

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**AMİNOTİYOFEN VE SALİSİLALDEHİT TÜREVİ SCHİFF BAZI METAL
KOMPLEKSLERİ İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ SÜPERPARAMANYETİT
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAKIR
GİDERİMİ İÇİN SENTETİK SULARA UYGULANMASI**

İsmail Devrim DEMİRYÜREK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

I. DANIŞMAN

Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Muharrem İNCE

TUNCELİ - 2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMİNOTİYOFEN VE SALİSİLALDEHİT TÜREVİ SCHİFF BAZI METAL
KOMPLEKSLERİ İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ SÜPERPARAMANYETİT
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAKIR
GİDERİMİ İÇİN SENTETİK SULARA UYGULANMASI

İsmail Devrim DEMİRYÜREK
(200160003)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN
Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL
II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Muharrem İNCE

TUNCELİ – 2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMİNOTİYOFEN VE SALİSİLALDEHİT TÜREVİ SCHİFF BAZI METAL
KOMPLEKSLERİ İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ SÜPERPARAMANYETİT
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BAKIR GİDERİMİ İÇİN SENTETİK SULARA UYGULANMASI

İsmail Devrim DEMİRYÜREK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 10/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Memet
ŞEKERCİ

(Fırat Üniversitesi)

BAŞKAN

İmza

Prof. Dr. Ragıp
ADIGÜZEL

(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza

Prof. Dr. Olcay
KAPLAN İNCE

(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

Proje No: MFTUB021-28

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

10/01/2024

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza
İsmail Devrim DEMİRYÜREK

Danışman
Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusu, hazırlanması ve sunumu süresince yardımlarını esirgemeyen danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL ve Sayın Prof. Dr. Muharrem İNCE' ye, Organik Sentez aşamalarındaki rehberliğinden dolayı Hitit Üniversitesinden Sayın Prof. Dr. Naki ÇOLAK' a, tez çalıőmam esnasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nedim GÜRLER, Sayın Arő. Grv. Dr. Burcu AYDOĞDU ve Öğr. Gör. Tarık BAYDAR hocalarıma, Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşım Berna AĞIRKAYA ODUNCU' ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu süreçte her zaman yanımda olan değerli eşim Cemile DEMİRYÜREK ve hayatta bana hep güç veren oğlum Ese Demir DEMİRYÜREK' e ayrıca teşekkür ederim.

İsmail Devrim DEMİRYÜREK
TUNCELİ-2024

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
RESİMLER LİSTESİ	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları	2
1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	4
1.2.1. Literatürdeki çalışmalar	6
1.3. Nanopartikül	21
1.3.1. Nanopartikül sentez yöntemleri.....	22
1.3.2. ZnO nanopartikül.....	26
1.3.3. Aljinat	28
1.4. Yanıt Yüzey Metodu (YYM)	29
2. MATERYAL VE METOT.....	33
2.1. Kullanılan Kimyasallar	33
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	33
2.3. Metot.....	34
2.3.1. Aminotiyofen ve salisilaldehit türevi Schiff bazı sentezi.....	34
2.3.1.1. 2-Aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin sentezi	34
2.3.1.2. Schiff bazı (L) ligandının sentezi	35
2.3.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi.....	37
2.3.2.1. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin sentezi.....	37
2.3.2.2. Schiff bazı Co(II) kompleksinin sentezi	38
2.4. Schiff bazı metal kompleksleri ile aktifleştirilmiş enkapsüle ZnO-Np sentezi	39
2.4.1. ZnO-Np sentezi	39
2.4.2. ZnO-Np takviyeli kompozit malzemenin (ZnO-Np&Alg) sentezi	40
2.4.3. Kompozit malzemenin Schiff bazı metal kompleksleri ile aktifleştirilmesi	41
2.5. Sulu çözeltilerden Cu ²⁺ iyonlarının giderimi çalışması.....	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
3.1. Schiff Bazı Karakterizasyon Analizleri	45
3.1.1. FT-IR bulgularının değerlendirilmesi.....	45
3.1.1.1. Aminotiyofen bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	45
3.1.1.2. Schiff bazı (L) ligandının FT-IR spektrumu	45
3.1.1.3. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu	46
3.1.1.4. Schiff bazı Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu	46
3.1.1.5. Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np&Alg FT-IR spektrumları	47
3.1.1.6. Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbFeComp FT-IR spektrumları.....	47
3.1.1.7. Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbCoComp FT-IR spektrumları	48

3.1.2. NMR spektrumu bulgularının değerlendirmesi.....	50
3.1.2.1. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	50
3.1.2.2. Schiff bazı (L) ligandının ¹ H NMR spektrumu.....	50
3.1.2.3. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	51
3.1.2.4. Schiff bazı ligandının ¹³ C NMR spektrumu.....	51
3.1.3. Ktle analizlerinin değerlendirilmesi.....	52
3.1.4. XRD analiz bulgularının değerlendirilmesi.....	53
3.1.4.1. Schiff bazı (L) ligandının XRD analizi.....	53
3.1.4.2. Schiff bazı Fe(II) Kompleksinin XRD analizi.....	53
3.1.4.3. Schiff bazı Co(II) Kompleksinin XRD analizi.....	54
3.1.4.4. Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin üst üste XRD grafikleri.....	54
3.1.5. Elektronik spektra ve magnetik zellikler.....	55
3.1.6. Termal analiz bulgularının değerlendirmesi.....	58
3.1.6.1. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin TGA Eğrisi.....	58
3.1.6.2. Schiff bazı Co(II) kompleksinin TGA Eğrisi.....	58
3.2. ZnO-NP Katkılı Polimerik Kompozit Malzeme (ZnO-Np&Alg) ile Cu ²⁺ İyonlarının Giderimi için YYM'de Uygun Model Seçimi.....	60
3.3. Aminotiyofen ve Salisilaldehit Türevi Schiff Bazının Fe Kompleksi ile Aktifleştirilmiş Enkapsule ZnO-Np Katkılı Kompozit Malzemenin ((ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp) Cu ²⁺ İyonlarının Giderimi için YYM'de Uygun Model Seçimi.....	70
3.4. Aminotiyofen ve Salisilaldehit Türevi Schiff Bazının Co Kompleksi ile Aktifleştirilmiş Enkapsule ZnO-Np Katkılı Kompozit Malzemenin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu ²⁺ İyonlarının Giderimi için YYM'de Uygun Model Seçimi.....	79
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
5. KAYNAKÇA.....	91
ZGEMİş.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu.....	2
Şekil 1.2.	Kuvvetli ligant özelliği gösteren Schiff bazlarında fonksiyonel grup pozisyonları (a,b: alifatik Schiff bazları; c,d: aromatik Schiff bazları; X,Y,Z: fonksiyonel gruplar).....	5
Şekil 1.3.	Köprülü çift çekirdekli Cu Schiff bazı kompleksi.....	8
Şekil 1.4.	Muhammadi ve ark. (2020)'nin çalışması özet görseli.....	14
Şekil 1.5.	Tao ve ark. (2021)'in gerçekleştirdiği çalışmanın özet görseli.....	15
Şekil 1.6.	Ir-NHC kompleksleri (2a-2c) tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu.....	18
Şekil 1.7.	Nano ölçek boyutu ile ilgili örnekler.....	21
Şekil 1.8.	Buttom Up ve Top Down metodlarının uygulama şeması.....	23
Şekil 1.9.	Nanopartiküllerin sentez yöntemleri.....	24
Şekil 1.10.	Sodyum aljinatın yapısı.....	28
Şekil 1.11.	YYM optimizasyon aşamaları.....	30
Şekil 1.12.	Tam faktöriyel tasarımı.....	31
Şekil 1.13.	BBT gösterimi.....	32
Şekil 1.14.	MKT gösterimi.....	32
Şekil 2.1.	Gewald yöntemi ile 2-Aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin sentez şeması.....	34
Şekil 2.2.	2-Aminotiyofen (I) bileşiğinin yapısı.....	35
Şekil 2.3.	Schiff bazı (L) ligandının sentez şeması.....	36
Şekil 2.4.	Aminotiyofen türevi Schiff bazı (L) ligandının yapısı.....	37
Şekil 2.5.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	38
Şekil 2.6.	Schiff bazı Co(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	39
Şekil 3.1.	Aminotiyofen (I) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.2.	Schiff bazı (L) ligandının FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.3.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.4.	Schiff bazı Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 3.5.	Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np&Alg FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 3.6.	Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbFeComp FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 3.7.	Cu ²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbCoComp FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 3.8.	Aminotiyofen (I) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	50
Şekil 3.9.	Schiff bazı (L) ligandının ¹ H NMR spektrumu.....	50
Şekil 3.10.	Aminotiyofen (I) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.11.	Schiff bazı (L) ligandının ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.12.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin kütle spektrumu.....	52
Şekil 3.13.	Schiff bazı (L) ligandının XRD analizi.....	53
Şekil 3.14.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin XRD analizi.....	53
Şekil 3.15.	Schiff bazı Co(II) kompleksinin XRD analizi.....	54
Şekil 3.16.	Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin üst üste XRD grafikleri.....	54
Şekil 3.17.	Schiff bazı (L) ligandının UV-görünür bölge spektrumu.....	55
Şekil 3.18.	Fe(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu.....	55
Şekil 3.19.	Co(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu.....	56
Şekil 3.20.	Schiff bazı Fe(II) kompleksinin TGA Eğrisi.....	58
Şekil 3.21.	Schiff bazı Co(II) kompleksinin TGA Eğrisi.....	58

Şekil 3.22. ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	63
Şekil 3.23. ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	64
Şekil 3.24. ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	64
Şekil 3.25. ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	65
Şekil 3.26. Optimum koşullarda Cu ²⁺ iyonlarının ZnO-Np&Alg ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği.....	66
Şekil 3.27. ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi.....	67
Şekil 3.28. MKT'nin ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminin kübik gösterimi	67
Şekil 3.29. Optimum koşullarda ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	67
Şekil 3.30. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği.....	69
Şekil 3.31. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı.....	72
Şekil 3.32. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	73
Şekil 3.33. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde pH- adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	74
Şekil 3.34. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	74
Şekil 3.35. Optimum koşullarda Cu ²⁺ iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği.....	75
Şekil 3.36. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFe Comp iyonlarının adsorpsiyonu için güç dönüşümü grafiği.....	76
Şekil 3.37. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafiği.....	77
Şekil 3.38. MKT'nin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kübik gösterimi	78
Şekil 3.39. Optimum koşullarda (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	78
Şekil 3.40. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı.....	82
Şekil 3.41. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	83
Şekil 3.42. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	83
Şekil 3.43. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde adsorban miktarı- sıcaklık etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	84
Şekil 3.44. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği.....	85
Şekil 3.45. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği	85

Şekil 3.46. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderilmesi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi.....	87
Şekil 3.47. MKT'nin (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kübik gösterimi	87
Şekil 3.48. Optimum koşullarda (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	88



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Yeşil yöntem ile ZnO-NP elde edebilen önemli çalışmalar	27
Tablo 2.1.	Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan MKT.....	43
Tablo 3.1.	Komplekslere ait TGA sonuçları	59
Tablo 3.2.	Belirlenen bağımsız değişkenlere bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri.....	60
Tablo 3.3.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi	61
Tablo 3.4.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri	61
Tablo 3.5.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de kuadratik modelin ANOVA değerleri	61
Tablo 3.6.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti	62
Tablo 3.7.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi.....	66
Tablo 3.8.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonları giderimi için olası çözüm önerileri	68
Tablo 3.9.	Kuadratik modelin ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığı onay raporu.....	68
Tablo 3.10.	ZnO-Np&Alg ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kuadratik modelden elde edilen katsayılar.....	69
Tablo 3.11.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi	70
Tablo 3.12.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri	70
Tablo 3.13.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’nin kuadratik modelinin ANOVA değerleri	71
Tablo 3.14.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti.....	72
Tablo 3.15.	(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi	76
Tablo 3.16.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri	77
Tablo 3.17.	Kuadratik modelin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu	79
Tablo 3.18.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar	79
Tablo 3.19.	(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi	79
Tablo 3.20.	(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri	80
Tablo 3.21.	(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA değerleri	81
Tablo 3.22.	(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti.....	81
Tablo 3.23.	(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi	86

Tablo 3.24. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri	86
Tablo 3.25. Kuadratik modelin (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu	88
Tablo 3.26. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu ²⁺ iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar	88



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. 0,6 M 100 mL MeOH çözeltisine 4 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Orijinal)	39
Resim 2.2. Aljinik asit sodyum tuzu + Saf su (Orijinal).....	40
Resim 2.3. Aljinat + ZnO-Np (Orijinal)	40
Resim 2.4. Aljinat ile enkapsule edilmiş ZnO-Np (Orijinal).....	41
Resim 2.5. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası ZnO-Np&Alg (b) kurutulmuş hali (Orijinal)	41
Resim 2.6. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp (b) kurutulmuş hali (Orijinal)	42
Resim 2.7. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp (b) kurutulmuş hali (Orijinal)	42



SEMBOLLER LİSTESİ

B.M.	: Bohr Manyetonu
d	: Dublet
g	: Gram
δ	: Kimyasal kayma
HCl	: Hidroklorik asit
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
μ_{eff}	: Molar manyetik duyarlılık
nm	: Nanometre
NaOH	: Sodyum hidroksit
pH	: Asitlik derecesi
ppm	: Milyonda bir
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
s	: Singlet
R^2	: Belirleme katsayısı
t	: Zaman
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
v	: Gerilme frekansı
%	: Yüzde

KISALTMALAR LİSTESİ

Alg	: Alginat
BBT	: Box-Behnken tasarımı
dk	: Dakika
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DTA	: Diferansiyel termal analiz
Et₃N	: Trietilamin
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared
MeOH	: Metanol
MKT	: Merkezi kompozit tasarımı
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
Np	: Nanopartikül
rpm	: Karıştırma hızı
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X ışını kırımını
YYM	: Yüzey yanıt metodolojisi

ÖZET

Bu çalışmanın ilk adımında, bir aminotiyofen türevi olan (2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) (I) bileşiği literatür yöntemine göre elde edildi. İkinci adımda başka bir çalışmada bir salisilaldehit türevi “3,5,-dikloro-2-hidroksibenzaldehit” bileşiği ile aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin kondensasyon tepkimesi sonucu ilk olarak sentezlenen (2-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) Schiff bazı (L) ligandı elde edildikten sonra orijinal Fe(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi. Aminotiyofen (I) bileşiği ile Schiff bazı (L) ligandının yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz metotları ile karakterize edildi. Komplekslerin yapıları ise FT-IR, UV-görünür bölge ve LC-MS kütle analizi gibi spektroskopik yöntemlerin yanı sıra TGA-DTA analizi, magnetik süssebtibilite ve elementel analiz yardımıyla aydınlatıldı. Schiff bazının iki dişli ligand olarak davranması sonucu oluşan her iki kompleksin oktahedral geometriye sahip ve paramagnetik özellikte olduğu belirlendi. Son adımda ise, Fe(II) ve Co(II) kompleksleri katkılanmış nanoparçacıkların sentez ve karakterizasyonu yapılarak sentetik sularda bakır giderimine olan etkileri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Salisilaldehit türevi Schiff bazı, Schiff bazı kompleksleri, Süperparamanyetit, ZnO nanapartikül, Sentetik su, Bakır giderimi

ABSTRACT

Synthesis, Characterization of Superparamagnetite Nanoparticles Functionalized with Aminothiophene and Salicylaldehyde Derivative Schiff Base Metal Complexes and Application to Synthetic Waters for Copper Removal

In the first step of this study, the compound (2-amino-6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carbonitrile) (I), which is an amino thiophene derivative, was obtained according to the literature method. In the second step, in another study, (2-((3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidene)amino)-6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carbonitrile) Schiff base (L) ligand was first synthesized as a result of the condensation reaction of a salicylaldehyde derivative "3,5-dichloro-2-hydroxybenzaldehyde" compound and the amino thiophene derivative (I) compound. After obtaining Schiff base (L) ligand, the original Fe(II) and Co(II) complexes were synthesized. The structures of aminothiophene (I) compound and Schiff base (L) ligand were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and elemental analysis methods. The structures of the complexes were elucidated with the help of spectroscopic methods such as FT-IR, UV-visible region and LC-MS mass analysis, as well as TGA-DTA analysis, magnetic susceptibility and elemental analysis. It was determined that both complexes formed as a result of the Schiff base acting as a bidentate ligand had octahedral geometry and paramagnetic properties. In the last step, the synthesis and characterization of nanoparticles doped with Fe(II) and Co(II) complexes were performed and their effects on copper removal in synthetic waters were examined.

Key Words: Salicylaldehyde derivative Schiff base, Schiff base complexes, Superparamagnetite, ZnO nanoparticle, Synthetic water, Copper removal

1. GİRİŞ

İlk olarak 1864 senesinde Schiff bazları; adını da almış olduğu Alman kimyager Schiff'in gerçekleştirdiği bir sentez sonucu ortaya çıkmıştır. İlk defa 1933 senesinde ligand olarak kullanan kişi ise Pfeiffer'dir. Schiff bazları; oldukça iyi durumda olan azot donör ligandı olarak da tabir edilmektedir. Bahsi geçmekte olan söz konusu ligandlar metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti kazandırarak koordinasyon bileşiğinin meydana getirilebilmesini sağlamaktadır.

Schiff bazı kompleksleri; boyar madde üretimlerinde, plastik sanayinde, kozmetik üretiminde, ilaç hazırlanmasında, elektronik sanayide, sıvı kristal teknolojisinde ve analitik kimya alanında kullanılmaktadır. Schiff bazları günümüzde bazı kompleksleri sayesinde kansere karşı aktiflik göstermesi nedeniyle sağlık sektöründe önemli bir kompleks olarak değerlendirilmektedir. Özellikle bahsedildiği üzere kanser tedavilerinde sıkça reaktif ürün olarak kullanılmakta ve bu bağlamda geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

Kimya endüstrisinde çevre dostu uygulamaların gerçekleştirilmesi giderek önem arz etmektedir. Öyle ki çevresel faktörlerle uyumlu katalizörlerin kullanımı araştırmalarda ön plana çıkmaktadır. Araştırmalar neticesinde ortaya çıkan buluşların çevreye zarar vermeyen doğal ürünlerle oluşturulması giderek hassasiyet gösterilen konuların başında yer almaktadır. Yaşam tarzının kontrolsüz modernleşmesi ve hızlı sanayileşme durumu bir bütün olarak çevresel faktörlere zarar veren bir hal almıştır. Öyle ki en değerli yaşam faktörü olan su kaynaklarının kirlenmesi ve kullanılamaz hale gelmesi tehlike oluşturmaya başlamıştır. Özellikle arsenik, civa, krom, nikel, kurşun ve kadmiyum benzeri toksik özellikli metallerin çok fazla çevreye zarar verdiği görülmektedir.

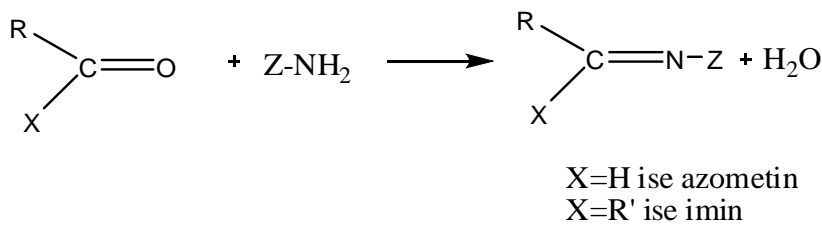
Toksik ve kanserojen etkiye sahi olan metallerin kimya sanayinde kullanımının en aza indirgenmesi için biyosentez yöntemi kullanılarak etkin ve verimli yeni kompleksler oluşturmaya yönelik çaba sarf edilmektedir. Elektrokimyasal, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, membran filtrasyonu, iyon dönüşümü vb. birçok sıkça kullanılmakta olan teknik; toksit ve kanserojen etkiye sahip ağır metallerden suyun arındırılması için kullanılmaktadır. Bu teknikler için kullanılmakta olan katalizör vb. işleve sahip maddelerin de geri dönüştürülebilir ve çevre dostu olması önem arz etmektedir. Gelişmekte olan teknolojinin bu alana hizmet eder bir şekilde yönlendirilmesini sağlamak da son derece mühim bir husus olarak kimya endüstrisinde dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında alginat ile enkapsule edilmiş ZnO nanopartikülleri aminotiyofen ve salisilaldehit türevi yeni bir Schiff bazı metal kompleksi (Fe ve Co) ile işlevselleştirerek sulardan ağır metal adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu yeni malzemenin sulardan ağır metal giderim potansiyeli incelenmiş, süreç değişkenleri yüzey yanıt metodolojisi ile optimize edilmiş ve küresel çözüm önerilerinde bulunulmuştur. Bu yönü ile bu çalışma gerek daha az kimyasal kullanımı gerekse de çevreci bir yaklaşım gösterilerek yapılması ile diğer benzer çalışmalardan daha üstündür.

1.1. Schiff Bazları

Alman kimyager H. Schiff tarafından ilk defa 1864 senesinde primer aminlerin karbonil gruplarla kondenzasyonu raporlanmıştır (Schiff, 1869). Bu nedenle literatürde kondenzasyon sonucu elde edilmekte olan çıktılar Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır. Pfeiffer'in 2-hidroksi benzaldehitten birbirinden farklı çeşitli renklere birçok kompleks hazırlamasıyla Schiff bazlarının ilk olarak koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde kullanımı gerçekleşmiştir. Bu çalışma Pfeiffer tarafından 1930 yılında yapılmıştır (Pfeiffer ve ark., 1933). Bu durum ilgili alanda öncü bir kullanım yolu açılmasına sebep vermiştir. Öyle ki 1930'lu yıllara değin kullanımı gerçekleştirilmekte olan ligandlar; küçük moleküllü bileşikler olan H_2N-NH_2 , C_2O_4 , CN , NH_2 vb.'dir.

Schiff bazları reaksiyonunun genel oluşumu Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Akdeniz, 2022). Schiff bazları; bir primer amin ile aldehit ve ketonların verdiği kondensasyon ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 1.1. Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu (Akdeniz, 2022).

Z, R ve R' elektron çekici gruplardır. Bu elektron çekici grupların varlığı sayesinde azometin bileşiğinin kararlılık seviyesinde artış meydana gelmektedir. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma/ayırılma reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu durumda azometin bileşiklerinin ortaya çıkması ortamdaki pH düzeyine göre

şekillenmektedir. Öyle ki ortam pH'ına bağlı olarak azometn belişiklerinin oluştuğu söylenebilmektedir.

Primer aminlerle aldehitlerin reaksiyona girmesi çok kolaydır. Ancak ketonların reaksiyonu aldehitlerde olduğu kadar kolay bir şekilde gerçekleşmemektedir. Böylesi bir durumda ketonlardan Schiff bazı elde edebilebilmesi için katalizör seçimi, reaksiyonun gerçekleşeceği su tercihi, azeotrop oluşacak çözücünün belirlenmesi, uygun sıcaklığın ve pH'ın oluşumu gibi birtakım çok yönlü faktörlerin bir arada değerlendirilmesi elzemdir.

Aldehitler ile aromatik aminlerden meydana gelen Schiff bazlarının kararlılık seviyeleri, aldehitlerle alifatik aminlerden oluşan Schiff bazlarının kararlılık seviyesinden daha yüksektir. Aromatik aminlerle aldehitlerden oluşan Schiff bazlarının bahsi geçen alifetik aminlerle aldehitlerinden oluşan Schiff bazına göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Aminlerin ve aldehitlerin çok fazla olması durumunda doğru orantılı olarak çok daha fazla sayıda Schiff bazı elde edilmesi mümkün olmaktadır. Ancak böylesi bir durumdan yola çıkılarak her Schiff bazı için iyi bir ligand olduğu yorumu yapmak yanlış olacaktır. Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R fonksiyonel gurubu örnek olarak irdelendiğinde yalnızca imin grubu ihtiva etmekte olan Schiff bazları arasında yer alan en iyi ligandların orta durumda -OH, NH₂, -SH, -OCH₃ vb. ligandlar olması söz konusudur.

N, S ve O olarak adlandırılan donör atomları sayesinde Schiff bazlarının kompleks oluşturabilmesi durumu gerçekleşebilmektedir. Öyle ki bu doğrultuda donör atomlarının sayısının ve türünün ilgili kompleks yapısı üzerindeki etkisinin oldukça büyük olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Schiff bazları donör atomun sayısına ve türüne bağlı olacak şekilde ONO, ONS, NO, N₂O₂ ve NS olarak tanımlanabilmekte ve çeşitlilik göstermektedir. (Cozzi, 2004).

Bazı Schiff bazlarının spesifik bir şekilde reaksiyon vermeleri söz konusudur. Literatürde yer alan birtakım çalışmalarda spektrofotometrik reaktif özelinde çalışmalar yürütüldüğü görülmektedir. Özellikle bahsi geçen çalışmalarda sıvı kristal teknolojisi kapsamında kullanımı gerçekleştirilebilecek olan Schiff bazlarının değerlendirilmeye alındığı araştırmaların yapılması söz konusu olmuştur (Huili ve Chang, 1991).

Metallerle kompleks verebilmesi nedeniyle Schiff bazlarının metal miktar tayini için kullanımı da yaygınlaşmış durumdadır. Antifungal ve antibakteriyel özellikler taşıyan Schiff bazlarının ise böcek ilacı yapımında kullanılabilmesine yönelik çalışmalar yapıldığı ve üretiminin gerçekleştiği bilinmektedir (Jianhua ve ark., 2003). Öte yandan 2000 yılından sonra gerçekleştirilen bazı çalışmalarda ise Schiff bazlarının kompleks tümörlerin tespit ve

ayrıştırılmasında dahi kullanılabilmesine yönelik raporlar sunan araştırmaların olması sağlık alanındaki önemli bir gelişme olarak alan yazındaki yerini almıştır (Jian ve ark., 2006). Literatürde üzerinde çalışma gerçekleştirilmiş olduğu görülen bir diğer farklı konu ise ilgili Schiff bazlarının yüzey modifikasyonu için yarı camsı karbon elektrotlarda kullanımı olduğu görülmektedir. Öyle ki farklı amaçlara hizmet etmekte olan çeşitli camsı karbon elektrotların yüzeyleri bazı Schiff bazları ile modifiye edilerek elektrokimya alanında bir katalizör olarak değerlendirilebildiği raporlanmış olan çalışmalara rastlamak mümkündür (Sarapuu ve ark., 2003).

1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

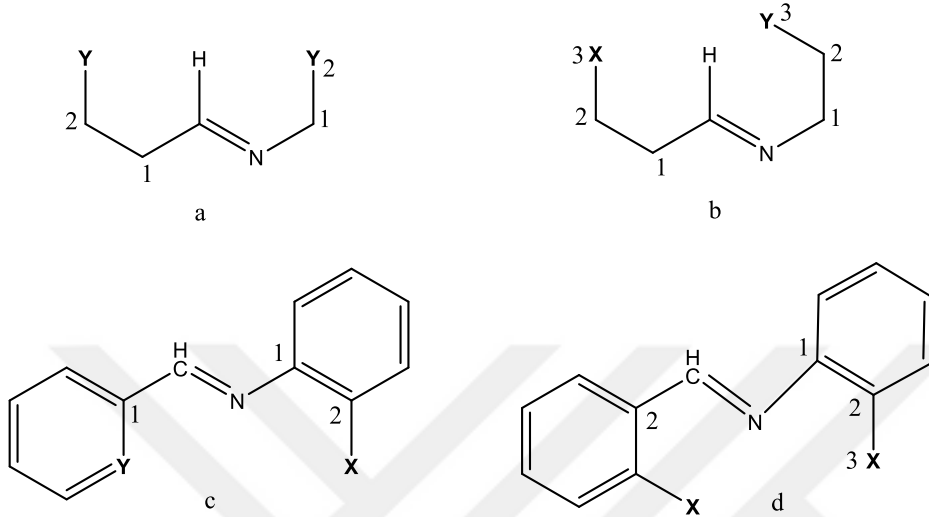
Schiff bazları kimya alanında kullanımı tercih edilmekte olan ligandlar sınıfında yer almaktadır. Bunun nedeni ise Schiff bazlarının birbirinden farklı ya da benzer birçok geçiş metali ile birlikte kolay bir biçimde kompleks oluşturabilmesidir. Öte yandan bunun bir getirisi olarak çok dişli bir yapıya sahip olması da kimya alanında kullanımını oldukça anlaşılır kılan bir ayırt edici özellik olarak göze çarpmaktadır.

Azot atomunun yer aldığı gruba azometin ($\text{CH}=\text{N}$) grubu adı verilmektedir. Azometin grubu; hem π -akseptör hem de σ -donör fonksiyonuna sahiptir. Bu durumun taşıdığı anlam kararlılık seviyelerindeki yüksekliği ortaya koymakta olmasından kaynaklanmaktadır. Azometin grubunun içerisinde yer almakta olan fonksiyonlar; Schiff bazları ile oluşturulmuş olan metal komplekslerin yüksek düzeydeki kararlılıklarını göstermektedir. Schiff bazlarının metal iyonu ile birlikte kararlı bir bileşik oluşturabilmesi için beşli ya da altılı şelat yapıya sahip olması gerekmektedir. Öte yandan kompleksin ortaya çıkabilmesi adına kullanımı gerçekleştirilmekte olan metal iyonun; iyonlaşma gerilimi, yükü ve boyutu da ortaya çıkan kompleksin kararlılık seviyesini etkilemektedir.

Schiff bazındaki sübstitüentlerin imin azot bazlığı değişebilmektedir. Bu nedenle Schiff bazlarının ligand özelliği sübstitüentlere bağlı olarak değişim sergilemektedir. Bu etkilenme durumu metal komplekslerinin kararlılıklarını çok etkileyeceği gibi az da etkileyebilmektedir. Schiff bazlarının çok dişli bir ligand olarak kullanılabilen bir metal bağlanma sağlayabilmesi için ilgili kompleksin yeterli imin bağı mesafesinde gerçekleşmesi gerekmektedir.

Alkil sübstitüentlerde Schiff bazlarındaki imin grubu Şekil 1.2. (a,b)'de gösterildiği gibi bir fonksiyonel grup oluştururken, aromatik sübstitüentli Schiff bazlarında ise imin

grubu aromatik halkada Şekil 1.2. (c,d)' de gösterimi sunulduğu gibi bir fonksiyonel grup oluşturmaktadır. Schiff bazlarındaki imin grubun 2 ya da 3 numaralı pozisyondaki gibi bağlı olması durumunda etkili koordinasyona girebilen kuvvetli ligantlardan bahsedebilmek mümkün hale gelmektedir (Demir, 2013).



Şekil 1.2. Kuvvetli ligant özelliği gösteren Schiff bazlarında fonksiyonel grup pozisyonları (a,b: alifatik Schiff bazları; c,d: aromatik Schiff bazları; X,Y,Z: fonksiyonel gruplar). Demir 2013'ten düzenlenmiştir.

Schiff bazlı olarak gerçekleşen metal komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmakta olan birçok yöntem mevcuttur. Ancak en yaygın olarak kullanımı tercih edilen yöntem; Schiff bazının metal iyonu ile uygun çözücü aracılığıyla geri soğutucu kullanılarak reaksiyona girmesinin sağlandığı yöntemdir. Bahsi geçen yöntemde ilgili reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için genel olarak 2 değerlikli metal iyonların kullanımı gerçekleştirilmektedir. Orta düzey bir kuvvet olduğunda metal asetatlar zayıf birer asit tuzudurlar. Bunun yanı sıra alkol içerisinde çözünebilmektedirler. Bu özellikler nedeniyle metal asetatlar en uygun reaktantlar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Metal asetatların yanı sıra metal nitrat ve de klorürlerin de kullanımı mümkün olabilmektedir. Metal nitrürler ve klorürler metal tuzu olarak kullanıldıklarında; sentezlenmiş olan ligand öncelikle KOH ya da NaOH benzeri kuvvetli bir baz ile birlikte reaksiyona sokulmaktadır. Bunun akabinde metal atomu ile etkileşime girmesi saplanmaktadır. Bu işlemin neticesinde Schiff bazı kompleksi elde edilmiş olacaktır. Schiff bazlarının sentezi sırasında çözücü olarak; aseton, eterler, tetrahidrofuran, asetonitril ve mutlak alkol kullanılabildiği gibi bunlardan elde edilmiş olan çözücü özelliğe sahip karışımlar da kullanılabilmektedir.

1.2.1. Literatürdeki çalışmalar

Thakur ve ark. (2016); gerçekleştirdikleri araştırma aşamalarında Metilen mavisi (MB) katyonik boyanın sulu çözeltiden uzaklaştırılması için, titanyum içeren sodyum aljinat çapraz bağlı poliakrilik asit (SA-cl-poli(AA)-TiO₂) organik/inorganik hidrojel nanokompoziti kullanılarak toplu adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Hidrojel, bir çapraz bağlama maddesi, bir serbest radikal başlatıcı ve TiO₂ nanopartiküllerinin varlığında akrilik asidin (AA) sodyum aljinat (SA) biyopolimerine aşırı kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Hidrojel, 412,98 g/g'lik yüksek bir şişme kapasitesi sergilemiştir. Bunun yanı sıra boya çözeltilerinin pH'sı, emici miktarı, sıcaklığı boyanın başlangıç konsantrasyonu vb. emicilerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler araştırılmıştır ve elde edilen veriler olası bir adsorpsiyon mekanizması önermek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi, sözde ikinci derece kinetiğe ve Langmuir izoterm denklemine uygundur. Çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($Q_{max} = 2257,36$ (mg/g)) ve izoterm denklemlerinden hesaplanan 0,998'lik korelasyon katsayısı, emicinin yüksek verimliliğini göstermektedir. Öyle ki su arıtma için emici olarak iyi bir aday olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

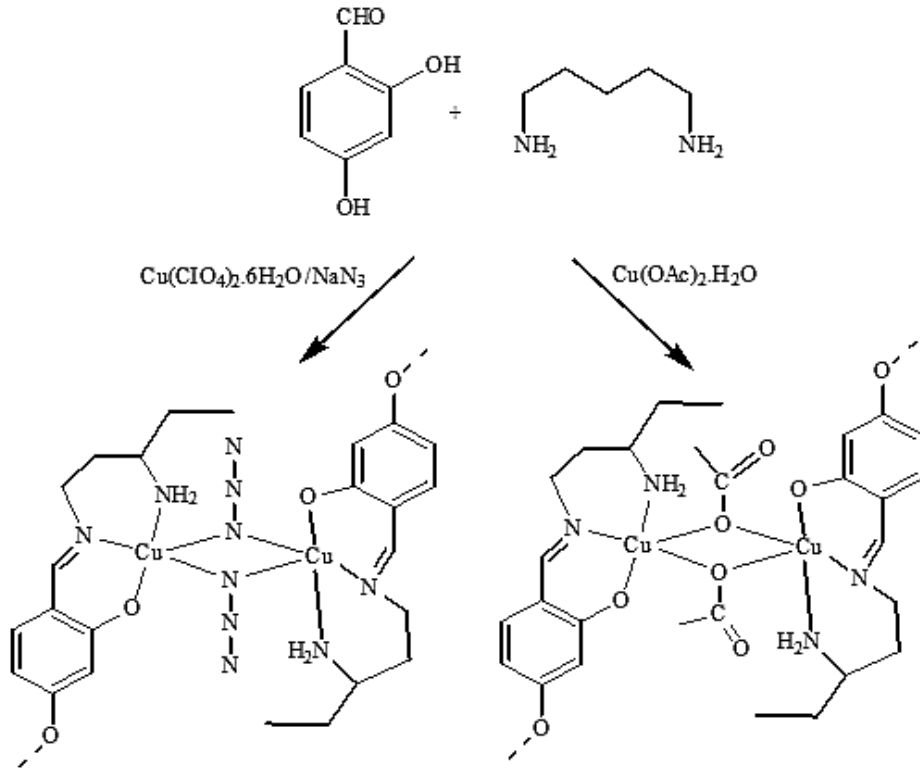
Weijiang ve ark. (2017) öncelikle gerçekleştirdikleri çalışmada kitosan ve türevlerinin, iyonların giderilmesi için manyetik malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek amacıyla manyetik malzemeleri değiştirmek için kullanılabilir olmasına odaklanmıştır. Bu çalışmada; SEM, TEM, FTIR, XRD ve VSM analizi ile karakterize edilmiş olan, sulu çözeltiden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban malzeme olarak kullanımı gerçekleştirilebilen yeni bir CSB&Fe₃O₄ oluşturulmuştur. Başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi, adsorban dozajı ve sıcaklığın etkisi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini değerlendirmek için toplu çalışmalar yapılmıştır. Pb(II)'nin giderilmesi için optimum koşulların adsorban dozajının 0,5 g, pH 5 ve denge süresinin 105 dk. olduğu tespit edilmiştir. Kinetik verileri analiz etmek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Veriler ikinci dereceden kinetik modele karşı iyi bir uyum sergilemiştir. Bu bağlamda denge verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Denge verileri için en iyi yorum Langmuir izotermi tarafından yapılmıştır. CSB&Fe₃O₄ için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 83,33 mg/g olduğu bulunmuştur. Hesaplanan termodinamik parametreler G° (-9,728, -9,034 ve -7,883 kJ/mol, 303, 313 ve 323 K için), H° (20,39 kJ/mol) ve S° (0,0947 J/molK), Pb'nin adsorpsiyonunun olduğunu göstermiştir. Sonuç

itibariyle ortaya çıkan iyonların doğada mümkün, kendiliğinden ve endotermik olduğu raporlanmıştır.

Setoodehkhah ve Momeni (2018) birlikte sürdürdükleri çalışmalarında çekirdek olarak Fe_3O_4 küreleri ve kabuk olarak silika Schiff bazı içeren yeni bir manyetik çekirdek-kabuk nano-adsorban, $Fe_3O_4/SiO_2/Schiff$ bazı hazırlamışlardır. Bu çalışmada kullanımı gerçekleştirilmekte olan Schiff bazı; suda çözünebilir bir Schiff bazıdır. Manyetit nano parçacıklarının yüzeyleri, silikanın nano parçacık yüzeyine uygun şekilde biriktirilmesiyle başarılı bir şekilde değiştirilmiştir. Sonrasında ise nanokompozit yüzey, 3-amino propil trietoksi silan kullanılarak $-NH_2$ grupları ile işlevsel hale getirilmiştir. Sonraki aşamada suda çözünür bir aldehit (sodyum salisilaldehit-5-sülfonat) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kaplanmış manyetit üzerinde desteklenmekte olan suda çözünür durumdaki Schiff bazı, işlevselleştirilmiş MNP'lerin $-NH_2$ grupları ile aldehitin karbonil grubu arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu ile birlikte sentezlenebilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, Nano-kompozit, titreşimli numune manyetometri, transmisyon elektron mikroskobu ve Termo-gravimetrik analizi kullanılarak karakterizasyon sağlanmıştır. Bu durumdaki yeni nano-kompozit, sulu çözeltilerden $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yüksek düzeyde bir adsorpsiyon kapasitesi ortaya koymuştur. $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ adsorpsiyonuna dair deneysel verilerin Langmuir izotermini takip ettiği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin $142,86 \text{ mg g}^{-1}$ ($0,69 \text{ mmol g}^{-1}$) ve $55,56 \text{ mg g}^{-1}$ ($0,87$) olduğu tespit edilmiştir. pH 5'te $Pb(II)$ ve $Cu(II)$ metal iyonları dikkat çeken bir biçimde, MNP'lerin yüzeyi suda çözünür bir Schiff bazı tarafından işlevselleştirilmesi sonucunda, nano adsorban çalkalayıcı kullanılmadan ultrasonik ve kolay bir şekilde dağıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Dalia ve ark. (2018) yapmış oldukları araştırmada bir metal kompleks sentezlenmesi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu araştırmada, üç bis-imin ya da bunlara karşılık gelmekte olan aminler kullanılarak türetilmiş altı paladyum kompleksinin sentezi tamamlanmıştır. Söz konusu çalışmada gerçekleştirilmekte olan sentez Şekil 1.3.'de tarif edilmektedir. Heck reaksiyonu adına umut vadeden bir katalizör ortaya çıkarıldığı raporlanmıştır. İlgili sentez sonucu ortaya çıkan altı paladyum kompleksinin katalizör olarak kullanımında nasıl bir performans sergileyeceği; birbirinden farklı çözücülerin, değişime uğramış bazların, reaksiyonun gerçekleşme sürelerinin, ilgili katalizörün miktarının hep birlikte değerlendirilmesiyle tespit edilebilmektedir. Bu nedenle bromobenzen ve stiren arasındaki eşleşme reaksiyon modeli baz alınarak gerekli tespitlerin

yapılmasında kullanılmıştır. Araştırma neticesinde elde edilmiş olan bulgular iminlerden elde edilen komplekslerin aminlerden elde edilmekte olan komplekslere göre daha kötü olduğuna işaret etmektedir. Öyle ki ilgili bulgulardan elde edilen sonuçlara göre aminlerden elde edilen komplekslerin daha verimli olduğu yorumu yapılabilmektedir. Heck eşleşme reaksiyonunda dimetil asetat ve sodyum karbonat çok iyi bir çözücü ve bazdır. Öyle ki Schiff bazları ve Schiff bazlarına karşılık gelmekte olan aminler yeni katalitik sistemler geliştirip bu sistemleri Heck reaksiyonuna entegre edebilmek için oldukça iyi bir fırsat sunmaktadır.



Şekil 1.3. Köprülü çift çekirdekli Cu Schiff bazı kompleksi

Buldurun ve ark. (2018)'nin yapmış olduğu çalışmada, metil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat ve metil'in yoğunlaşması neticesinde türetilmiş olan yeni iki adet Schiff bazı ligandı (L1 ve L2) incelenmeye tabi tutulmuştur. 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat araştırmada kullanılmıştır. Her ikisi de 5-bromo-salisilaldehit ile başlayan maddelerdir ve bu maddelerin Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri Ru(II) kompleksleri 1:0.5 hariç olmak kaydıyla, ligand:metal molar oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilmiş olan ligandların ve metal komplekslerinin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz, UV-görünür bölge, FT-IR,

manyetik duyarlılık, termal analiz yöntemleri ve kütle spektrometresi ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin antioksidan ve antiradikal aktiviteleri in-vitro testler ile değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Metal komplekslerinin antioksidan aktivitelerinin genel itibariyle serbest Schiff bazlarına göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Ketonların transfer hidrojenasyonu (TH) için katalizör olarak 1c ve 2c kullanılmış olup; araştırma sonucunda 1c, 2c komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonları için etkili birer katalizör oldukları rapor edilmiştir.

Nematidil ve ark. (2019) ise gerçekleştirdikleri çalışma kapsamında katyonik kopolimerizasyon tekniği kullanılarak 3-aminopropil trietoksisilan (PCG/ NaMMTNPs-APTES) nanokompoziti ile modifiye edilmiş gözenekli kitosan-glutaraldehit/montmorillonit nanopartiküllerine dayalı yeni bir Schiff bazı hazırlamışlardır. Biyosorbentlerin yapısı BET, DLS, SEM, FTIR, TEM, DSC, TGA/DTG ve Zeta potansiyel analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilerek analiz edilmiştir. BET tekniği, değiştirilmemiş gözenekli kitosan-glutar aldehit PCG ile karşılaştırıldığında PCG/NaMMTNPs-APTES'in daha fazla yüzey alanını ve gözenekliliğini ortaya koyması bakımından oldukça değerli bir unsur olarak çalışmaya değer katmıştır. TGA/DTG ve DSC sonuçları termal stabilitede belirgin bir fark ortaya koymuştur. Nano kompozit, yüksek sıcaklıkta PCG hidrojel ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde termal stabilite sergilemiştir. Elde edilmiş olan biyosorbent hidrojeller ayrıca ağır metallerin ve metilen mavisi boyasının sulu çözeltiden sırasıyla AAS ve UV-görünür bölge teknikleriyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Sonuç itibariyle PCG/NaMMTNPs-APTES ve PCG için Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının maksimum uzaklaştırma yüzdesinin, 40 dk. Bir süre boyunca pH 6,5 ve pH 6,0'da sırasıyla %94,16, %85,27 ve 80,83, %70,27'ye ulaştığını gözler önüne sermiştir. Elde edilen sonuçların adsorpsiyon kinetiği ve desorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak açıklandığı görülmektedir. Bunun yanı sıra adsorpsiyonun sahip olduğu termodinamik parametreler değerlendirilerek sonuçlar analiz edilmiştir.

Turan ve ark. (2019) ise çalışmalarında; Pd(II), Fe(II), Zn(II) ve Ru(II) komplekslerinin metil 2-amino-5,5'ten türetilmiş olan yeni bir Schiff bazı ligandı (L) ile sentezini gerçekleştirmiş akabinde ise söz konusu komplekslerin spektroskopik karakterizasyonunu ve katalitik aktivitelerini açıklamaya çalışmıştır. Araştırma sürecinde kullanılmakta olan ürünleri tanımlamak için ^{13}C -NMR, UV-görünür bölge, IR, 1H -NMR, manyetik duyarlılık ölçümleri, element analizi ve kütle analizini içerisinde barındıran

spektroskopik tekniklerin kullanımı tercih edilmiştir. Pd(II) kompleksi, optimize edilmiş koşullar altında bazı aril halojenürlerin Suzuki- Miyaura birleştirme reaksiyonu için potansiyel katalizör olarak kullanılmıştır. Hidrojen kaynağı olarak izopropil alkol kullanılarak ketonların transfer hidrojenasyonunda (TH) ;KOBuT, KOH ve NaOH benzeri çeşitli bazların etkisi analiz edilmiştir. Sonuç olarak; Pd(II) ve Ru(II) komplekslerinin katalitik aktivite gösterdiği ancak Zn(II) ve Fe(II) metal komplekslerinin katalitik aktivite gösteremediği yönünde bir rapor düzenlenmiştir.

Bingöl ve Turan (2020) birlikte yürütmüş oldukları araştırmada; -hidroksi-3-metoksibenzaldehitten ve metil 6-asetamid-2-amino-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat ve 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehitten elde edilen yeni bir Schiff bazı ligandı (L) sentezlemişlerdir. Bunun devamında ise NiCl₂.6H₂O, FeCl₂.4H₂O, PdCl₂(CH₃CN)₂, [RuCl₂(p simen)]₂, CoCl₂.6H₂O ve metal tuzları ile Schiff bazı ligandının metal kompleksleri hazır hale getirilmiştir. Schiff bazı ligandı ve kompleksleri element analizi, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-görünür bölge, LC-MS, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ve manyetik duyarlılık analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ligand ve kompleks bileşiklerin antioksidan aktivitesini belirleyebilmek için ise, DPPH serbest radikal giderme aktivitesi, FRAP yöntemine göre ferrik iyonları (Fe³⁺) demir iyonlarına (Fe²⁺) indirgeme kuvveti, bakır iyonları (Cu²⁺) için bakır iyonlarına indirgeme kuvveti (Cu⁺) CUPRAC yöntemiyle ve toplam antioksidan aktiviteleri ferrik tiyosiyanat yöntemiyle araştırılmış ve sonuçları rapor edilmiştir. Çalışma sonucunda Ni(II), Co(II), Fe(II) ve Ru(II) komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu; Pd(II) kompleksinin ise kare düzlemsel yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak

Turan ve ark. (2019)'nın yürütmüş olduğu araştırmada (E)-metil 2-amino-6-metil-4,5,6,7'nin yoğunlaştırılmasıyla elde edilmiş olan Co(II), Ni(II) ve Ru(II)'nin Schiff bazı ile kompleks kombinasyonları incelemeye tabi tutulmuştur. Araştırma sürecinde tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (o-vanilin) hazırlanmıştır. Yeni geliştirilen komplekslerin karakterizasyonuna element analizleri, kütle spektrumları, IR, UV-görünür bölge, manyetik duyarlılık ve termogravimetri/diferansiyel termal analiz yöntemleri uygulanmıştır. Bunun yanı sıra komplekslerin X-ışını toz kırınım modeli de araştırma kapsamına dahil edilmiş durumdadır. Sonuç olarak, komplekslerin geometrik konumlanmalarının oktahedral şekilde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca antioksidan, antimikrobiyal ve pBR322 plazmid DNA parçalanma aktiviteleri incelenmiş olup; Co(II) kompleksinin Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler üzerindeki antibakteriyel

etkilerinin ligandından daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmış, akabinde Ru(II) kompleksinin 1,1-difenil-2-pikril-hidrazil (DPPH·), süperoksit anyonu (O₂⁻), hidroksil (OH) ve 2,2'-azino-üzerinde daha yüksek radikal temizleme potansiyeli taşıdığı tespit edilmiştir. bis-3-etilbenzotiazolin 6-sülfonik asit (ABTS) radikallerinin ligandla karşılaştırılmış ve Ni(II) kompleksinin bağlanma afinitesinin ligandından daha yüksek düzeyde olduğu da çalışma çıktılarına eklenmiştir.

Hajjami ve ark. (2020)'nin gerçekleştirmiş oldukları çalışmada yüksek aktivite düzeyine sahip olan bir nanoyapı tasarısı yapılmıştır. Bu tasarı; magnetik nanopartiküller ile Pd-ninhidrin-sonlu katalizör kompleksin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Söz konusu tasarım ortaya konurken inorganik yapıdaki kompleksler ve destek materyali arasında oluşan etkileşim durumu kontrol edilmiştir. XRD, FT-IR, EDAX, TGA, ICP, VSM ve SEM teknikleri kullanılarak hazırlanmış haldeki katalizörün karakterize edilmesi uygun görülmüştür. Ortaya çıkan katalizör; Suzuki-Miyaura ve Mizoroki-Heck C-C eşleşme reaksiyonları için verimli bir heterojen yapıdaki katalizör olarak kullanılmıştır. Bu katalizör çevre dostu özellik göstermektedir ve verim düzeyi de yüksektir. Üstelik katalizörün uygun reaktivite şartlarında ortaya çıkan çeşitli arilbrodmidlere ve arilyodidlere karşı yüksek verim gösterdiği raporlanmıştır. Bu perspektiften bakıldığında katalizörün gelecek adına ümit veren bir katalitik aktivite potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. I, Br aril halojenürleri için 5 mg katalizör kullanılmış; Mizoroki-Heck reaksiyonu için ise 8 mg katalizör kullanılmıştır. Söz konusu reaksiyonların gerçekleştirilmesi sonucunda kullanımı gerçekleştirilmiş olan çevre dostu katalizörün miktar olarak önemli düzeyde bir kayba uğramadan 6 kere kullanılabilirdiği tespit edilmiştir.

Buldurun ve ark. (2020)'nin çalışmasında ise Schiff bazı ligandı ((E)-6-metil-2-(2,3,4-trimetoksibenzilidenamino)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril) ve bunun kobalt(II) ve paladyum(II) kompleksleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bileşiklerin yapısı FT-IR, TGA, NMR, toz X-ışını kırınımı, mikroanaliz, kütle spektrometrisi, manyetik duyarlılık yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Pd(II) kompleksi kare düzlemsel bir geometrik şekil göstermiştir. Bunun yanı sıra Co(II) kompleksinin ise oktahedral bir geometriye sahip olduğu görülmüştür. ABTS (2,2'-azino-bis 3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit), DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil), FRAP (ferrik azaltıcı antioksidan güç) ve CUPRAC (kuprik azaltıcı antioksidan kapasite) sentezlenen bileşiklerin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi için in vitro yöntemlerle değerlendirilmiştir. Glutasyon S-transferaz ve asetil/butiril kolinesteraz enzimleri de

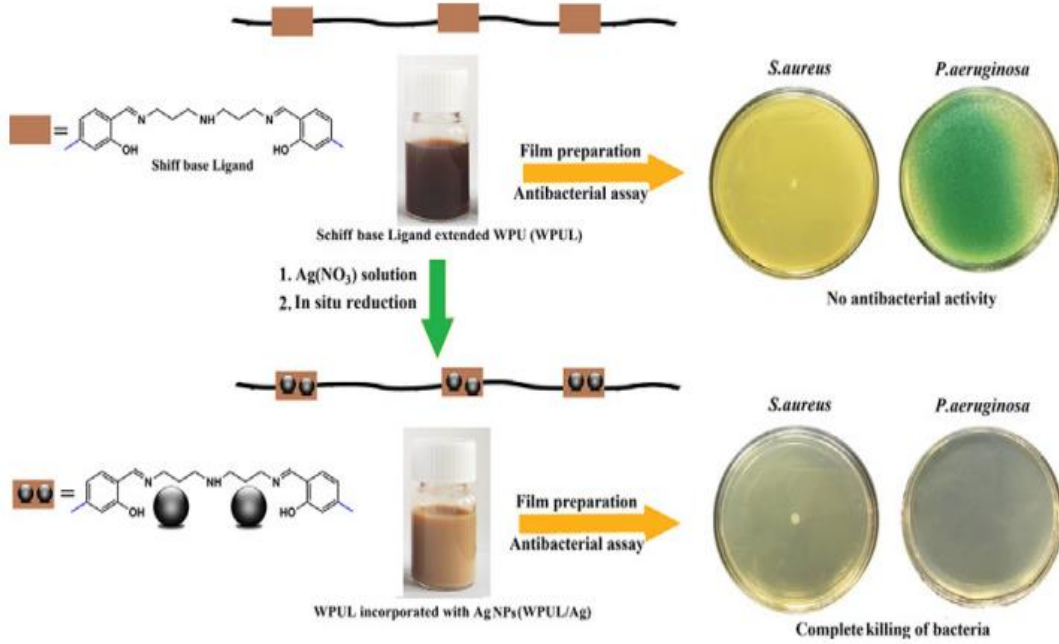
komplekslerin olası inhibisyon kapasiteleri açısından incelenmeye tabi tutulmuştur. Enzim aktivite ölçümlerine göre Ru(II) kompleksi hem GST hem de BChE enzimlerini inhibe ederken, Fe(II) kompleksi sadece AChE enzimini inhibe etmiştir. Ayrıca aynı liganda ait daha önce sentezlenen Ru(II) ve Fe(II) komplekslerinin antioksidan aktiviteleri ve enzim inhibisyonları incelenerek metal kompleksleri arasında karşılaştırma yapılarak elde edilmiş olan bulgular rapor haline getirilmiştir.

Malekshah ve ark. (2020)'nin yürütmüş olduğu çalışmada öncelikle konu ile alakalı teorik çerçeveye sunulmuştur. Son yıllarda nano bazlı terapötiklerin, en ölümcül hastalıkların kalıcılığının ve çoklu ilaç direncinin (MDR) yaygınlığının üstesinden gelmek için etkili bir kanser ilacı adayı olarak görüldüğü ifade edilmiştir. Çalışma programının temel amacının, kanser hücrelerine kemoterapötik olarak (3-aminopropil)trioksisilan bağlayıcının kullanımı yoluyla fonksiyonelleştirilmiş bakır-Schiff baz kompleksine sahip organosilanla modifiye edilmiş $Fe_3O_4/SiO_2/APTS(\sim NH_2)$ çekirdekli manyetik nanokompozitler tasarlamak olduğu belirtilmiştir. İlgili araştırma sürecinde nanopartiküller, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), X-ışını toz kırınımı (XRD), TEM, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve titreşimli numune manyetometresi (VSM) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan bütün analizler nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sebzelenildiğini ortaya koymuştur. Çalışmanın ikinci adımında, manyetik nanopartiküllerin tüm bileşikleri, K562'ye (miyelöjen lösemi kanseri) karşı geleneksel MTT tahlili ve Annexin V/PI ve AO/EB ile apoptoz çalışması yoluyla antitümör ilaçları olarak doğrulanmıştır. Nanopartiküllerin moleküler dinamik simülasyonları pekiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Hemen akabinde optimizasyon, Materials studio 2017'de MM^+ , yarı deneysel (AM1) ve Ab Initio (STO-3G), ForciteGemo Opt, Forcite Dynamics, Forcite Energy ve CASTEP kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda anti-kanser aktivitesinin olduğu tespit edilmiştir. $Fe_3O_4/SiO_2/APTS$ nanoparçacıklarının yüzeyinin Schiff bazı olarak 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve ardından Cu(II) kompleksi ile değiştirilmesinden sonra çok zor şekilde azaldığı raporlanmıştır. Annexin V/PI ve AO/EB boyalı hücre çekirdekleri ile yapılan apoptoz çalışması, manyetit çekirdek üzerindeki Fe_3O_4 kabuğunun kalınlığının artmasıyla nanopartiküllerin apoptoz yüzdesinin arttığını göstermiştir. Sentezlenen bileşiklerin yerleştirme çalışmaları, AutoDock 1.5.6 (The Scripps Araştırma Enstitüsü, La Jolla, CA, ABD) aracılığıyla DNA ve Topoizomeraz II'ye yönelik gerçekleştirilmiş; biyoloji aktiviteleri ve hesaplamalı modelleme sonuçları,

nanopartiküllerin kanser tedavisinde hedeflenen ilaç dağıtım sistemi için uygunolduğunu göstermektedir.

Muhammadi ve ark. (2020) birlikte gerçekleştirdikleri söz konusu çalışmada; gümüş iyonları içermekte olan su bazlı poli üretan (WPU) dispersiyonlarının jel oluşumu ve pıhtılaşma probleminin üstesinden gelmek için yeni bir strateji geliştirmeye çalışmıştır. Bunun için de 2,4-dihidroksi benzaldehit ve bis(3-aminopropil)amin'den türetilen bir Schiff bazı ligandı (SBL) kullanımı tercih edilmiştir. Sentezlenmiş olan bu ligand; WPU'ların üretiminde zincir genişletici görevini yerine getirmesi için kullanılmıştır. SBL'nin WPU zincirlerine dahil edilmesinin ve ardından Ag iyonları ile kompleks oluşumunun, dispersiyonların depolama stabilitesi ve parçacık boyutu üzerindeki etkisi incelemeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan dispersiyonların UV-görünür bölge spektroskopisi sonuçları, Ag iyonlarının toksik olmayan bir indirgeyici madde olarak PTMG (politetrametilen glikol) poliol ile yerinde indirgenmesi yoluyla WPUL/Ag numunesi içinde Ag NP'lerin oluşumunu doğrulamıştır.

WPUL/Ag dispersiyonunun transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, oluşturulan Ag NP'lerin 10 nm'nin altında bir boyuta sahip küresel bir şekil sergilediğini göstermiştir. Bununla birlikte WPUL/Ag filminin X-ışını kırınımı (XRD) analizi, WPUL matrisi içinde Ag NP'lerin varlığını doğrulamıştır. WPUL/Ag filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları ayrıca yerinde oluşturulan Ag Nanopartiküller için homojen bir dağılım sergilemiştir. Antibakteriyel analizler, WPUL/Ag filminin *S. aureus* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı mükemmel bir aktivite sergilediği anlaşılmıştır. Ayrıca in vitro sitotoksikite çalışmaları WPUL/Ag numunesinin L929 hücrelerine karşı iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğunu da doğrulayan veriler sunmuştur. Bu durum Şekil 1.4'de özetlenmiştir.

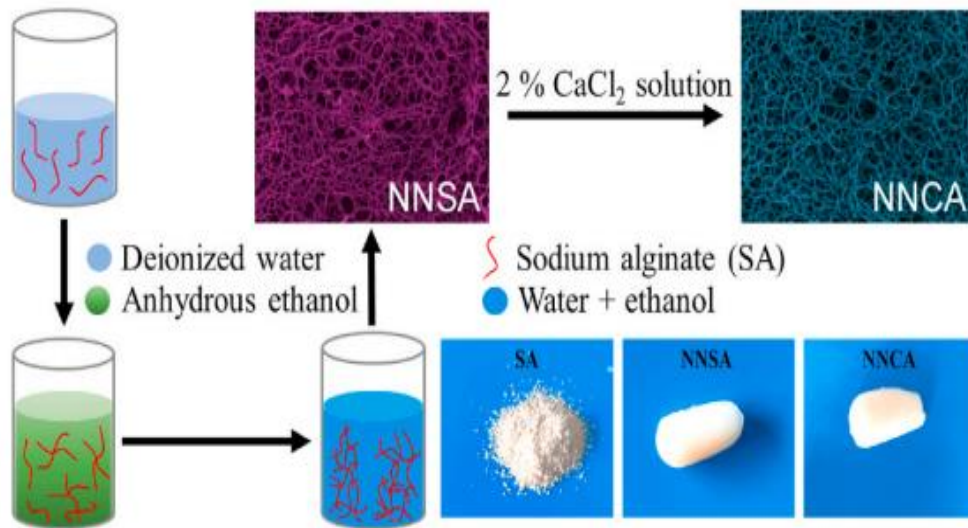


Şekil 1.4. Muhammadi ve ark. (2020) 'nin çalışması özet görseli

Malek ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilmiş olan bu analiz odaklı çalışmada, yeni bir manyetik Schiff bazı-kitosan-glioksal/uçucu kül/Fe₃O₄ biyokompoziti (Chi-Gly/FA/Fe₃O₄), manyetik kitosanın (Chi) uçucu kül (FA) toz parçacıklarıyla doğrudan birleştirilmesiyle başarılı bir biçimde sentezlenmiştir. Hemen akabinde glioksal (Gly) ile çapraz bağlanma reaksiyonu yoluyla Schiff bazı oluşturulmuştur. Chi-Gly/FA/Fe₃O₄ biyokompozitini karakterize etmek için BET, FTIR SEM-EDX ve XRD gibi çeşitli yöntemler süreç içerisinde kullanılmıştır. Chi-Gly/FA/Fe₃O₄'ün adsorban olarak etkinliği, reaktif turuncu 16 (RO16) gibi anyonik azo boyanın sulu ortamdan uzaklaştırılabilmesi amacıyla değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi parametrelerinin etkisi, yani adsorban dozu (A: 0,02–0,1 g), çözelti pH'ı (B: 4–10), sıcaklık (C: 30–50 °C) ve temas süresi (D: 5–20 dakika) yanıt yüzeyi metodolojisi (YYM) yer alan Box-Behnken tasarımı (BBT) kullanılarak optimize edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi, yalancı ikinci dereceden (PSO) kinetik ve Freundlich izoterm modellerini takip etmiştir. Chi-Gly/FA/Fe₃O₄ biyokompozitinin RO16 boyası için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 40 °C'de 112,5 mg/g olduğu kaydedilmiştir. RO16 boya adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik, n-π, H-bağlanması ve Yoshida H-bağlanması gibi çeşitli etkileşimlere atfedilerek çalışma yürütülmüştür. Bunun yanı sıra sonuç olarak Chi-Gly/FA/Fe₃O₄ biyokompoziti, harici

manyetik alanla adsorpsiyon işleminden sonra sulu çözeltiden ayrılma konusunda yüksek bir kabiliyet performansı sergilemiştir.

Tao ve ark. (2021) yapmış oldukları çalışmada, üç boyutlu (3D) ağ nanoyapılı sodyum aljinat (NNSA) hidrojelinin sentezi için basit ve yeşil bir hazırlama yöntemi sunma amacıyla araştırmalarını gerçekleştirmiştir. NNSA hidrojeli ve Ca^{2+} iyonlarının uygun şekilde çapraz bağlanmasıyla, aynı morfoloji ve yapıya sahip kalsiyum aljinat (CA) hidrojeli, büyük miktarlarda kolaylıkla hazırlanabilmekte ve sulu çözeltideki 3 boyutlu ağ nanoyapılarının stabilitesi açıkça geliştirilmektedir. 3D ağ nanoyapılı kalsiyum aljinat (NNCA) hidrojelinin adsorpsiyon performanslarını değerlendirebilmek için, sulu çözeltilerdeki inorganik kirletici maddeler modeli olarak ağır metal iyonları Cd^{2+} ve Cu^{2+} olarak seçilmiştir. Dozajın, pH'ın, başlangıç konsantrasyonunun, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Test sonuçları nispeten yüksek çıkarma verimliliğini, hızlı adsorpsiyon oranını ve küçük emici dozajını göstermektedir. NNCA hidrojelinin adsorpsiyon davranışı, Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeliyle iyi uyum sağlamıştır. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon mekanizması da incelenmiş ve sonuçlar sırasıyla difüzyon kontrollü proses ve iki dişli köprüleme (BB)/iki dişli şelatlama (BC) koordinasyon modlarını göstermektedir. Çalışmada gerçekleştirilmekte olan işlemler özetle Şekil 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Tao ve ark. (2021)'in gerçekleştirdiği çalışmanın özet görseli

Reghioua ve ark. (2021); manyetik bir Schiff bazlı kitosan-glutaraldehit/Fe₃O₄ kompoziti (CHT-GLA/ZnO/Fe₃O₄), remazol parlak mavi R (RBBR) boyasının uzaklaştırılması için etkili bir adsorban hazırlamak amacıyla yapısına çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri dahil edilerek bir çalışma gerçekleştirmiştir. CHT-GLA/ZnO/Fe₃O₄; FTIR, XRD, SEM-EDX, pH_{pzc}, BET, CHN ve potansiyometrik titrasyonlar yöntem olarak tercih edilerek karakterize edilmesi sağlanmıştır. A: ZnO nanopartikül yükleme (%0–50), B: doz (0,02–0,1 g), C: pH (4–10), D: etkilerini optimize etmek için yanıt yüzeyi metodolojisine dayalı Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Manyetik adsorban ve RBBR boya adsorpsiyonunun sentezi için sıcaklık (30–60 °C) ve E süresi: (10–60 dakika) olarak ölçümlenmiştir. Kinetiklerin deneysel verileri yalancı ikinci derece modeli takip ederken, izotermier Freundlich ve Temkin modellerine göre daha iyi bir uyum göstermiş durumdadır. Hedef nanokompozitin (% 25 ZnO içeren CHT-GLA/Fe₃O₄ veya CHT-GLA/ZnO/Fe₃O₄-25) maksimum adsorpsiyon kapasitesine 60 °C'de 176,6 mg/g'ye ulaşılmıştır. RBBR'nin CHT-GLA/ZnO/Fe₃O₄ nanokompozitine adsorpsiyon mekanizması, elektrostatik çekimler, hidrojen bağı, Yoshida H-bağlanması ve n-π etkileşimleri dahil olmak üzere çoklu etkileşimlere bağlayabilmek de mümkündür. Bu çalışma neticesinde; atık sudan organik boyalar gibi kirletici maddeleri ayırmak ve uzaklaştırmak için çevresel nanoteknolojide umut verici bir hibrit nanobiyomateryal adsorban olarak sunulmuştur.

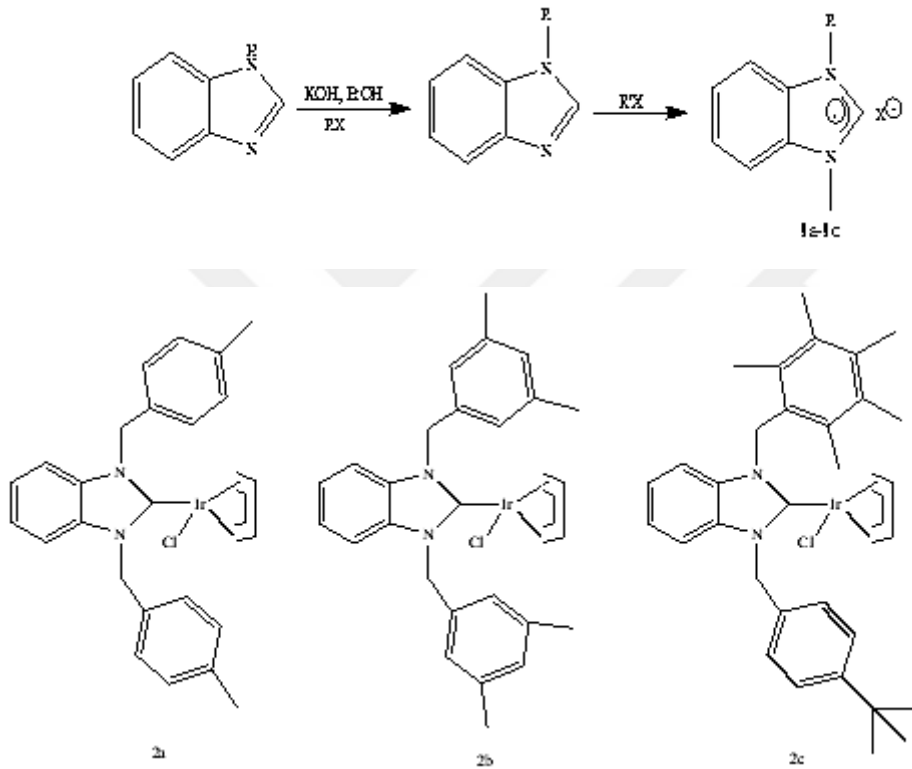
Çolak ve ark. (2021) ise 6-tert-butil 3-etil 2-amino-4,5-dihidrotieno[2,3-c]piridin-3,6(7H)-dikarboksilat, tert-butil 4-okso piperidin-1'den başlayarak bir sentezleme yapmış ve çalışma bu sentez üzerinden yürütülmüştür. Kkarboksilat, etil siyanomalonat ve kükürt ile birleştirilmiş olup; sonrasında ise aynı aromatik aldehit ile birleştirilerek karşılık gelen Schiff bazı bileşikler elde edilmiştir. Söz konusu bu bileşikler (2a-d), FTIR, ¹³C NMR ve ¹H NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. (E)-6-tert-butil 3-etil 2-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-4,5-dihidrotieno[2,3-c]piridin-3,6'nın kristal ve moleküler yapısı (7H)-dikarboksilat (2a), X-ışını ise kristalografik analiz tekniği kullanımı gerçekleştirilerek karakterize hale gelmesi sağlanmıştır. Bileşik 2a, monoklinik uzay grubu P21/c'de kristalleşmiştir. Söz konusu moleküler ve kristal yapı, iki O–H···N ve O–H···O molekül içi hidrojen bağıyla stabilize edilmiştir (O···N ve O···O sırasıyla 2,598(5) Å ve 2,990(5) Å'dur; O–H···N = 147° ve O–H···O = 134°). DFT ile elde edilmiş olan sonuçta bileşik 2d aynı zamanda molekül içi hidrojen bağına da gösterirken bileşik 2b ve 2c'de bu tür bir etkileşimin olmadığı raporlanmıştır.

Bursal ve ark. (2021) ise araştırmalarında Piridin kısmı içeren yeni bir Schiff bazı ligandıyla bir dizi Pd(II), Fe(II) ve Ni(II) kompleksi hazırlayarak çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Hazırlanan bileşikler toz XRD, ¹³C NMR, FT-IR, UV-görünür bölge, ¹H, kütle spektrumları, termogravimetrik analiz, element analizi ve manyetik duyarlılık kullanılarak karakterize edilmiştir. Ni(II) ve Fe(II) komplekslerinin koordinasyon geometrisi oktahedraldir. Burada Fe(II) ve Ni(II) metal iyonları, karbonil grubunun bir oksijen atomu, azometin kısmının bir nitrojen atomu ve bir azot atomu tarafından koordine edilmektedir. Pd(II) kompleksi ise kare düzlemsel bir geometriye sahiptir. Sentezlenen bileşiklerin tümü, enzim inhibisyonu ve antioksidan aktiviteleri dahil olmak üzere biyokimyasal özellikleri açısından teste tabi tutulmuştur. İn vitro DPPH ve FRAP antioksidan yöntemlerine göre Schiff bazı ligandı ve Fe(II)/Pd(II) kompleksleri standartlara (BHA, BHT, askorbik asit ve a-tokoferol) karşı yakın antioksidan aktivite göstermiştir. Bunun yanı sıra metal komplekslerinin enzim inhibisyonları glutasyon S-transferaz (GST), asetil kolinesteraz (AChE) ve butirikolinesteraz (BChE) enzimlerine karşı incelenmiştir. En iyi inhibisyon değeri (K_i), GST'ye karşı Ni(II) kompleksi için $2,63 \pm 0,04$ IM gözlenmiştir. Pd(II) kompleksi AChE'ye karşı en iyi inhibisyon değerini $10,17 \pm 1,88$ IM olarak göstermiştir. Moleküler yerleştirme, ilgili hedef enzimlerin aktif ceplerinde önemli etkileşimleri belirlemiştir. Tüm bunların yanı sıra Ni(II) kompleksi, hem BChE ($-9,0$ kcal/mol ve $9,36 \pm 2,03$ IM) hem de GST ($-7,0$ kcal/mol ve $2,63 \pm 0,04$ IM) enzimlerine karşı iyi bağlanma afinitesi sergilemiştir.

Karaca ve ark. (2021)'nin gerçekleştirmiş olduğu bir çalışmada Ir-NHC komplekslerinin hazırlığının yapılması, karakterizasyonunun ortaya koyulması ve katalitik perspektifte davranışları inceleme konusu olarak seçilmiştir. Çalışma sürecinde Ir-NHC komplekslerinin nasıl bir etki meydana getirdiğini görebilmek adına birtakım hidrojen transfer reaksiyonu raporlanmak üzere gerçekleştirilmiştir. Farklı ketonlarla gerçekleşen hidrojen transferi için Benzimidazol-2-ilidenin yeni Ir-NHC kompleksleri etkili katalizörlerdir. Bunlar Şekil 1.6'da gösterilmiştir. 1:0.001:2'lik bir substrat/katalizör/baz molar oranında reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Araştırmada yer alan ketonların transfer hidrojenasyonu için bütün kompleksler aktif katalizör olarak görev yapmıştır. Ancak buna rağmen asetil naftalinle orta düzey bir verim çıktısıyla karşılaşılmıştır. Bunun yanı sıra 2', 3', 4', 5', 6'-pentametilasetofenon gibi çok sübstitüentli ketonlarda dönüşüm yaşanmadığı verisi elde edilmiştir. Ru- NHC katalizli çalışmalara göre Ir-NHC katalizörleriyle yapılan hidrojen transfer reaksiyonlarının çok daha

aktif olduğu gözlemlenmiştir. Bahsi geçmekte olan reaksiyon oluşturulması için kullanımı gerçekleştirilmekte olan katalizörler heterojen ve homojen halde kullanılabilir. Ancak seçicilik özelliği daha üstün olması sebebiyle homojen katalizörler tercih edilmektedir. Öyle ki düşük düzeyde yapılan katalizör yüklemeleri yeterli gelmekte ve normal olarak değerlendirilmektedir. Nihayetinde orta düzeyde bir reaksiyon ortamı yeterli olmaktadır. İridyum katalizörler; en aktif bir şekilde transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerdir. Bu durum birçok benzer araştırmada kullanılmasıyla literatürde perçinlenmiş bir hal almıştır.



Şekil 1.6. Ir-NHC kompleksleri (2a-2c) tarafından katalize edilen ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu

Turan v ark. (2021)'nin çalışmasında 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve etil 6-asetil 2-amino-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat kullanılarak Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir ve Ni (II) Zn(II) ve Fe(II) ile komplekslenmesi sağlanmıştır. Schiff bazı ligandın ve metal komplekslerinin DFT/UB3LYP/LANL2DZ düzeyine ilişkin element analizi, spektral veriler ve hesaplamalar, bileşiklerin elektronik ve geometrik taşıdıkları özelliklerini desteklemiştir. Çalışma süresi boyunca kullanımı gerçekleştirilmekte olan ürünlerin 16 hedef proteinle etkileşimleri simüle edilmiştir. Ligand-protein komplekslerinin kinetik stabilitesine, toksik potansiyeline (TP) ve bağlanma afinitelerine (IC50) moleküler

simülasyon yardımıyla yaklaşmıştır. Çalışma sonucunda söz konusu ligandın düşük toksisiteye sahip bir bileşik olarak tanımlanabildiği raporlanmıştır.

Turan ve ark., (2021) tarafından kaleme alınmış bu çalışmada ise 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ve etil 6-asetil-2-amino-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karboksilat kullanılarak hazırlanan Schiff bazı ligandının optik, elektronik ve yük transferi özellikleri ekseninde bir araştırma yapılmıştır. $(C_{19}H_{19}BrN_2O_4S)$ ve bunun $Fe(II)$ $(C_{19}H_{30}BrN_2O_{10}SClFe)$, $Ni(II)$ $(C_{19}H_{28}BrN_2O_9SClNi)$ ve $Zn(II)$ $(C_{19}H_{28}BrN_2O_9SClZn)$ komplekslerinin farklı solvent ortamlardaki durumu tanımlanmış ve teorik hesaplamalarla yapılmış olan tanımlar desteklenmiştir.

Araştırma kapsamında teorik hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT/UB3LYP/LANL2DZ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yolla ligandın ve $Zn(II)$, $Fe(II)$ ve $Ni(II)$ komplekslerinin farklı solvent ortamlarındaki optik yoğunlukları, optik bant aralıkları ve kırılma indisleri elde edilmiştir. Yeniden düzenleme enerjileri, hem teorik veriler hem de deneysel veriler kullanılarak incelenen bileşiklerin yük transfer hızını belirlemek amacıyla hesaplanmaktadır. Yapılan hesaplamalarda elde edilmiş olan deneysel ve teorik sonuçlar göstermektedir ki ligand ve metal komplekslerinin optoelektronik uygulamalar ve organik ışık yayan diyot uygulamalarında yük transfer malzemeleri için kullanımı uygundur.

Pavithra ve ark. (2021)'nin yaptıkları çalışma ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması, su kaynağının kalitesinin iyileştirilmesinde önemli bir süreç olmuştur. Çeşitli malzemeler, bitkiler ve diğer tüm canlı organizmalar için toksisiteye neden olan ağır metallerin uzaklaştırılmasında çok yüksek düzeyde etkili adsorban görevi üstlendiği belirtilmiştir. Bu nedenle söz konusu çalışmada; biyolojik olarak parçalanabilmekte olan ve uygun maliyetli kitosan bazlı hidrojel kompozitin kullanımı gerçekleştirilerek atık su içerisinde yer alan ağır metallerin yani krom (Cr) ve bakır (Cu) iyonlarının giderilmesine odaklanarak belirli analizler gerçekleştirilmiştir. Araştırmada kullanılmakta olan kompozit, radikal kitosan'ın poliakrilamid ve N,N'-Metilen bisakrilamid ile kimyasal çapraz bağlanması yoluyla hazırlanmıştır ve sonrasında portakal kabuğuyla karıştırılmıştır. Adsorbanın sentezi, Taramalı elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektros kopyası (FT-IR), ve Enerji dağılımlı X-ışını analizi (SEM-EDAX) kullanılarak doğrulanmıştır. Metal iyonlarından oluşan kompozitin farklı zaman, pH, adsorban dozajları ve farklı metal iyonu konsantrasyonlarındaki adsorpsiyon gücü Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan analizler ve değerlendirmeler neticesinde $Cr(VI)$ ve $Cu(II)$ için optimum pH'nın 4 ve 5, temas süresinin:

360 dakika, adsorban dozajının: 4 g ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun: her metal iyonu için 100 mg/L olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon izoterm modelleri Freundlich modelini ve yalancı ikinci dereceden kinetiği takip eder bir durumdadır. Adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla Cr(VI) için %80,43 ve Cu(II) iyonları için %82,47 olduğu raporlanmıştır.

Akdeniz ve Turan (2023)'nin yapmış oldukları çalışmada belirttikleri üzere çapraz şekilde gerçekleşen bağlanma reaksiyonları, modern organik sentezde esas olarak karbon-karbon bağlarının oluşumu için güçlü bir araçtır. Bahsi geçen reaksiyon çok yönlülüğüyle de dikkat çekmektedir. Son yıllarda Paladyum kompleksleri ile katalize edilmekte olan çapraz bağlanma reaksiyonları araştırmacılar da büyük ilgi uyandırmıştır. Araştırma kapsamında 2 yeni mononükleer Schiff bazı-Pd(II) kompleksi (1, 2) sentezlenmiştir. Daha sonra UV-görünür bölge, FT-IR, NMR (^1H ve ^{13}C), CHNS, ESI-MS analizi, molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ile karakterize edilmiştir. Toz halinde X-ışını kırınımı ve SEM-EDX analizine ek olarak erime noktaları, termogravimetrik analiz yapılarak tespit edilmiş; spektral ölçümlerle ve manyetik ölçümlerle bağlantı oluşturularak kompleksler için önerilmekte olan geometrik şekiller rapor halinde sunulmuştur. Bunun yanı sıra sentezlenen komplekslerle atmosferik şartlar altında çözücü olarak EtOH+H₂O (1:2) oranı ve baz olarak "K₂CO₃" kullanılarak Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonları çeşitli aril halojenürlerin varlığında değerlendirilmiştir. Fenilboronik asit ve stirenin Schiff bazı-Pd(II) komplekslerinin (1, 2) Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonlarında oldukça iyi seviyelerde verim sağlamakta olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, aril halojenürler üzerindeki elektron veren ve elektron çeken ikame edicilerin, Pd(II) kompleksleri 1 ve 2'nin varlığında mükemmel verimle bağlanma ürünleri üretebileceği kanıtlanmıştır.

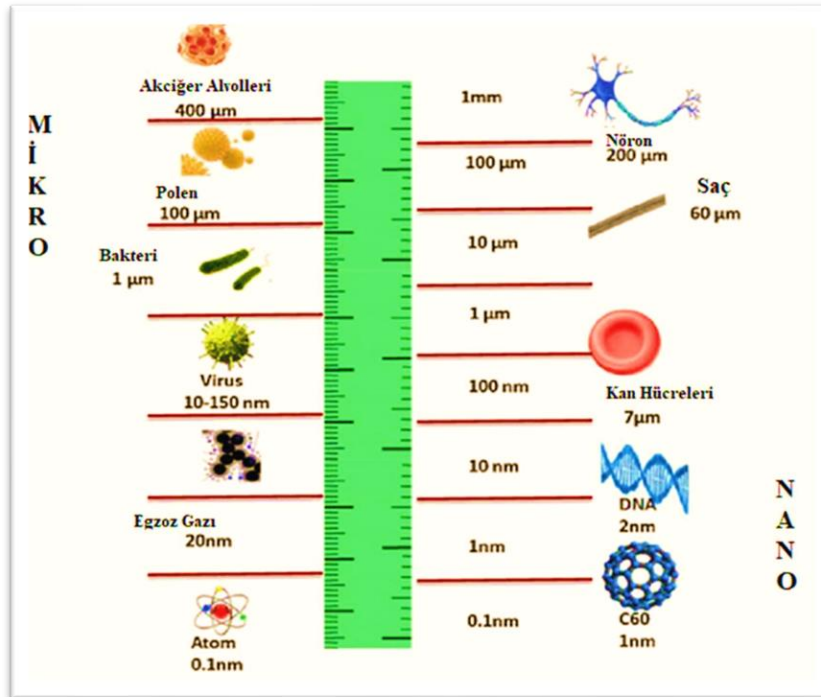
Reghioua ve ark. (2023) yaptıkları bu çalışmada Schiff bazlı manyetik çapraz bağlı kitosan-glioksal/Fe₃O₄ kompoziti (CS-G/Fe₃O₄) sentezlenmiştir. Bu sentez polimerik matrisine çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerinin yüklenmesiyle daha da geliştirilmiştir. Manyetik çapraz bağlı kitosan-glioksal/ZnO/Fe₃O₄ nanopartiküllerinden (CS-G/ZnO/Fe₃O₄ NP'ler) oluşan son kompozit malzeme, organik boya kirleticisinin (reaktif mavi 19, RB19) giderilmesi açısından test edilmiştir. Sentezlenen manyetik nanomalzemeler; titreşimli numune manyetometresi, X-ışını toz difraktometrisi, Fourier Transforms kızılötesi, enerji dağılımlı X-ışını analizi, CHN element analizi, Brunauer-Emmett-Teller analizi, taramalı elektron mikroskobu ve pH_{pzc} gibi çeşitli yöntemlerle pH-potansiyometrik titrasyonlar

karakterize edilmiştir. Sentez koşullarını ve adsorpsiyon anahtar parametrelerini optimize etmek için Box-Behnken tasarımı (BBD) istatistiksel bir yaklaşım olarak araştırma sürecinde uygulanmıştır (*A: ZnO nanopartikül yüklemesi (%0-50)*, *B: adsorban dozajı (0,02-0,1 g)*, *C: pH (4-10)*, *D: sıcaklık (30-60 °C)* ve *süre E: (10-60 dk)*).

Adsorpsiyon kinetiği ve denge sonuçları sırasıyla yalancı ikinci derece model ve Freundlich izoterm modeliyle iyi bir şekilde açıklanmıştır. CS-G/ZnO/Fe₃O₄ Nanopartiküllerin RB19 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60 °C'de 363,3 mg/g'dır. RB19'un CS-G/ZnO/Fe₃O₄ Nanopartikülleri adsorpsiyon mekanizması çeşitli etkileşim türlerine (elektrostatik çekimler, hidrojen bağları ve n-π etkileşimleri) atfedilebilmektedir. Bu çalışma ilgili alan yazına, geri kazanım kabiliyeti ve organik boya kirleticilerinin giderilmesindeki yüksek verimliliği nedeniyle su ıslahı için yeni ve etkili bir adsorban sunmaktadır.

1.3. Nanopartikül

Nanopartikül; 1nm ve 100 nm arasındaki bir boyut değerine sahip olan parçacıklara verilen isimdir. Yüzey alanları büyüdükçe nanomateryallerin yüzey odaklı enerjileri de doğru orantılı olarak büyümektedir (Sangeetha ve ark., 2011).



Şekil 1.7. Nano ölçek boyutu ile ilgili örnekler (Kesari, 2017).

Nanopartiküller özellik son yıllarda oldukça ilgi görmeye başlamıştır. Dikkat çekici özelliklere sahip olmaları, sıradan olmayan nitelikleri içerisinde barındırması ve boyut olarak oldukça küçük olmaları çok geniş çalışma alanlarında kullanılması için oldukça elverişli bir materyal haline gelmelerini sağlamıştır (Salam ve ark., 2012; Yavuz ve Yılmaz, 2021).

Kullanım yerleri odaklı bir perspektiften bakıldığında nanopartiküllerin güncel hayatın neredeyse her alanında var olduğu yorumu yapılabilmektedir. Öyle ki hafıza kartlarında, bilgisayar, tablet, telefon parçalarında vb. elektronik tüm ürünlerde nanopartiküllerin kullanıldığı görülmektedir. Elektronik alandaki kullanımının yanı sıra otomotiv sanayinde, tekstilde, farmasötik ve biyoteknoloji alanlarında nanopartiküllerden sıkça faydalanılması söz konusudur (Shah ve ark., 2015).

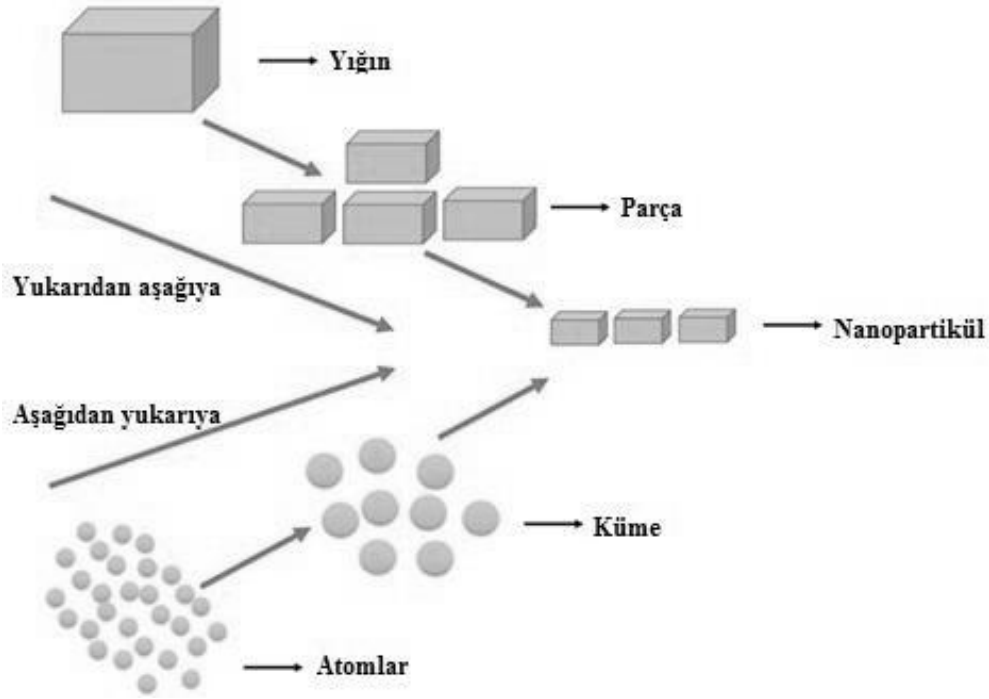
En önemli hususlardan biri de nanopartiküllerin sentezlenmesidir. Nanopartiküller sentezlenirken geleneksel birtakım metotlar kullanılabilir. Bunun yanı sıra fiziksel, kimyasal ve biyolojik sentez gibi metotların da nanopartiküllerin sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Fiziksel yöntemlerde kristal ve amorf nanopartiküllerin sentezlenmesi aşamasında çok geniş alanlara gereksinim duyulmaktadır. Bunun nedeni makine, cihaz ve teçhizat kurulumunun geniş alanlarda gerçekleştirilebilmesidir. Bahsi geçmekte olan cihazların, makinelerin ve birtakım teçhizatların kullanımı oldukça maliyetlidir. Bu yöntem uygulanacağına çok yüksek basınç düzeylerine ve ısıya gereksinim duyulması da süreci zorlaştıran bir başka etkenler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nanopartiküllerin kimyasal olarak sentezlenmesinde ise $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, $AgNO_3$ vb. öncü moleküllerin kullanımı gerçekleştirilmektedir. Ancak bu moleküller çevreye zarar verecek bir biçimde kullanılmaktadır. O yüzden kimyasal sentez yöntemine çevre dostu bir alternatif üretilmesi gereksinimi duyulmuştur. Bundan dolayı çevre dostu, maliyeti düşük, verim düzeyi yüksek bir yöntem geliştirmek için bilimsel çabalar sarf edilmeye başlanmıştır. Sonuç itibarıyla bitkilerden, yosunlardan, mantarlardan, bakterilerden ve benzer organik maddelerden faydalanılarak çevreye uyumlu yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır (Agarwal ve ark., 2018).

1.3.1. Nanopartikül sentez yöntemleri

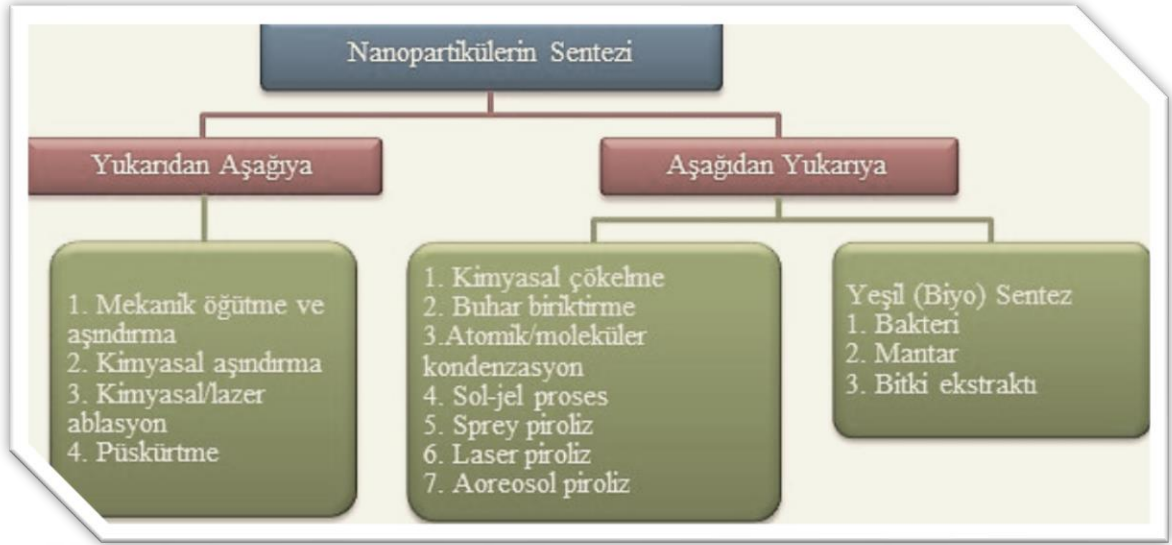
Nanopartiküllerin sentezlenmesinde bottom up ve top down olarak adlandırılmış olan iki farklı üretim metodu bulunmaktadır. Bottom up yönteminde aşağıdan yukarıya doğru bir

sentez süreci işlenirken; top down yönteminde yukarıdan aşağıya doğru bir sentez süreciyle karşılaşılmaktadır. Yukarıdan aşağıya doğru olan yöntem tercih edildiğinde ilgili malzemenin nano boyuta getirilebilmesi için fiziksel ya da kimyasal tekniklerle enerji verilmesi söz konusu olmaktadır. Diğer yöntemde ise nano ölçekte bir malzeme elde edilebilmesi amacıyla atomik ya da moleküler boyuttaki yapıların kendilerine uygun tepkimelerle sentezlenmesi tekniği uygulanmaktadır. Bahsi geçmekte olan bottom up ve top down metodunu tümevarım ve tümdengelim şeklinde yorumlamak da mümkündür.



Şekil 1.8. Bottom Up ve Top Down metodlarının uygulama şeması (Madhumitha ve Roopan, 2013).

Hedef maddelerin durumunun değerlendirilmesinin ardından nanopartiküllere belirli sentezleme yöntemlerinin uygulanması gerçekleştirilmektedir. Bunlar ana hatlarıyla kimyasal, fiziksel ya da biyosentez yöntem olarak 3'e ayrılmaktadır.



Şekil 1.9. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri (Yılmaz, 2020).

-Fiziksel Yöntemler:

Nanopartikül sentezinde hedeflenmekte olan nanopartikülü elde etmek için kullanımı gerçekleştirilecek olan maddenin, şekli, yapısı ve karakteristik özellikleri yöntem seçiminde farklılıkların olması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Metalik nanoparçaların sentezi için kullanılmakta olan fiziksel yöntemler ise şunlardır; elektroliz difüzyon, lazer ablasyon, püskürtme/biriktirme, buharlaşma/yoğunlaşma, plazma arkı, yüksek enerjili bilyalı öğütme ve piroliz (Iravani ve ark., 2014; Çiftçi ve ark., 2021).

- Kimyasal Yöntemler:

Kimyasal yöntemler nanopartikül sentezlenmelerinde kullanımı sıkça gerçekleştirilmekte olan yöntemlerden biri olarak dikkat çekmektedir. İstenilen ürünün arzu edilen süre aralığında elde edilebilmesi için askorbat ve potasyum bitartarat vb. indirgeyiciler kullanılmaktadır. Elektrokimyasal, mikro emülsiyon, termal ayrışma, kimyasal indirgeme gibi yöntemler uygulanırken bahsi geçici indirgeyicilerden mutlaka yardım alınmaktadır (Çiftçi ve ark., 2021).

- Biyosentez (Yeşil Yöntem):

Günümüzdeki teknolojik gelişmeler kimya alanında da birçok yeniliğin yaşanmasına sebep teşkil etmektedir. Özellikle çevre ile uyumlu kimyasal işlemlerin popüler hale gelmeye başladığı görülmektedir. Çevre dostu kimyasal işlemlere yeşil kimya adı verilmektedir. İlgili alan ekseninde çalışmalar yürütülürken en yüksek verim alabilmek amacının yanı sıra en az zararı vermek de amaçlanmaktadır. Hızlı bir sentezlenme arzulandıkça ürünlerin

boyutlarının, toksisitelerinin çevreye zarar vermeyecek ölçelerde olmasına da özen gösterilmektedir.

Nitekim nanopartikül sentezlenmesindeki en önemli hususlardan biri toksisiteyi en az seviyede tutmaktadır. Öyle ki kimyasal işlemlerin çapı arttıkça, kullanım alanları ve alternatifleri çoğaldıkça çevreye verilen zarar her geçen gün daha fazla olmaktadır. İlgili alan çalışmaları yürütülürken çevreye duyarlı yeni metotlar da geliştirilmiştir. Bahsi geçen yeni metotların, minimum zarar, en çok verim, düşük maliyet gibi temel etkinlik sağlayıcı özellikleri içerisinde barındırmasına özen gösterilmektedir. Yeni biyosentez yöntemlerin nanopartikül senteziyle ilgili çalışmalarda yeni bir ilgi odağı oluşturduğu görülmektedir (Çiftçi ve ark., 2021).

Yeni çevre dostu yöntemlere biyosentez yöntemi adı verilmektedir. Bitkilerin metal iyonları biyosentez tekniğiyle flavanoidler, polisakkaritler ve terpenoitler aracılığıyla indirgenerek nanopartikül üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Öyle ki bitki türlerinden bazılarının ağır metalleri toplayıcı özelliği olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra birtakım bitkilerin ise zehirli maddeleri arındırabilme kabiliyetine sahip bir doğal arındırıcı olduğu da tespit edilmiştir. Metal dayanımının birçok mekanizması bulunmaktadır. Bunlar; metallerin şelatlaşması, metal iyonlarının aktif bir biçimde kofula aktarılması ve bitkilerde hücre duvarı bağlanması olarak çeşitlendirilebilmektedir. Bitkiler bu nedenle metal ve metal oksit nanopartiküllerin biyolojik olarak sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Krol ve ark., 2017).

Bitkilerin kendi metabolitleri hem stabile edici hem de indirgeyici olarak bir ajan gibi aktivite sergileyebilmektedir. Ayrıca bitki metabolitlerine ilave olarak başka bir stabilizatör görevi gören ajan eklenmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Nanoparçacıklara özgü tıbbi uygulamalara yardım etmesi için de fitokimyasalların kullanılabilirdiği görülmektedir. Üstelik fitokimyasalların araştırmalar ekseninde kullanılmakta olan laboratuvar ölçekleriyle oldukça kolay bir biçimde uyum sağlaması dikkat çekmektedir.

Biyosentez yöntemiyle sentezlenmiş olan nanoparçacıkların yüzeyi fiziksel ve kimyasal bir müdahale yapılmadığı için farmakolojik perspektiften bakıldığında antibakteriyel özelliğinin aktif olması ayrıcalığını da koruduğu tespit edilmiştir. Sonuç itibarıyla kimyasal ya da fiziksel olarak sentezlenmiş nanopartiküllere göre yeşil yöntemle sentezlenmiş nanopartiküller sağlık açısından çok daha iyidir. Biyolojik sentezlemede kullanımı gerçekleştirilmekte olan biyomoleküllerin başlıcaları (flavonlar, aldehit, amidler, keton, organik asitler, kinonlar, polisakkaritler vb.) insan patolojilerine karşı da terapötik bağlamda oldukça yüksek düzeyde bir pozitif etkiye sahiptir (Agarwal ve ark., 2018).

Biyolojik sentez yönetiminde görüldüğü üzere birçok biyolojik materyalin kullanımı gerçekleştirilebilmektedir. Bu durum ilgili alandaki çalışmaların çeşitliliğini ve etkin sonuçlar elde edebilme kapasitelerini artırmaktadır. Genel itibariyle virüs, maya, mantar, mikroalg, bitki ekstraktları ile yeşil yöntemlerle nanopartiküllerin sentezlenebildiği görülmektedir. Birçok metal nanopartikül doğal reaktiflerin kullanımı ile sentezlenebilmektedir. Örnek olarak Zn, Ag, Au, Fe, Ni, Cu ve Pd metal nanopartiküllerini gösterebilmek mümkündür (Çiftçi ve ark., 2021).

1.3.2. ZnO nanopartikül

İnsanın vücut yapısında yer alan antioksidanlardan biri de ZnO'dur. Özellikle cilt için son derece mühim bir elementtir. Rüzgar ve güneşin etkilerine karşı deri yapısını koruma altına almaktadır. Oldukça geniş alanda yaygın bir biçimde ZnO nanoparçacıkları kullanımı gerçekleştirilmektedir. ZnO nanopartikülleri yüksek UV adsorbanıdır. Bunun nedeni oldukça iyi bir yansıtıcı özelliğe sahip olmasıdır. Bahsi geçen bu koruma ve yansıtma özellikleri sebebiyle kozmetik sanayinde yaygın olarak kullanılmakta güneş kremi üretiminde olmazsa olmaz bir hammadde görevi görmektedir (Miri ve ark., 2019). ZnO; standart oda koşulları altında 3.4 eV bant aralığında yarı iletken özellik sergileyebilmektedir. Fotokimyasal reaktivite verimliliği son derece yüksek olan ZnO; düşük maliyeti ve çevre dostu olması nedeniyle kendisine oldukça önemli bir çalışma alanı bulmuştur (Nava ve ark., 2017).

Gelecek kurgusu içerisinde dikkat çekmekte olan nano malzemelerden biri Zn diğeri ise ZnO'dur. Element olarak oldukça aktiftirler. Aynı zamanda Çinko oldukça güçlü bir indirgen ajan olarak görev alabilmektedir. Çinko; insan vücudundan oldukça fazla miktarda yer almakta olan çok önemli bir element olarak değerlendirilmektedir. İnsan vücudundaki kemik ve kas dokularının hepsinde yer almaktadır. Oldukça büyük çaplı sistemlerin çalışabilmesi için olmazsa olmaz bir önemliliğe sahiptir (Krol ve ark., 2017).

ZnO nanopartikülleri; çevreye dost, az maliyetli, toksik olmayan biyolojik uyumu yüksek bir metal oksit malzemedir. Kendine has kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olmasından dolayı da oldukça yaygın ve popüler bir biçimde kullanılmaktadır. ZnO; kübik kaya tuzu, altıgen kuvarsit ve kübik çinko sülfür vb. fazlarda bulunabilmektedir. Her bir Zn atomunun dört O₂ atomuyla dört yüzlü bir biçimde koordineli olduğu yapılar ise Wurtzite olarak adlandırılmaktadır. Ortam koşullarında stabil kalabilme özelliği nedeniyle

en yaygın olan yapıdır. FDA, ZnO'nun gıda sanayinde kullanılabileceğini açıklamıştır. FDA'ya göre ZnO; gıda sanayinde kullanılabilirliği söz konusu olabilen en saf metal oksitler arasında yer almaktadır (Shaba ve ark., 2021).

UV-GB'de ZnO nanopartikülleri, oldukça önemli optik şeffaflık ve de lüminesans özellik göstermekte olan yarı iletkenlerdir. Bahsi geçen yarı iletkenlik çok yönlüdür. Çinko oksit nanopartikülleri oldukça etkin kimyasal ve termal kararlılık gösterdikleri için günümüzde oldukça popülerdir ve son yıllardaki araştırmaların ilgi odağı olmuştur (Fakhari ve ark., 2019).

ZnO nanopartikülleri daha önce de belirtildiği üzere antibakteriyel özellik göstermelerinden dolayı çevre dostu olarak oldukça fazla değer görmektedir. Bu nanopartiküllerin elde edilebilmesi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bunlar; çöktürme, mikrodalga yöntemi, sprey piroliz, solvo termal ve sol-gel yöntemidir (Meena ve ark., 2016; Yadav ve ark., 2022; Bai ve ark., 2015; Lee ve ark., 2012; Kaur ve ark., 2017). Ancak bahsi geçmekte olan bu yöntemlerin prosesi oldukça zordur. Yüksek bir enerjiye ihtiyaç duyulan yöntemlerdir ve biyolojik olarak birtakım ciddi risklere neden olabilecek toksik ve tehlikeli kimyasallara gereksinim duymaktadırlar. Bu nedenle ZnO nanopartikülünün sentezlenebilmesi için içerisinde birçok pozitif çıktı potansiyeli barındırmakta olan, oldukça avantajlı yeşil yöntemlerin kullanımı ve geliştirilmesi oldukça elzem bir konu olarak değerlendirilmektedir. ZnO nanopartiküllerini biyosentez yöntemlerle gerçekleştirmeye çalışan çalışmalar Tablo 1.2.'de tasnif edilmiştir.

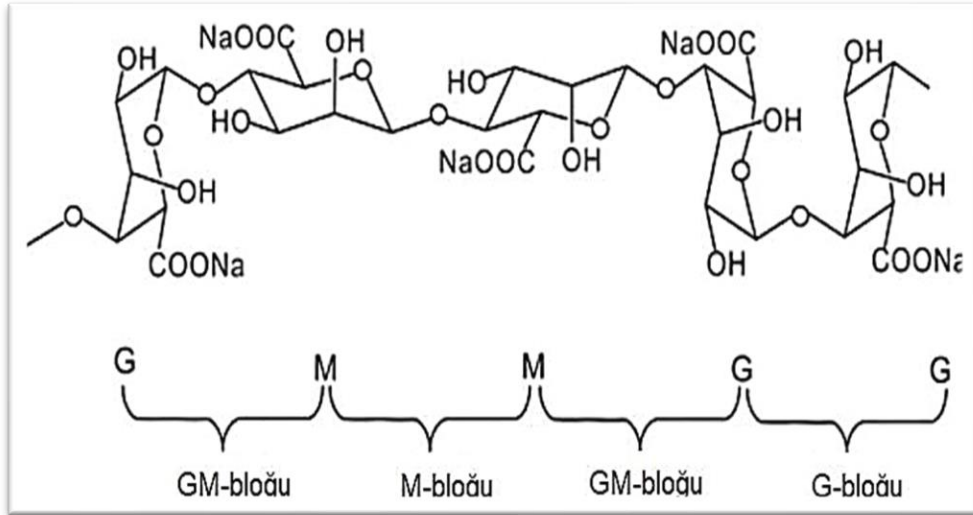
Tablo 1.1. Yeşil yöntem ile ZnO-NP elde edebilen önemli çalışmalar

Yeşil Yöntem ile ZnO-NP Elde Edebilen Önemli Çalışmalar	
Vidya ve ark., 2013	<i>Calotropis gigantea</i>
Davar vd, 2015	<i>Limon suyu</i>
Raut vd, 2015	<i>Ocimum tenuiflorum</i>
Thema vd, 2015	<i>Agathosma betulina</i>
Matinise ve ark., 2017	<i>Moringa oleifera</i>
Rajeshkumar ve ark., 2018	<i>Mangifera indica</i>
Erdoğan ve ark., 2019	<i>Enginar yaprağı</i>
Fakhari ve ark., 2019	<i>Laurus nobilis L.</i>
Soto- Robles ve ark., 2019	<i>Hibiscus sabdariffa.</i>
Awwad ve ark., 2020	<i>Ailanthus altissima</i>
Mahalakshmi ve ark., 2020	<i>Espania grandiflora</i>

1.3.3. Aljinat

Aljinat; bir heteropolisakkarittir ve kahverengi deniz yosunlarından elde edilmektedir. Doğrusal bir polimer aljinatın fonksiyonel bileşenlerine ayrılabilmesi söz konusudur. Özellikle α -1.4-L-gluronik Asit (G) ve β -1.4-D-mannuronik Asit (M) gibi fonksiyonel bileşenlerine ayrılabilirdiği görülmektedir (Gökbulut ve Öztürk, 2018). Aljinatın patenti 1881 yılında Stanford tarafından alınmıştır ve akabinde aljinatın tanımı yapılmıştır. Aljinik asitin bir bileşenin olduğunun keşfi ise 1926 yılında gerçekleşmiştir. Bunun sonrasında β -D-mannuronik ve sonra α -L-guluronik bileşenlerinden meydana gelmiş olan bir ikili kopolimer olduğu kabul edilmiştir (Draget ve ark., 2005).

Aljinatın kokusu bulunmamaktadır ve tadı yoktur. Biyolojik olarak parçalanabildiği gibi biyolojik uyumluluk sergilemekte olan bir polimerdir. Bu durum aynı zamanda aljinatın oldukça önemli özellikleri arasında yer almaktadır. Ortamın pH'sına ve iyon düzeyine göre su içindeki çözünürlüğü farklılık göstermektedir. Örnek olarak; kalsiyum aljinat ile aljinik asitin su içerisindeki çözünürlükleri sınırlıdır. Ancak sodyum aljinat ve potasyum aljinat ile amonyum aljinatın suda çözümleri durumunda bir problemle karşılaşılmamaktadır (Gökbulut ve Öztürk, 2018). Suda çözünmemekte olan sodyum aljinatın yapısı Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Sodyum aljinatın yapısı (Wang ve ark., 2018).

1.4. Yanıt Yüzey Metodu (YYM)

1951'de yanıt yüzey yöntemi; Box ve Wilson tarafından tanımlanmış ve geliştirilmiştir. Yanıt yüzey yönteminin ilk kullanım alanı kimya endüstrisi olmuştur. Proseslerin geliştirilmesi ve de proseslerin optimizasyonunu sağlamak için gerekli olan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bir arada kullanılmakta olduğu bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir (Myers ve Montgomery, 1995).

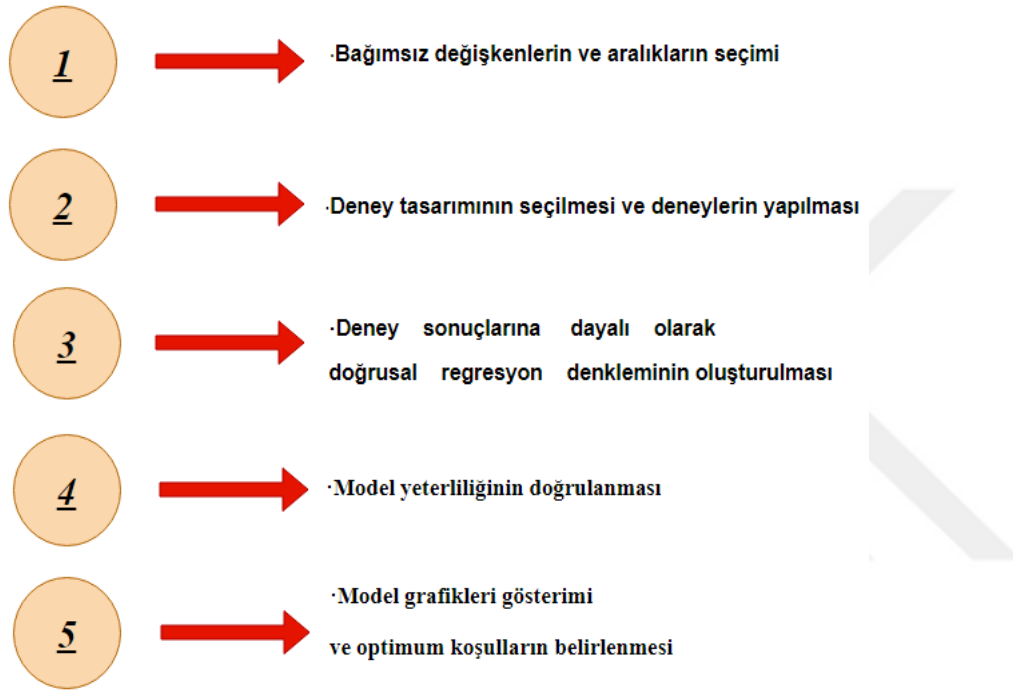
Bahsi geçen yöntem proses içerisinde yer alan değişkenlerin deneysel uzayını araştırmaktadır. Bunun için ise deneysel stratejilerle sistem yanıtı üzerinde etkisi gözlemlenen bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek yöntemin amacı haline gelmiştir. Bu amaç doğrultusunda empirik modelleme metotları ve proses değişkenlerinin sistem yanıtı doğrultusundaki etki seviyesi tespit edebilmek adına içerisinde birçok optimizasyon yöntemi yer almaktadır (Eren, 2004).

Yanıt yüzey modeli genel itibariyle 3 farklı aşamadan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla eleme denemeleri, bölge araştırmaları ve işlem ya da ürünün optimizasyonudur. İlk aşama olan eleme denemeleri; daha az sayıda çok daha verimli esas nitelikli deneme yapılmasına imkan tanımaktadır. İkinci aşama durumunda olan bölge araştırması ise eleme denemeleri sayesinde belirlenmiş olan bağımsız değişkenlerin belirlenen optimum düzeye yakın sonuçları sistem yanıtı içerisinde oluşturup oluşturmadığının tespit edildiği aşamadır.

Üçüncü aşama ise çok daha komplike bir yapıya sahiptir. Bu aşama ilgili işlemi optimum seviyeye yaklaşması ile faaliyetine başlamaktadır. Optimum nokta çevresinde gerçek yanıt fonksiyonu önemli derecede bir eğrilik sergilemektedir. İlgili sistem yanıtını görülebilmek için bahsi geçmekte olan eğriliğin ön görülebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle lineer olmayan modeller kullanılmaktadır. İkinci dereceden ise genellikle üssel modeller, polinomial modeller ve eksponensiyel modellerin kullanımı gerçekleştirilmektedir. İlgili durum için uygun olan bir modelin elde edilmesinin ardından optimum noktanın tespiti ve araştırılması amacıyla belirlenen model uygulamada kullanılmaktadır.

Yanıt yüzey metodu; deneysel bir şekilde tasarımı gerçekleştirilmiş olan verilerin kullanımı sağlanarak oluşturulmuş durumda olan matematiksel modelleri tanımlamaktadır. Bunun yanı sıra daha öncede bahsedildiği gibi faktör olarak adlandırılan bağımsız değişkenler ile cevap olarak adlandırılan bağımlı değişkenlerin arasındaki ilişkileri betimlemektedir. Yanıt yüzey metodu içerisinde yer almakta olan modeller ise bağımsız değişkenlerin yani faktörlerin yanıtlarla etkileşim analizlerini yapmak için kullanılmaktadır.

Söz konusu analizler gerçekleştirildikten sonra sonuçların iki ya da üç boyutlu grafiklerle ifadesi gerçekleştirilmektedir. Bu metodolojinin etkin bir biçimde anlanabilmesi için istatistiksel deneysel tasarımları analiz etmekte kullanılan doğrusal regresyon modelleme ve optimize etme tekniklerinin etkin bir biçim kullanılması elzemdir. Optimizasyonun sağlanabilmesi için belirli aşamaların eksiksiz ve doğru bir biçimde uygulanması gerekmektedir. Bahsi geçen aşamalar Şekil 1. 11’de verilmiştir.

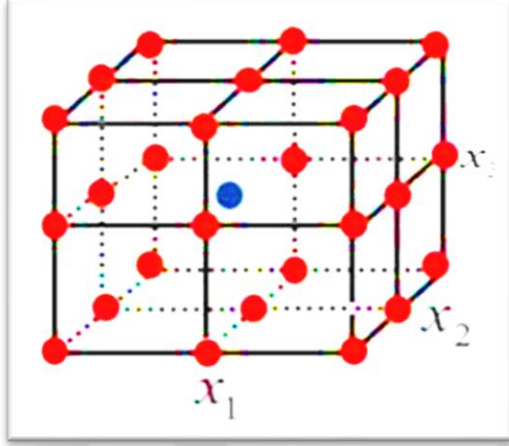


Şekil 1.11. YYM optimizasyon aşamaları

Daha önce de belirtildiği üzere yanıt yüzey metodunun temelini deneylerin tasarımlarının yapılması, parametre ilişkilerini baz alarak model geliştirilmese ve de proses optimizasyonunu gerçekleştirmek üzere kullanılmakta olan istatistiksel ve matematiksel veri yöntemleri oluşturmaktadır. Öyle ki yanıt yüzey metodu; kare polinom fonksiyonları, doğrusal fonksiyonlar vb. matematiksel modellere ve deney setiyle istatistiksel yöntemlerle doğrulanmış modelden elde edilmiş olan deney sonuçlarının uygunluk durumuna dayanmaktadır (Nair ve ark., 2014; Karimifard ve Moghaddan, 2018).

Deneysel süreçlerin devamlı bir şekilde yürütülebilmesi adına farklı tasarımlar yapılmaktadır. Çalışma sayıları ve deney noktası tercihleri bu bağlamda birbirlerinden farklı olmaktadır. Yaygın olarak kullanılmakta olan 2 adet deneysel tasarım mevcuttur. Bunlar; Box- Behnken ve Merkezi Kompozit tasarımıdır. Bütün faktör seviyeleri -1,0 ve 1 olarak değer almaktadır.

Bu birimler arasında eşit aralıkla olacak biçimde seviye ayarlaması yapılmaktadır. Şekil 1.12.'de Tam faktöriyel tasarımı gösterilmektedir.

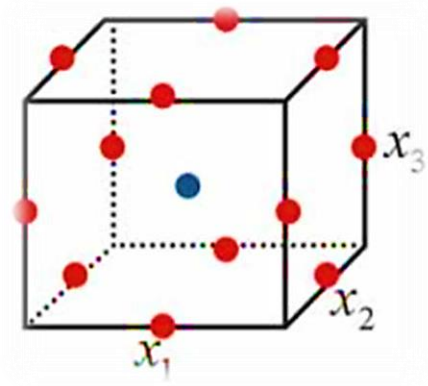


Şekil 1.12. Tam faktöriyel tasarımı

-Box-Behnken Tasarımı

Bu tasarım 1960'da adını almış olduğu Box- Behnken'in önerisiyle ortaya çıkmıştır. İki seviyeli bir faktöriyel tasarımıdır ve eksik blok sisteminin bir araya getirilmesiyle oluşumu tamamlanmıştır. Box-Behnken'in tasarımında yer alan bütün deney noktaları yarıçapı $\sqrt{2}$ olan küre üzerinde konumlanmaktadır. Çalışma sayısı ekseninde karşılaştırıldığında tam faktörlü tasarıma göre daha az miktarda çalışma yapılması söz konusudur. Bu nedenle daha verimli olduğu yönünde bir yorumlama yapılabilmektedir.

Bahsi geçmekte olan bu tasarımda kübik bölgenin köşe noktalarında herhangi bir deney noktası bulunmamaktadır. Bundan dolayı köşe noktadaki verilerin deneysel olarak çalışmasını gerçekleştiriminin maliyeti yüksek ve işçiliği zordur. Bu nedenle Box-Behnken tasarımı böylesi durumlarda avantaj sağlamakta olan bir yapıya sahiptir. İlgili tasarımda deney sayısı $2k*(k-1) + c_p$ olarak ifade edilmektedir. Bu ifadede yer almakta olan k faktör sayısını belirtmekte; c_p ise merkez noktadaki sayı tekrarını belirtmektedir (Nair ve ark., 2014). Şekil 1.13.'de Box- Behnken Tasarımının gösterimi bulunmaktadır.

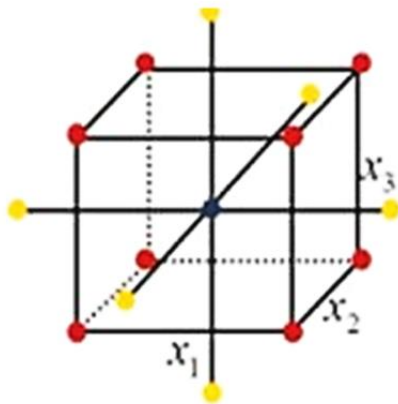


Şekil 1.13. BBT gösterimi

- Merkezi Kompozit Tasarımı:

Box ve Wilson tarafından 1951’de merkezi kompozit tasarımı, tam seviye faktöriyel tasarıma bir alternatif olarak ortaya çıkarılmıştır. Merkezi kompozit tasarımı; iki seviyeli bir faktöriyel tasarımıdır. Deney noktaları uzaklıkları α değerindedir ve bir merkezi noktası bulunmaktadır. Bu bağlamda metot olarak ek bir tasarım olarak değerlendirilmektedir. Bu tasarım 5-6 faktöre kadar olabildiğince yüksek bir verim seviyesi yakalayabilmektedir. Ancak hemen akabinde hemen azalma göstermesi söz konusu olmaktadır. Eğer deneyler bütünsel anlamda ardışık değil paralel olarak gerçekleşmekteyse merkezi kompozit tasarımını çok sayıda faktörlü optimizasyon için uygulayabilmek mümkündür.

Genel olarak $\alpha = \sqrt{k}$ olarak kullanıldığı görülmektedir. Merkezi kompozit tasarımında deney sayısının hesaplaması $2k + 2k + cp$ şeklinde yapılmaktadır. K faktör sayısıdır ve merkezi noktada mevcut olan tekrar sayısı cp olarak ifade edilmektedir. Şekil 1.14’de ilgili tasarımın görsel olarak ifadesi sunulmuştur.



Şekil 1.14. MKT gösterimi

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler, Cu^{2+} standart çözeltisi (Merck), sodyum aljinat (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), HCl (Merck), CaCl_2 (Merck), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Et_3N (Merck), sülfür (Sigma-Aldrich), 1-etilpiperidin-4-on (Sigma-Aldrich), malononitril (Sigma-Aldrich), 2-hidroksibenzaldehit (Sigma-Aldrich), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), KOH (Merck), NaOH (Merck), EtOH (Merck), DMSO (Merck), kloroform (Merck), aseton (Merck), MeOH (Merck), hekzan (Merck), dietil eter (Merck) analitik saflıktadır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar:

- Elementel analiz cihazı: Leco CHNS-O model 932 elementel analizör. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- IR spektrofotometresi: Jasco ATR-FT/IR 6700 Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrofotometresi: Bruker GmbH DPX-400 MHz FT, Fırat Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Elazığ
- UV-görünür bölge. spektrofotometresi: Shimadzu 1800 spektrofotometre Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- Alevli Atomik Adsorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- Magnetik süsseptibilite ölçüm cihazı: Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- Termogravimetrik analiz cihazı: Shimadzu DTG-60 AH. Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- Kütle spektrofotometresi: AGILENT model 1100 MSD kütle spektroskopisi, Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana

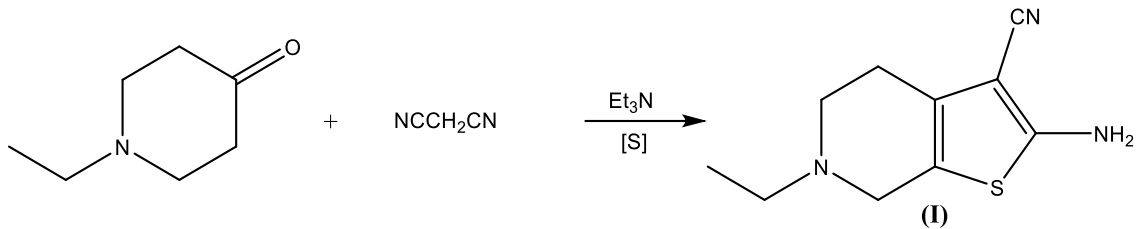
- Erime noktası tayin cihazı: Thermo-9100. Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- Etüv: Nüve EN 018 model cihaz
- Isıtıcıli magnetik karıştırıcı: Heildoph marka cihaz
- Elektronik terazi: Radwak AS 220/C/2
- Rotary evaparatör: Heidolph marka cihaz
- İnkübatör: WiseCube marka cihaz
- Saf su cihazı: Elga marka cihaz
- pH-metre: Ohaus-Starter 2100 marka cihaz
- XRD: Rigaku MiniFlex-600, Japonya
- Laboratuvar malzemeleri: Değişik hacimlerde iki boyunlu rodajlı cam balonlar, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, puar, otomatik pipet, piset, damlatma hunisi, petri kabı, deney tüpü, süzgeç kağıdı ve magnet

2.3. Metot

2.3.1. Aminotiyofen ve salisilaldehit türevi Schiff bazı sentezi

2.3.1.1. 2-Aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin sentezi

2-Aminotiyofen ligandı Şekil 2.1’de Altıner (2015)’in belirttiği, Gewald yöntemi ile literatürde verilen şekilde, malononitril ve kükürt varlığında aşağıdaki reaksiyon şemasına göre sentezlendi (Altıner, 2015).



Şekil 2.1. Gewald yöntemi ile 2-aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin sentez şeması

50 mL’lik EtOH içerisine 1-etilpiperidin-4-on bileşiğinden (1,27 g, 10 mmol) alındı, bu bileşiğe malononitril (0,66 g, 10 mmol), 0,32 g sülfür ve 1 mL trietilamin ilave edildi.

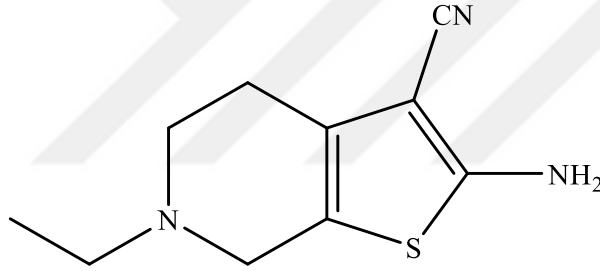
Karışım 50 °C ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 48 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süre sonunda alınan karışıma su ilave edilip çöken kısım alınarak ETOH içerisinde kristallendirildi.

$C_{10}H_{13}N_3S$, **MA:** 207.30 g/mol. **E.N:** 98-100 °C. **Renk:** Açık kahverengi. **Elementel Analiz:** Hesaplanan: C: 57.94, H: 6.32, N:20.27, S: 15.47. Bulunan: C, 57.59; H, 6.53; N, 20.45; S, 15.25.

IR (ATR, ν cm^{-1}): 3353, 3315, (-NH₂), 3204 (C=C, Ar tiyofen halkası) 2983, 2853 (-CH, Alif.), 2205 (CN), 1674, 1647, (C=C, Ar.), 1522 δ (NH₂), 762 (C-S-C, tiyofen).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 4.30 (s, 2H, -NH₂ br), 1.20 (t, 3H, -CH₃), 2.52 (DMSO), 3.40 (s, ¹H, *H*DO), 3.61 (t, 2H, -CH₂, piridin halkası), 4.07 (q, 2H, -CH₂CH₃), 7.18 (s, 2H, -CH₂),

¹³C APT NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm): 83.17-164.22 (tiyofen halkası ve -CN), 24.38-61.51 (piridin halkası ve CH₂CH₃), 40.18 (DMSO) 15.02 (-CH₂CH₃)

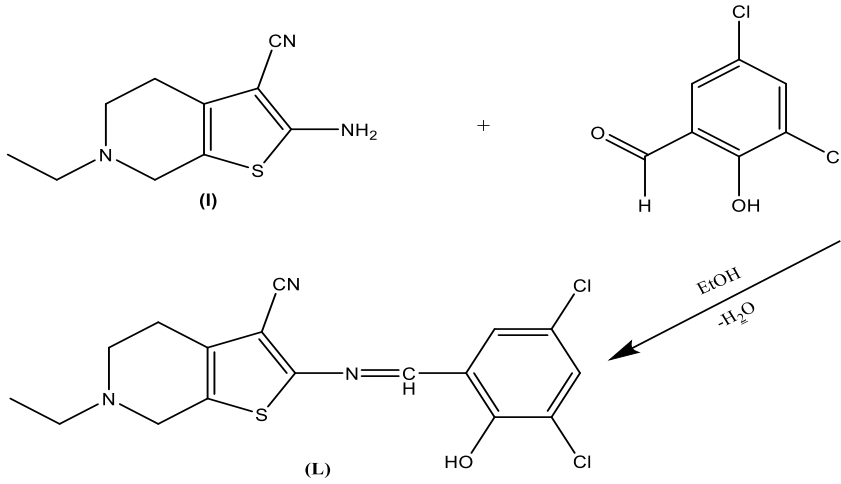


2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril

Şekil 2.2. 2-Aminotiyofen (I) bileşiğinin yapısı

2.3.1.2. Schiff bazı (L) ligandının sentezi

(2-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril) bileşiği Şekil 2.3’de gösterilen şema doğrultusunda sentezlendi.



Şekil 2.3. Schiff bazı (L) ligandının sentez şeması

100 mL lik iki boyunlu cam balona eklenen 50 mL EtOH üzerine 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril (I) (3.80 g, 10 mmol) ve 3,5,-dikloro-2-hidroksibenzaldehyt (1.91 g, 10 mmol) bileşikleri konuldu. Karışım 4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzülerek alındı ve tekrar EtOH içerisinde kristallendirildi. 60 °C da etüvde kurutuldu.

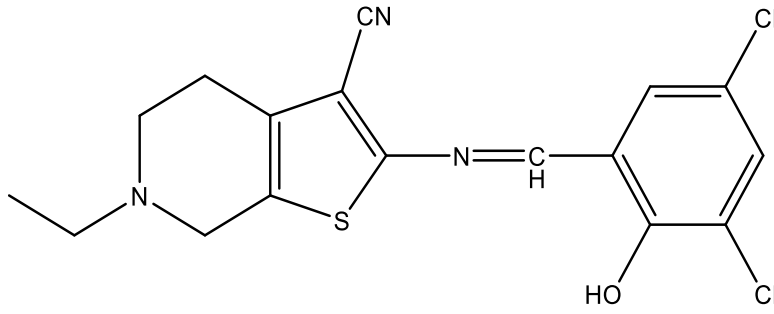
$C_{17}H_{15}Cl_2N_3OS$, **MA:** 380.29 g/mol. **Verim:** %75. **E.N:** 250-252 °C. **Renk:** Sarı. **Elementel Analiz:** Hesaplanan: C: 53.69, H: 3.98, N: 18.64, N: 11.05, S:8.43. Bulunan: C: 53.21, H: 3.75, N: 10.81; S: 8.13.

IR (ATR, $v\text{ cm}^{-1}$): 3358 (-OH, geniş), 3060 (-CH. Ar.), 2977,2851 (-CH, Alif.), 2220 (CN), 1598 (CH=N), 1554, 1468, 1428 (C=C, Ar), 1273 (C-O, fenolik) 768 (C-S-C, tiyofen), 736, 728 (C-Cl)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 12.39 (s, ^1H , -OH), 8.49 (s, ^1H , -CH=N), 7.54-7.36 (Ar-H), 7.29 (CDCl_3), 4.23-2.82 (piridin halkası -CH₂ ve CH₂CH₃), 4.67 (s, ^1H , HDO), 1.60 (s, 2H, -CH₂, piridin halkası), 1.34 (t, 3H, -CH₂CH₃)

$^{13}\text{C APT NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 159.65 (CH=N), 156.83-107.33 (Ar-C-C, tiyofen C-C, -CN), 77.83 (CDCl_3), 61.11-14.68 (piridin halkası, CH₂CH₃),

UV-Vis. (EtOH)(λ_{max} , nm): 392, 342, 272, 240, 220, 211



2-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3 c]piridin-3-karbonitril

Şekil 2.4. Aminotiyofen türevi Schiff bazı (L) ligandının yapısı

2.3.2. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

2.3.2.1. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin sentezi

100 mL lik iki boyunlu cam balona 20 mL kloroformda çözülen Schiff bazı (L) ligandı (0.2 g, 0.53 mmol) eklendi. Kaynama sıcaklığında çözelti üzerine damlatma hunisi ile 5 mL MeOH' deki FeCl₂.4H₂O (0.10 g, 0.53 mmol) ilave edildi. Karışım sarı-kahverengi bir görünüme dönüştü. 6 saat reflüks edildikten sonra çözücünün yarısı uzaklaştırılıp n-hekzan ilave edildi (1:2). Sarı kahve renkli çökelek süzülüp sıcak saf su ve eterle birkaç kez yıkanarak 60 °C de etüvde kurutuldu.

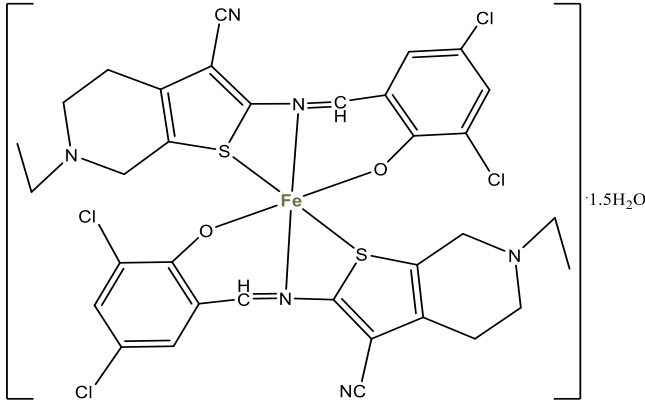
[FeL₂].1.5H₂O: C₃₄H₃₁Cl₄FeN₆O_{3.5}S₂; M_A: 841.44 g/mol). **Verim:** % 80. **E.N:** 279-281 °C. **Renk:** Sarı kahverengi.

Elementel Analiz: (Hesaplanan): C: 48.53, H: 3.71, N: 9.98, S: 7.60. (Bulunan): C: 48.25, H: 3.68, N: 9.60, S: 7.32.

IR (ATR, ν cm⁻¹): 3178, 3059 (-CH. Ar.), 2977,2851 (-CH, Alif.), 2226 (CN), 1590 (CH=N), 1562, 1468, 1428 (C=C, Ar), 1289 (C-O, fenolik), 758 (C-S-C, tiyofen), 736, 728 (C-Cl), 552, 541 (M-O), 475, 450 (M-N), 434, 420 (M-S). **μ_{eff} (B.M.):** 4,95.

UV-Vis. (EtOH) (λ_{max}, nm): 403, 350, 327, 307, 281, 248, 229

MS [ESI+]: m/z 843.46 (Hesaplanan), 843.57 (Bulunan) [M+2H]²⁺



Şekil 2.5. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin önerilen yapısı

2.3.2.2. Schiff bazı Co(II) kompleksinin sentezi

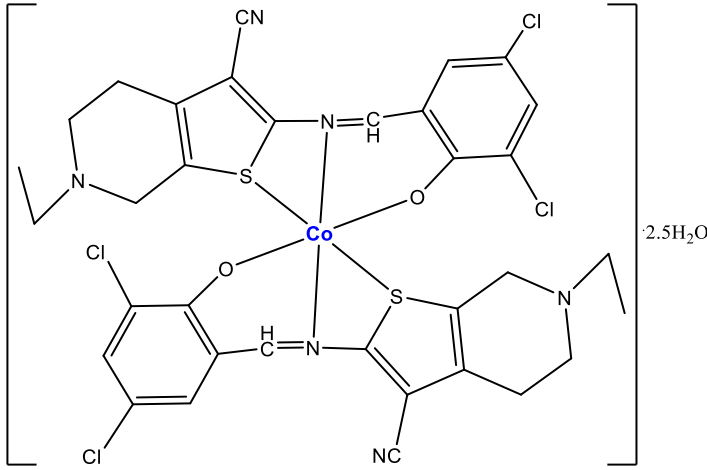
İki boyunlu 100 mL lik cam balona 20 mL kloroformda çözülen Schiff bazı (L) ligandı (0.2 g, 0.53 mmol) eklendi. Kaynama sıcaklığında çözelti üzerine damlatma hunisi ile 5 mL MeOH' de çözülen $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.13 g, 0.53 mmol) tuzu ilave edildi. Karışım koyu kına rengine dönüştü 6 saat refluks edildikten sonra çözücünün yarısı uzaklaştırılıp n-hekzan ilave edildi (1:2). Sarı yeşil rengindeki çökelek süzülüp sıcak saf su ve eterle birkaç kez yıkanarak 60 °C da etüvde kurutuldu.

[CoL₂]:2.5H₂O: M_A: 862.52 g/mol). Verim: %75. E.N: 286-288 °. Renk: Sarı yeşil. Elementel Analiz: (C₃₄H₃₃Cl₄FeN₆O_{4.5}S₂) Hesaplanan: C: 47.35: H: 3.86, N: 9.74, S: 7.42. Bulunan: C:47.52, H:4.00, N: 9.63, S: 7.15.

IR (ATR, ν cm⁻¹): 3530, 3401 (OH/H₂O), 3182, 3060 (-CH. Ar.), 2970,2853 (-CH, Alif.), 2223 (CN)1592 (CH=N), 1561, 1468, 1432 (C=C, Ar), 1292 (C-O, fenolik), 758 (C-S-C, tiyofen), 734, 728 (C-Cl), 552,542 (M-O), 472, 452 (M-N), 432, 404 (M-S). μ_{eff} (B.M.): 4,30.

UV-Vis. (EtOH) (λ_{max} , nm): 411, 364, 335, 289, 262, 249, 229

MS [ESI+]: m/z 865.54 (Hesaplanan), 865.57 (Bulunan) [M+2]⁺ (2 Cl atomu ³⁷Cl izotopu)

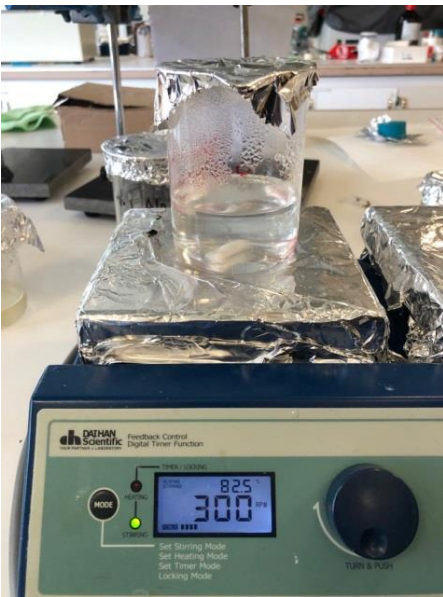


Şekil 2.6. Schiff bazı Co(II) kompleksinin önerilen yapısı

2.4. Schiff bazı metal kompleksleri ile aktifleştirilmiş enkapsüle ZnO-Np sentezi

2.4.1. ZnO-Np sentezi

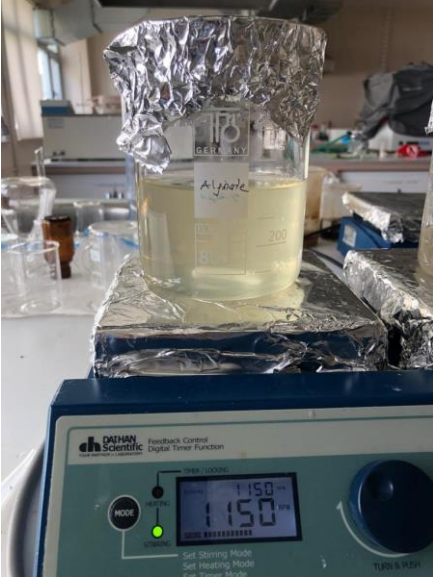
0,6 M 100 mL MeOH çözeltisine 4 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ilave edildi. Karışım sırasıyla 80 °C ve 300 rpm'de 2 saat, 100 °C ve 300 rpm'de 1 saat ve 150 °C ve 200 rpm'de 1 saat bekletildi (Resim 2.1). Karışım daha sonra 10 dakika 5.000 devri/dakika da santrifüj edilerek süzüldü. Saf su ile 3 defa yıkama işlemine tabi tutulan kalıntı önce 200 °C'de etüvde kurutuldu daha sonra 400 °C de kül fırınında 3 saat bekletildi ve 1,32 g ZnO-Np elde edildi.



Resim 2.1. 0,6 M 100 mL MeOH çözeltisine 4 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Orijinal)

2.4.2. ZnO-Np takviyeli kompozit malzemenin (ZnO-Np&Alg) sentezi

4 g aljinik asit sodyum tuzu 400 mL saf su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda çözülmeye bırakıldı (Resim 2.2). Elde edilen % 1 w/v 'lik alginat çözeltisinin 132 mL'si ile 1,32 g ZnO-Np karıştırıldı (Resim 2.3). Elde edilen karışım 300 mL %1 w/v'lik CaCl₂ çözeltisine damlatılarak alginat ile enkapsule edilmiş ZnO-Np elde edildi (ZnO-Np&Alg) (Resim 2.3).



Resim 2.2. Aljinik asit sodyum tuzu + Saf su (Orijinal)



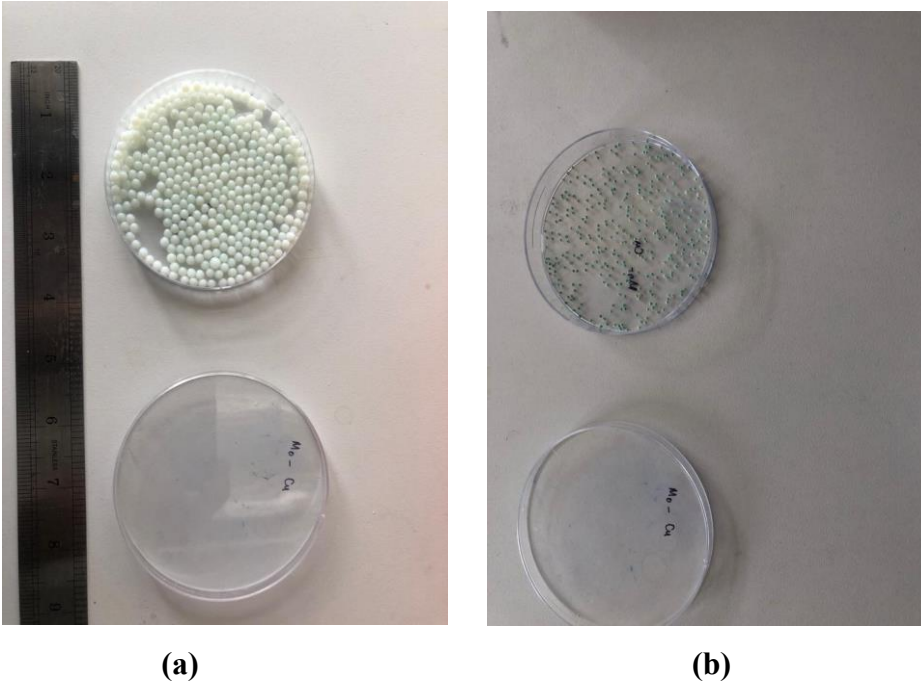
Resim 2.3. Aljinat + ZnO-Np (Orijinal)



Resim 2.4. Aljinat ile enkapsule edilmiş ZnO-Np (Orijinal)

2.4.3. Kompozit malzemenin Schiff bazı metal kompleksleri ile aktifleştirilmesi

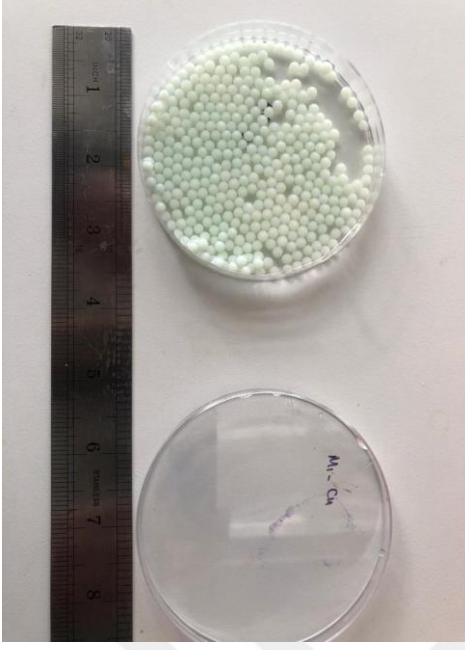
5 mg Schiff bazı Fe(II) kompleksi 25 mL MeOH içerisinde alınarak üzerine aljinat ile enkapsule edilmiş olan 450 adet ZnO-Np ilave edildi 40 °C sıcaklıkta 10 dakika bekletildi. Aynı işlem Schiff bazı Co(II) kompleksi içinde gerçekleştirildi. Süre sonunda boncuklar süzülerek merkezi kompozit tasarımı yönteminde kullanılmak üzere ayrıldı. 50 ppm Cu^{2+} giderimi için kullanıldı.



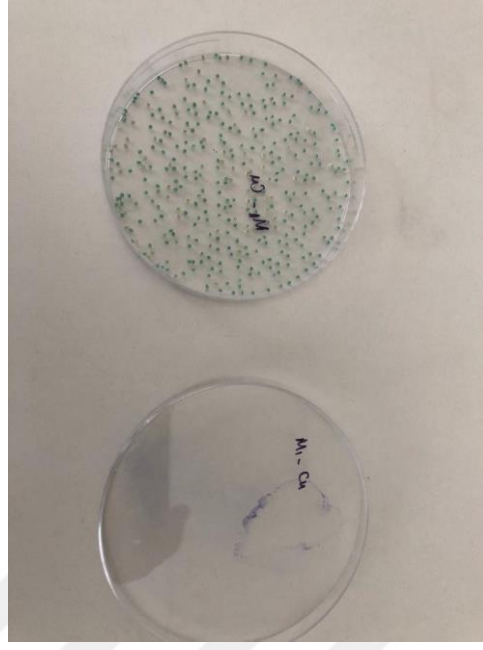
(a)

(b)

Resim 2.5. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası ZnO-Np&Alg (b) kurutulmuş hali (Orijinal)



(a)

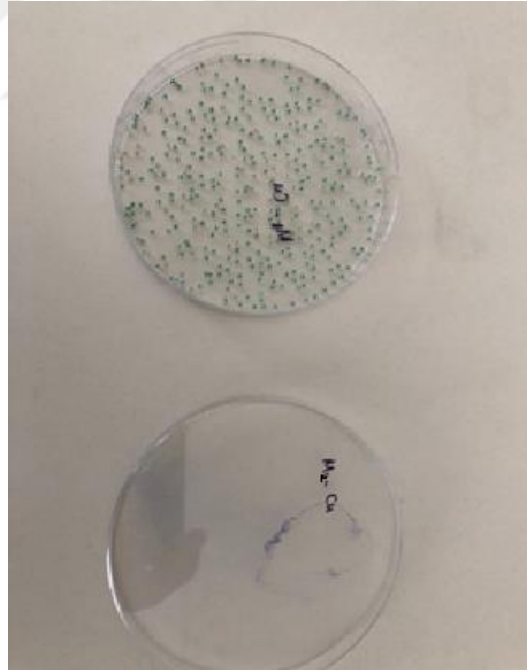


(b)

Resim 2.6. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbFeComp (b) kurutulmuş hali (Orijinal)



(a)



(b)

Resim 2.7. (a) Cu^{2+} giderimi işlemi sonrası (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbCoComp (b) kurutulmuş hali (Orijinal)

2.5. Sulu Çözeltilerden Cu²⁺ İyonlarının Giderimi Çalışması

Cu²⁺ iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, Yanıt yüzey metodunda (YYM) bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi kullanılarak, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi üç değişkenin, ayrı ayrı ve ikili etkileşimli etkileri araştırıldı.

Cu²⁺ iyonunun sulu çözeltilerden, adsorban olarak ZnO-Np&Alg, (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ve (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp kompozit materyalleri kullanılarak uzaklaştırılmasında belirlenen bağımsız değişkenler için deney şartları Tablo 2.1'de gösterildi. Tablo 2.2'de verilen şartlarda 50 mgmL⁻¹'lik Cu²⁺ çözeltisi kullanıldı ve son hacim ise 10 mL olarak çalışıldı.

Tablo 2.1. Cu²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan MKT

Sıra	Faktör 1 pH	Faktör 2 Sıcaklık (°C)	Faktör 3 Adsorban miktarı
1	6	25	25
2	3	35	15
3	6	35	25
4	4.5	30	10
5	6	35	15
6	4.5	30	20
7	4.5	20	20
8	4.5	30	20
9	4.5	30	30
10	4.5	30	20
11	1.5	30	20
12	4.5	40	20
13	3	25	15
14	6	25	15
15	4.5	30	20
16	4.5	30	20
17	7.5	30	20
18	3	35	25
19	3	25	25
20	4.5	30	20

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

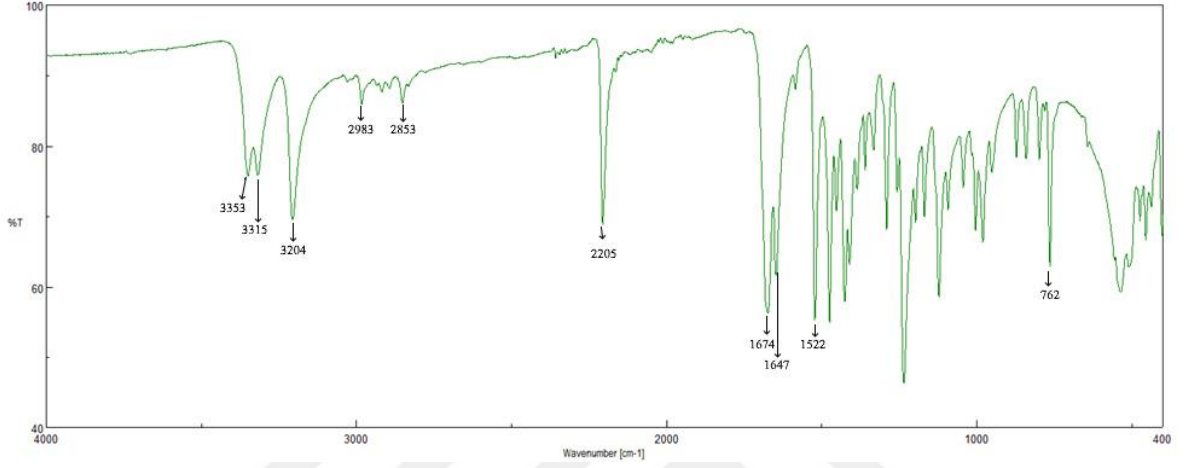
Bu çalışmada ilk önce literatür metoduna göre yapısında kükürt atomu içeren 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril (I) bileşiği elde edildi (Şekil 2.1). İkinci adımda diğer bir tez çalışmasında (I) bileşiğinin bir salisil aldehit türevi olan 3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit bileşiği ile kondensasyon tepkimesi sonucu sentezlenmiş olan 2-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-]piridin-3-karbonitril Schiff bazı (L) ligandı, demir ve kobalt komplekslerini elde etmek ve bunların sulara ağır metal giderimi üzerindeki etkisini incelemek üzere literatürde verilen metoda göre hazırlandı (Şekil 2.3). (I) bileşiği ve (L) ligandının yapıları FTIR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemlerin yanı sıra elementel analizlerle aydınlatıldıktan sonra Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi.

Kompleksler FT-IR, LC-MS kütle spektrumu, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, XRD analizi, elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve DTA-TGA analiz metotlarına göre karakterize edildi. Yapılan analiz sonuçları ve literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda komplekslere ait yapısal formüller önerilmiştir. (I) bileşiği, Schiff bazı ligandı ve komplekslere ait deneysel ve spektroskopik bulgular deneysel kısımda detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Schiff Bazı Karakterizayon Analizleri

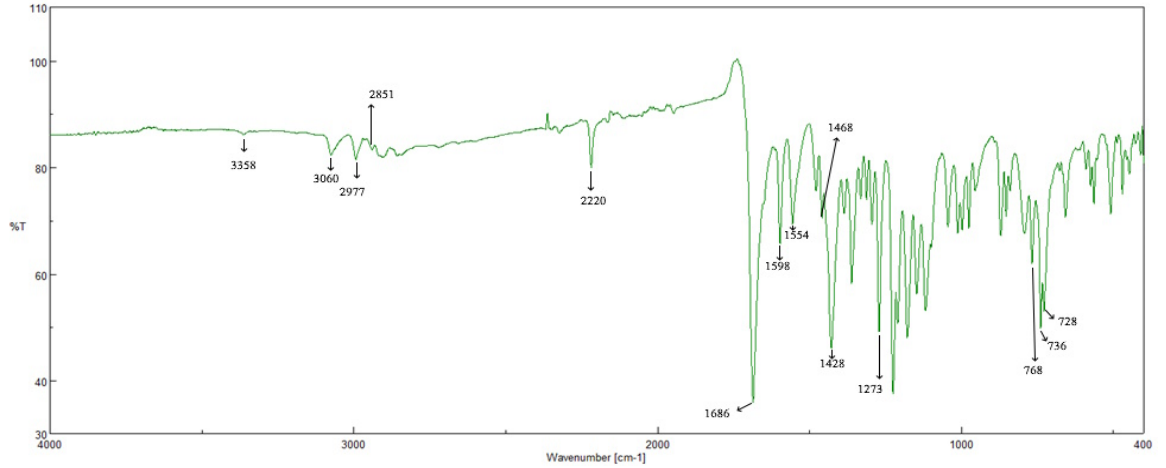
3.1.1. FT-IR bulgularının değerlendirmesi

3.1.1.1. Aminotiyofen bileşinin FT-IR spektrumu



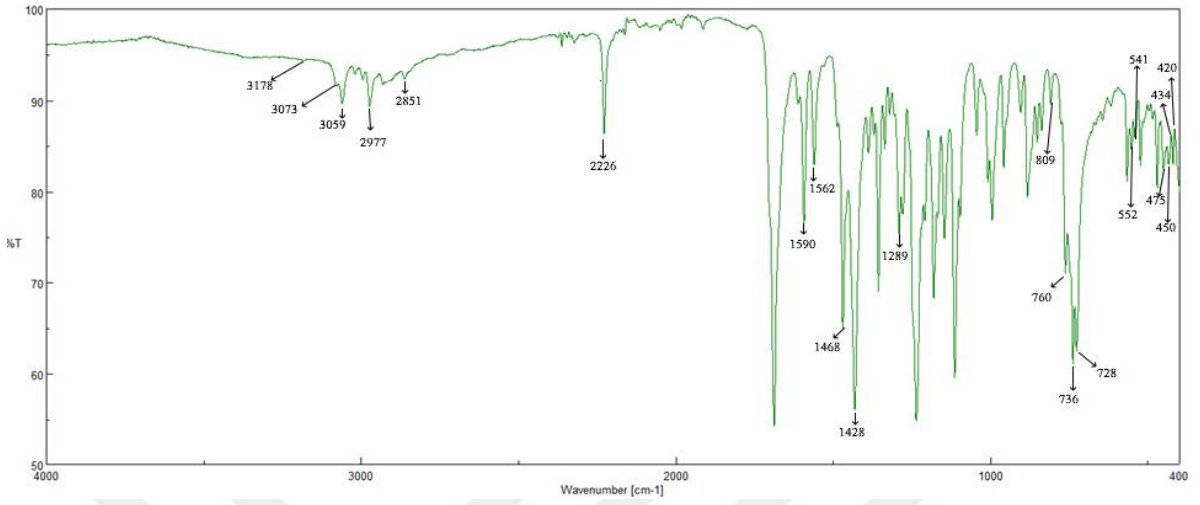
Şekil 3.1. Aminotiyofen (I) bileşinin FT-IR spektrumu

3.1.1.2. Schiff bazı (L) ligandının FT-IR spektrumu



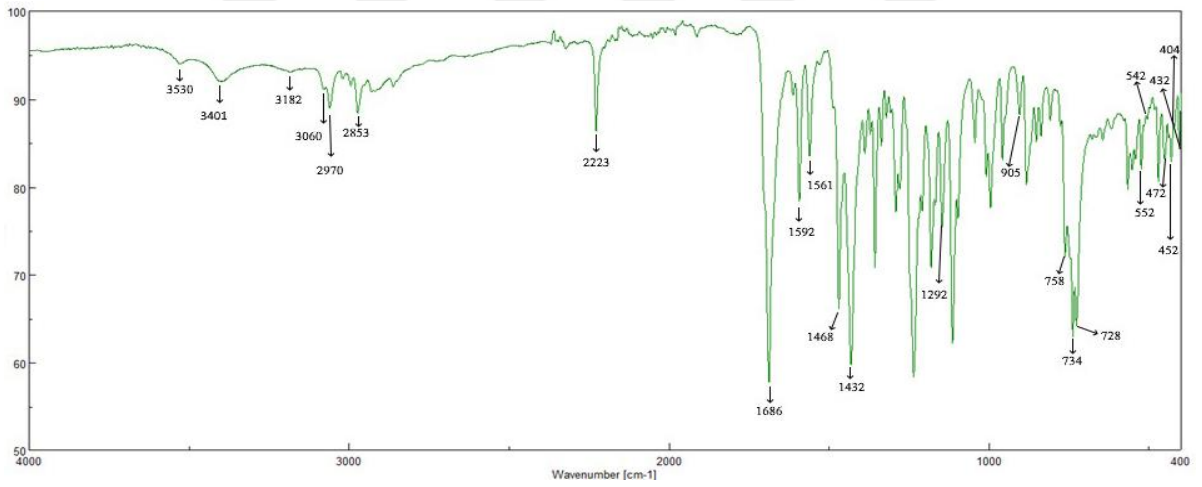
Şekil 3.2. Schiff bazı (L) ligandının FT-IR spektrumu

3.1.1.3. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



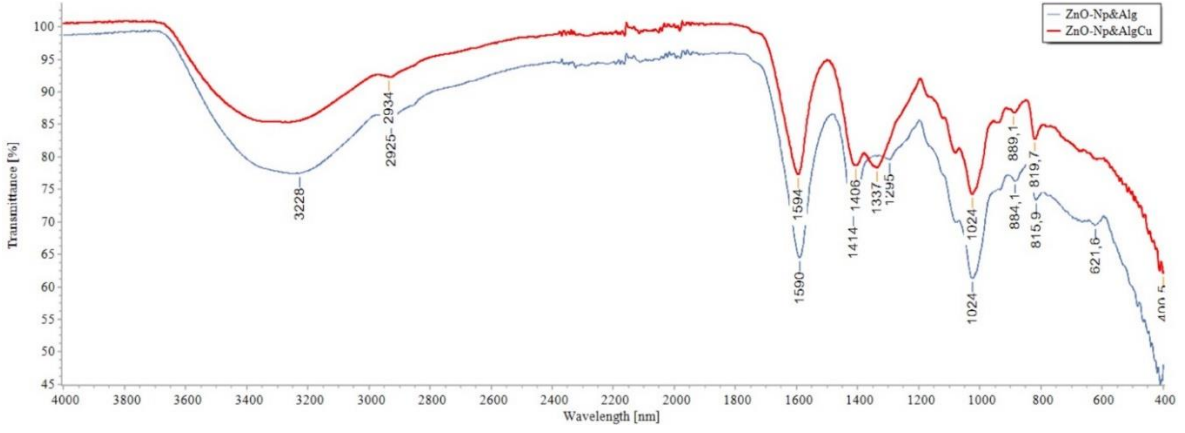
Şekil 3.3. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

3.1.1.4. Schiff bazı Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu



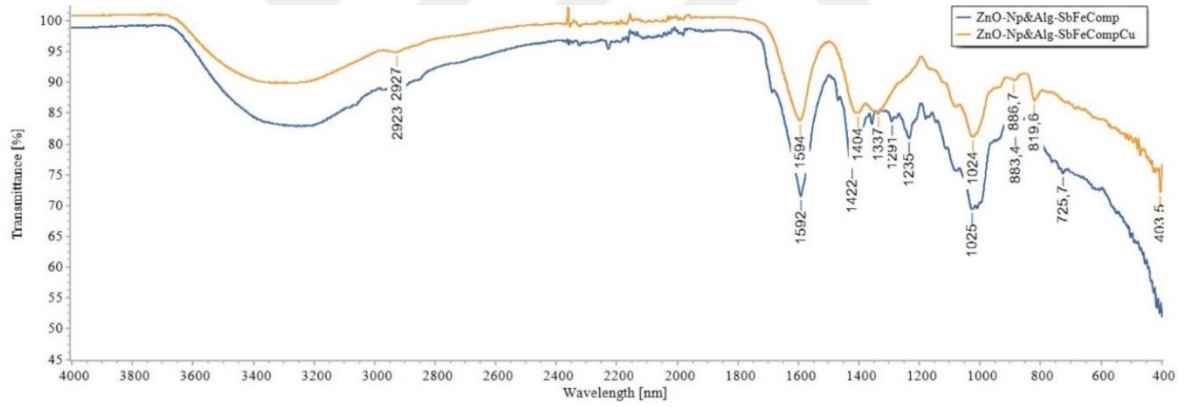
Şekil 3.4. Schiff bazı Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu

3.1.1.5. Cu²⁺ Giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np&Alg FT-IR spektrumları



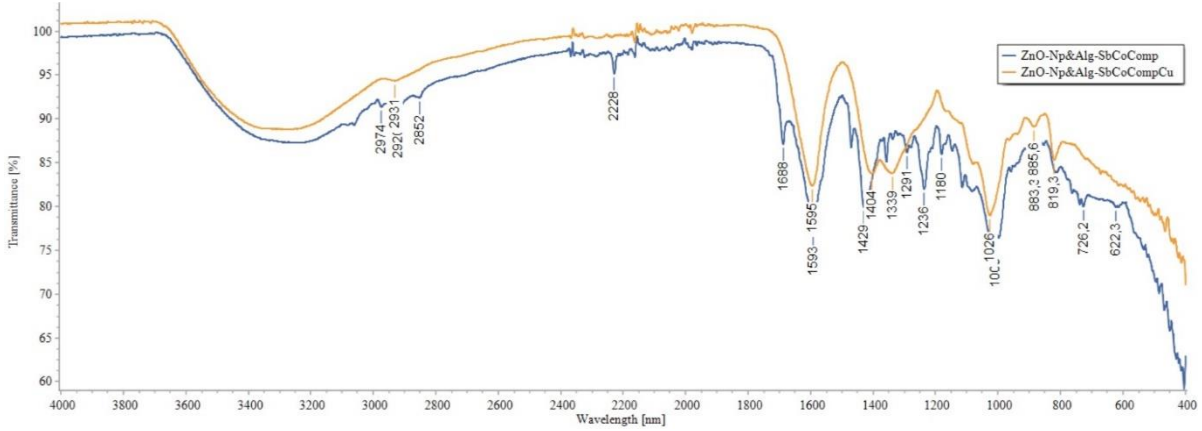
Şekil 3.5. Cu²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np&Alg FT-IR spektrumları

3.1.1.6. Cu²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbFeComp FT-IR spektrumları



Şekil 3.6. Cu²⁺ Giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbFeComp FT-IR spektrumları

3.1.1.7. Cu²⁺ giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbCoComp FT-IR spektrumları



Şekil 3.7. Cu²⁺ Giderimi öncesi ve sonrası ZnO-Np &Alg- (At&Sa)tSbCoComp FT-IR spektrumları

Bu çalışmada tüm FT-IR spektrumları ATR tekniği ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında çekilmiştir. Aminotiyofen türevi (I) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.1) başlıca spesifik pikler asimetrik ve simetrik (-NH₂) gerilme titreşimleri 3353 ve 3315 cm⁻¹ de, δ(NH₂) eğilme titreşimi 1522 cm⁻¹, tiyofen halkasına ait aromatik C=C gerilme titreşimi 3204 cm⁻¹ de, (CN) gerilme titreşim bandı 2205 cm⁻¹ de ve tiyofen halkasına ait C-S-C bandı ise 762 cm⁻¹ de literatüre uygun olarak gözlenmiştir (Adiguzel ve ark., 2011; Altınar, 2015; Erdik, 1993). Schiff bazı (L) ligandının IR spektrumunda (Şekil 3.2), 3353 ve 3315 cm⁻¹ de gözlenen (-NH₂) titreşim bantları kaybolmuş ve bununla birlikte fenolik -OH piki geniş ve zayıf band halinde 3358, Ar-CH piki 3060, -CN gerilme titreşimi 2220, Schiff bazının karakteristik C=N bandı 1598, fenolik C-O bandı 1273 ve tiyofen halkası C-S-C bandı ise 768 cm⁻¹ de gözlenmiştir. IR bulguları literatürde yer alan benzer Schiff bazlarının IR spektral değerleri ile örtüşmektedir (Altınar, 2015; Oduncu, 2024; Turan ve ark., 2019).

Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin IR spektrumlarında (Şekil 3.3 ve 3.4), azometin grubu C=N gerilme titreşimleri düşük frekanslı bölgeye kayarak sırasıyla 1590 ve 1592 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Fenolik C-O bandı yüksek dalga sayısında 1289-1292 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Buna ilave olarak düşük frekansa kayan C-S-C titreşimleri 758 cm⁻¹ de görülmüştür. Her iki komplekste titreşim bantlarındaki bu değişimler ligandın N, S ve O atomları üzerinden koordinasyona girerek üç dişli ligand olarak davrandığını göstermektedir (Turan ve ark., 2019). Ayrıca ligandda 3358 cm⁻¹ de kaydedilen -OH pikinin komplekslerde kaybolması fenolik hidrojenin yapıdan ayrıldığına ve koordinasyonun C-O

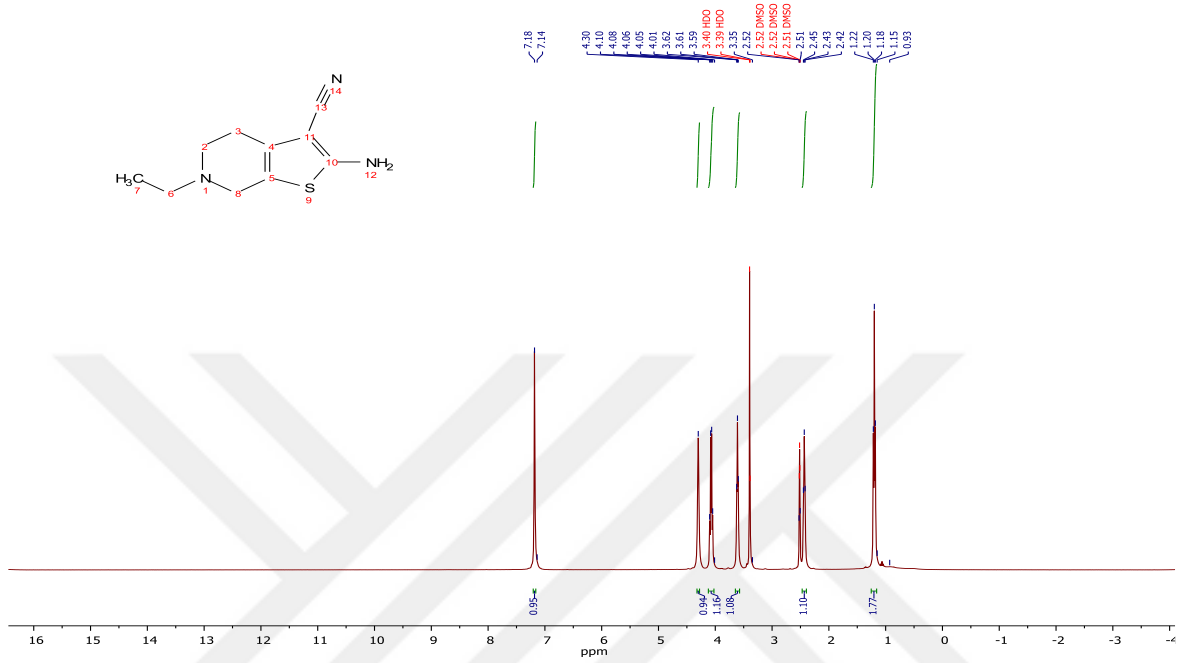
oksijeni üzerinden gerçekleştiğine delil olarak gösterilebilir. Diğer taraftan Fe(II) ve Co(II) komplekslerinde 552-541, 475-450 ve 434-404 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan yeni titreşim bantlarının sırasıyla M-O, M-N ve M-S bağlarına ait olduğu düşünülmekte olup literatürde bunu destekleyen çalışmalara çok sık rastlanmaktadır (Bingöl ve Turan, 2020; Turan ve ark., 2019). Son olarak Co(II) kompleksinde 3530 ve 3401 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni geniş ve yayvan piklerin kristal suyu (-OH/H₂O) bantlarını akla getirmektedir. Literatürde benzer bulgulara rastlanmaktadır (Bingöl ve Turan, 2020; Turan ve ark., 2016).

ZnO-Np&Alg ile ZnO-Np&AlgCu FT-IR spektrumları üst üste karşılaştırıldığında, Cu²⁺ giderimi öncesi 1414 ve 1295 cm^{-1} 'de iki ayrı pik varken Cu²⁺ giderimi sonrası 1414 cm^{-1} deki pikin 1406 cm^{-1} 'e kaydığı ve 1337 cm^{-1} de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Ayrıca 1295 cm^{-1} de gözlenen pik kaybolmuştur. Bu sonuçlar ZnO-Np&Alg'ın Cu²⁺ gideriminde etkili olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer bulgulara rastlanmaktadır (Germanos ve ark., 2017). ZnO-Np &Alg)- (At&Sa)tSbCoComp ile ZnO-Np &Alg)- (At&Sa)tSbCoCompCu FT-IR spektrumları üst üste karşılaştırıldığında Cu²⁺ giderimi öncesi 726, 1236, 1291, 1688, 2228 ve 2852 cm^{-1} 'de bulunan piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. 2852 cm^{-1} 'deki kaybolan pikin piridin halkasındaki alifatik C-H bağlarına, 2228 cm^{-1} 'deki pikin -C-N bağlarına, 726 cm^{-1} 'deki pikin ise aromatik halka üzerinde bulunan C-Cl bağlarına karşılık geldiği ve Cu²⁺ giderimi sonucunda bu piklerin kaybolması, etkileşimin bu gruplar üzerinde olduğunu göstermektedir.

ZnO-Np &Alg)- (At&Sa)tSbFeComp ile ZnO-Np &Alg)- (At&Sa)tSbFeCompCu FT-IR spektrumları üst üste karşılaştırıldığında, benze sonuçlar Cu²⁺ giderimi öncesi 725, 1291 cm^{-1} 'de bulunan piklerin kaybolduğu gözlenmiştir. 725 cm^{-1} 'deki pikin aromatik halka üzerinde bulunan C-Cl bağlarına karşılık geldiği, 1291 cm^{-1} 'deki pikin C-O bağlarına karşılık geldiği ve etkileşimin bu gruplar üzerinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca tüm spektrumlarda 400 cm^{-1} civarında gözlenen pikin ZnO-Np piki olduğu literatürle uyumludur (Samy ve ark., 2019).

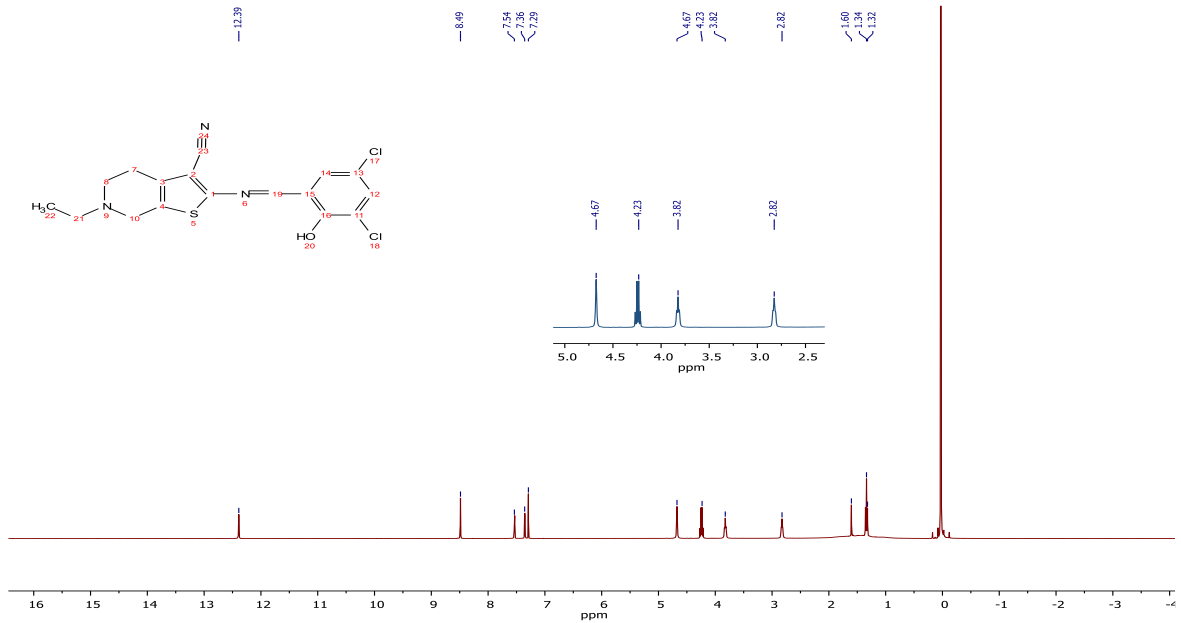
3.1.2. NMR spektrumu bulgularının değerlendirilmesi

3.1.2.1. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



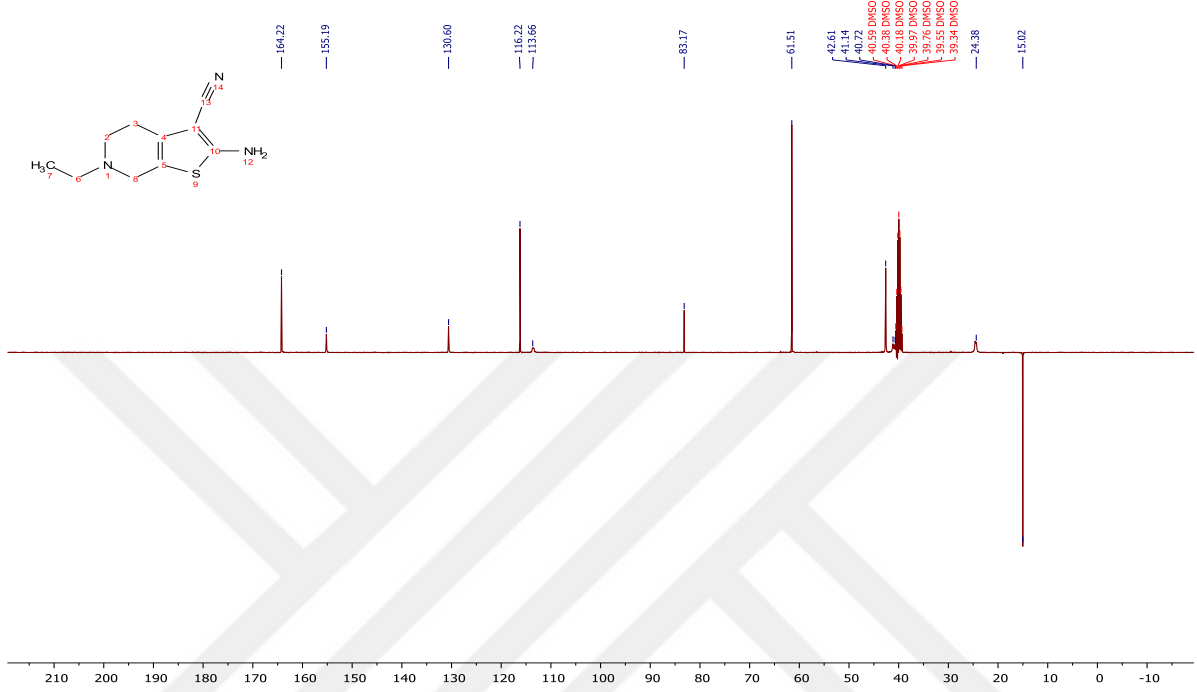
Şekil 3.8. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

3.1.2.2. Schiff bazı (L) ligandının ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.9. Schiff bazı (L) ligandının ^1H NMR spektrumu

3.1.2.3. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.10. Aminotiyofen (I) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

3.1.2.4. Schiff bazı ligandının ^{13}C NMR spektrumu



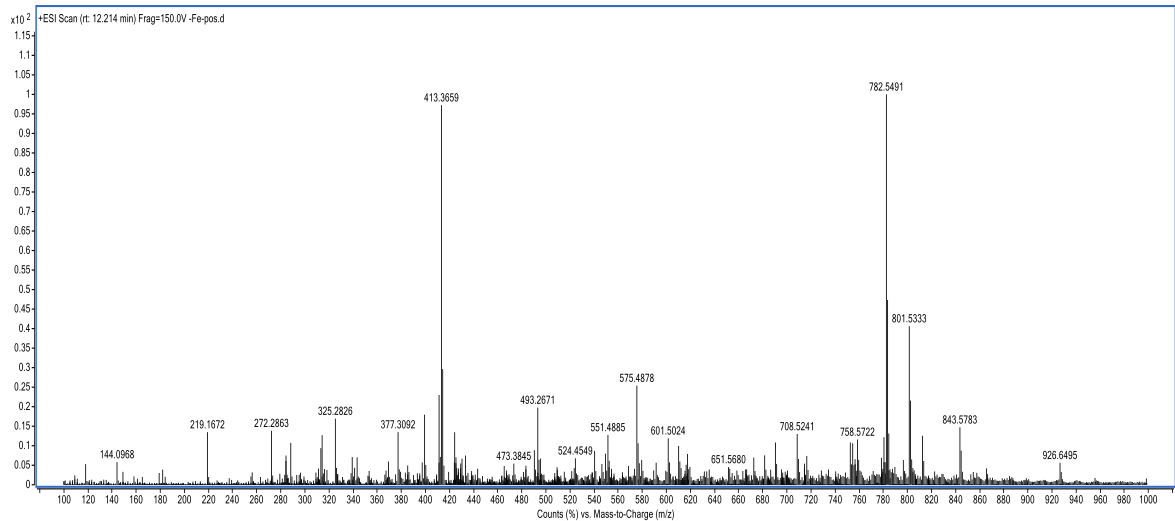
Şekil 3.11. Schiff bazı (L) ligandının ^{13}C NMR spektrumu

Amin bileşiği olarak alınan aminotiyofen (I) bileşiği sentezlendikten sonra FT-IR ile birlikte NMR spektrumları da çekilerek literatür verileri ile karşılaştırması yapıldı. Bileşiğin (DMSO-*d*₆ ortamında alınan ¹H NMR spektrumunda NH₂ protonları singlet ve geniş pik olarak 4.30 ppm de, -CH₂CH₃ grubundaki-CH₂ protonlarına karşılık gelen dörtlü pik 4.07 ppm de ve -CH₃ protonlarına ait üçlü pik ise 1.20 ppm de gözlenen sonuçlar literatürdeki ¹H NMR verileri ile uyumlu olup aminotiyofen bileşiği yapısal olarak karakterize edilmiştir. (Şekil 3.8) (Altınar, 2015). Bununla birlikte,¹³C APT NMR spektrumunda 15.02-164.22 ppm arasında gözlenen 10 adet pik ligandın içerdiği karbon sayısı ile tam olarak uyumludur (Şekil 3.10) (Altınar, 2015). Daha detaylı sonuçlar deneysel bölümde verilmiştir.

Aminotiyofen bileşiği ile bir salisilaldehit türevi ürünü olan Schiff bazı ligandının CDCl₃ de alınan proton-NMR spektrumunda NH₂ protonları kaybolmuş halde fenolik protona karşılık gelen tekli pik 12.39 ppm de, (-CH=N) imin protonuna ait tekli pik 8.49 ppm de ve (Ar-H) protonları 7.54-7.36 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 3.9). Deneysel bölümde FT-IR spektrumları da dahil olmak üzere daha detaylı sonuçlar yer almakta olup elde edilen sonuçlar literatür verileri ile doğrulanmıştır (Oduncu, 2024).

Yine, Schiff bazının detaylı olarak deneysel kısımda verilen ¹³C APT NMR spektrumunda (CH=N) karbonu 159.65 ppm de gözlemlenmiş ve literatürdeki spektral sonuçlarla tutarlı olduğu görülmüştür. (Şekil 3.11).(Altınar, 2015; Oduncu, 2024).

3.1.3. Kütle Analizlerinin Değerlendirilmesi

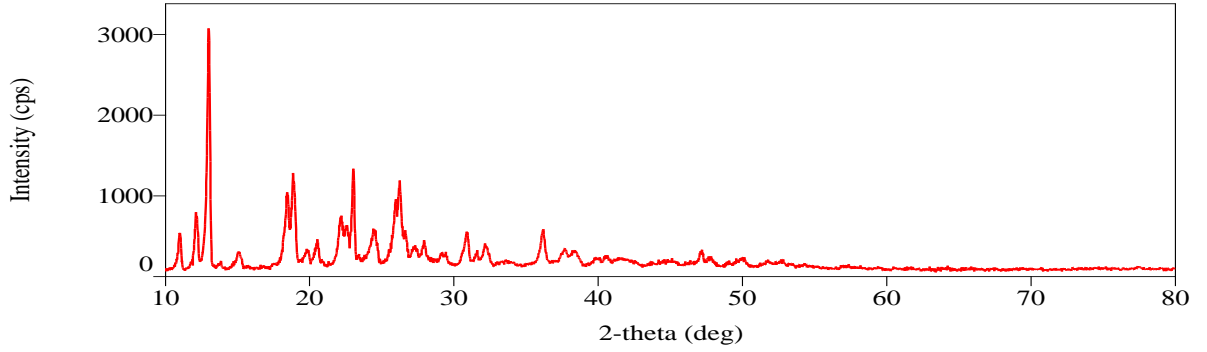


Şekil 3.12. Schiff bazı Fe(II) Kompleksinin Kütle spektrumu

Çalışmada sentezlenen komplekslerin formülleri LC/MS kütle spektrumları, FT-IR ve elementel analiz sonuçları birlikte değerlendirilerek tespit edilmiştir. Kütle spektrumlarında bolluk oranı en yüksek pikler dikkate alınmıştır. Fe(II) kompleksinin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z 843.57 (bulunan), 843.46 (hesaplanan) $[M+2H]^{2+}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.12). Co(II) kompleksi kütle spektrumunda ise moleküler iyon piki, 2 Cl atomu ^{37}Cl izotopu olmak üzere m/z 865.57 (bulunan), 865.54 (hesaplanan), $[M^{+2}]^{+}$ şeklinde belirlenmiştir (Buldurun ve ark., 2022).

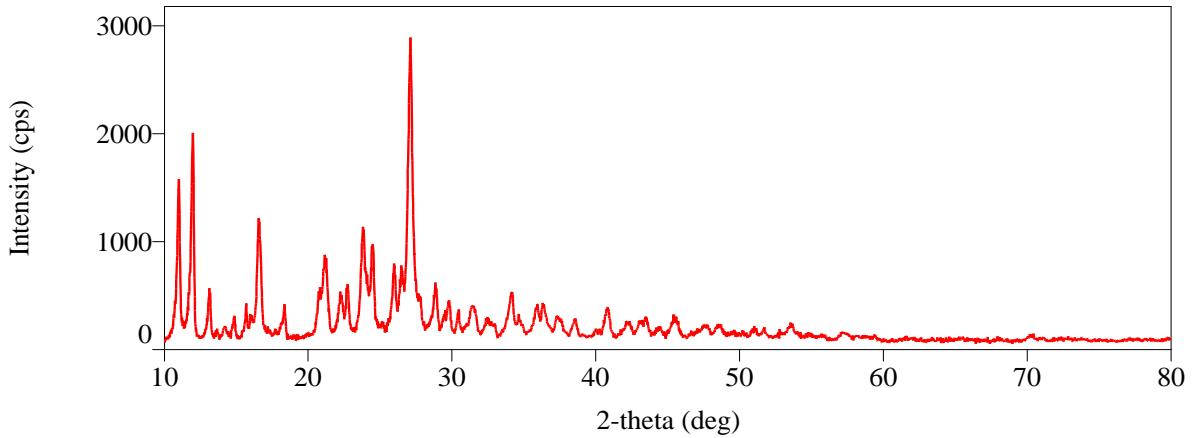
3.1.4. XRD analiz bulgularının değerlendirilmesi

3.1.4.1. Schiff bazı (L) ligandının XRD analizi



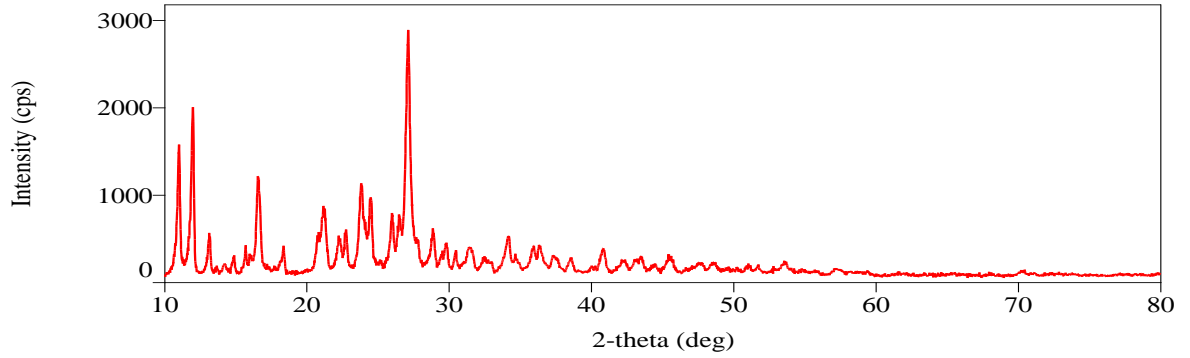
Şekil 3.13. Schiff bazı (L) ligandının XRD analizi

3.1.4.2. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin XRD analizi



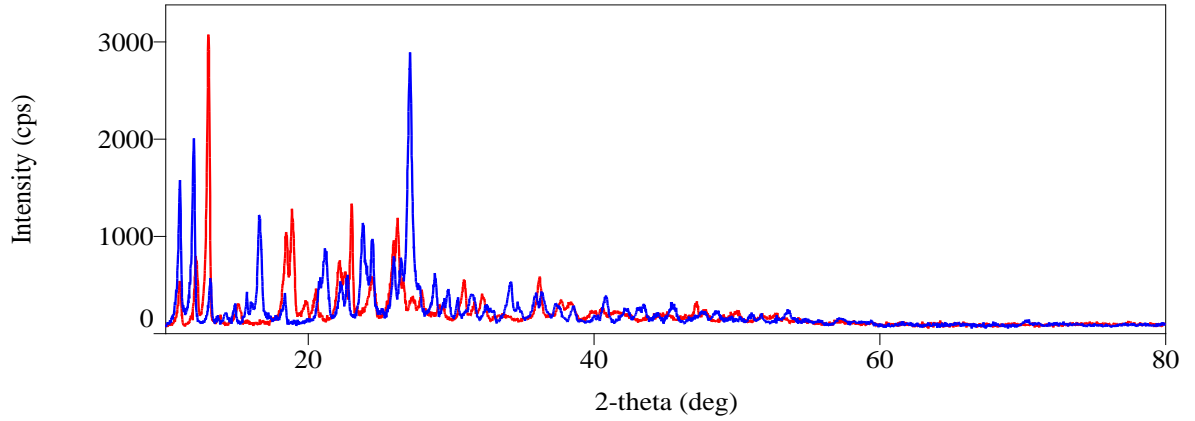
Şekil 3.14. Schiff bazı Fe(II) kompleksinin XRD analizi

3.1.4.3. Schiff bazı Co(II) Kompleksinin XRD analizi



Şekil 3.15. Schiff bazı Co(II) kompleksinin XRD analizi

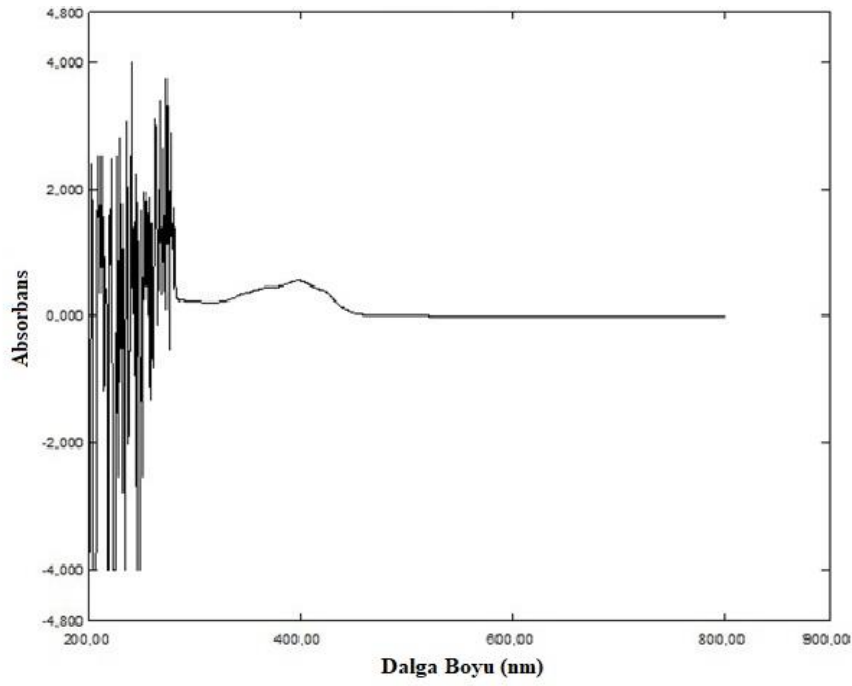
3.1.4.4. Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin üst üste XRD grafikleri



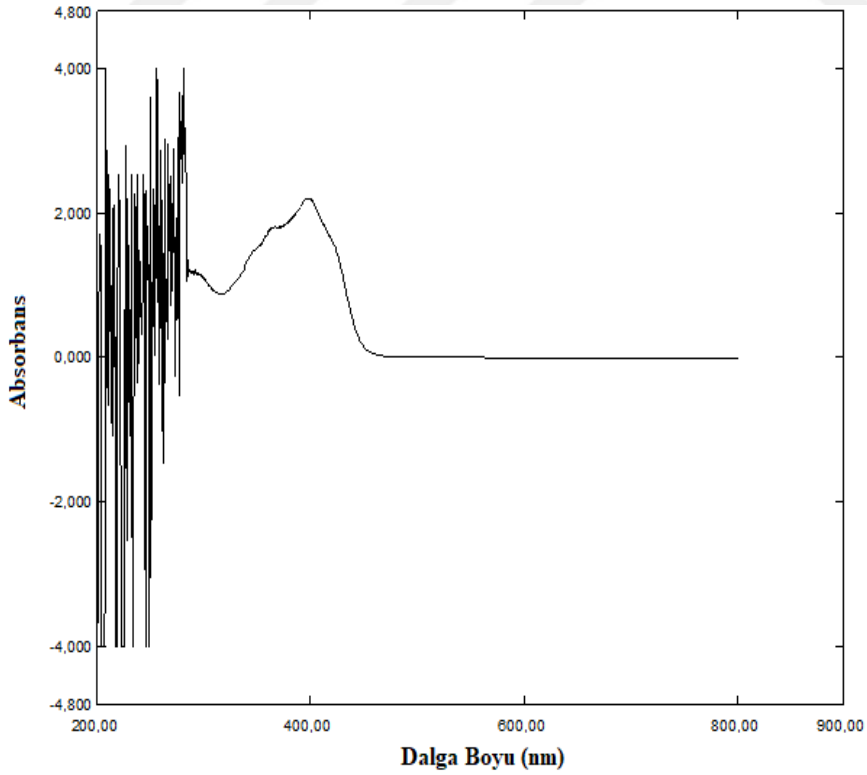
Şekil 3.16. Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin üst üste XRD grafikleri

Schiff bazı ile Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin XRD analiz sonuçları (Şekil 3.13, 3.14, 3.15) 2θ açıları ve tanecik boyutlarına göre değerlendirildi. Fe(II) kompleksinin XRD grafiğinde 2θ açıları 29.73° karakteristik pik olmak üzere 16.64° , 20.23° ve 41.41° ; tanecik boyutu ise, 25.9 nm olarak belirlendi. Co(II) kompleksinin XRD grafiğinden 2θ açılarına ait pikler 18.40° karakteristik olmak üzere 15.74° , 30.43° , 37.30° ve 41.41° olup tanecik boyutunun 39.4 nm olduğu belirlendi. Son olarak Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin XRD analiz grafikleri üst üste getirilerek (Şekil 3.16) birbirinden farklı olduğu ayrıca, komplekslerin grafiğinde Schiff bazına göre (Şekil 3.13) yeni piklerin ortaya çıktığı gösterildi.

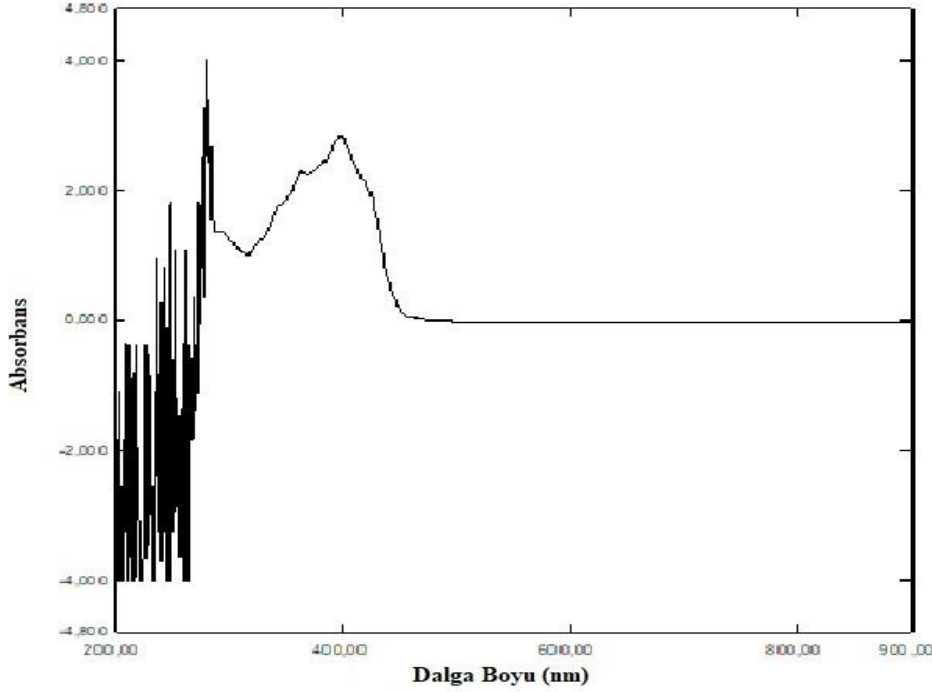
3.1.5. Elektronik spektra ve magnetik özellikler



Şekil 3.17. Schiff bazı (L) ligandının UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 3.18. Fe(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 3.19. Co(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

Elektronik absorpsiyon spektroskopisi yardımı ile komplekslerdeki elektronik geçişler incelenmiş ve bunlardan faydalanılarak ligandın koordinasyona giren grupları ile donör atomları tespit edilmiştir.

Komplekslerin magnetik süseptibilite ölçümlerinden metal iyonlarının ligand ile oluşturduğu geometrilerin belirlenmesinde faydalanılmış ve her iki kompleksin oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir.

Schiff bazının, Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin EtOH ortamındaki 10^{-5} M'lık çözeltilerinin hazırlanması sonucu (UV-görünür bölge) absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Elektronik spektrumlar 900-200 nm aralığında ölçülmüştür. Schiff bazı ligandının UV-görünür bölge spektrumundan (Şekil 3.17) 211-392 nm aralığında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen pikler gözlenmiş olup bu piklerin ortaklanmamış elektronlar ve aromatik halkalardan kaynaklı geçişler olduğu düşünülmektedir. Schiff bazı ligandının Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin elektronik spektrumları ligandın spektrumu ile karşılaştırılarak ortaya çıkan değişmeler kaydedilmiştir.

Fe(II) kompleksinde (Şekil 3.18) 229-327 nm aralığında gözlenen pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 350-403 nm aralığında olan pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir. Komplekste 350-403 nm aralığında ortaya çıkan piklerin ligand ile koordinasyona giren metal

iyonu ile azometin grubuna bağlanmış olan metal iyonunu işaret etmektedir (Akdeniz, 2022; Ardakani ve ark., 2018)

Demir kompleksi absorpsiyon spektrumunda 403 nm'den sonra gelen pikler d-d geçişlerini ifade etmektedir.

Benzer şekilde Co(II) kompleksinde (Şekil 3.19) 229-335 nm aralığında gözlenen pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden, 364-411 nm aralığında olan pikler ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekste 364-411 nm aralığında ortaya çıkan piklerin ligandın metal iyonu ile koordinasyona girdiğine ve metal iyonunun azometin grubuna bağlandığına işaret etmektedir. (Akdeniz, 2022; Ardakani ve ark., 2018)

Kobalt kompleksinin absorpsiyon spektrumunda (Şekil 3.19) 411 nm'den sonra gelen pikler d-d geçişlerini ifade etmektedir. Schiff bazı komplekslerinin elementel analiz sonuçları ile birlikte spektroskopik sonuçlar, Schiff bazı ligandı ile metaller arasında 2:1 oranında bağlanma gerçekleştiğini göstermektedir.

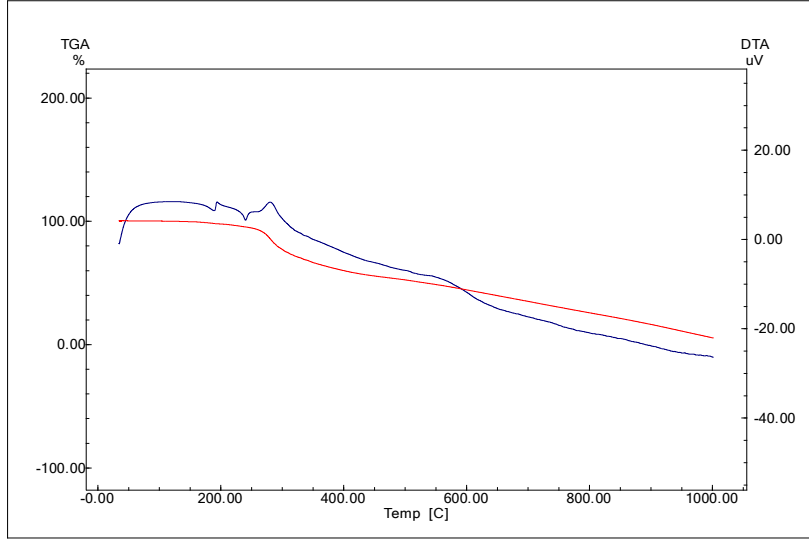
Komplekslerin geometrilerinin belirlenmesinde UV-görünür bölge spektroskopi ile birlikte magnetik süsseptibilite ölçümlerinden de faydalanılmıştır. Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin oda sıcaklığında ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 4.90 ve 4.30 B.M. bulunmuştur. Demir kompleksi için deneysel olarak bulunan 4.90 değerinin yüksek spinli oktahedral geometride eşleşmemiş dört elektrona karşılık gelen 4.89 değeri ile örtüştüğü görülmektedir. Bu sonuç Fe(II) kompleksinin yüksek spinli oktahedral geometriye sahip tek çekirdekli bir kompleks olduğuna delil olarak gösterilebilir (Bingöl ve Turan, 2020; Buldurun ve ark., 2022; Buldurun ve ark., 2020; Turan ve ark., 2021)

Co(II) kompleksine ait ölçülen 4.30 değeri yine oktahedral geometriye sahip, yüksek spinli eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelen 3.87 değerine yakın bir değerde bulunmuştur. Elde edilen sonuç, Co(II) kompleksinin yüksek spinli ve altı koordinasyonlu yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Mondal ve ark., 2000; Turan ve ark., 2021).

Yapılan spektral ölçümlerden elde edilen sonuçların, magnetik süsseptibilite değerleri ile birlikte değerlendirilmesi sonucunda her iki kompleks için paramagnetik ve yüksek spinli oktahedral yapı önerilmektedir. Fe(II) ve Co(II) komplekslerine ait önerilen yapılar deneysel bölümde sırası ile Şekil 2.5 ve Şekil 2.6 da verilmiştir.

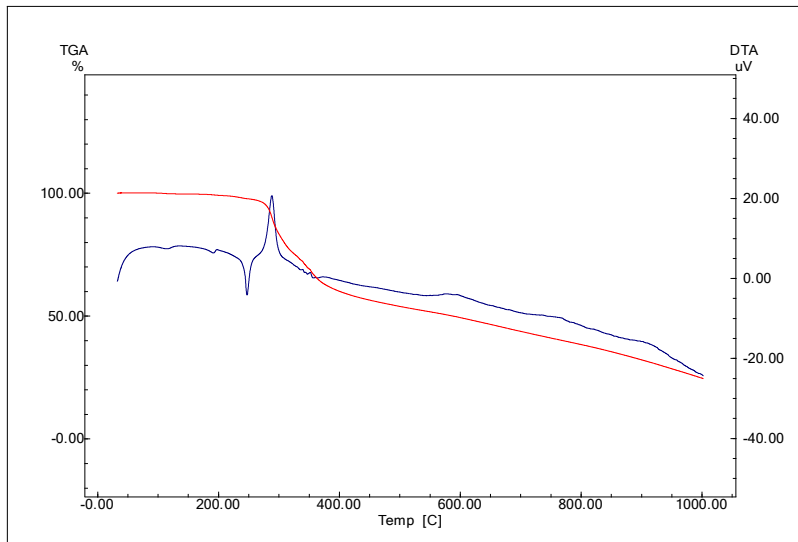
3.1.6. Termal analiz bulgularının değerlendirmesi

3.1.6.1. Schiff bazlı Fe(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 3.20. Schiff bazlı Fe(II) kompleksinin TGA Eğrisi

3.1.6.2. Schiff bazlı Co(II) kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 3.21. Schiff bazlı Co(II) kompleksinin TGA eğrisi

Tablo 3.1. Komplekslere ait TGA sonuçları

Kompleks Mol Kütlesi g mol^{-1}	Bozunma Basamağı	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı % Deneysel (Teorik)	Ayrılan Grup	Kalıntı %
[Fe(L) ₂].1.5H ₂ O 841.44	1 2	125-550 550- 1000	48.50 (47.91) 42.30 (41.65)	1.5H ₂ O+2(C ₇ H ₃ NC ₂ O) C ₁₀ H ₁₁ N ₂ S + C ₁₀ H ₁₁ N ₄	FeS 9.2 (10.43)
[Co(L) ₂].2.5H ₂ O 862.52	1	110- 1000	75.32 (74.36)	2.5H ₂ O+2(C ₇ H ₃ Cl ₂ NO) +C ₁₀ H ₁₁ N ₂ S+ -C ₂ H ₅	C ₈ H ₆ N ₂ +CoS 24.68 (25.64)

Komplekslerin 33-1000 °C aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızında azot atmosferi ortamında TGA-DTA eğrileri alındı.

Analiz sonuçlarına göre, Fe(II) kompleksi iki basamakta bozunmaya uğramıştır (Tablo 3.1, Şekil 3.20). İlk basamakta 125-550 °C aralığında %48.50 kütle kaybına karşılık (teorik %47.91) 1.5 mol H₂O ve imin azotu ile birlikte iki aldehit grubu, İkinci basamakta ise %42.30 luk kütle kaybı (hesaplanan %41.65) ile bir S atomu hariç olmak üzere iki tiyofen halkası bozunmaya uğramış olup kalıntı % 9.2 ye tekabül eden FeS dir. Literatürde tiyofen halkası ve bağlı grupların 700 °C' ye kadar bozunduğunu gösteren çalışmalara rastlanmaktadır (Turan ve ark., 2021). Elde edilen sonuçlar element analizi ve kütle spektrumu sonuçları ile uyum içerisinde bulunmaktadır.

Co(II) kompleksinde bozunmalar peş peşe devam ettiği için sonuçlar tek bir basamak halinde değerlendirilmiştir (Tablo 3.1, Şekil 3.21). Kompleksin TGA eğrisinde %75.32 kütle kaybına (hesaplanan %74.36) karşılık gelen 2.5 mol kristal suyu ile birlikte imin azotları dahil olmak üzere salisil aldehit türevine ait iki grup, piridin ile tiyofen halkalarını içeren gruplardan biri bozunmaya uğramıştır. Kalıntı ise %24.68 e karşılık (teorik %25.64) gelen etil grubunun ayrılması sonucunda kalan piridin halkası ve -CN grubunu içeren C₈H₆N₂ ile birlikte CoS dür.

Literatür araştırmalarında tiyofen halkası ile birlikte bağlı grupların 910 °C'ye kadar bozunduğuna dair çalışmalara rastlanılmaktadır (Turan ve ark., 2019). Co(II) kompleksine ait element analizi ve kütle spektrumu sonuçları TGA eğrisinden elde edilen bulgularla örtüşmektedir.

3.2. ZnO-NP katkıli polimerik kompozit malzeme (ZnO-Np&Alg) ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM'de uygun model seçimi

Merkezi kompozit tasarımı için 20 deneysel çalışma gerçekleştirildi. Belirlenen değişik deneysel koşullar altında Cu²⁺ iyonlarının giderimi için elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de gösterildi.

Adsorpsiyon prosesine etki eden bağımsız değişkenlerin Cu²⁺ iyonları için seviye ve aralıkları optimize etmede elde edilen yanıtlarla adsorpsiyonun yapısını anlamak için YYM ile birleştirilmiş MKT'deki tüm önemli etkileşimler dikkate alınarak seçildi ve geliştirildi. Aljinat ile enkapsüle edilen ZnO-Np katkıli kompozit malzemenin (ZnO-Np&Alg) kullanıldığı çalışmalarla MKT modelinin kuadratik olduğu Tablo 3.3'teki verilerden anlaşılmaktadır. Model tarafından önerilen uyumsuzluk (Lack of fit) testi sonuçları Tablo 3.4'te verildi.

ZnO-Np&Alg kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.2. Belirlenen bağımsız değişkenlere bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri

Faktör 1		Faktör 2		Faktör 3		Cevap	
Sıra	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban miktarı (mg)	mg Cu ²⁺ / g ZnO-Np&Alg	mg Cu ²⁺ / g (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbFeComp	mg Cu ²⁺ / g (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp	
1	4.5	30	30	7.76923	9.46439	9.82621	
2	3	25	25	8.09573	11.135	10.106	
3	3	35	25	8.28718	9.4991	10.368	
4	4.5	40	20	10.5085	12.7564	14.4402	
5	4.5	30	20	10.6496	12.3718	12.641	
6	4.5	30	20	10.6795	12.3291	12.6496	
7	4.5	30	20	10.7179	12.3803	13.141	
8	6	25	25	10.8274	12.000	11.812	
9	4.5	30	20	10.9316	12.1752	12.1966	
10	4.5	30	20	11.2179	12.9658	12.3889	
11	1.5	30	20	11.312	11.3761	11.6752	
12	6	35	25	11.6103	10.4855	12.1709	
13	4.5	20	20	11.812	13.0897	11.5043	
14	4.5	30	20	11.9402	12.2137	12.4402	
15	3	35	15	12.6667	16.4217	16.3875	
16	3	25	15	13.4074	16.2108	16.0285	
17	7.5	30	20	14.5	14.8162	16.359	
18	6	35	15	16.057	19.2835	20.4105	
19	6	25	15	17.2507	17.4843	19.0883	
20	4.5	30	10	19.2991	22.5726	23.941	

Tablo 3.3. ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	
Doğrusal	< 0.0001	0.0220	0.8536	0.7940	
2FI	0.8380	0.0136	0.8308	0.7280	
Kuadratik	0.0030	0.1249	0.9423	0.7994	Önerilen
Kübik	0.0572	0.6373	0.9749	0.9114	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Tablo 3.4. ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	< 0.0001	0.0220	0.8536	0.7940	< 0.0001	
2FI	0.8380	0.0136	0.8308	0.7280	0.8380	
Kuadratik	0.0030	0.1249	0.9423	0.7994	0.0030	Önerilen
Kübik	0.0572	0.6373	0.9749	0.9114	0.0572	
Saf hata	< 0.0001	0.0220	0.8536	0.7940	< 0.0001	

Tablo 3.5. ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de kuadratik modelin ANOVA değerleri

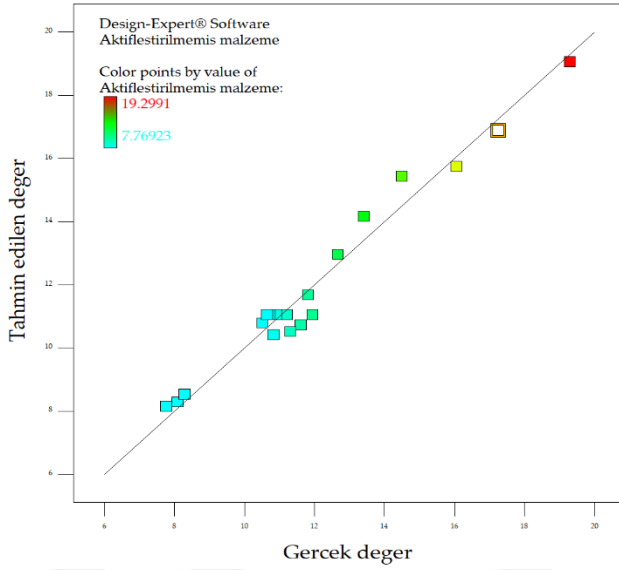
	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık>F	
Model	159.14	9	17.68	35.49	< 0.0001	Önemli
<i>X₁ (pH)</i>	24.17	1	24.17	48.51	< 0.0001	
<i>X₂ (Sıcaklık)</i>	0.80	1	0.80	1.60	0.2351	
<i>X₃(Adsorban miktarı)</i>	118.92	1	118.92	238.68	< 0.0001	
<i>X₁X₂</i>	2.397E-003	1	2.397E-003	4.811E-003	0.9461	
<i>X₁X₃</i>	0.17	1	0.17	0.35	0.5680	
<i>X₂X₃</i>	1.06	1	1.06	2.12	0.1758	
2	5.83	1	5.83	11.71	0.0065	
<i>X₁</i>						
2	0.051	1	0.051	0.10	0.7546	
<i>X₂</i>						
2	10.26	1	10.26	20.59	0.0011	
<i>X₃</i>						
Atıklar	4.98	10	0.50			Önemsiz
Uyumsuzluk	3.74	5	0.75	3.02	0.1249	
<i>Saf hata</i>	1.24	5	0.25			
Cor Total	164.13	19				
R²	0.9696					
Ayarlanmış R²	0.9423					
Tahminlenen R²	0.7994					
Hassasiyet	21.849					

Tablo 3.5'te sunulan veriler doğrultusunda Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0,0001$) önemli olduğu, model uyumsuzluğunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Modelin istatistik değerleri Tablo 3.6'te gösterildi.

Tablo 3.6. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R^2	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	PRESS	
Doğrusal	1.12	0.8767	0.8536	0.7940	33.82	
2FI	1.21	0.8842	0.8308	0.7280	44.64	
Kuadratik	0.71	0.9696	0.9423	0.7994	32.93	Önerilen
Kübik	0.47	0.9921	0.9749	0.9114	14.55	

ANOVA analiz tablosunda “F ve p değerleri” seviyeleri incelendiğinde, F değerlerinin büyük, p değerlerinin ise daha küçük olması modelde kullanılan faktörlerin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Tablo 3.4'te verilen F değeri 35,49 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermekle beraber; p değerinin %95 güven aralığında olması için 0,05'ten küçük olması gerekir. Tabloda gösterilen “p değeri” de 0,05'ten küçüktür. Benzer şekilde “prob>F” değeri 0,05'ten küçük ise, modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamsız olduğunu ifade edecektir. Cu^{2+} iyonunun giderim işlemi X_1 , X_3 , X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Modelin uyum eksikliği (LOF), deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonudur. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçerek LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir. Tablo 3.4'te belirtildiği üzere uyumsuzluk değeri 0.1249 olarak elde edildi. Uyumsuzluk “p değeri” Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırma çalışmalarındaki uygulanabilirliği teyit eder durumdadır. Gerçekleştirilen deney sayısının, Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen yanıtlardaki değişkenlik yüzdesini ifade etmekte olup bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelin R^2 değerinin 0.9696 olması, model tarafından tahmin edilen değerlerin % 96,96'sının deneysel olarak ZnO-Np&Alg tarafından adsorbe edilen Cu^{2+} iyonları için edilen verilerle örtüştüğü görülmektedir. Değerlerin örtüştüğünü gösteren grafik Şekil 3.22'da verilmiştir.



Şekil 3.22. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

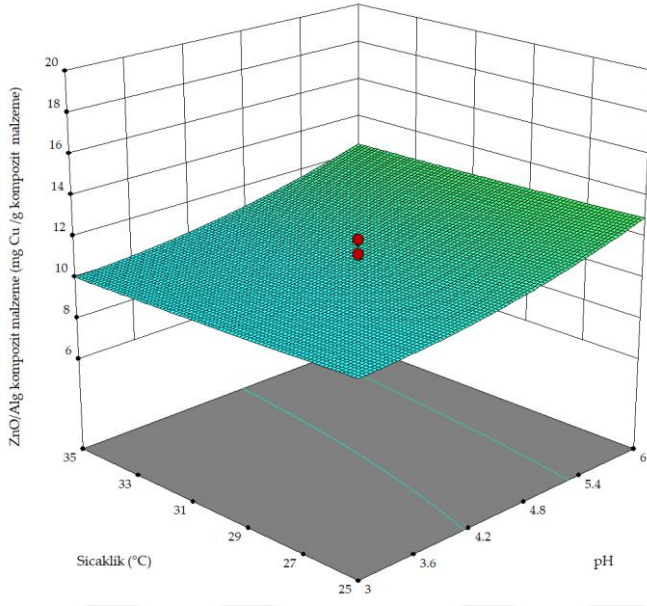
Sinyal/gürültü (S/N) oranını, hassasiyet terimi ölçmektedir ve bu değer 4'ten büyük olması istenilen bir durumdur. Yapılan çalışma ve ANOVA verileri doğrultusunda bu değer 21.849 olarak gerçekleşmiştir. Bu da kullanılan modelin sinyal vermekte olduğunun göstergesidir. Bağımsız değişkenlere bağlı olarak yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, modeldeki verilerden ikinci dereceden matematiksel polinom denklemi türetilmiştir. Bu denklem Eşitlik 3.1'de gösterildi.

$$Y(\text{mg Cu/g ZnO} - \text{Np\&Alg}) = 43.05 - 0,78X_1 - 0,45X_2 - 1,92X_3 + 2,31 \cdot 10^{-3}X_1X_2 - 0,02X_1X_3 + 0,15X_2X_3 + 0,21X_1^2 + 1,8110^{-3}X_2^2 + 0,026X_3^2$$

Eşitlik (3.1)

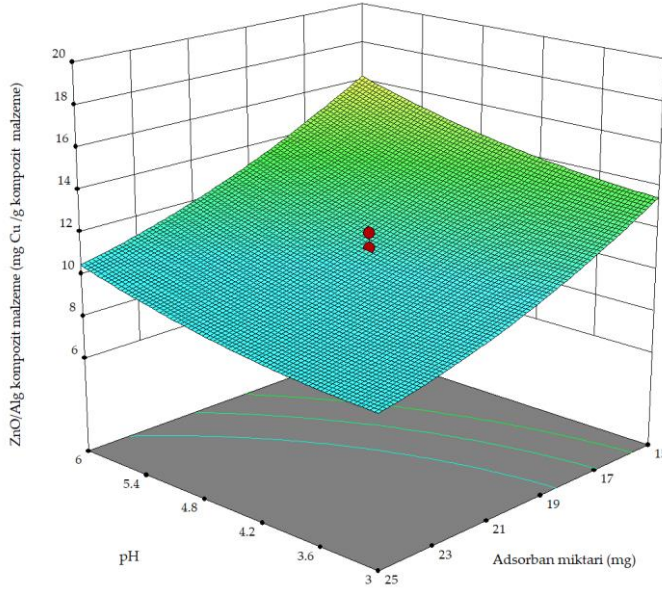
Adsorpsiyon işleminde bağımsız değişken olarak seçilen parametrelerin optimum etki noktalarını ve en yüksek giderim performansını belirlemek için 3D yanıt yüzey grafiklerinden yararlanıldı. Bu grafikler ile cevapların minimum, orta ve maksimum noktalarını tespit etmemize olanak sağlamış oldu.

Şekil 3.23'de Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg üzerindeki adsorpsiyonuna pH-sıcaklık etkisi gösterildi. pH 3'ten pH 6'ya yükseldiğinde bir artış gözlemlendi. Bu durum, parametrenin istatistiksel anlamda önemli ($p < 0,0001$) bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. Diğer taraftan sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye kadar artırılmasıyla bir miktar değişim gözlemlenmedi. Sıcaklık parametresinin önemsiz (0,2351) bir etkiye sahip olduğu ANOVA tablosuna dayanarak söylenebilir. İki faktörün etkileşimli etkilerine bakıldığında Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg üzerinde adsorpsiyonuna etkisinin önemsiz olduğu gözlemlendi.



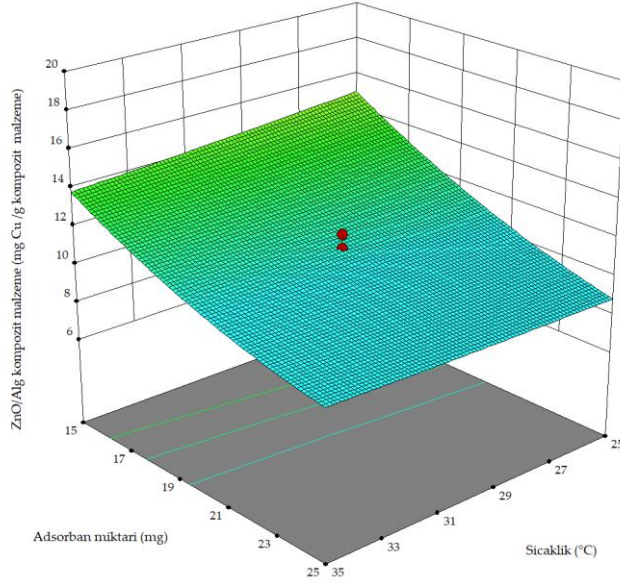
Şekil 3.23. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.24’de Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarına ait etkileşim gösterildi. pH değerinin 3’ten 6’ya çıkmasıyla adsorpsiyonun arttığı ve adsorban miktar artışının ise tam tersi bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. Bu iki faktörün etkileşiminin de Cu^{2+} iyonlarının giderilmesinde önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlendi ($p>0,05$).



Şekil 3.24. nO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.25’de Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-adsorban miktarı etkileşimi verilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyonu bir miktar arttırırken, adsorban miktarının artışı Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu azaltıcı yönde etkilediği gözlemlendi. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg üzerindeki adsorpsiyonuna etkisinin istatistiki olarak önemli olmadığı tespit edildi.

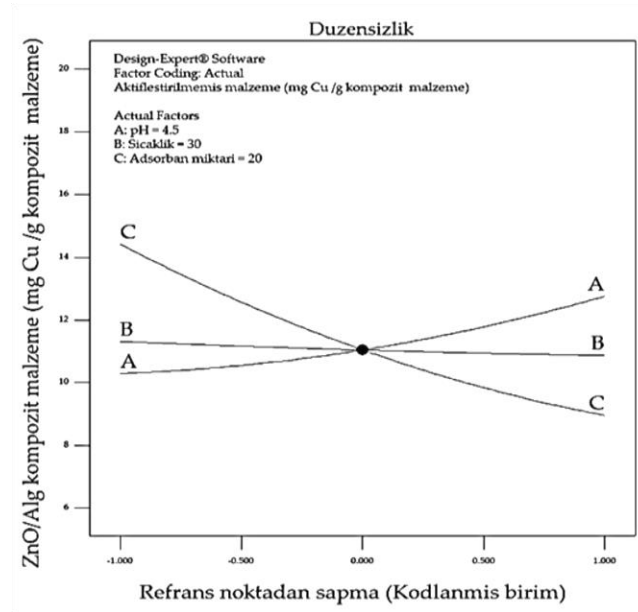


Şekil 3.25. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.26’teki düzensizlik grafiği, adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren faktör ve değerleri vermektedir. İdeal bir grafik özelliği olan düzensizlik grafiği, adsorpsiyon üzerindeki etkileri bir arada veren özelliğe sahiptir.

Tablo 3.7’ de deneysel çalışmalarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları belirlenmiş oldu. Tabloda görüleceği üzere önem derecesi 3 olarak tespit edildi.

Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin optimum değerlerini desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar Cu^{2+} iyonlarının giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Doğrulama değerlerinin %96,96 oranında örtüştüğü görüldü.

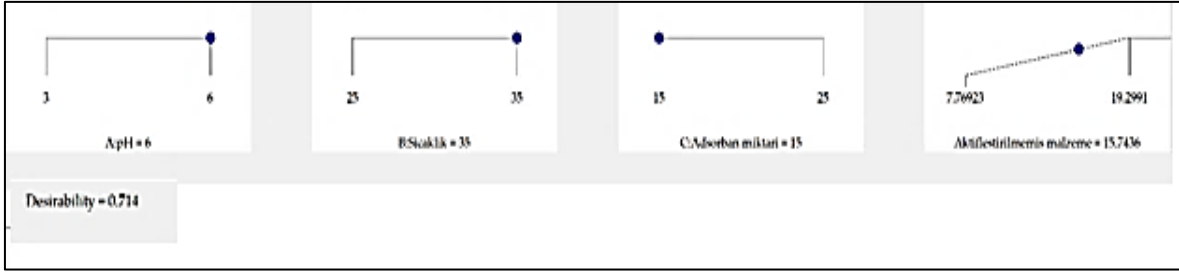


Şekil 3.26. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının ZnO-Np&Alg ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği

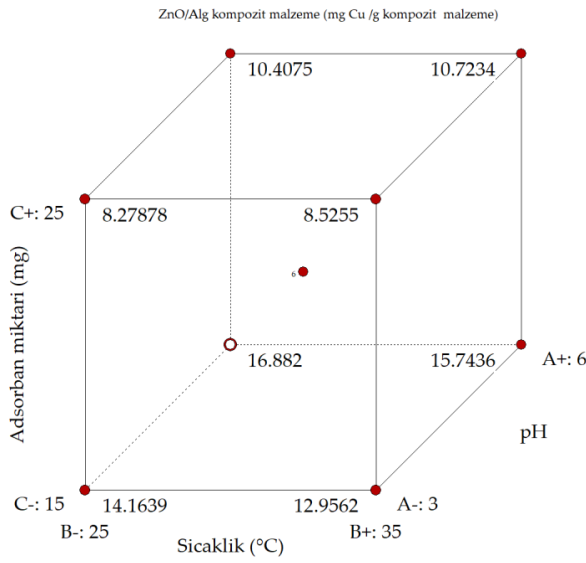
Tablo 3.7. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

Bağımsız Değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	6	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	35	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	15	25	1	1	3
ZnO-Np&Alg	Aralık	7.77	19.30	1	1	3

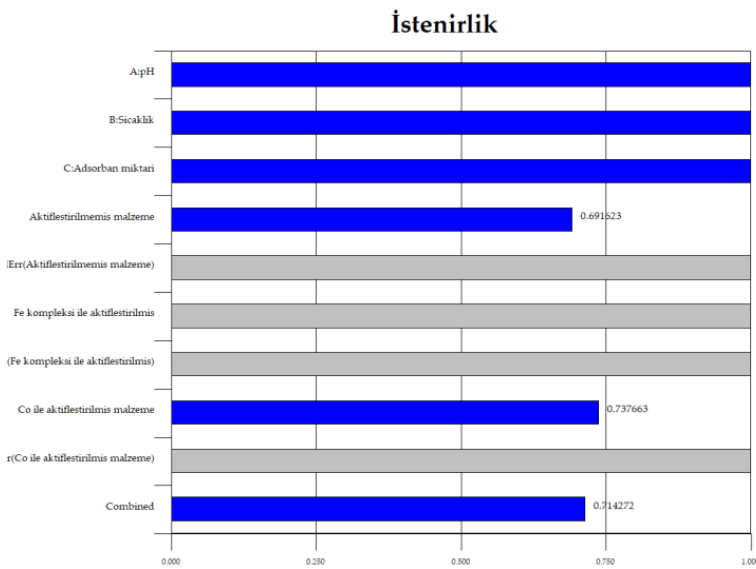
Deneysel tasarım sonucu elde edilen verilerin MKT sistemine yüklenmesi ile elde edilen ZnO-Np&Alg'nin Cu^{2+} iyonlarını giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.27'te gösterildi. Değişkenler ve aralıklar ile ilgili MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.28'te, Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin istenirliği ise Şekil 3.29'da sunuldu.



Şekil 3.27. ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi



Şekil 3.28. MKT'nin ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminin kübik gösterimi



Şekil 3.29. Optimum koşullarda ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Tablo 3.8. ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonları giderimi için olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cu ²⁺ miktarı	İstenirlik
1	6.000	35.000	15.000	15.744	0.555 önerilen
2	6.000	34.375	15.000	15.804	0.520
3	6.000	34.293	15.000	15.812	0.516
4	6.000	32.781	15.000	15.965	0.450
5	6.000	32.262	15.000	16.019	0.434
6	6.000	25.000	15.000	16.882	0.555
7	6.000	31.171	15.000	16.137	0.410
8	6.000	25.533	15.000	16.812	0.525
9	6.000	30.630	15.000	16.197	0.404
10	6.000	30.223	15.000	16.242	0.402
11	6.000	26.273	15.000	16.717	0.488
12	6.000	29.680	15.000	16.304	0.402
13	6.000	27.030	15.000	16.622	0.457
14	6.000	28.745	15.000	16.413	0.412
15	6.000	27.765	15.000	16.531	0.433
16	5.782	35.000	15.000	15.412	0.515
17	5.676	25.107	15.000	16.388	0.491
18	5.431	35.000	15.000	14.919	0.462
19	5.386	25.000	15.000	16.012	0.456
20	5.235	35.000	15.000	14.667	0.439
21	4.616	35.000	15.000	13.979	0.403
22	4.420	25.001	15.000	14.971	0.402
23	4.362	35.000	15.000	13.744	0.403
24	6.000	35.000	17.646	13.918	0.437
25	4.060	25.000	15.000	14.684	0.415

Tablo 3.9’da kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu, kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri ise Tablo 3.10’da gösterilmiştir.

Tablo 3.9. Kuadratik modelin ZnO-Np&Alg ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığı onay raporu

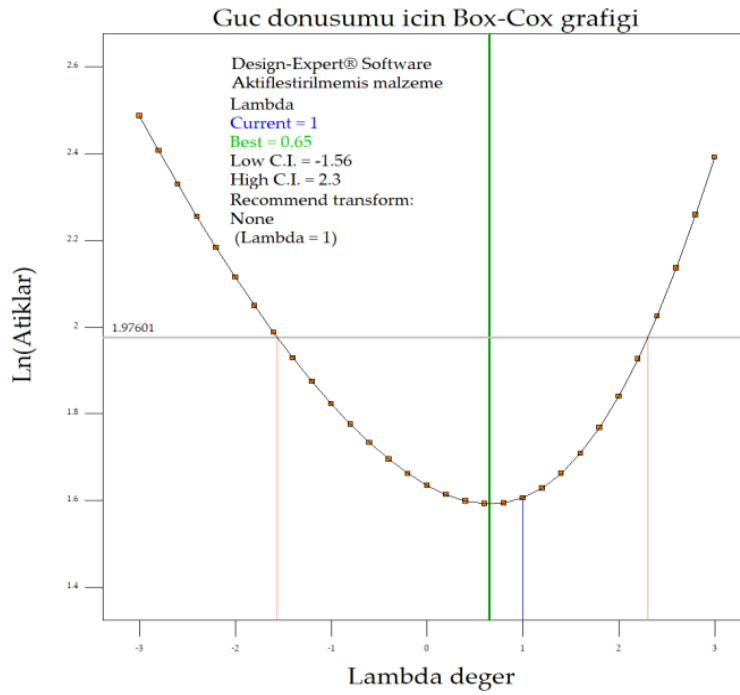
Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	6.00	3.00	6.00	0.000	Gerçek
B	Sıcaklık	35.00	25.00	35.00	0.000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	15.00	15.00	25.00	0.000	Gerçek

Tablo 3.10. ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
ZnO-Np&Alg	1.22902	-0.222934	-2.7263	0.0173092	-0.147	0.36360	0.481659	0.045227	0.638711
p=	< 0.0001	0.2351	< 0.0001	0.94	0.5680	0.1758	0.0065	0.7546	0.0011
Gösterge	p < .01	.01 <= p < .05	.05 <= p < .10	p >= .10					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renkli: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

Şekil 3.30’de Box-Cox (güç dönüşümü) grafiği doğrultusunda, modelin önem derecesi saptandı ve deneylerde çalışılan aralıkların herhangi bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığı araştırıldı. Güç dönüşümü grafiğinde elde edilen 0,65 λ değerine ($\lambda=1$ en ideal değer) göre model tarafından önerilen dönüşüm “square root” (karekök) gerçekleştirildi.



Şekil 3.30. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda ZnO-Np&Alg ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

3.3. Aminotiyofen ve Salisilaldehit türevi Schiff bazının Fe kompleksi ile aktifleştirilmiş enkapsüle ZnO-Np katkılı kompozit malzemenin ((ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp) Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi

Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için etkili olan bağımsız değişkenlerin seviyelerini ve aralıklarını optimize etmek amacıyla elde ettiğimiz yanıtlarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile birleştirilmiş bir MKT yaklaşımı seçildi. Bütün önemli etkileşimler dikkate alınıp deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp’nin kullanıldığı bu aşamada MKT modelinin kuadratik olduğu görüldü, tasarım Tablo 3.11’de sunuldu. Modelin uyumsuzluk testi sonuçları Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.11. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	< 0.0001	0.0007	0.8401	0.7720	
2FI	0.5252	0.0005	0.8332	0.7510	
Kuadratik	< 0.0001	0.1268	0.9852	0.9524	ÖNERİLEN
Kübik	0.8151	0.0213	0.9803	0.1225	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Tablo 3.12. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık > F	
Doğrusal	28.04	11	2.55	30.98	0.0007	
2FI	23.69	8	2.96	36.00	0.0005	
Kuadratik	1.23	5	0.25	3.00	0.1268	ÖNERİLEN
Kübik	0.90	1	0.90	10.93	0.0213	
Saf hata	0.41	5	0.082			

Tablo 3.11 ve Tablo 3.12’de görüleceği üzere modelin kuadratik olduğu ve uyumsuzluğun uyumunun da önemsiz olduğu anlaşıldı. Bu nedenle uygulanan modelin sulu ortamdan Cu²⁺ iyonlarının giderimine uygulanabilme niteliğine sahip olduğu söylenebilir.

(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp kullanılarak Cu²⁺ iyonlarının sulu çözülden giderilmesinde elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.13’de verildi.

Tablo 3.13’de sunulan veriler doğrultusunda; Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0,0001$) önemli, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak kontrol ve test edildi ve model istatistik değerleri Tablo 3.13’te sunuldu.

ANOVA analizinde “F” değerlerinin daha büyük, “p” değerlerinin ise küçük olmasının arzu edilmekle beraber “Fisher testi” kullanmak da oldukça önemlidir. ANOVA tablosunda sunulan “F değeri” 141,64 olduğu ve modelin önemli olduğu; p değerinin ise 0.05’ten küçük olması da kullanılan metodun %95 güven aralığında olduğunu doğrulamaktadır. Benzer şekilde “prob>F” değeri 0,05’ten küçükse, modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamlı olduğunu gösterir. (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderim işleminde X_1 , X_3 , $X_2 X_3$, X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Modelin uyum eksikliği (LOF), deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonudur. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçerek LOF’nın saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir.

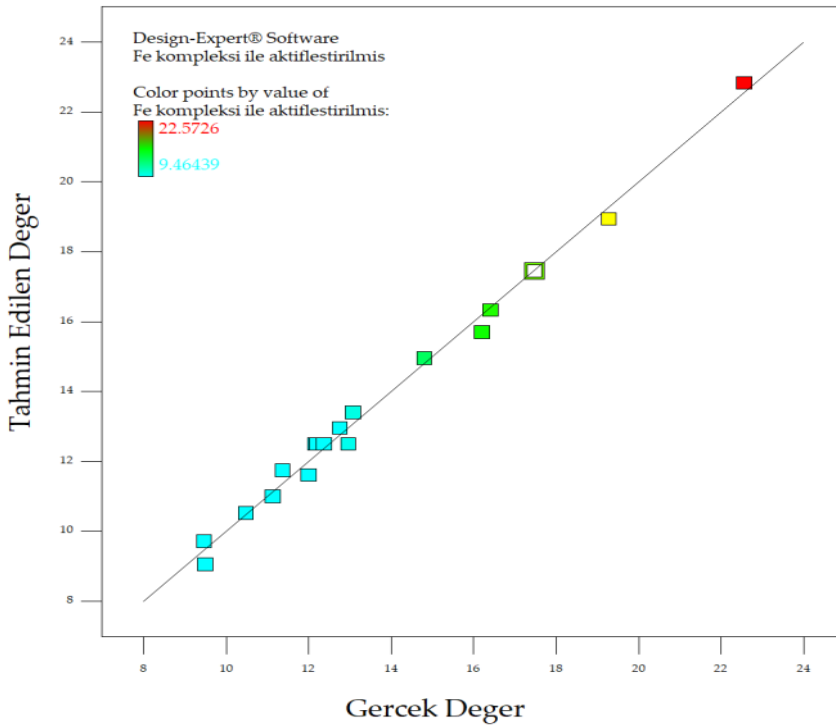
Tablo 3.13. (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için YYM’nin kuadratik modelinin ANOVA değerleri

	Kareler toplamı	Df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık>F	
Model	209.60	9	23.29	141.64	< 0.0001	ÖNEMLİ
X_1 (pH)	10.35	1	10.35	62.93	< 0.0001	
X_2 (Sıcaklık)	0.20	1	0.20	1.24	0.2913	
X_3 (Adsorban miktarı)	172.25	1	172.25	1047.58	< 0.0001	
$X_1 X_2$	0.37	1	0.37	2.22	0.1669	
$X_1 X_3$	0.65	1	0.65	3.97	0.0744	
$X_2 X_3$	3.33	1	3.33	20.25	0.0011	
X^2	1.15	1	1.15	6.99	0.0246	
X^2	0.73	1	0.73	4.45	0.0612	
X^2	22.43	1	22.43	136.39	< 0.0001	
Atıklar	1.64	10	0.16			
Uyumsuzluk	1.23	5	0.25	3.00	0.1268	ÖNEMSİZ
Saf hata	0.41	5	0.082			
Cor Total	211.25	19				
R²	0.9922					
Ayarlanmış R²	0.9852					
Tahminlenen R²	0.9524					
Hassasiyet	48.068					

Tablo 3.14. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R ²	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	PRESS	
Doğrusal	1.33	0.8653	0.8401	0.7720	48.17	
2FI	1.36	0.8859	0.8332	0.7510	52.59	
Kuadratik	0.41	0.9922	0.9852	0.9524	10.06	ÖNERİLEN
Kübik	0.47	0.9938	0.9803	0.1225	185.37	

Tablo 3.13’de görüldüğü üzere uyumsuzluğun değeri 0.1268 olarak elde edildi. Uyumsuzluk p değeri (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderme çalışmalarındaki uygulanabilirliğini göstermektedir. Cu²⁺ iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile adsorpsiyonunda kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonunda kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri, elde edilen yanıtlardaki değişkenlik yüzdesini ifade eder. Kullanılan kuadratik modelin R² değeri 0.9922 olduğundan, model tarafından tahmin edilen değerlerin %99.22’sinin (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp tarafından Cu²⁺ iyonlarının adsorbe edilmesi için gerçekleştirilen deney verileri ile örtüştüğünü (Şekil 3.31) kanıtlamaktadır.



Şekil 3.31. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

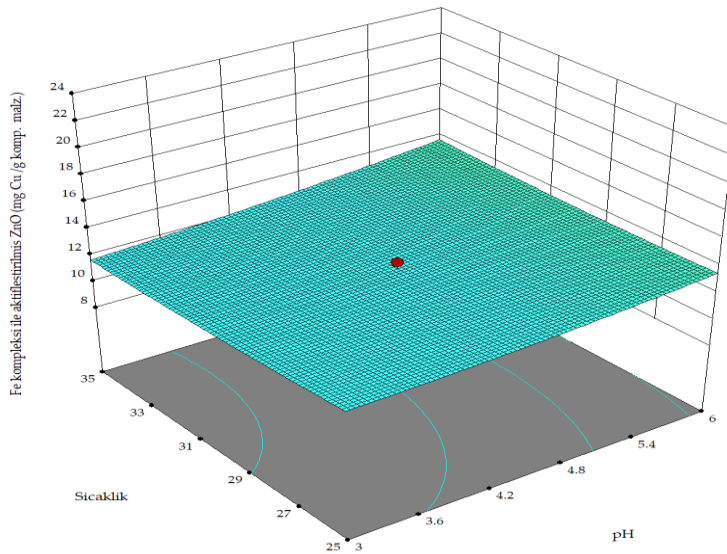
Bu çalışmada S/N değeri 48,07'dir. Bu da kullanılan modelin sinyal verdiği göstermektedir. Bağımsız değişkenler ile elde edilen yanıtlar doğrultusunda, modeldeki verilerden ikinci dereceden bir polinom eşitliği (Eşitlik 3.2) türetildi.

$$Y \left(\frac{mgCu}{g (ZnO - Np @Alg)(At\&Sa)tSbFeComp} \right) = 31,99 - 0,41X_1 - 0,044X_2 - 1,222X_3 + 0,029X_1X_2 - 0,038X_1X_3 - 0,026X_2X_3 + 0,095X_1^2 + 6,82 \cdot 10^{-3}X_2^2 + 0,038X_3^2$$

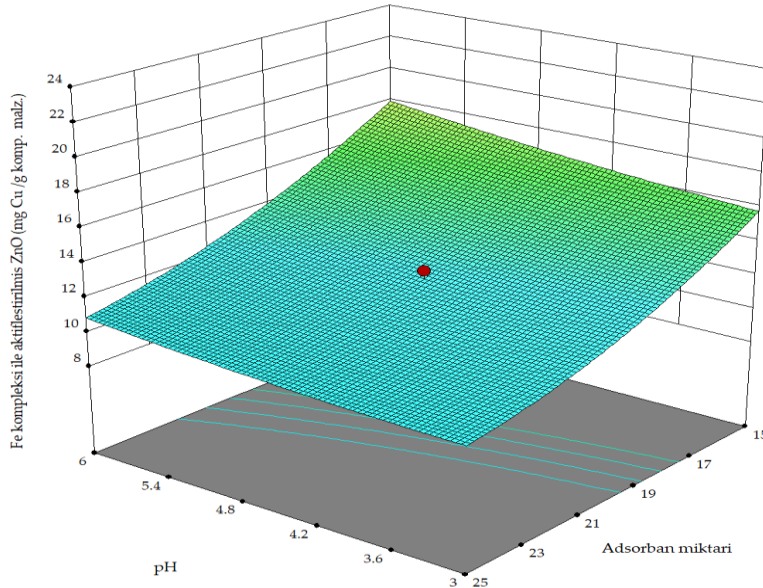
Eşitlik (3.2)

(ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerine Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden bağımsız değişkenlere bağlı olarak en yüksek giderim performansını ve optimum etki gösterdikleri noktayı belirlemek için YYM'den elde edilen 3D yanıt yüzey grafikleri hazırlandı. Bu 3D grafikleri hem her bir bağımsız değişkenin etkisini hem de ikili değişken etkileşimlerinin etkisinin gözlenmesine olanak sağlayan grafiklerdir.

Şekil 3.32'de Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerine adsorpsiyonuna pH- sıcaklık etkileşiminin etkisi sunulmuştur. pH 3'ten 6'ya yükseldiğinde çok az bir artış gözlemlendi. Bu durum, parametrenin istatistiksel anlamda önemli ($p < 0,0001$) bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın 25 °C'dan 35 °C'a kadar artırılmasıyla desorpsiyonda ciddi bir değişimin olmadığı ve bu parametrenin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmektedir ($p > 0,05$). Sıcaklık-pH etkileşimli etkilerinin de Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerinde adsorpsiyonundaki etkisinin önemli olmadığı tespit edildi ($p > 0,05$).

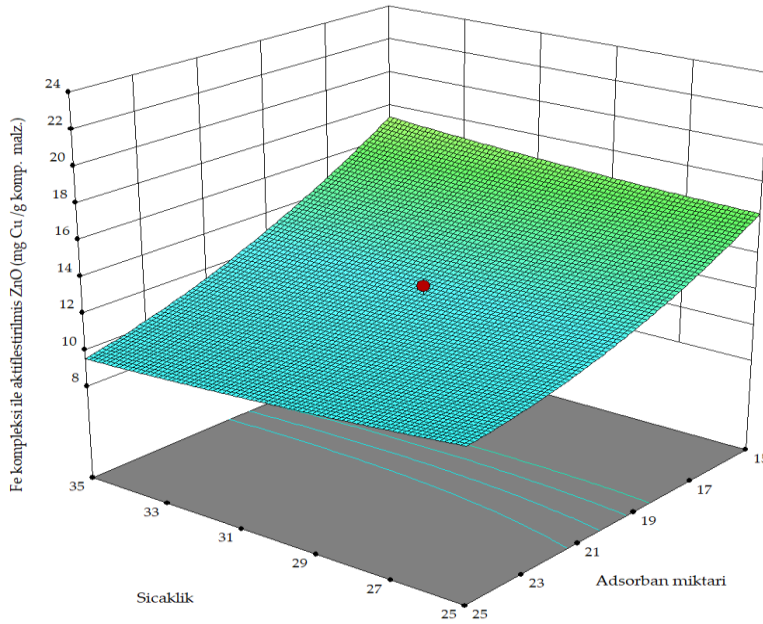


Şekil 3.32. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği



Şekil 3.33. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

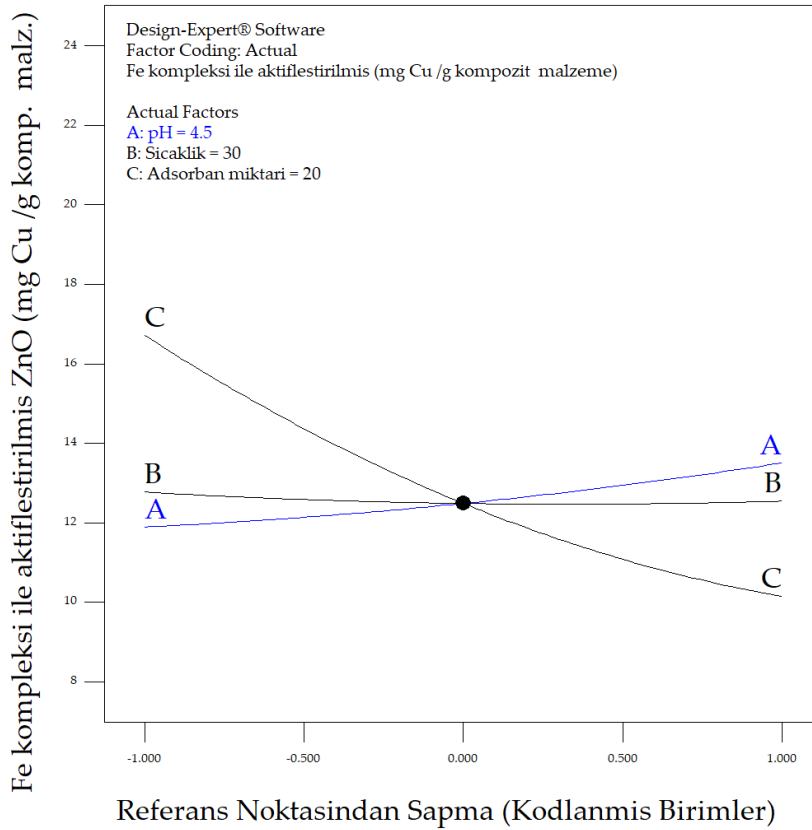
Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkileşimi Şekil 3.33’da sunuldu. Grafikteki değişimler incelendiğinde pH değerinin 3’ten 6’ya yükselmesi ve adsorban miktarının azalmasıyla Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı ve pH-adsorban miktarı etkileşiminin Cu^{2+} iyonlarının giderilmesinde etkisinin önemli olmadığı tespit edildi ($p > 0,05$).



Şekil 3.34. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi Şekil 3.34'deki grafikte verildi. Sıcaklığın istatistiksel olarak da etkili olmadığı ($p>0,05$), adsorban miktarının azalışının ise Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna önemli bir katkı sağladığı tespit edildi ($p<0,05$). Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir katkı sağlamadığı açıkça görülmektedir ($p>0,05$).

Şekil 3.35'deki düzensizlik grafiğinde (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp üzerinde Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin bağımsız faktörlerin etkilerini bir arada göstermekte olup bu bağımsız faktörlerin etkileri bir arada incelemesine imkan sağlamaktadır.



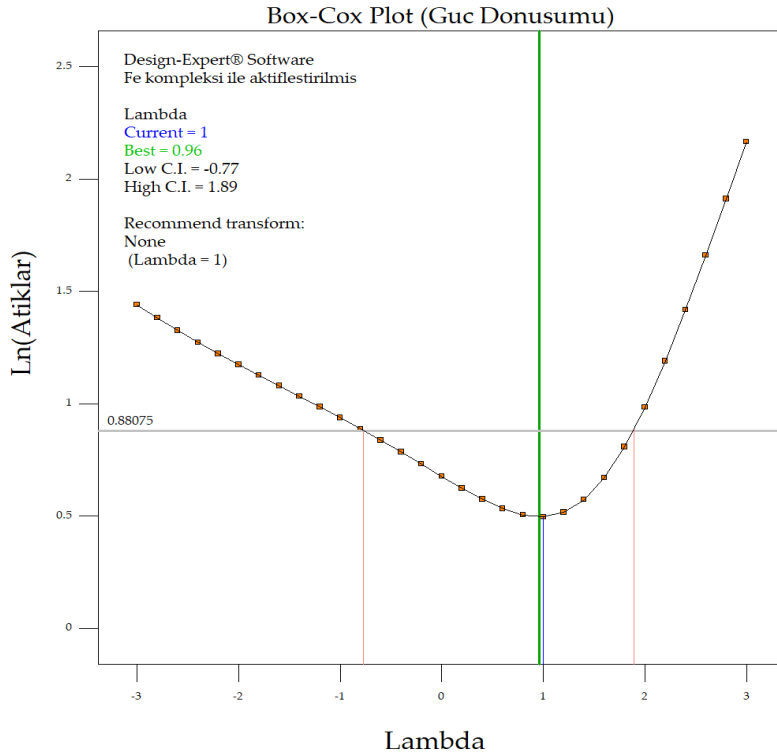
Şekil 3.35. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği

Şekil 3.36'te Box-Cox (güç dönüşümü) grafiği yardımıyla lambda (λ) değeri incelendi. Bu grafik ile modelin önem derecesi belirlenebildi ve deneylerde çalışılan aralıklara dair bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığı değerlendirildi. Güç dönüşümü grafiğinde

elde edilen 0,96 λ değerine ($\lambda=1$ en ideal değer) göre model tarafından önerilen dönüşüm “square root” (karekök) gerçekleştirildi.

Tablo 3.14’te deneysel çalışmalarda (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili kullanılan kuadratik modele ait alt-üst sınırlar ve önem derecesini gösteren veriler gösterilmiştir ve her bir parametrenin adsorpsiyona etki öneminin 3 olduğu görülmektedir.

Tablo 3.15’te sunulan olası çözüm önerilerinden bir kısmı tekrarlanarak hem olası çözümlerin kullanılabilirliği hem de elde edilen deneysel sonuçlar Cu^{2+} iyonlarının giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla uyumu karşılaştırıldı. Gerçekleştirilen tekrar deneylerinin doğrulama değerlerinin %99,22 oranında örtüştüğü gözlemlendi.



Şekil 3.36. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp iyonlarının adsorpsiyonu için güç dönüşümü grafiği

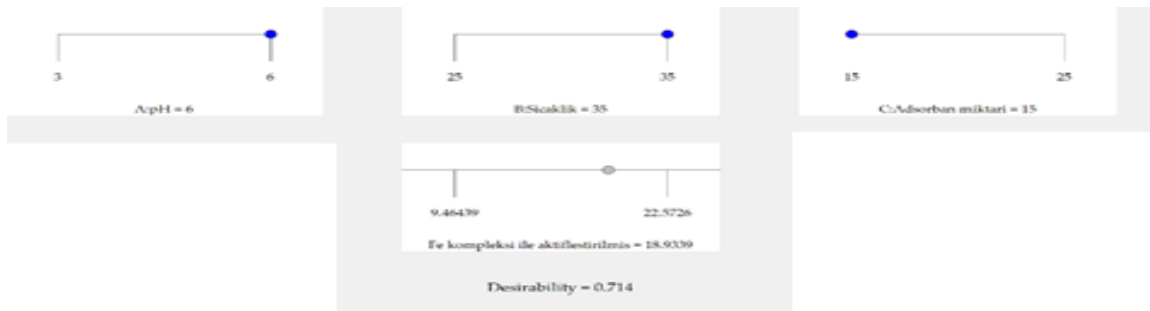
Tablo 3.15. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

Bağımsız değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	6	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	35	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	15	25	1	1	3
SbFe komp.ZnONp	Aralık	9.46	22.57	1	1	3

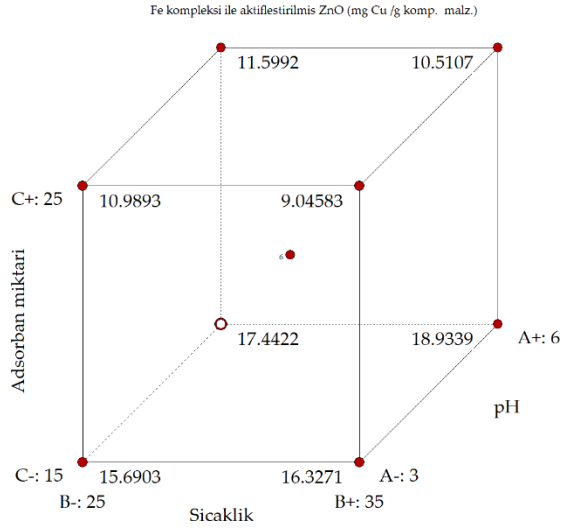
Tablo 3.16. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cu ²⁺ miktarı	İstenirlik
1	6.000	35.000	15.000	18.934	0,714 Önerilen
2	6.000	34.491	15.000	18.825	0.713
3	6.000	33.812	15.000	18.685	0.711
4	6.000	32.999	15.000	18.526	0.710
5	6.000	32.445	15.000	18.423	0.708
6	6.000	31.440	15.000	18.246	0.707
7	6.000	25.000	15.000	17.442	0.707
8	6.000	25.700	15.000	17.502	0.706
9	6.000	30.653	15.000	18.118	0.706
10	6.000	26.164	15.000	17.546	0.706
11	6.000	30.024	15.000	18.021	0.705
12	6.000	29.516	15.000	17.947	0.705
13	6.000	26.906	15.000	17.621	0.705
14	6.000	28.695	15.000	17.834	0.705
15	5.795	35.000	15.000	18.701	0.688
16	5.452	35.000	15.000	18.330	0.648
17	5.287	35.000	15.000	18.159	0.629
18	5.246	25.000	15.000	16.841	0.623
19	5.057	25.000	15.000	16.707	0.604
20	4.740	35.000	15.000	17.631	0,575

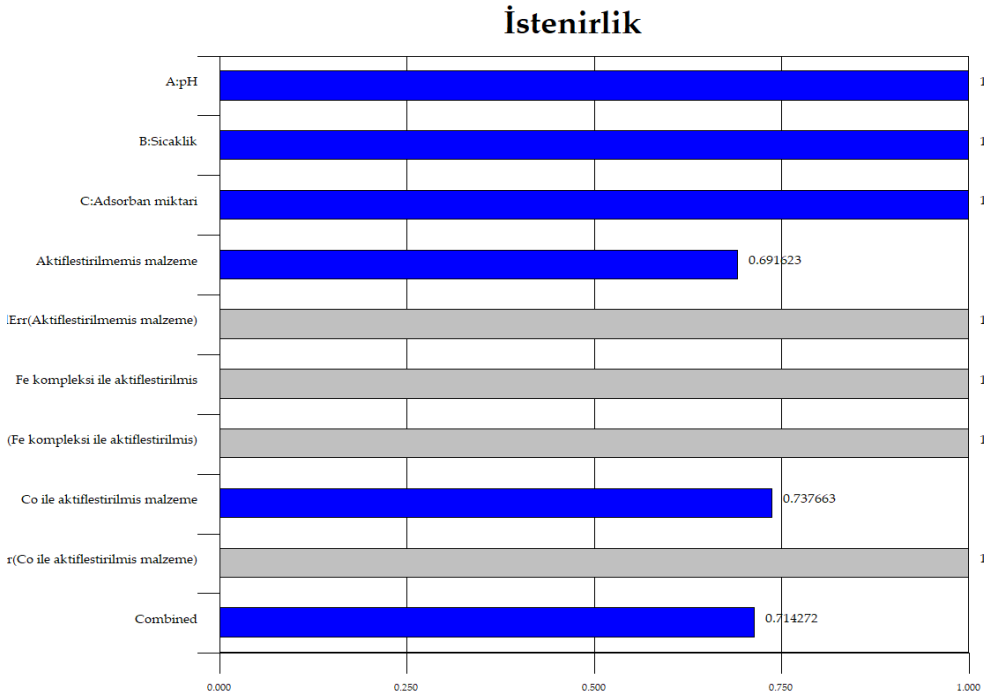
DeneySEL tasarım sonucu elde edilen veriler MKT sistemine yüklenmiş ve (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.37’te görüldüğü gibidir. MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.38’te verildi. Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin arzu edilebilirliği (istenirlik=1,000) Şekil 3.39’da gösterilmiştir.



Şekil 3.37. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafiği



Şekil 3.38. MKT'nin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kübik gösterimi



Şekil 3.39. Optimum koşullarda (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında olduğuna dair onay raporu Tablo 3.16'da gösterildi ve kuadratik modelden oluşan katsayılar ve önem dereceleri Tablo 3.17'de verildi. Katsayılar bakıldığında büyük bir kısmının kırmızı, mavi ve yeşil renkli olması bu katsayıların oldukça öneme sahip olduğunun göstergesidir.

Tablo 3.17. Kuadratik modelin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	4.50	3.00	6.00	0.000	Gerçek
B	Sıcaklık	30.00	25.00	35.00	0.000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	20.00	15.00	25.00	0.000	Gerçek

Tablo 3.18. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
Fe ile akt. madde	0.804187	-0.112939	-3.281	0.213723	-0.28599	-0.64502	0.2138	0.1705	0.9444
p=	< 0.0001	0.2913	< 0.0001	0.1669	0.0744	0.0011	0.0246	0.0612	< 0.0001
Gösterge	p<.01	.01<= p <.05	.05<= p <.1	p>=.10					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renkli: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

3.4. Aminotiyofen ve Salisilaldehit türevi Schiff bazının Co kompleksi ile aktifleştirilmiş enkapsule ZnO-Np katkılı kompozit malzemenin (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM'de uygun model seçimi

Aminotiyofen ve salisilaldehit türevi Schiff bazı Co kompleksi ile aktifleştirilen ZnO&Alg, Cu²⁺ iyonlarının gideriminde, adsorpsiyon prosesine etki eden bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıklarını optimize etmek için YYM ile birleştirilmiş bir MKT yaklaşımı kullanıldı ve belirlenmiş olan şartlarda elde edilen adsorpsiyon değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp)'nin kullanıldığı çalışmada, MKT modelinin kuadratik olduğu görüldü ve Tablo 3.18'te gösterildi. Kuadratik modelin LOF değerinin p>0,0938 olması nedeni ile uyumsuzluğun önemli olmadığı görüldü.

Tablo 3.19. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için YYM'de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	< 0.0001	0.0007	0.8303	0.7598	
2FI	0.8659	0.0004	0.8021	0.7106	
Kuadratik	< 0.0001	0.0938	0.9823	0.9385	ÖNERİLEN
Kübik	0.4633	0.0326	0.9825	0.2782	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Model tarafından önerilen uyumsuzluk testi sonuçları ve kuadratik modelin uyumsuzluk testinin verilerinin özeti Tablo 3.19’da verilmiştir. Tablodan da açıkça anlaşıldığı üzere Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0,0001$) önemli olduğu, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak kontrol ve test edildi. Model istatistik değerleri Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3.20. (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu^{2+} iyonlarının giderimde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık > F	
Doğrusal	36.41	11	3.31	31.45	0.0007	
2FI	34.46	8	4.31	40.92	0.0004	
Kuadratik	1.89	5	0.38	3.58	0.0938	ÖNERİLEN
Kübik	0.90	1	0.90	8.59	0.0326	
Saf hata	0.53	5	0.11			

(ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.20’de verilmiştir.

ANOVA tablosundan anlaşıldığı üzere F değerinin 117,91 olması, modelin önemli olduğunu göstermekle beraber p değerinin $< 0,05$ olması, %95 güven aralığında kullanılan metodun geçerli olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde “Olasılık>F” değeri 0,05’ten küçük olması modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamlı olduğunu teyit eder niteliktedir. Cu^{2+} iyonlarının giderim işleminde X_1 , X_2 , X_3 , X_1X_3 , X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları görülmektedir.

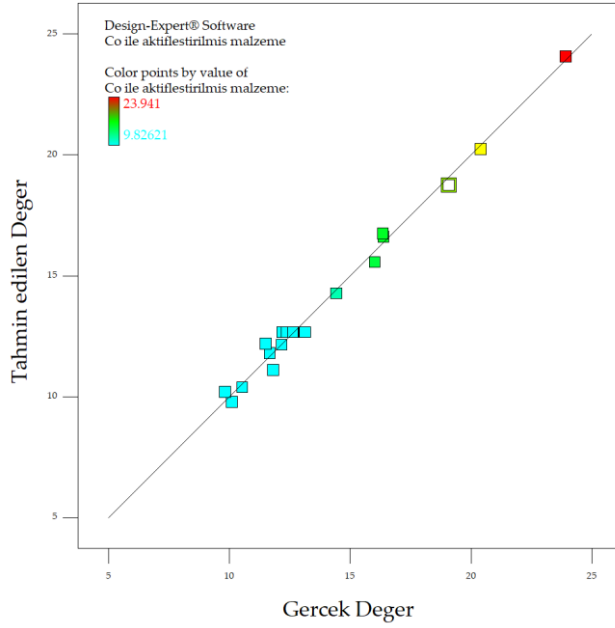
Tablo 3.21. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp) ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA değerleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Model	256.00	9	28.44	117.91	< 0.0001	ÖNEMLİ
X₁ (pH)	24.48	1	24.48	101.47	< 0.0001	
X₂ (Sıcaklık)	4.35	1	4.35	18.03	0.0017	
X₃ (ads.miktari)	192.65	1	192.65	798.56	< 0.0001	
X₁ X₂	0.099	1	0.099	0.41	0.5355	
X₁ X₃	1.75	1	1.75	7.26	0.0225	
X₂ X₃	0.099	1	0.099	0.41	0.5355	
2X₁	4.06	1	4.06	16.81	0.0021	
2X₂	0.50	1	0.50	2.05	0.1823	
2X₃	31.44	1	31.44	130.33	< 0.0001	
Atıklar	2.41	10	0.24			
Uyumsuzluk	1.89	5	0.38	3.58	0.0938	ÖNEMSİZ
Saf hata	0.53	5	0.11			
Cor Total	258.41	19				
R²	0.9907					
Ayarlanmış R²	0.9823					
Tahminlenen R²	0.9385					
Hassasiyet	41.146					

Tablo 3.22. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R²	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	PRESS	
Doğrusal	1.52	0.8571	0.8303	0.7598	62.08	
2FI	1.64	0.8646	0.8021	0.7106	74.79	
Kuadratik	0.49	0.9907	0.9823	0.9385	15.90	ÖNERİLEN
Kübik	0.49	0.9945	0.9825	0.2782	186.51	

Modelin LOF değeri, deneysel olarak elde edilen verilere uyan model etrafındaki verilerin dağılımıdır. LOF p değerleri, modelin uyumunu belirleyerek LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir. Tablo 3.20'de görüldüğü üzere uyumsuzluğun değerinin 0,0938 olduğu görüldü. Uyumsuzluk p değeri Cu²⁺ iyonlarını giderme çalışmalarındaki uygulanabilirliği ve kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için deney sayısının yeterli olduğunu da göstermektedir. Kullanılan kuadratik modelin R² değeri 0,9907 olduğundan, model tarafından tahmin edilen değerlerin %99,07'sinin deneysel verilerle örtüştüğü ispatlanmaktadır. Gerçek ve tahminlenen değerler Şekil 3.40'de görülmektedir.



Şekil 3.40. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

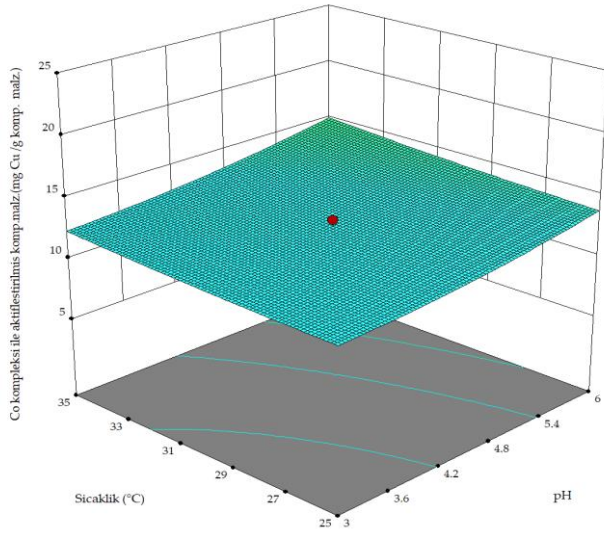
Bu çalışmada S/N değeri 41,146 olarak belirlendi. Modeldeki verilerden bağımsız değişkenler ile elde edilen yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için ikinci dereceden bir denklem (Eşitlik 3.3) türetildi.

$$\begin{aligned}
 Y \text{ (mgCu/ g (ZnO - Np \&Alg) - (At\&Sa)tSbCoComp)} \\
 &= 39,98 + 0,2X_1 - 0,21X_2 - 2,07X_3 + 0,015X_1X_2 - 0,062X_1X_3 \\
 &\quad - 4,46 \cdot 10^{-3}X_2X_3 + 0,18X_1^2 + 5,62 \cdot 10^{-3}X_2^2 + 0,045X_3^2
 \end{aligned}$$

Eşitlik(3.3)

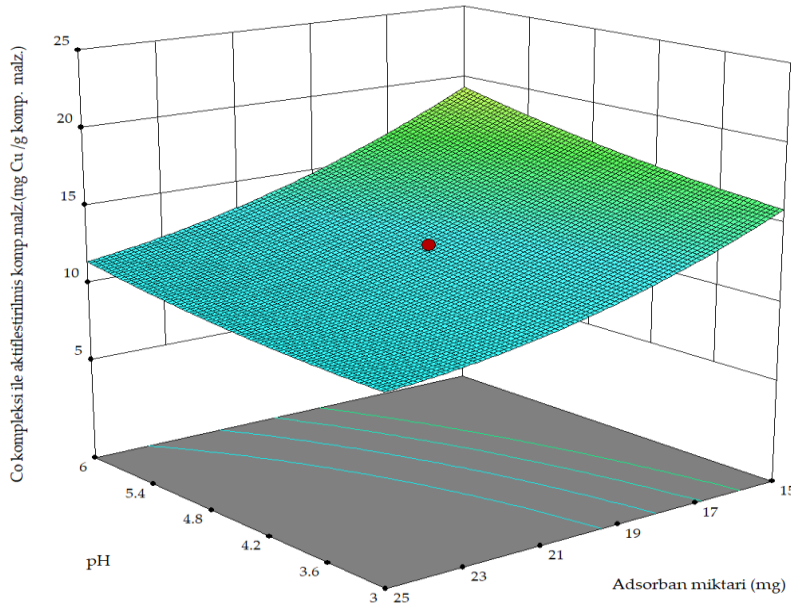
YYM'de elde edilen cevaplar doğrultusunda 3D yanıt yüzey grafikleri oluşturuldu ve adsorpsiyon sürecine etki eden bağımsız değişkenler bu grafiklerden faydalanılarak incelendi.

Şekil 3.41'de Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisi gösterilmiştir. pH 3'ten 6'ya yükseldiğinde adsorpsiyonda çok az bir artış olduğu, sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye kadar çıkarılmasıyla da bir miktar değişim olduğu görüldü. Her iki faktörün ayrı ayrı etkilerinin istatistiki olarak önemli ($p < 0,05$) olduğu ANOVA tablosundan anlaşılmaktadır. İki faktörün etkileşimli etkilerinin ise Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerinde adsorpsiyonuna etkisinin önemsiz ($p > 0,05$) olduğu gözlemlendi.



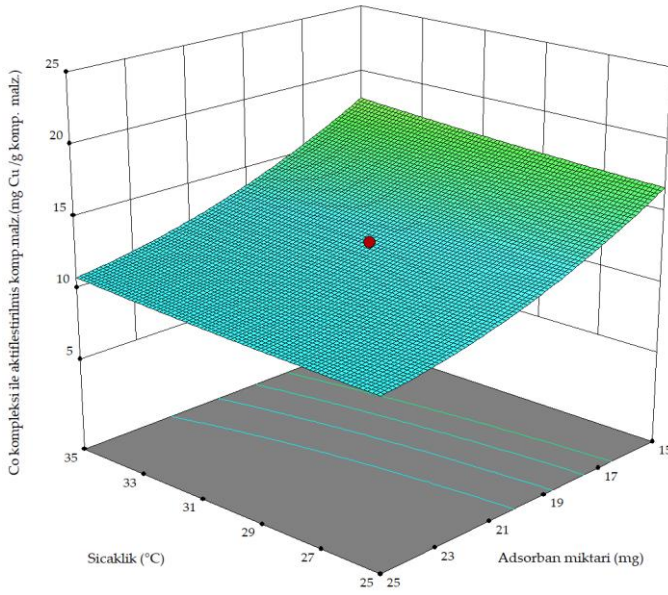
Şekil 3.41. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.42’da Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkileşimini göstermektedir. pH değerinin 3’ten 6’ya artmasıyla Cu^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonunu artırırken, adsorban miktarının artması ise adsorpsiyonu azalttığı görülmektedir. Adsorban miktarı-pH etkileşiminin Cu^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonunda istatistiki olarak önemli oluğu tespit edildi ($p < 0,05$).



Şekil 3.42. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

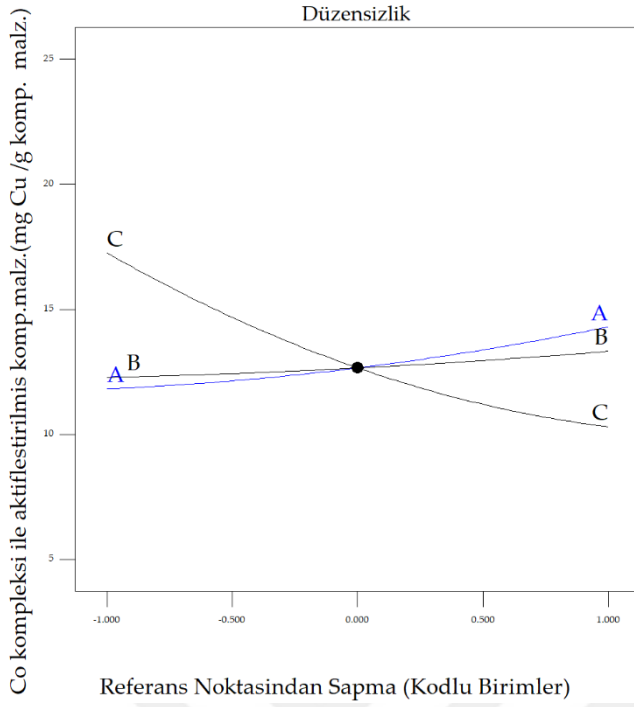
Şekil 3.43'ta Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarı-sıcaklık etkileşimini göstermektedir. Sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye artmasıyla adsorpsiyonda küçük bir artış gözlenmekle birlikte bu artış istatistiki olarak önemlidir. Adsorban miktarındaki artışı 3D grafiğinde net olarak görüleceği üzere adsorbansız azaltıcı yönde etki göstermektedir. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerindeki adsorpsiyonunun istatiki olarak da önemli olduğu söylenebilir.



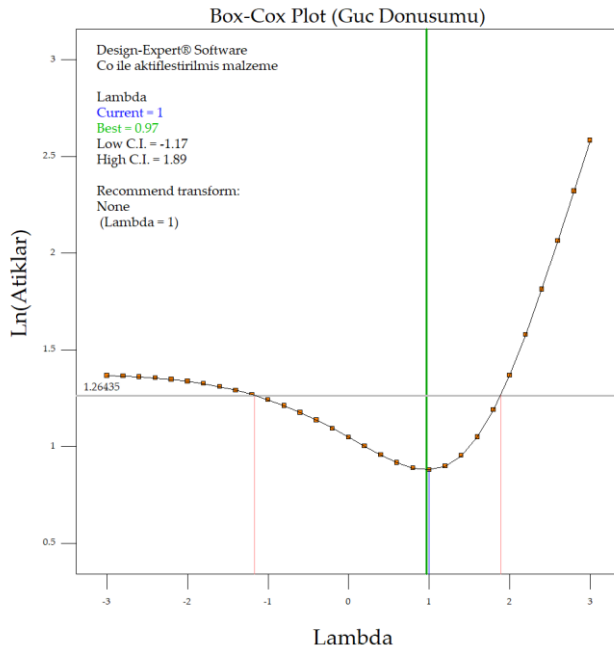
Şekil 3.43. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının gideriminde adsorban miktarı- sıcaklık etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Cu^{2+} iyonlarının (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp üzerindeki adsorpsiyonuna etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren düzensizlik grafiği Şekil 3.44'de verilmiştir. Adsorpsiyona etki eden değişken etkilerinin gösterildiği düzensizlik grafiği kullanışlı ve ideal bir grafik özelliğindedir.

Box-Cox grafiği kullanılan modelin önem derecesini belirlemek ve elde edilen cevaplardan dolayı herhangi bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Şekil 3.45'de Box-Cox grafiği yardımıyla lambda (λ) değeri 0,97 olarak saptandı ve bu değere için model tarafından bir dönüşüm önerilmediğinden herhangi bir dönüşüm yapılmadı.



Şekil 3.44. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği



Şekil 3.45. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği

(ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için önerilen kuadratik modelin alt-üst sınır değerleri Tablo 3.22’de verilmiş olup önem derecesinin 3 olduğu görüldü.

Tablo 3.23. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

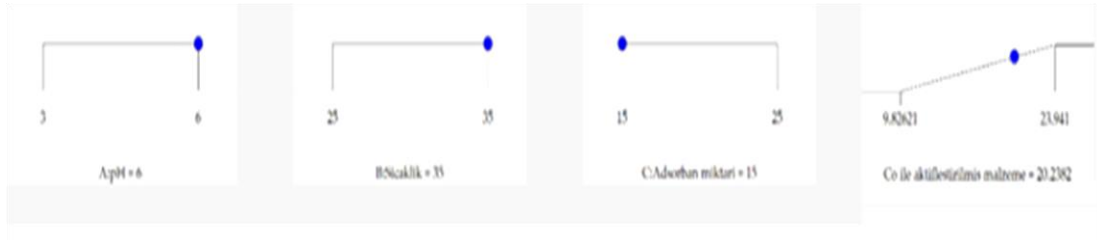
Bağımsız değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	6	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	35	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	15	25	1	1	3
SbCo komp. ZnONp	Aralık	9.82621	23.941	1	1	3

Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin optimize değerleri desteklemesi amacıyla doğrulama deneyleri gerçekleştirildi ve elde edilen deneysel sonuçlar doğrultusunda Cu²⁺ iyonlarının (ZnO-Np & Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Sistem tarafından olası çözüm önerileri Tablo 3.23'te görülmektedir.

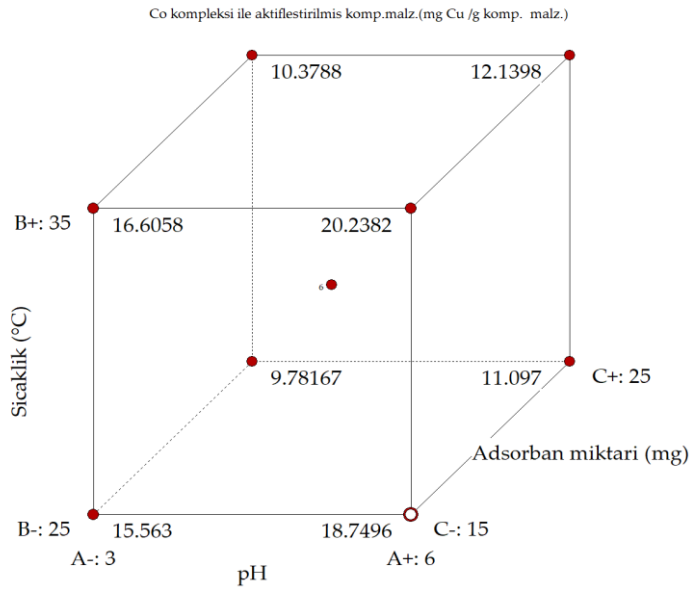
Tablo 3.24. (ZnO-Np&Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu²⁺ iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri

Çözüm sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cu ²⁺ miktarı	İstenirlik	Önerilen
1	6.00	35.000	15.000	20.238	0.714	Önerilen
2	6.00	34.454	15.000	20.128	0.713	
3	6.00	33.907	15.000	20.021	0.711	
4	6.00	32.922	15.000	19.836	0.709	
5	6.00	32.236	15.000	19.714	0.708	
6	6.00	25.000	15.000	18.750	0.707	
7	6.00	25.517	15.000	18.799	0.706	
8	6.00	30.769	15.000	19.471	0.706	
9	6.00	25.619	15.000	18.809	0.706	
10	6.00	30.603	15.000	19.445	0.706	
11	6.00	26.250	15.000	18.874	0.705	
12	6.00	29.443	15.000	19.272	0.705	
13	6.00	29.409	15.000	19.268	0.705	
14	6.00	27.106	15.000	18.970	0.705	
15	6.00	27.890	15.000	19.064	0.705	
16	6.00	28.417	15.000	19.132	0.705	
17	5.65	35.000	15.000	18.228	0.666	
18	6.00	34.454	15.000	18.044	0.658	
19	5.53	33.907	15.000	19.466	0.657	
20	5.44	32.922	15.000	17.913	0.643	
21	5.22	32.236	15.000	18.991	0.623	
22	4.95	25.000	15.000	18.608	0.595	
23	4.61	25.517	15.000	16.882	0.566	
24	4.42	30.769	15.000	16.674	0.551	
25	4.19	25.619	15.000	17.672	0.531	

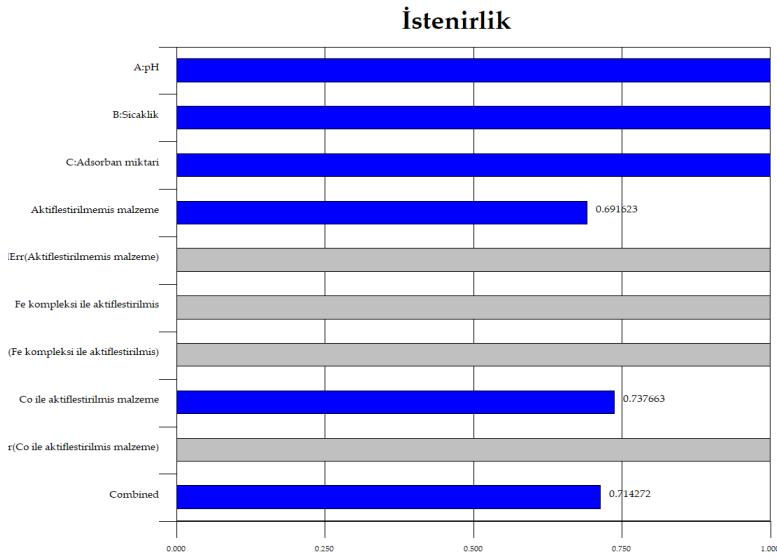
Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin MKT sistemine yüklenerek (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi çalışmalarına ait rampa grafikleri Şekil 3.46’te, değişkenler ve aralıklar ile ilgili MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.47’te, Cu^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin istenirlik grafiği Şekil 3.48’te sunulmuştur.



Şekil 3.46. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderilmesi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi



Şekil 3.47. MKT’nin (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kübik gösterimi



Şekil 3.48. Optimum koşullarda (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Kuadratik modelin %95 güven aralığında olduğuna dair onay raporu Tablo 3.24'te ve kuadratik model katsayıları ve önemleri Tablo 3.25'te verilmiştir.

Tablo 3.25. Kuadratik modelin (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	6.00	3.00	6.00	0.000	Gerçek
B	Sıcaklık	35.00	25.00	35.00	0.000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	15.00	15.00	25.00	0.000	Gerçek

Tablo 3.26. (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
SbCokomp. ZnONp	1.23691	0.521415	-3.46992	0.11142	-0.467837	-0.1114	0.4016	0.14039	1.119
p=	1.23691	0.521415	-3.46992	0.11142	-0.467837	-0.1114	0.4016	0.14039	1.119
Gösterge	$p < ,01$	$,01 \leq p < ,05$	$5 \leq p < ,10$	$p \geq ,10$					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renkli: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Schiff bazları ve kompleksleri birçok alanda (tıbbi, farmakoloji, biyoteknoloji, kozmetik, tarım, alanları ile plastik, boya ve elektronik endüstrisi v.b.) yoğun bir şekilde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar Schiff bazı ve komplekslerinin sentezine ve endüstrinin çeşitli alanlarındaki uygulamalarına yönelmişlerdir. Literatürde Schiff bazı ve komplekslerinin bu alanlardaki uygulamaları üzerine çok sayıda bilimsel çalışma yer almaktadır. Bunlara ilave olarak son zamanlarda sentetik sularda bakır giderimine yönelik çalışmalar da giderek artış göstermektedir.

Bu çalışmada sentetik sularda bakır giderimi etkilerini araştırmak üzere, bir diğer çalışmada literatürde yer alan bir aminotiyofen türevi olan "2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril" bileşiğinin bir salisilaldehit türevi olan "3,5-dikloro-2-hidroksibenzaldehit" bileşiği ile kondensasyon tepkimesi sonucu ilk olarak elde edilen 2-((3,5-dikloro-2-hidroksibenziliden)amino)-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril Schiff bazı (L) ligandının oktahedral geometriye sahip paramagnetik özellikte ve kapalı formülleri $[FeL] \cdot 1.5H_2O$ ve $[CoL] \cdot 1.5H_2O$ şeklinde olan yeni Fe(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi.

Aminotiyofen türevi ile Schiff bazı ligandlarının yapısal karakterizasyonlarını FT-IR, 1H NMR ve $^{13}CNMR$ spektroskopik yöntemlerle birlikte elementel analiz metodu ile karakterize edildi.

Fe(II) ve Co(II) komplekslerinin yapıları FT-IR, kütle, UV-görünür bölge ve XRD spektroskopik yöntemler, TGA-DTA analizi, element analiz ve magnetik süsebtibilite yöntemleri ile aydınlatıldı.

Elde edilen Schiff bazı metal kompleksleri kullanılarak işlevselleştirilmiş süperparamanyetit nanopartiküller sentezlenip karakterize edildikten sonra sentetik sularda bakır giderimi üzerine olan etkileri incelendi.

Kimyasal yöntemle ZnO nanopartikül sentezlenerek hibrit bir nanomalzeme elde etmek için aljinat ile enkapsüle edildi. Elde edilen ZnO-Np, çapraz bağlayıcı özelliğe sahip $CaCl_2$ ile boncuk formuna dönüştürüldü. ZnO-Np&Alg, aminotiyofen ve salisilaldehit türevi Schiff bazının Fe(II) ve Co(II) kompleksleri ile işlevselleştirilerek (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbFeComp ve (ZnO-Np &Alg)-(At&Sa)tSbCoComp olmak üzere üç farklı materyal elde edilmiş oldu. Söz konusu bu üç materyalin sulu ortamdan Cu^{2+} iyonlarını

giderim potansiyellerini incelemek için, ayrı ayrı MKT tasarımları elde edilerek bu doğrultuda uygulamalar yapıldı.

Sentezi gerçekleştirilen ve fonksiyonelleştirilen her bir malzenin sulu ortamlardan Cu^{2+} iyonlarını giderim işleminde, seçilmiş bağımsız değişkenlerin adsorpsiyon süreci üzerine etkileri değerlendirildi ve bu işlemlere ait türetilmiş ve önerilen matematiksel modeller (Eşitlik 3.1-Eşitlik 3.3) oluşturuldu. Her uygulama için ayrı ayrı kuadratik modeller elde edildi ve optimizasyon için belirlenen bağımsız parametrelerin optimum şartlarının, her üç malzeme için de pH: 6, sıcaklık: 25 °C ve adsorban miktarı: 15 mg olduğu tespit edildi.

ANOVA tabloları incelendiğinde ise sentezlenen ve işlevselleştirilmiş her bir malzeme için tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranlarının %96,96' daha yüksek olduğu görüldü ve sunulan varyans analizi regresyon değerlerinin tatmin edici bir seviyede olduğuna karar verildi.

Sonuç olarak, aljinat ile enkapsule edilmiş ve sentezlenen aminotiyofen ve salisilaldehit türevi Schiff bazı Fe(II) ve Co(II) kompleksleri ile işlevselleştirilmiş, ZnO-Np kompozit malzemelerin, Cu^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılması esnasında göstermiş olduğu adsorpsiyon kapasitesi, ağır metaller gibi diğer çevresel kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması işlemlerinde kullanımı için iyi birer aday olduğu görülmektedir.

5. KAYNAKÇA

- Abd Malek, N. N., Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Ismail, K., Hameed, B. H.,** 2020. New magnetic Schiff's base-chitosan-glyoxal/fly ash/Fe₃O₄ biocomposite for the removal of anionic azo dye: an optimized process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146:530-539.
- Abedpour, M., Kamyab Moghadas, B., Tamjidi, S.,** 2020. Equilibrium and kinetic study of simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) by acrylamide-based polymer as effective adsorbent: optimisation by response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(15):3524-3541.
- Adiguzel, R., Ergin, Z., Sekerci, M.,** 2011. Synthesis and structural characterization of bis (2-amino-1, 3, 4-thiadiazolyl) methane complexes. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 33:238-244
- Agarwal, H., Menon, S., Kumar, S. V., Rajeshkumar, S.,** 2018. Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route. *Chemico-Biological Interactions*, 286:60-70.
- Akdeniz, A.,** 2022. Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalizör etkisinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muş.
- Akdeniz, A., Turan, N.,** 2023. Synthesis, characterization, Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck cross-coupling reactions of Schiff base-Pd(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1287:135724.
- Al-Ghouti, M. A., Da'ana, D. A.,** (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393:122383.
- Altner, S.,** (2015). Amino tiyofen bileşiklerinden imin bileşiklerinin sentezlenmesi ve spektroskopik olarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Ardakani, A. A., Kargar, H., Feizi, N.,** 2018. Synthesis, characterization, crystal structures and antibacterial activities of some Schiff bases with N₂O₂ donor sets. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15:1495-1504.
- Bai, X., Li, L., Liu H., Tan, L., Liu, T., Meng, X.,** 2015. Solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and anti-infection application in vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(2):1308–1317.
- Bingöl, M., Turan, N.,** 2019. Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities, *Journal of Molecular Structure*, 1205: 127542.

- Bingöl, M., Turan, N.,** 2020. Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities. *Journal of Molecular Structure*, 1205:127542.
- Buldurun, K., Aras, A., Turan, N.,** 2022. Synthesis and characterization of azo dye complexes as potential inhibitors of acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and glutathione S-transferase. *Chemistry Select*, 7(40): e202203365.
- Buldurun, K., Özdemir, İ.,** 2018. 5-Nitrobenzimidazole containing Pd(II) catalyzed C-C cross-coupling reactions: The effect of the N-substituent of the benzimidazole structure on catalyst activity, *Journal of Molecular Structure*, 1192: 172-177.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E.,** 2020. Synthesis, spectroscopic properties, crystal structures, antioxidant activities and enzyme inhibition determination of Co(II) and Fe (II) complexes of Schiff base. *Research on Chemical Intermediates*, 46;283-297.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E., Aras, A., Mantarçı, A., Çolak, N., Türkan F., Gülçin, İ.,** 2021. Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(17): 6480-6487.
- Bursal, E., Turkan, F., Buldurun, K., Turan, N., Aras, A., Çolak, N., Manikanta M., Yergeri, M. C.,** 2021. Transition metal complexes of a multidentate Schiff base ligand containing pyridine: Synthesis, characterization, enzyme inhibitions and antioxidant properties, and molecular docking studies, *Biometals*, 34(2):393-406.
- Busca, G.,** 2014. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behaviour Heterogeneous Catalytic Materials: Newnes Oxford, 478s
- Canbaz, G. T.,** 2020. Bitkilerden metal nanopartiküllerin sentezi ve fenol ve ağır metal iyon adsorpsiyonunda kullanımının incelenmesi. *Doktora Tezi*. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas
- Cole-Hamilton, D. J. Tooze, R. P.,** 2006. Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and process design, Springer, Dordrecht.
- Cozzi P. G.,** 2004. Metal–salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Review*, 33:410-421.
- Çiftçi, H., Çalışkan, Ç. E., Öztürk, K., Yazıcı, B.,** 2021. Yeşil yöntemle sentezlenen biyoaktif nanopartiküller. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 4(1):29-42.
- Çolak, N., Karayel, A., Buldurun, K., Turan, N.,** 2021. Synthesis, Characterization, Thermal, X-Ray, And Dft Analyses of 6-Tert-Butyl 3-Ethyl 2-[(3-Methoxy/5-Bromo)-2-Hydroxy and (3-Nitro/3-Methoxy) Benzylideneamino]-4, 5-Dihydrothieno [2,3-c] Pyridine-3, 6 (7H)-Dicarboxylate. *Journal of Structural Chemistry*, 62: 37-46.

- Dalia, S. A., Afsan, F., Hossain, M. S., Khan, M. N., Zakaria, C. M., Zahan M. K. E., Ali, M. M.,** 2018. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application, *International Journal of Chemical Studies*, 6(3): 2859-2866.
- Demir, S.,** 2013. İmidazol-4-karboksaldehit türevi Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve kuvantum kimyasal metotlarla modellenmesi, *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Draget, K. I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G.,** 2005. Alginates from algae. polysaccharides and polyamides in the food industry. Properties, production, and patents. *Edited by A. Steinbüchel and S.K. Rhee*, 1-30s.
- Erdik, E.** 1993. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531s
- Eshaghi Malekshah, R., Fahimirad, B., Khaleghian, A.,** 2020. Synthesis, characterization, biomedical application, molecular dynamic simulation and molecular docking of Schiff base complex of Cu(II) supported on Fe₃O₄/SiO₂/APTS. *International Journal of Nanomedicine*, 2583-2603.
- Fakhari, S., Jamzad, M., Kabiri Fard, H.,** 2019. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1):19-24.
- Germanos, G., Youssef, S., Abboud, M.,** 2017. Diffusion and agglomeration of iron oxide nanoparticles in magnetic calcium alginate beads initiated by copper sorption. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(4): 3727-3733.
- Gökbulut, İ., Öztürk, F. S.,** 2018. Gıda mikrokapsülasyonunda aljinat kullanımı. Batman Üniversitesi, *Yaşam Bilimleri Dergisi*, 8(1/2):16-28.
- Hagen, J.,** 2000 Industrial Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hajjami, M., Shirvandi, Z.,** 2020. Pd-Ninhydrin immobilized on magnetic nanoparticles: synthesis, characterization, and application as a highly efficient and recoverable catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki C–C coupling reactions, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17:1059-1072.
- Hokkanen, S., Sillanpää, M.,** 2020. Nano- and microcellulose-based adsorption materials in water treatment. *Advanced Water Treatment*, eds. Sillanpää, M., Elsevier. 1-83s.
- Huili, C., Chang, T. C.,** 1991. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. II. Synthesis and properties of polyamide-azometine ether, *European Polymer of Journal*, 27:35-39.
- Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S.V., Zolfaghari, B.,** 2014. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9:385-406.

- Jian, L., Tingting, L., Sulan, C., Xin, W., Lei, L., Yongmei, W.,** 2006. Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100:1888-1896.
- :
- Jianhua, W., Wen, L. Yuanliang, W.,** 2003. The new Progress in the studies on antibacterial properties of Schiff bases and its metal complexes, *Taylor&Francis*, 178(12): 2563-2579.
- Joseyphus, R. S., Shiju, C., Joseph, J., Dhanaraj, C. J. Arish, D.,** 2014. Synthesis and characterization of metal complexes of Schiff base ligand derived from imidazole2-carboxaldehyde and 4-aminoantipyrine, *Spectrochimica Acta Part A*, 133, 149155.
- Karaca, E. Ö.** 2021. The catalytic activity of new iridium(I) N-heterocyclic carbene complexes for hydrogen transfer reaction of ketones, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*.
- Karimifard, S., Moghaddam, M. R. A.,** 2018. Enhancing the adsorption performance of carbon nanotubes with a multistep functionalization method: Optimization of Reactive Blue 19 removal through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 99:20-29.
- Kaur, Y., Bhatia, Y., Chaudhary, S., Chaudhary, G. R.,** 2017. Comparative performance of bare and functionalize ZnO nanoadsorbents for pesticide removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 234:94-103.
- Kesari, K. K.,** 2017. Perspectives in environmental toxicology. Environmental Science and Engineering, Subseries: Environmental Science.
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., Buszewski, B.,** 2017. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249:37-52.
- Kumar, S., Dhar, D. N. Saxena P. N.,** 2009. Applications of Metal Complexes of Schiff Bases-A Review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68:181-187.
- Lee, S. D., Nam, S. H., Kim, M. H., Boo, J. H.,** 2012. Synthesis and photocatalytic property of ZnO nanoparticles prepared by spray-pyrolysis method. *Physics Procedia*, 32:320-326.
- Madhumitha, G., Roopan, S. M.,** 2013. Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using Cocos nucifera coir extract and its larvicidal activity. *Industrial Crops and Products*, 43:631-635.
- Meena, S., Vaya, D., Das, B. K.,** 2016. Photocatalytic degradation of malachite green dye by modified ZnO nanomaterial. *Bulletin of Materials Science*, 39(7):1735-1743.
- Miri, A., Mahdinejad, N., Ebrahimi, O., Khatami, M., Sarani, M.,** 2019. Zinc oxide nanoparticles: Biosynthesis, characterization, antifungal and cytotoxic activity. *Materials Science and Engineering: C*, 104:109981.

- Mohammadi, A., Doctorsafaei, A. H., Burujeny, S. B., Rudbari, H. A., Kordestani, N., Najafabadi, S. A. A.,** 2020. Silver(I) complex with a Schiff base ligand extended waterborne polyurethane: A developed strategy to obtain a highly stable antibacterial dispersion impregnated with *in situ* formed silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 381: 122776.
- Mondal, N., Dey, D. K., Mitra, S.,** 2000. Synthesis and structural characterization of mixed ligand η^1 -2-hydroxyacetophenone complexes of cobalt(III). *Polyhedron*, 19(28): 2707-2711.
- Nair, A. T., Makwana, A. R. Ahammed, M. M.,** 2014. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A review. *Water Science and Technology*, 69(3): 464–478.
- Nava, O. J., Luque, P. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltrán, A., Mota-González, M. L., Olivás, A.,** 2017. Influence of *Camellia sinensis* extract on zinc oxide nanoparticle green synthesis. *Journal of Molecular Structure*, 1134:121-125.
- Nematidil, N., Sadeghi, M., Nezami, S., Sadeghi, H.,** 2019. Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal Pb^{2+} and Hg^{2+} ions. *Carbohydrate polymers*, 222:114971.
- Oduncu, B. A.,** (2024). 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril sentezi, salisilaldehit türevleri ile kenetlenmesi; Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve bazı biyolojik aktivitelerinin incelenmesi. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tunceli.
- Pavithra, S., Thandapani, G., Sugashini, S., Sudha, P. N., Alkhamis, H. H., Alrefaei, A. F., Almutairi, M. H.,** 2021. Batch adsorption studies on surface tailored chitosan/orange peel hydrogel composite for the removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from synthetic wastewater. *Chemosphere*, 271:129415.
- Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., Tsumaki, T.,** 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzring, *Liebigs Annalen der Chemie*, 492:81-127.
- Reghioua, A., Barkat, D., Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Khan, M. R.,** 2021. Synthesis of Schiff's base magnetic crosslinked chitosan-glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced adsorption of organic dye: modeling and mechanism study. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 20:100379.
- Salam, H. A., Rajiv, P., Kamaraj, M., Jagadeeswaran, P., Gunalan, S., Sivaraj, R.,** 2012. Plants: Green route for nanoparticle synthesis. *International Research Journal of Biological Sciences*, 1(5):85-90.

- Samy, A., El-Sherbiny, A. E., Menazea, A.,** 2019. Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62 (The First International Conference on Molecular Modeling and Spectroscopy 19-22 February), 29-37.
- Sangeetha, G., Rajeshwari, S., Venkatesh, R.,** 2011. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*; 46:2560-2566.
- Sarapuu, A., Vaik, K., Schiffrin, D.J. Tammeveski K.,** 2003. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541: 23-29.
- Schiff, H.,** 1869. Untersuchungen über salicinderivate, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150:193-200.
- Setoodehkhah, M., Momeni, S.,** 2018. Water soluble schiff base functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nano-Particles as a novel adsorbent for the removal of Pb(II) and Cu(II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28:1098-1106.
- Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J.O., Suleiman, M. A. T.,** 2021. A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11:1-41.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S. K., Poinern, G. E. J.,** 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8:7278-7308.
- Tao, X., Wang, S., Li, Z., Zhou, S.,** 2021. Green synthesis of network nanostructured calcium alginate hydrogel and its removal performance of Cd²⁺ and Cu²⁺ ions. *Materials Chemistry and Physics*, 258:123931.
- Thakur, S., Sharma, B., Verma, A., Chaudhary, J., Tamulevicius, S. Thakur, V. K.,** 2016. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 198: 143–159.
- Turan, F.,** 2017. Keçiboynuzundan sıvı şeker eldesi ile adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması. *Yüksek Lisans Tezi*. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir, 32s.
- Turan, N., Bingöl, M., Savci, A.,** 2021. Synthesis, structural studies and antioxidant activities of M(II) complexes with NOS donor schiff base ligand. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 39(3):279-289.
- Turan, N., Buldurun, K., Alan, Y.,** 2019. Synthesis, characterization, antioxidant, antimicrobial and DNA binding properties of ruthenium(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of Schiff base containing *o*-vanillin. *Research on Chemical Intermediates*, 45: 3525-3540.

- Turan, N., Buldurun, K., Gündüz, B., Çolak, N.,** 2019. Synthesis and structures of Fe(II), Zn(II) and Pd(II) complexes with a Schiff base derived from methyl 2-amino-6-methyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carboxylate and comparison of their optical constants for different solvents and molarities, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(9):1028-1040.
- Turan, N., Savci, A., Buldurun, K.,** 2016. Synthesis and chemical structure elucidation of two Schiff base ligands, their iron(II) and zinc(II) complexes, and antiradical, antimicrobial, antioxidant properties. *Letters in Organic Chemistry*, 13(5):343-351.
- Turan, N., Taniş, E., Buldurun, K., Çolak, N.,** 2021. Synthesis, structure, DFT calculations, and in silico toxic potential of Ni(II), Zn(II), and Fe(II) complexes with a Tridentate Schiff Base, *Russian Journal of General Chemistry*, 91(8):1572-1577.
- Van Santen, R. A.,** 2012. Heterogeneous Catalysis: from principles to applications; Beller, M., Renken, A., van Santen, R., Eds.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 113-151p.
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., Huang, J., Ok, Y.S., Chen, J., Gao, B.,** 2018. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 49(4):318-356.
- Weijiang, Z., Yace, Z., Yuvaraja, G., Jiao, X.,** 2017. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous environment using eco-friendly chitosan schiff's base & Fe₃O₄ (CSB & Fe₃O₄) as an adsorbent; kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105:422-430.
- Yadav, K. K., Ojha, M., Pariary, R., Arakha, M., Bhunia, A., Jha, S.,** 2022. Zinc oxide nanoparticle interface moderation with tyrosine and tryptophan reverses the pro-amyloidogenic property of the particle. *Biochimie*, 193:64-77.
- Yavuz, İ., Yılmaz, E.Ş.,** 2021. Biyolojik sistemli nanopartiküller. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 2(1):93-108.
- Yılmaz, S.,** (2020). *Plantago Lanceolata* bitkisinin doku kültürüne rejenerasyonu, bitki ekstraktından nanopartikül sentezi, antibakteriyel ve yara iyileştirici etkisinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 17-20.