komplekslerinde görülen kahverengi renk ile uyum içerisindedir. Nikel kompleksinin ise manyetik süsseptibilite cihazında negatif alanda sonuç vermesine bağlı olarak diamagnetik olduğu ve karedüzlem yapıya sahip olduğu düşünülmüştür. Ayrıca kompleksin renginin genel olarak nikelin karedüzlem yapısına ait olan renk ile uyum içerisindedir.

(2) numaralı ligandın bakır kompleksinin manyetik süsseptibilite cihazından alınan veriler ile hesaplanan B.M değeri 1,89 olarak bulunmuştur. Kompleksin bulunan B.M. değerine bağlı olarak paramanyetik ve karedüzlem yapıda olduğu yorumu yapılmıştır. Nikel kompleksinin ise diamanyetik ve karedüzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu ligandın komplekslerinde metal ile koordine kovalent bağ yapan fonksiyonel kısımların liganddaki furan halkasında bulunan oksijen ile azometin (C=N) grubunun azotu olduğu belirtilmiştir. Komplekslerin koordinasyon boşluğunun iki asetat molekülü tarafından tamamlandığı düşünülmüştür. Bakır kompleksinin renginin açık kahverengi, nikel kompleksinin ise sarı renkte olduğu gözlemlenmiştir.

(3) numaralı ligandın bakır kompleksi için B.M. değeri 1,76 olarak hesaplanmıştır. Bu verilere dayalı olarak bakır kompleksinin karedüzlem yapıda olduğu ve tek elektrona karşılık gelecek kadar paramanyetik olduğu yorumlanmıştır. Nikel kompleksinin cihazda negatif alanda sonuç vermesine dayalı olarak diamanyetik ve karedüzlem yapıda olduğu kanısına varılmıştır. Komplekslerde metale bağlanan grupların liganddaki –OH grubu ile azometin grubundaki azotun olabileceği düşünülmüştür. Manyetik süsseptibilite cihazından alınan ölçümlere bağlı olarak, komplekslerin koordinasyon boşluğunun bir asetat ve bir su molekülü tarafından doldurulmuş olabileceği düşünülmüştür. Komplekslerin renklerinin bakır kompleksinde yeşilimsi-kahverengi, nikel kompleksinde ise sarımsı-yeşil olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda silika bazlı Schiff bazı yapılarının ve bunların metal komplekslerinin sentez işlemlerinin gerçekleştirildiği kanısına varılmıştır.

4.2. Sentezlenen Silika Bazlı Schiff Bazı Yapılarının Adsorpsiyon Uygulamaları

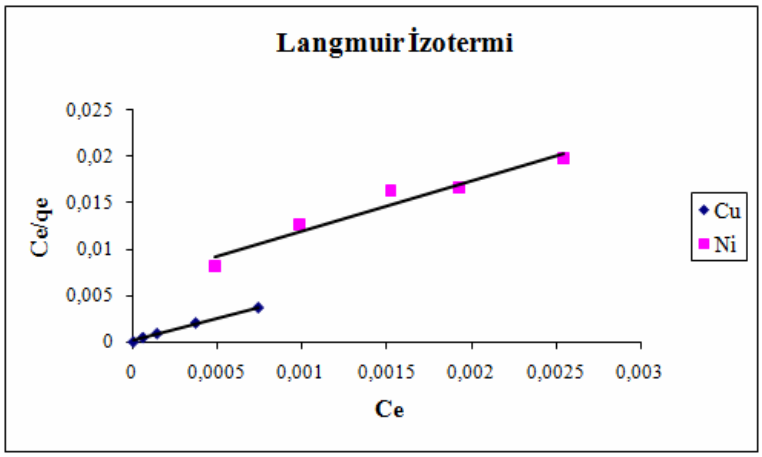
4.2.1. Adsorpsiyon izotermleri

Silika bazlı Schiff bazı ligandları kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermlerinden yararlanılmıştır. Bu izotermlerden; Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen yüzeyde tek tabakalı veya çok tabakalı türlerden hangisi üzerinden gerçekleştiğini, Freundlich modeli ise heterojen yüzeylerde adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacı ile kullanılmıştır.

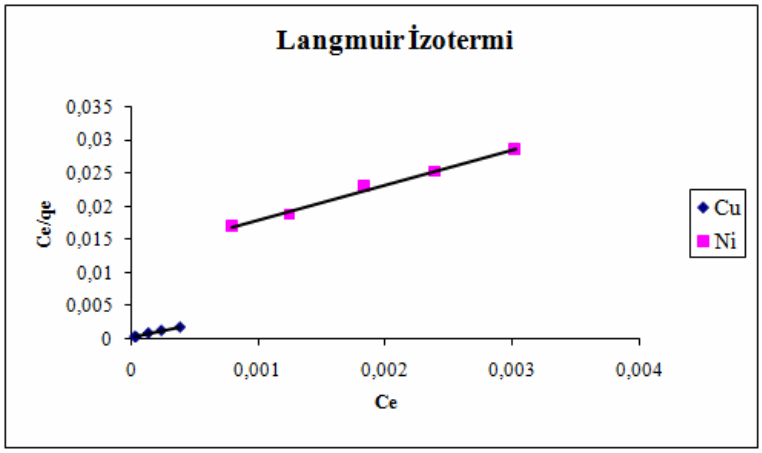
4.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon modeli, homojen adsorban yüzeylerde ve adsorban moleküllerin arasında bir etkileşim olmadığı durumda meydana gelmektedir. Yani adsorbant molekülleri yüzey üzerinde belirli merkezlere tutunur ve bu merkezlere başka molekül tutunamayacağı için tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir. Bu sebeple Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyona uygundur.

Silika bazlı Schiff bazı ligandları kullanılarak uygulanılan adsorpsiyon çalışmalarında (Ce/qe)-qe grafiği çizilmiştir. Grafikler Şekil 4.2.1-2'de verilmektedir.



Şekil 4.2.1. (1) numaralı liganda ait Langmuir izoterm eğrisi.



Şekil 4.2.2. (3) numaralı liganda ait Langmuir izoterm eğrisi.

(2) numaralı ligandın Langmuir izoterm eğrisinin R^2 değerinin çok düşük olması nedeni ile grafiği verilmemiştir. Aşağıda her bir ligand için hesaplanmış olan Langmuir sabitleri verilmiştir.

Tablo 4.2.1. Cu(II) için Langmuir sabitleri.

Ligandlar	b	R^2	Q_o
(1)	24150	0,995	0,20
(2)	-----	-----	-----
(3)	20833,3	0,985	0,24

Tablo 4.2.2. Ni(II) için Langmuir sabitleri.

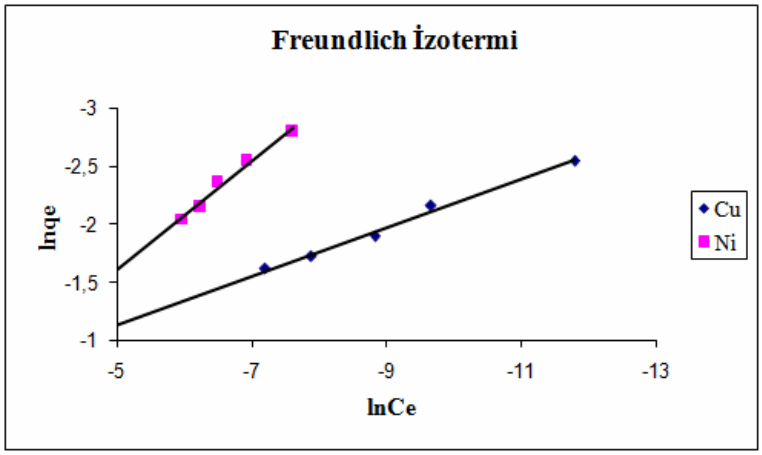
Ligandlar	b	R^2	Q_o
(1)	83,2	0,947	0,185
(2)	-----	-----	-----
(3)	443,3	0,992	0,188

Grafiklerden görüleceği gibi, (1) ve (3) numaralı ligandlar Langmuir izotermine büyük oranda uyum sağlamaktadır. Bu bize Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorban üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan sabitlerden, b değerinin Cu(II)'nin Ni(II) için hesaplanandan oldukça büyük olması bize adsorplayıcının Cu(II) metal iyonunu adsorplama yeteneğinin düşük konsantrasyon aralığında iyi olduğunu göstermektedir.

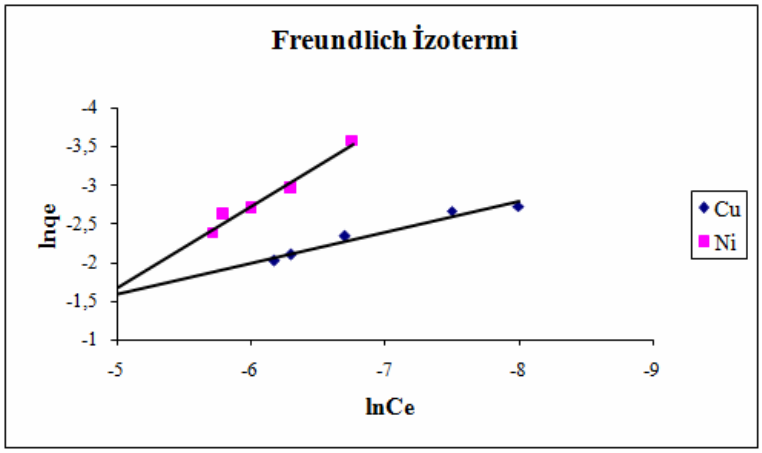
4.2.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde ve çok tabakalı adsorpsiyon için uygun bir modeldir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi olan q= k $C^{1/n}$ denklemi elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Bu denklem lnq= lnk+1/n lnC

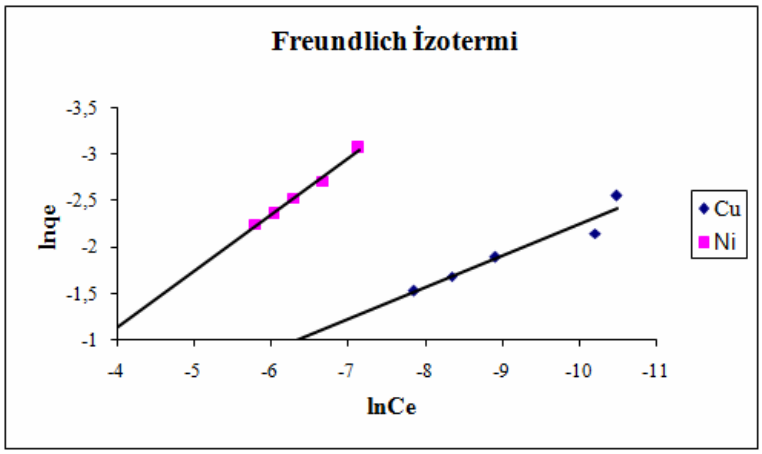
eşitliği biçiminde de yazılabilir. Buna göre lnq-lnc arasında bir grafik çizmek sureti ile elde edilen eğrinin eğiminden 1/n ve doğrunun –y eksenini kestiği noktadan lnk değerleri hesaplanmıştır. 1/n değeri adsorpsiyon yoğunluğu ve k değeri ise adsorpsiyon kapasitesi ile ilgilidir. Ligandların her biri için çizilen Freundlich izoterm eğrilerine ait grafikler Şekil 4.2.3-4-5'te verilmiştir.



Şekil 4.2.3. (1) numaralı liganda ait Freundlich izoterm eğrisi.



Şekil 4.2.4. (2) numaralı liganda ait Freundlich izoterm eğrisi.



Şekil 4.2.5. (3) numaralı liganda ait Freundlich izoterm eğrisi.

İzotermlerden elde edilen Freundlich izoterm parametreleri her bir liganın Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları için Tablo 4.2.3-4'te verilmiştir. Tabloda verilen değerler her bir adsorban için Freundlich izoterminin uygun olabileceğini göstermiştir.

Tablo 4.2.3. Cu(II) için freundlich sabitleri.

Ligandlar	k	R^2	n
(1)	0,914	0,991	4,78
(2)	1,49	0,960	2,5
(3)	3,19	0,925	2,94

Tablo 4.2.4. Ni(II) için freundlich sabitleri.

Ligandlar	k	R^2	n
(1)	2,06	0,977	2,14
(2)	36,23	0,972	0,95
(3)	3,63	0,990	1,65

Ligandların Freundlich izoterm eğrileri nispeten doğrusallığa yakındır ve bu doğrusallık R^2 (korelasyon katsayısı) değerinin 1'e yakınlık derecesi ile belirlenmiştir. Bu durum bize adsorpsiyon işleminin her iki metal içinde Freundlich izotermine kısmen uyduğunu belirtmektedir. Adsorpsiyon işlemimizin Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermesi, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyin örülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri gelmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Cu(II) için hesaplanan Freundlich izoterm parametrelerinden k' değerleri en yüksek (3) ve en düşük (1) numaralı ligandda Ni(II) için ise en yüksek (2) ve en düşük (1) numaralı ligandda bulunmuştur. Bu durum ligandların adsorplama özelliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada inorganik katı destek maddesi silika jel esaslı Schiff bazı yapıları ve bu yapıların kompleksleri sentezlenmiş ve bütün yapıların spektroskopik teknikler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca ligandların bakır ve nikel metalleri ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları bize elde edilen Schiff bazı ligandlarının sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

5. KAYNAKLAR

Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Simoni, J. A., Airoldi, C., 2000. "Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface-adsorption of divalent cations and calorimetric data". J Colloid Interf Sci. 228, 46-51.

Arakaki, L. N. H., Airoldi, C., 1999. "The considerable role of silylant agent in polymer surface modification". Quim Nova. 22, 246-253.

Aydoğan, F., 1993. "Metil-Substitue kinolinkarboksaldehitten Schiff bazlarının sentezi". Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul.

Bailey, E.S., Olin, T. J., Bricka, R.M., Adrian, D. D., 1999. "A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals". Wat Res. 33 (11), 2469-2479.

Bıçak, N., 1980. "1,2-Asenaftendion'un primer aminlerle doğrudan ve metal iyonları varlığındaki reaksiyonları". İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, Doktora Tezi. İstanbul.

Bilman, J. H., and Tai, K. M., 1958. "Reduction of Schiff bases, II. benzhydrylamines and structurally related compounds". J Org Chem. 23, 535-539.

Birbiçer, N., 1998. "Suda çözünebilir boyar maddelerin metal komplekslerinin sentezi ve boyarmadde özelliklerinin incelenmesi". Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Adana.

Buszewski, B., Jezierska, M., Welniak, M., Berek, D., 1998. "Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis". J High Resolut Chrom. 21, 267-281.

Cotton, F. A., and Wilkinson, G., 1988. "Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley-Sons, New York, U.S.A. 725.

Chang, X., Li, Z., Cui, Y., Zhu, X., Zang, Z., 2008. "Silica gel-immobilized-vanillin derivatives as selective solid-phase extractants for determination of chromium (III) in environmental samples by ICP-OES". Microchem J. 90, 71-76.

Clark J. H., Macquarrie, D. J. and Mubofu E. B., 2000. "Preparation of novel silica-supported palladium catalyst and its use in the Heck reaction". Green Chem. 4, 53-55.

Claudio Airoldi and Luiza N. H. Arakaki., 2001. “Immobilization of ethylenesulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interactions”. Polyhedron. 20, 929-936.

Deorkar, N.V., Tavlarides, L.L., 1997. ‘‘A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead’’. Hydrometallurgy. 46, 121-125.

Dudek, G. O., Holm, R. H., 1961. “A Nuclear Magnetic Resonance study of keto-enol equilibria in Schiff bases”. J Am Chem Soc. 83, 3914-3914.

Erşahin, F., 2007. “3-metil salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Samsun.

Etienne, Mathieu., Walcarius, A. Lain., 2003. “Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium”. Talanta. 59, 1173-1188.

E. Güler and Ö. Koçyiğit, 2007. “Synthesis And Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes of The Schiff Bases Derived From 3,4-Dimethyl-Delta(3)-Tetrahydrobenzaldehyde and 4,6-Dimethyl-Delta(3)-Tetrahydrobenzaldehyde and Glycene”. Russ J Coord Chem+. 33,8, 607-610.

Fessender, Ralp, J., Fessender, Joan., 2001. “Organik Kimya”. 6. Baskı.

Filarowski, A., Glowiak, T., Koll, A., 1999. “Strengthening of the intramolecular O....H.....N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion”. J Mol Struct. 484, 75-89.

Freedman, Harold, H., 1961. “Intramolecular H-Bonds. I. A Spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen”. J Am Chem Soc. 83, 2900-2905.

Gambero, A., Kubota, L. T., “Gushıkem, Y., Airoldi, C., Granjerio, J. M., Taga, E. M., Alcantara, E. F. C., 1997. Use of chemically modified silica with b-diketoamine groups for seperation of a-lactoalbumin from bovine milk whey by affinity chromatography”. J Colloid Interf Sci. 185, 313-316.

Güler, E., Sevindir, H.C., Kurbanov, S., Mirzaoğlu, R., 1998. "Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) complexes of the Schiff bases derived from Delta(3)-tetrahydrobenzaldehyde and 2-methyl-Delta(3)-tetrahydrobenzaldehyde and glycine". Synth React Inorg M. 28 (2): 295-301.

Goswami. A., Singh, A. K., 2002. "Silica gel functionalized with reacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination". Anal Chim Acta. 454, 229-240.

Gübbük, İ. H., 2006. "Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları". Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Konya.

Gürten T., 2004. "Katı desteğe sabitlenmiş (immobilize) metal komplekslerinin sentezi ve uygulama özelliklerinin araştırılması". Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Adana.

Graham, Solomons., Craig, Fryhle., 2002. "Organik Kimya". 7. Basımdan Çeviri.

Hatay İ., 2006. "Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları". Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya.

Hatay, I., Güp, R., Ersöz, M., 2008. "Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector". J Hazard Mater. 150, 546-553.

Ho, M., 1993. "Characterization of structure and bonding adsorbates on model silica surfaces". PhD. Thesis.

Iler, R. K., 1979. "in: The Chemistry of Silica solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry". Wiley, New York.

İkizler A., 1993. "Organik Kimyaya Giriş". Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, 3. Baskı, Trabzon. 200-201.

İspir E, 2005. "Si içeren Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Adana.

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

Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H. D., 1990. "Chelating polymers and related supports for seperation and preconcentration of trace metals". Talanta. 37, 491.

Kasahara, I., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S.S., Taguchi, S. and Goto, K., Bunseki Kagaku., 1993. 42, p. 107.

Kazantsev, E. A., and Remez, V. P. 1997. Khim. Technol. Vody. 17, 50.

Koç, Z. E., 2006. "Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi". S.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi. Konya.

Koll, A., Filarowski, A., Glowiak, T., 2002. "Proton transfer equilibrium in the intramolecular hydrogen bridge in sterically hindered Schiff bases". J Mol Struct. 615, 97-108.

Kumar, A., Rao N. N., and Kaul S. N., 2000. "Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application". Bioresource Technol. 71, 133-142.

Kunkely, H. and Vogler, A., 2001. "Photochemistry of N, N′-bis(3,5-di-tert¬butylsalicylidene)-1,2-diaminocyclohexane and its Co(II) complex in chloroform". J Photoch Photobio A. 138, 51-54.

Kurşunlu, A. N., 2008. "Bazı klorlu Schiff bazlarının sentezi ve immobilizasyon uygulamaları". Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Konya.

Khandar, A. A., Nejati, K., 2000. "Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldimine Schiff base ligands. - crystal structure of Cu5PHAZOSALTN.CHCl3". Polyhedron. 19, 607-613.

Laufer, S., 1980. J. Mol. Struct. 60, 409.

Lu, X., Qin, S. Y., Zhou, Z. Y. and Yam, V. W. W., 2003. "Synthesis, structure, and ion-binding studies of cobalt(II) complexes with aza-crown substituted salicylaldimine Schiff base ligand". Inorg Chim Acta. 346, (25) 49-56.

Mahmoud, Mohamed, E., Soliman, Ezzat, M., 1997. "Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III)". Talanta. 44, 15-22.

Mahmoud, Mohamed E., El-Essawi, Mohyi M., Kholeif, Sherif A., Fathalla, Eiman M. I. 2004. ''Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases immobilized-amine derivatives''. Anal Chim Acta. 525, 123-132.

Marshall, M. A., Mottola, H. A., 1983. Ibid. 55, 2089.

Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz J. and Brito, F., 1999. "Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamines". Coordin Chem Rev. 193-195: 857-911.

Meyer, T., Prause, S., Spange, S., Friedrich, M., 2001. "Selective ion pair adsorption of cobalt and copper salts on cationically produced poly(1,3-divinylimidazolid-2-one)/silica hybrid particles". J Colloid Interf Sci". 236, 335-342.

Olie, G. H., Olive, S., 1984. "The Chemistry of the catalyzes hydrogenation of carbon monoxide". Springer, Berlin. 152.

Park, S., Mathur, V. K. and Planalp, Roy P., 1998. "Syntheses, solubilities and oxygen absorption properties of new cobalt(II) Schiff base complexes". Polyhedron. 17, 325-330.

Patai, S., 1970. "The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group". London.

Pekin, B., 1996. "Fizikokimya 2". Cilt: 2., İkinci baskı. Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Pereira, M. G., and Arruda, M. A. Z., 2003 "Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques". Microchim Acta. 141, 115-131.

Prado, Alexandre, G. S. and Claudio Airoldi., 2001. "The Pesticide 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) immobilized on silica gel surface". J Colloid Interf Sci. 236, 161–165.

Prado G.S. Alexandre, Sales A.A. Jose, Carvalho M. Rogerio, Rubim C. Joel, Airoldi Claudio, 2004. '' İmmobilization of 5-amino-1,3,4-thiazdiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes'' J Non-Cryst Solids, 333, 61-67.

Pratt, E. F., and Kamlet, M. J., 1961. "Reaction rates by distillation, IX the condensation of Anilines with benzaldehydes". J Org Chem 26, 4029-4032.

Pyell, U., Stork, G., J. Fresenius., 1992. Anal. Chem. 342, 342.

Rahaman, S. H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barindra Kumar Ghosh, H., 2005. "Synthesis, structure and properties of mononuclear cobalt (II) and cobalt (III) pseudohalide complexes containing N-donor Schiff bases: Synthetic Control of Metal Oxidation Levels". Polyhedron. 24, 1755-1763.

Sales, J. A. A., Pado, A. G. S., Airoldi, C., 2002. "The incorporation of propane-1,3-diamine into silyant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes". Polyhedron. 21, 2647-2651.

Sales, J. A. A., Faira, P. F., Prado, A. G. S., Airoldi, C., 2004. "Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations". Polyhedron. 23, 719-725.

Sales, J. A. A., Airoldi, C., 2005. "Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel". Thermochim Acta. 427, 77-83.

Santos, M. R. M. C., Airoldi, C. J., 1996. J. Colloid Interf. Sci. 183.

Serin, S., Gök, Y., 1988. "Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi". T. Kimya. D.C. 12 (3), 325-331.

Soliman E. M., Mahmoud M. E., Ahmed S. A., 2001. "Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's bases towards some heavy metal ions". Talanta. 54, 243-253.

Tong, A., Akama, Y., Tanaka, S., 1990. Analyst. 115, 947.

Tümer, M., Koksal, H., Sener, M, K., Serin, S., 1999. "Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands". Transit Metal Chem. 24, 414-420.

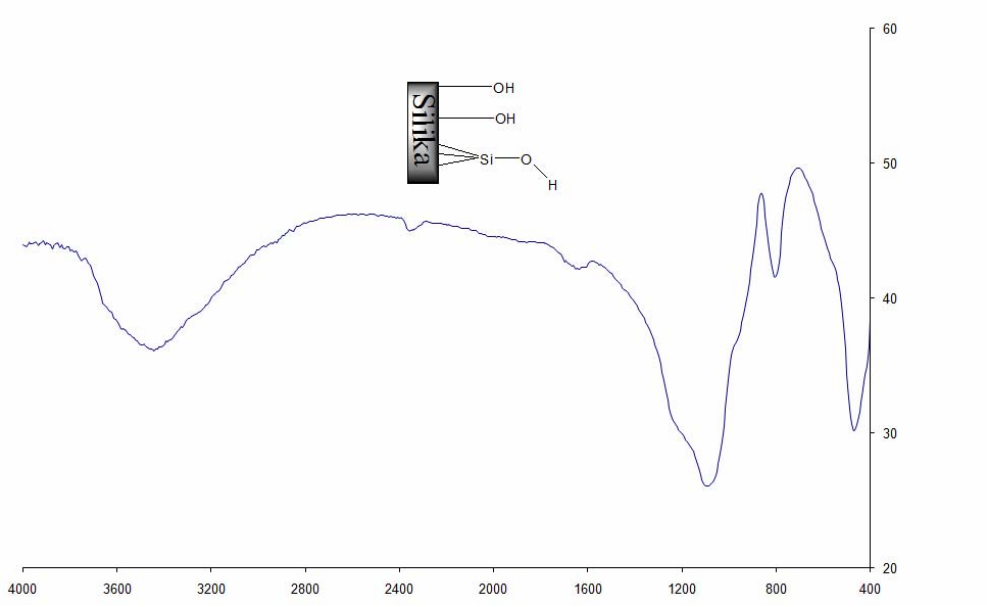
Unger, K. K., "Packing and Stationary Phases in Chromatographic Techniques". Marcel Dekker, New York, 1990.

Wang, M., Liechti, K. M., Wang, Q., White, J. M., 2005. “Self-assembled silane monolayers: fabrication with naoscale uniformity, Langmuir”. 21, 1848-1857.

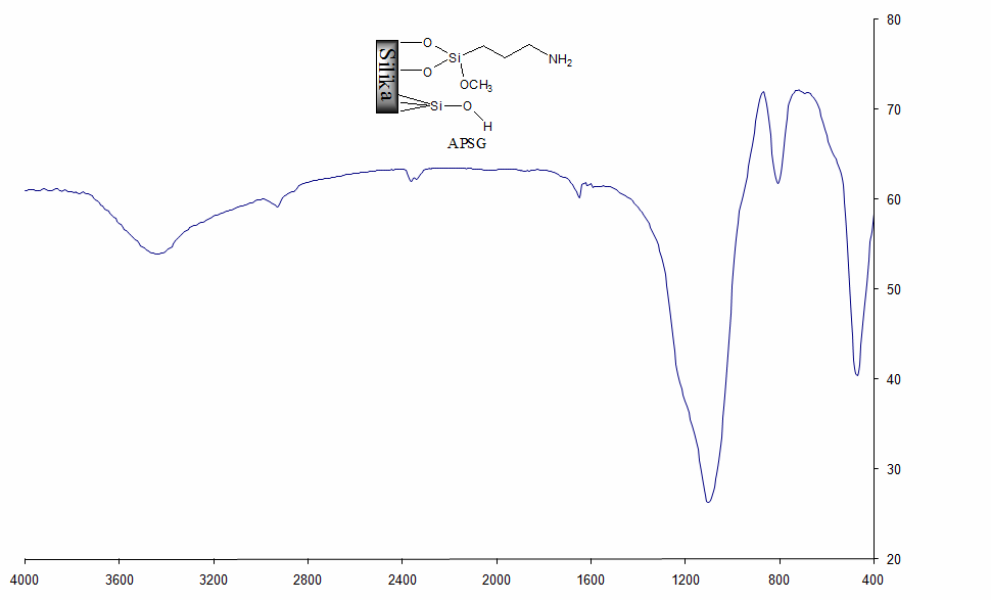
Zaporohets, O. A., Gover, O. M., Sukhan, V. V., 1995. Russ. Chem. Rev. 66.

6. EKLER

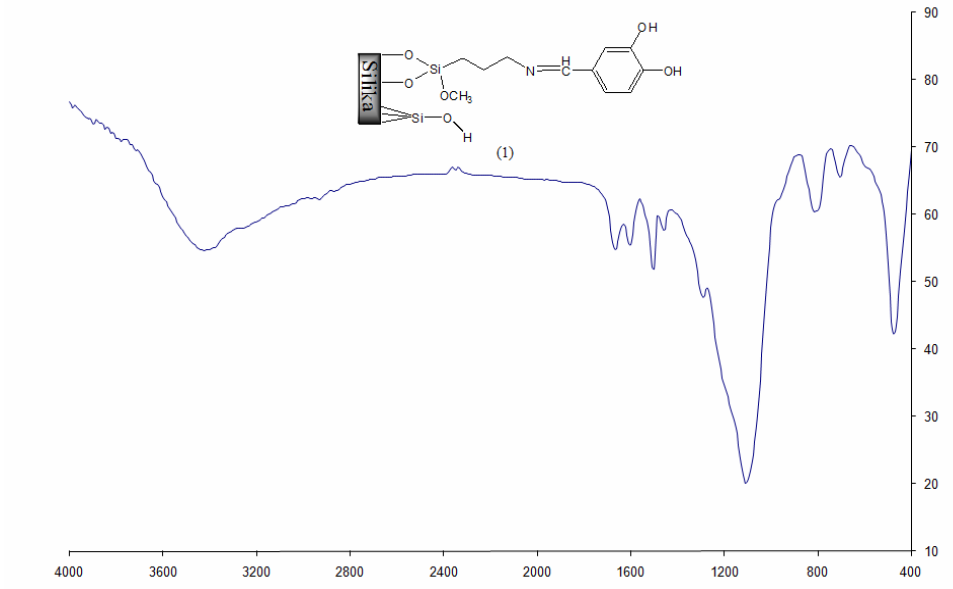
6.1. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandları Ve Komplekslerinin FT-IR spektrumları



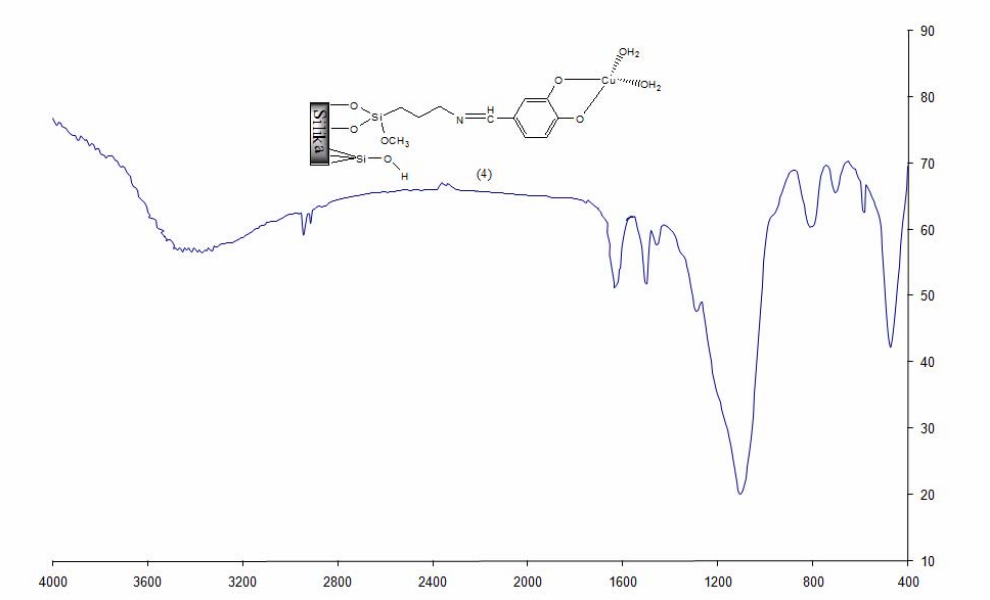
Şekil 6.1.1. Aktif silika jelin FT-IR spektrumu



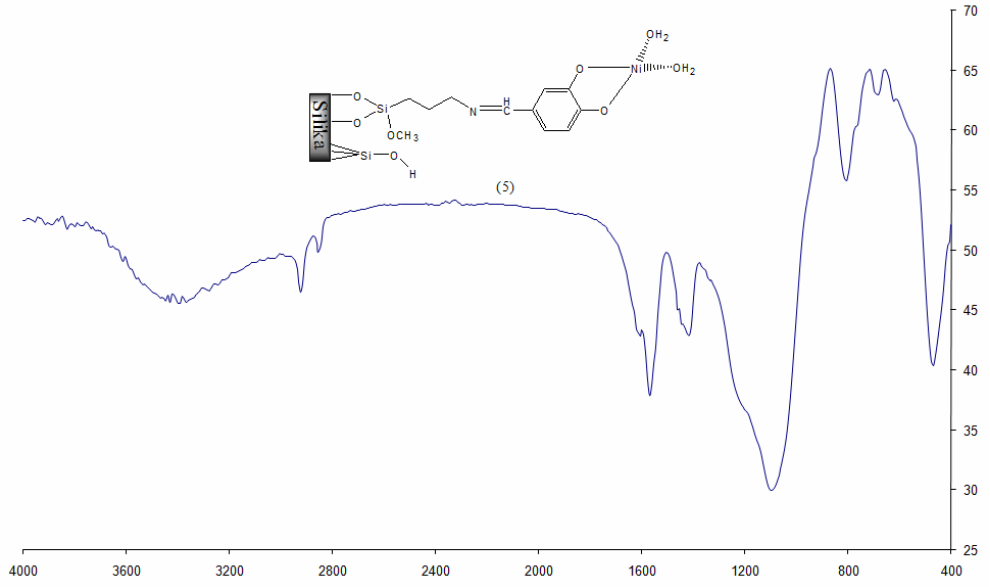
Şekil 6.1.2. (3-aminopropil)trimetoksi silan ile modifiye edilmiş silika jelin FT-IR spektrumu.



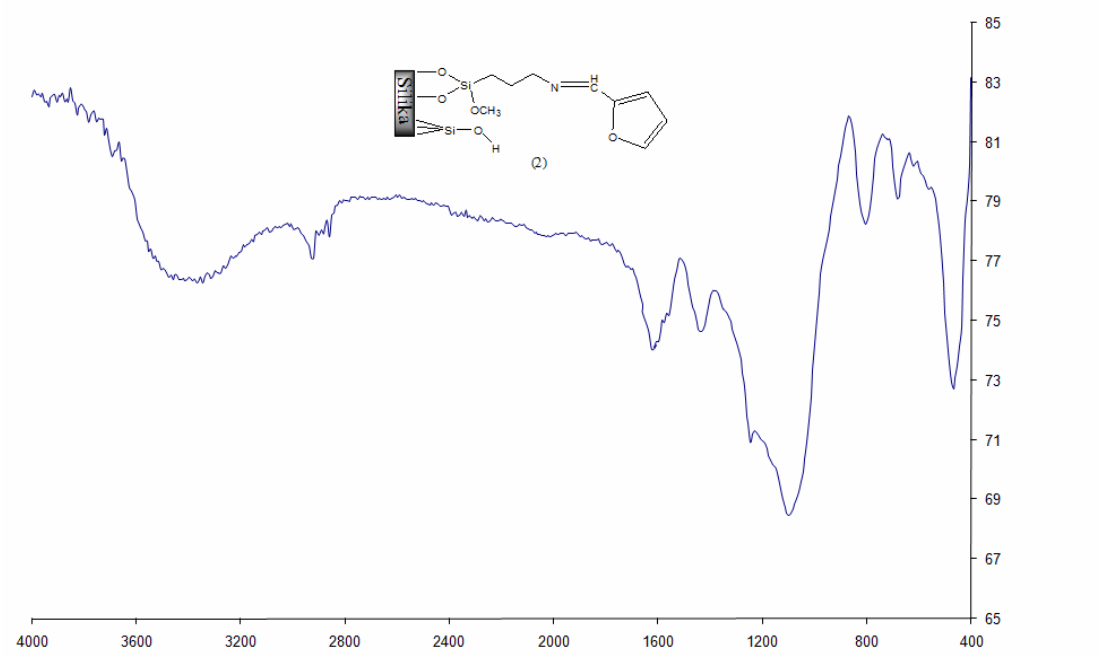
Şekil 6.1.3. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1) ligandının FT-IR spektrumu.



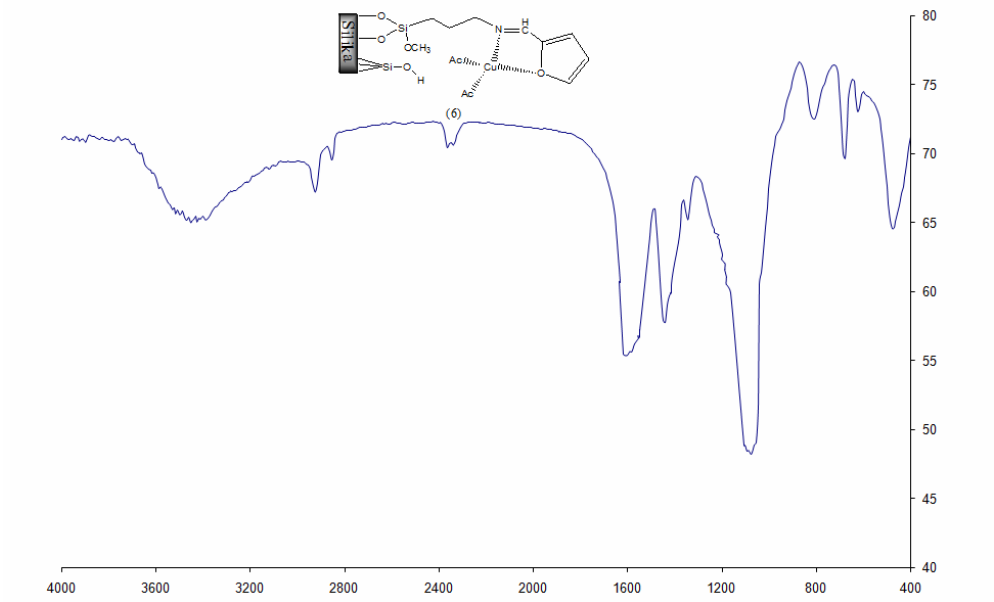
Şekil 6.1.4. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua bakır(II) kompleksinin (4) FT-IR spektrumu.



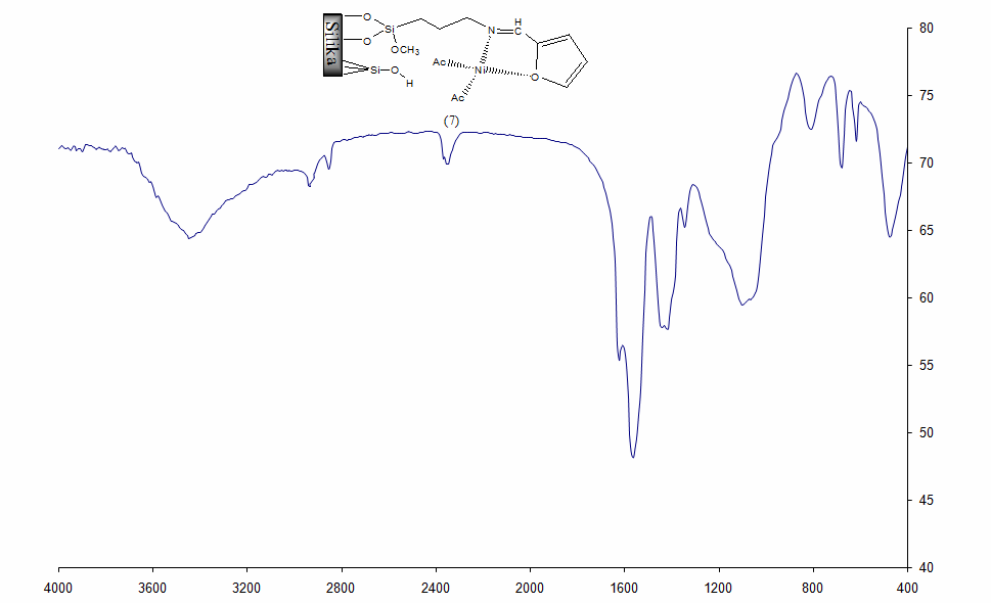
Şekil 6.1.5. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldiminato]diaqua nikel(II) kompleksinin (5) FT-IR spektrumu.



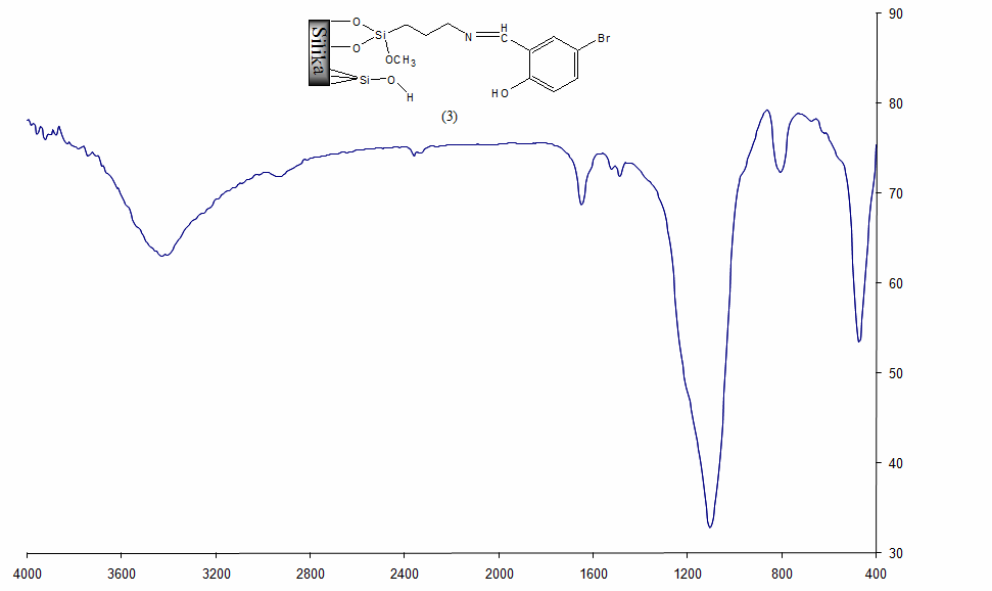
Şekil 6.1.6. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] ligandının (2) FT-IR spektrumu.



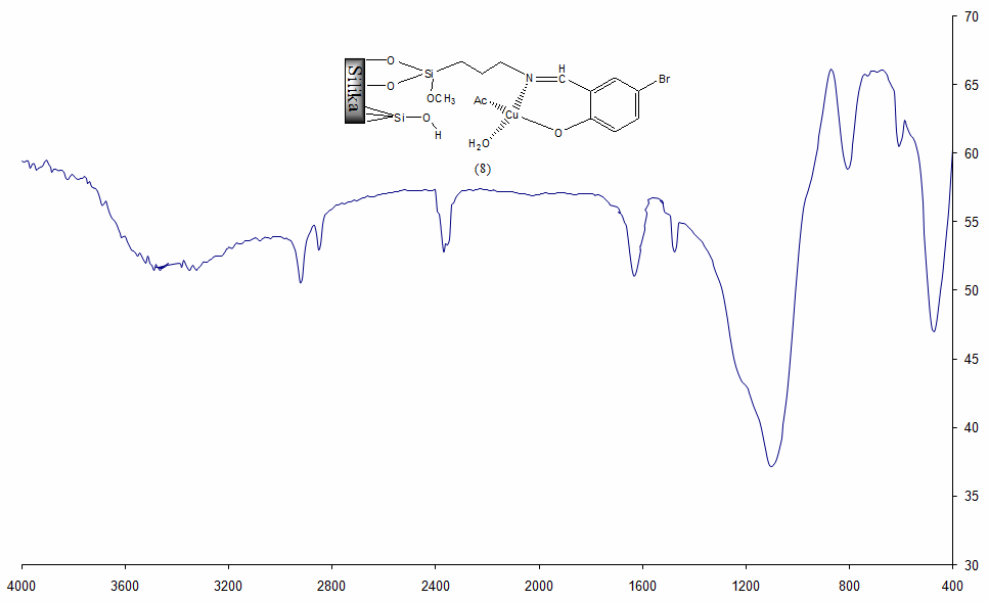
Şekil 6.1.7. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato bakır(II) kompleksinin (6) FT-IR spektrumu.



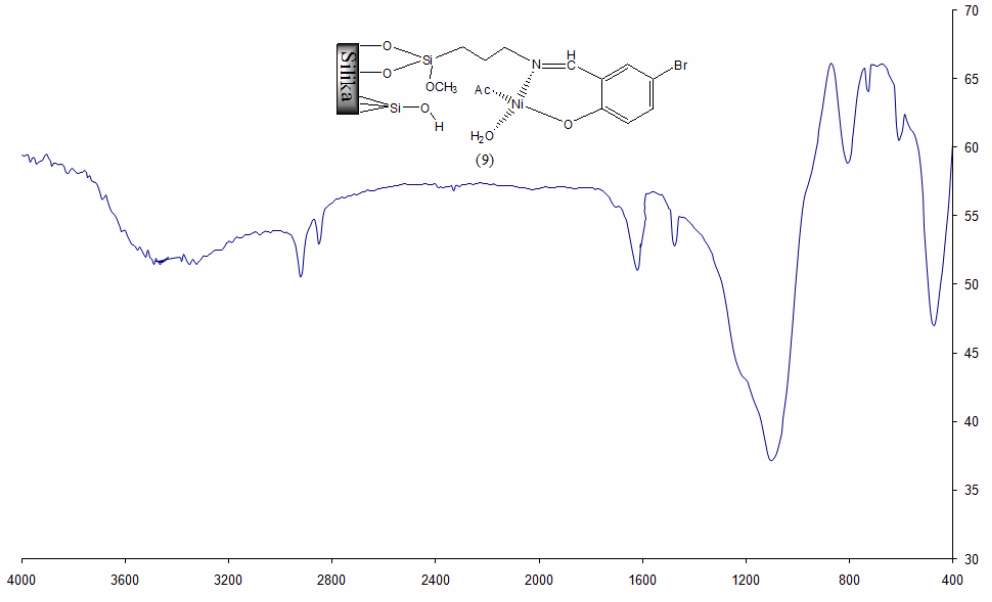
Şekil 6.1.8. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin]diasetato nikel(II) kompleksinin (7) FT-IR spektrumu.



Şekil 6.1.9. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] (3) ligandının FT-IR spektrumu.

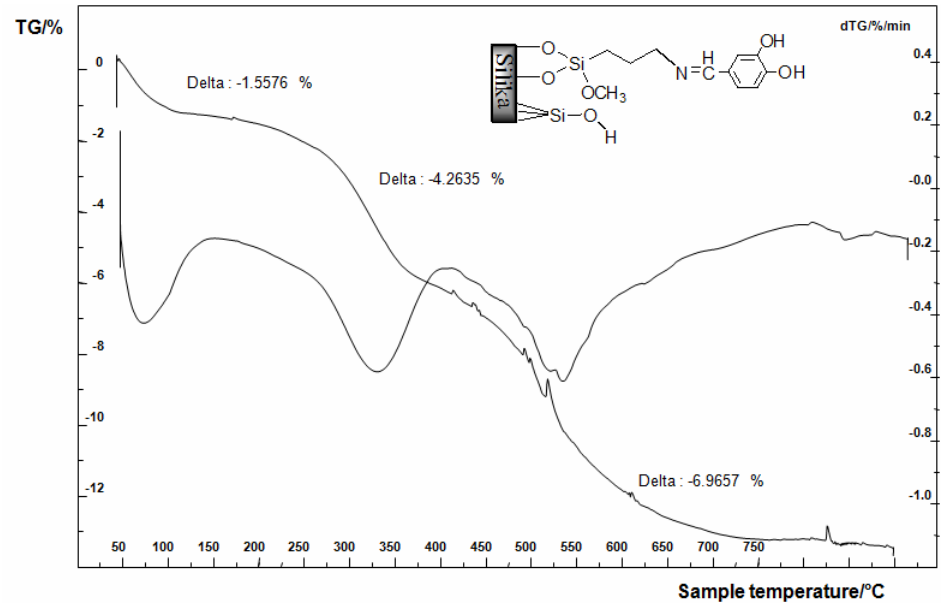


Şekil 6.1.10. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato bakır(II) kompleksinin (8) FT-IR spektrumu.

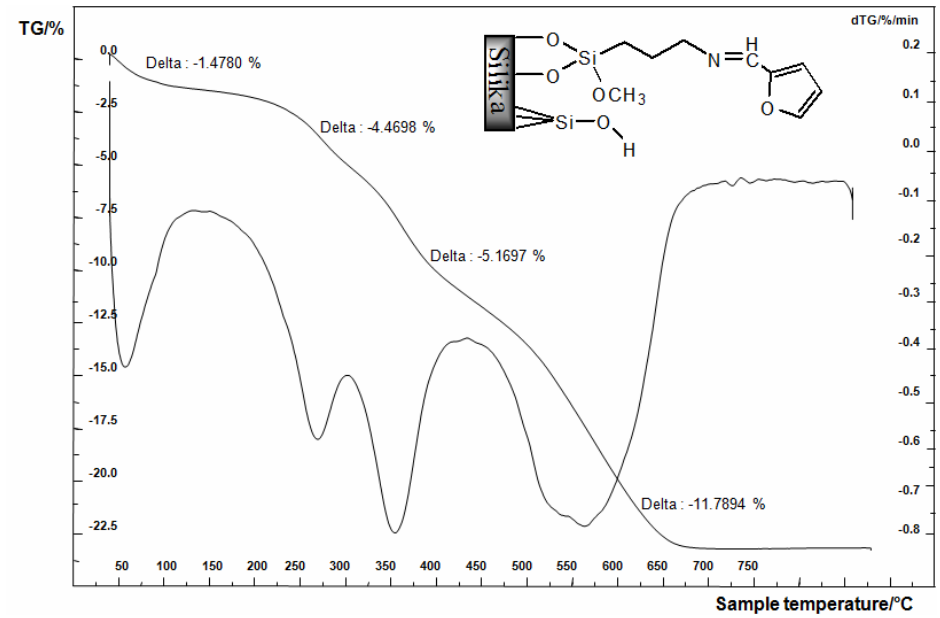


Şekil 6.1.11. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldiminato]aquamonoasetato nikel(II) kompleksinin (9) FT-IR spektrumu.

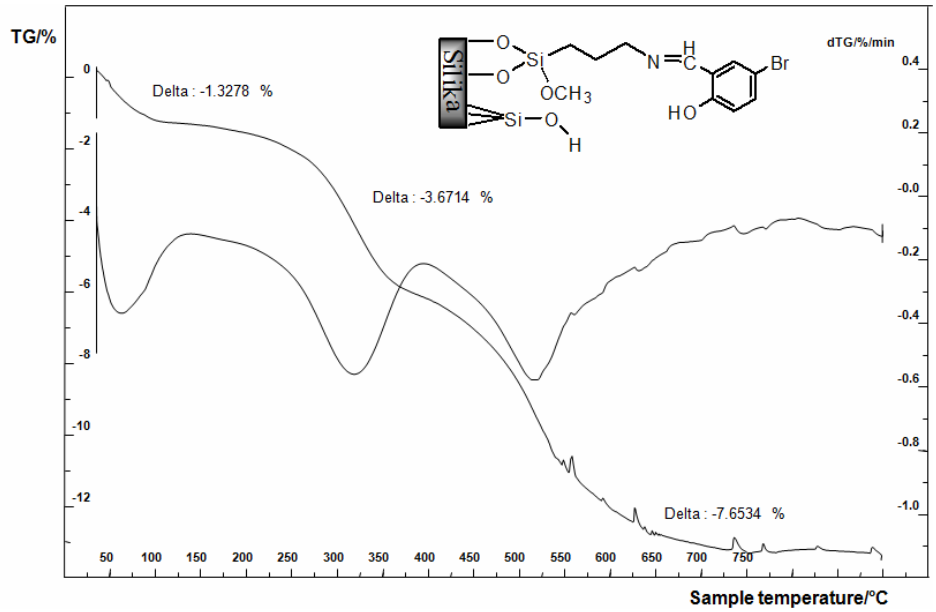
6.2. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının TGA Ve DTG Eğrileri



Şekil 6.2.1. Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1) ligandının TGA/DTG eğrisi.



Şekil 6.2.2. Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] (2) ligandının TGA/DTG eğrisi.



Şekil 6.2.3. Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] (3) ligandının TGA/DTG eğrisi.

6.3. Silika Bazlı Schiff Bazı Ligandlarının Elementel Analiz Sonuçları:

Tablo 6.3.1. Ligandların toplam azot-karbon sonuçlarını veren elementel analiz sonuçları.

Numune adı	**Analiz edilen miktar(g)**	**Metod**	**% Azot**	**% Karbon**
Silika (SiO_2)	0,1018	Gübre	0	0
APSG	0,1200	Gübre	1,3891	3,84
Silika-Si[N-(3-propil)3,4-dihidroksibenzaldimin] (1)	0,1200	Gübre	1,3891	9,7
Silika-Si[N-(3-propil)furfuraldimin] sentezi (2)	0,1200	Gübre	1,3891	8,69
Silika-Si[N-(3-propil)5-bromsalisilaldimin] sentezi (3)	0,1200	Gübre	1,3891	9,62

ÖZGEÇMİŞ

Hakan DUMRUL, 1984 yılında Niğde'nin Bor ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini 2001 yılında Niğde'de tamamladıktan sonra 2002 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2006 yılının bahar döneminde Lisans öğrenimini bitirdi ve aynı yılın güz döneminde Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Anabilim dalında tezli yüksek lisans yapmaya başladı.