

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAĞIT ENDÜSTRİSİ AĞARTMA UYGULAMALARI İÇİN NaClO_2
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU
VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Tuğba UĞUR GENÇ

Kimya Anabilim Dalı

OCAK 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ AĞARTMA UYGULAMALARI İÇİN NaClO₂
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU
VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Tuğba UĞUR GENÇ

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat TUNA

OCAK 2025

Tuğba UĞUR GENÇ tarafından hazırlanan “Kağıt Endüstrisi Ağartma Uygulamaları İçin NaClO_2 Katalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Kullanımının Araştırılması” adlı tez çalışması 22.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Sefa DURMUŞ Düzce Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Yusuf ATALAY Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Murat TUNA (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA ÖZAK Düzce Üniversitesi	

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum **“KAĞIT ENDÜSTRİSİ AĞARTMA UYGULAMALARI İÇİN NaClO₂ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI”** başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(22/01/2025).

Tuğba UĞUR GENÇ





Sevgili UĞUR Aileme ve Eşim Gökhan'a...



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, beni destekleyen sevgili danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat TUNA'ya en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Sizden öğrenebileceğim daha çok şeyin olduğunu bilmek, akademik hayatımın en kıymetli motivasyonlarından biri olmuştur.

Doktora tez konum kapsamında pek çok değerli çalışmayı benimle paylaşan, bilgi ve görüşleriyle tezime zenginlik katan Sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teşekkür eder, kendisine duyduğum saygıyı ifade etmek isterim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, her düştüğümde beni kaldıran, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve doktora sürecimde onları ihmal etmeme rağmen bana güç veren sevgili annem Emine UĞUR, babam Fahrettin UĞUR ve kardeşim Emre UĞUR'a ne kadar teşekkür etsem azdır. Bu zorlu süreçte sizin varlığınız ve desteğiniz, benim için her şeyden daha değerliydi. Sizlere sonsuz minnettarım.

Bu yoğun koşturmacam içinde uzak kalmamıza rağmen her zaman yanımda olan, sevgisi ve anlayışıyla beni motive eden sevgili eşim Gökhan GENÇ'e derin sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktora çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Büşra GENÇOĞLU ve Ahmet Berat KARABİNA'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktora sürecimde 4 yıl boyunca “YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar-Akıllı ve Yenilikçi Alanlar Doktora Bursiyeri” olarak destek almamı sağlayan Sayın YÖK'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ayrıca, yine doktora sürecimde 3 yıl boyunca “TÜBİTAK 2211/A Genel Doktora Bursiyeri” olarak destek veren Sayın TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Tuğba UĞUR GENÇ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Schiff Bazı Keşfi ve Özellikleri	5
2.2. Schiff Bazlarının Sentezi	6
2.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	8
2.4. Schiff Bazlarında Tautomerizm	9
2.5. Schiff Bazının Diğer Elde Yöntemleri	9
2.6. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	13
2.7. Schiff Bazı Metal Kompleksleri	14
2.8. Schiff Bazı Metal Kompleksleri Uygulama Alanları	16
2.8.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları	16
2.8.2. Schiff bazı metal komplekslerinin tıp sektöründeki uygulamaları	18
2.8.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları	20
2.8.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması	21
2.9. Schiff bazlarının yapısal özellikleri	22
2.9.1. Schiff bazlarının FT-IR spektrumu	22
2.9.2. Schiff bazlarının NMR spektroskopisi	24
2.9.3. Schiff bazlarının Uv-Vis spektroskopisi	26
2.9.4. Schiff Baz Metal Komplekslerinde Manyetik Moment	27
2.10. Metal İçeren Polimerler	29
2.11. Ağartma	31
2.11.1. Klor dioksit ajanı ile ağartma	32
2.11.2. Hidrojen peroksit ajanı ile ağartma	35
3. KÂĞIT HAMURU ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ VE LİGNİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA AĞARTMA KATALİZÖRLERİNİN ÖNEMİ ..	37
3.1. Kağıt Hamuru Özellikleri	37
3.2. Kağıt Hamuru Üretimi	39
3.3. Kağıt Hamurundan Ligninin Uzaklaştırılmasında Ağartma Ajanlarının Kullanımı	42
3.4. Kağıt Hamurundan Lignin Uzaklaştırılması İşleminde Ağartma Katalizörlerinin Kullanılması	45

3.5. Literatür Araştırması	46
4. MATERYAL VE METOT	57
4.1. Kullanılan Cihazlar	57
4.2. Materyal.....	58
4.3. AzEAMB-Schiff Bazı Ligandı Sentezi	58
4.4. Template Yöntem İle Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi	59
4.5. Metal İçeren Poliüretan Polimerlerinin(PUP) Sentezi.....	61
5. DENEYSEL BULGULAR.....	63
5.1. AzEAMB'nin spektroskopik analizleri	63
5.2. AzEAMB Komplekslerinin Spektroskopik Analizleri	72
5.4. AzEAMB poliüretan polimerlerinin spektroskopik analizleri	88
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	93
6.1. Kağıt Hamuru Ağartma Çalışmaları.....	93
6.2. Beyazlık Testi Ölçüm Sonuçları.....	97
6.3. Sem Analizi Sonuçları	99
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	105
KAYNAKLAR.....	109
EKLER.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	139

KISALTMALAR

DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EtOH	: Etil alkol
MeOH	: Metil alkol
THF	: Tetrahidrofuran
NaOH	: Sodyum hidroksit
TDI	: 2,4-toluen diizosiyanat
P₂O₅	: Fosfor pentoksit
NaClO₂	: Sodyum klorit
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
UV-Vis.	: Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
MALDI-TOF	: Matrix-assisted laser desorption/ionization-Time of Flight (Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi)
LMCT	: Ligand-to-Metal Charge-Transfer (Liganddan metale yük transferi)
pH	: Hidrojen iyonunun aktivitesinin eksi logaritması
Ar	: Argon gazı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_d	: Bozunma geçiş sıcaklığı
TG	: Termogravimetri
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
R	: Beyazlık değeri
AzEAMB	: 4,4'-(((azandiylbis(ethane 2,1diyl))bis (azanilidene)) bis (methanylidene)) bis(benzene-1,3-diol)
PUP	: Poliüretan polimeri
K	: AzEAMB metal kompleksi

T : Metal asetat tuzu



SİMGELER

cm	: Santimetre
dk	: Dakika
sa	: Saat
°C	: Santigrat derece
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
g	: Gram
M	: Molarite
µl	: Mikrolitre
µM	: Mikro molar
ppm	: Milyonda bir birim
m/z	: Kütle/ yük
Log ε	: e tabanındaki logaritma



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. AzEAMB karşılaştırmalı deneysel ve teorik FT-IR değerleri.	65
Tablo 5.2. AzEAMB ligandı için deneysel ve teorik ¹ H-NMR spektrum değerleri..	69
Tablo 5.3. AzEAMB'nin deneysel ve teorik Uv-Vis. absorbans değerleri.	71
Tablo 5.4. AzEAMB komplekslerinin deneysel ve teorik FT-IR değerleri.	78
Tablo 5.5. AzEAMB komplekslerinin deneysel ve teorik Uv-Vis. absorpsiyon değerleri.	83
Tablo 5.6. AzEAMB komplekslerinin Bohr magnetonu ve Uv-Vis. geçişleri.....	84
Tablo 5.7. AzEAMB PUP Mn(II) ve AzEAMB PUP Co(II)'nin FT-IR değerleri. ..	90
Tablo 5.8. Poliüretan polimerlerinin termal özellikleri(°C).	92
Tablo 6.1. Beyazlık testi ölçüm sonuçları (1).	98
Tablo 6.2. Beyazlık testi ölçüm sonuçları (2).	99





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı	5
Şekil 2.2. Schiff bazının sentezi	6
Şekil 2.3. Karbinolaminden Schiff bazının sentezi.	7
Şekil 2.4. Schiff bazında tautomerleşme.	9
Şekil 2.5. Schiff bazı molekülünün tautomer formu.	9
Şekil 2.6. Primer aminlerden türetilen imin.	10
Şekil 2.7. Anilinden türetilen imin.	10
Şekil 2.8. Hidrazinden türetilen hidrazon.	11
Şekil 2.9. Hidroksil aminden türetilen oksim.	11
Şekil 2.10. Aminoasitlerden türetilen imin.	11
Şekil 2.11. Sübstitüe aromatik aminlerden meydana gelen imin.	12
Şekil 2.12. Diaminden diimin eldesi.	12
Şekil 2.13. Semikarbazitten semikarbazon eldesi.	13
Şekil 2.14. Schiff bazlarının sınıflandırılması	13
Şekil 2.15. ONO, NNO, ONS, NO, ONNO ve NNNN tipi ligand kompleksleri tipleri örnekleri	14
Şekil 2.16. Metal-salen kompleksi [53].	15
Şekil 2.17. Azo- Schiff bazlarının sentezi.	22
Şekil 2.18. Organik bileşiklerde elektronik geçişler.	26
Şekil 2.19. Metal komplekslerinde elektronik geçişler.	27
Şekil 2.20. Manyetik süsseptibilite formülü.	29
Şekil 2.21. Metal içeren polimerin sınıflandırılması.	30
Şekil 3.1. Selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısı [114].	38
Şekil 3.2. Kağıt hamuru oluşumu [6].	40
Şekil 3.3. Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde kullanılan prosesler [118].	40
Şekil 3.4. Kağıt yapım aşaması [120].	41
Şekil 3.5. (a)M/s ve (b)k/M ⁻¹ .s ⁻¹ / [OH ⁻] Brilliant Blue-R boyalarının ClO ₂ ile renk gideriminin grafiği.	47
Şekil 3.6. TiO ₂ /SiO ₂ bazlı bir fotokatalizörlerin sentez aşaması.	48
Şekil 3.7. Azo boyası olan Amaranth'ın klor dioksit (ClO ₂) ile oksidasyonu.	49
Şekil 3.8. (a) ClO ₂ katalitik oksidasyon grafiği ve (b)CuO (n) -La ₂ O ₃ / gama-Al ₂ O ₃ molekül yapısı.	50
Şekil 3.9. ClO ₂ ile yapılan ağartma işlemi sonucu grafiği.	51
Şekil 3.10. (a)Hipoklorit (H), trietilendiamin (DABCO) ve (b)N-karboksimetil trietilendiamin (CMDABCO) viskozite grafiği.	52
Şekil 3.11. Fenol bileşiğinin sodyum hipoklorit ile reaksiyonu.	53
Şekil 3.12. Kompleks yapısı(M;Fe ve Mn).	53
Şekil 3.13. Schiff baz ligandları (H ₂ L ¹ -H ₂ L ⁵)'in yapıları.	54
Şekil 3.14. Lignin türevi metal komplekslerinin molekül yapısı.	54
Şekil 4.1. AzEAMB'nin molekül yapısı.	58
Şekil 4.2. AzEAMB komplekslerinin molekül yapısı.	59

Şekil 4.3. AzEAMB poliüretan polimerinin(PUP) molekül yapısı.	61
Şekil 5.1. AzEAMB'nin FT-IR ve teorik IR spektrumları.	65
Şekil 5.2. AzEAMB'nin ¹ H-NMR spektrumu.	66
Şekil 5.3. AzEAMB'nin teorik ¹ H-NMR spektrumu.	67
Şekil 5.4. AzEAMB'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	68
Şekil 5.5. AzEAMB'nin teorik ¹³ C-NMR spektrumu.	68
Şekil 5.6. AzEAMB'nin teorik molekül yapısı proton numaralandırılması.	69
Şekil 5.7. AzEAMB'nin teorik molekül yapısı karbon numaralandırılması.	69
Şekil 5.8. AzEAMB'nin deneysel ve teorik Uv-Vis. grafiği.	71
Şekil 5.9. AzEAMB'nin MALDİ-TOF spektrumu.	72
Şekil 5.10. AzEAMB Co(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	74
Şekil 5.11. AzEAMB Cu(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	75
Şekil 5.12. AzEAMB Mn(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	75
Şekil 5.13. AzEAMB Fe(III) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	76
Şekil 5.14. AzEAMB Ni(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	76
Şekil 5.15. AzEAMB Zn(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	77
Şekil 5.16. AzEAMB Cd(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.	77
Şekil 5.17. AzEAMB Co(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	79
Şekil 5.18. AzEAMB Cu(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	80
Şekil 5.19. AzEAMB Mn(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	80
Şekil 5.20. AzEAMB Fe(III)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	81
Şekil 5.21. AzEAMB Ni(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	81
Şekil 5.22. AzEAMB Zn(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	82
Şekil 5.23. AzEAMB Cd(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları. .	82
Şekil 5.24. AzEAMB Co(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	85
Şekil 5.25. AzEAMB Cu(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	85
Şekil 5.26. AzEAMB Fe(III)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	86
Şekil 5.27. AzEAMB Mn(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	86
Şekil 5.28. AzEAMB Zn(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	87
Şekil 5.29. AzEAMB Ni(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	87
Şekil 5.30. AzEAMB Cd(II)'nin MALDİ-TOF. spektrumları.	88
Şekil 5.31. AzEAMB Mn(II) ve AzEAMB PUP Mn(II)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	89
Şekil 5.32. AzEAMB Co(II) ve AzEAMB PUP Co(II)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	89
Şekil 5.33. AzEAMB PUP Mn(II)'nin TG/DSC termal analiz diyagramı.	91
Şekil 5.34. AzEAMB PUP Co(II)'nin TG/DSC termal analiz diyagramı.	91
Şekil 5.35. AzEAMB PUP Mn(II)'nin MALDİ-TOF spektrumu.MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214.	92
Şekil 5.36. AzEAMB PUP Co(II)'nin MALDİ-TOF spektrumu.MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214.	92
Şekil 6.1. pH-4 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası.	95
Şekil 6.2. pH-5 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(sadece NaClO ₂).	95
Şekil 6.3. pH-5 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası.	96
Şekil 6.4. pH-7 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(1).	96
Şekil 6.5. pH-7 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(2).	97
Şekil 6.6. İşlenmemiş kağıt hamurunun RGB color dedector mobil uygulaması ile ölçümü.	98

- Şekil 6.7.** pH-4 'te (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) AzEAMB Ni(II), (c) AzEAMB Mn(II), (ç) AzEAMB Cu(II), (d) AzEAMB Co(II), (e) AzEAMB PUP-Mn(II), (f) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörleri SEM görüntüleri. . 100
- Şekil 6.8.** pH-5'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) 1600 µl NaClO₂, (c) 1200 µl NaClO₂, (ç) 800 µl NaClO₂, (d) 400 µl NaClO₂, (e) AzEAMB Ni(II), (f) AzEAMB Mn(II), (g) AzEAMB Cu(II), (ğ) AzEAMB Co(II), (h) AzEAMB PUP-Mn(II), (ı) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörleri SEM görüntüleri. 101
- Şekil 6.9.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) 3200 µl NaClO₂, (c) 1600 µl NaClO₂ SEM görüntüleri. 102
- Şekil 6.10.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Ni(II) Tuzu, (c) AzEAMB Ni(II) katalizörü SEM görüntüleri. 102
- Şekil 6.11.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Mn(II) Tuzu, (c) AzEAMB Mn(II) katalizörü, (d) AzEAMB PUP-Mn(II) katalizörü SEM görüntüleri. 102
- Şekil 6.12.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Co(II) Tuzu, (c) AzEAMB Co(II) katalizörü, (d) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörü SEM görüntüleri. 103
- Şekil 6.13.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Cu(II) Tuzu, (c) AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri. 103
- Şekil 6.14.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Mn(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Mn(II) katalizörü SEM görüntüleri. 103
- Şekil 6.15.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri. 103
- Şekil 6.16.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Co(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Co(II) katalizörü SEM görüntüleri. 104
- Şekil 6.17.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Mn(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Mn(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri. 104
- Şekil 6.18.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Mn(II)-Co(II)), (c) AzEAMB Mn(II)-AzEAMB Co(II) katalizörü SEM görüntüleri. 104
- Şekil 6.19.** pH-7'de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Co(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Co(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri. 104







KAĞIT ENDÜSTRİSİ AĞARTMA UYGULAMALARI İÇİN NaClO₂ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Kağıt endüstrisi, modern toplumların ekonomik ve teknolojik gelişiminde kritik bir rol oynamaktadır. M.Ö. 2. yüzyılda Çin'de başlayan kağıt üretimi, sanayi devrimi ile birlikte dünya çapında büyük bir hızla yayılmış ve günümüzde çok çeşitli uygulamalar için milyonlarca ton kağıt üretilmektedir. Kağıt, yalnızca yazılı iletişim için değil, aynı zamanda paketlenme, sanayi, sağlık ve hijyen gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu büyüme süreci boyunca kağıt üretimi teknolojileri sürekli olarak gelişmiş, üretim süreçleri daha verimli ve çevre dostu hale gelmektedir. Kağıt endüstrisi günümüzde, küresel ekonomiye büyük katkı sağlarken, sürdürülebilir üretim modelleri ile çevresel etkilerini azaltma yolunda önemli adımlar atmaktadır [1].

Endüstride kullanılan kağıt hamuru, selüloz liflerinden oluşan bir malzemedir ve genellikle odun, geri dönüştürülmüş kağıt veya tarımsal yan ürünlerden elde edilmektedir. Selüloz liflerinin yapısında hemiselüloz, lignin, reçineler ve çeşitli mineral maddeler de bulunmaktadır. Kağıt hamurunun temel bileşeni olan selüloz, uzun zincirli polisakkaritlerden oluşur ve kağıt üretimi için gerekli dayanıklılığı ve yapıyı sağlamaktadır. Ancak, hamurun içinde doğal olarak bulunan lignin gibi diğer bileşenlerin çıkarılması gerekmektedir. Çünkü bu maddeler kağıdın renk kalitesini düşürmekte ve zamanla kağıdın sararmasına yol açmaktadır [2].

Kağıt hamuru ağartma işlemi, selüloz liflerinden lignin ve diğer renk veren maddelerin çıkarılması amacıyla uygulanmaktadır. Ağartma işlemi kağıt üretiminin önemli bir aşamasıdır, çünkü ağartılmış hamurdan elde edilen kağıt daha beyaz, parlak ve yüksek kaliteli olmaktadır. Ağartma işlemi genellikle birkaç farklı aşamadan oluşur ve bu süreçlerin her biri, hamurdaki renkli bileşenlerin oksidasyon veya indirgenme yoluyla giderilmesini sağlamaktadır. Günümüzde kullanılan yaygın ağartma yöntemleri arasında klor dioksit (ClO₂) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) yer almaktadır. Bu kimyasallar, lignin ve diğer renk veren bileşiklerle reaksiyona girerek onları çözünür hale getirir ve kağıt hamurundan uzaklaştırmaktadır. Bu süreç, endüstriyel ölçekte sürekli iyileştirilmektedir ve hem maliyet etkinliği hem de çevre dostu özellikleri ile dikkat çekmektedir [3].

Hidrojen peroksit ve klor dioksit, kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ağartıcı kimyasallardır. Hidrojen peroksit, güçlü oksidatif özellikleri sayesinde lignin ve diğer renkli bileşenlerin etkin bir şekilde parçalanmasını sağlamaktadır. Özellikle daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi ve çevreye zararsız yan ürünler üretmesi, onu çevre dostu bir seçenek haline getirmektedir. Hidrojen peroksit, organik bileşenlerle reaksiyona girerek oksidasyon yoluyla renkli maddeleri beyazlatır ve bu süreç sırasında selüloz liflerine zarar vermemektedir. Bu durum, elde edilen kağıdın mukavemetini artırır ve uzun süreli dayanıklılık sağlamaktadır. Bunun yanında, hidrojen peroksit kullanımı, kimyasal tüketimini ve enerji harcamalarını azaltarak maliyet verimliliği sunmaktadır.

Klor dioksit ise geleneksel klor bazlı ağartma kimyasallarına göre daha güvenli ve etkili bir seçenektir çünkü klorlu organik bileşiklerin oluşumunu önemli ölçüde azaltmaktadır. Klor dioksit ile yapılan ağartma işlemi, daha düşük sıcaklıklarda ve optimize edilmiş sürelerde yüksek verim sağlamaktadır. Bu özellik, enerji tüketiminin düşmesine ve dolayısıyla üretim maliyetlerinin azalmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, selüloz liflerinin yapısına zarar vermeyerek yüksek kaliteli kağıt üretimini desteklemektedir. Klor dioksitin oksidasyon gücü yüksek olmasına rağmen, selektif davranarak sadece lignin gibi hedeflenen bileşenleri oksitler ve böylece selülozun zarar görmesini engellemektedir. Bu nedenle, kağıt endüstrisinde tercih edilen bir ağartma maddesi olarak ön plana çıkmaktadır.

Son yıllarda, kağıt hamuru ağartma işlemlerinde Schiff baz metal komplekslerinin kullanımı üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır. Bu kompleksler, metal iyonları ile Schiff baz ligandlarının koordinasyonundan oluşur ve güçlü katalitik özellikler sergilemektedir. Schiff bazları, organik kimyada çok dişli ligandlar olarak bilinir ve metallere bağlanarak oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar. Bu özellikleri sayesinde, kağıt hamuru ağartma işlemlerinde kullanılan oksidatif kimyasallarla birlikte etkileşime girerek kimyasal reaksiyonları hızlandırabilir ve süreci daha verimli hale getirebilmektedirler. Örneğin, Co(II), Zn(II) ve Mn(III) gibi metal kompleksleri, hidrojen peroksit ve klor dioksit ile reaksiyona girerek güçlü oksidanlar oluşturur ve lignin yapısını daha etkin bir şekilde parçalamaktadır. Bu komplekslerin kullanımı, enerji tüketiminin azaltılmasına ve düşük sıcaklıklarda bile yüksek verimli ağartma sağlanmasına olanak tanımaktadır. Bu durum, kimyasal tüketimini azaltarak çevresel etkiyi minimuma indirir ve maliyetleri düşürmektedir. Schiff baz komplekslerinin bu avantajları, endüstriyel ölçekte kullanılmalarını teşvik etmektedir ve kağıt endüstrisinin sürdürülebilirlik hedeflerine katkıda bulunmaktadır [4].

Kağıt endüstrisi, modern toplumların ihtiyacını karşılamak için sürekli olarak kendini geliştiren bir sektördür. Sürdürülebilir üretim hedeflerine ulaşmak amacıyla, kimyasal süreçlerin optimizasyonu ve çevre dostu uygulamaların benimsenmesi büyük önem taşımaktadır. Hidrojen peroksit ve klor dioksit gibi çevreye duyarlı ağartıcıların kullanımı bu sürecin bir parçasıdır. Bununla birlikte, Schiff baz metal komplekslerinin katalitik özelliklerinin keşfedilmesi ve bu komplekslerin ağartma proseslerine entegrasyonu, kağıt üretim süreçlerinde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Gelecekte bu komplekslerin kullanımıyla, daha verimli, çevre dostu ve düşük maliyetli üretim süreçleri geliştirilmesi mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada 2,4-dihidroksibenzaldehit ile dietilentriamin kullanılarak Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandın $M(OAc)_2 \cdot XH_2O$ asetat tuzlarıyla (M; Co(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Cd(II)), DCM/MeOH içerisinde metal kompleksleri, template kompleksleşme yöntemleri uygulanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerden Co(II) ve Mn(II) kompleksleri ise toluen 2,4-diizosiyanat kullanılarak poliüretan polimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerlerin termal davranışları TG/ DSC tekniği ile incelenmiştir. Sentezlenen tüm komplekslerin karakterizasyonları FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-MS ve UV-Vis. spektroskopi teknikleri, manyetik süseptibilite ölçümü, termal olarak bozunma noktası tayini ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir.

Kağıt hamurunun ağartılması (ligninin uzaklaştırılması) aşaması, sentezlenen Schiff bazı metal kompleksleri ile sodyum klorit ($NaClO_2$) kullanılarak hazırlanan pH-4, pH-5 ve pH-7 tamponunda deneysel bir prosedür izlenerek gerçekleştirilmiştir. Beyazlık testi ölçümü için RGB Color Dedector mobil uygulamasından yararlanılmıştır. Ayrıca

yüzeydeki liflerin durumunu morfolojik olarak incelemek için SEM analizi, yapıda liginin parçalanmasını tespit etmek için ise de FT-IR analizleri yapılmıştır.





THE PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND USING INVESTIGATION OF NaClO₂ CATALYSTS FOR THE PAPER INDUSTRY BLEACHING APPLICATIONS

SUMMARY

The paper industry has been a cornerstone of economic and technological advancement in modern societies. Paper production, which traces its origins back to 2nd century BCE China, became a global phenomenon during the Industrial Revolution and has since evolved into a critical industry. Today, millions of tons of paper are produced annually, serving a wide variety of purposes. Although initially linked predominantly to written communication, paper has become essential in diverse fields such as packaging, industrial applications, healthcare, and hygiene. This expansion has been driven by continuous technological innovations, which have enhanced production processes, making them more efficient and environmentally friendly. The modern paper industry not only supports the global economy but also demonstrates a strong commitment to sustainability by adopting eco-friendly production models. These efforts underscore the industry's role in balancing economic contributions with environmental stewardship, a priority in today's resource-conscious world [1].

At the heart of paper production is paper pulp, a material primarily made of cellulose fibers derived from sources such as wood, recycled paper, and agricultural by-products. In addition to cellulose, pulp contains hemicellulose, lignin, resins, and various mineral substances. Among these, cellulose is the most important component, as it is a long-chain polysaccharide that provides the strength and structure necessary for producing durable paper. However, other components, especially lignin, must be removed to ensure high-quality production. Lignin not only compromises the brightness and durability of paper but also causes discoloration and yellowing over time. Consequently, cleaning and bleaching processes are employed to eliminate these impurities, resulting in paper that is brighter, stronger, and more resistant to degradation. These processes are critical to achieving the high standards expected in modern applications of paper [2].

Bleaching is one of the most significant stages in the paper production process. It involves removing lignin and other color-causing compounds from cellulose fibers to improve the brightness and whiteness of the resulting paper. Modern bleaching methods are composed of multiple stages, each aimed at oxidizing or reducing specific undesirable components. The primary bleaching agents used in the industry today are chlorine dioxide (ClO₂) and hydrogen peroxide (H₂O₂). These agents react with lignin and other compounds, rendering them soluble and allowing their removal from the pulp. Advances in these techniques have focused on optimizing cost efficiency and environmental compatibility. By adopting such innovative methods, the paper industry continues to enhance its ability to produce high-quality products while minimizing its environmental footprint [3].

Hydrogen peroxide is among the most widely used bleaching agents in the paper industry, primarily because of its powerful oxidative properties. It effectively breaks down lignin and other color-causing compounds, ensuring a high degree of brightness in the final product. One of its standout features is its ability to operate at lower temperatures, which significantly reduces energy consumption. Additionally, the by-products of hydrogen peroxide decomposition are environmentally benign, making it a preferred choice for sustainable paper production. The chemical works by reacting with organic compounds in an oxidative process, removing colorants while preserving the integrity of cellulose fibers. This ensures that the paper produced is not only visually appealing but also mechanically strong and durable. Furthermore, the use of hydrogen peroxide minimizes the consumption of other chemicals and reduces overall energy costs, providing both environmental and economic advantages.

Chlorine dioxide is another pivotal bleaching agent used in the paper industry. Compared to traditional chlorine-based chemicals, it offers safer and more efficient properties. One of its major advantages is its ability to significantly reduce the formation of harmful chlorinated organic compounds, which pose environmental risks. Chlorine dioxide bleaching is also highly efficient, as it operates at lower temperatures and within optimized timeframes. These characteristics contribute to reduced energy consumption and lower production costs. Chlorine dioxide's high oxidative strength selectively targets lignin and other undesirable components without damaging cellulose fibers. This selectivity is crucial for producing high-quality paper with superior durability. For these reasons, chlorine dioxide is a preferred bleaching agent in the industry, offering a balance of efficiency, cost-effectiveness, and environmental safety.

Recent advancements in the paper industry have seen increasing interest in the use of Schiff base metal complexes for pulp bleaching processes. Schiff bases, which are versatile organic ligands, form stable complexes with metal ions such as cobalt (Co(II)), zinc (Zn(II)), and manganese (Mn(III)). These complexes exhibit exceptional catalytic properties that enhance the oxidative reactions used in bleaching. By accelerating the breakdown of lignin, Schiff base metal complexes enable effective bleaching at lower temperatures and with reduced energy requirements. For example, when used in conjunction with hydrogen peroxide or chlorine dioxide, these complexes increase the efficiency of lignin oxidation, allowing for more effective removal of impurities from the pulp. This not only reduces chemical consumption but also minimizes the environmental impact of the bleaching process. These characteristics align with the industry's goals of sustainability and cost reduction, making Schiff base metal complexes an increasingly attractive option for large-scale applications. The integration of Schiff base metal complexes into industrial bleaching processes has the potential to transform the paper industry. Their catalytic properties not only improve the efficiency of chemical reactions but also contribute to the development of more sustainable production practices. By reducing the reliance on harsh chemicals and lowering energy consumption, these complexes represent a significant step forward in achieving the industry's environmental objectives. The exploration of Schiff base metal complexes exemplifies the innovative spirit driving the paper industry toward greener and more cost-effective methods [4].

The paper industry is constantly evolving to address the dual challenges of meeting modern demands and minimizing environmental impact. The adoption of environmentally friendly bleaching agents, such as hydrogen peroxide and chlorine dioxide, demonstrates the industry's commitment to sustainability. Additionally, the

research and application of Schiff base metal complexes highlight the potential for groundbreaking advancements in bleaching technology. These innovations not only improve the efficiency of production processes but also enhance their environmental compatibility, ensuring the industry's continued relevance in an eco-conscious world. As the paper industry embraces such advanced technologies, it moves closer to realizing its vision of sustainable and efficient production systems, paving the way for a greener future.

In this study, a Schiff base ligand was synthesized using 2,4-dihydroxybenzaldehyde and diethylenetriamine. The synthesized ligand was then complexed with $M(\text{OAc})_2 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ acetate salts ($M = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$) in a DCM/MeOH solvent mixture using template complexation methods. Complexes synthesized from Co(II) and Mn(II) have been utilized to prepare polyurethane polymers using toluene 2,4-diisocyanate. The thermal behaviors of the prepared polymers have been investigated using TG/DSC techniques. Characterization of all synthesized complexes was carried out through FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-MS, and UV-Vis. spectroscopy techniques, along with magnetic susceptibility measurements, thermal melting point determination, and elemental analysis.

The bleaching process of the pulp (delignification of lignin) was conducted through an experimental procedure using the synthesized metal complexes and sodium chlorite (NaClO_2) in buffer solutions prepared at pH 4, pH 5, and pH 7. The whiteness measurement was performed using the RGB Color Detector mobile application. Additionally, SEM analysis was conducted to examine the morphological state of the surface fibers, and FT-IR analysis was utilized to confirm lignin degradation in the structure.



1. GİRİŞ

Önceleri yazı yazma aracı olarak kullanılan kağıt gündelik hayatta önemli bir yer tutmaktadır. Kağıt, dünya coğrafyasına ve kültürlerine yayılmış olan zengin, renkli bir tarihe sahiptir. Okuma-yazma ve kültürel gelişim için kağıt ürünleri toplumsal olarak büyük önem taşımaktadır. Başlangıçta yazı için kullanılan kağıdın zaman içerisinde bir çok farklı amaçla kullanılır hale gelmesi nedeniyle günümüzde yazı kağıtları sektördeki üretimin küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Hammadde olarak büyük oranda dışa bağımlılık ve hızlı büyüyen kağıt iç pazarı nedeniyle Türkiye 'de kağıt ve kağıt ürünleri sektöründe ithal ara malı kullanımı yüksek seviyededir. Yazı ve baskı kağıtları ile temizlik kağıtlarının üretiminde kullanılan beyazlatılmış selülozun Türkiye'de üretimi yapılmamaktadır. Türk kağıt sektöründe odun bazlı selüloz üretimi yapan bir, iki tesis faaliyet göstermekte olup, tesis kendi ihtiyaçları doğrultusunda kraft kağıt üretimi gerçekleştirmektedir. Üreticiler kağıt hamuru ve atık kağıt ithalatı ile hammadde ihtiyaçlarını karşılamaya çalışmaktadırlar. 2005-2015 arası dönemde bu ürünlerin ithalatı yıllık bazda ortalama % 10,2 oranında artış kaydederek 738 milyon dolara ulaşmıştır. Hammadde temini konusunda bir diğer alternatif olan atık kağıt geri dönüşüm oranı yurt içinde yükselme eğiliminde olmasına karşılık Avrupa ortalamasının altında seyretmektedir. Diğer taraftan mamul kağıt konusunda da Türkiye'nin giderek artan ithalat miktarı söz konusudur. Kağıt endüstrisi sektöründe üretim aşamasında odun, yıllık/mevsim bitkileri ya da atık kağıt gibi hammaddeler kullanılmaktadır. Odunlar yongalama makinesiyle, bitkilerde kesme işlemi ile küçük parçalara ayrıldıktan sonra kimyasal/mekanik işlemler sonucunda hamur halinde elde edilen selüloz, odun hamuru ve kullanılmış kağıt hamuru dövme, kesme, eleme, ağartma ve baskı aşamalarından geçmektedir [5].

Kimya endüstrisinde kağıt üretiminde, ağartma işlemleri büyük bir ekonomik öneme sahiptir ve ağartma ajanları da büyük önem taşımaktadır. Bunun nedeni daha düşük üretim maliyetleri, iyileştirilmiş kağıt kalitesi, artan odun kütlesi verimi, hamur ağartma işlemlerinde klor bileşiklerini uzaklaştırmak için ekolojik çabalar ve bunların çevre dostu ağartıcı ürünlerle değiştirilmesidir. Ağartma prosesleri sadece kimyasal bir olay olmanın dışında tıp, dişçilik, kâğıt, deterjan, tekstil ve kozmetik gibi birçok

sanayide kullanılan en temel proseslerdendir. Kağıt hamurunun rengini koyulaştırıcı maddelerin değişik kimyasal maddeler kullanılarak renklerinin açılması işlemine ağartma veya beyazlatma, işlem sırasında kullanılan kimyasal maddelere ağartıcı ajan denilmektedir. Kağıt üreminin sonucunda rengin mümkün olduğunca beyaz olması istenmektedir. Ağartma işlemine tabi tutulmadan selülozda ne kadar az renk veren madde varsa gereken ağartma işleminde tüketilecek kimyasal madde miktarı da o kadar az olacağı için ekonomik olmaktadır. Ağartma aşamasında ise substrat, kromoforun bozunması ve böylece suda çözünür hale getirilmesi veya absorban dalga boyunun görünür bölgenin dışına kaydırılması yoluyla oksidatif veya indirgeyici işlemlerle renksizleştirilir. Selülozun oksidasyonu son derece önemlidir. [6-7]. Ağartma ajanı olarak günümüzde en çok kullanılan diğer ajanlar; sodyum hipoklorit, sodyum perborat ve sodyum perkarbonat gibi bir peroksit salıcı bileşikler, kalsiyum hipoklorit sayılmaktadır. Ancak bu amaçla kullanılan diğer bileşikler de vardır. Bunlar arasında; klor dioksit, sodyum persülfat, sodyum fosfat, sodyum persilikat, bunların amonyum, potasyum ve lityum analogları, kalsiyum peroksit, çinko peroksit, sodyum peroksit, karbamid peroksit, bromat ve organik peroksit bulunmaktadır. Başlangıçta hipoklorit bazlı ağartıcılar kullanılmış olup ancak daha sonra ağartıcı kimyasalların miktarının çok aşamalı bir işlemde elementel klor ve ardından hipoklorit uygulanarak azaltılabileceği bulunduğundan sonra, bu oksidanların prosesinde atık sularda klorlu organik bileşiklerin doğaya salınılmasından dolayı çevresel tepki ile karşılaşmıştır ve klor dioksitin daha iyi bir hamur ağartma maddesi olduğu bulunmuştur. [8]. Hidrojen peroksit uygulaması hamur ağartmasından kaynaklanan atıklarda halojenli ürünlerin önlenmesinde, selülozun tabakalarının ayrılması ve ağartılmasında, kağıt hamurunun ağartılması ve atık kağıdın geri dönüşümü olmak üzere üç alanda kullanılmaktadır[5,9-11]. Peroksit kademesinde hamur içerisinde kalmış bulunan lignin miktarında önemli bir değişiklik olmaksızın yalnız rengi beyazlatılmaktadır. Ağartma işleminin pişirmeyi takiben yapılması temizleme işleminin daha etkili yapılmasını sağlamaktadır. Bu hususta ağartmanın fazla uygulanması selüloz degradasyonuna sebep olacağı unutulmamalı ve koşullar degradasyonu en düşük seviyede tutacak şekilde planlanmalıdır. Ağartma işlemi selüloza herhangi bir zarar olmadan gerçekleştirilirse hamur içinde kalan lignin ayrılacağı için hem parlaklık hem de direnç özelliklerini arttırmaktadır. Ufak çaptaki direnç kayıpları ihmal edildiğinde ağartma sonunda %90 seviyesinde parlaklık yakalamak mümkün olmaktadır.

Ağartma işleminde aynı zamanda kesafet oranı da önem taşımaktadır. Fabrikalarda uygun ekipmanlarla peroksit ağartmalarının yüksek kesafette(yoğunluk) yapılması tercih edilmektedir. Bisülfite ağartmalarında kesafet fazla önemli görülmemekte, ditiyonit ağartmalarında ise %3-5 arasında düşük kesafetin iyi olacağı ifade edilmektedir. Tek kademeli peroksit ve ClO_2 ağartmaları genel olarak 20-50°C arasında uygulanmakla birlikte, 35°C'den itibaren sıcaklığın artışına paralel olarak peroksitin etkisi azalmaktadır. Bu durum başlangıçta kullanılan kimyasal madde miktarı ve artan sıcaklığa bağlı olarak karbonhidrat reaksiyonu ve tüketilen alkali miktarı ile ilişkilidir. Düşük sıcaklıkta ki ağartmalar yüksek kesafette yapılan işlemler için daha uygundur. 50-85°C'ler arasındaki sıcaklıklar ise daha çok sülfite ve kraft hamurlarının ön ağartmalarında uygulanmaktadır. Tek kademeli yapılan her türlü ağartmalar da reaksiyon süresi, kullanılan kimyasal madde miktarı, kesafet ve sıcaklığa bağlı olarak değiştirilmektedir [12].

Tüm bu ağartma proseslerin seçimi iki temel faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bunlardan ilki kromofor bileşiğin kimyasal yapısı olup, ikincisi ise ağartma işleminin uygulama şartlarıdır. Bu iki temel değişkene bağlı olarak ajan seçimi yapılırken söz konusu proseslerin etkinliğini arttırmak için de çeşitli katalizörler geliştirilmektedir. Son zamanlarda, kağıt hamuru ağartma uygulamaları için geçiş metali ağartma katalizörleri(bakır, mangan ve kobalt gibi) kullanılması gerektiği odak noktası haline gelmektedir [14]. Endüstriyel oksidasyon katalizi, kağıt endüstrilerindeki yüksek hacimli uygulaması nedeniyle selüloz içeren malzemelerin ağartılmasında oldukça önemli olmaktadır [15-17]. Bu katalizörler, çok çeşitli koşullar altında yüksek performans göstermekte ve selüloza oksidatif hasar vermeden ağartılacak kromoforlar için yüksek seçicilik sağlamakta olup insanlara ve çevreye karşı koruyucu özellikleriyle sayısız patent ve yoğun araştırmaya rağmen elde edilen ağartma katalizörlerinin endüstriyel düzeyde kullanımı hala sınırlıdır. Diğer bir temel zorluk ise maliyettir, zira homojen şartlarda kullanılan katalizörlerin geri kazanımı uygulamalarda yaşanan en büyük sorundur. Endüstriyel uygulamalarda sorunların giderilmesi için öncelikle katalizörlerin heterojen olması istenmekte olup bu sayede çok kez kullanımlı ve geri kazanılabilir katalizörlerin sisteme girmesiyle yaşanan en büyük problem olan maliyet problemi çözülebilir olmaktadır.

Bu amaçla bir geçiş metali ağartma katalizörünün sentezi gerçekleştirilip başarılı bir şekilde uygulandığında önemli bir ekonomik etkiye sahip olacak ve daha fazla çevreye

duyarlı yöntemlerle üretilmiş ürünlerin yanı sıra düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı olduğundan ciddi enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Bu sebepten kağıt endüstrisinde ağartma uygulamaları için katalizör ihtiyacı doğmakta olup bu gereksinimi geçiş metal katalizörleri ile desteklemek ve konu ile ilgili daha geniş çapta araştırmalar yapılması gerekmektedir.

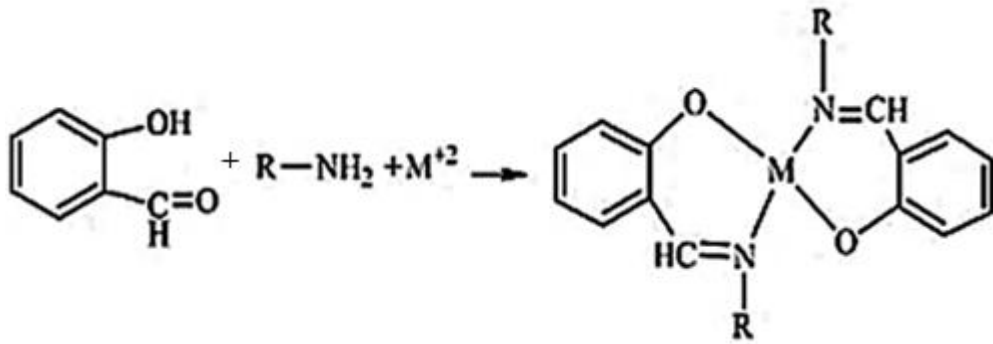


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazı Keşfi ve Özellikleri

İlk olarak 1864 yılında bilim adamı Hugo Schiff tarafından keşfedilen Schiff bazı, Pfeiffer tarafından 1930 yılında ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapısında azometin ya da imin grubu olarak adlandırılan karbon-azot (C=N) çifte bağı içeren Schiff bazlarının eldesi genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu gerçekleşmektedir [18]. Bağlanan donör gruplarının sayısına göre çok dişli ligand olarak davranmaktadırlar. Schiff bazları önemli termal kararlılığa sahiptir. Katı formlarında kararlılıklarını korurlar. Alifatik aminlerin reaksiyonundan sentezlenen moleküller ise genellikle sıvı halde bulunmaktadır [19-20].

Koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahip olan ligandlar yaptıkları bileşiklerde metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verirler. İyi bir donör ligand olan Schiff bazlarının fonksiyonel gruplarında hidroksil grubu barındırmaları kararlı halkalı kompleksler oluşturmaları açısından önemlidir. Halkaya bağlı olan –OH grubunun azometin grubuna bağ yapabilmesi için Şekil 2.1'deki gibi azometin grubuna olabildiğince yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomu bulunduran ikinci bir fonksiyonel grubu içermesi gerekmektedir [21-22].



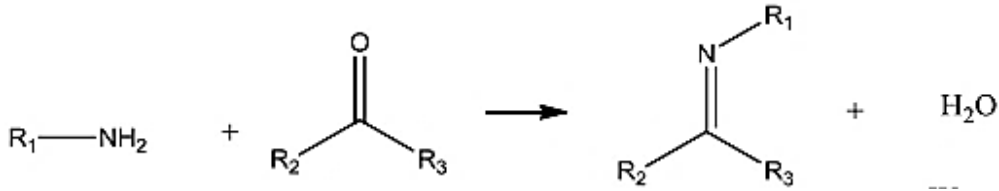
Şekil 2.1. Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı

Schiff bazı ligandları ve türetilen metal kompleksleri, katalizörler, boyalar ve pigmentler, polimer stabilizatörleri, organik sentezlerde ara ürünler olarak geniş çapta kullanımları, ve anti-bakteriyel, anti-fungal, sıtma karşıtı, antioksidan, antiinflamatuvar,

anti-viral özelliklerine sahip olması, çok çeşitli biyolojik aktiviteleri göstermesine sebep olduğu için son yıllarda büyük ilgi görmektedir [23-29].

2.2. Schiff Bazlarının Sentezi

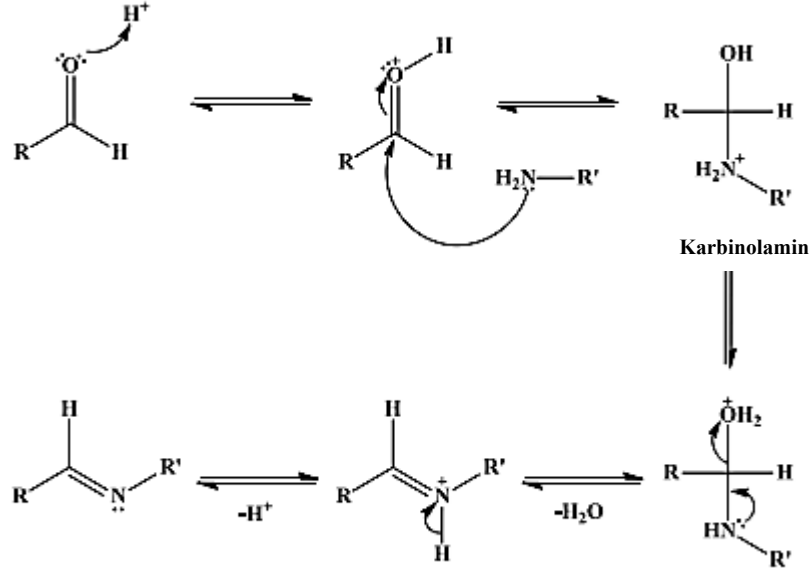
Schiff bazı sentezi bir primer aminin, bir aldehit ya da keton ile tersinir asit katalizli kondenzasyonudur (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Schiff bazının sentezi

Schiff bazı oluşum mekanizmasında primer amin nükleofil olarak davranmaktadır. İlk basamakta amin azotunda bulunan elektron çifti aldehit ya da ketona saldırarak karbinolamin adı verilen kararsız bir katılma bileşiği oluşturur. Sonrasında asit veya baz katalizlenmesiyle hidrojen kayması gerçekleşir ve bu da durumda su kaybını kolaylaştırmaktadır. Karbinolamin, alkol olduğu için asit katalizli dehidrasyona uğramaktadır. Oluşumda hız belirleyici basamak, karbinolaminin dehidrasyonudur ve reaksiyonu asitler. Ancak aminler bazik bileşikler olduğundan kataliz için mevcut asit konsantrasyonu çok yüksek olamaz. Amin deprotonlanır ve nükleofilik olmayan bir hale gelirse, denge sola kayar ve karbinolamin aldehit / keton ve primer amine geri dönmektedir (Şekil 2.3.) [30].

Baz katalizi, karbinolaminlerin dehidrasyonu için de kullanılır. Eliminasyon reaksiyonu, alkil halojenürlerin E2 eliminasyonu gibi düşünülmektedir. Schiff bazı oluşumu, anyonik bir ara madde aracılığıyla katılma ve eliminasyon olarak iki adıma ayrılabilir. İmin bağının geometrisi genellikle daha hacimli R grubunun sterik etkileşimlerini sınırlandıran bir trans yönelim benimser. R grubu aril ya da alkil sübstitüentler olabilir [31].



Şekil 2.3. Karbinolaminden Schiff bazının sentezi.

Aril sübstitüentleri bulunduran Schiff bazları, alkil sübstitüentleri bulunduranlara kıyasla daha kolay sentezlenir ve konjugasyondan elde edilen ürünlere göre daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Bu sebepten alifatik aldehitlerden meydana gelen Schiff bazları daha kararsız olup kolayca polimerizasyona uğrayabilmektedirler [32].

Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu ortamda tersinir olmaya elverişlidir ve hidroliz ile başlangıç maddeleri edilebilmektedir. Sentez su ile azeotrop oluşturan çözücüler ile gerçekleştirildiği takdirde destilasyon yöntemi ile ortamdan uzaklaştırılabilir. Aynı zamanda katalitik miktarda zayıf asit katalizinin kullanılması, yüksek sıcaklıklarda çalışılması, reaksiyon süresinin uzun tutulması suyu uzaklaştırarak yüksek bir Schiff baz reaksiyon verimi elde edilmesini sağlamaktadır [33-34].

Azometin oluşum reaksiyonları pH'a bağlı olarak yürüyen tepkimelerdir. Asitliğin yüksek olması katılma basamağı adı verilen ilk basamakta hızı yavaşlatırken ikinci basamağı ise hızlandırmaktadır. İlk basamak reaksiyonun hızını belirleyen basamak haline gelir. Asitlik azaltıldığı takdirde birinci basamak hızlanırken ikinci basamağın hızı azalır. Bu sebepten çalışılması uygun olan pH aralığı 3-4 arasındadır. Böylece toplam tepkime hızı en yüksek seviyede olacaktır. Bahsedilen pH aralığında aminin bir kısmı protonlanmasına rağmen nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak için istenilen miktarda serbest amin de ortamda var olacaktır [35-36].

Ek olarak Schiff bazlarında reaksiyon hızını düşüren etkilere birisi de para konumunda elektron çekici grupların bulunmasıdır. Çünkü halkaya azotta bulunan eşleşmemiş elektronlar dağılır ve hızını düşürmektedir. Bunun yerine aromatik aldehytler kullanıldığında ise reaksiyon hızı artar ve kararlı imin bağı oluşmasını sağlamaktadırlar [33].

Schiff bazı sentezinde ele alınacak konulardan birisi de bağlanacak olan grubun belirlenmesidir. Aldehytlerin sterik engelin ketonlara göre daha az olmasından dolayı bağlanma daha kolay gerçekleşmektedir. Ketonlar kullanıldığında ise reaksiyonun gerçekleşebilmesi için uygun pH aralığı, katalizör seçimi, uygun çözücü ve reaksiyon sıcaklığı gibi koşulların sağlanması gerekmektedir [37-39].

2.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

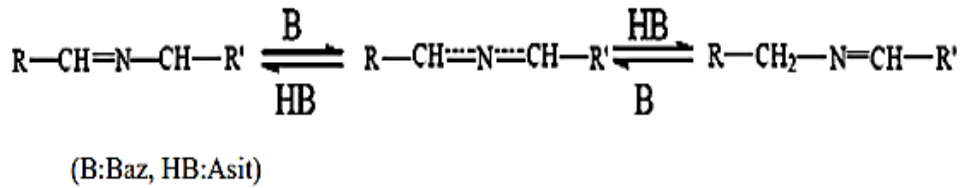
Schiff bazlarında molekül içi ve moleküller arası olmak üzere iki tip hidrojen bağı mevcuttur. Orto hidroksi grubu ihtiva eden aromatik aldehytlerden sentezlenen Schiff bazlarının imin grubunda bulunan azota bir hidrojen vererek molekül içi hidrojen bağı oluşabilmektedir. Molekül içi hidrojen bağı ($N-H \cdots O$ veya $N \cdots H-O$) olmak üzere iki çeşittir. Molekülün stereokimyasına bağlı olarak orto pozisyonunda bulunan OH grubu ve imindeki azot atomu arasında kısa hidrojen bağı oluşmaktadır. Hidrojen atomu azot atomuna transfer olarak başka bir deyişle enol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kayma eğilimi göstermektedir. Schiff bazları moleküller arası hidrojen bağı da oluşturabilir. Bir imin grubunun azotu ile diğer moleküldeki hidrojen bağı donörleri arasında oluşmaktadır.

Hidrojen bağı yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyici role sahiptir. Schiff bazlarının çözünürlükleri, erime noktaları, komplekslerdeki koordinasyonu ve spektroskopik özellikleri de dahil olmak üzere çeşitli özelliklerini etkileyebilmektedir. Molekülün konformasyonunu etkileyerek kitleyebilir ve bu durum diğer moleküllerle etkileşimleri etkileyebilir. Çözeltilerde ise özellikle çözücü su ya da alkoller ise etkileşim sonucu Schiff bazının çözünürlük davranışını etkileyebilmektedir. Spektroskopik etki olarak da FT-IR absorpsiyon frekanslarında kayma meydana getirerek daha düşük bir frekansta görülmesine neden olabilir. FTIR spektrumunda hidrojen bağı içermeyen yapılarda $-OH$ gerilim piki 3600 cm^{-1} de görülürken hidrojen bağı yapanlarda ise $2300-3300\text{ cm}^{-1}$ arasında yayvan bir pik halinde gözlenmektedir. Aynı kayma durumu NMR spektroskopisinde de gözlemlenmektedir [40-45].

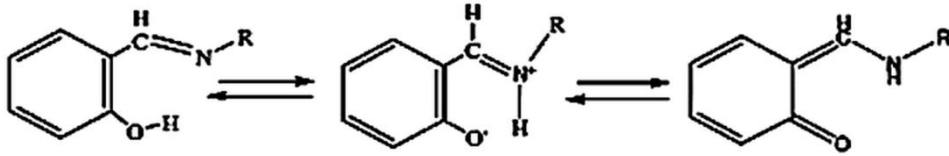
2.4. Schiff Bazlarında Tautomerizm

Birbirine dönüşen bileşiklerin denge halinde olması durumuna tautomer denir. Schiff bazlarında azometin grubunda bulunan azot nükleofil olması sebebiyle sabit bir tautomerizm ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu tautomerleşmede bir karbonun protonu diğer karbona aktarılarak karbon atomları arasında bulunan ikili bağ tekli bağa dönüşürken karbon ve oksijen arasında bulunan tekli bağ ikili bağa dönüşmektedir (Şekil 2.4.).

Orto konumda –OH grubu içeren aldehytlerden sentezlenen Schiff bazlarında enol-imin ve keto-amin tautomerleri görülmektedir. Bu durum polar çözücüler kullanıldığında keto, apolar çözücülerde kullanıldığında ise enol formu şeklinde görülebilmektedir. Tautomerisinde çift yönlü yok denge durumunu belirtmesi açısından konulmaktadır. Tautomer yapıları UV-Vis, ¹H-NMR ve X-ışınları kristallografik incelemesi ile saptanabilmektedir(Şekil 2.5.) [46-48].



Şekil 2.4. Schiff bazında tautomerleşme.



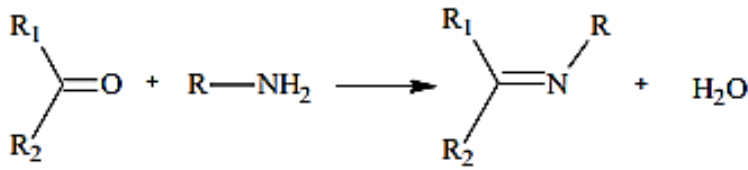
Şekil 2.5. Schiff bazı molekülünün tautomer formu.

2.5. Schiff Bazının Diğer Elde Yöntemleri

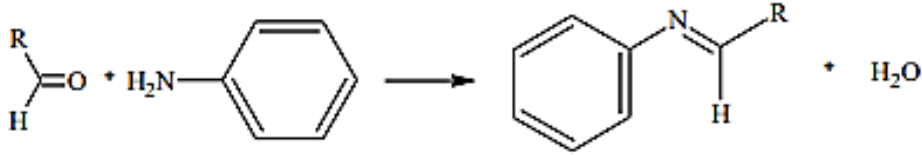
Schiff bazları, karbon-azot çift bağı (C=N) içeren fonksiyonel bir grup olup adını Hugo Schiff'ten almaktadır. Bu yapıda yer alan azot atomu genellikle bir alkil veya aril grubuna bağlıdır. Genel formülü $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_3$ şeklinde ifade edilir ve burada R_3 grubunun aril ya da alkil olması, Schiff bazının daha kararlı bir imin yapısı kazanmasına neden olmaktadır. Schiff bazı sentezinde en yaygın kullanılan karbonil bileşikleri arasında salisilaldehit ve türevleri, diketonlar, fenonlar, piridoksal, o-

hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asit yer almaktadır. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitler gibi çeşitli amin gruplarından oluşmaktadır. Schiff bazları, türedikleri amin bileşiklerine göre sınıflandırılabilir. Aşağıda, farklı amin bileşiklerinden türeyen Schiff bazlarına örnekler verilmiştir [49].

Primer aminlerin karbonil bileşikleri ile gerçekleştirdiği Şekil 2.6’de kondenzasyon reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan ürünler gösterilirken anilinden meydana gelen imin ise Şekil 2.7’de verilmiştir.

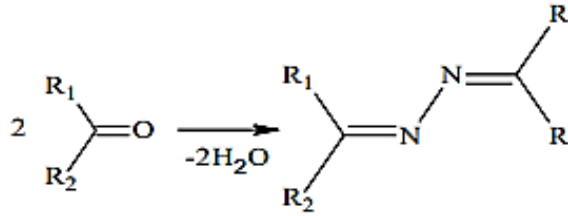
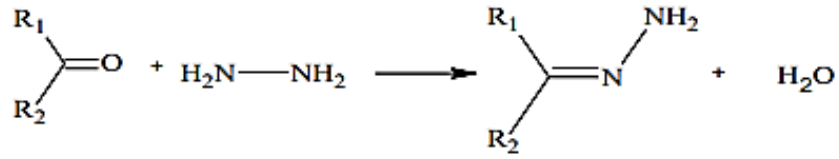


Şekil 2.6. Primer aminlerden türetilen imin.

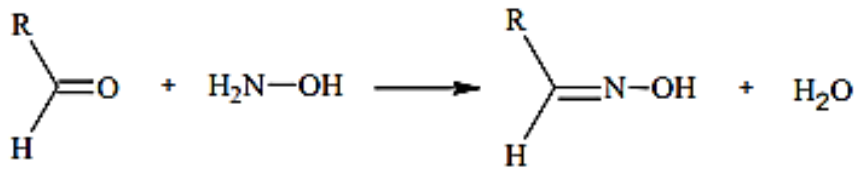


Şekil 2.7. Anilinden türetilen imin.

Şekil 2.8’deki hidrazin ile karbonil grupları arasındaki reaksiyon, bir veya iki amino grubunun kondenzasyonu ile sırasıyla hidrazon veya azin oluşumuna yol açmaktadır. Aldehitler ve dialkil ketonlar, genellikle sulu ya da alkollü çözeltilerde çalkalanarak kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Bununla birlikte, benzaldehit ya da elektron verici sübstitüentler ile sübstitüe edilmiş benzaldehitlerden türetilen hidrazonlar daha kararsız bir yapı sergiler. Hidroksil aminden sentezlenenler oksimin adını alırken, eğer oksimler aldehitden türetilirlerse aldoksim, ketondan meydana gelirler ise ketoksim adını almaktadır (Şekil 2.9.).

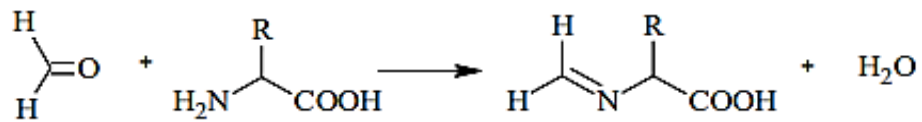


Şekil 2.8. Hidrazinden türetilen hidrazon.

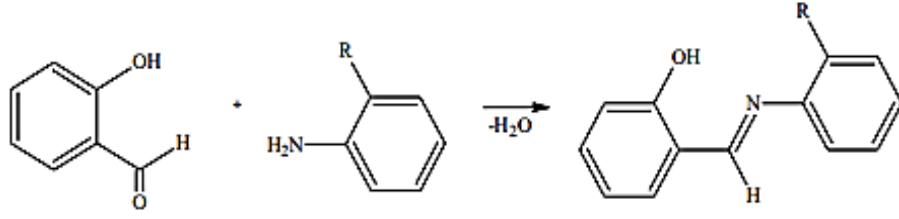


Şekil 2.9. Hidroksil aminden türetilen oksî-imin.

Şekil 2.10’de gösterilen protein ve peptitlerin temel yapı taşları olan aminoasitler, yapılarında bulunan amin grubu sayesinde kolayca Schiff bazı oluşturma kapasitesine sahiptirler. Bu özellik, aminoasitlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyona girerek imin yapıları meydana getirmelerini sağlamaktadır. Sübstitüe aromatik amin ve diaminden sentezlenen iminler ise Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



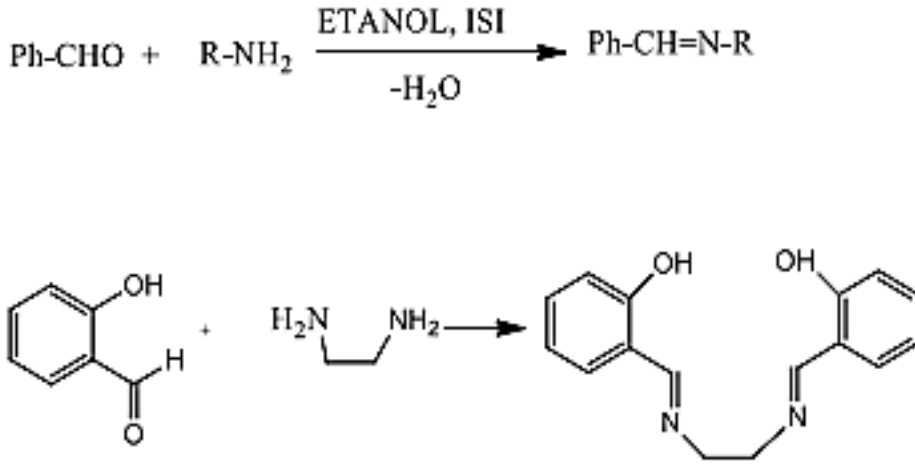
Şekil 2.10. Aminoasitlerden türetilen imin.



Şekil 2.11. Sübstitüe aromatik aminlerden meydana gelen imin.

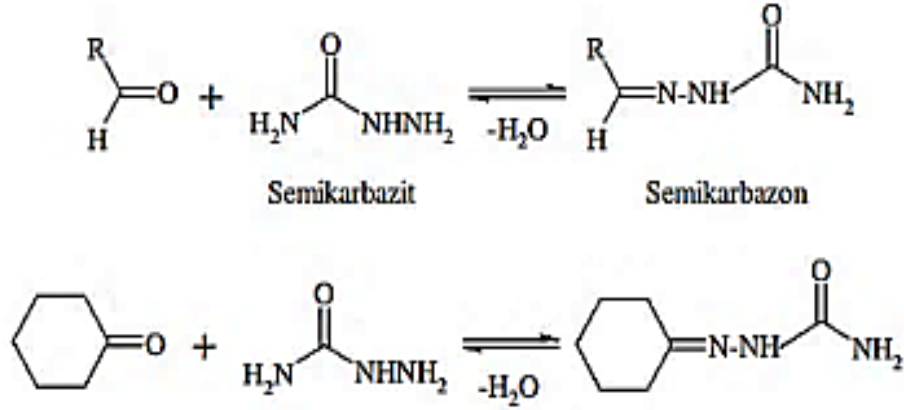
En yaygın bilinen Schiff bazlarından biri olan N,N'-etilenbis(salisilidenimin) (salen), bu tür bileşiklere örnek olarak verilebilir. Salen, Schiff bazları arasında önemli bir yer tutmakta olup, çeşitli kimyasal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [50].

Schiff bazı sentezi için amin ve aldehit veya ketonun alkol içerisinde çözülerek ısıtılması genellikle yeterli olmaktadır. Bu reaksiyonda, özellikle aromatik aldehitler daha yüksek verimle sonuçlanmaktadır. Aşağıda Şekil 2.12’de verilen reaksiyonda, diamin kullanılması durumunda diimin sentezlendiği gözlemlenmektedir.



Şekil 2.12. Diaminden diimin eldesi.

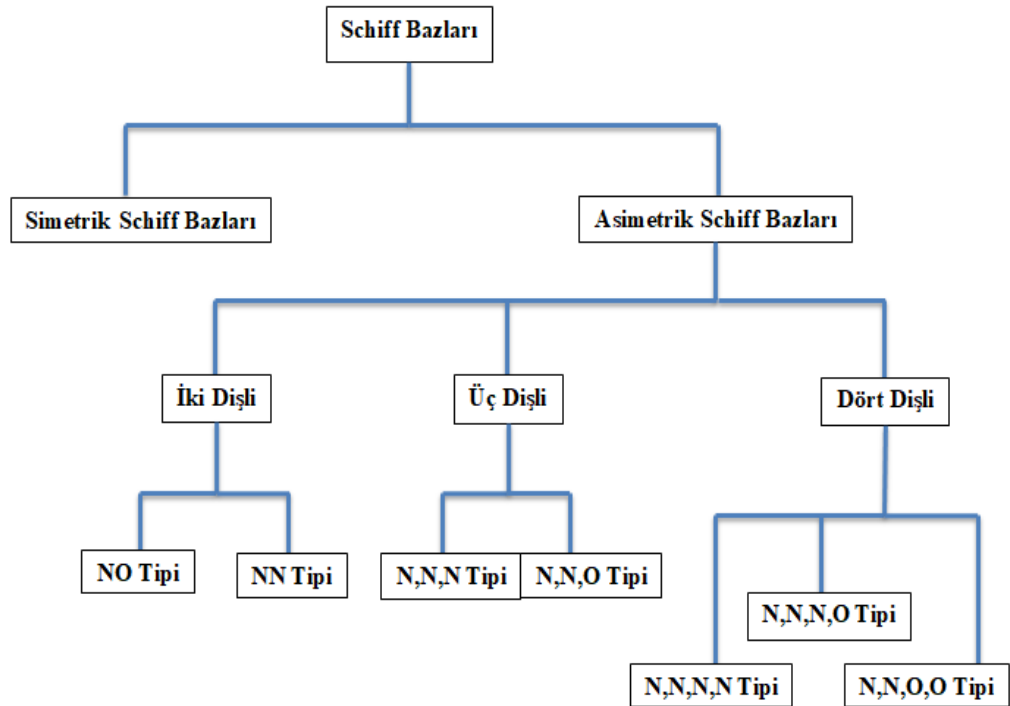
Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle gerçekleştirdiği Şekil 2.13’deki sentez oldukça yaygındır. Genellikle semikarbazonlar, oksim ve hidrazonlara kıyasla daha kolay hidrolize olma eğilimindedir. Semikarbazonların oluşumu, anilin katalizörlüğünde gerçekleştiğinden, bu reaksiyonun mekanizması, semikarbazonların genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklılık göstermektedir [51].



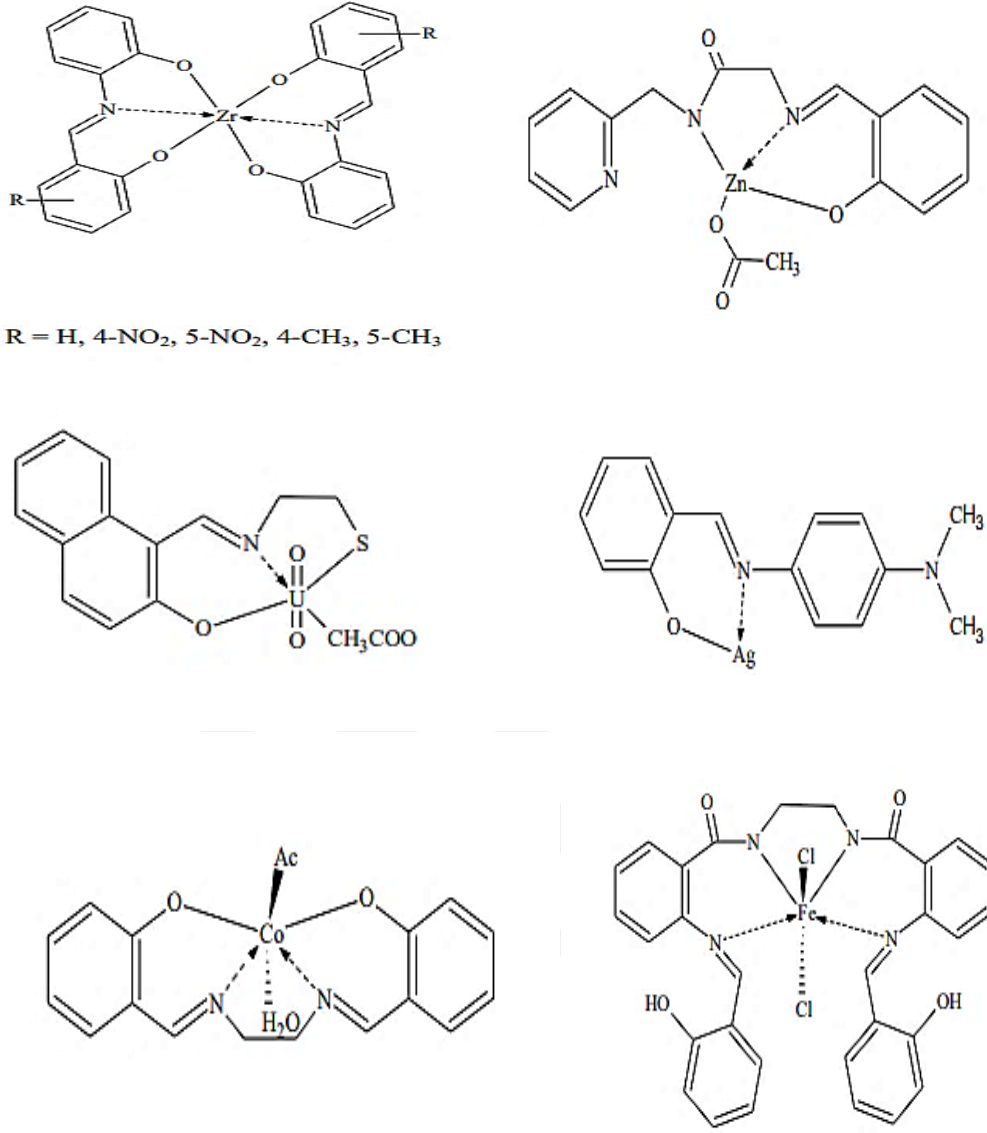
Şekil 2.13. Semikarbazitten semikarbazon eldesi.

2.6. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Schiff bazı ligandları sınıflandırılmasında en çok görülenler sistem tipleri; N-O, O-N-O, O-N-S, NS, O-N-N-O, N-N-N-N gibi donör atom sistemini içeren yapılardır. Sınıflandırılma Şekil 2.14’ te verilirken sistem tipleri ise Şekil 2.15’te verilmiştir [52].



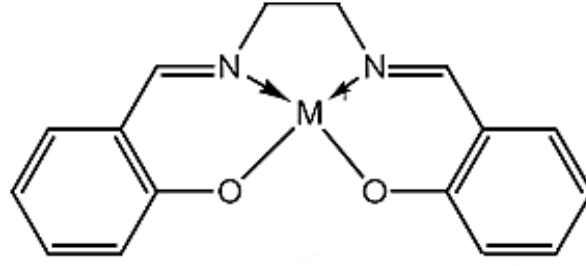
Şekil 2.14. Schiff bazlarının sınıflandırılması



Şekil 2.15. ONO, NNO, ONS, NO, ONNO ve NNNN tipi ligand kompleksleri tipleri örnekleri

2.7. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazları metal komplekslerinin sentezinde metal iyonları ile koordine olabilen önemli ligandlardır. Başka bir fonksiyonel grup ve imin bağındaki azot ile etkileşime girerek metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedirler. Metal-salen kompleksi örneği Şekil 2.16’da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Metal-salen kompleksi [53].

Geçiş metallerinin, koordinasyon bileşiklerinin sentezinde sıklıkla tercih edilmeleri, onları ana grup metallerinden ayıran temel özelliklerinden biridir. Bu farklılık, geçiş metallerinin geniş oksidasyon durumlarına sahip olabilmeleri ve çeşitli ligandlarla güçlü ve kararlı kompleksler oluşturabilmeleri gibi kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Schiff bazı ligandları, Pt^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ve Pd^{2+} gibi geçiş metalleri ile koordinasyon kompleksleri oluşturma kabiliyetine sahiptir. Bu etkileşimlerde ligand bir Lewis bazı, metal iyonu ise bir Lewis asidi olarak işlev görmektedir. Metal atomunun çekirdeği, ligandın elektron orbitallerine itme kuvveti uygular. Aynı zamanda, metal atomunun pozitif yükü, ligand üzerinde çekici bir güç oluşturmaktadır. Ligandın, metal iyonunun küresel simetrik s orbitalleri üzerinde belirgin bir etkisi olmamakla birlikte, d orbitalleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ligandın yapısı, boyutu ve yüküne bağlı olarak, bazı d orbitalleri daha yüksek enerjiye sahip olurken, diğerleri daha düşük enerji seviyelerinde yer alabilmektedir. Bu durum, ligandın yapısına göre d orbitallerinin elektronlarla daha kolay ya da zor dolabileceği anlamına gelmektedir. Metal iyonları ile ligandlar arasındaki kovalent bağlar Lewis asit-baz etkileşimi yoluyla oluşmaktadır [54-56].

Schiff bazıları birçok geçiş metali ile birlikte kolay bir şekilde kompleks oluşturabilme yeteneklerinden dolayı metal kompleksi sentezinde kullanılmaları sıklıkla tercih edilmektedir. Aldehitler ile stokiyometrik orana göre hesaplanıp konulan bir primer aminle sentezlenen Schiff bazı ligandları, alkollü ortamda ve çözünme sağlanması açısından az miktarda sodyum hidroksit varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutarak metal kompleksleri elde edilmektedir [57].

Schiff bazındaki azometin gurubu hem π -akseptör hem de σ -donör fonksiyonu içerir ve bu durum oluşturdıkları metal kompleksleri ile yüksek düzeyde kararlı kompleks oluşturmalarını sağlamaktadır. Özellikle beşli ya da altılı şelat yapıya sahip olan ligandlar ile metal iyonlarının kompleksi yapıyı kararlı kılmaktadır. Bir diğer etken de metal iyonun iyonlaşma gerilimi, yükü ve boyutudur. Metal bağlanmasının oluşabilmesi için kompleksin yeterli imin bağı konumunda olması ile mümkündür [58].

Schiff bazı metal kompleksleri sentezinde öne çıkan en önemli 3 sentez metodu vardır. Birinci metod Schiff bazı ligandının metal tuzu ile direkt etkileşmesidir. Bu metod sentezinde metal asetatların alkoldeki çözünürlükleri yüksek olması ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturmalarından dolayı en uygun bileşiklerdir. Metal tuzu olarak metal nitrat ve klorürler kullanılırsa ligand öncelikle NaOH ya da KOH gibi kuvvetli bazlarla etkileştirildikten sonra metal atomu ilave edilmesiyle Schiff bazı kompleksinin sentezi gerçekleştirilmektedir. İkinci metod template metot diye bilinen aldehit ya da ketonun amin ve metal tuzunun içinde bulunduğu bir arada kondenzasyonu, üçüncü metot ise aldehit komplekslerine amin ilave edilerek yapılan kondenzasyondur [57].

Potansiyometrik incelemeler, ilk olarak Leussing ve çalışma arkadaşlarının araştırmalarıyla başlamıştır. Bu çalışmalarda, Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdıkları komplekslerin geometrik yapıları ise düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral şekillerde olabilmektedir [59-60].

2.8. Schiff Bazı Metal Kompleksleri Uygulama Alanları

2.8.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri, kimya biliminde katalitik uygulamalar açısından önemli bir yere sahiptir. Bu kompleksler metal iyonları ve Schiff bazı ligandlarının kombinasyonu ile elde edilen koordinasyon bileşikleridir olup çeşitli endüstriyel ve akademik süreçlerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Aromatik Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri oksidasyon, hidroliz, çapraz bağlama, elektro-redüksiyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu kompleksler, aynı zamanda fotokataliz, karbondioksit dönüşümü ve su ayrıştırma gibi çevre dostu teknolojilerde de etkili bir şekilde görev almaktadır. Katalitik etkinlikleri, metal iyonlarının ve ligandlarının yapısal özelliklerine bağlı olarak optimize edilmekte ve bu

sayede çeşitli endüstriyel ve akademik uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Schiff bazlarının yapısal esnekliği ve metal iyonlarının kimyasal çeşitliliği, bu komplekslerin katalitik özelliklerini geniş bir yelpazede sunmaktadır. Schiff baz metal kompleksleri, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bakır, kobalt, demir, mangan ve vanadyum içeren Schiff baz kompleksleri, oksijen transfer reaksiyonlarını hızlandırma yetenekleriyle dikkat çekmektedir. Bu kompleksler özellikle alken ve aminlerin oksidasyonu gibi organik sentezlerde etkilidir. Alkenlerin epoksidasyona veya diollere dönüştürülmesi Schiff baz metal komplekslerinin katalitik etkinliğinin yaygın bir örneğidir [61].

Bakır Schiff bazı komplekslerinin saf bakır iyonuna oranla aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında arttırdığı görülmektedir. Schiff baz bağlanmış polimerlerin bazı metal kompleksleri ise hidrojen peroksit ve askorbik asitin oksidatif bozunmaları üzerine katalitik aktivite göstermektedirler. Mn(II) metal komplekslerinin, hem homojen hem de heterojen ortamlarda alkanlar ve alkenlerle gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite sergilediği rapor edilmiştir. Benzer şekilde, Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Schiff baz metal komplekslerinin de oksidasyon ve epoksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik etkinlik gösterdiği belirtilmektedir. Ayrıca, polimer destekli Fe(III) Schiff baz metal komplekslerinin, desteksiz komplekslere kıyasla daha yüksek katalitik performans sergilediği kaydedilmiştir. Bu komplekslerin, olefinler ve sikloalkenlerin polimerizasyonunda katalizör olarak işlev gördüğü, özellikle Ziegler-Natta tipi polimerizasyon reaksiyonlarında nikel, kobalt ve titanyum içeren Schiff baz metal komplekslerinin üstün katalitik performans sergilediği vurgulanmaktadır [24,62].

Schiff baz metal kompleksleri, karbon-karbon bağlarının oluşumunda gerçekleştirilen çapraz bağlama reaksiyonları için önemli bir katalizör sınıfıdır. Palladyum, nikel ve bakır bazlı Schiff baz kompleksleri özellikle Heck, Suzuki ve Sonogashira gibi çapraz bağlama reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, farmasötik sentez, ince kimyasalların üretimi ve polimer kimyası gibi alanlarda kritik bir öneme sahiptir [63].

Ayrıca, Schiff baz metal kompleksleri, asimetric kataliz uygulamalarında da etkin bir rol oynamaktadır. Bu kompleksler, kiral ürünlerin sentezini sağlayarak yüksek düzeyde enantioselektivite sergilemektedirler. Özellikle, kiral epoksitlerin ve kiral alkollerin sentezinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin, kiral Schiff baz

kompleksleri, piridil-bis(imid) ve piridin-bis(imin)'in kobalt(II) ve demir(II) kompleksleri, etilen ve propilenin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Asimetrik kataliz, özellikle farmasötik ve doğal ürün sentezlerinde büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca ışık ile gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlarda da etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kompleksler, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesi potansiyeline sahip olup, organik kirleticilerin su ve hava arıtımında fotokatalizör olarak önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle, titanyum ve çinko bazlı kompleksler çevre dostu fotokatalitik uygulamalarda yüksek performans göstermektedir [23,64-66].

Ek olarak alilik akrilasyon, hidroksilasyon, hidrojen peroksidin bozunması, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde dikkate değer bir aktivite sergilemektedir. Birçok Schiff bazı metal kompleksi, yüksek sıcaklık ve sulu ortamlarda kararlılık gösterdiğinden yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlarda katalizör olarak etkili bir şekilde kullanılmaktadır [67].

2.8.2. Schiff bazı metal komplekslerinin tıp sektöründeki uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri, biyomedikal alanda çok yönlü ve etkili bileşikler olarak büyük bir öneme sahiptir. Bu kompleksler özellikle antikanser tedavi, antimikrobiyal ve antiviral ajanlar, antiinflamatuvar ve antioksidan terapiler ile fotodinamik terapi uygulamalarında yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Schiff bazlarının metal kompleksleri, geçiş metalleriyle oluşturdukları koordinasyon yapıları sayesinde yüksek kimyasal kararlılığa ve biyolojik aktiviteye sahip olup bu özellikleri onların tıp alanındaki kullanımını genişletmektedir. Özellikle platin (Pt), paladyum (Pd), altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi geçiş metalleriyle oluşturulan kompleksler, kanser tedavisinde önemli bir potansiyele sahiptir. Bu metal bazlı kompleksler, DNA ile doğrudan etkileşim kurarak hücre çoğalmasını engeller ve programlı hücre ölümü olan apoptozu indükleyerek kanser hücrelerinin ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Pt(II) ve Au(III) içeren kompleksler, kanser hücrelerinin büyümesini durdurmada ve çeşitli biyomolekülleri hedef alarak spesifik tedavi stratejilerinde önemli rol oynamaktadır [68].

Schiff bazı metal komplekslerinin bir diğer önemli biyomedikal uygulama alanı antimikrobiyal ve antiviral tedavilerdir. Zn(II), Cu(II) ve Co(II) içeren kompleksler, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı yüksek etkinlik göstermektedir. Bu komplekslerin özellikle antibiyotik direncine sahip bakterilere karşı etkili olduğu

görülmüş, bu da onları antimikrobiyal tedavilerde önemli bir seçenek haline getirmektedir. Ayrıca, antiviral etkileri de göz önünde bulundurularak Schiff baz komplekslerinin HIV gibi virüs kaynaklı enfeksiyonların tedavisinde kullanılabileceği rapor edilmiştir. Bu kompleksler, virüslerin hücreye girişini engelleyerek enfeksiyonun yayılmasını durdurmada potansiyel göstermektedir [69].

Bu komplekslerin bir diğer önemli biyolojik işlevi, antiinflamatuvar ve antioksidan özellikleriyle iltihaplanma ve oksidatif stresle ilişkili hastalıkların tedavisinde kullanılmasıdır. Schiff baz metal kompleksleri, iltihaplanma süreçlerini baskılayarak TNF α ve diğer inflamatuvar sitokinlerin üretimini engellemektedir. Ayrıca, oksidatif stresi azaltarak hücre hasarını önleyici etki göstermektedir. Bu bağlamda, Schiff bazlarının fotodinamik terapilerde kullanım potansiyeli de araştırılmaktadır. Işık yardımıyla aktive edilen bu kompleksler, belirli dalga boylarına maruz kaldıklarında biyolojik olarak aktif hale gelerek, inflamasyonu önleyici ve hücre koruyucu etkiler göstermektedirler [70].

Schiff baz metal kompleksleri, aynı zamanda antimalaryal ve antiviral tedavilerde de kullanılmaktadır. Semikarbazon ve tiyosemikarbazon türevli Schiff bazları, özellikle sıtma gibi bulaşıcı hastalıkların tedavisinde etkili bulunmuştur. Bu kompleksler, patojenlere karşı etkili birer ajan olarak ilaç direnci ile mücadelede önemli rol oynayabilmektedirler. Özellikle Cu(II) ve Zn(II) içeren kompleksler, sıtma parazitlerinin çoğalmasını durdurmada etkin bulunmuştur [71].

Ek olarak Zn(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal kompleksleri, birçok bakteriye karşı etkinlik göstermektedir. Bu kompleksler, Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella typhi, ve Bacillus subtilis gibi klinik açıdan önemli bakterilere karşı test edilmiş ve yüksek antibakteriyel etkinlik göstermektedir. Araştırmalar, metal komplekslerinin biyolojik etkinliğinin ligandların kendisinden daha güçlü olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, metal iyonunun Schiff baz ligandı ile etkileşimi sonucu oluşan kararlılık ve artan biyoyararlanım ile açıklanmaktadır [72].

Sonuç olarak, Schiff baz metal kompleksleri, biyomedikal alanda geniş bir yelpazede kullanım bulan çok yönlü bileşiklerdir. Bu kompleksler, kanser tedavisinden mikrobiyal enfeksiyonların tedavisine, iltihaplanma önleyici tedavilerden fotodinamik terapiye kadar pek çok biyomedikal uygulamada önemli rol oynamaktadır. Gelecekte,

Schiff baz komplekslerinin biyolojik etkinliğinin daha fazla araştırılması ve optimize edilmesi, tıp alanında yeni tedavi seçeneklerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır [73].

2.8.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları

Schiff baz polimerleri, HC=N bağlarının varlığı ile tanımlanan ve çeşitli dikarbonil bileşiklerle diaminlerin polikondensasyonu yoluyla elde edilen bir polimer sınıfıdır. Bu polimerler, poliamidlere benzer bir termal kararlılığa sahiptir ve gaz kromatografisinde katı sabit faz olarak kullanılmaktadır. Tamamen aromatik yapıya sahip olan poli-Schiff bazları yüksek termal kararlılıkları ile dikkat çekmektedir. Bu zellik, polimerin yapısında yer alan aromatik halkaların fazlalığı ve moleköl üzerindeki elektronik konjugasyonun yüksek derecede olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yapı, polimere yüksek iletkenlik gibi üstün özellikler kazandırır. Polimerlerin geçiş sıcaklıklarını dūřürmek ve çözünürlüklerini artırmak amacıyla, kopolimerizasyon teknikleri uygulanmakta veya polimer omurgasına hacimli alkil, alkoksi ya da aril grupları dahil edilmektedir [74-75].

Schiff baz metal kompleksleri, polimer teknolojisinde geniş bir kullanım alanı bulmakta olup sıvı doğal kauçuğun korunması ve fotokimyasal bozunmaya karşı direnç kazandırma gibi uygulamalarda önemli işlevler üstlenmektedir. Bu tür kompleksler, inhibitör etkisi göstererek polimer yapısının korunmasına katkıda bulunmaktadır. Özellikle kobalt bazlı organo-Schiff bazı kompleksleri, emölسیون polimerizasyonunda başlatıcı olarak görev yapmakta ve dienil ile vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda etkili bir rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra, Ru-Schiff bazlı metal kompleksleri, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) reaksiyonlarında kullanılarak polimer kalitesini artıran katalitik aktivite göstermektedir. Bu kompleksler, polimerizasyon sürecini daha kontrollöl hale getirerek dar bir moleköl ağırlık dağılımı ve daha iyi bir polimer yapısal kalitesi elde edilmesini sağlamaktadır. Altı dişli Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri ise bisfenol A-diglisidil eterin polimerizasyonunda çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Bu kompleksler, polimerlerin yapısal bütünlüğünü güçlendirerek malzemenin dayanıklılığını artırmakta ve daha sağlam, uzun ömürlöl polimer malzemeler üretilmesine olanak tanımaktadır. Literatürde bu komplekslerin etkinliklerine geniş yer verilmiş olup, organometalik komplekslerin emölسیون polimerizasyonundaki

başlatıcı ve katalitik etkileri polimer bilimi alanında sıkça ele alınan konular arasındadır [76-78].

Aynı zamanda polimer teknolojisinde anti-statik maddeler olarak tarım alanlarında ve belirli işlevsel gruplarından kaynaklanan özellikleri nedeniyle boya endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının polimerleştirilmesiyle elde edilen bileşiklerin, ağır metallerin tutulmasında ve eser element tayininde önemli bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, metal iyonlarının yönlendirici etkisi sayesinde, birçok organik reaksiyonda normalde elde edilmesi zor veya düşük verimle sentezlenebilen çeşitli heterosiklik bileşiklerin üretimi mümkün hale gelmektedir. Bu durum Schiff bazı komplekslerinin kimya ve malzeme biliminde geniş bir uygulama alanına sahip olduğunu göstermektedir [79].

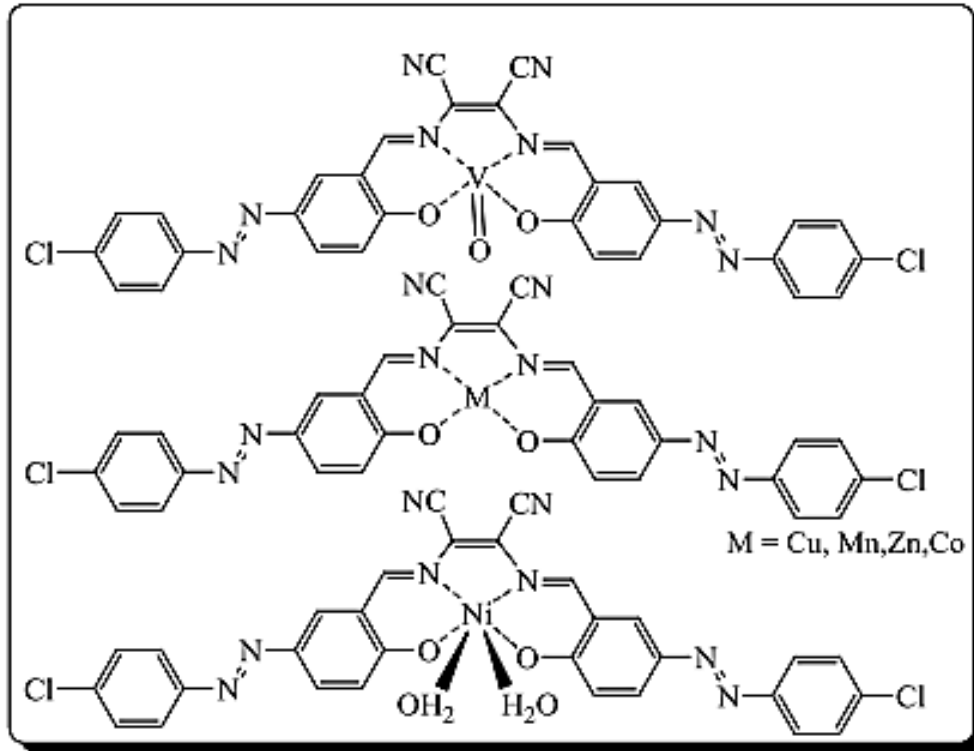
2.8.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması

Schiff baz metal komplekslerinin bir diğer önemli kullanım alanı ise tekstil endüstrisidir. Bu kompleksler, doğal ve sentetik elyafların boyanmasında yaygın olarak kullanılmakta olup metal komplekslerinin sağladığı renk stabilitesi ve dayanıklılık, tekstil ürünlerinde canlı ve uzun süre kalıcı renklerin elde edilmesini sağlamaktadır. Özellikle 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilin gibi bileşiklerden oluşan Schiff bazlarının nikel (Ni^{2+}) ve krom (Cr^{3+}) ile oluşturduğu kompleksler, parlak ve dayanıklı renkler sunmaktadır. Bu tür kompleksler, özellikle polyester ve selüloz liflerinin boyanmasında etkili olup, tekstil ürünlerinin estetik ve dayanıklılık özelliklerini artırmaktadır. Metal komplekslerinin bu sektördeki kullanımı boyaların çevresel faktörlere karşı direncini artırarak, tekstil ürünlerinin kalitesini ve kullanım ömrünü önemli ölçüde iyileştirmektedir [80-81].

Özellikle bakır, kobalt ve nikel gibi geçiş metallerinin kombinasyonlarıyla organik çözücülerde çözünebilen renkli bileşikler oluştururlar. Bu tür bileşikler, mürekkepler, pigmentler ve plastiklerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik boyaların, hem ışığa hem de kimyasal etkilere karşı yüksek direnç göstermesi bu bileşikler uzun ömürlü ve dayanıklı renk seçenekleri arayan endüstriler için ideal hale getirmektedir. Sağladığı bu özellikler, özellikle endüstriyel boyama süreçlerinde kaliteyi artırarak geniş bir kullanım alanına katkıda bulunmaktadır [82].

Schiff bazı metal komplekslerinin geniş kullanım alanı, dayanıklı ve çevre dostu özellikleri ile boya endüstrisinde önemli çözümler sunmaktadır. Örneğin, 2,3-bis(5-(4-

klorofenil)diazin)-2-hidroksibenilamino)maleonitril (CDHBDMN) bileşigi kullanarak, VO(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile Schiff baz kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri değerlendirilmiş ve inhibisyon etkileri rapor edilmiştir. Ayrıca, elde edilen komplekslerin azo boyar madde özellikleri taşıdığı belirlenmiştir, bu da onların renklendirici madde olarak potansiyel kullanımını desteklemektedir. Bu tür kompleksler, özellikle dayanıklılık ve çevresel sürdürülebilirlik gerektiren endüstriyel uygulamalarda önemli katkılar sunmaktadır (Şekil 2.17.) [83].



Şekil 2.17. Azo- Schiff bazlarının sentezi.

2.9. Schiff bazlarının yapısal özellikleri

2.9.1. Schiff bazlarının FT-IR spektrumu

Schiff bazları, FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi ile kolayca analiz edilebilen karakteristik titreşim frekanslarına sahiptir. FT-IR spektroskopisi, Schiff bazlarının fonksiyonel gruplarını tanımlamak ve yapısal özelliklerini doğrulamak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle Schiff bazlarının yapısında bulunan C=N (imin), N-H ve C-H gibi fonksiyonel grupların spektral özellikleri FT-IR spektrumunda net bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

Schiff bazlarının FT-IR spektrumunda en önemli ve karakteristik bant, C=N grubuna ait titreşim frekansıdır. C=N grubu, genellikle 1600-1650 cm^{-1} aralığında güçlü bir absorpsiyon bandı oluşturmaktadır. Bu titreşim, Schiff bazlarının tanınmasında ve yapı doğrulamasında kilit bir role sahiptir. Schiff bazlarının geçiş metalleriyle kompleksleşmesi durumunda, metal-ligand etkileşimleri nedeniyle C=N bağının titreşim frekansı daha düşük bir dalgaboyu sayısına kaymaktadır. Bu kayma genellikle 1580-1620 cm^{-1} aralığında gözlemlenir ve metal-ligand bağının oluştuğunu doğrulamaktadır [84].

C=N bağı, Schiff bazlarının temel yapısal bileşeni olduğu için bu frekansın doğru tespit edilmesi, bileşiğin yapısal doğruluğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Özellikle metal kompleksleriyle Schiff bazları arasında koordinasyon oluştuğunda, bu frekanstaki kayma, metal ile ligand arasındaki elektron yoğunluğu değişiminin bir sonucudur. Schiff bazlarının sentezinde kullanılan primer aminler, reaksiyona girerek imin grubunu oluşturduktan sonra FT-IR spektrumunda N-H titreşim frekanslarında önemli değişiklikler gözlenmektedir. Primer aminlere ait N-H gerilme titreşimleri genellikle 3300-3500 cm^{-1} aralığında gözlemlenir, ancak bu amin grubu imin oluşumuna katıldığında bu bant ya kaybolur ya da zayıflar. Serbest N-H gruplarının varlığı durumunda ise, FT-IR spektrumunda bu bant zayıf bir şekilde kalmaya devam eder. Bu değişim Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamak amacıyla kullanılmaktadır [85].

Schiff bazları, aromatik halkalar içeren yapılara sahip olabilmektedir. Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Bu titreşimler, aromatik halkaların varlığına işaret eder ve spektrumda bu titreşimlerin gözlenmesi, bileşiğin yapısında aromatik halkaların bulunduğunu doğrular. Ayrıca yapısında alifatik gruplar bulunuyorsa, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2850-2960 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Bu titreşimler, Schiff bazlarının hem alifatik hem de aromatik karaktere sahip olabileceğini göstermektedir [86].

Schiff bazları, geçiş metalleri ile koordinasyon kompleksi oluşturduğunda FT-IR spektrumunda belirgin değişiklikler meydana gelmektedir. Metal-ligand koordinasyonu, özellikle C=N bağının titreşim frekansını düşürmektedir. Bu kayma, metalin elektron yoğunluğunu azalttığı için C=N bağındaki elektron yoğunluğu azalır ve bu durum titreşim frekansını etkilemektedir. Örneğin, Cu(II), Ni(II), ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile oluşturulan Schiff baz komplekslerinde C=N bağının titreşim

frekansı 1580-1620 cm^{-1} aralığına kaymaktadır. Bu kayma, metal koordinasyonunun güçlü bir kanıtı olarak FT-IR spektrumunda gözlemlenir [87].

Schiff bazlarının yapısında hidroksil (-OH) ya da alkoksi (-OR) grupları bulunuyorsa, FT-IR spektrumunda bu gruplara ait titreşimler de belirgin olur. O-H gerilme titreşimleri genellikle 3200-3600 cm^{-1} aralığında geniş bir bant olarak ortaya çıkmaktadır. Bu geniş bant, hidrojen bağlarının varlığına işaret edebilir ve bu gruplar Schiff bazlarının kimyasal yapısında önemli roller üstlenir. Ayrıca, C-O titreşimleri de 1000-1300 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. Bu titreşimler, özellikle Schiff bazlarının yapısında hidroksil veya alkoksi grupları olup olmadığını belirlemek için önemlidir [88].

Schiff bazlarının FT-IR spektrumu, bu bileşiklerin fonksiyonel gruplarını tanımlamada ve yapısal doğrulamayı sağlamada son derece önemli bir araçtır. Özellikle C=N bağının titreşim frekansı, Schiff bazlarının karakterizasyonunda kritik bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin FT-IR spektrumları, metal-ligand etkileşimlerini anlamada ve doğrulamada önemli bilgiler sunar. FT-IR spektroskopisi, Schiff bazlarının hem serbest haldeki yapısını hem de metal komplekslerinin analizini yapmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve bu bileşiklerin kimyasal yapılarının anlaşılmasına önemli katkılar sunmaktadır.

2.9.2. Schiff bazlarının NMR spektroskopisi

NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi, spini olan çekirdeklerin manyetik bir alan altında belirli bir radyo dalgası frekansındaki fotonlarla rezonansa girmesi prensibine dayanan bir tekniktir. Bu yöntem, moleküllerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapısını analiz edebilme kabiliyeti, NMR spektroskopisini bu alandaki tek yöntem haline getirmektedir. Daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizlerinde kullanılan bu teknik, nicel analizlerde de kullanılabilmesine rağmen duyarlılığı nispeten düşüktür ve bu nedenle az tercih edilmektedir.

NMR spektroskopisi, spin hareketi yapabilen çekirdeklerin, belirli bir elektromanyetik ışıma ile etkileşime girmesi sonucunda çalışmaktadır. Manyetik alan altında bulunan bir çekirdek, bu ışımının frekansı ile Larmor frekansı eşleştğinde rezonansa girer ve

bu durumda enerji absorbe edilir. Bu rezonans durumunda elde edilen spektrum, çekirdeğin kimyasal çevresine bağlı olarak farklılık gösteren absorpsiyon pikleri ortaya çıkarmaktadır. Bu farklılıklar, kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimleri ile ilgilidir.

NMR analizinde, yaklaşık 20 mg'lık bir numune, 0.5 ml çözücünde çözülerek 15 cm'lik bir NMR tüpüne yerleştirilir ve manyetik alana maruz bırakılır. Elde edilen spektrum üzerindeki sinyaller, tablolarda yer alan kimyasal kayma değerleri ile karşılaştırılarak bileşiğin yapısal analizi yapılabilmektedir. Nicel analizlerde duyarlılığının düşük olmasına rağmen, nitel analizlerde moleküllerin yapısal özelliklerini çözümlemede son derece etkilidir.

Bu yöntem, özellikle organik kimya ve biyokimya alanında kompleks moleküllerin yapı tayininde geniş bir kullanım alanına sahiptir ve moleküllerin üç boyutlu konformasyonları, bağlanma özellikleri ve dinamik davranışları hakkında ayrıntılı bilgi sunmaktadır. NMR'nin temel avantajı, moleküllerin saf halde çözelti içindeyken incelenbilmesidir; bu da biyolojik örneklerde, enzimlerin veya proteinlerin doğal ortamlarındaki yapısal özelliklerinin incelenmesine olanak tanımaktadır [89].

Schiff bazlarının NMR spektrumlarında en belirgin özelliklerden biri, azometin protonuna ($\text{HC}=\text{N}$) karşılık gelen sinyaldir. ^1H NMR spektrumunda, azometin protonu genellikle 8.0-9.0 ppm aralığında bir singlet olarak gözlemlenmektedir. Bu sinyalin pozisyonu ve yoğunluğu Schiff bazının yapısında bulunan diğer grupların etkisine bağlı olarak değişebilir. Özellikle elektron çekici veya verici grupların varlığı, azometin protonunun kimyasal kaymasını etkiler ve bu da Schiff bazlarının elektronik yapısı hakkında bilgi vermektedir [90].

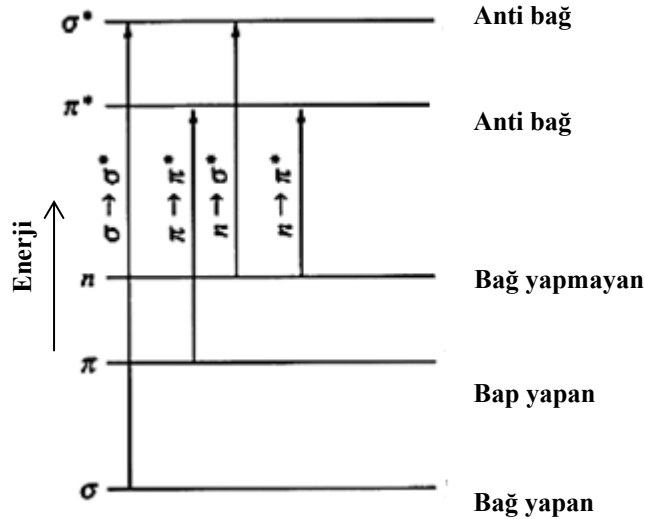
^{13}C NMR spektrumu da karakterizasyonda önemli bir rol oynar. İmin karbonu ($\text{C}=\text{N}$) genellikle 150-170 ppm aralığında gözlenir ve bu bölge Schiff bazlarının yapısında bulunan karbon atomlarının elektronik çevresi hakkında detaylı bilgi sağlamaktadır. Azometin karbonunun kimyasal kayması, yapıdaki diğer elektron yoğunluklu gruplar veya metal kompleksleri ile olan etkileşimlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir [91].

Metal komplekslerinin oluşumu, Schiff bazının yapısal simetrisinde önemli değişikliklere yol açar ve bu da NMR spektrumlarında gözlemlenebilmektedir. Örneğin, ^1H NMR spektrumunda azometin protonunun kimyasal kayması, metal ile

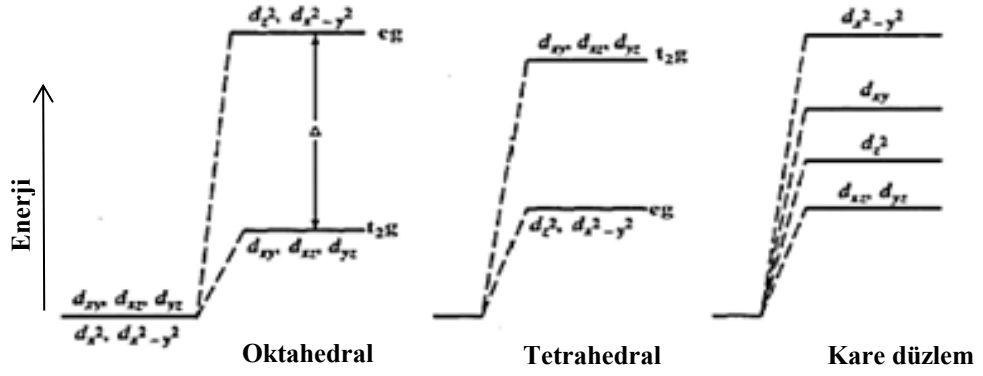
koordinasyon sonucunda daha yüksek veya daha düşük frekanslara kayabilir, bu da metal-ligand bağının anlamada ipucu sağlar. Aynı şekilde, ^{13}C NMR spektrumunda da imin karbonunun kimyasal kayması, metal iyonlarının elektron yoğunluğu üzerindeki etkisine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [92].

2.9.3. Schiff bazlarının Uv-Vis spektroskopisi

UV-Vis. spektroskopisi, Schiff bazlarının hem serbest yapılarının hem de metal komplekslerinin elektronik özelliklerinin karakterizasyonunda önemli bir tekniktir. Elektronik geçişler ve çözücü etkisi, bu bileşiklerin spektrumlarında belirleyici rol oynar ve moleküler yapılarının detaylı analizi için değerli bilgiler sağlamaktadır. Moleküller ve atomlar elektronik geçişlere sahip olduğundan, bir numunenin ultraviyole ve görünür elektromanyetik radyasyon aralığına verdiği tepkiyi ölçmektedir. Organik bileşiklerde bulunan elektronik geçişler π ve d 'yi içerir ve yük transfer geçişleri şekillerde gösterildiği gibi komplekslerde bulunmaktadır. Bir molekülün elektronik temel durumundan elektronik uyarılmış bir duruma uyarılması, spektrumun yakın kızılötesi, görünür veya ultraviyole bölgelerinde ışığın emilimine karşılık gelmektedir. Aşağıda Şekil 2.18-19'da elektronik geçişler verilmiştir.



Şekil 2.18. Organik bileşiklerde elektronik geçişler.



Şekil 2.19. Metal komplekslerinde elektronik geçişler.

Organik bileşiklerdeki elektronik geçişler genellikle 200-400 nm bölgesinde gözlemlenmektedir. 204-270 nm'de bulunan ilk 2 bant, aromatik halkanın π -elektronlarının uyarılmasına ($\pi \rightarrow \pi^*$) atanır. 257-295 nm dalga boyu aralığında gözlenen üçüncü bant genellikle merkezi C=N bağı üzerinde büyük ölçüde lokalize olan π -orbitali arasındaki geçişten kaynaklanmaktadır. Dalga boyu 305-360 nm aralığındaki dördüncü bant moleküller arası yük transferine atfedilir. Bazen polar çözücüler nedeniyle 435-440 nm dalga boyu aralığında çözücü ve molekül arasındaki moleküller arası yük transferine (CT) atfedilen bir band gözlemlenebilmektedir [89].

Ayrıca, Schiff bazları ve geçiş metalleri arasındaki komplekslerin UV-Vis. spektrumlarında da önemli farklılıklar gözlemlenir. Bu tür metal komplekslerinde, ligandan metal iyonuna ligand-to-metal charge transfer (LMCT) geçişleri gözlemlenmektedir. Bu geçişler, özellikle metalin oksidasyon durumu ve koordinasyon geometrisine bağlı olarak spektrumda ek absorpsiyon bantları yaratır. Örneğin, Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri ile yapılan çalışmalarda spektrumda 400-600 nm aralığında yeni bantların ortaya çıktığı rapor edilmiştir. Bu bantlar, metal ile ligand arasındaki güçlü etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve metal-ligand bağının yapısı hakkında bilgi vermektedir [93].

2.9.4. Schiff Baz Metal Komplekslerinde Manyetik Moment

Maddelerin manyetik özellikleri, manyetik duyarlılık ölçümleri aracılığıyla incelenebilmektedir. Manyetik duyarlılık, bir maddenin manyetikleşme derecesini yani uygulanan manyetik alan karşısındaki manyetikleşme oranını ifade etmektedir.

Diyamanyetik maddelerde, tüm elektronlar eşleşmektedir ve bu maddeler manyetik momente sahip olmadıkları için dış manyetik alan tarafından hafifçe itilirler. Paramanyetik maddelerde ise eşleşmemiş elektronlar bulunur ve bu maddeler dış manyetik alan tarafından hafifçe çekilirler. Ferromanyetik maddeler, belirli bir sıcaklığın altında kalıcı manyetik özellik sergilemektedir; bu özellik, atomların manyetik momentlerinin aynı yönde hizalanmasından kaynaklanır ve dış manyetik alan kaldırıldığında dahi devam etmektedir. Örnek olarak demir (Fe), nikel (Ni) ve kobalt (Co) gibi maddeler verilebilmektedir. Antiferromanyetik maddelerde ise atomların veya iyonların manyetik momentleri ters yönlerde hizalanarak birbirini yok eder ve net manyetik moment sıfır olur. Zorlanmış ferromanyetik maddeler, spinleri paralel hale getirilmiş maddelerdir. Uygulanan manyetik alan azaldığında bu tür maddeler diyamanyetik olarak kabul edilirken alan arttığında paramanyetik özellik göstermektedir.

Bir maddenin molar süsseptibilitesi bileşiği oluşturan atom, iyon ve moleküllerin manyetik duyarlılıklarının toplamı ile hesaplanmaktadır. Paramanyetik metal iyonlarının süsseptibilitesini hesaplamak için bileşiğin molar süsseptibilitesi kullanılır ve diyamanyetik atomlar için gerekli düzeltmeler yapılır. Manyetik moment, geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını incelemede oldukça uygun bir yöntemdir ve bu yöntem, metal komplekslerinin stereokimyası ve bağ yapısı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Manyetik duyarlılığın belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Gouy terazisidir. Bu yöntemde, manyetik alan altındaki tartım farkları kullanılarak manyetik moment ölçülür. Kalibrasyon için genellikle hazırlanması kolay ve manyetik moment ölçümünde güvenilir sonuçlar veren kimyasallar kullanılır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılır ve kalibrant kullanılarak Gouy metodu ile gerçekleştirilir. Numune, homojen bir şekilde toz haline getirilir ve 1.5 cm uzunluğundaki cam tüplere yerleştirilerek manyetik moment ölçümleri yapılır. Bu yöntemle manyetik moment hesaplamaları belirli matematiksel bağıntılar kullanılarak gerçekleştirilir. Aşağıda Şekil 2.20’de manyetik süsseptibilite için hesap formülü verilmiştir [94].

Gram başına manyetik süsseptibilite;

$$X_g = C_{BAL} \cdot L \cdot (R - R_0) / 10^9 \cdot m$$

Burada;

X_g ; Gram Manyetik Süsseptibilite

R_0 ; Boş Tüpün Okunan Değeri(-30)

C_{BAL} ; Kalibrasyon Sabiti (1.071)

m ; Numunenin Ağırlığı (g) [$m = m_2 - m_1$]

L ; Numune uzunluğu (cm)

m_1 ; Boş tüpün ağırlığı

R ; Numunenin Okunan Değeri

m_2 ; Tüp+Numunenin Ağırlığı (g)

Şekil 2.20. Manyetik süsseptibilite formülü.

İlk olarak X_g (Gram Süsseptibilite) hesaplanır. Ardından, X_M (Molar Süsseptibilite) formül hesabına geçilir.

$$X_M = X_g \cdot M \quad M(\text{ numunenin molekül ağırlığı}).$$

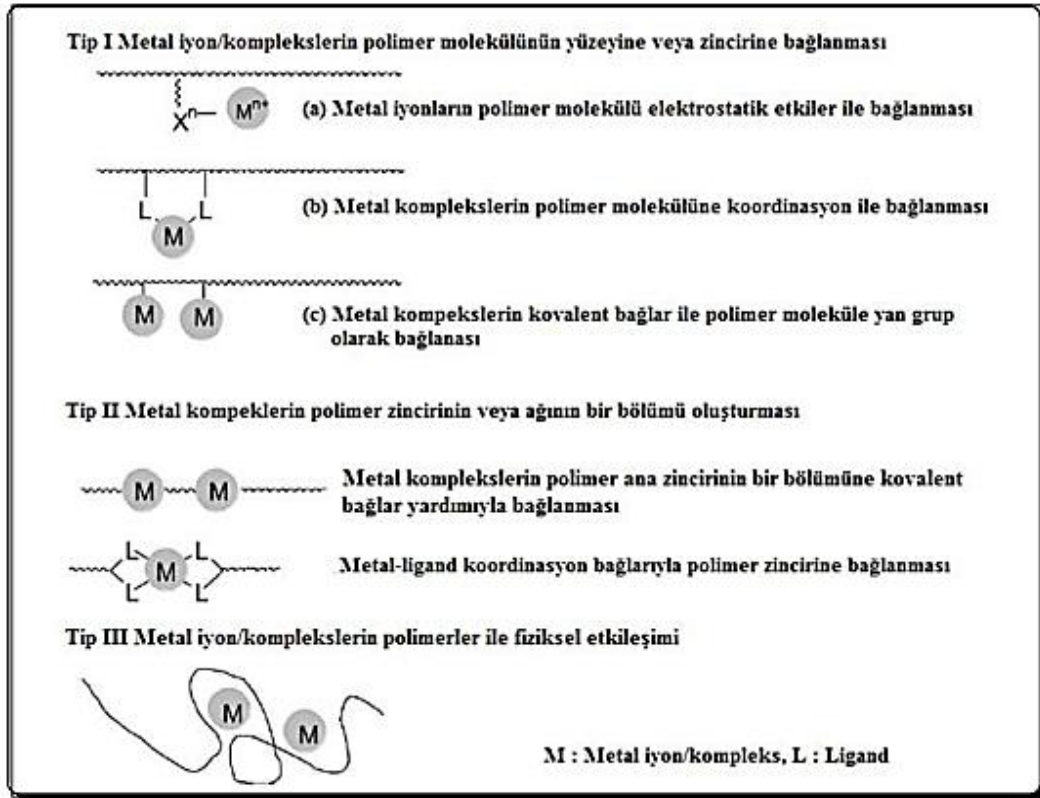
$\mu = 2.84 \cdot (T \cdot X_M)^{1/2}$ bağıntısı ile Bohr magneton cinsinden Manyetik moment (μ) hesabına geçilir. T(Kelvin).

Teorik olarak Manyetik Moment hesabı ise aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmaktadır.

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$$

2.10. Metal İçeren Polimerler

Metal içeren polimerler, yapısal özelliklerine göre üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Tip 1 polimerler, metal iyonlarının veya komplekslerinin polimer molekülüne yan zincir veya uç grup üzerinden elektrostatik etkileşimler, koordinasyon bağları veya kovalent bağlarla bağlandığı yapılar olarak tanımlanmaktadır. Tip 2 polimerlerde ise metal kompleksleri, metal-ligand koordinasyonu veya kovalent bağlar aracılığıyla polimerin ana zincirinin bir parçasını oluşturur ve böylece polimer iskeleti ile doğrudan bağlantı sağlar. Tip 3 polimerler ise metal iyonlarının fiziksel etkileşimler yoluyla polimer matrisine gömülü olduğu yapılardır. Bu tür polimerlerin oluşumunda temel itici güç, polimer şelat etkisinin sonucunda meydana gelen negatif serbest enerji değişimidir. Bu enerji değişimi, polimer ve metal kompleksleri arasında kararlı bir yapı oluşmasını sağlamaktadır (Şekil 2.21.) [95].



Şekil 2.21. Metal içeren polimerin sınıflandırılması.

Metal içeren polimerler, özellikle malzeme endüstrisindeki geniş kullanım potansiyelleri nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. Polimer yapısına entegre edilen geçiş metallerinin bu malzemelerin özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirmesi, bilimsel alanda önemli gelişmelere zemin hazırlamıştır. Son araştırmalar, Schiff bazı içeren polimerik komplekslerin kataliz alanında büyük önem taşıdığını ortaya koymaktadır. Özellikle, Jacobsen tipi oksidasyon katalizörlerinin heterojen katalizörler olarak kullanılabilmesi bu malzemelere yeni uygulama alanları kazandırmış ve bu konuda yapılan çalışmalar literatürde öne çıkmaktadır. Sahip oldukları donör atomları ile çok dişi ligandlar olarak işlev görmeleri, metallerle kararlı ve dayanıklı kompleksler oluşturmalarını sağlamaktadır. Bu özellik, metalopolimerlerin kimya ve malzeme bilimindeki çeşitli alanlarda kullanılabilirliğini artırarak geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır [96-97].

Günümüzde polimerik malzemeler, insan yaşamında vazgeçilmez bir öneme sahiptir. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan su ve atık su borularına kadar birçok farklı alanda hem sert hem de esnek, hem hafif hem de ağır malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, alkollerin epoksidasyon

reaksiyonları için porfirin bileşiklerinin yerini farklı ligandlara sahip metal komplekslerinin almaya başladığı gözlemlenmektedir. Özellikle hidrokarbonların oksidasyonunu katalize etmek için metal-Salen türü Schiff bazı komplekslerinin kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Araştırmalar, elektro-polimerizasyon yöntemiyle elde edilen metalopolimerlerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve metal içeriğinin bu malzemelerin özelliklerini belirlediğini ve buna bağlı olarak farklı elektriksel direnç değerlerine sahip olduklarını ortaya koymaktadır [98-99].

Metal içeren polimerler, mekanik esneklikleri ile öne çıkan malzemelerdir. Bu polimerlerin en dikkat çekici özelliklerinden biri, elektrolüminesans cihazların üretiminde küçük moleküllerle etkileşim kurabilme yetenekleridir. Kimyasal yapıları ve metal-ligand oranları istenildiği gibi ayarlanabildiği için bu polimerler inorganik yarı iletken malzemelere dönüştürülebilmektedirler. Bu adaptasyon yeteneği, onları fotoğrafçılık ve elektrolüminesans malzemeler gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanıma uygun hale getirmektedir [47].

Metalopolimerler, elektrokataliz ve oksidasyon katalizinde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Polimer destekli metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri, homojen katalizör özelliklerini koruyarak geçiş metali komplekslerinin veya reçine yapıların üzerine bağlanması yoluyla sürdürülebilmektedir. Bununla birlikte, katalizörün sterik yapısı optimize edilerek substratlara yönelik seçicilik artırılabilir ve ligand köprüleme yoluyla kompleks oluşumu engellenerek daha verimli bir katalitik performans sağlamaktadır [100].

2.11. Ağartma

Ağartma(Beyazlatma) Prosesleri sadece kimyasal bir olay olmanın dışında tıp, dişçilik, kâğıt, deterjan, kozmetik gibi birbiriyle bağlantılı birçok sanayide kullanılan en temel proseslerdendir. Zira söz konusu proses sonuçları itibariyle oluşan renksizleştirme bazen bir kozmetiğin kullanım şekline yön verirken bazen de atık suların çevresel etkilerine etki ederek oluşan olumsuz etkileri ortadan kaldırmaktadır.

Ağartma, renkli bileşiklerin bir oksidasyon süreci yoluyla giderilmesi işlemidir. Bu süreçte amaç istenmeyen renkli safsızlıkların yani boyar maddelerin ortadan kaldırılmasıdır. Ağartma işleminde yaygın olarak kullanılan oksidanlar arasında hidrojen peroksit, sodyum klorit, kalsiyum hipoklorit, persülfat-peroksit aktivasyon sistemi ve sodyum hipoklorit bulunmaktadır. Bu kimyasallar, renkli bileşiklerle

reaksiyona girerek onları yükseltgenme veya indirgenme yoluyla renksiz hale getirmektedir. Ağartma işleminin temel amacı, bu renkli safsızlıkları ortadan kaldırarak daha temiz ve estetik bir ürün elde etmektir.

Oksidasyon veya indirgeme süreçleri sırasında ağartıcı maddeler, renkli bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirir ve bu şekilde moleküllerin ışığı emme yeteneklerini ortadan kaldırmaktadır. Sonuç olarak, ürün daha açık ve beyaz bir görünüm kazanmaktadır. Bu teknik, tekstil, kağıt, deterjan ve diğer sanayi dallarında yaygın olarak kullanılmakta olup ürünlerin estetik ve ticari değerini artırmak için vazgeçilmez bir prosestir [9-11].

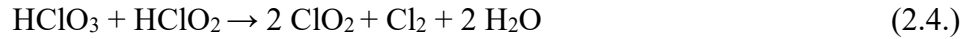
2.11.1. Klor dioksit ajanı ile ağartma

Klor dioksit, kimyasal formülü ClO_2 olan bir bileşiktir ve serbest radikal formunda bulunmaktadır. Bu madde, koyu sarı renkli, uçucu ve keskin bir kokuya sahip gaz halindedir. Zehirli ve bazı durumlarda patlayıcı olabilen klor dioksit, yalnızca havalandırılmış ortamlarda dikkatle kullanılmalıdır. Molekül yapısındaki tek değerlik elektronu nedeniyle paramanyetik özellik gösterir, bu da serbest radikal olmasına yol açar. Klor dioksitin elektronik yapısı, uzun yıllar boyunca kimyagerler için zorluk yaratmış, çünkü olası Lewis yapılarının hiçbiri tam anlamıyla tatmin edici bulunmamaktadır.

Klor dioksit, organik bileşikleri oksitleme yeteneğine sahiptir; ancak bu işlem klorlama olarak adlandırılmaz. Klor, elektrofilik yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleştiren bir ajandır. Klor dioksit ise seçici bir oksitleyici olarak bir elektron transfer mekanizması ile çalışır ve aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi davranmaktadır. Oksidasyon sürecinde organik bileşiklerle etkileşime girdiğinde klor dioksitin %50-70'i klorit iyonuna (ClO_2^-) dönüşürken, geri kalan kısmı klorat (ClO_3^-) ve klor iyonlarına (Cl^-) dönüşmektedir. Mekanizması denklem 2.1-5'de verilmiştir.

Laboratuvar koşullarında klor dioksit, genellikle sodyum kloritin (NaClO_2) klor (Cl_2) ile reaksiyona girmesiyle üretilmektedir. Ayrıca yüksek saflıkta klor dioksit üretimi, hidroklorik asit ve kükürt dioksit gibi uygun bir indirgen ile kuvvetli asidik bir çözeltide sodyum kloratın (NaClO_3) indirgenmesi yoluyla da sağlanmaktadır. Bu üretim yöntemi, endüstriyel uygulamalarda yüksek verimli klor dioksit elde etmek için yaygın olarak tercih edilir. Klor dioksitin bu özellikleri onu güçlü ve seçici bir oksidan

yapar ve endüstriyel süreçlerde, özellikle ağartma ve dezenfeksiyon uygulamalarında yaygın kullanım bulmasını sağlamaktadır [101-103].



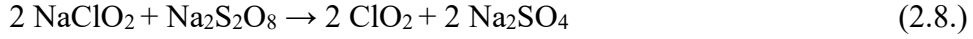
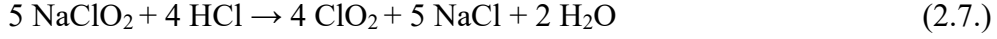
Klor dioksitin fiziksel özelliklerinden biri özellikle soğuk suda yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Klor gazının sudaki hidroliz süreciyle kıyaslandığında, klor dioksit belirgin bir hidroliz geçirmez; bunun yerine çözeltide çözünmüş gaz halinde kalmaktadır. Bu özellik, klor dioksitin kullanımını kolaylaştırırken, depolama ve nakliye açısından bazı zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Klor dioksit, basınç altında patlayıcı hale geldiği için sıkıştırılamaz ve ticari bir gaz olarak depolanamaz. Ayrıca, klordan yaklaşık on kat daha uçucu olması sebebiyle oldukça patlayıcıdır. Ancak, karbondioksit ile rekarbonizasyon veya hafif havalandırma gibi yöntemler kullanılarak sulu çözeltilerden kolayca uzaklaştırılabilmektedir [104].

Klor dioksit, kağıt sanayisinde etkili bir ağartıcı olarak ve su arıtma tesislerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su kaynaklarında bulunan fenolik atıkların ve alglerin temizlenmesini sağlarken, demir ve mangan gibi elementlerin oksitlenerek daha kolay ayrıştırılmasına yardımcı olmaktadır. Klor dioksitin dezenfektan etkisi klor ve hipoklorit ile kıyaslandığında daha güçlüdür ve bu nedenle tercih edilmektedir [101].

Klor dioksitin doğrudan depolanması ve taşınması zorlu olduğundan bu sorunu aşmak için sodyum klorit (NaClO_2) üretilmektedir. Sodyum klorit, güçlü bir oksidant olup asidik çözeltiler veya klor ile reaksiyona girdiğinde klor dioksit üretir ve aynı zamanda organik bileşiklerle etkileşime girer. Bu kimyasal, sodyum klorat, sodyum hidroksit, hidrojen peroksit ve sülfürik asit kullanılarak sentezlenmektedir.

Sodyum klorit üretimi, genellikle sodyum kloratın indirgenerek klor dioksit gazına dönüştürülmesi ve ardından oluşan gazın sodyum hidroksit ile hidrojen peroksit kullanılarak nötralize edilmesi işlemini içermektedir. Bu proses, sodyum kloritin

endüstriyel kullanımlar için uygun bir formda üretilmesini sağlar ve klor dioksit elde etmek için gerekli olan stabil ve güvenli bir kaynağı sunmaktadır. Mekanizması denklem 2.6-8’de verilmiştir.



Kloröz asit (HClO_2), serbest asit formunda fazlaca düşük konsantrasyondadır ve bu nedenle kolayca yoğunlaştırılmaz; bu durum ticari olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Bu sebepten bu asidin sodyum tuzu olan sodyum klorit (NaClO_2), hem kararlı hem de ekonomik olduğu için tercih edilmektedir. İlgili ağır metal tuzları (örneğin, Ag^+ , Hg^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve NH_4^+), ısı veya darbe altında kolaylıkla bozularak patlayıcı özellik gösterebilmektedirler [104].

Sodyum kloritin başlıca kullanım alanı, tekstil ve kağıt hamurunun hazırlanması ve ağartılması süreçlerinde klor dioksit üretimidir. Bunun yanı sıra, klor dioksit dönüştürüldükten sonra belediyelerin su arıtma tesislerinde suyun dezenfeksiyonunda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor dioksit kullanmanın önemli bir avantajı, daha yaygın kullanılan klorla karşılaştırıldığında ortaya çıkar; çünkü dezenfeksiyon sürecinde, organik kirleticilerle etkileşim sonucu trihalometanların oluşmasını önler. Bu özellik suyun güvenliği ve kalitesi açısından önemli bir avantaj sunmaktadır.

Klor dioksit ile gerçekleştirilen ağartma işlemi, sodyum kloritin kontrollü şekilde bozundurulmasıyla elde edilen ClO_2 'nin, lignin ve diğer renkli bileşenleri oksidatif olarak ayrıştırarak etkili bir beyazlatma sağlaması esasına dayanmaktadır. Bu nedenle, sodyum klorit bazlı ağartma sistemlerinin, kağıt hamurunun beyazlatılması gibi endüstriyel uygulamalarda tercih edilmesinin nedeni, bu bileşiğin ClO_2 üretimindeki etkinliği ve kararlılığıdır.

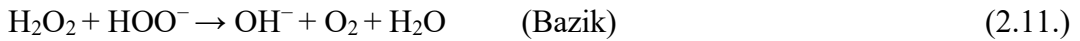
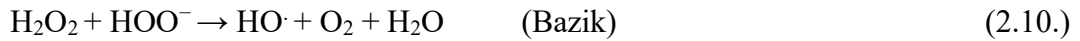
Sodyum kloritin tedavi amaçlı gargara, diş macunu, diş jelleri, ağız spreyi ve pastillerde tamamlayıcı olarak ve ayrıca kontakt lens temizliğindeki solüsyonlarda kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Aldehitlerin karboksilik aside yükseltgenmesinde genellikle kullanılmaktadır. Reaksiyon genellikle klor giderici varlığında gerçekleştirilmektedir. Sodyum klorit birçok yükseltgenme ajanı gibi, bir patlayıcı

karışımı meydana gelmesi önlenmesi adına organik maddeler tarafından oluşan kirlenmelerden korunmalıdır [105-107].

2.11.2. Hidrojen peroksit ajanı ile ağartma

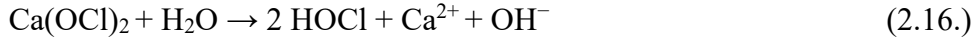
Hidrojen peroksitin ağartma özelliği, özellikle pH değerine bağlı olarak bozunması ve bu süreçte hidrojen ile perhidroksil iyonları ($\text{HOO}\cdot$) oluşturmaya dayanmaktadır. Perhidroksil iyonları, daha sonra başka bir hidrojen peroksit molekülü ile reaksiyona girerek süperoksit radikal anyonlarının oluşumuna yol açmaktadır. Asidik koşullarda hidrojen peroksit oldukça kararludur; ancak bozunmanın gerçekleşmesi için genellikle alkali koşullar veya ısı gereklidir. Alkalın ortam sağlandığında, perhidroksil iyonlarının üretimi başlar ve bu iyonlar sulu çözeltilerde zayıf dibazik asit özellikleri sergilemektedir. Mekanizması denklem 2.9-15'de verilmiştir.

Hidrojen peroksitin bazik ortamlarda ve metal katalizörler eşliğinde gerçekleşen bozunma mekanizması, perhidroksil iyonlarının oluşumu ile devam eder ve bu süreç oksidasyon kapasitesini artırarak ağartma etkinliğini yükseltir. Aşağıda bu bozunma mekanizmasının adımları ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu mekanizma, hidrojen peroksitin etkin bir ağartma maddesi olarak kullanılmasının temelini oluşturur ve pH, ısı ve katalizörlerin sürecin kontrolünde kritik bir rol oynadığını göstermektedir [12-13].



Kalsiyum hipoklorit ile yapılan ağartma proseslerinde kullanılan kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) beyaz ya da hafif grimsi renkte toz halinde %65-70 aktif klor içeren bir bileşiktir. Kalsiyum hipokloritin oksitleme gücü hipokloröz asitten geldiğinden dolayı

çözeltideki hipokloröz asit oluşumunu sağlayacak uygun pH şartları oksitleme etkisini de arttırmaktadır. Söz konusu ağartma proseslerinde bu nedenle pH 2,5-5 arasındaki pH değerlerinde ağartma çalışması yapmak en uygun olanıdır. Mekanizması denklem 2.16-17’de verilmiştir.



Persülfat-peroksit aktivasyon sisteminde kullanılan persülfatlar; polimerizasyon sektöründe radikalik başlatıcı olarak, yüzme havuzlarında temizleme ajanı olarak, saç ağartmada, atık suların ağartılmasında ve daha birçok sektörde güçlü oksidanlar olarak kullanılmaktadırlar. Persülfat moleküllerinin kararlılığından ve hidrojen peroksit molekülünün reaktivitesinden yararlanılarak bir aktivatör sistem oluşturulabilir. Bu iki maddenin kombinasyonu çeşitli sinerjik etkiler oluşturmaktadır [9].

Oksidasyon reaksiyonları için oksijen dışındaki en çok kullanılan bazı inorganik reaktifler: Sodyum dikromat + sülfürik asit (sülfokromik karışım), nötr, bazik veya asidik ortamda potasyum permanganat, mangan di oksit, konsantre nitrik asit, ozon, perasit gibi bazı organik maddelerle oksidasyon [108-111].

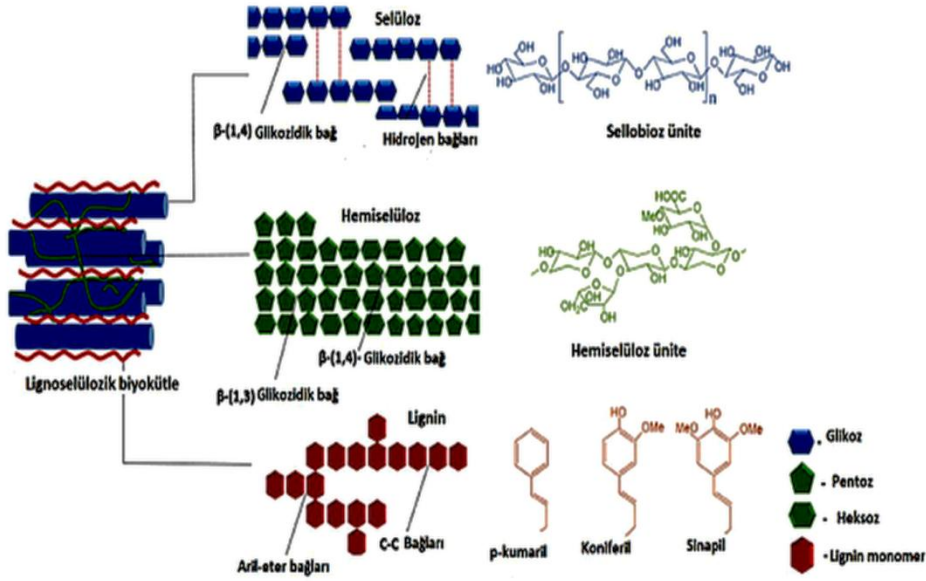
Oksidasyon ajanlarının kullanılışı ağartma işlemlerinde çeşitli amaçlarla katalizörler kullanılmaktadır. Gerek homojen gerekse heterojen olarak kullanılan katalizörlerin pek çoğu metal, metal oksitleri ve asidik yapılardan ihtiva etmektedir. Metal ihtiva eden katalizörlerin pek çoğu d orbitallerindeki kısmen boş orbitaller olduğundan dolayı tepkimeye giren maddelerle meydana gelen oksidasyon mekanizmalarında bu kısmen boş orbitaller kullanılabilir. Söz konusu katalizörler dizaynında Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, W, Ag ve Cu başta olmak üzere çeşitli geçiş metalleri kullanılmaktadır. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO vb. bileşikler iken, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklindeki bileşiklerdir [112].

3. KÂĞIT HAMURU ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ VE LİGNİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA AĞARTMA KATALİZÖRLERİNİN ÖNEMİ

3.1. Kağıt Hamuru Özellikleri

Kağıt hamuru, selüloz liflerinden oluşan bir malzemedir ve genellikle odun, tarım atıkları veya geri dönüştürülmüş kağıt gibi selülozik kaynaklardan elde edilmektedir. Bu liflerin ayrılması, temizlenmesi ve işlenmesi ile kağıt üretim sürecinde kullanılmak üzere kağıt hamuru elde edilmektedir. Hamurun içeriği büyük oranda selülozdan oluşur, ancak aynı zamanda hemiselüloz ve lignin gibi diğer bileşenler de içerir. Selüloz, kağıdın yapısal dayanıklılığını sağlayan temel bileşendir, hemiselüloz ise esnekliği arttırmaktadır.

Şekil 3.1' gösterildiği üzere lignin, dış tabakada yoğun bir şekilde bulunur ve yapısal sertliği sağlama ile polisakkarit bağlarını bir arada tutma işlevine sahiptir. Fiziksel olarak, selüloz mikrofibrilleri hemiselüloz ile kaplanmış durumdadır ve lignoselülozik biyokütledeki boşluklar lignin ile doldurulmuştur. Lignin, hücre duvarında selüloz ve hemiselüloz arasında bağlayıcı bir görev üstlenmektedir. Lignin, odunun sertliğinden sorumlu olan bileşiktir ve genellikle kağıt üretiminde istenmeyen bir madde olarak kabul edilip ağartma sürecinde çıkarılır. Kağıt hamurunun kalitesi ve özellikleri, içerdiği selülozun saflığına ve üretim sürecine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [113].



Şekil 3.1. Selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısı [114].

Kağıt hamurunun özellikleri içeriğindeki selüloz, hemiselüloz ve lignin oranına bağlı olarak değişir. Selüloz, kağıdın mukavemetini ve dayanıklılığını sağlayan temel bileşendir. Hemiselüloz ise kağıdın esnekliğine katkıda bulunur ve liflerin daha iyi birbirine yapışmasını sağlamaktadır. Lignin, genellikle kağıt üretim sürecinde istenmeyen bir bileşen olarak kabul edilir çünkü kağıdın rengini koyulaştırır ve beyazlatılması zor hale getirmektedir. Bu nedenle, ağartma işlemleri ile lignin miktarı minimuma indirilir. Ağartma, lignin gibi istenmeyen bileşenlerin kimyasal yollarla çıkarılması ve kağıt hamurunun beyazlatılması sürecidir. Geleneksel olarak klor bazlı ağartma kullanılsa da, çevresel kaygılar nedeniyle günümüzde oksijen, ozon ve hidrojen peroksit gibi alternatif ağartıcılar tercih edilmektedir.

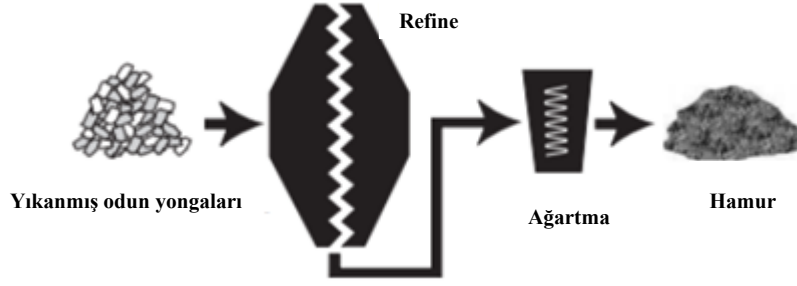
Kağıt hamurunun diğer önemli özelliklerinden biri de su tutma kapasitesidir. Hamurun nem içeriği, kağıdın üretim sürecindeki işlenebilirliğini etkiler ve aynı zamanda son ürünün dayanıklılığı üzerinde de önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek kaliteli kağıt üretimi, selüloz liflerinin düzenli bir şekilde sıralanmasını ve yapının homojen olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, hamur üretiminde kullanılan yöntemler, liflerin özelliklerini koruyarak nihai ürünün kalite standartlarını karşılamaktadır [115].

3.2. Kağıt Hamuru Üretimi

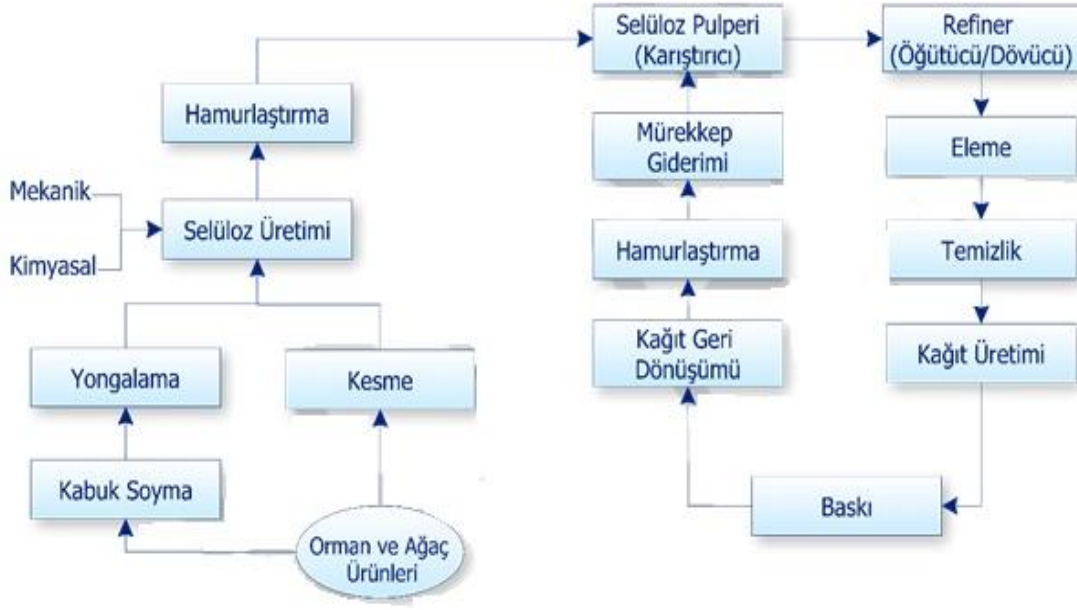
Kağıt üretimi, odun, pamuk, bambu, keten, pamuk lifi gibi çeşitli selülozik materyallerden elde edilen liflerin ayrıştırılması ve işlenmesi süreciyle gerçekleşmektedir. Günümüzde kağıt üretim süreci, modern teknolojiler kullanılarak daha verimli, sürdürülebilir ve çevre dostu hale gelmektedir. Bu sürecin her bir aşaması ham maddelerin işlenmesi, selüloz liflerinin elde edilmesi, kimyasal işlemler, ağartma, kurutma ve son işlem adımlarını kapsamaktadır.

Kağıt üretim süreci, hammadde hazırlığı ile başlamaktadır. Hammadde olarak en yaygın kullanılan kaynak olan odun, fabrikalara ulaştığında ilk olarak kabuklarından arındırılır. Bu işlem, odunun daha homojen bir şekilde işlenmesini ve liflerin daha kolay ayrılmasını sağlamak amacıyla yapılmaktadır. Kabuklarından temizlenen odunlar, daha sonra küçük parçalara ayrılarak yongalama makinelerinde işlenir. Bu işlem, selüloz liflerinin birbirinden ayrılmasına yardımcı olur. Hammadde hazırlığında kullanılan makineler ve yöntemler, verimlilik ve çevre dostu üretim için optimize edilmektedir [116].

Kağıt üretim sürecinin ikinci aşaması, selüloz liflerinin elde edilmesi için hamur üretimidir. Hamur üretiminde üç ana yöntem kullanılır: mekanik, kimyasal ve yarı kimyasal. Mekanik yöntem ile odun lifleri fiziksel olarak parçalanarak hamur haline getirilir. Mekanik yöntem, odunun tamamının kullanılmasına olanak sağladığı için yüksek verimlidir ancak bu yöntemle üretilen kağıtlar daha düşük mukavemete sahiptir. Kimyasal yöntem ise, lignin ve diğer bağlayıcı bileşenlerin kimyasal yollarla ayrıştırılarak selüloz liflerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Kimyasal hamur üretiminde kullanılan en yaygın yöntem kraft sürecidir. Bu yöntemle üretilen kağıtlar daha dayanıklı ve uzun ömürlüdür. Yarı kimyasal yöntemler ise, mekanik ve kimyasal işlemleri birleştirerek hem yüksek verimli hem de kaliteli hamurların üretilmesini sağlamaktadır (Şekil 3.2-3.) [117].



Şekil 3.2. Kağıt hamuru oluşumu [6].



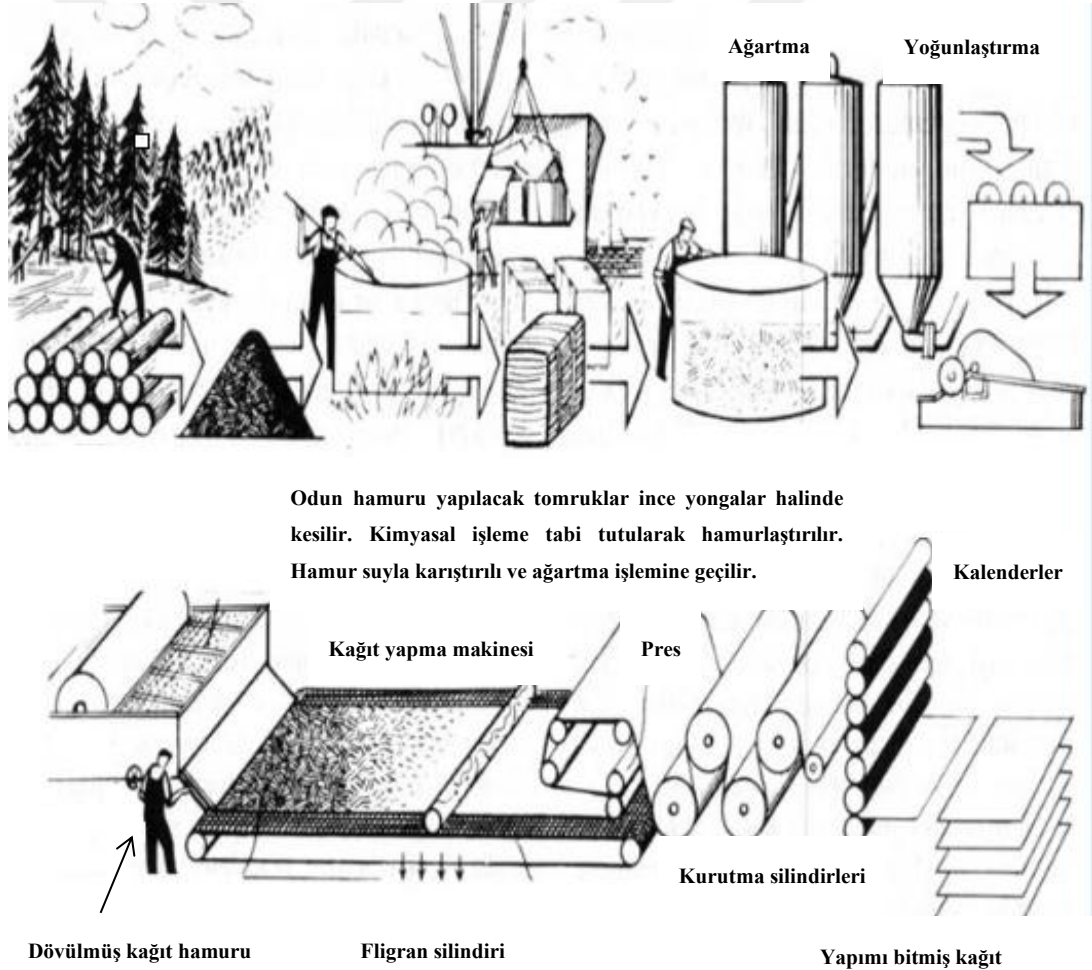
Şekil 3.3. Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde kullanılan prosesler [118].

Hamur üretiminin ardından gelen aşama, selüloz liflerinin ağartılmasıdır. Bu işlem, odun içerisindeki lignin gibi renkli bileşenlerin kimyasal yollarla uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Geleneksel olarak klor bazlı kimyasallar bu amaçla kullanılsa da, günümüzde çevresel kaygılar nedeniyle oksijen, ozon ve hidrojen peroksit gibi alternatif ağartıcılar tercih edilmektedir. Elementel klorsuz (ECF) ve tamamen klorsuz (TCF) ağartma teknikleri, çevreye duyarlı yöntemler arasında yer almaktadır. Ağartma işlemi kağıdın beyazlığını artırırken, aynı zamanda kimyasal kalıntıların çevreye zarar vermesini önlemek için geliştirilmiş sürdürülebilir yöntemlerin kullanılması gerekmektedir [115].

Ağartma işleminden sonra, hamur çeşitli yıkama ve temizleme işlemlerinden geçirilmektedir. Bu işlemler, hamur üzerindeki kimyasal kalıntıların temizlenmesini ve sağlığın artırılmasını sağlamaktadır. Yıkama işlemi sırasında, hamurun yapısında

bulunan yabancı maddeler ayrıştırılır ve böylece kağıt yapımında kullanılacak selüloz liflerinin kalitesi artırılır. Eleme işlemi ise liflerin boyutlarını ayarlayarak daha homojen bir karışım elde edilmesini sağlamaktadır. Hamurun işlenmesi sırasında kullanılan modern makineler, enerji tüketimini minimize ederek üretim sürecinin verimliliğini arttırmaktadır [116].

Hazırlanan hamur, kağıt makinelerine yönlendirilir. Bu aşamada hamur, su ile karıştırılarak ince bir tabaka halinde yayıldıktan sonra preslenir ve kurutulur. Presleme işlemi, selüloz liflerinin bir araya gelerek güçlü bir ağ yapısı oluşturmasını sağlamaktadır. Kurutma işlemi ise kağıdın dayanıklılığını artırır ve su içeriğini minimum seviyeye indirir. Modern kağıt makineleri, yüksek hız ve kapasitede üretim yapma yeteneğine sahiptir. Kağıt yapımında kullanılan presleme ve kurutma teknikleri, kağıdın mukavemetini ve esnekliğini arttırmaktadır (Şekil 3.4.) [119].



Şekil 3.4. Kağıt yapım aşaması [120].

Kağıt üretiminin son aşaması, yüzey işlemleri ve kaplama adımlarıdır. Kağıdın yüzeyi mürekkep tutuşunu iyileştirmek ve parlaklığını artırmak amacıyla çeşitli kimyasal kaplamalar ile işlenmektedir. Kaplama işlemi sırasında kağıdın kalınlığı ve yüzey dokusu ayarlanır, bu da kağıdın nihai kullanım alanına göre optimize edilmesini sağlamaktadır. Örneğin parlak ve kaygan yüzeyler yüksek kaliteli baskı gerektiren dergilerde tercih edilirken, daha mat yüzeyler ofis tipi kağıtlar için uygun olmaktadır.

Kağıt üretimi sürecinde kullanılan yüksek miktarda çevresel sürdürülebilirlik su ve enerji bakımından önemli bir zorluk oluşturmaktadır. Bu nedenle modern kağıt fabrikaları, enerji verimliliğini artırmak ve çevresel etkileri azaltmak için yenilikçi teknolojilere yönelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ve geri dönüşüm teknikleri çevresel sürdürülebilirliği artıran önemli uygulamalardır. Geri dönüştürülmüş kağıtların kullanımı üretim maliyetlerini düşürmenin yanı sıra doğal kaynakların korunmasına yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda, kimyasal proseslerden kaynaklanan atıkların arıtılması ve biyoyakıt kullanımı gibi sürdürülebilirlik önlemleri de çevresel etkilerin azaltılmasında büyük rol oynamaktadır. Gelecekte bu alandaki yeniliklerin devam etmesi, hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirliği sağlamak adına büyük önem taşımaktadır. Kağıt endüstrisinin, çevresel ayak izini küçültmeye yönelik teknolojik gelişmelere yatırım yapmaya devam etmesi beklenmektedir [121].

3.3. Kağıt Hamurundan Ligninin Uzaklaştırılmasında Ağartma Ajanlarının Kullanımı

Ligninin kağıt hamurundan uzaklaştırılması ve ağartılması işlemleri, modern kağıt üretiminde oldukça önemli bir role sahiptir. Bu süreçlerin temel amacı, odun ya da diğer selülozik hammaddelerden elde edilen selüloz liflerinin beyazlatılarak daha yüksek kaliteli kağıt ürünleri üretmektir. Lignin, selüloz liflerini bir arada tutan doğal bir bağlayıcı polimerdir ve renkli yapısı nedeniyle kağıt hamurunun beyazlatılması sırasında uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem sırasında kullanılan kimyasallar ve yöntemler, hem üretim verimliliği hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır.

Lignin, odun hücre duvarlarının yapısal bileşenlerinden biridir ve selüloz liflerini birbirine bağlayarak hücresel bütünlüğü sağlar. Ancak, kağıt üretimi sırasında bu bağlayıcı bileşiğin uzaklaştırılması, selüloz liflerinin daha saf hale getirilmesini sağlamaktadır. Lignin yapısındaki aromatik halkalar, hamurun rengini koyu hale

getirir, bu da beyaz kağıt üretimi için istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırılması için kimyasal ağartma işlemleri uygulanmaktadır [122].

Sodyum klorit (NaClO_2), kağıt hamurunun ağartılmasında yaygın olarak kullanılan bir oksidan kimyasaldır. Ağartma işlemi sırasında sodyum klorit, lignini okside ederek renkli bileşiklerin yapısını bozar ve bu bileşiklerin selülozdan ayrılmasını sağlamaktadır. Sodyum kloritin avantajlarından biri, klor dioksit üretiminde de kullanılmasıdır. Bu yöntem, klor gazının kullanımı ile ilgili çevresel kaygıları azaltarak daha sürdürülebilir bir seçenek sunmaktadır. Sodyum kloritin kullanımı sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar, klor gazı içermediği için atık yönetimi ve çevresel etkiler açısından avantaj sağlamaktadır [123].

Klor dioksit (ClO_2), lignini etkin bir şekilde parçalayarak yüksek beyazlık derecelerine ulaşmayı sağlayan güçlü bir oksidan maddedir. Klor dioksit ile yapılan ağartma işlemi, özellikle fenolik lignin yapılarının oksitlenmesiyle ligninin yapısını bozarak selülozdan ayrılmasını sağlamaktadır. Bu işlem sırasında lignin yapısının hedeflenmesi, selüloz liflerinin korunmasına olanak tanır ve kağıdın dayanıklılığını artırır. Bu kimyasal, çevresel sürdürülebilirliği artırmak için elementel klorun yerini almış ve "elementel klorsuz" (ECF) ağartma olarak adlandırılan bir yöntemin parçası haline gelmektedir. ECF yöntemleri, adsorbe edilebilir organik halojen (AOX) seviyelerini düşürerek çevreye olan zararlı etkileri azaltmaktadır [124-125].

Kimyasal ağartma işlemlerinin verimliliği kullanılan kimyasalların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Klor dioksit ile gerçekleştirilen ağartma işlemlerinde, düşük sıcaklıklarda ve optimize edilmiş reaksiyon sürelerinde daha yüksek verim elde edilmektedir. Bu yaklaşım, enerji tüketimini azaltarak maliyet etkinliğini artırırken, aynı zamanda selüloz liflerinin yapısal bütünlüğünün korunmasına da yardımcı olmaktadır. Kimyasal kullanımı optimize edilerek çevresel etkileri en aza indirmek amacıyla, modern üretim tesislerinde ileri teknolojilerden yararlanılmakta ve bu süreçlerin sürekli olarak iyileştirilmesi sağlanmaktadır [126].

Lignin uzaklaştırma işlemi sırasında kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2), yaygın ve etkili bir ağartıcı kimyasal olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen peroksit ile yapılan

ağartma işlemleri, geleneksel klor bazlı yöntemlere göre daha çevre dostu alternatifler sunmaktadır.

Hidrojen peroksit, güçlü bir oksidan olarak kağıt hamurunda bulunan lignini okside ederek renk veren yapısını bozar ve selüloz liflerinin beyazlatılmasını sağlamaktadır. Bu ağartma işlemi sırasında hidrojen peroksit, lignin içeren bileşiklerle reaksiyona girerek onları parçalar ve suda çözünebilir hale getirmektedir. Hidrojen peroksitin güçlü oksidatif kapasitesi sayesinde, ligninin yapısındaki aromatik halkaların bozulması sağlanır ve bu da kağıt hamurunun renginin açılmasına katkıda bulunmaktadır [127].

Ağartma işlemi genellikle alkali koşullarda gerçekleştirilir. Alkalilik, hidrojen peroksitin etkinliğini artırarak lignin ile reaksiyona girme kapasitesini yükseltir. Ağartma işlemi sırasında sıcaklık, pH ve peroksit konsantrasyonu gibi parametreler dikkatli bir şekilde kontrol edilir. Örneğin, yapılan bir çalışmada, alkali ortamda gerçekleştirilen hidrojen peroksit ağartması, mekanik hamurların parlaklığını %81'e kadar artırabilmektedir [128-129].

Ağartma süreci genellikle birkaç aşamadan oluşur ve her aşamada ligninin kısmi olarak uzaklaştırılması hedeflenir. İlk aşamada, lignin büyük ölçüde oksitlenir ve su ile uzaklaştırılır. Sonraki aşamalarda ise kalan lignin izleri temizlenir ve kağıt hamurunun beyazlığı artırılır. Bu süreçte kullanılan kimyasalların etkinliği, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi değişkenlerle optimize edilerek, selüloz liflerinin zarar görmesi engellenmektedir [130].

Hidrojen peroksit ile ağartma, çevresel sürdürülebilirlik açısından birçok avantaja sahiptir. Klor bazlı ağartma yöntemlerinin aksine, hidrojen peroksit ile yapılan işlemler klorlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olmamaktadır. Bu da çevreye daha az zararlı atıklar oluşturulmasını sağlar ve su yollarına olan etkisini minimize etmektedir. Hidrojen peroksitin bozunma ürünü su ve oksijen olduğu için, bu kimyasalın kullanımı ile daha temiz üretim süreçleri sağlanır. Hidrojen peroksit bazlı ağartma yöntemleri, çevre dostu özellikleri nedeniyle tamamen klorsuz (TCF) ağartma teknikleri kapsamında kabul edilmektedir. Modern tesisler, çevresel etkiyi azaltmak ve sürdürülebilirliği artırmak için bu yöntemleri tercih etmektedir [131-132].

Her ne kadar hidrojen peroksit ile ağartma çevre dostu olsa da, bu kimyasalın etkin kullanımı bazı zorluklar içermektedir. Hidrojen peroksitin yüksek reaktivitesi, selüloz

liflerinin de zarar görmesine neden olabilmektedir. Bu durumu engellemek için peroksit konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin dikkatlice ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca, ligninin yapısına bağlı olarak bazı durumlarda ağartma etkinliği düşebilmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar hidrojen peroksit bazlı ağartma süreçlerini daha verimli hale getirmek için yeni katalitik sistemler ve teknolojiler geliştirmektedir. Örneğin, peroksit ağartma sürecinde molibdat katalizörlerin kullanılması, lignin giderme ve ağartma etkinliğini artıran yeni yöntemler arasında yer almaktadır. Katalitik sistemlerin kullanımı ile kimyasal tüketimi azaltılabilirken, aynı zamanda daha yüksek beyazlık dereceleri elde edilebilmektedir [133].

3.4. Kağıt Hamurundan Lignin Uzaklaştırılması İşleminde Ağartma Katalizörlerinin Kullanılması

Schiff bazı metal komplekslerinin kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılması, bu süreçlerin etkinliğini artırarak hem ekonomik hem de çevresel avantajlar sağlamaktadır. Özellikle hidrojen peroksit, sodyum klorit ve klor dioksit gibi geleneksel ağartma kimyasalları ile birlikte kullanıldıklarında, ligninin etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamak için bu komplekslerin katalitik özellikleri devreye girmektedir.

Schiff bazı metal kompleksleri, karbon-azot çift bağı içeren ve metal iyonları ile güçlü koordinasyon bağları oluşturan organik bileşiklerdir. Yüksek stabiliteye sahip olmaları nedeniyle endüstriyel süreçlerde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu kompleksler özellikle oksidatif reaksiyonlarda katalitik aktivitelerini artırarak kimyasal süreçlerin verimliliğini optimize etmektedirler [23].

Hidrojen peroksit (H_2O_2), ligninin oksidatif yollarla parçalanmasını sağlayan güçlü bir oksidandır. Ancak, doğrudan kullanımı yüksek enerji ve kimyasal tüketimi gerektirmektedir. Schiff bazı metal kompleksleri, bu süreçlerde katalizör olarak kullanıldıklarında hidrojen peroksitin etkinliğini artırır, bu da ligninin daha düşük sıcaklıklarda ve daha az kimyasal kullanımı ile uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Örneğin, bakır (Cu) bazlı Schiff bazı kompleksleri, hidrojen peroksit ile yapılan ağartma işlemlerinde ligninin oksidasyonunu hızlandırarak daha yüksek beyazlık derecelerine ulaşılmasını sağlamaktadır [134].

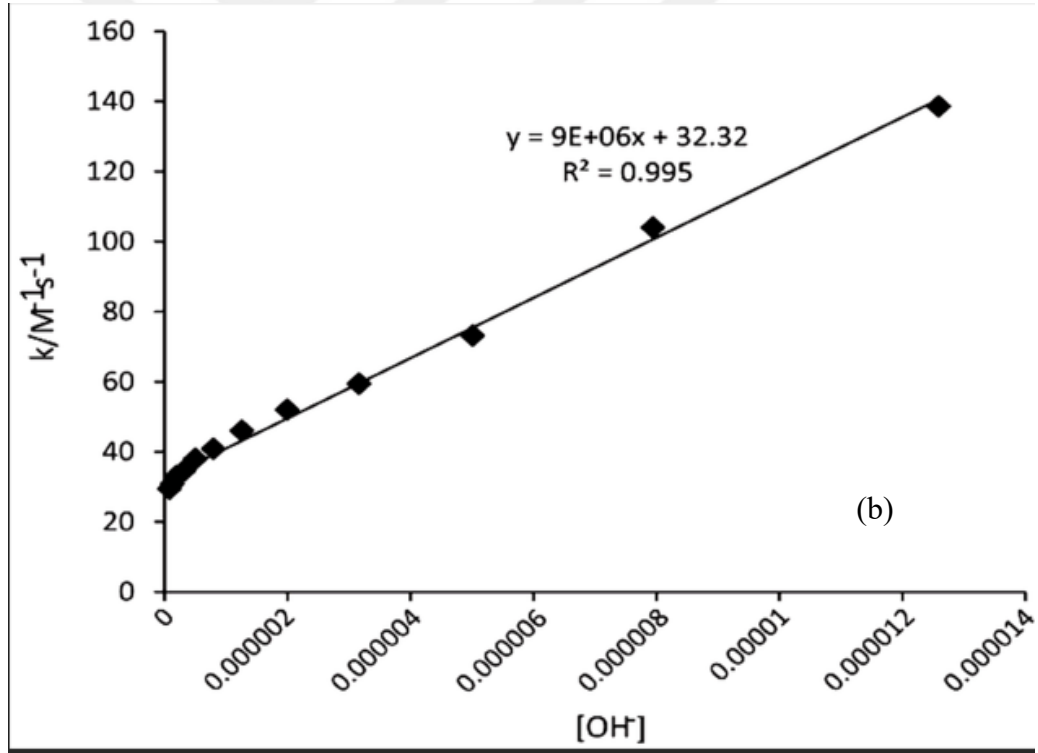
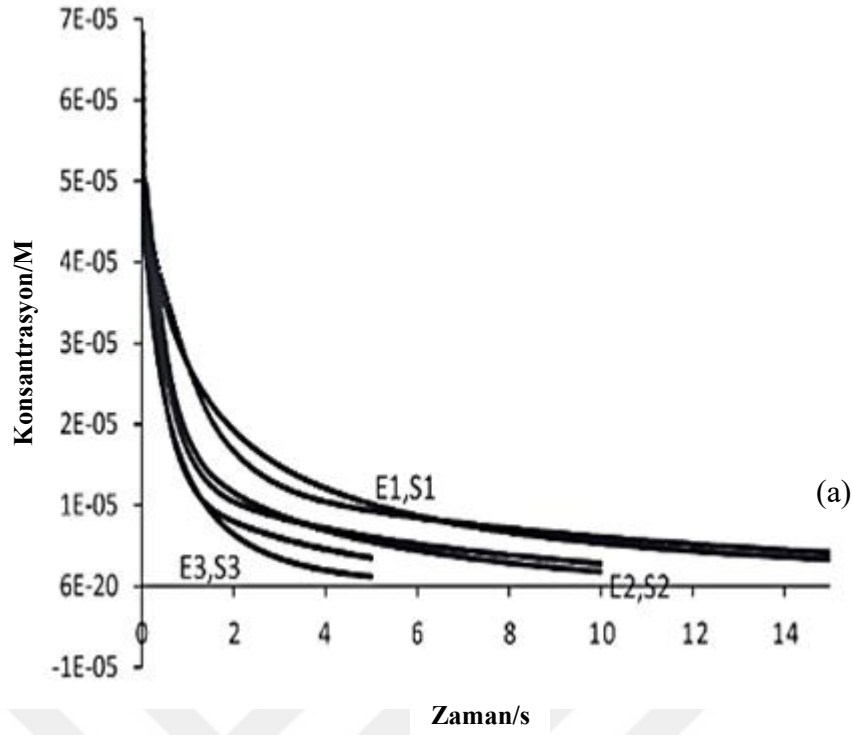
Sodyum klorit ($NaClO_2$), ligninin oksidatif yollarla uzaklaştırılmasında etkili bir kimyasaldır. Schiff bazı metal kompleksleri, sodyum kloritin oksidasyon kapasitesini

artırarak daha verimli bir ağartma işlemi sağlamaktadır. Örneğin, mangan (Mn) bazlı Schiff bazı kompleksleri sodyum klorit ile birlikte kullanıldığında ligninin etkin bir şekilde oksitlenmesini sağladığı ve süreci optimize ettiği rapor edilmiştir. Bu kompleksler, ayrıca sürecin verimliliğini artırarak atık miktarını azaltmaktadır [135].

Klor dioksit (ClO_2), özellikle kağıt hamurunun ağartılmasında sıklıkla tercih edilen bir kimyasaldır ve lignin oksidasyonunu etkili bir şekilde gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte, klorlu bileşiklerin oluşumu çevresel riskler yaratabilir. Schiff bazı metal komplekslerinin klor dioksit ile yapılan ağartma işlemlerinde kullanılması, bu tür kimyasal süreçlerin çevresel ayak izini azaltmaktadır. Örneğin, kobalt (Co) bazlı Schiff bazı komplekslerinin klor dioksit ile yapılan ağartma işlemlerinde yüksek verimlilik sunduğu ve kağıdın mekanik özelliklerini iyileştirdiği gösterilmektedir [136-137].

3.5. Literatür Araştırması

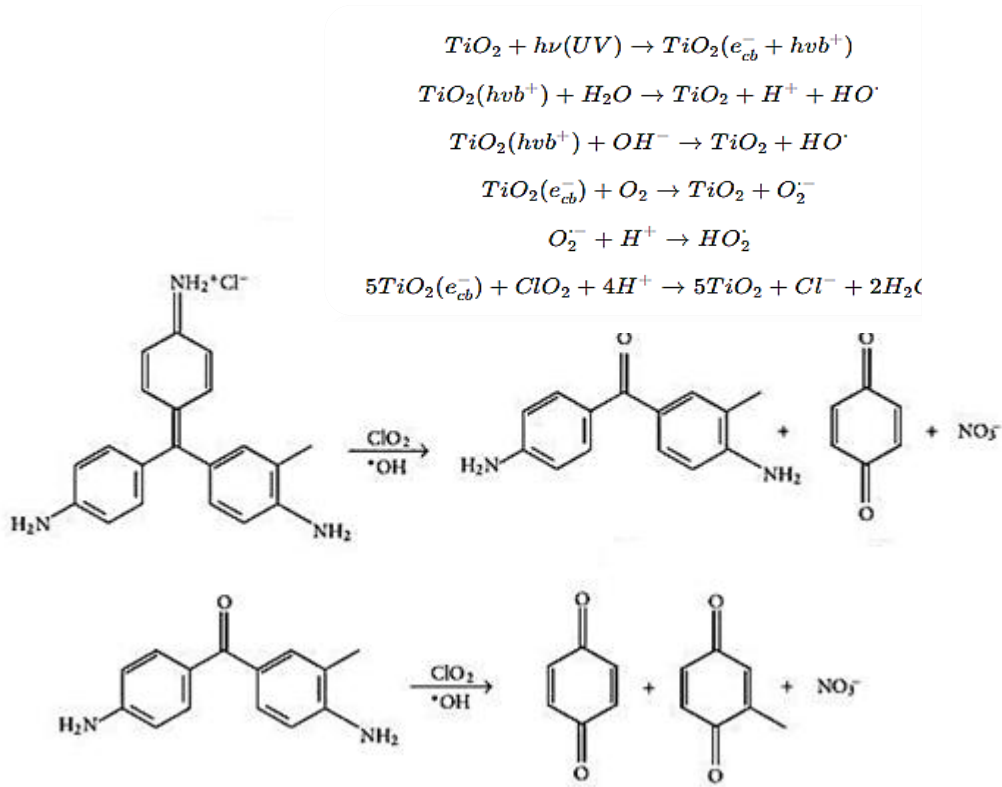
Srinivasu ve arkadaşlarının 2019'da yapmış oldukları araştırmada klor dioksitin (ClO_2) katalitik etki altındaki oksidasyon sürecini incelemek için triarilmetan ve Brilliant Blue-R boyalarının renk giderimi üzerine konsantrasyon ve pH etkisini ortaya koymuşlardır. Kinetik çalışmalar yaparak reaksiyon mekanizmalarını da tespit etmişlerdir. Söz konusu çalışmada molar konsantrasyon artışı ile birlikte oksidasyon zamanını azaldığını oksidasyonun pH'ye bağlı olarak değişimini göstermişlerdir (Şekil 3.5) [138].



Şekil 3.5. (a)M/s ve (b) $k/M^{-1}.s^{-1}/ [OH\cdot]$ Brilliant Blue-R boyalarının ClO_2 ile renk gideriminin grafiği.

Shi ve çalışma arkadaşlarının 2012 yılında yayımladıkları araştırmada, fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile simüle edilmiş Fuşin atık suyunun klor dioksit yardımıyla arıtımı için TiO_2/SiO_2 bazlı bir fotokatalizör hazırlamış ve UV ışığı altında bu yöntemi kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda fotokatalitik oksidasyonun kimyasal

oksidasyona göre Fuşin gideriminde daha yüksek bir etkinlik sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca, bozunma sürecinde oluşan ara ürünlerin analizinde UV-Vis ve FTIR analiz tekniklerini kullanarak kapsamlı sonuçlar elde etmişlerdir. Fotokatalitik oksidasyon süresince Fuşin'deki benzen halkası, önce kinon ve karboksilik asite ve nihayetinde karbondioksit ve suya dönüştüğünü ifade etmişlerdir Önerdikleri mekanizmayı da elde ettikleri deneysel sonuçlarla kanıtlamışlardır (Şekil 3.6) [139].

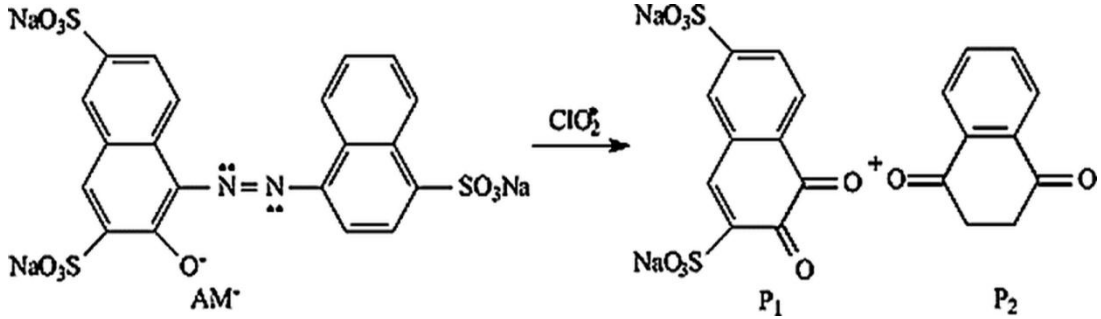


Şekil 3.6. TiO₂/SiO₂ bazlı bir fotokatalizörlerin sentez aşaması.

Nadupalli ve çalışma arkadaşlarının 2011 yılında gerçekleştirdikleri araştırmasında azo boyası olan Amaranth'ın klor dioksit (ClO₂) ile oksidasyonu üzerine yoğunlaşmışlardır. Çalışmada, Amaranth (trisodyum 2-hidroksi-1-(4-sülfonato-1-naftilazo) naftalen-3,6-disülfonat veya AM) bileşiğinin ClO₂ ile sulu ortamda oksidasyon reaksiyonu ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, AM'nin renk bozulmasının ardından oluşan ana reaksiyon ürünleri olarak 1,2-naftokinon disülfonat sodyum tuzu ve 1,4-naftokinon tespit edilmiştir. Reaksiyonun, hem AM hem de ClO₂'ye birinci dereceden bağımlı olduğu gözlemlenmiştir.

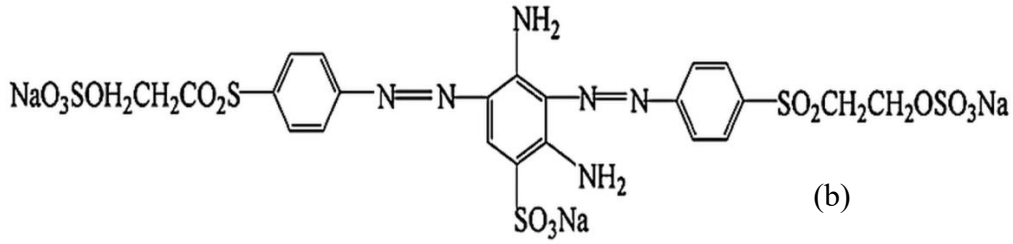
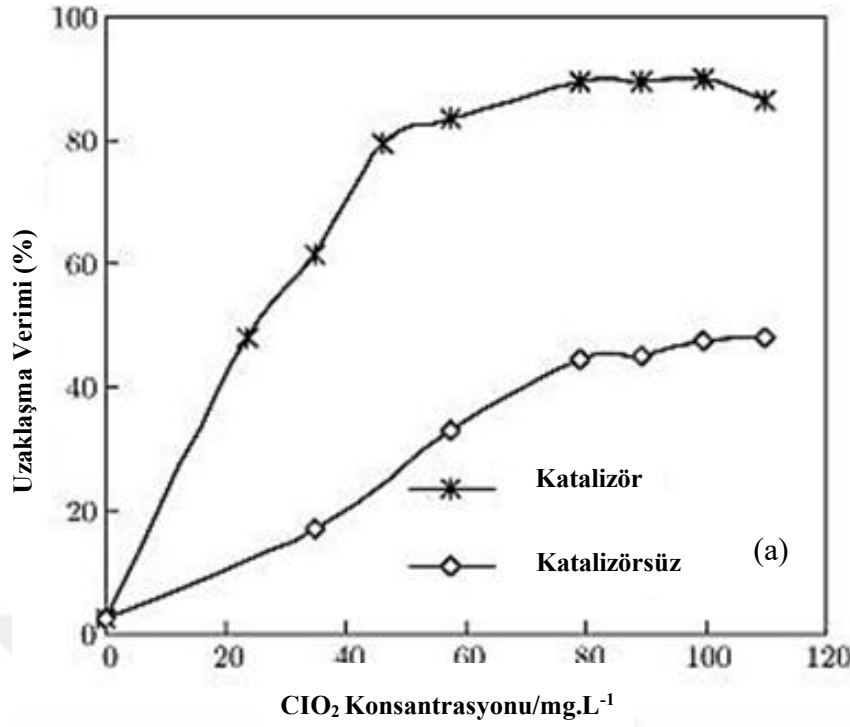
Çalışmada ayrıca, bozunma mekanizmasının hız kısıtlayıcı adımının, AM ve OH⁻ iyonları arasındaki etkileşim olduğu belirlenmiştir. Hidroksit iyonunun bu süreçte katalizör olarak rol oynadığı saptanmış ve muhtemel bir reaksiyon mekanizması ortaya

konularak simülasyonlar yardımıyla doğrulanmıştır. Bu bulgular, AM'nin klor dioksit ile oksidasyonu sırasında kimyasal süreçlerin daha iyi anlaşılmasını sağlamış ve reaksiyon mekanizmasına dair önemli veriler sunmuştur (Şekil 3.7) [105].



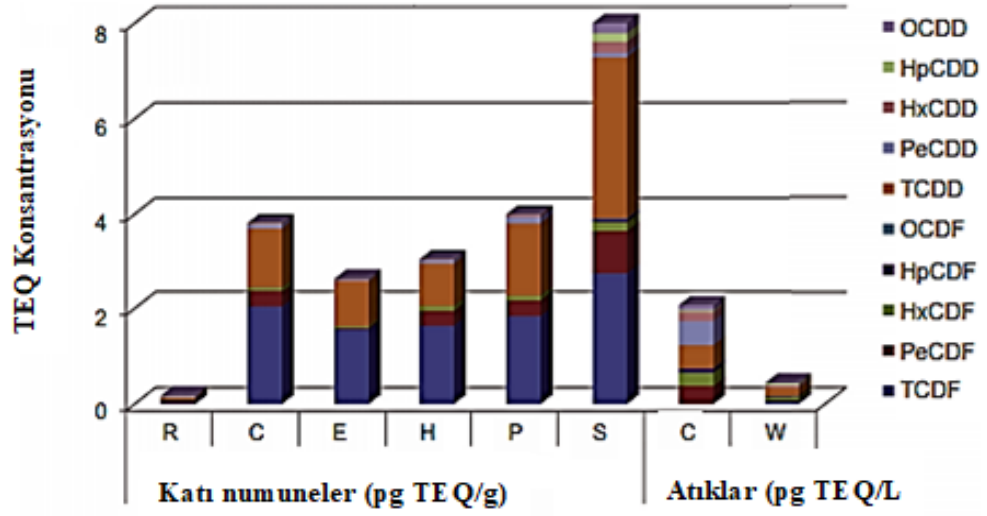
Şekil 3.7. Azo boyası olan Amaranth'ın klor dioksit (ClO_2) ile oksidasyonu.

Bia ve arkadaşları 2009'da yapmış oldukları çalışmada klor dioksitin (ClO_2) katalitik oksidasyon işleminin etkinliğini ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için remazol altın sarısı boyanın uzaklaştırılmasını araştırmak için deneyler yapılmıştır. Bu işlemde katalizör olarak CuO (n) - La_2O_3 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ karışımı kullanılmıştır. ClO_2 dozu, katalizör dozu ve pH gibi çalışma parametrelerin etkisi araştırılmış olup elde edilen sonuçlara göre, katalitik oksidasyon işleminin, mikrodalga ile geliştirilmiş sistemde uygulanması halinde katalitik oksidasyona kıyasla reaksiyon süresi kısa ve pH aralığı da geniş tutularak düşük oksidan dozajlı remazol altın sarısı boyayı etkili bir şekilde bozabileceğini göstermiştir (Şekil 3.8) [140].



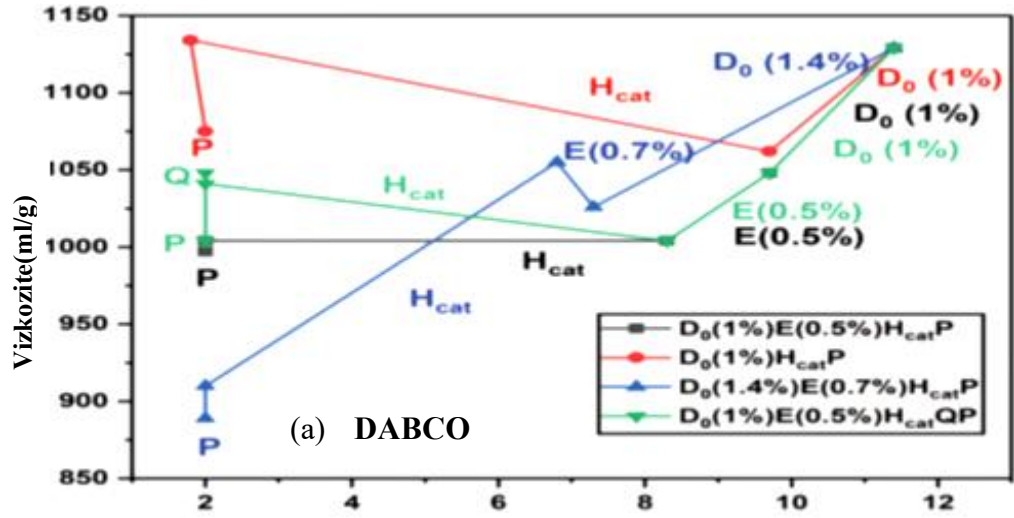
Şekil 3.8. (a) ClO₂ katalitik oksidasyon grafiği ve (b) CuO (n) -La₂O₃ / gama-Al₂O₃ molekül yapısı.

Yang ve çalışma arkadaşları, 2018 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında odun hamuru ve kağıt üretim tesislerinde poliklorlanmış dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranların (PCDD/F) miktarını azaltmak amacıyla klor (Cl₂) yerine klor dioksit (ClO₂) kullanarak ağartma işlemini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları, ClO₂ ile yapılan ağartma işleminin daha etkili olduğunu göstermiştir. Yapılan analizlerde katı atık ve atık su numunelerinde PCDD/F'nin toksik eşdeğerlerinin (TEQs) ClO₂ kullanılarak ağartılması durumunda yaklaşık 1.3 ila 14.9 kat daha düşük seviyelere indiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, ClO₂'nin çevre dostu bir alternatif olarak kullanımının PCDD/F kirliliğinin azaltılmasında önemli bir avantaj sağladığını ortaya koymuştur (Şekil 3.9) [141].

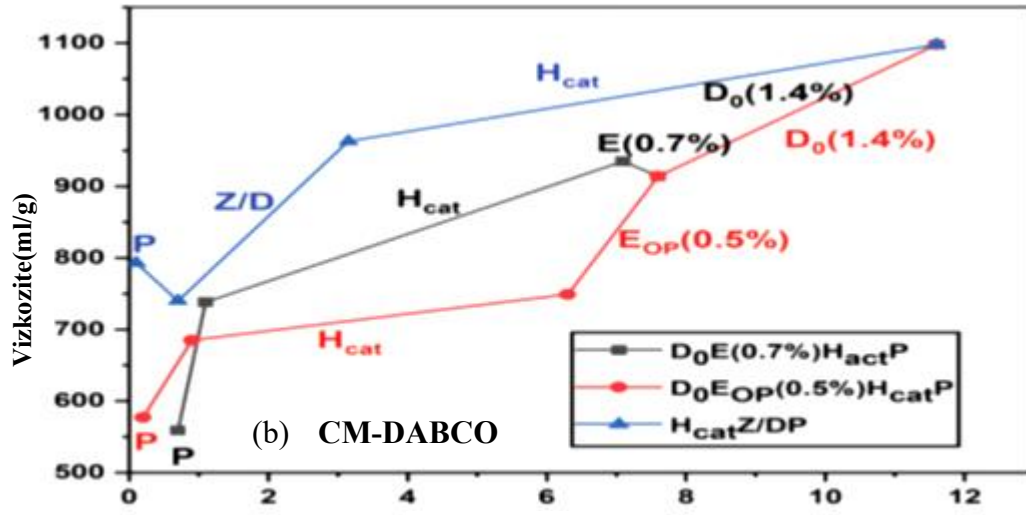


Şekil 3.9. ClO₂ ile yapılan ağartma işlemi sonucu grafiği.

Afsahi ve arkadaşlarının 2019 yılındaki çalışmalarında okaliptüs kraft hamurunun optimize edilmiş katalitik ağartma etkinliğini araştırmışlardır. Trietilendiamin, daha çok DABCO veya 1,4 Diazobisiklo[2.2.2]oktan olarak bilinen bir bileşiktir. Hipoklorit (H), trietilendiamin (DABCO) ve türevi N-karboksimetil trietilendiamin (CMDABCO) kullanılarak kimyasal hamur fabrikalarında katalitik ağartma işlemlerinin reaksiyon süresini kısaltarak yüksek verimlilik ve minimum enerji ile gerçekleştirmeyi hedeflemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda ağartma işleminde kısa bir zaman diliminde yeni okaliptüs kağıt hamurlarının oluştuğu gözlemlenmiş olup ağartma işleminin %89 'luk bir verim ile gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 3.10) [142].



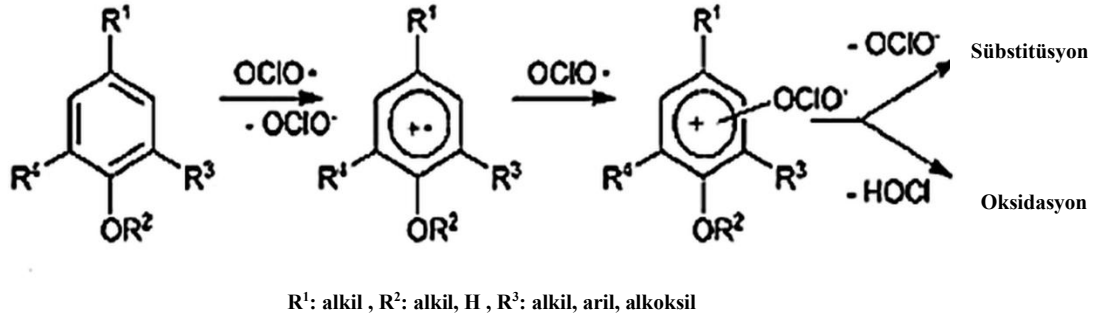
Kappa numarası



Kappa numarası

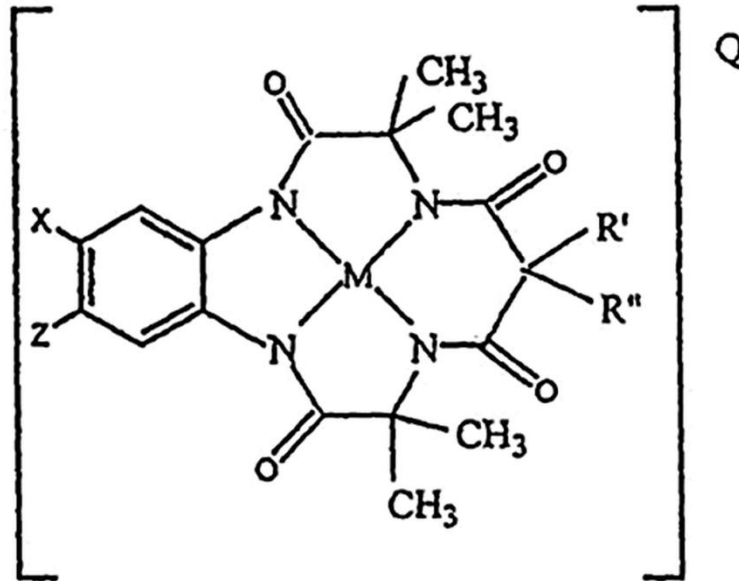
Şekil 3.10. (a)Hipoklorit (H), trietilendiamin (DABCO) ve (b)N-karboksimetil trietilendiamin (CMDABCO) viskozite grafiği.

Svenson ve çalışma arkadaşlarının 2007'deki yapmış oldukları çalışmada yumuşak ahşap kraft hamurunun(27kappa) klor dioksit ile ön-ağartma aşaması sırasında (pH=3.4) klorat ve klorit oluşumu için harcanan klor dioksit miktarı ölçülmüştür. Oksidasyon işlemi sonucunda belirlenen pH değerinde klorat oluşumunun giderek azaldığı, kalan kloritin ise zamanla arttığını gözlemlemişlerdir (Şekil 3.11) [143].



Şekil 3.11. Fenol bileşiğinin sodyum hipoklorit ile reaksiyonu.

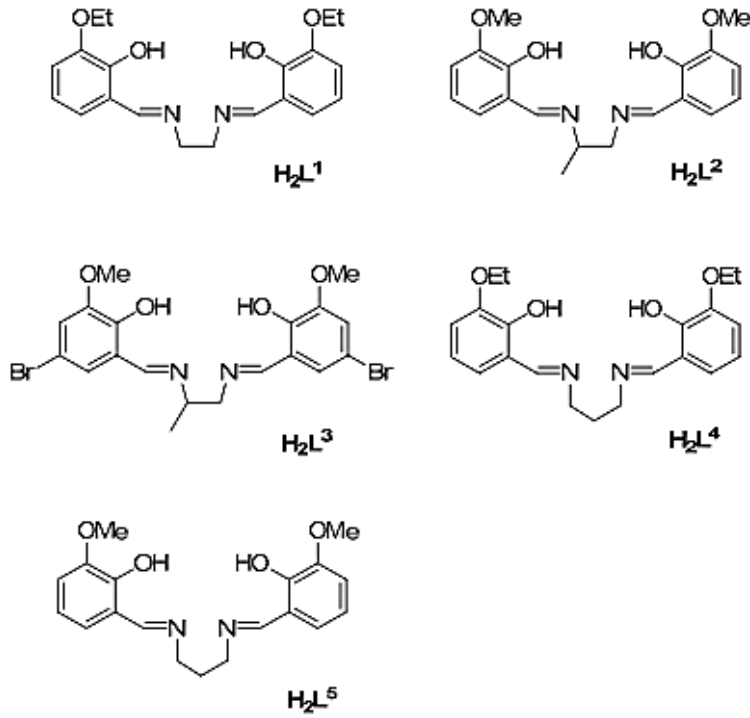
Hage ve arkadaşlarının 2016 yılındaki yaptıkları araştırmada demir ve mangan içeren kompleksler kullanılarak odun hamuru ağartma uygulamalarında oksidatif yöntem ile klor dioksit üretmişlerdir. Klor dioksitin çeşitli sanayi sektörlerinde çok sayıda uygulamalarda ağartma ajanı olarak daha fazla kullanılması gerektiğini öne sürmüşlerdir (Şekil 3.12) [12].



Şekil 3.12. Kompleks yapısı(M;Fe ve Mn).

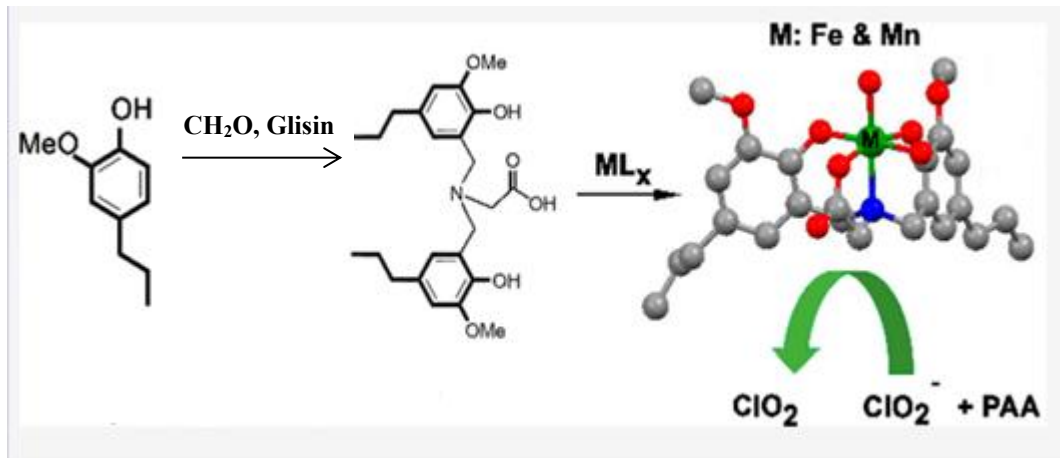
Rouco ve çalışma arkadaşlarının 2019 yılındaki araştırmalarında lignin model bileşiklerinin seçici oksidasyonu için Mangan(III) Schiff bazı katalizörlerinin kullanımını araştırmışlardır. Bulgular lignin modeli veratrilalkolün (VA) veratrilaldehite (VAH) elektrokimyasal oksidasyonu, klor içermeyen bir ortamda bir tür dimanganez(III) kompleksi tarafından etkili bir şekilde katalize edildiğini

göstermiştir. Elektrokimyasal reaksiyon alkali pH'de kloritin hipoklorite oksidasyonu şeklinde ilerlemiştir (Şekil 3.13) [144].



Şekil 3.13. Schiff baz ligandları (H_2L^1 – H_2L^5)'in yapıları.

Champ ve arkadaşlarının 2021 yılındaki yaptıkları çalışmada, lignin türevli ligandlarla sentezlenen demir ve mangan komplekslerinin saf su içerisinde kloritin klor dioksit oksitlenmesindeki katalitik etkisini araştırmışlardır. Mangan kompleksinin, daha yüksek verimlilik ve kararlılık sağladığını bulmuşlar. Çalışma lignin türevli malzemelerin sürdürülebilir su arıtma sistemlerinde potansiyelini göstermektedir (Şekil 3.14) [135].



Şekil 3.14. Lignin türevi metal komplekslerinin molekül yapısı.

Kundu ve arkadaşlarının 2018 yılındaki araştırmasında, Cu(II)-Schiff baz komplekslerinin zeolit-Y gözenekli yapısına kapsüle edilerek lignin ve benzeri organik bileşiklerin oksidasyonunda H₂O₂ ağartma ajanı kullanılarak üstün bir performans sağladığını tespit etmişlerdir. Bu heterojen katalizörler, homojen sistemlere kıyasla daha uzun süre stabilite sağlayarak tekrar kullanılabilir bir yapı sunmuştur. Çalışma, lignin uzaklaştırma işlemlerinde çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem olarak bu komplekslerin kullanım potansiyelini vurgulamışlardır [145].





4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrometresi	:Varian Mercury Plus 300 MHz spek.
FT-IR Spektrometresi	:Perkin Elmer Spectrum Two
Uv-Vis Spektrofotometresi	:Schimadzu UV-2401 Pc-spek. Schimadzu UV-2600 spek.
Peristaltik pompa	:Ismatec
Manyetik karıştırıcı	:Heidolph MR Hei-Standard
Elementel Analiz	:Thermo flash 2000 CHNS-O(Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarı)
Kütle Analizi	:Shimadzu Axima Assurance IDplus-MALDI-TOF
Bozunma noktası Tayini	:Bio Cote-Stuart bozunma noktası
SEM Cihazı	:Jeol-JSM 6060LV
Termal Analiz	:Netzsch STA 449 F1
Santrifüj	:Nüve NF 800
Hassas Terazı	:Precisa XB-220A
Döner Buharlaştırıcı	:BÜCHI Waterbath B-480
Vakum Etüvü	:VacuCell II
Ultrasonik banyo	:Bandelin sonorex
Manyetik duyarlılık terazisi	:Sherwood Scientific
pH metre	:(PHM 210 STANDARD pH METER, analytical KCl. Ag meterLab)

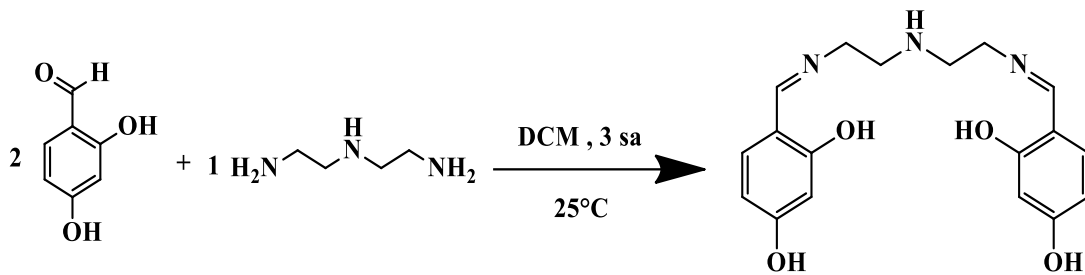
4.2. Materyal

Yapılan çalışmada kimyasal maddeler Sigma-Aldrich ve Merck firmaları tarafından temin edildi. Sentez işlemlerinde kullanılan kimyasallar;

2,4-dihidroksibenzaldehit, Dietilentriamin, DCM, distile MeOH, distile EtOH, DMSO, THF, Co(OAc)₂.4H₂O (Kobalt(II) asetat tetrahidrat), Cu(OAc)₂.H₂O (Bakır(II) asetat monohidrat), Mn(OAc)₂.4H₂O (Mangan(II) asetat tetrahidrat), Ni(OAc)₂.4H₂O (Nikel(II) asetat tetrahidrat), Fe(OAc)₂ (Demir(II) asetat), Zn(OAc)₂ (Çinko(II) asetat), Cd(OAc)₂.2H₂O (Kadmiyum(II) asetat dihidrat), toluen-2,4-diizosiyanat, 1,4-dioksan, sitrik asit monohidrat (C₆H₈O₇.H₂O), disodyum fosfat (Na₂HPO₄), fosfor pentoksit (P₂O₅), %31'lik NaClO₂ (TUROKSİ Kimyevi Mad. San. Tic. Ltd. Şti), saf su, HCl, NaOH Kağıt Hamuru (45 kappa), TLC-Silika tabakası.

4.3. AzEAMB-Schiff Bazı Ligandı Sentezi

50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 2,4-dihidroksibenzaldehit'in 15 ml DCM ile hazırlanan çözeltisine (1.10g, 8 mmol) dietilentriaminin 15 ml DCM'li çözeltisi (0.41g, 4 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat boyunca oda sıcaklığında sürdürüldü. Reaksiyon sırasında örnekten bir miktar alınarak UV lambası altında TLC kontrolü yapıldı. Çöken sarı renkli nihai ürün THF ile yıkandıktan sonra gooch kroze yardımıyla vakum altında süzüldü. Ligand, 1 gece boyunca vakum etüvünde kurumaya bırakıldı (Şekil 4.1.) [146].



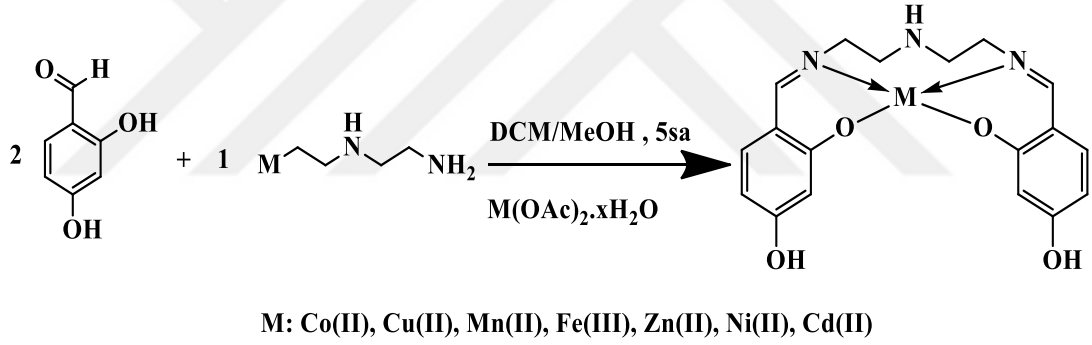
Şekil 4.1. AzEAMB'nin molekül yapısı.

C₁₈H₂₁N₃O₄ Verim: 1.07 g, %78. Bozunma noktası aralığı: 205-215°C. Elementel analiz için hesaplanan: % C, 62.97; H, 6.12; N, 12.24. Bulunan: % C, 62.50; H, 6.68; N, 11.00. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$: 3328-2025 $\nu(\text{O-H} \cdots \text{O})$, 3294 $\nu(\text{N-H})$, 3041 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2947-2870 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1645 $\nu(\text{C=N})$, 1574-1499 $\nu(\text{C=CH})$, 1058 $\nu(\text{C-O})$. ¹H NMR (300 MHz, d₆-DMSO, Me₄Si): δ , ppm 8.26 (s, 2H), 7.10-7.12 (d, 2H), 6.22-6.20 (d, 2H), 6.12 (s, 2H), 5.76 (s, 4H), 3.54-2.79 (m, 8H),

1.76 (s, 1H). ^{13}C -NMR (75 MHz, d_6 -DMSO, Me_4Si): δ , ppm 167.10, 165.74, 162.84, 134.21, 118.69, 107.27, 103.52, 56.90, 50.16, 40.15. Uv-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 240.0(1.81), 275.0(3.10), 305.0(3.12), 380.0(2.80). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 344.48, $[\text{M}^+ + \text{K}]$ 382.50, $[\text{M}^+ + 3\text{K}]$ 464.87.

4.4. Template Yöntem İle Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

50 ml'lik reaksiyon balonunda 2,4-dihidroksibenzaldehit(1.38g, 10 mmol) ile dietilentriamin(0.51 g, 5 mmol), 20 ml DCM/MeOH(15/5) içerisinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla oksijensiz ortamda reaksiyona tabi tutuldu. Ardından reaksiyon ortamına metal asetat tuzları($\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)'ndan 5 mmol tartılıp 5 ml MeOH ile çözeltileri hazırlanarak damla damla ilave edilerek reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Oluşan çökelekler santrifüj yöntemi ile ayrıldıktan sonra EtOH ile yıkandı. Nihai ürünler vakum desikatöründe 1 gece boyunca kurumaya bırakıldı (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. AzEAMB komplekslerinin molekül yapısı.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Co}$: Verim: %67 (1.35 g). Bozunma noktası: >300°C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$: 3281 $\nu(\text{O-H})$, 3100 $\nu(\text{N-H})$, 3058 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2944-2879 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1602 $\nu(\text{C=N})$, 1536-1477 $\nu(\text{C=CH})$, 1449-1361 $\nu(\text{C-CH})$, 1180-1127 $\nu(\text{C-O})$. Uv-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 265.0(3.29), 305.0 (3.01), 355.0(2.55), 500(3.56). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 401.23.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu}$: Verim: %70 (1.43 g). Bozunma noktası: >300°C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$: 3494 $\nu(\text{O-H})$, 3294 $\nu(\text{N-H})$, 3038 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2966-2881 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1630 $\nu(\text{C=N})$, 1574-1474 $\nu(\text{C=CH})$, 1446-1355 $\nu(\text{C-CH})$.

CH), 1171-1115 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 230(4.05), 275.0(3.18), 310(4.93), 345.0(2.54), 675(2.85). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 406.28.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Mn}$: Verim: %64 (1.27 g). Bozunma noktası: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$: 3350 $\nu(\text{O-H})$, 3217 $\nu(\text{N-H})$, 3056 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2937-2865 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1586 $\nu(\text{C=N})$, 1545-1480 $\nu(\text{C=CH})$, 1444-1358 $\nu(\text{C-CH})$, 1186-1125 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 275.0(3.15), 330.0 (3.05), 370.0(2.92), 545(4.16). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + \text{Na}]$ 424.92, $[\text{M}^+ + 4\text{Na}]$ 501.04.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ni}$: Verim: %65 (1.32 g). Bozunma noktası: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$: 3435 $\nu(\text{O-H})$, 3196 $\nu(\text{N-H})$, 3070 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2962-2865 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1591 $\nu(\text{C=N})$, 1552-1541 $\nu(\text{C=CH})$, 1444-1372 $\nu(\text{C-CH})$, 1182-1132 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) (3.00), 265.0(3.09), 350.0 (2.99). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ - 3\text{H}]$ 400.21, $[\text{M}^+ + \text{Na} - 2\text{H}]$ 425.08, $[\text{M}^+ + 4\text{Na}]$ 501.26.

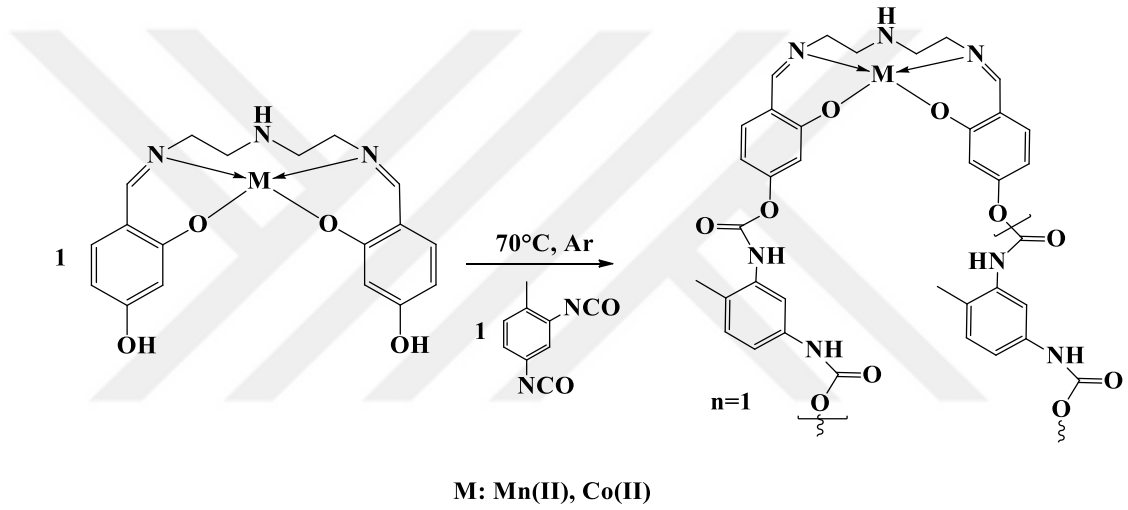
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Fe}$: Verim: %62 (1.24 g). Bozunma noktası: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$: 3251 $\nu(\text{O-H})$, 3166 $\nu(\text{N-H})$, 3075 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2935-2888 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1589 $\nu(\text{C=N})$, 1580-1542 $\nu(\text{C=CH})$, 1442-1368 $\nu(\text{C-CH})$, 1177-1121 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 225(3.73), 275.0(3.25), 320.0 (3.05), 490.0(2.43). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ - 2\text{H}]$ 397.45, $[\text{M}^+ + 2\text{Na} - 4\text{H}]$ 431.05.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Zn}$: Verim: %59 (1.21 g). Bozunma noktası: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$: 3300 $\nu(\text{O-H})$, 3176 $\nu(\text{N-H})$, 3029 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2938-2860 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1627 $\nu(\text{C=N})$, 1589-1555 $\nu(\text{C=CH})$, 1442-1371 $\nu(\text{C-CH})$, 1193-1121 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 235(3.72), 265.0(2.70), 285.0(3.00), 345.0(2.84). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}]$ 424.93, $[\text{M}^+ + 4\text{Na}]$ 501.09.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cd}$: Verim: %56 (1.29 g). Bozunma noktası: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$: 3333 $\nu(\text{O-H})$, 3210 $\nu(\text{N-H})$, 3052 $\nu(\text{Aromatik, C-H})$, 2937-2858 $\nu(\text{Alifatik, C-H})$, 1616 $\nu(\text{C=N})$, 1580-1545 $\nu(\text{C=CH})$, 1476-1394 $\nu(\text{C-CH})$, 1182-1121 $\nu(\text{C-O})$. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (Log ϵ) 240(3.81), 280.0(3.32), 300.0(3.23), 345.0(2.83). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + 2\text{Na}]$ 501.0.

4.5. Metal İçeren Poliüretan Polimerlerinin(PUP) Sentezi

50 ml'lik bir reaksiyon balonunda AzEAMB Mn(II) ve AzEAMB Co(II) komplekslerinin poliüretan polimerleri sentezlendi. Bunun için komplekslerden (2.5 mmol) ve toluen-2,4-diizosiyanat (2.5 mmol) tartılarak 20 ml 1,4-dioksan içinde çözülerek karıştırıldı. Karışım Argon(Ar) gazı atmosferi altında 70 °C'de 18 saat süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonunda oluşan çökelekler, karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra santrifüj işlemi uygulanarak ayrıldı. Elde edilen ürünler H₂O ve EtOH ile yıkandıktan sonra vakum desikatöründe 1 gece boyunca kurutuldu. Bozunma noktaları:>300°C, Verim; 0.73/0.68 g. (AzEAMB Mn(II) / AzEAMB Co(II)) (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. AzEAMB poliüretan polimerinin(PUP) molekül yapısı.

AzEAMB PUP Mn(II): FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$, cm⁻¹: 3307 ν (CO-NH), 3032 ν (Aromatik, C-H), 2956 ν (Alifatik, C-H), 1706 ν (C=O), 1647 ν (C=N), 1591-1535 ν (C=CH), 1479-1443 ν (C-CH) . MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214. DSC (°C): T_g; 90, T_{d1}; 300, T_{d2}; 400.

AzEAMB PUP Co(II): FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$,cm⁻¹ : 3304 ν (CO-NH), 3061 ν (Aromatik, C-H), 2923 ν (Alifatik, C-H), 1702 ν (C=O), 1637 ν (C=N), 1594-1535 ν (C=CH), 1473-1443 ν (C-CH) . MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214. DSC (°C): T_g; 80, T_{d1}; 310, T_{d2}; 450.



5. DENEYSEL BULGULAR

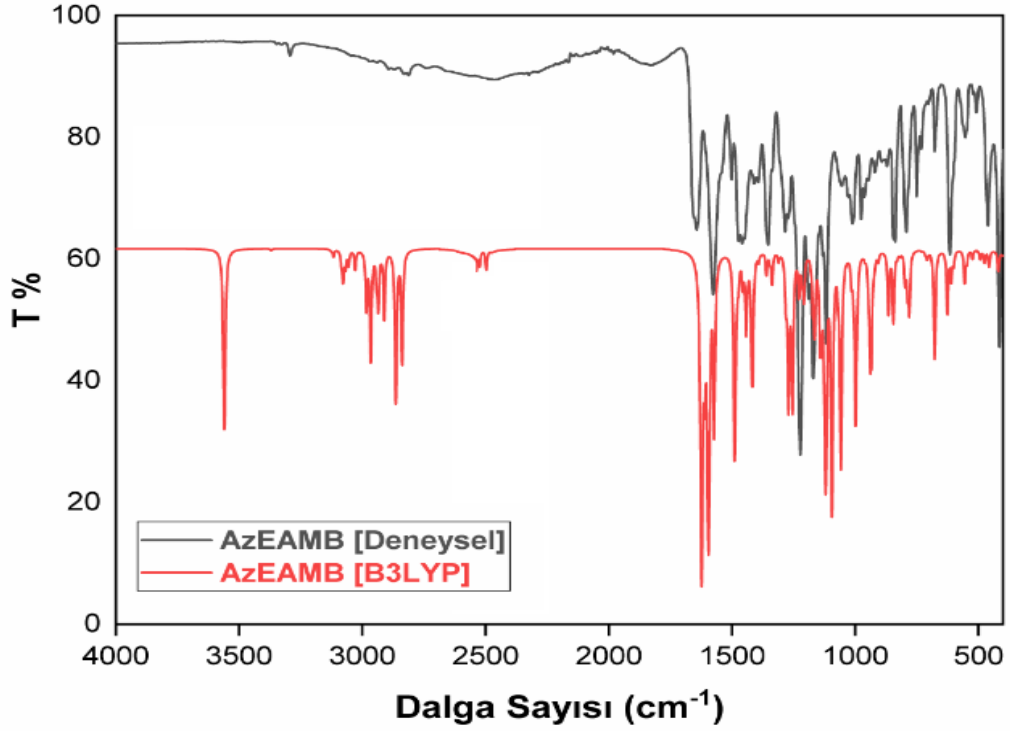
5.1. AzEAMB'nin spektroskopik analizleri

Sentezlenen AzEAMB Schiff bazı ligandının FT-IR spektrum analizi yapılarak yapısındaki çeşitli fonksiyonel grupların karakteristik pikleri incelendi. Aromatik halkada bulunan O-H gerilme titreşimi, serbest halde 3328 cm^{-1} dalga sayısında düşük şiddetli olarak gözlemlendi. Ancak, molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarının aktif etkileşimleri sonucunda kimyasal yapıda meydana gelen değişim, bu titreşimin dalga sayısında kaymaya neden olarak 2025 cm^{-1} 'e kadar yüksek şiddetli bantlar şeklinde tespit edildi. Molekülde serbest halde -OH gruplarının bulunmaması, çözünürlük problemlerine yol açarak kristallendirme işleminin gerçekleştirilmesini engelledi. Yapıda bulunan alifatik N-H gerilme titreşimi, 3294 cm^{-1} dalga boyunda tespit edildi. Schiff bazında yer alan aromatik ve alifatik C-H gerilim titreşimleri sırasıyla 3041 cm^{-1} ve $2947\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenmiş olup, keskin bir pik olarak gözlemlenen C=N (azometin) gerilme titreşimi ise 1645 cm^{-1} 'de saptandı. Yapıda yer alan C=C bağının gerilim titreşimi 1574 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkarken, aromatik benzen halkasının içerdiği C-N gerilme titreşimleri ise 1247 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu veriler Schiff bazının kimyasal yapısındaki karakteristik grupların FT-IR spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir [147].

Elde edilen AzEAMB ligandı ve tüm metal kompleksler için kuantum kimyasal hesaplamaları, Gaussian 16 yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu durum temel durum geometrisi, titreşim spektrumları, sınır moleküler yörüngeler özelliklerini ayrıntılı bir analizini mümkün kılmaktadır. Teorik sonuçlar GaussView 6 kullanılarak görselleştirildi. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarında, LanL2DZ temel seti ile B3LYP yöntemi kullanıldı. FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları yöntemine uygun olarak hesaplandı. Ligand ve metal organik kompleksler için UV-Vis. elektronik absorpsiyon spektrumları da CPCM modeli kullanılarak solvent etkileri (DMSO) dahil olmak üzere aynı temel setle hesaplandı. DFT seviyesinde titreşim frekanslarının genel olarak fazla tahmin edilmesine uyum sağlamak için titreşim dalga

sayıları B3LYP yöntemi hata çarpanı olan 0,96 hata faktörüyle ölçeklendirildi [148-154].

Teorik ve deneysel FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, sentezlenen AzEAMB Schiff bazı ligandının beklenen yapısına uygun olarak başarıyla elde edildiğini gösterdi. Teorik spektrumda etilen köprüsündeki -NH gerilme titreşimi, fenolik -OH grupları, aromatik =C-H ve alifatik -C-H gerilme titreşimlerinin görüldüğü değerler deneysel olarak sentezlenen ligandın yapısal özelliklerini doğrular niteliktedir. Azometin grubu (C=N) gerilme titreşimi belirgin bir şekilde gözlemlenmiş olup, ligandın karakteristik yapısına işaret etmektedir. Diğer önemli bantlar, ligandın aromatik yapısını ve bağlanma özelliklerini destekleyen C=C, C-O ve C-N gerilme pikleri olarak ortaya tespit edildi. Bu deneysel ve teorik uyum, sentezlenen Schiff bazı ligandının öngörülen fonksiyonel grupları taşıdığını ve yapısal bütünlüğünün korunduğunu doğruladı. Molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarının aktif etkileşimleri sonucunda serbest halde fenolik -OH grubunun protonlarının bulunmamasından kaynaklı ve simetrik kimyasal yapı sergilediğinden FT-IR spektrumunda dalga sayılarında kayma gözlemlendi. Bu durumun N-H ve O-H gerilimlerinin dalga sayılarında ufak farklılıkların olmasına sebep olduğu düşünüldü. Deneysel ve teorik benzerlik uyumu % olarak hesaplandı. FT-IR spektrumları Şekil 5.1’de, karşılaştırmalı FT-IR değerleri ise Tablo 5.1’de verildi. AzEAMB ligandının detaylı FT-IR analizi ise EK A.1’de verildi.



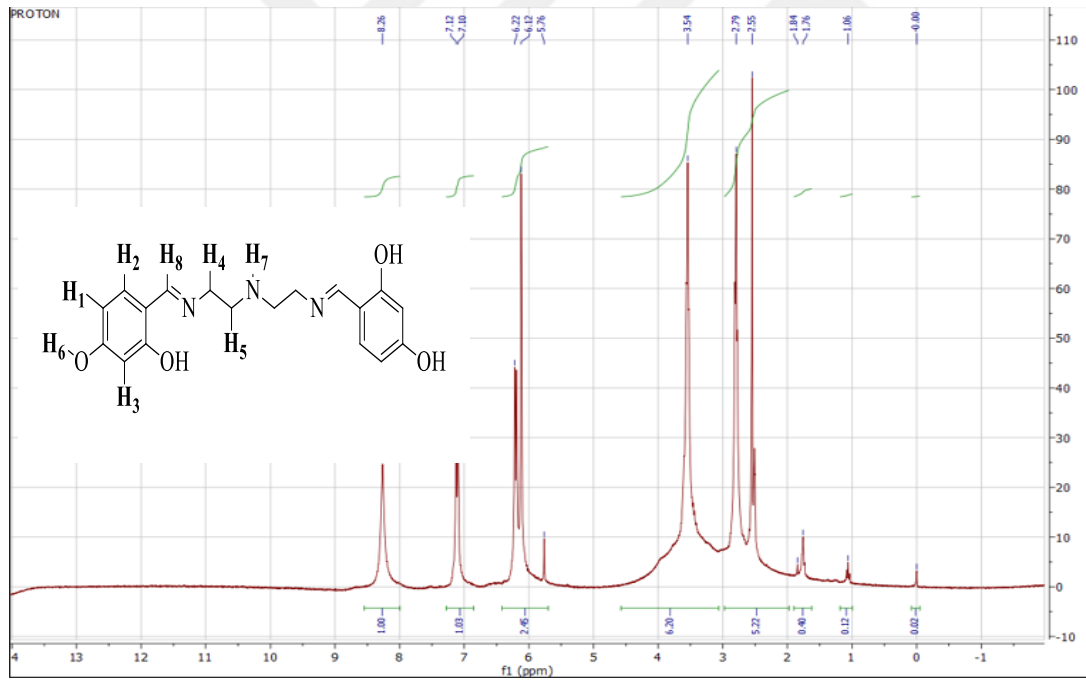
Şekil 5.1. AzEAMB'nin FT-IR ve teorik IR spektrumları.

Tablo 5.1. AzEAMB karşılaştırmalı deneysel ve teorik FT-IR değerleri.

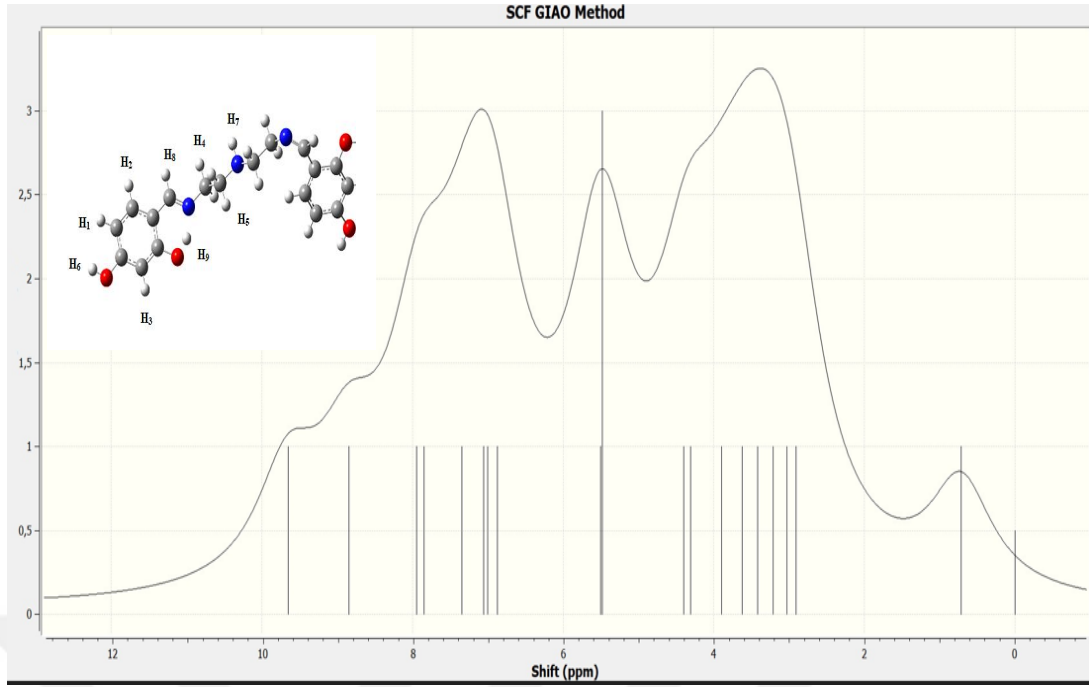
FT-IR(cm ⁻¹) (Uyum % 98)	AzEAMB (Deneysel)	AzEAMB (Teorik)
v(O-H.....O)	3328-2025	3369-2410
v(N-H)	3294	3127
v(Aromatik, C-H)	3041	3055
v(Alifatik, C-H)	2969	2966
v(C=N)	1645	1623
v(C=CH)	1574	1596
v(C-CH)	1455	1443
v(C-O)	1058	1058

Sentezlenen AzEAMB ligandının ¹H-NMR spektrumunda gözlemlenen pikler, yapısal özellikleri doğrular niteliktedir. HC=N grubuna ait karakteristik pik 8,26 ppm'de belirgin bir şekilde tespit edildi. Halkada bulunan aromatik =C-H gruplarındaki hidrojenler ise 7,12-6,12 ppm aralığında saptandı. Benzen halkasına bağlı C-OH grubunun karakteristik piki 5,76 ppm'de tespit edildi. Etilen köprüsü üzerindeki hidrojenlerin piki 3,54-2,79 ppm arasında belirlendi. 2,55 ppm'de ortaya çıkan pik, çözücü kaynaklı bir işaret olarak DMSO piki olarak tanımlandı. Etilen köprüsünde azot atomuna bağlı hidrojenin piki ise 1,76 ppm'de gözlemlendi. Ek olarak 1,06 ppm'de görülen pik, ortamda bulunan safsızlık piki olarak tanımlandı. Deneysel ¹H-NMR spektrumunda 10 pik gözlemlenirken, teorik(Gauss) ¹H-NMR spektrumunda 14

pik gözlemlendi. Molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağlarının aktif etkileşimleri sonucunda serbest halde fenolik -OH grubunun protonlarının bulunmamasından kaynaklı ve simetrik kimyasal yapı sergilediğinden deneysel spektrumda 10 pik saptanmasına sebep oldu. Teorik spektrumda ise gaz fazında molekül etkileşimlerinin hesaba katılmaması ve molekülün optimizasyonu sonrasında yapı asimetrik görünüm sergilediği için serbest halde protonların bulunması 14 pik saptanmasına neden oldu. Deneysel ^1H -NMR spektrumu sonuçları, hesaplanan teorik ^1H -NMR spektrum sonuçları ile kıyaslandığında birbirleri ile uyum içerisinde olduğu görüldü ve AzEAMB'nin kimyasal yapısını destekleyici nitelikte olduğunu ve fonksiyonel grupların konumlarını doğruladı. Ek olarak teorik hesaplama sonuçlarının çözücü etkisi olmadan hesaplanmasından dolayı deneysel ve teorik sonuçlar arasında küçük farklılıklar meydana getirdiği şeklinde yorumlandı. Deneysel ve teorik spektrumlar Şekil 5.2-3'de, karşılaştırmalı spektrum değerleri ise Tablo 5.2'de verildi [155].



Şekil 5.2. AzEAMB'nin ^1H -NMR spektrumu.



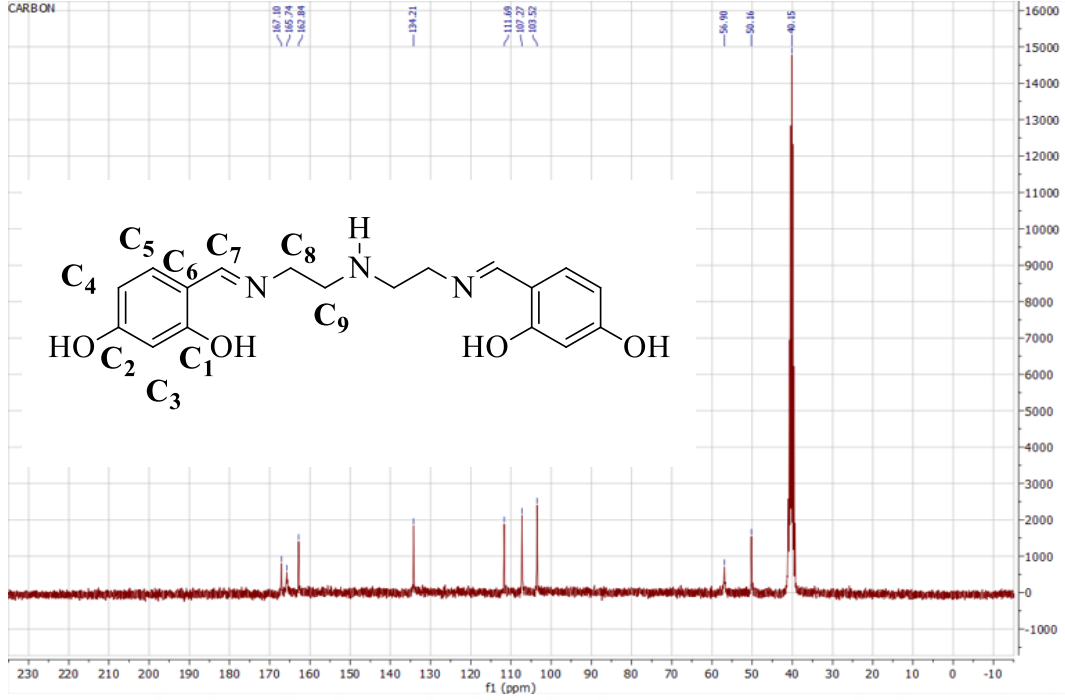
Şekil 5.3. AzEAMB'nin teorik ^1H -NMR spektrumu.

Sentezlenen AzEAMB ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda fenolik OH grubuna bağlı karbon atomları, karakteristik olarak 165,74 ppm ve 167,10 ppm değerlerinde gözlemlendi. Ligand oluşumunun ana göstergelerinden biri olan ve halkaya bağlı $\text{C}=\text{N}$ grubunun karbon sinyali ise 162,84 ppm'de belirgin şekilde ortaya çıktığı saptandı. Benzen halkasındaki aromatik karbon atomlarına ait sinyaller 134,21 ppm ile 103,52 ppm arasında gözlemlendi. Etilen köprüsünde yer alan karbon atomlarının sinyalleri ise 56,90 ppm ve 50,16 ppm değerlerinde tespit edildi. Bu pikler, etilen köprüsünün karbon atomlarının elektronik çevresini ve molekül içindeki pozisyonlarını açıkça ortaya koymaktadır.

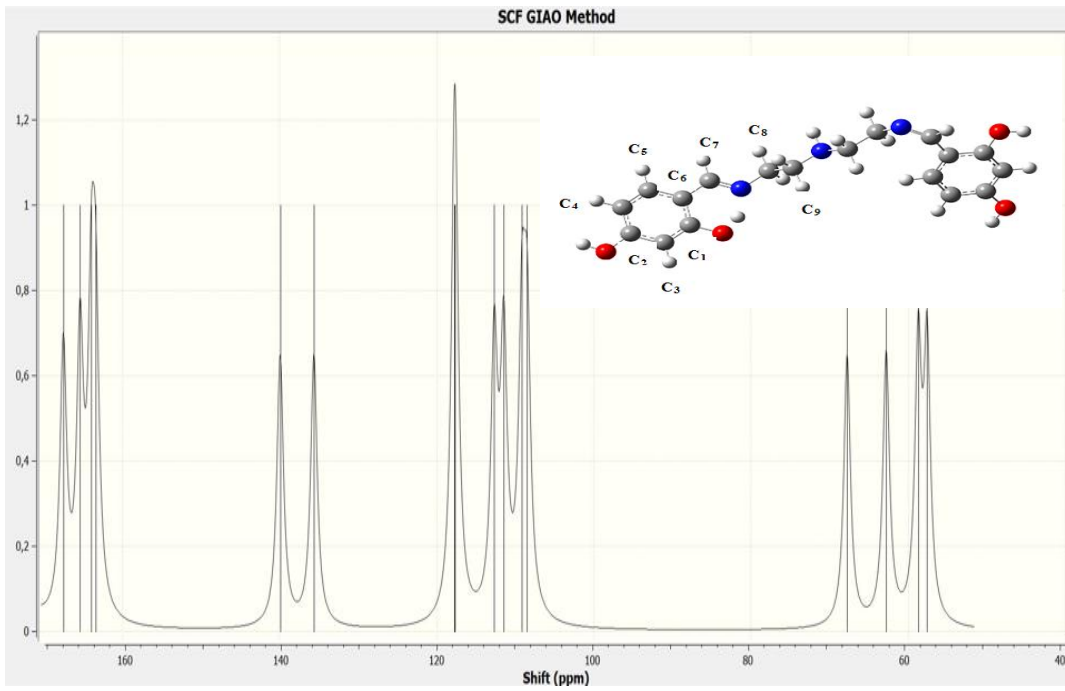
Deneysel ^{13}C -NMR spektrumunda 9 pik gözlemlenirken, teorik(gauss) ^{13}C -NMR spektrumunda 14 pik gözlemlendi. Deneysel NMR spektrumu incelendiğinde molekülün kimyasal yapısının değişmesi sonucunda simetrik görünüm saptanırken, teorik spektrumda ise yapıda asimetrik görünüm saptandı. Bu pik sayılarındaki farklılığın ve asimetrik görünümün sebebinin ise molekülün üç boyutlu optimizasyon işleminde yapı düşük enerji seviyesi yani en kararlı haline molekülü optimize etmesi ve gaz fazında molekül etkileşimlerinin teorik modellemede hesaba katılmamasından kaynaklandığı düşünüldü.

Deneysel olarak elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçları, teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında birbirleri ile uyumlu olduğu görüldü. Ek

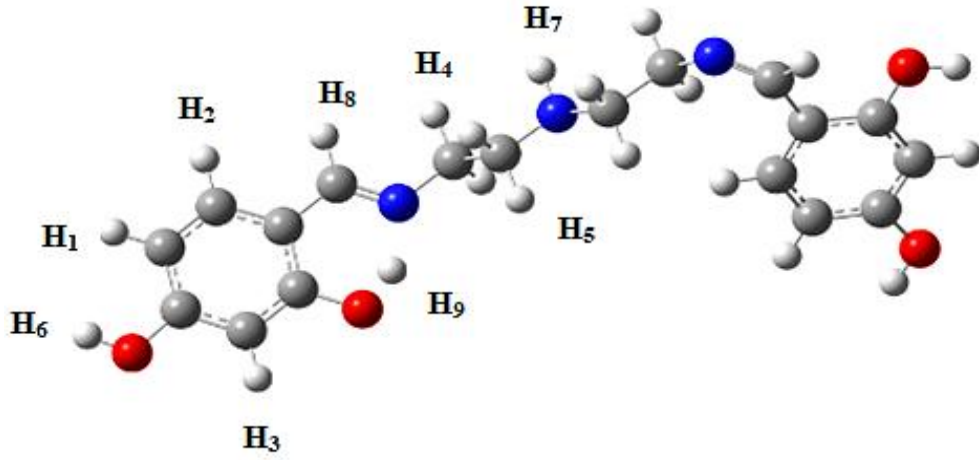
olarak teorik modelleme sonuçlarının çözücü etkisi olmadan hesaplanmasından dolayı ufak farklılıkların meydana gelmesine sebep oldu. Deneysel ve teorik spektrumlar Şekil 5.4-5’de, karşılaştırmalı değerler ise Tablo 5.2’de sunuldu. Molekülün yapısının proton ve karbonlarının numaralandırılmış halinin gösterimi ise Şekil 5.6-7’de verildi [156].



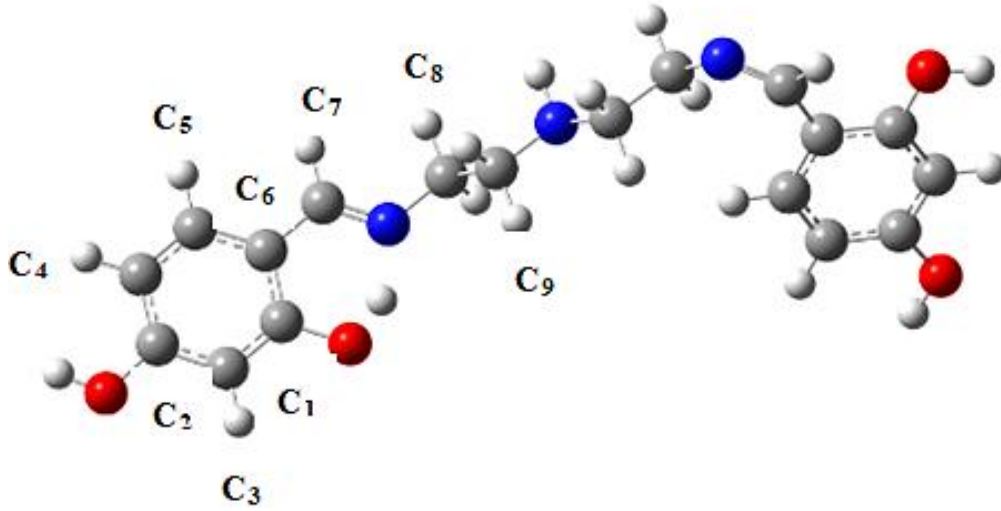
Şekil 5.4. AzEAMB’nin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.5. AzEAMB’nin teorik ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 5.6. AzEAMB'nin teorik molekül yapısı proton numaralandırılması.



Şekil 5.7. AzEAMB'nin teorik molekül yapısı karbon numaralandırılması.

Tablo 5.2. AzEAMB ligandı için deneysel ve teorik ^1H -NMR spektrum değerleri

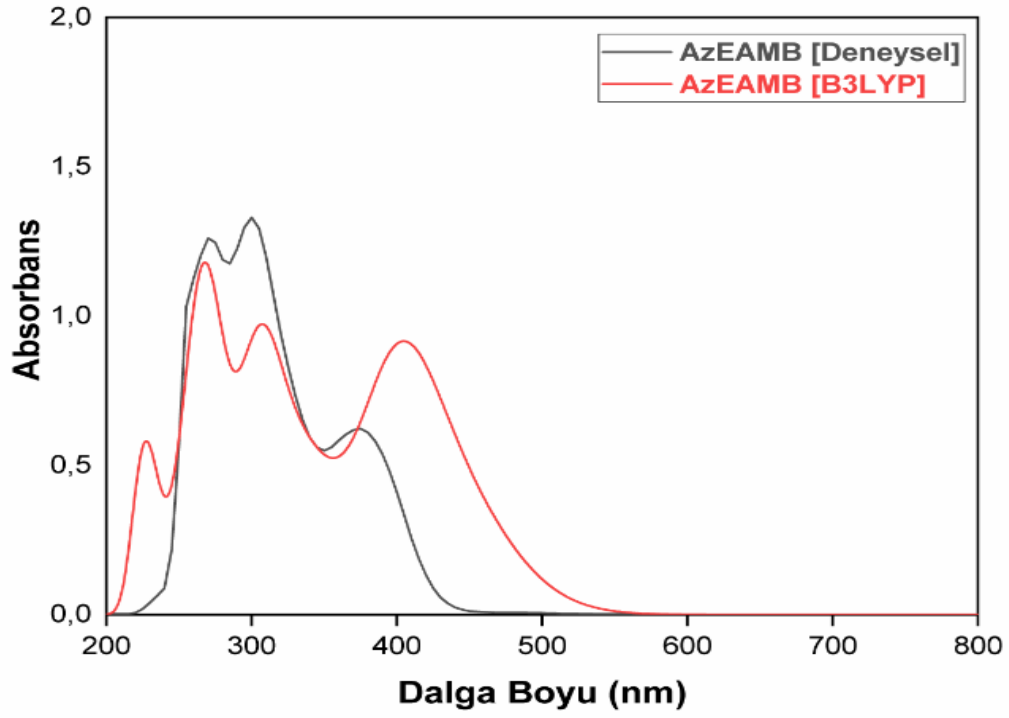
^1H -NMR	Deneysel (ppm)	B3LYP/LanL2DZ (ppm)
HC=N (H ₈)	8.26	8.8475
=C-H (H ₁ ,H ₂ ,H ₃)	7.12-6.12	7.3445-6.8748
C-OH (H ₆)	5.76	5.4999
-C-H (H ₄ ,H ₅)	3.54-2.79	3.6238-2.9027
-C-NH (H ₇)	1.76	0.7104
^{13}C -NMR		
=C-OH (C ₁ ,C ₂)	167.10-165.74	167.4993-165.3672
C=N (C ₇)	162.84	163.3854
C=C (C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)	134.21-103.52	135.6066-109.1203
CH ₂ -CH ₂ (C ₈ ,C ₉)	56.90-50.16	58.6992-57.5678

AzEAMB ligandının UV-Vis. spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon bantları molekül yapısına göre bu spektrumda iki temel geçiş türü belirgin hale geldiği saptandı. 240 ve 275 nm’de görülen yüksek enerjili bu bantlar, ligandın aromatik halkasında bulunan π -elektron sisteminden kaynaklandığı ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği tespit edildi. Aromatik halkalar, yapılarında bulunan çift bağlar sayesinde π -elektron yoğunluğuna sahiptir ve bu nedenle yüksek enerjili bir ışınım altında bu tür geçişler ortaya çıkmaktadır. Ligandın her iki ucunda yer alan hidroksi (-OH) gruplarının aromatik halkalara bağlanması, bu geçişlerin yoğunluğunu ve enerjisini etkileyerek karakteristik güçlü bir absorbans bandının ortaya çıkmasına neden oldu.

305 ve 380 nm’deki düşük enerjili bantlar ise yapıda bulunan C=N (grubuna bağlı $n \rightarrow \pi^*$ geçişine işaret ettiği atfedildi. Bu durum azometin gruplarının karakteristik bir absorpsiyon bandı oluşturmaya neden olup ligandın yapı özelliklerini doğruladı. Aromatik halkalardaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile C=N grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin spektrumda net bir şekilde gözlemlenmesi, molekül yapısının beklenen geçişler ile uyumlu olduğunu gösterdi [157].

Schiff baz ligandının UV-Vis. spektrum analizinde deneysel ve teorik sonuçlar dikkate alındığında, dalga boyu değerlerinin birbirleri ile uyum içinde olduğu tespit edildi. Teorik grafik incelendiğinde AzEAMB ligandının yükü sıfır olarak, spin çokluğu ise +2 olarak saptandı. Spin-spin yarılmamasından dolayı ortaklanmamış elektronlar molekülün UV-Vis. spektrumunda $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin gözlemlenmesine sebep oldu. Teorik spektrumda da benzer bölgelerde, özellikle 200-350 nm aralığında güçlü pikler gözlemlendi. Deneysel UV-Vis. ölçümü sonucunda gözlemlenen 380 nm’deki değerin teorik sonuçta gözlemlenmemesinin sebebi de düşük olasılıklı bir geçiş olmasından kaynaklanmakta olup teorik olarak saptanmadı. Hem teorik hem de deneysel spektrumda ana bantların konumlarının benzediği, ancak küçük dalga boyu kaymalarının olduğu gözlemlendi. Bu küçük farklılıklar, teorik modellemedeki varsayımlar ve deneysel koşullar arasındaki değişimlerden kaynaklandığı düşünüldü. Deneysel ve teorik spektrumlar Şekil 5.8’de, karşılaştırmalı değerler ve osilatör güçleri ise Tablo 5.3’de verildi. Ek olarak AzEAMB ligandının MALDI-TOF spektrumu incelendiğinde, sentezlenen bileşiğin molekül ağırlığı ile moleküler temel iyon pikinin uyumlu olduğu tespit edilerek, kimyasal yapının başarılı bir şekilde karakterize

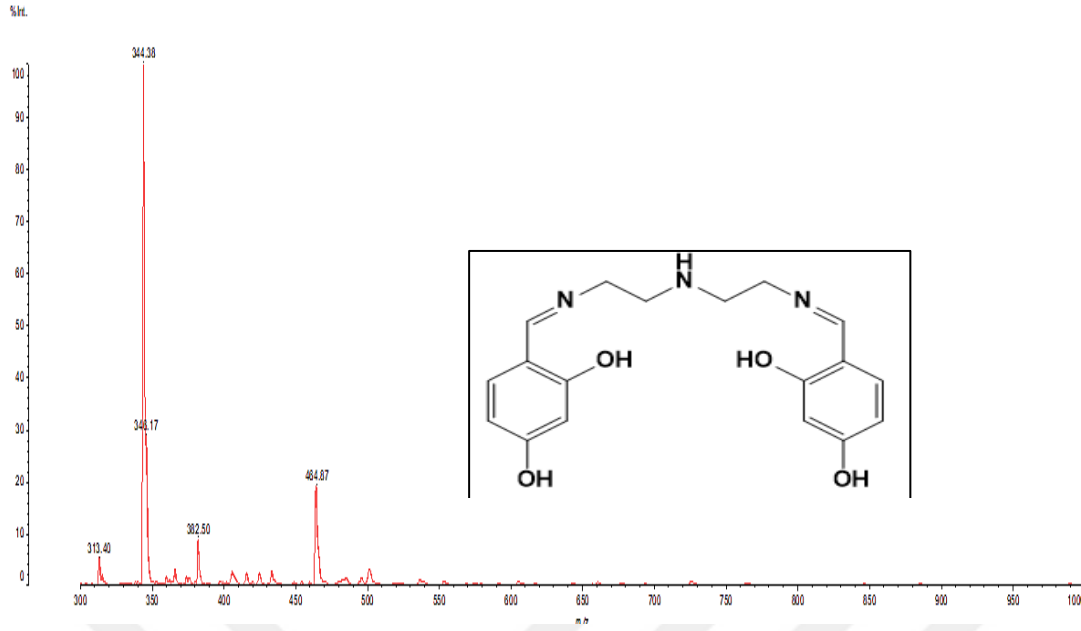
edildiği doğrulandı. Kütle analizi spektrumu Şekil 5.9’da , detaylı analizi ise EK B.1’de verildi.



Şekil 5.8. AzEAMB’nin deneysel ve teorik Uv-Vis. grafiği.

Tablo 5.3. AzEAMB’nin deneysel ve teorik Uv-Vis. absorbans değerleri.

	Deneysel λ (nm)	B3LYP/LanL2DZ λ (nm)	Osilatör Güçleri
AzEAMB	240	242	0.2363
	275	276	0.1854
	305	304	0.2076
	380	-	-



Şekil 5.9. AzEAMB'nin MALDI-TOF spektrumu.

5.2. AzEAMB Komplekslerinin Spektroskopik Analizleri

Sentezlenen yapıların FT-IR analizi ölçümleri alındı. Alınan ölçüm sonuçları doğrultusunda AzEAMB Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, kompleks yapısının başarıyla oluştuğunu ve karakteristik fonksiyonel grupların varlığı net bir şekilde saptandı. Benzen halkasına bağlı -OH grupları 3281 cm^{-1} 'de belirlendi. Etilen köprüsüne ait -NH gerilme bandı ise 3100 cm^{-1} 'de tespit edilmiş olup, bu değer -NH grubunun yapıda mevcut olduğunu doğruladı. Aromatik =C-H gerilimleri 3058 cm^{-1} 'de, alifatik -C-H gerilimleri ise $2944\text{--}2879\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sırasında kobalt atomunun azometin (-C=N-) grubu ile koordinasyon bağı oluşturduğu, ligandın spektrumunda görülen C=N gerilim pikinin 1645 cm^{-1} 'den 1602 cm^{-1} 'ye kaymasıyla tespit edildi. Ayrıca, $1536\text{--}1477\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki C=C gerilimleri ve $1449\text{--}1361\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki C-C gerilimleri ile kompleksin aromatik halkalar içerdiği doğrulandı. 465 cm^{-1} 'de görülen karakteristik metal-ligand bağı, Co-N koordinasyon bağına gösterdi.

Sentezlenen AzEAMB Cu(II) kompleksinin spektrumu da benzer şekilde başarılı bir kompleksleşme sürecini yansıtmaktadır. Fenolik -OH grupları 3494 cm^{-1} 'de, etilen köprüsüne ait -NH gerilme bandı ise 3294 cm^{-1} 'de belirlendi. Aromatik yapıların varlığı 3038 cm^{-1} 'deki =C-H gerilimleri ile saptanmış olup alifatik -C-H gerilimleri ise $2966\text{--}2881\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlendi. Azometin grubunun Cu atomuyla

koordinasyonu, C=N pikiindeki 1645 cm^{-1} 'den 1630 cm^{-1} 'ye kayması ile gözlemlendi. Cu-N koordinasyon bağı ise 459 cm^{-1} 'deki belirgin bir pikle tespit edildi.

AzEAMB Fe(III) kompleksinin spektrumları incelendiğinde, fenolik -OH grupları 3251 cm^{-1} 'de ve -NH gerilme bandı ise 3166 cm^{-1} 'de tespit edildi. Aromatik =C-H gerilimleri 3075 cm^{-1} 'de ve alifatik -C-H gerilimleri 2935-2888 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Azometin grubunun Fe atomu ile koordinatif bağlanması, C=N gerilim pikinin 1645 cm^{-1} 'den 1589 cm^{-1} 'ye kaymasıyla belirgin hale geldi. Fe-N koordinasyon bağı ise 468 cm^{-1} 'deki pikle doğrulandı.

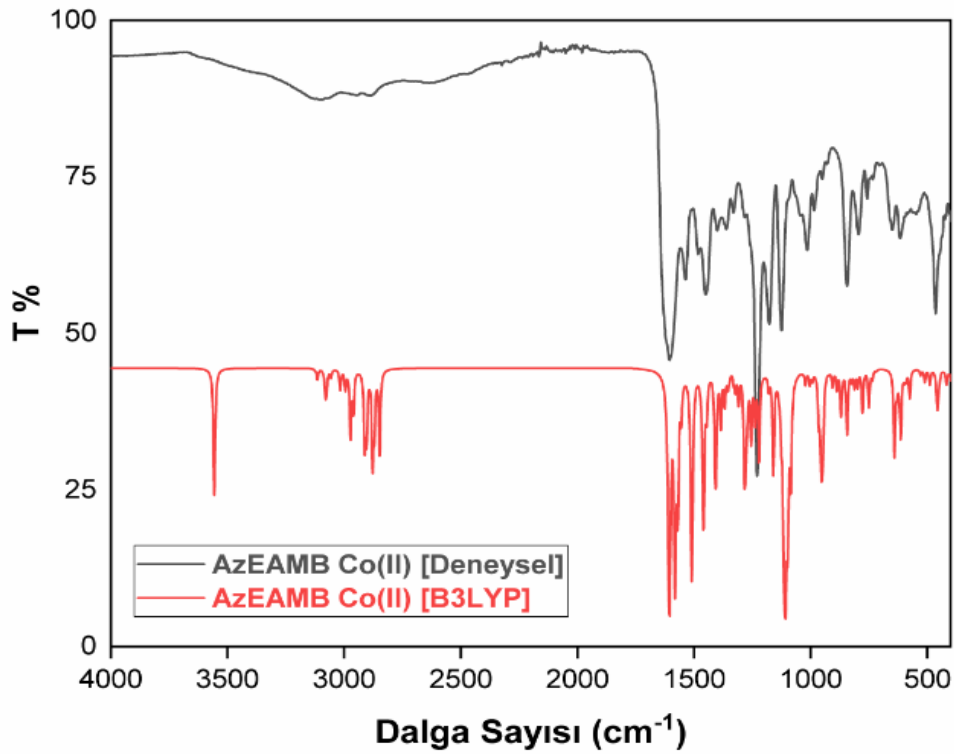
AzEAMB Mn(II) kompleksinin FT-IR spektrumları analizi sonucunda, fenolik -OH grupları 3350 cm^{-1} 'de ve -NH gerilme bandı ise 3217 cm^{-1} 'de, aromatik =C-H gerilimlerinin 3056 cm^{-1} 'de ve alifatik -C-H gerilimleri ise 2937-2865 cm^{-1} aralığında olduğu tespit edildi. Azometin grubunun Mn atomu ile koordinasyonu, C=N pikiindeki 1645 cm^{-1} 'den 1586 cm^{-1} 'ye kaymayla gözlemlendi. Mn-N koordinasyon bağı ise 450 cm^{-1} 'de tespit edildi.

AzEAMB Zn(II) kompleksinde FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda, -OH grupları 3300 cm^{-1} 'de, -NH gerilme bandı 3176 cm^{-1} 'de, aromatik =C-H gerilimleri 3029 cm^{-1} 'de ve alifatik -C-H gerilimleri 2938-2860 cm^{-1} aralığında saptandı. Azometin grubunun Zn atomu ile koordinasyonu C=N pikiindeki 1645 cm^{-1} 'den 1627 cm^{-1} 'ye kaymayla desteklendi. Zn-N koordinasyonu ise 465 cm^{-1} 'deki karakteristik bir pikle doğrulandı.

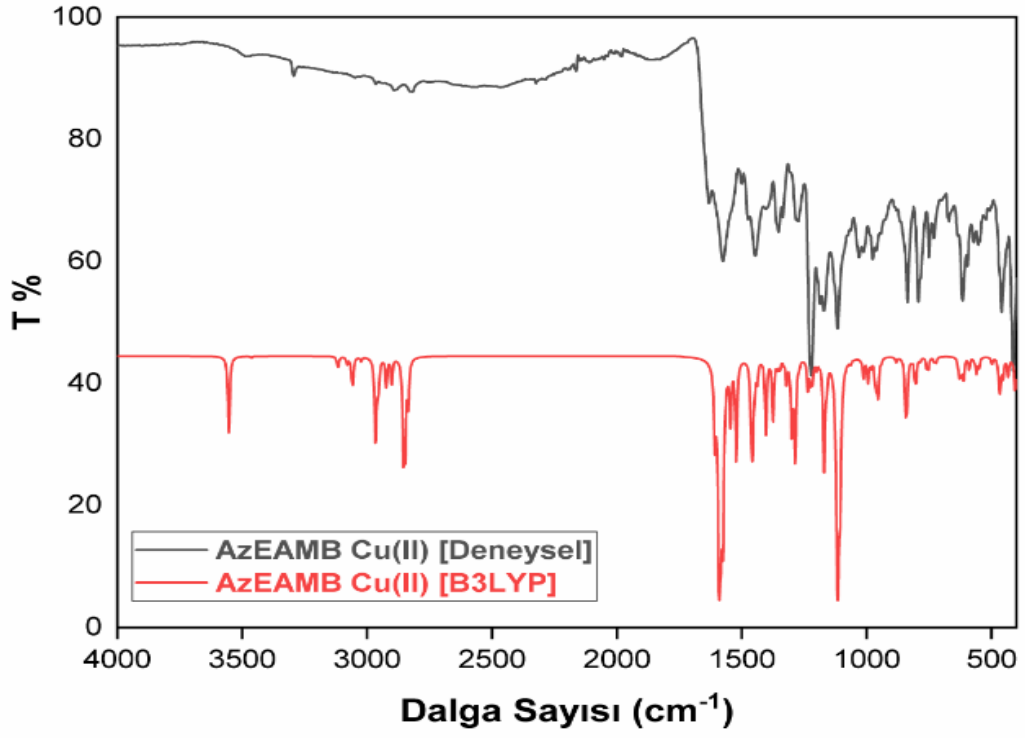
AzEAMB Ni(II) kompleksinin infrared spektrumları incelendiğinde, -OH grupları 3435 cm^{-1} 'de, -NH gerilme bandı 3196 cm^{-1} 'de, aromatik =C-H gerilimleri 3070 cm^{-1} 'de ve alifatik -C-H gerilimleri 2962-2865 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Azometin grubunun Ni atomu ile koordinasyonu C=N pikiindeki 1645 cm^{-1} 'den 1591 cm^{-1} 'ye kaymasıyla net bir şekilde ortaya kondu. Ni-N koordinasyon bağı ise 468 cm^{-1} 'de tespit edildi.

AzEAMB Cd(II) kompleksinin infrared analizi sonucu ise, -NH grupları 3333 cm^{-1} 'de, -OH gerilme bandı 3210 cm^{-1} 'de, aromatik =C-H gerilimleri 3052 cm^{-1} 'de ve alifatik -C-H gerilimleri 2937-2858 cm^{-1} aralığında olduğu gözlemlendi. Azometin grubunun Cd atomu ile koordinasyonu C=N pikiindeki 1645 cm^{-1} 'den 1616 cm^{-1} 'ye kaymayla gözlemlendi. Cd-N koordinasyon bağı ise 461 cm^{-1} 'deki karakteristik bir pikle doğrulandı. Sentezlenen tüm komplekslerin Gauss yazılımı kullanılarak yapılan teorik

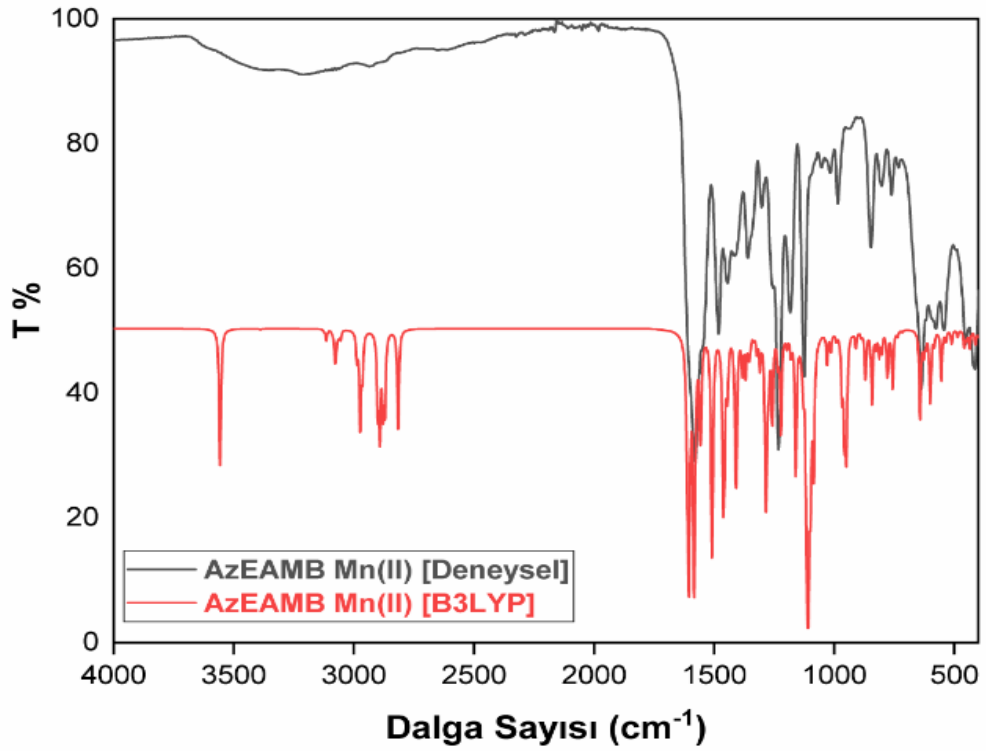
modelleme sonucunda optimize işleminden sonra teorik FT-IR değerleri hesaplandı. Elde edilen deneysel veriler hesaplanan teorik Gauss verileri ile kıyaslandığında birbirleri ile uyum içinde oldukları tespit edildi. N-H ve O-H gerilimdeki ufak farklılıklar ise teorik hesaplamaların gaz fazında yapılması sebebiyle kayma gerçekleşmesi şeklinde yorumlandı. Moleküllerin deneysel ve teorik FT-IR spektrumları Şekil 5.10-16’da, karşılaştırmalı FT-IR değerleri ise Tablo 5.4’de verildi. Detaylı FT-IR analizleri ise EK A.2-8’de verildi [158-159].



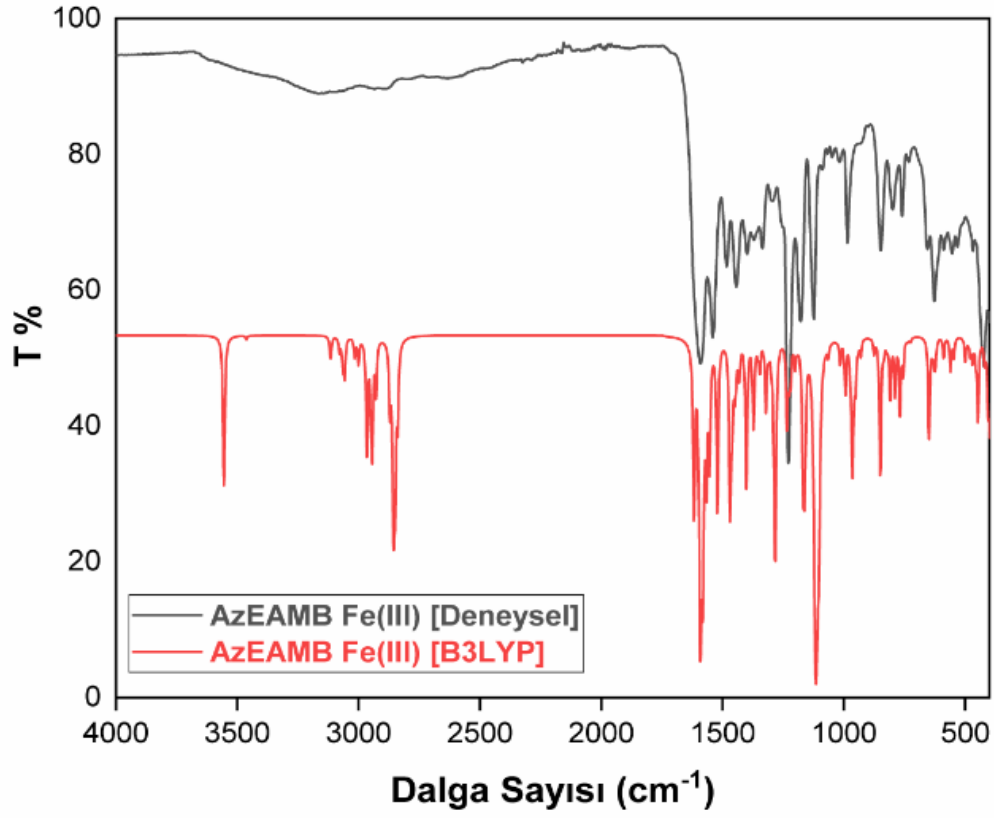
Şekil 5.10. AzEAMB Co(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



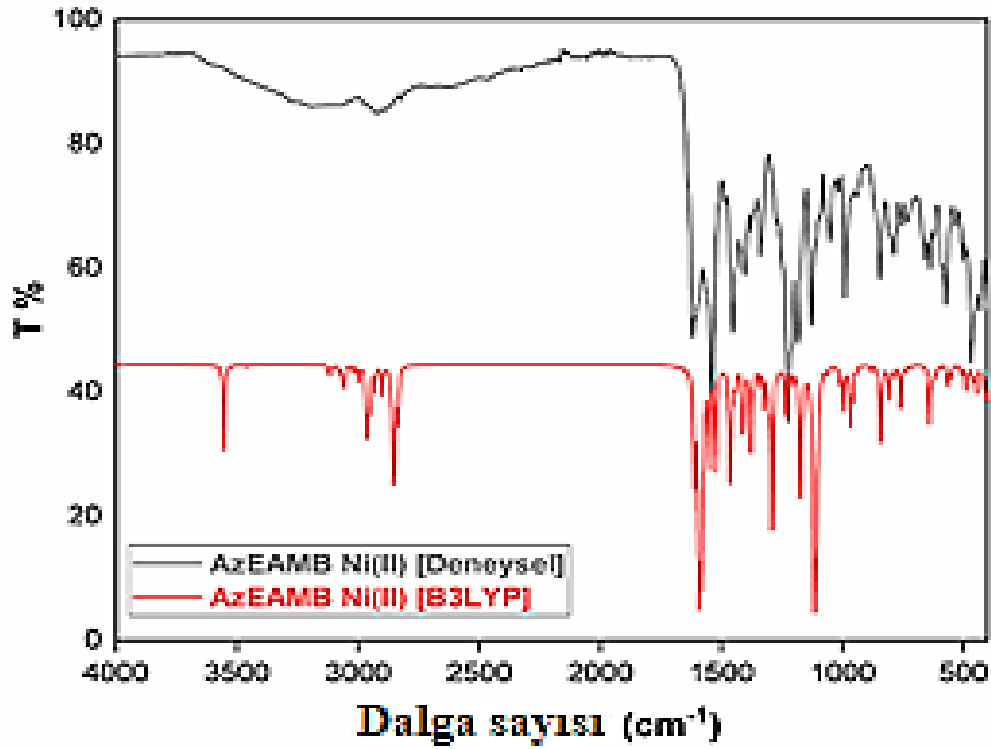
Şekil 5.11. AzEAMB Cu(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



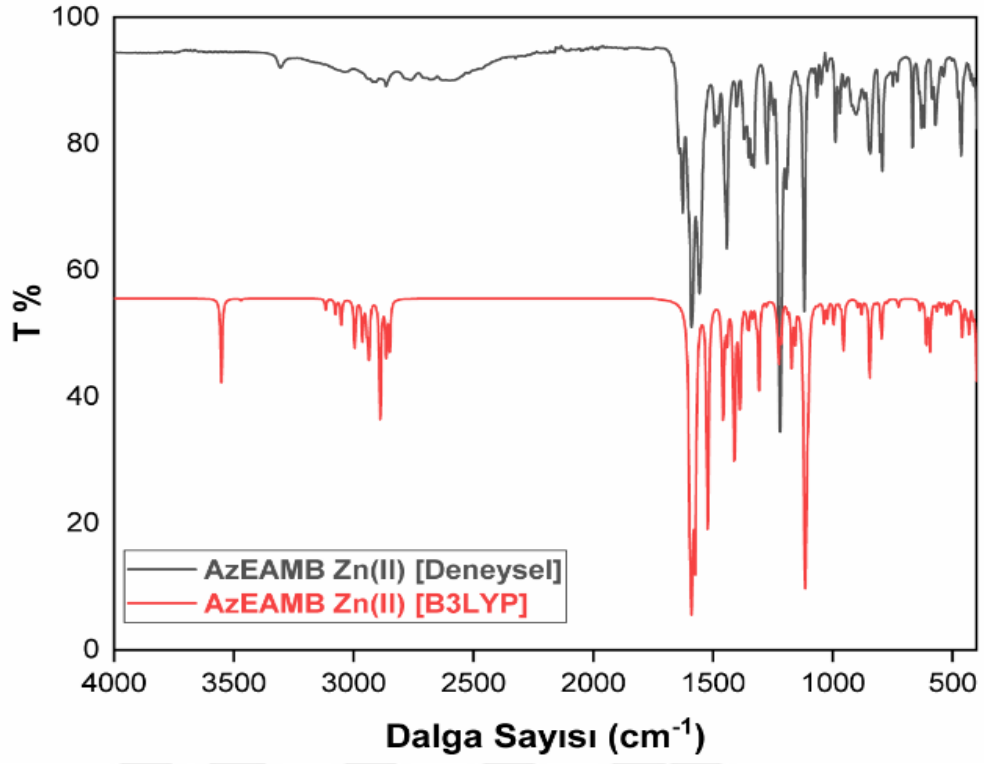
Şekil 5.12. AzEAMB Mn(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



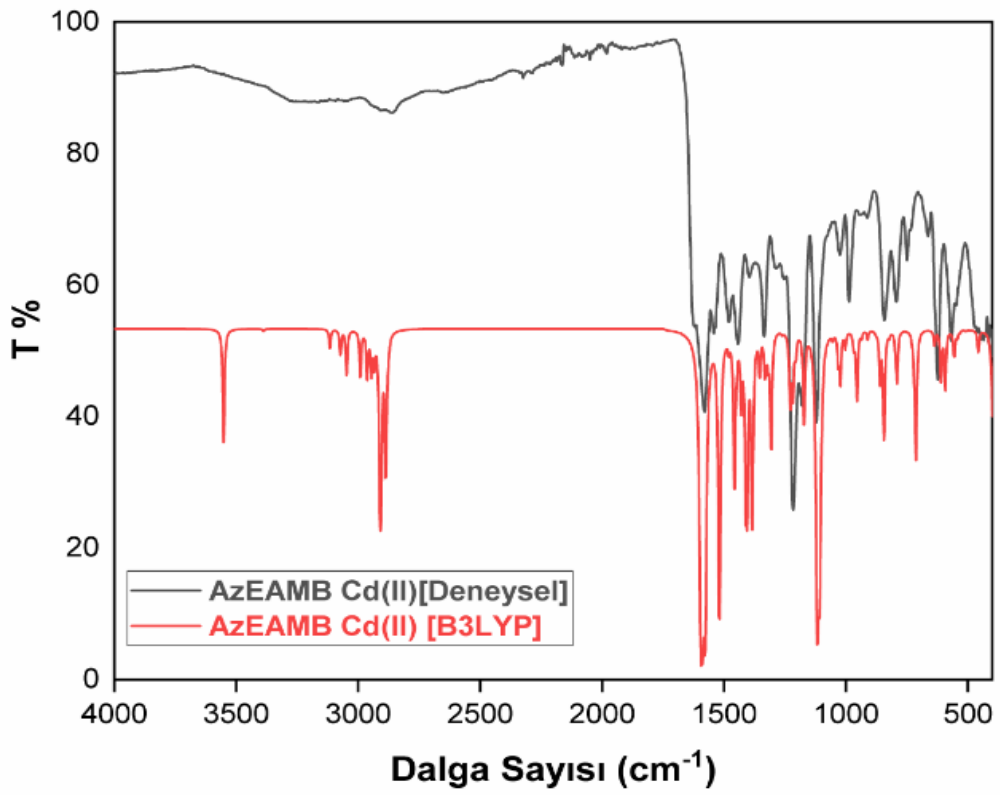
Şekil 5.13. AzEAMB Fe(III) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



Şekil 5.14. AzEAMB Ni(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



Şekil 5.15. AzEAMB Zn(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.



Şekil 5.16. AzEAMB Cd(II) deneysel ve teorik FT-IR spektrumları.

Tablo 5.4. AzEAMB komplekslerinin deneysel ve teorik FT-IR değerleri.

FT-IR(cm ⁻¹)	AzEAMB Co(II)		AzEAMB Cu(II)		AzEAMB Ni(II)		AzEAMB Cd(II)	
	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik
v(N-H)	3281	3392	3494	3552	3435	3553	3333	3388
v(O-H)	3100	3114	3294	3119	3196	3119	3210	3116
v(Aromatik, C-H)	3058	3079	3038	3056	3070	3056	3052	3047
v(Alifatik, C-H)	2944	2960	2966	2967	2962	2965	2937	2946
v(C=N)	1602	1605	1630	1608	1591	1592	1616	1594
v(C=CH)	1536	1554	1574	1576	1552	1579	1580	1588
v(C-CH)	1449	1459	1446	1448	1444	1459	1476	1453
v(C-O)	1180	1180	1171	1170	1182	1189	1182	1174
v(M-O)	652	641	615	612	644	641	554	554
v(M-N)	465	460	459	454	468	464	461	458

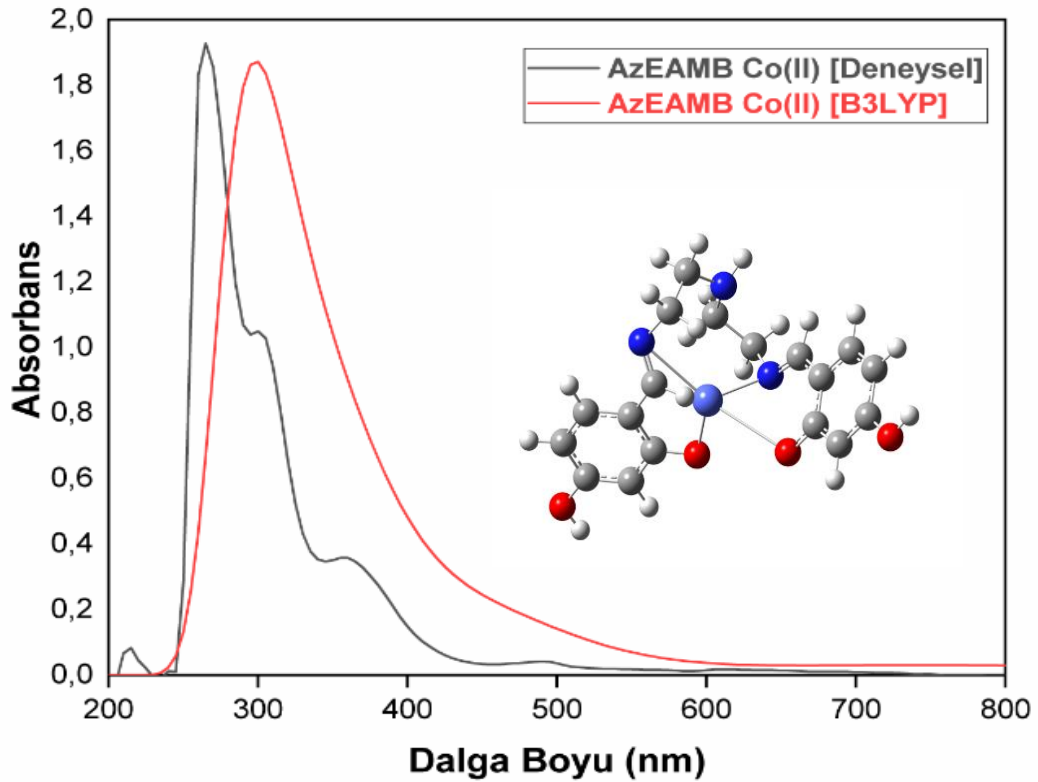
FT-IR(cm ⁻¹)	AzEAMB Fe(III)		AzEAMB Mn(II)		AzEAMB Zn(II)	
	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik	Deneysel (% 98 Uyum)	Teorik
v(N-H)	3251	3462	3350	3388	3300	3470
v(O-H)	3166	3117	3217	3123	3176	3117
v(Aromatik, C-H)	3075	3078	3056	3055	3029	3051
v(Alifatik, C-H)	2935	2965	2937	2964	2938	2938
v(C=N)	1589	1591	1586	1605	1627	1596
v(C=CH)	1580	1581	1545	1583	1589	1589
v(C-CH)	1442	1450	1444	1445	1442	1458
v(C-O)	1177	1168	1186	1197	1193	1189
v(M-O)	652	649	640	643	618	610
v(M-N)	468	469	450	458	465	460

AzEAMB metal komplekslerin 1×10^{-5} M DMSO'da hazırlanan çözeltilerinden alınan UV-Vis. spektrumları incelendiğinde komplekslerde 250-300 nm aralığında güçlü bir absorpsiyon zirvesi gözlemlendi. Bu zirve, Schiff bazının aromatik halkalarındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedildi. AzEAMB Co(II), Mn(II), Cu(II) ve Fe(III) komplekslerinde d-d geçişleri sırasıyla 500, 545, 675 ve 549 nm'de gözlemlendi. LMCT ve/veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ise 305-370 nm aralığında gözlemlendi. AzEAMB Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde ise LMCT geçişleri, UV-Vis. spektrumunda d-d geçişlerini bastırarak daha güçlü bir absorpsiyon gösterdi. Bunun temel nedeni LMCT geçişlerinin çok daha güçlü absorpsiyon göstermesi ve spektrumda baskın hale gelerek d-d geçişlerini maskeleyerek olarak düşünüldü. LMCT pikleri ise 345-370 nm arasında gözlemlendi [160-161].

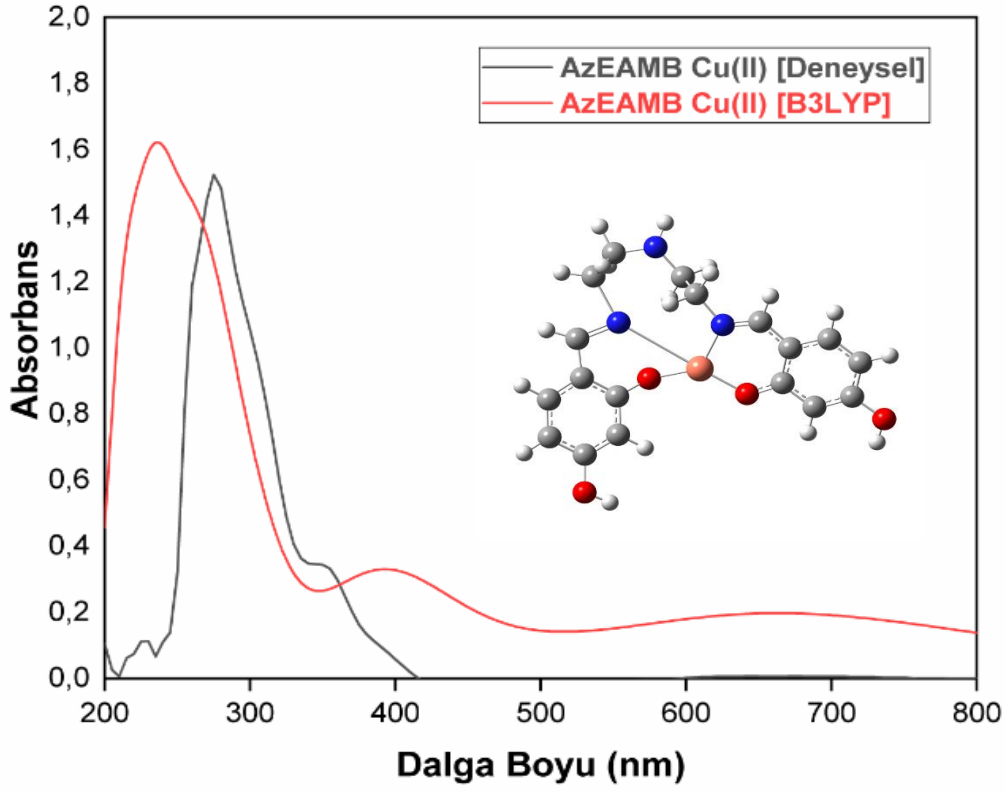
Teorik sonuçlar incelendiğinde AzEAMB komplekslerinin yükleri sıfır olarak tespit edildi. Spinlerdeki çokluğu ise AzEAMB Cd(II), Zn(II), Fe(III) ve Ni(II) için +1 olarak saptandı. Teorik olarak, $2s+1=1$ formülü kullanarak yapılan hesaplama sonucunda ortaklanmamış elektronlar bulunmadığı için moleküllerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine rastlanmadı.

AzEAMB Mn(II), Co(II), Cu(II) için ise spin çokluğu +2 olarak tespit edildi. Teorik olarak, $2s+1=2$ formülü kullanarak yapılan hesaplama sonucunda ortaklanmamış

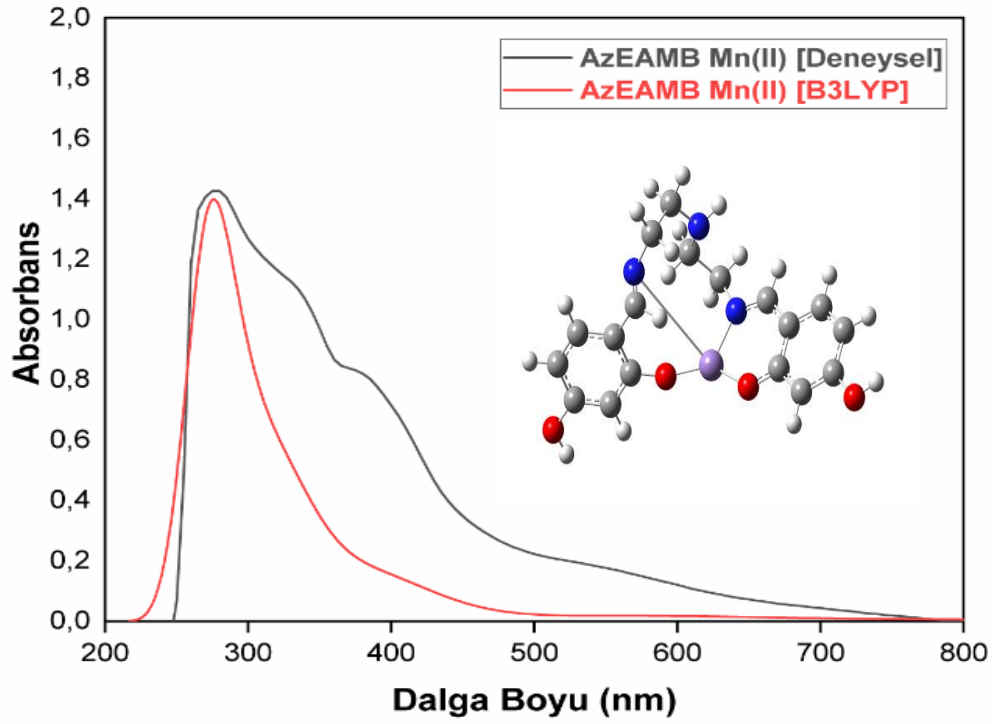
elektronların varlığı saptandı. Moleküllerdeki n orbitalindeki bağ yapmayan elektron çiftlerinin gelen UV ışını ile birlikte anti-bağlayıcı π^* orbitallerine geçiş yaptığı düşünüldü. Düşük enerjili orbitale elektronların yerleşmesi daha muhtemel olacağından n- π^* geçişlerinin gözlemlenmesine sebep olduğu şeklinde yorumlandı. Yapılan analiz ve hesaplamalar sonucunda deneysel ve teorik sonuçların birbirleri ile uyumlu oldukları saptandı. Deneysel ve teorik Uv-Vis. grafikleri Şekil 5.17-23’de, karşılaştırılmalı değerler ise Tablo 5.5’de verildi.



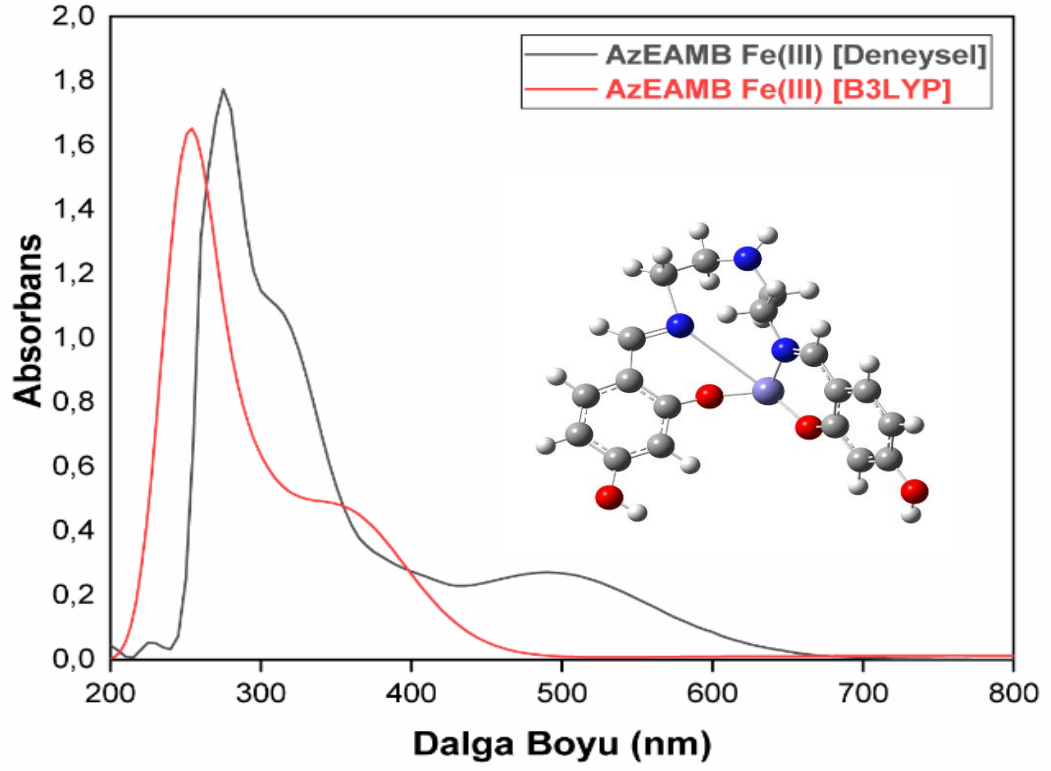
Şekil 5.17. AzEAMB Co(II)’nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



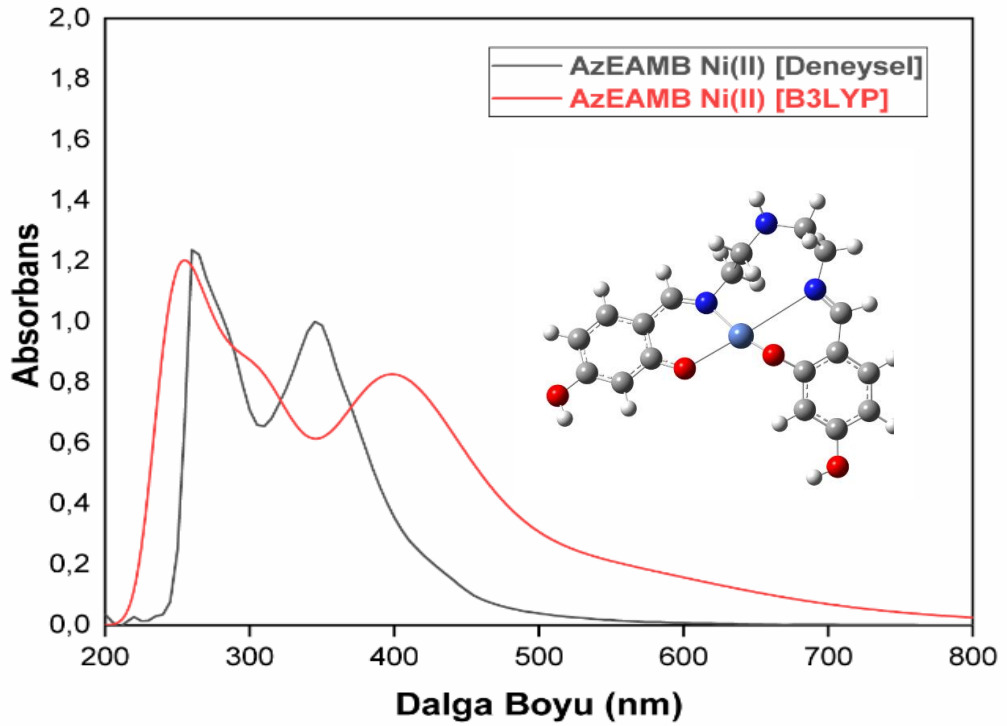
Şekil 5.18. AzEAMB Cu(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



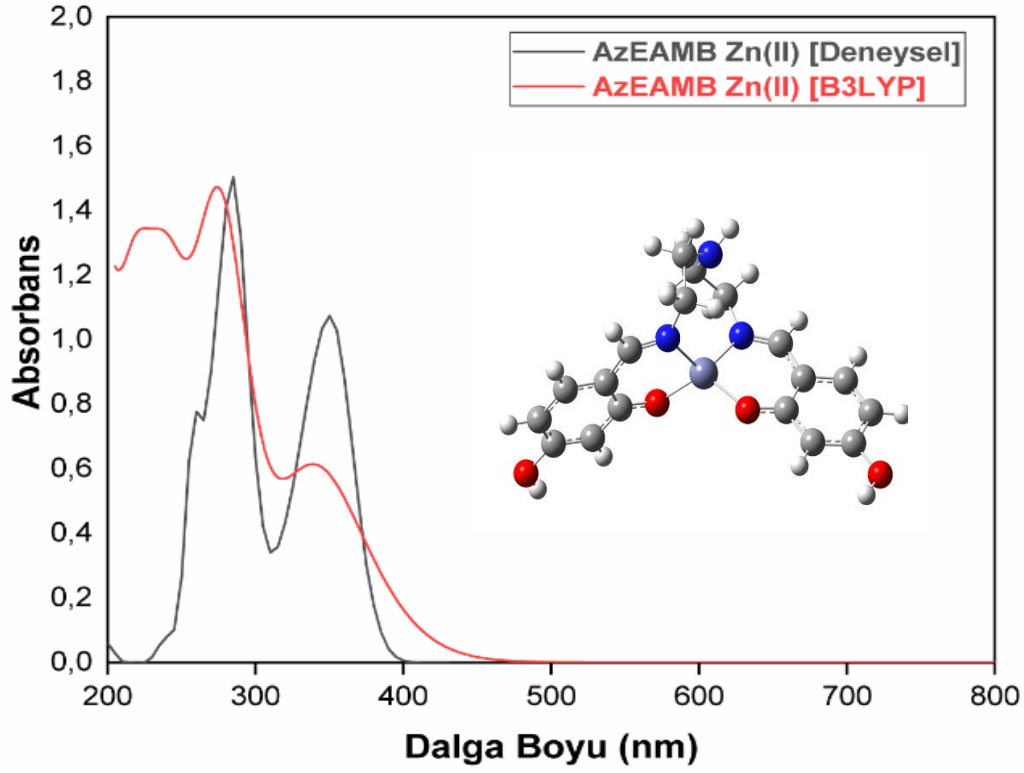
Şekil 5.19. AzEAMB Mn(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



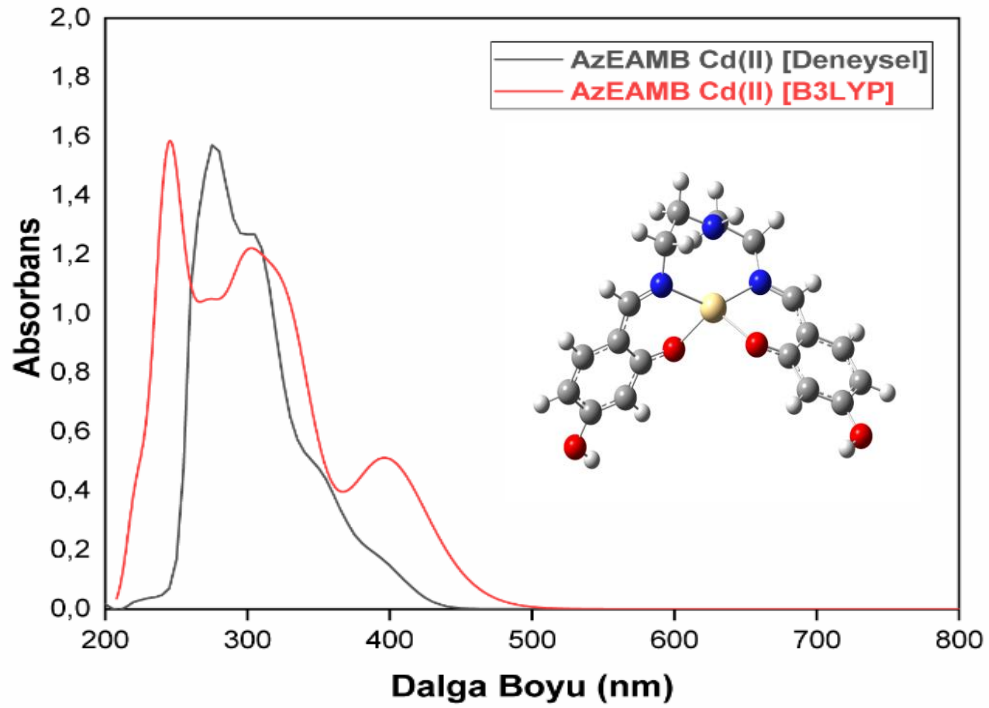
Şekil 5.20. AzEAMB Fe(III)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



Şekil 5.21. AzEAMB Ni(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



Şekil 5.22. AzEAMB Zn(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.



Şekil 5.23. AzEAMB Cd(II)'nin deneysel ve teorik(Gauss) Uv-Vis. spektrumları.

Tablo 5.5. AzEAMB komplekslerinin deneysel ve teorik Uv-Vis. absorpsiyon değerleri.

	Deneysel λ (nm)	B3LYP/LanL2DZ λ (nm)	Osilatör Güçleri
AzEAMB Cu(II)	230	229	0.0881
	275	276	0.2696
	310	311	0.057
	345	344	0.0951
	675	644	0.0811
AzEAMB Fe(III)	225	228	0.0407
	275	273	0.0363
	320	320	0.0621
	490	404	0.0105
AzEAMB Mn(II)	275	276	0.0246
	330	326	0.0530
	370	373	0.0102
	545	543	0.0102
AzEAMB Zn(II)	235	236	0.2052
	265	269	0.2727
	285	285	0.0327
	345	330	0.1174
AzEAMB Cd(II)	240	245	0.3360
	280	283	0.0894
	300	309	0.0090
	345	349	0.1068
AzEAMB Co(II)	265	280	0.1051
	305	305	0.0199
	355	353	0.0261
	500	476	0.0317
AzEAMB Ni(II)	235	245	0.1451
	265	265	0.0789
	350	355	0.0458

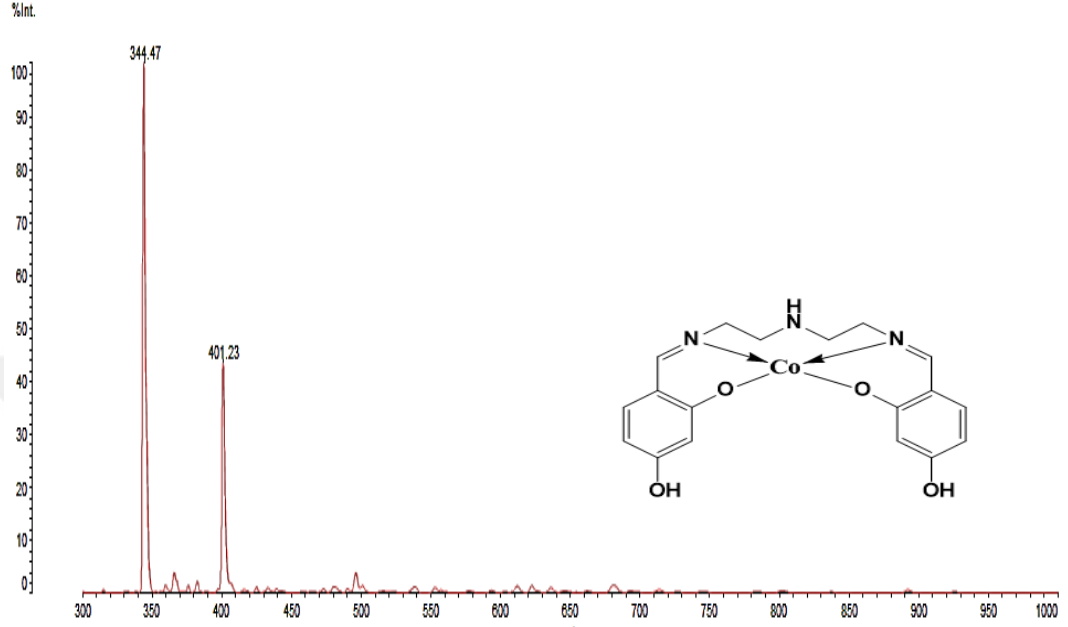
AzEAMB metal komplekslerinin manyetik süseptibilite ölçümü için öncelikle numuneler ağırlıkta havada öğütülüp ince bir toz haline getirildi. Elde edilen toz örnekler özel olarak tasarlanan özel bir tüpe yerleştirildi. Ölçümler Sherwood Scientific manyetik süseptibilite cihazı kullanılarak yapıldı. Numunenin kütlesi hassas bir şekilde tartılarak ölçüm öncesi kalibrasyonlar yapıldı. Numune tüpünün manyetik alandaki uzunluğu cm cinsinden kayıt edildi. Örnek manyetik alan içerisine yerleştirildi ve alanın numune üzerinde oluşturduğu manyetik kuvvet, kütledeki değişiklik üzerinden hesaplandı. Bu kuvvet, numunenin hacim manyetik süseptibilitesine dönüştürüldü ve molar süseptibiliteye ulaşmak için gerekli matematiksel işlemler uygulandı.

Komplekslerin oda sıcaklığındaki manyetik duyarlılık terazisi ile manyetik momentleri ölçümleri sonucunda hesaplanan $\mu_{\text{eff.}}(\text{MB})$ değerleri Tablo. 5.6'da gösterildi. AzEAMB Co(II) kompleksinin manyetik momentinin 2.04 μM çıkması yapının d^7 elektron konfigürasyonunda bulunduğunu, düşük spinli bir yapıda ve paramanyetik olduğunu gösterdi. AzEAMB Mn(II) kompleksinin manyetik moment değeri 5.79 μM 'e göre d^5 elektron konfigürasyonuna sahip yüksek spinli ve paramanyetik olduğunu işaret etti. AzEAMB Cu(II) kompleksinin manyetik moment değeri 1.59 μM 'e göre d^9 elektron konfigürasyonuna sahip düşük spinli bir yapıyı gösterdi. AzEAMB Fe(III) kompleksinin manyetik moment değeri 5.15 μM 'e göre kompleksin d^5 elektron konfigürasyonuna sahip yüksek spinli bir yapıda olduğu tespit edildi. AzEAMB Zn(II), Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinin manyetik moment değerlerinin 0 μM olarak ölçülmesi, bu komplekslerin tamamen eşleşmiş elektronlara sahip olduğunu ve diyamanyetik özellik sergilediklerini gösterdi [160,162-164].

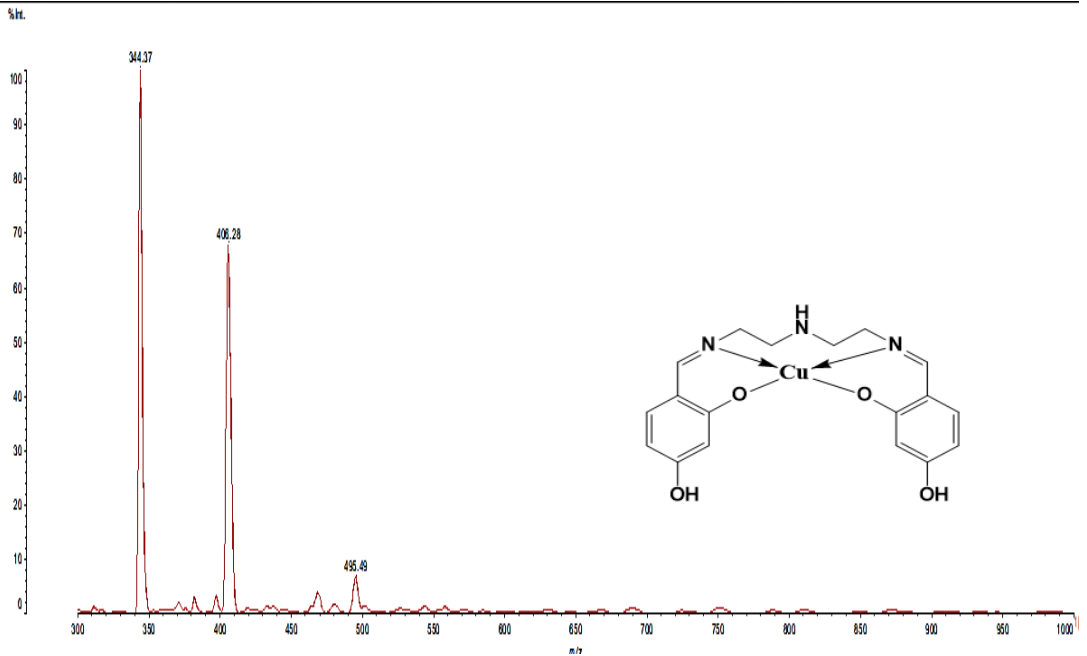
Tablo 5.6. AzEAMB komplekslerinin Bohr magnetonu ve Uv-Vis. geçişleri.

Bileşikler	$\mu_{\text{eff.}}(\text{MB})$	Dalgaboyu(nm)	Geçişler
AzEAMB Mn(II)	5.79	330-370	$n \rightarrow \pi^* + \text{LMCT}$
		545	$d \rightarrow d$
AzEAMB Co(II)	2.04	305-355	$n \rightarrow \pi^* + \text{LMCT}$
		500	$d \rightarrow d$
AzEAMB Cu(II)	1.59	310-345	$n \rightarrow \pi^* + \text{LMCT}$
		675	$d \rightarrow d$
AzEAMB Fe(III)	5.15	320	LMCT
		490	$d \rightarrow d$
AzEAMB Ni(II)	diyamanyetik	350	LMCT
AzEAMB Zn(II)	diyamanyetik	345	LMCT
AzEAMB Cd(II)	diyamanyetik	345	LMCT

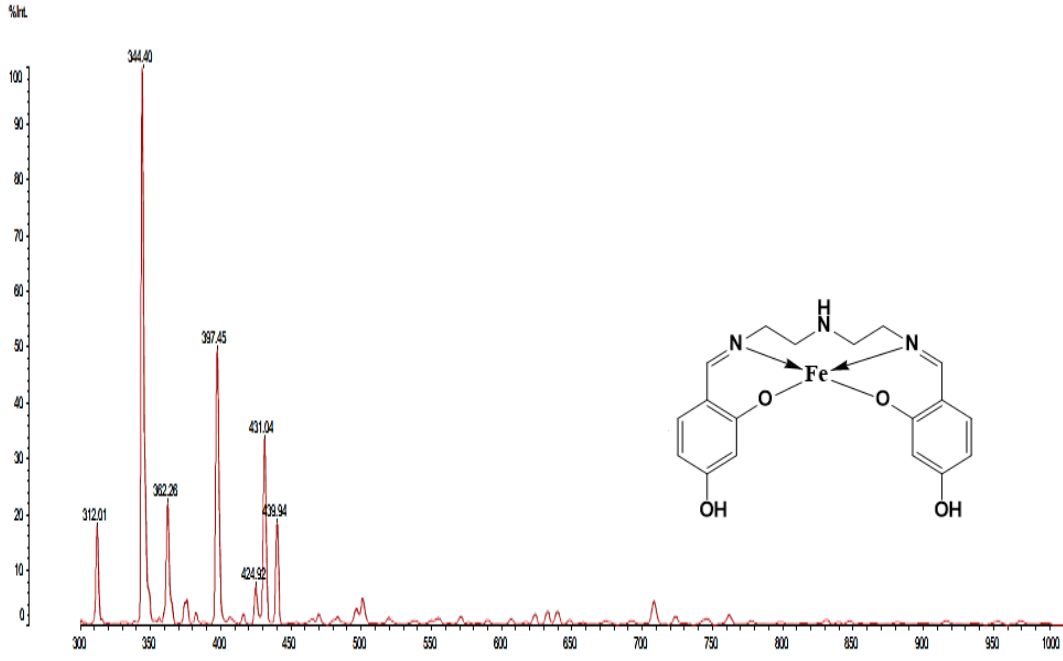
Sentezlenen AzEAMB metal komplekslerinin MALDI-TOF kütle spektrumları analizi yapıldı. Komplekslerin molekül ağırlıkları ile spektrum verilerinin birbirleri ile uyumlu oldukları tespit edildi. Spektrumların analizi aşağıda toplu olarak Şekil 5.24-30'da gösterilmiş olup detaylı yorumları ise EK B.2-8 arasında verildi [165].



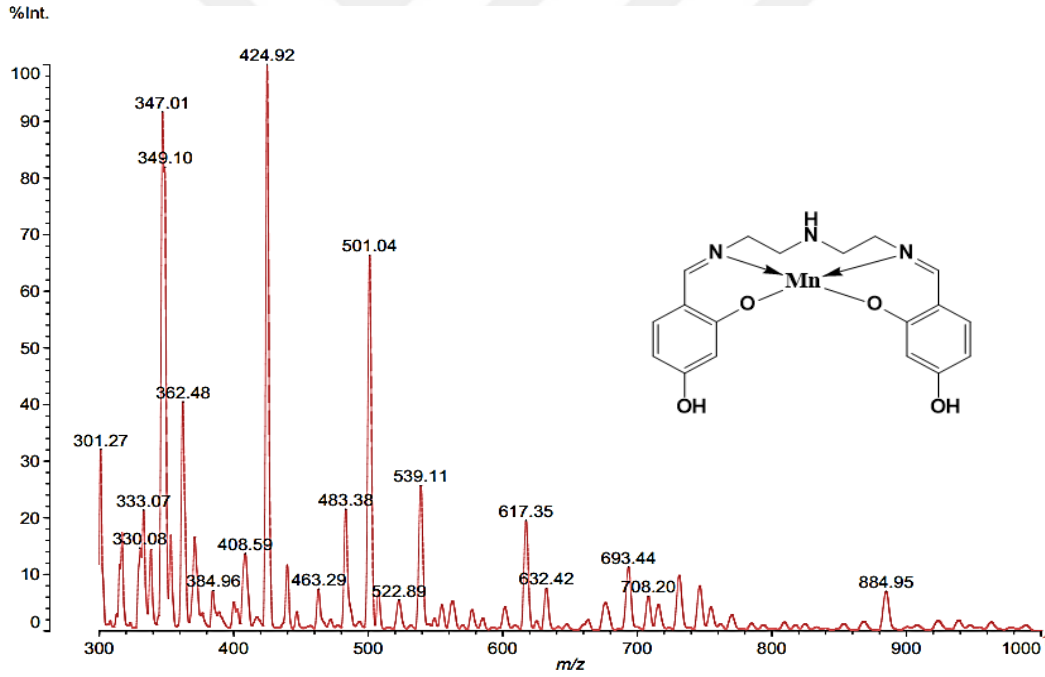
Şekil 5.24. AzEAMB Co(II)'nin MALDI-TOF. spektrumları.



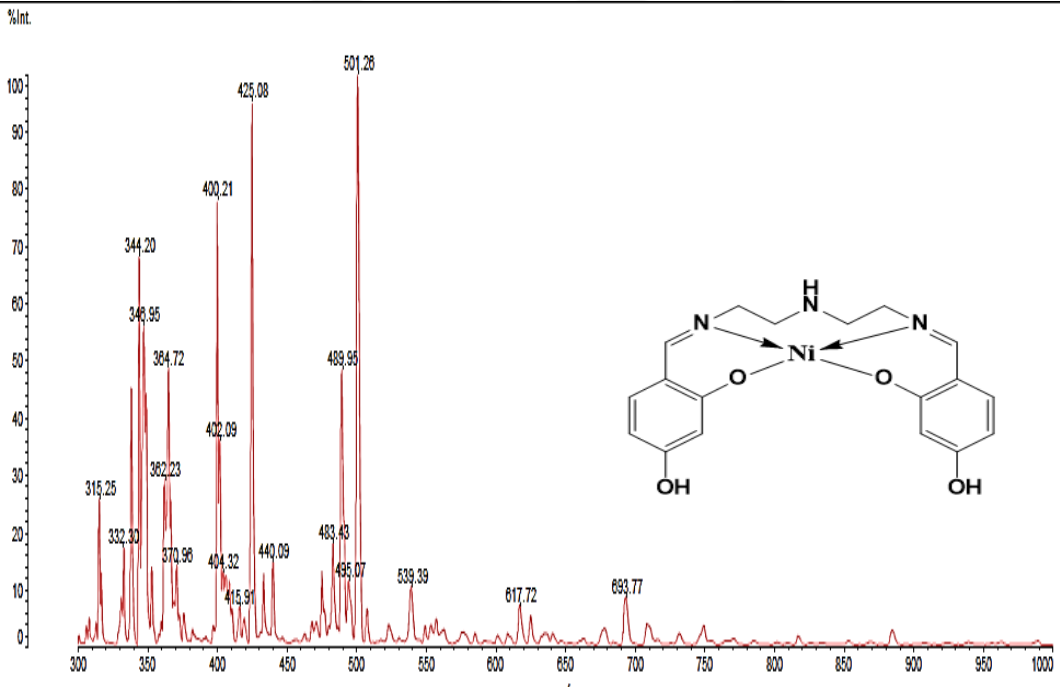
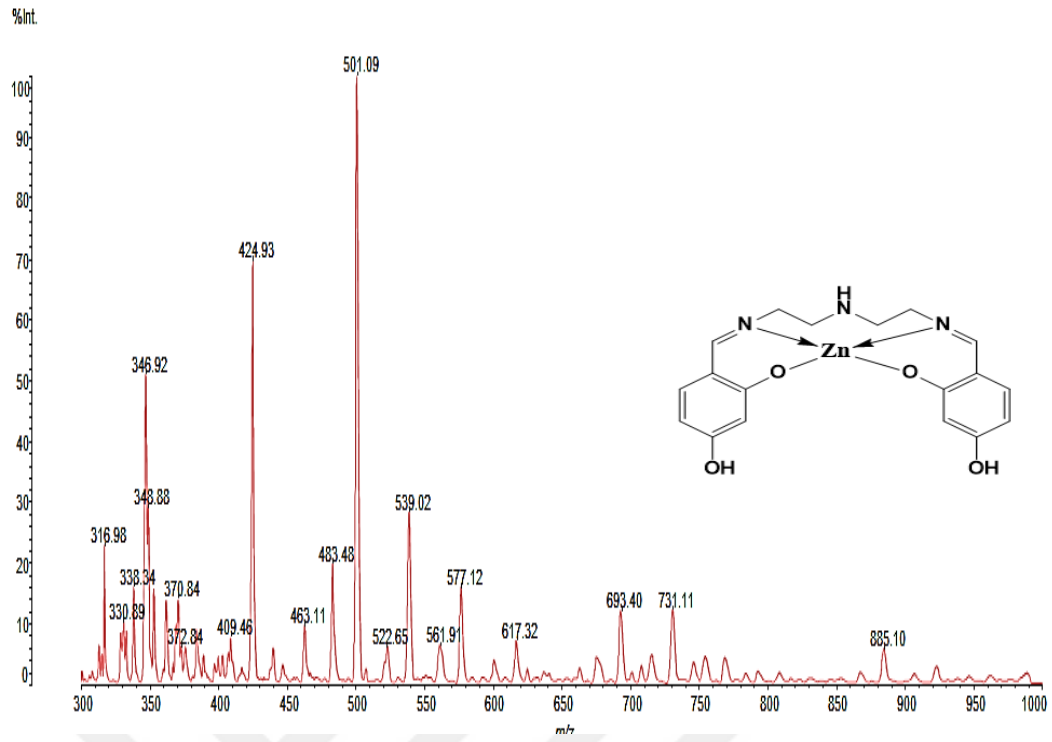
Şekil 5.25. AzEAMB Cu(II)'nin MALDI-TOF. spektrumları.

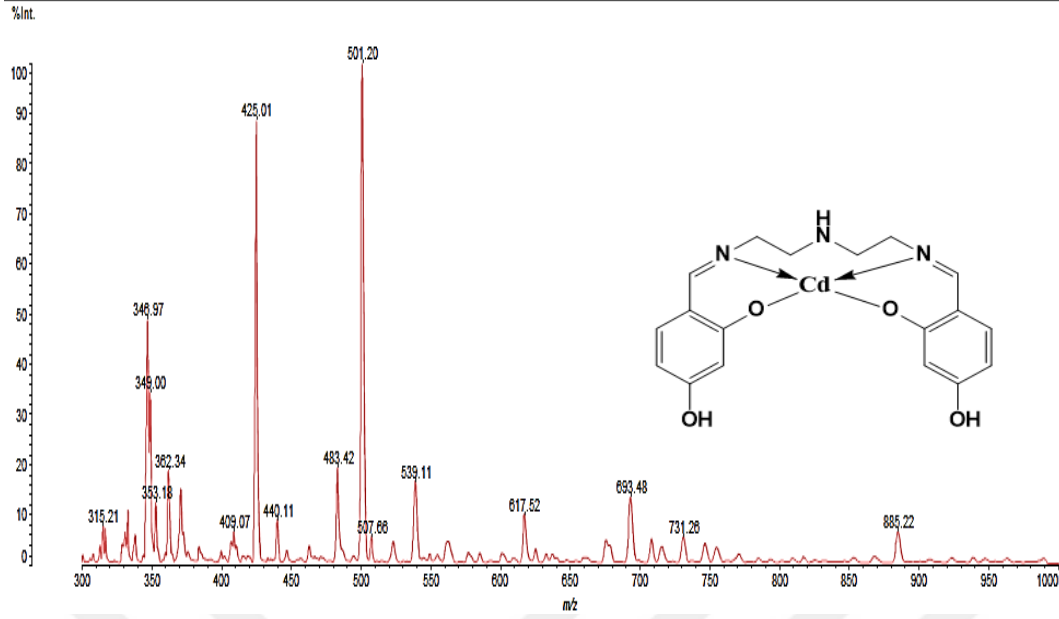


Şekil 5.26. AzEAMB Fe(III)'nin MALDI-TOF. spektrumları.



Şekil 5.27. AzEAMB Mn(II)'nin MALDI-TOF. spektrumları.

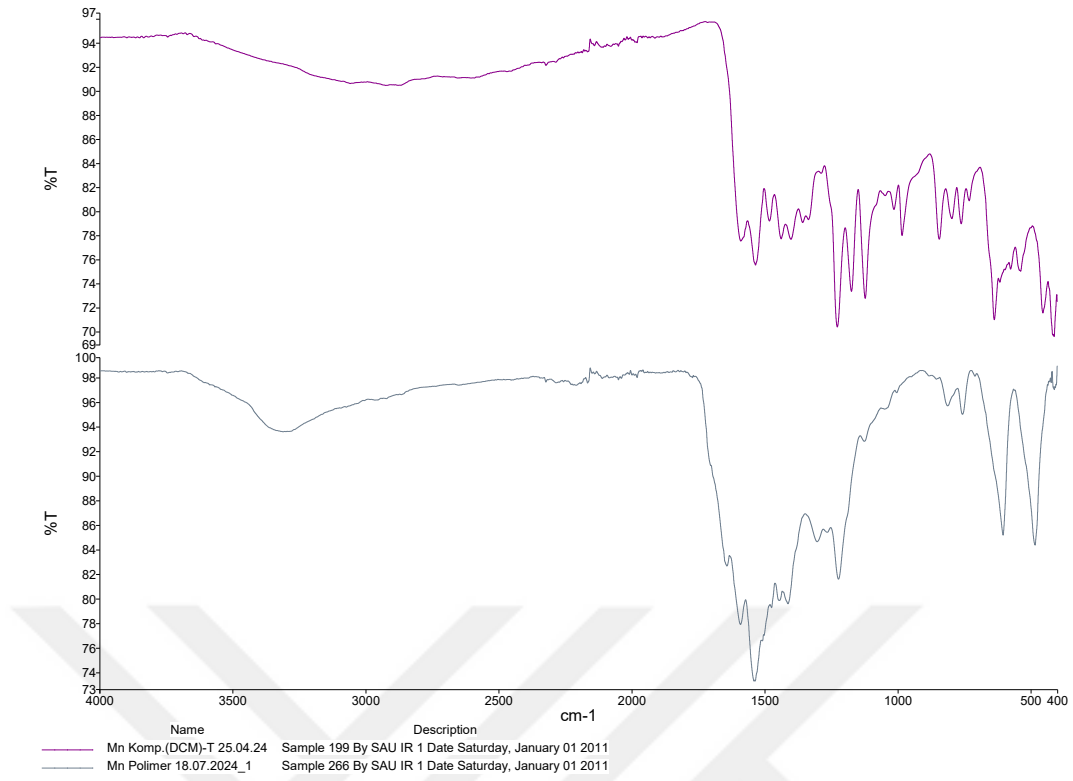




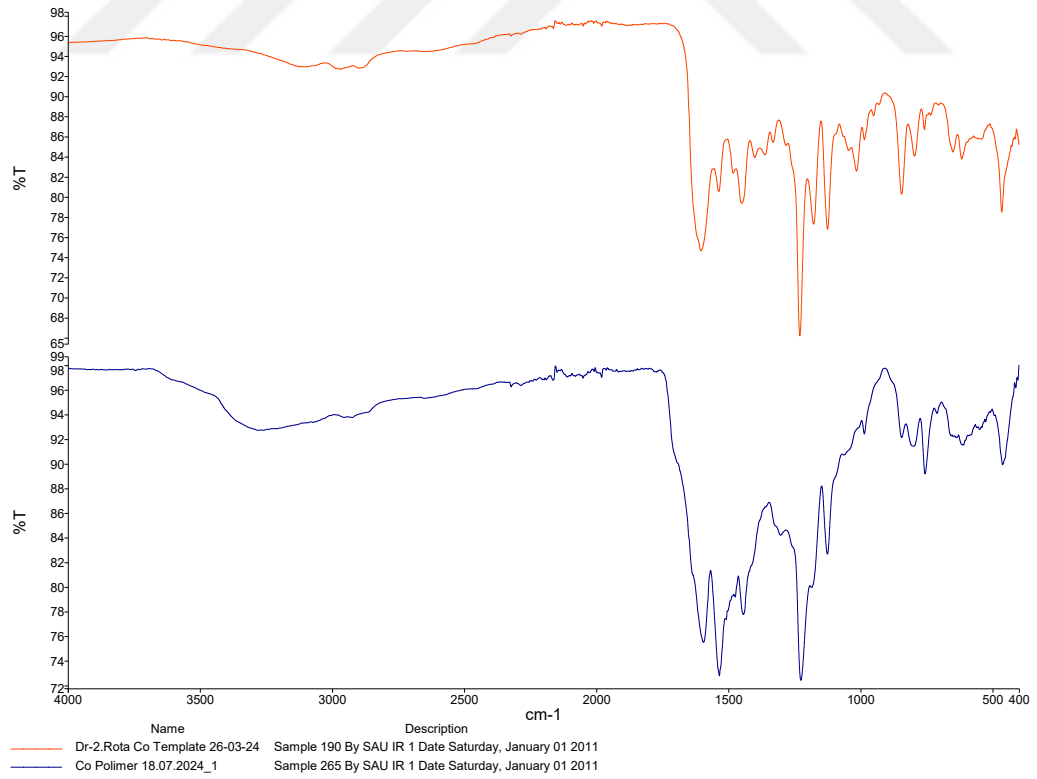
Şekil 5.30. AzEAMB Cd(II)'nin MALDI-TOF. spektrumları.

5.4. AzEAMB poliüretan polimerlerinin spektroskopik analizleri

AzEAMB Schiff bazı metal komplekslerinden sadece AzEAMB Mn(II) ve AzEAMB Co(II) poliüretan polimerlerinin sentezleri başarıyla gerçekleştirildi. Diğer komplekslerden yapılan sentezlerde ise moleküller polimerizasyon süreçlerini tamamlayamadı. FT-IR spektrumları incelendiğinde AzEAMB Mn(II) ve AzEAMB Co(II) için amid grubuna ait N-H gerilme bantlarının sırasıyla 3307 cm^{-1} ve 3304 cm^{-1} 'de, C=O gerilimlerinin ise 1706 cm^{-1} ve 1702 cm^{-1} 'de gözlemlendiği belirtildi. Tüm bu veriler, sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarının varlığı güçlü bir şekilde doğrulandı. FT-IR spektrumlarının toplu halde gösterimi Şekil 5.31-32'de, spektrum değerleri Tablo 5.7'de ve detaylı analizi ise EK A.9-10'da verildi [159].



Şekil 5.31. AzEAMB Mn(II) ve AzEAMB PUP Mn(II)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.



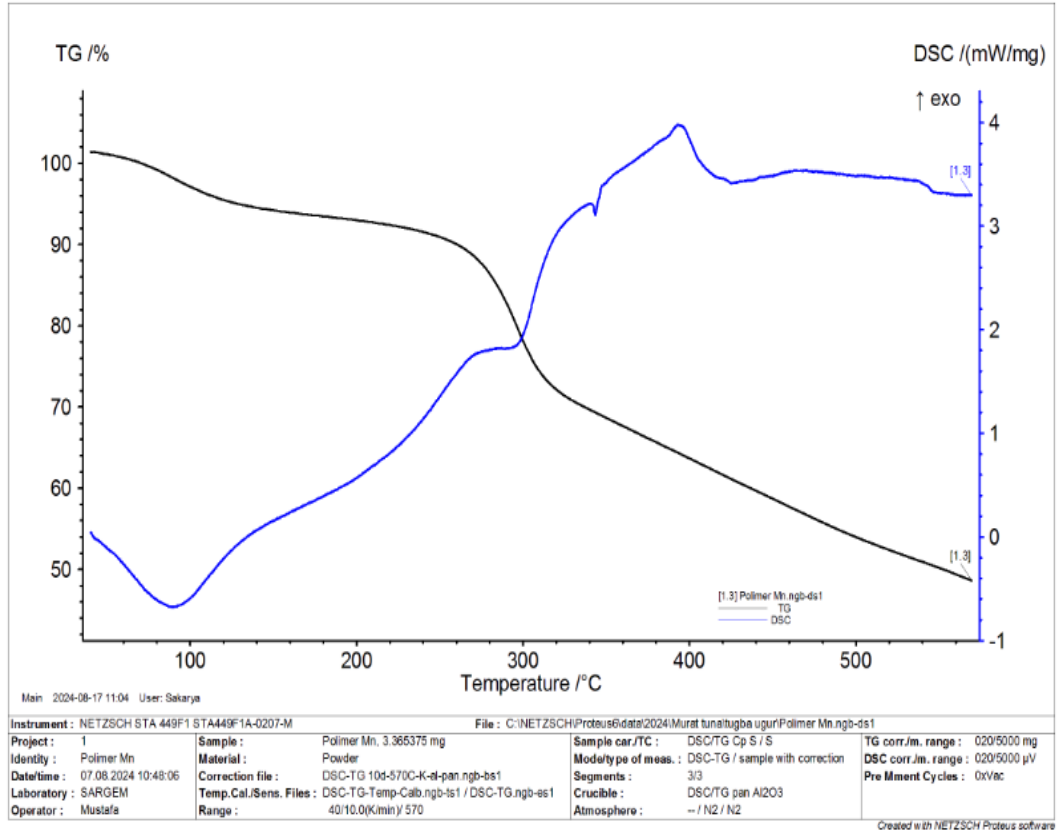
Şekil 5.32. AzEAMB Co(II) ve AzEAMB PUP Co(II)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.

Tablo 5.7. AzEAMB PUP Mn(II) ve AzEAMB PUP Co(II)'nin FT-IR değerleri.

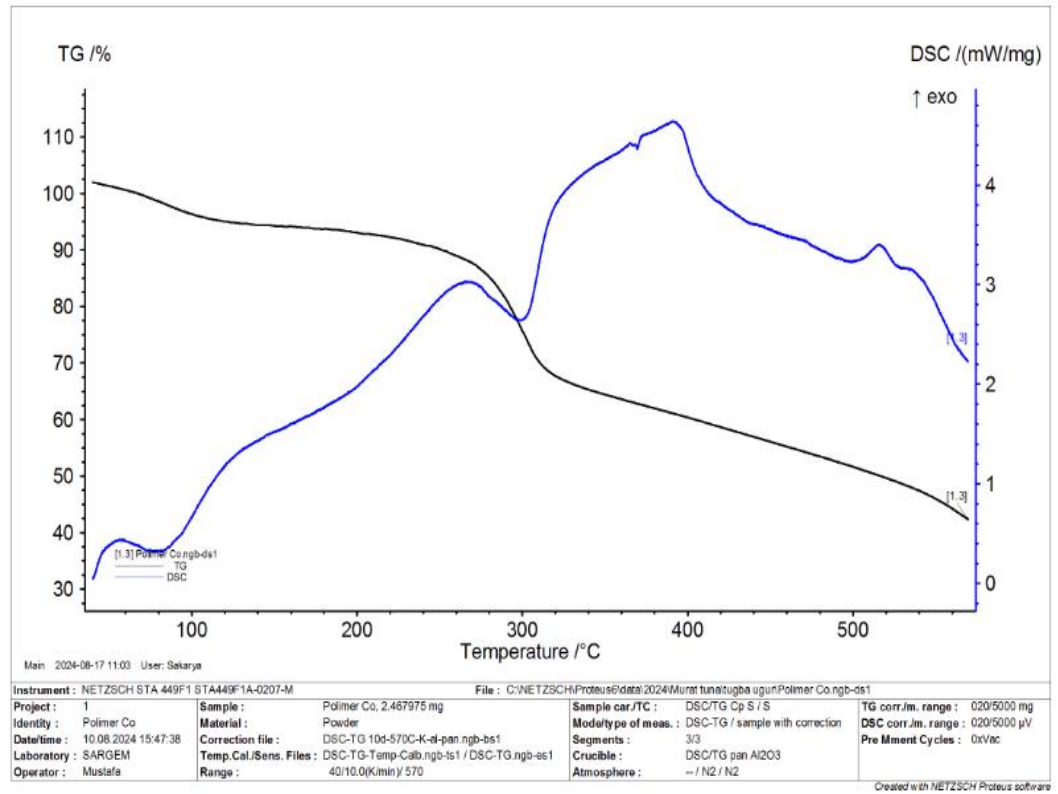
FT-IR(cm ⁻¹) (% Uyum)	AzEAMB PUP Mn(II)	AzEAMB PUP Co(II)
v(CO-NH)	3307	3304
v(Aromatik, C-H)	3032	3061
v(Alifatik, C-H)	2956	2923
v(C=O)	1706	1702
v(C=N)	1647	1637
v(C=CH)	1591-1535	1594-1535
v(C-CH)	1479-1443	1473-1443

AzEAMB PUP Mn(II) ve AzEAMB PUP Co(II)'nin termal analiz grafiği incelendiğinde TG/DSC(Termogravimetrik/ Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizi eğrisinde sırasıyla 90°C ve 80°C'de bir camsı geçiş sıcaklığının(Tg) olduğu gözlemlendi. DSC eğrisindeki 300°C ve 310°C'deki ekzotermik pik, TG grafiğinde kütle kaybıyla eğleştiiği için yapıların düşük termal stabiliteye sahip gruplarının bozunmaya başladığını ve bu sıcaklığın ilk bozunma sıcaklığı (Td₁) olduğunu gösterdi. Bu sıcaklıkta zayıf kimyasal bağların parçalanması sonucu enerji ağığa çıktiiği ve DSC'de ekzotermik bir pik olarak gözlemlendiği görüldü. 400°C ve 450°C'deki ekzotermik pik ise TG'de daha büyük bir kütle kaybıyla eğleşmekte ve yapının tamamen parçalanmaya başladığı ana bozunma sıcaklığı (Td₂) olarak tanımlandı. Termal analiz diyagramları Şekil 5.33-34'de verilirken değerler ise tablo haline getirilip Tablo 5.8'de verildi [166].

Poliüretan polimerleri için alınan MALDİ-TOF analizi sonucunda AzEAMB PUP Mn(II) için molekül ağırlığının yaklaşık 4696-5214 g/mol aralığında, AzEAMB PUP Co(II) için ise 4699-5217 arasında olduğu tespit edildi. Tekrarlanan birim başına her iki molekül için n=1'den n=9'a kadar birimlerin tekrar ettiği gözlemlenmiş olup polimerizasyon sürecinin kontrollü bir şekilde ilerlediği ve hedeflenen polimer yapılarının elde edildiğini doğrulandı. Detaylı MALDİ-TOF analizleri ise EK B.9-10'da verildi (Şekil 5.35-36.).



Şekil 5.33. AzEAMB PUP Mn(II)'nin TG/DSC termal analiz diyagramı.

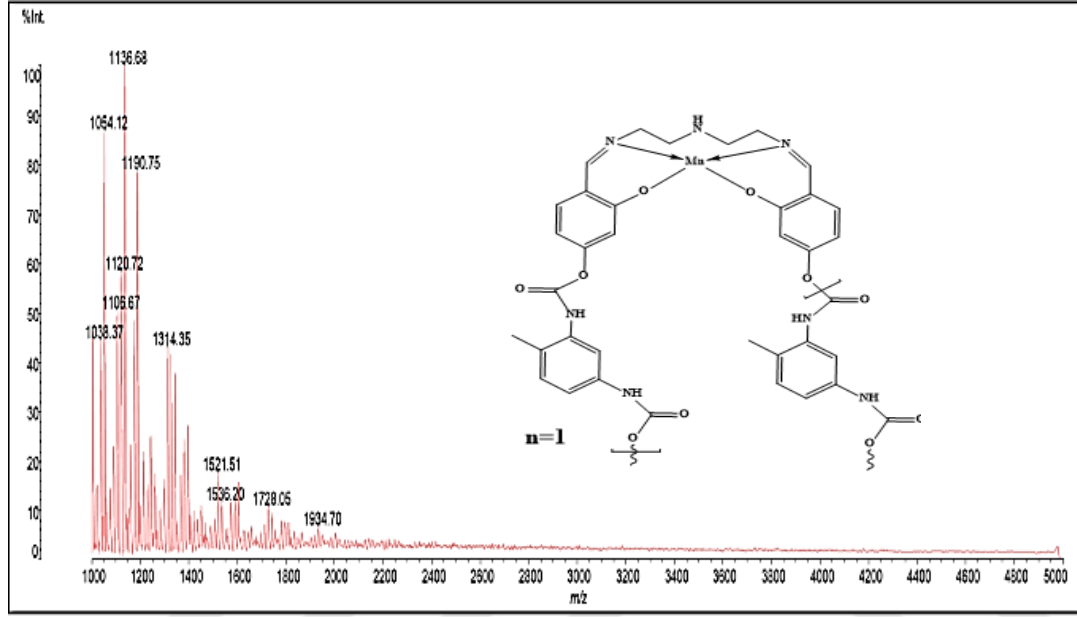


Şekil 5.34. AzEAMB PUP Co(II)'nin TG/DSC termal analiz diyagramı.

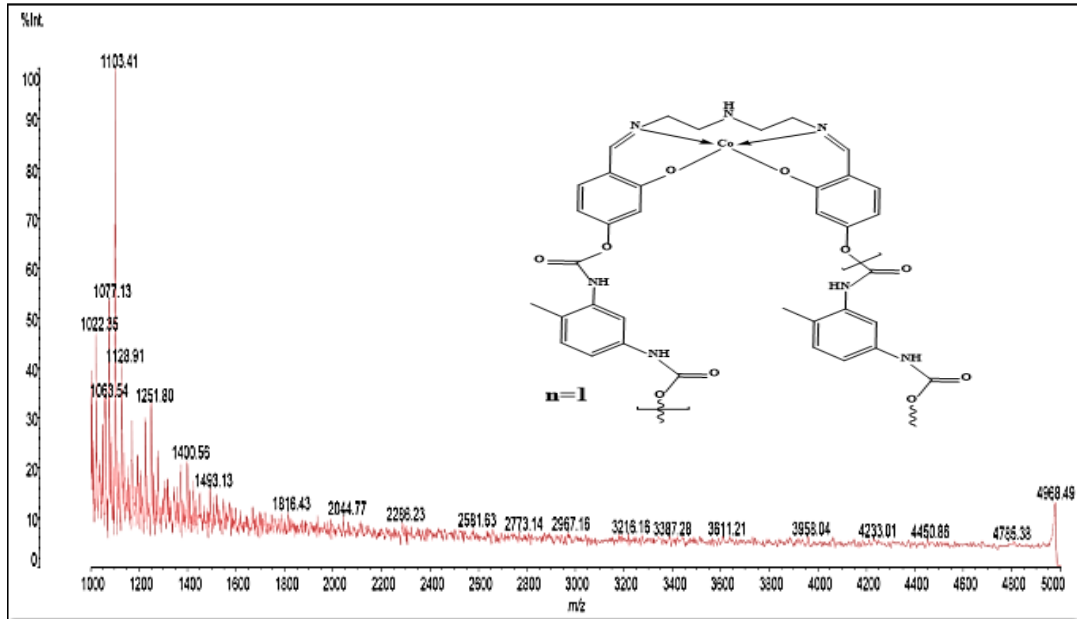
Tablo 5.8. Poliüretan polimerlerinin termal özellikleri(°C).

Bileşikler	T _g (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)
AzEAMB PUP-Mn(II)	90	300	400
AzEAMB PUP-Co(II)	80	310	450

T_g: Camsı geçiş, T_m: Erime geçişi, T_d: Bozunma geçiş sıcaklığı.



Şekil 5.35. AzEAMB PUP Mn(II)'nin MALDI-TOF spektrumu. MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214.



Şekil 5.36. AzEAMB PUP Co(II)'nin MALDI-TOF spektrumu. MALDI-TOF: (m/z): 4696-5214.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Kağıt Hamuru Ağartma Çalışmaları

Kağıt hamurunu, AzEAMB metal kompleksleri, AzEAMB PUP'ler ve oksidatif ajan olarak sodyum klorit (NaClO_2) kullanarak ağartmak için gerçekleştirilen deneysel prosedürde ligninin etkili bir şekilde uzaklaştırılması ve kağıt hamurunun beyazlatılması hedeflendi. Analiz metodu kaynak 167 numaralı kaynaktan referans alınarak oluşturuldu [167].

Bunun için öncelikle tampon çözeltiler Merck Laboratuvar El Kitabından yararlanarak hazırlandı. 0,1 M sitrik asit monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve 0,1M disodyum dihidrojen fosfat (Na_2HPO_4) çözeltileri saf su ile hazırlandıktan sonra pH-4, pH-5 ve pH-7 tamponlarını hazırlamak için çözeltilerden alınması gereken miktarlar hesaplanıp, istenilen pH değerlerinde tamponlar oluşturuldu. pH-7 analizi için 500 ml'lik behere, hazırlanan tampon çözeltiden 100 ml konuldu. Tartımı alınan 3 g kağıt hamuru örneği de üzerine eklendi. Ticari olarak elde edilen %31'lik sodyum klorit çözeltisinden (6000 ppm) 1600 µl ortama eklendi. Sodyum klorit daha yüksek konsantrasyonlarda çökme meydana gelmesi ve kararsız olduğundan dolayı ortamda daha kontrollü bir şekilde çalışmak için %31 konsantrasyonunda kullanması tercih edildi. Sentezlenen AzEAMB metal komplekslerinin ve AzEAMB PUP'lerin, ortama eklenen sodyum klorit miktarının %0,2'si olacak şekilde mol hesabı yapılarak 5 ml'lik balon jode DMSO ile çözeltileri ultrasonik banyoda çözündürülerek hazırlandı ve reaksiyon ortamına katalizörler ilave edildi. Analiz oda koşulları altında 8 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak devam ettirildi. İşlem süresi sonunda, kağıt hamuru örnekleri vakum filtrasyon yöntemiyle süzüldü ve kalıntıların uzaklaştırılması için saf su ile birkaç kez yıkandı. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra, örnekler petri kabı yüzeyine yayılarak etüvde 30°C'de kurutuldu. Kurutma işlemi sonrasında beyazlık testi için RGB Color Dedector mobil uygulaması kullanılarak hamurda beyazlık testi (R değeri ölçümü) analizi, FT-IR ölçümleri ve liflerin morfolojik durumunu gözlemlemek için ise de SEM analizleri yapıldı. Aynı prosedür pH-7'de sadece klorit ilavesi yapılarak tekrarlandı.

pH-5 analizi için öncelikle sadece klorit ilavesi ile prosedür gerçekleştirildi. Bunun için ortama 1600 µL(6000 ppm), 1200 µL (4500 ppm), 800 µL (3000 ppm) ve 400 µL (1500 ppm) olacak şekilde ortama NaClO₂ ilave edilerek ağartma etkisi gözlemlendi. Eklenen tüm miktarlarda hamurun beyazlık değeri gözlemlendi. Ayrıca pH-5 ve pH-4'te 1600 µL(6000 ppm) ortamında katalizör ilavesi yapılarak prosedür tekrarlandı. Sadece NaClO₂ ilavesi yapılan prosedür ile kıyaslandığında, AzEAMB katalizörleri ilavesi sonucunda ağartma sürelerinin azaldığı tespit edildi.

pH-4, pH-5 ve pH-7 ortamlarında çalışılan kağıt hamuru örneklerinin ağartma işlemi sonrasında FT-IR spektrumları alınmış olup, hamurunun prosese tabi tutulmamış ve proses sonrası durumlarına ait spektrumlar EK A.11-18 arasında sunuldu. Spektrumların analizi doğrultusunda özellikle 1600-1500 cm⁻¹ aralığında piklerde belirgin değişiklikler olduğu gözlemlendi. Bu aralık, ligninin aromatik yapısına ait C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. Ağartma sonrası gözlemlenen değişiklikler, bu yapıların kimyasal modifikasyona uğrayıp uzaklaştırıldığını işaret etmektedir.

Proses tabi tutulmayan kağıt hamuru ve hamurunun metal tuzları ile gerçekleştirilen prosesinde yapılan ağartma işleminde 1600-1500 cm⁻¹ bölgesindeki pikler kaybolmazken AzEAMB metal kompleksleri ve AzEAMB PUP'ların spektrumları incelendiğinde piklerin şiddetlerinin azaldığı veya kaybolduğu gözlemlenmiş olup bu durum ligninin renklilik özelliklerini belirleyen kromofor gruplarıyla dolaylı bir bağlantı taşıdığını sergilemektedir. Ligninin renkli yapısı, büyük ölçüde aromatik halkaların konjuge sistemlerinden kaynaklandığından bu bölgedeki pik şiddetinin azalıp kaybolması, hem ligninin aromatik yapı taşlarının hem de kromofor gruplarının yapısal parçalanmaya uğrayıp uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu bulgular, FT-IR analizinin kağıt hamurunda lignin uzaklaştırma süreçlerinin izlenmesinde önemli bir rol oynamıştır. Ağartma işlemi sonrasında numunelerin görüntüleri ise Şekil 6.1-5 arasında verildi [168].



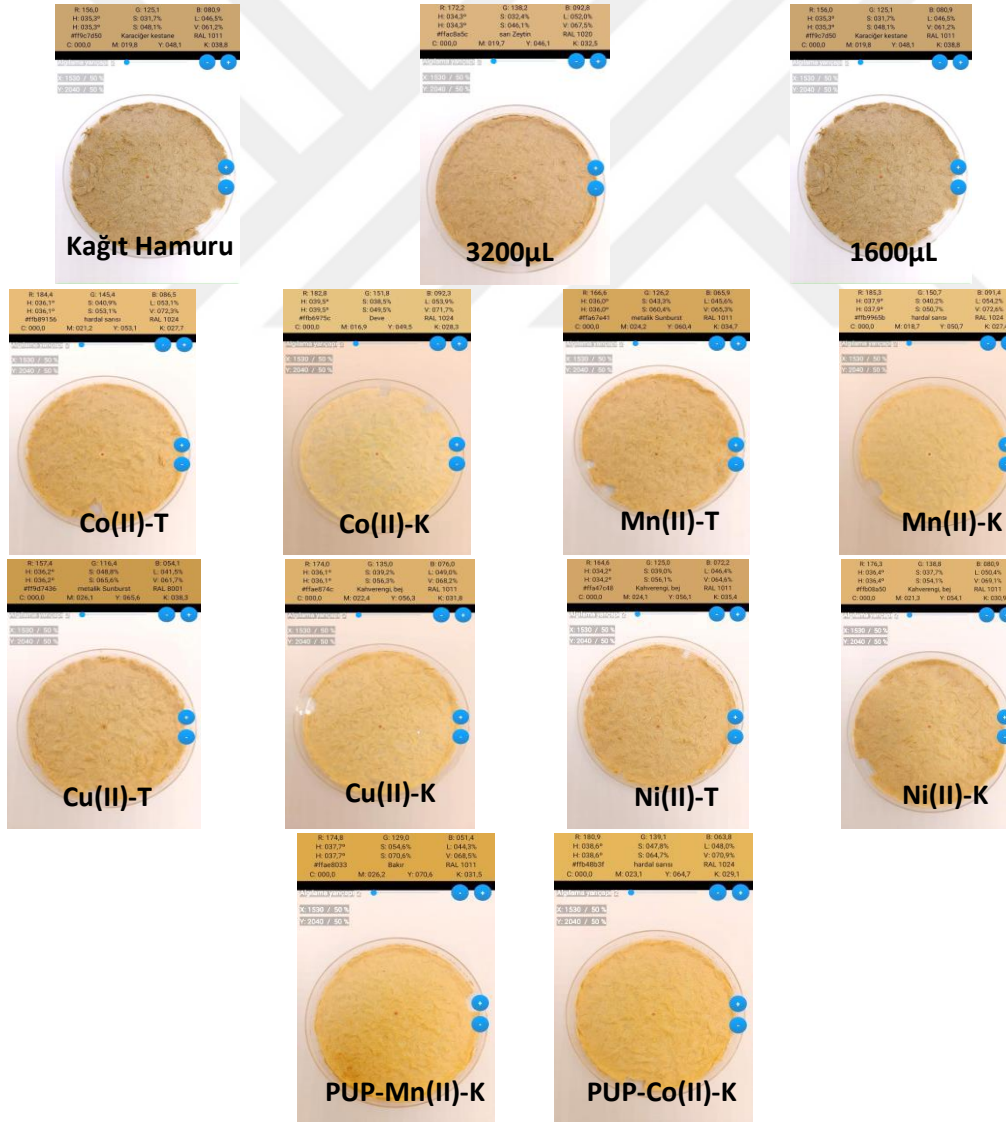
Şekil 6.1. pH-4 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası.



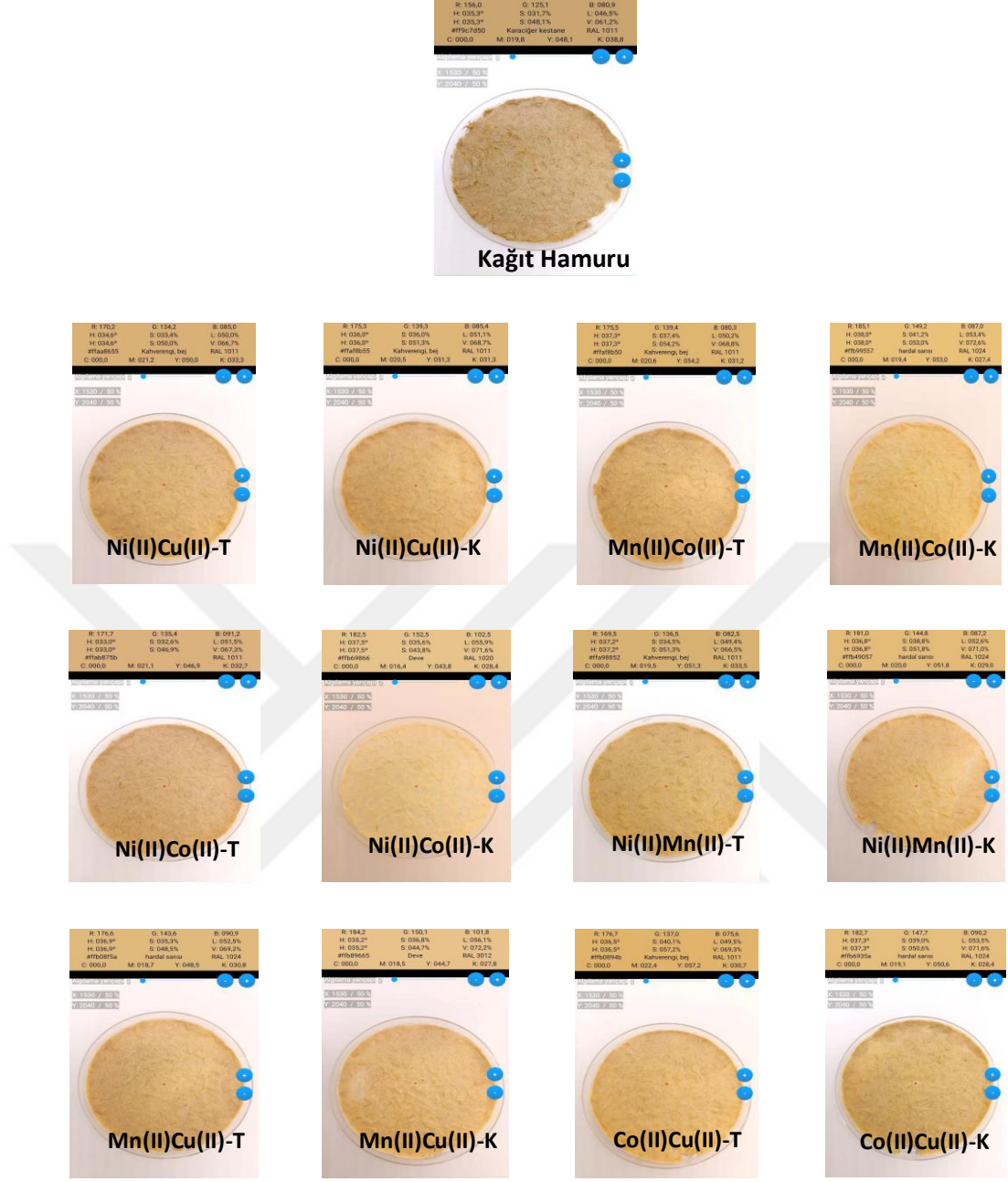
Şekil 6.2. pH-5 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(sadece NaClO₂).



Şekil 6.3. pH-5 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası.



Şekil 6.4. pH-7 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(1).



Şekil 6.5. pH-7 Kağıt hamuru ağartma işlemi sonrası(2).

6.2. Beyazlık Testi Ölçüm Sonuçları

Kağıt hamuru örneklerinin beyazlık testi ölçümleri RGB Color Dedector mobil uygulaması kullanılarak gerçekleştirildi [169]. Öncelikle çevresel ışık koşullarından dolayı ölçümlerin etkilenmemesi için kabin sistemi ayarlanarak gölgelerin oluşması engellendi. Kabin sistemi içinin aydınlatılması için gün ışığı led tercih edildi. Kamera ile örnekler arasında 15 cm mesafe olacak şekilde telefonun kamerası konumlandırıldı. Çekimler Samsung Galaxy A15 50 mp cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçülen R

değerleri kaydedildi. Beyazlık oranı düşük olan örneklerde RGB değerleri arasında uzak değerler kaydedilirken, beyazlık oranı yüksek olan örneklerde ise RGB değerleri arasında yakın değerler kaydedildi ve bu sonuçlar ile ölçümün doğru yapıldığı kanıtlandı. Sonuçlar, RGB Color Dedector mobil uygulaması ölçüm sonuçları ve görsel olarak kağıt hamuru örneklerinin beyazlık seviyeleri ile uyumlu olduğunu gösterdi. Bu yöntem, kağıt hamuru beyazlık analizi için etkili ve kolay bir çözüm sunmuş oldu. R(beyazlık testi) değerleri sonuçları ise aşağıda Tablo 6.1-3'de verildi.

pH-7 için ölçülen R değeri sonuçları olan Tablo 6.1-2 incelendiğinde, prosese tabi tutulmayan kağıt hamurunun başlangıç beyazlık değeri olan 156.0, metal tuzlarının kullanımıyla R değerleri 162.4-180.4 aralığında sonuç verdi. Bu durum, metal tuzlarının ağartma sürecinde beyazlık artırıcı bir katkı sağladığını göstermektedir. Ortama AzEAMB metal katalizörlerin ilave edilmesi ile yapılan beyazlık ölçümü sonucunda R değerleri ise 174.0-185.3 aralığına kadar yükselerek kullanılan katalizörlerin daha etkin bir ağartma mekanizması sunduğu ve dolayısıyla daha üstün bir performans sergilediği gözlemlendi. pH-5 ve pH-7'de sadece NaClO₂ ilavesi sonucundaki R değerleri incelendiğinde ise pH-5'te daha yüksek beyazlama olduğu tespit edildi. pH-4 ve pH-5'te AzEAMB metal katalizörlerin kullanımı ile yapılan çalışmada ise R, G ve B değerlerinin birbirine yakın seviyelerde olduğu saptandı. Beyaz süzgeç kağıdının R değeri referans değer olarak alındı. Aynı zamanda karşılaştırma yapabilmek için mat siyah kağıt ve işleme tabi tutulmamış ham hamurunda R değerleri tespit edildi. RGB Color Dedector mobil uygulaması beyazlık testi ölçüm örneği ise Şekil 6.6'da verildi [170].



Şekil 6.6. İşlenmemiş kağıt hamurunun RGB color dedector mobil uygulaması ile ölçümü.

Tablo 6.1. Beyazlık testi ölçüm sonuçları (1).

Kağıt örnekleri	R Değeri	
Beyaz süzgeç kağıdı	195.0	
Ham Hamur	156.0	
Siyah mat kağıt	078.0	
Ham hamura sadece NaClO ₂ ilavesi	R Değeri(pH-5)	R Değeri(pH-7)
400 µl NaClO ₂	180.3	-
800 µl NaClO ₂	181.4	-
1200 µl NaClO ₂	187.4	-
1600 µl NaClO ₂	197.4	167.9
3200 µl NaClO ₂	-	172.2
Bileşikler	R Değeri(pH-4)	R Değeri(pH-5)
Co(II)-K	184.9	183.3
Cu(II)-K	182.3	181.0
Ni(II)-K	189.2	183.0
Mn(II)-K	178.3	185.3
PUP-Co(II)-K	180.4	185.1
PUP-Mn(II)-K	184.1	179.3

Tablo 6.2. Beyazlık testi ölçüm sonuçları (2).

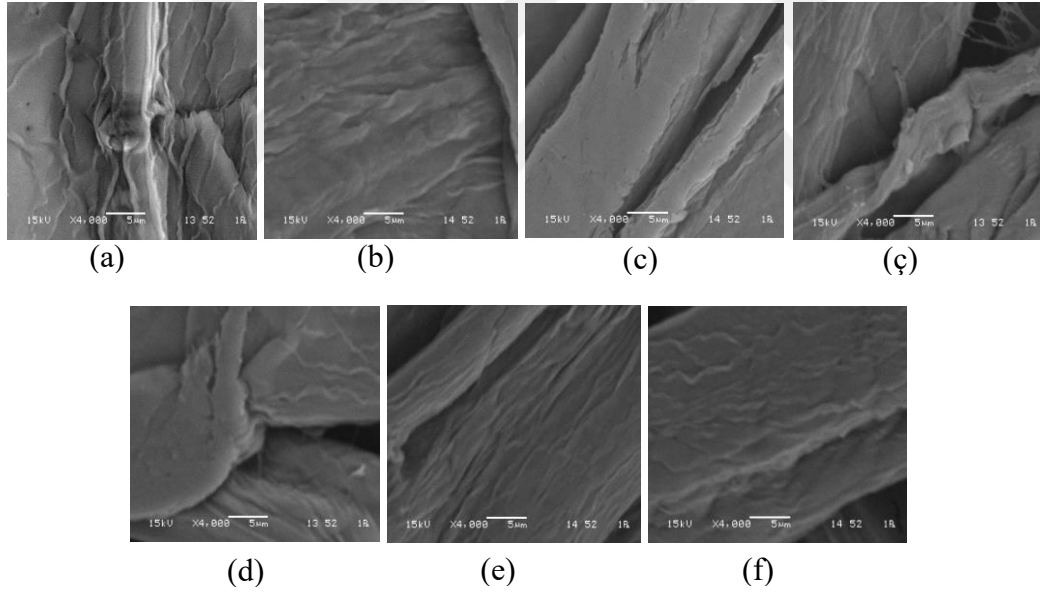
Bileşikler	R Değeri(pH-7)	Bileşikler	R Değeri(pH-7)
Co(II)-T	172.8	Co(II)-K	184.4
Cu(II)-T	162.4	Cu(II)-K	174.0
Ni(II)-T	164.6	Ni(II)-K	176.3
Mn(II)-T	166.6	Mn(II)-K	185.3
Co(II)-T	180.9	PUP-Co(II)-K	184.4
Co(II)-T	166.6	PUP-Mn(II)-K	174.8
Co(II)-Cu(II)-T	176.7	Co(II)-Cu(II)-K	182.7
Ni(II)-Cu(II)-T	170.2	Ni(II)-Cu(II)-K	175.3
Mn(II)-Co(II)-T	175.5	Mn(II)-Co(II)-K	185.1
Mn(II)-Cu(II)-T	176.6	Mn(II)-Cu(II)-K	184.2
Ni(II)-Co(II)-T	171.7	Ni(II)-Co(II)-K	182.5
Ni(II)-Cu(II)-T	175.3	Ni(II)-Cu(II)-K	175.3
Ni(II)-Mn(II)-T	169.5	Ni(II)-Mn(II)-K	181.0

6.3. Sem Analizi Sonuçları

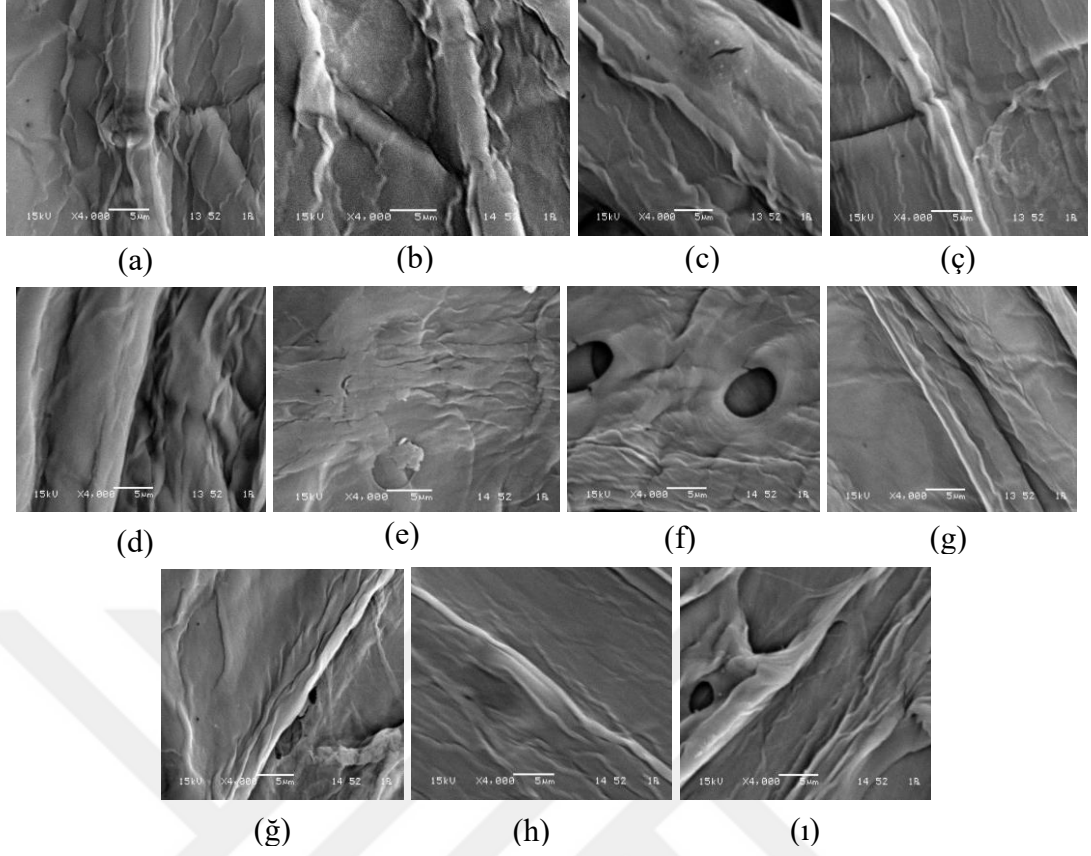
Kağıt hamuru ağartma prosesi sonrasında liflerin yüzey morfolojisinde oluşan değişimlerin gözlemlenmesi için x4000 yakınlaştırma ile SEM analizi yapıldı.

Görüntüler incelendiğinde, pH-5'te sadece NaClO_2 ilave edilen kağıt hamuru örneklerinde, prosese tabi tutulmamış kağıt hamuruna kıyasla liflerdeki uzamanın minimum olduğu ve dolayısıyla yüzeyde pürüzlülüğün ortadan kalkmadığı tespit edildi. Bu değişiklikler liflerin uzunluğundaki artışın sınırlı kalması nedeniyle istenen homojen yapı bütünlüğü elde edilemedi.

pH-4 ve pH-5 ortamında AzEAMB metal kompleksleri ve AzEAMB PUP'lerin ortama ilave edilmesi sonucunda, lifler arası bağ kuvvetinin azalıp liflerin uzamasının daha fazla arttığı ve yapısal bütünlüğün sağlanmasına katkıda bulunduğu gözlemlendi. Bu durum, daha düzenli ve homojen bir dağılım elde edilmesini sağlayarak yüzeyin morfolojik yapısına olumlu bir etki yapmaktadır. Yapıda gözeneklerin meydana gelmesi ise ligninin uzaklaştığının göstergesi olarak kabul edildi. Yüzey pürüzlülüğündeki azalma ve lif yoğunluğundaki artış, nihai olarak kağıdın kalitesinin ve dayanıklılığının artmasına katkıda bulunacağı söylenebilmektedir (Şekil 6.7-8.).



Şekil 6.7. pH-4 'te (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) AzEAMB Ni(II), (c) AzEAMB Mn(II), (ç) AzEAMB Cu(II), (d) AzEAMB Co(II), (e) AzEAMB PUP-Mn(II), (f) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörleri SEM görüntüleri.

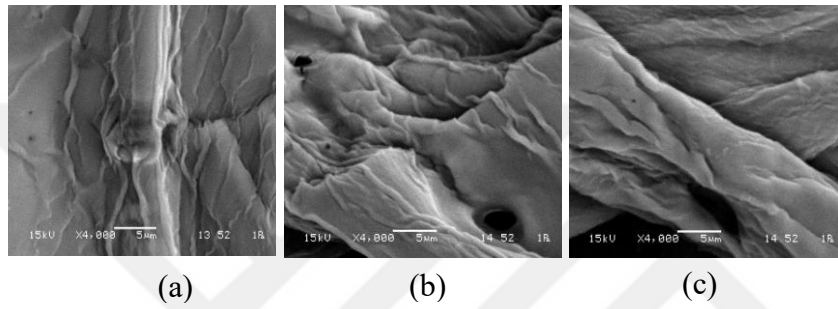


Şekil 6.8. pH-5’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) 1600 µl NaClO₂, (c) 1200 µl NaClO₂, (ç) 800 µl NaClO₂, (d) 400 µl NaClO₂, (e) AzEAMB Ni(II), (f) AzEAMB Mn(II), (g) AzEAMB Cu(II), (ğ) AzEAMB Co(II), (h) AzEAMB PUP-Mn(II), (i) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörleri SEM görüntüleri.

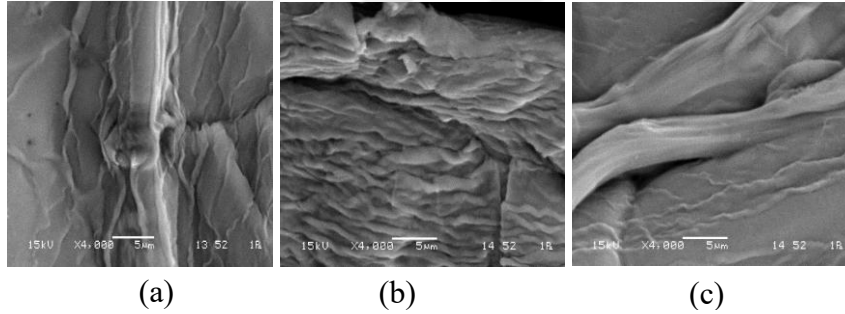
pH-7’deki numunelerin yapılan SEM analizlerinde yüzeyin morfolojik incelenmesi sonucunda daha önce yukarıda bahsedildiği gibi işlenmemiş kağıt hamuru örneğinde liflerin doğal yapısında belirgin bir karmaşıklık olduğu ve liflerin düzensiz dağıldığı gözlemlenmektedir. Bu yüzeyde görülen heterojen pürüzlü durum kağıt yüzeyinin kalitesini olumsuz etkilemekte olup, numunenin mekanik dayanımının azalmasına yani dirençsiz olmasına sebep olmaktadır.

Kağıt hamuru örneğine metal asetat tuzları(Ni(II), Mn(II), Co(II) ve Cu(II)) ve NaClO₂ ilavesi sonrasında alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, yapının morfolojisinde değişiklikler meydana geldiğini göstermektedir. Kısmen de olsa liflerin uzunluğunda artış meydana gelmesi, yüzey pürüzlülüğün azalması ve lif yoğunluğunu artmasıyla heterojen görünümünün azalmaya başladığı gözlemlenmektedir. Son olarak ise AzEAMB metal kompleksleri ve AzEAMB PUP’lerin etkisini incelemek için kağıt hamuru numunesine ağartma işleminde hesaplanan miktarlarda ilave edilen katalizörler ve NaClO₂ ilavesi sonrasında SEM analizi yapılan numunelerin

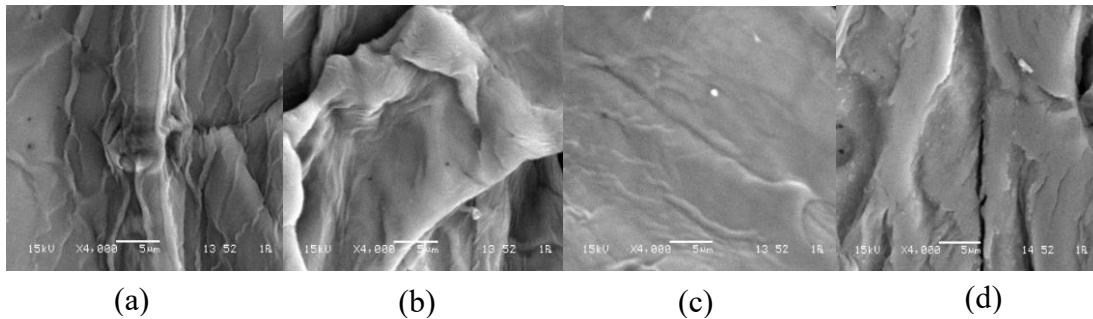
görüntülerine bakılacak olursa, yapıda bir önceki aşamada ilave edilen metal tuzlarına kıyasla olumlu değişikliklerin daha fazla belirgin olduğu gözlemlendi. Katalizörlerin ilavesiyle daha fazla lifler arası bağların azalarak lif uzamalarının meydana gelmesi sonucu yapısal bütünlüğün sağlandığı, daha düzenli homojen bir dağılım göstererek yüzeyin morfolojisine verimli katkı sunduğu dikkat çekmektedir. SEM görüntülerinde gözenekli yapıların meydana gelmesi ise ligninin uzaklaştığının göstergesi olarak kabul edilebilmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün azalması ve lif yoğunluğunun artması ile de kağıdın kalitesini ve dayanıklılığının artırmasını sağladığı söylenebilmektedir (Şekil 6.9-19.) [171-174].



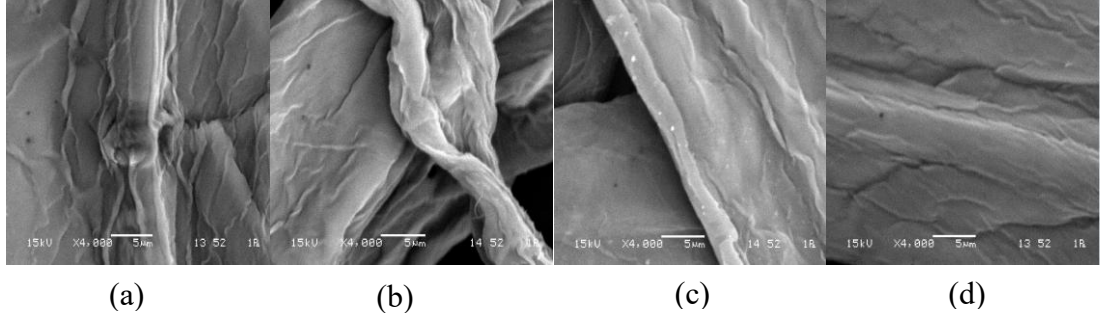
Şekil 6.9. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) 3200 µl NaClO₂, (c) 1600 µl NaClO₂ SEM görüntüleri.



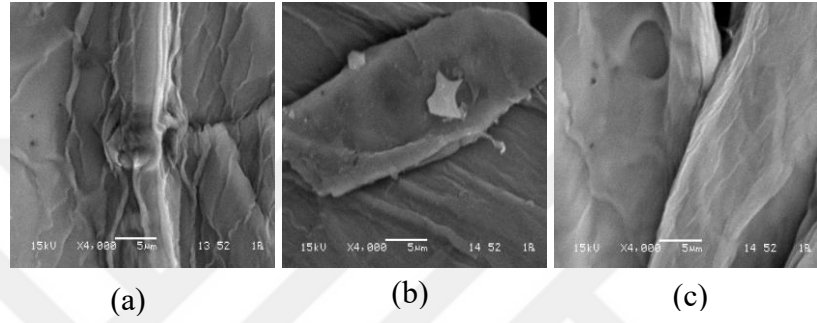
Şekil 6.10. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Ni(II) Tuzu, (c) AzEAMB Ni(II) katalizörü SEM görüntüleri.



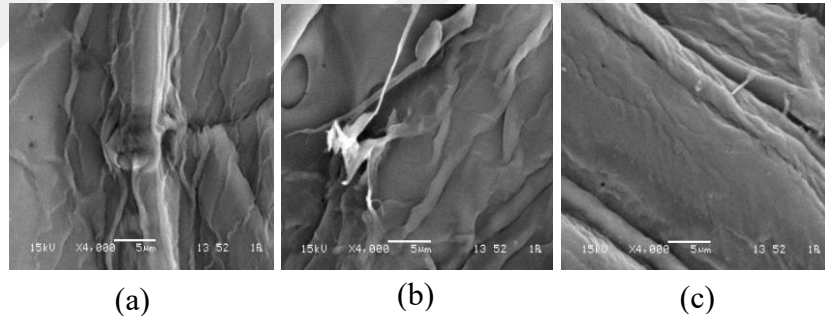
Şekil 6.11. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Mn(II) Tuzu, (c) AzEAMB Mn(II) katalizörü, (d) AzEAMB PUP-Mn(II) katalizörü SEM görüntüleri.



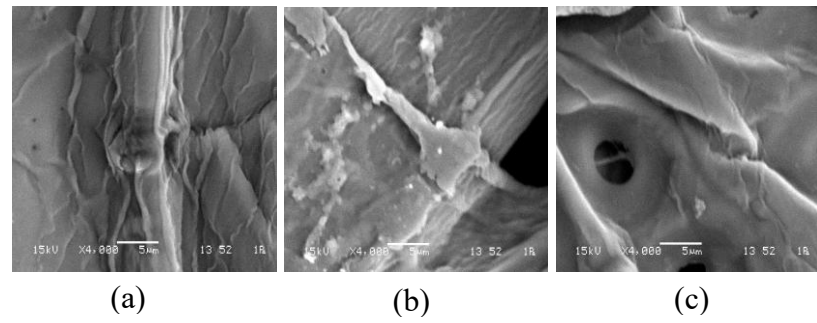
Şekil 6.12. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Co(II) Tuzu, (c) AzEAMB Co(II) katalizörü, (d) AzEAMB PUP-Co(II) katalizörü SEM görüntüleri.



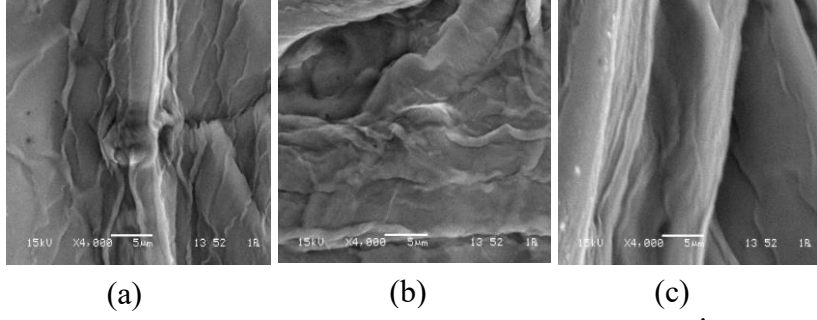
Şekil 6.13. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) Cu(II) Tuzu, (c) AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri.



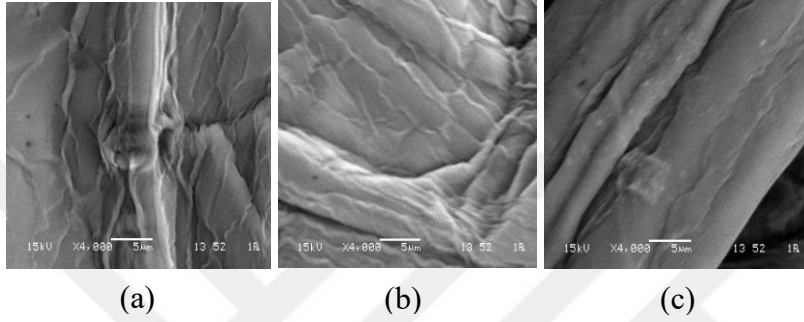
Şekil 6.14. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Mn(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Mn(II) katalizörü SEM görüntüleri.



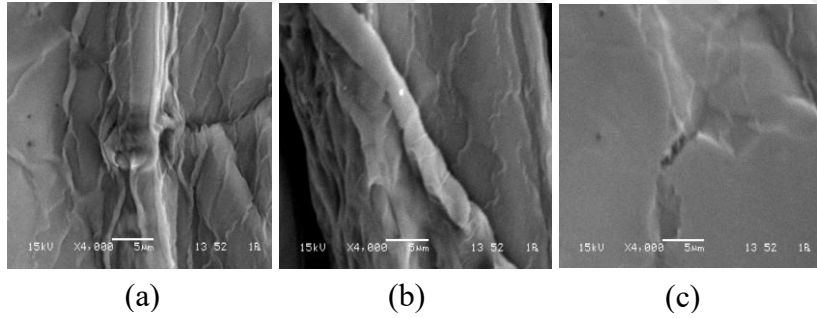
Şekil 6.15. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri.



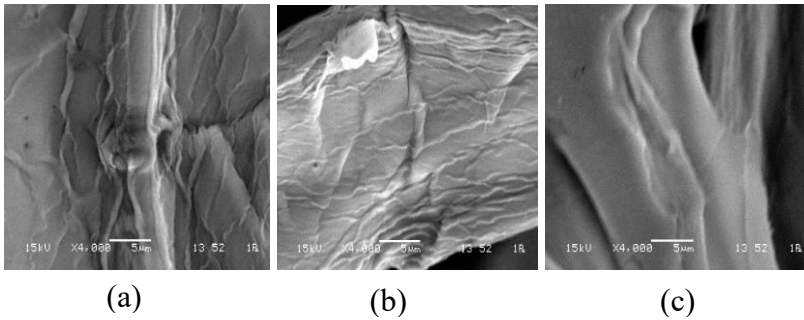
Şekil 6.16. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Ni(II)-Co(II)), (c) AzEAMB Ni(II)-AzEAMB Co(II) katalizörü SEM görüntüleri.



Şekil 6.17. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Mn(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Mn(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri.



Şekil 6.18. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Mn(II)-Co(II)), (c) AzEAMB Mn(II)-AzEAMB Co(II) katalizörü SEM görüntüleri.



Şekil 6.19. pH-7’de (a) Kağıt hamurunun işlenmemiş hali, (b) İki farklı metal tuzu (Co(II)-Cu(II)), (c) AzEAMB Co(II)-AzEAMB Cu(II) katalizörü SEM görüntüleri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Schiff bazı ligandı(AzEAMB) sentezlenmiş ve AzEAMB metal kompleksleri ise template sentez tekniği kullanarak elde edildi. Sentezlenen AzEAMB Co(II) ve Mn(II) kompleksleri ise toluen 2,4-diizosiyanat(TDI) kullanılarak poliüretan polimerlerine dönüştürüldü. Sentezlenen tüm yapılar çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiş olup yapıların oluşumları doğrulandı. Çalışmanın odak noktası, sentezlenen katalizörlerin kağıt hamurunun ağartılması sürecindeki etkilerinin incelenmesi olmuştur. Ağartma aşaması prosedüründe kağıt hamuruna katalizörler yapıştığı için heterojen şartlarda istenilen sonuçlar elde edilemediğinden homojen şartlarda çalışmalar gerçekleştirildi. Kağıt hamuru örneklerinin ağartılması aşamasında pH-4, pH-5 ve pH-7 olmak üzere üç farklı pH aralığında çalışılmış olup sentezlenen bileşiklerin ağartma etkinlikleri NaClO₂ içeren ortamda incelendi.

Deneysel prosedür sonucunda kağıt hamuru numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde, ortamdaki katalizörlerin ligninin aromatik yapısını bozarak renk belirleyici kromofor gruplarını parçalama ve uzaklaştırmada oldukça etkili olduğu gözlemlendi. Özellikle 1600-1500 cm⁻¹ bölgesindeki piklerde şiddetlerinde azalma veya kaybolma gözlemlenmiş, bu durum ligninin yapısal bozunması ve uzaklaştırılması doğrulandı. Dikkat edilmesi gereken nokta ise NaClO₂'nin tek başına etkin çalışmadığı pH-7 ortamında AzEAMB metal komplekslerinin kullanımıyla lignin uzaklaştırmanın daha hızlı ve etkin bir şekilde gerçekleştiği tespit edildi. Bu bulgu, katalizörlerin ağartma süreçlerinde lignin gibi organik bileşiklerin kimyasal yapısını bozarak ortamdaki uzaklaştırılmasını kolaylaştıran etkili bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır.

Kağıt hamuru numunelerinin beyazlık testi ölçümünde RGB Color Detector mobil uygulaması kullanıldı. pH-7 ortamında AzEAMB metal kompleksleri ve AzEAMB PUP'lerin, metal tuzlarına oranla R değerleri sonuçlarının yüksek çıkmasından dolayı katalizörlerin beyazlık artırıcı etkisini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Prosese tabi tutulmamış kağıt hamurunun başlangıç R değeri olan 156.0, metal asetat tuzlarının kullanımıyla 162.4-180.4 aralığına yükseldi. AzEAMB metal kompleksleri ve

AzEAMB PUP'lerin kullanılmasıyla ise R değerleri 174.0-185.3 aralığına ulaştı. Bu sonuçlar katalizörlerin, ağartma etkisinin daha yüksek olduğunu ve lignin uzaklaştırma sürecinde daha üstün performans sergilediğini göstermektedir. Ayrıca pH-4 ve pH-5 ortamında katalizörlerin kullanılması, sadece NaClO₂ kullanımına kıyasla ağartma sürelerini kısaltmış ve böylece süreç verimliliğini artırarak enerji ve zaman tasarrufu sağlamaktadır.

SEM analizi ise kağıt hamurunun yüzey morfolojisi üzerindeki değişiklikleri incelemek için yapıldı. pH-7 ortamında AzEAMB metal kompleksleri ve AzEAMB PUP'lerin kullanılması ile liflerin yapısında uzama olup yapısal bütünlük sağladığı gözlemlendi. Aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünde azalma sonucu yapıyı homojenleştirme üzerindeki olumlu etkilerini ortaya koymaktadır. Yüzeydeki bu iyileşmeler, kağıt hamurunun mekanik dayanıklılığını artırmış ve nihai ürün kalitesine olumlu katkı sağladı. Schiff baz metal komplekslerinin lif yapısını iyileştirme üzerindeki olumlu etkileri, kağıt endüstrisi açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. Sadece NaClO₂ kullanılarak pH-5 ve pH-7 ortamındaki alınan SEM örneklerinde ise liflerin uzaması sınırlı kalmış ve pürüzsüz homojen bir yapı elde edilememiştir. Çalışma ortamının pH 7'de olması, asiditeyi düşürerek selüloz liflerine verilen zararı minimuma indirmekte ve toksik ürün oluşumunu azaltarak çevre dostu bir alternatif sunmaktadır. Nötr pH'da çalışılması, kimyasal tasarrufu sağlamasıyla maliyeti de düşürücü etki göstermesine neden olmaktadır.

Sonuç olarak, kağıt hamurunun ağartılmasında yani lignin uzaklaştırılmasında katalizörlerin etkili bir rol oynadığı tespit edildi. Ligninin aromatik yapısını bozarak renk belirleyici olan kromofor grupları uzaklaştırdığı, ağartma işlemini hızlandırdığı ve beyazlık değerini artırdığı doğrulandı. Ayrıca, RGB Color Detector mobil uygulamasıyla yapılan beyazlık ölçümleri yöntemin pratik, güvenilir ve endüstriyel süreçlere uygun olduğunu gösterdi. Bu sonuçlar, sentezlenen katalizörlerin çevresel sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından avantajlı bir seçenek olduğunu ve farklı lignoselülozik hammaddeler ile ağartma performanslarının değerlendirilmesinin gerekmekte olup endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik açısından kritik öneme sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmanın bulguları, sadece kağıt endüstrisinde değil kimya, malzeme bilimi ve biyoteknoloji gibi diğer alanlarda da çevresel problemlerin çözümüne yönelik çeşitli uygulamalarda sürdürülebilir ve yenilikçi bir çözüm olarak geniş bir kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Gelecekte yapılacak

araştırmalar, bu katalizörlerin daha geniş bir yelpazede kullanılabilirliğini ve etkisini araştırarak mevcut uygulama alanlarını genişleteceği kanaatindeyim.





KAYNAKLAR

- [1] Bajpai, P. (2016). *Pulp and paper industry: chemical recovery*. Elsevier.
- [2] Sharma, N., Bhardwaj, N. K., & Singh, R. B. P. (2020). Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120338.
- [3] Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater.
- [4] Wuorimaa, A., Jokela, R., & Aksela, R. (2006). Recent developments in the stabilization of hydrogen peroxide bleaching of pulps: An overview. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(4), 435-443.
- [5] Rothbart, S., & van Eldik, R. (2013). Manganese compounds as versatile catalysts for the oxidative degradation of organic dyes. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 65, pp. 165-215). Academic Press.
- [6] Kirwan, M. J. (Ed.). (2005). *Paper and paperboard packaging technology* (pp. 5-7). Blackwell Pub..
- [7] Collinson, S. R., & Thielemans, W. (2010). The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. *Coordination chemistry reviews*, 254(15-16), 1854-1870.
- [8] Dence, W. C., & Reeve, W. D. (1996). *Pulp bleaching principles and practice*. Tappi. Atlanta.
- [9] Karaboyacı, M., & Uğur, Ş. S. (2010). Akrilik Liflerinin Ağartılması için Alternatif Yöntem Araştırması. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(3), 1-8.
- [10] Alshamsi, H. H., & Shdood, A. K. A. H. (2015). UV-ClO₂ assisted decolorization of methylene blue. *J. Chem. Pharm. Res*, 7, 36-44.
- [11] Simandi, L. (1992). *Catalysis by metal complexes*. Kluwer Academic. Dordrecht. pp. 13.
- [12] Hage, R., et al. (2016). Oxidative method of generating chlorine dioxide in presence of iron-containing complexes and applications in bleaching of wood pulp. PCT International Application, 2016198891.
- [13] Sen, P., Dege, N., & Yildiz, S. Z. (2017). Tri-nuclear phthalocyanine complexes carrying N/O donor ligands as hydrogen peroxide catalysts, and their bleaching activity measurements by an online spectrophotometric method. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(16), 2751-2770.
- [14] Çil, İ. (2005). *Kağıt hamurunun enzimatik ağartma olanakları* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [15] Suchy, M., & Argyropoulos, D. S. (2002). Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. *Tappi J*, 1(2), 1-18.

- [16] Long, W., Sevbitov, A., Jasim, S. A., Kravchenko, O., Al-Gazally, M. E., Chupradit, S., ... & Kazemnejadi, M. (2022). A switchable-oxidative cellulose filter paper bearing immobilized Mn (III)-salen complex for alcohol oxidation. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(10), 104140.
- [17] Xavier, A., & Srividhya, N. (2014). Synthesis and study of Schiff base ligands. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
- [18] Meenachi, S., & Chitra, S. (2015). A review of chemistry and biological importance of Schiff base. *ChemInform*, 46(13), no-no.
- [19] Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boubli, A., ... & Benguerba, Y. (2023). Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110451.
- [20] Taşkın, O. K., Öztürk, Ö. F., & Canpolat, E. (2012). Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1(1), 34-39.
- [21] Patai, S. (1970). Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.
- [22] Gupta, K. C., & Sutar, A. K. (2008). Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(12-14), 1420-1450.
- [23] Gupta, K. C., Sutar, A. K., & Lin, C. C. (2009). Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(13-14), 1926-1946.
- [24] Prasad, R. V., & Singh, A. (2022). Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antifungal study of Novel Co (II) metal complexes of bidentate 3-Formylchromone based Schiff bases. *Asian Journal of Pharmaceutical Research*, 12(3), 203-206.
- [25] Shah, S. S., Shah, D., Khan, I., Ahmad, S., Ali, U., & Rahman, A. (2020). Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: An updated review. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 10(6), 6936-6963.
- [26] Dhar, D. N., & Taploo, C. L. (1982). Schiff bases and their applications. *J Sci Ind Res*, 41(8), 501-506.
- [27] Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B., & Bartl, F. (2009). Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols. *Current Organic Chemistry*, 13(2), 124-148.
- [28] Saini, A. K., Kumari, P., Sharma, V., Mathur, P., & Mobin, S. M. (2016). Varying structural motifs in the salen based metal complexes of Co (II), Ni (II) and Cu (II): synthesis, crystal structures, molecular dynamics and biological activities. *Dalton Transactions*, 45(47), 19096-19108.
- [29] Sayer, J. M., Pinsky, B., Schonbrunn, A., & Washtien, W. (1974). Mechanism of carbinolamine formation. *Journal of the American Chemical Society*, 96(26), 7998-8009.
- [30] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., & Wothers, P. (2001). *Organic chemistry* (1st ed.). Oxford University Press.

- [31] Lewkowski, J. (2005). The stereochemical behavior of terephthalic Schiff bases in addition of dialkyl or diaryl phosphites. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180(1), 179-195.
- [32] Muhsir, S. (2012). Yeni bir Schiff bazı ve Cu (II), Ni (II), Co (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Karadeniz Teknik Üniversitesi*.
- [33] Gökçe, C. (2012). Bazı geçiş metallerinin yeni hidrazon Schiff bazı ligandları ile koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması, DNA etkileşimlerinin ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [34] Fessenden R.J., Fesenden J.S., Logue M.W., Organic Chemistry, 1.Baskı, Öncü Basımevi, 563-564, 1992.
- [35] Mederos, A., Dominiquez, S., Hernandez, M. R., Sancız, J., & Brito, F. (1999). Coordination chemistry reviews, 193-195.
- [36] Barim, E. *Halkalı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [37] Solomons, G., & Fryhle, C. (2007). Organik Kimya (G. Okay & Y. Yıldır, Çev.). Literatür Yayıncılık. (7. Baskı, ss. 738-739).
- [38] Cort, A. D., Pasquini, C., & Schiaffino, L. (2007). Supramolecular Chemistry, 19(1-2), 79.
- [39] Yardan, A. (2010). Çok dişli schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri ($m = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ve Cu^{2+}) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi.
- [40] Grabowski, S. J. (2011). What is the covalency of hydrogen bonding?. *Chemical reviews*, 111(4), 2597-2625.
- [41] Jeffrey, G. A., & Saenger, W. (2012). *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer Science & Business Media.
- [42] Kala, A. A., Harohally, N. V., Naveen, S., Ramegowda, M., & Lokanath, N. K. (2016). O-hydroxy Schiff bases derived from 2-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde: Synthesis, x-Ray studies and hydrogen bonding attributes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 629(1), 146-157.
- [43] Herschlag, D., & Pinney, M. M. (2018). Hydrogen bonds: simple after all?. *Biochemistry*, 57(24), 3338-3352.
- [44] Sobczyk, L., Grabowski, S. J., & Krygowski, T. M. (2005). Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization. *Chemical reviews*, 105(10), 3513-3560.
- [45] Filarowski, A., Koll, A., & Sobczyk, L. (2009). Intramolecular hydrogen bonding in o-hydroxy aryl Schiff bases. *Current Organic Chemistry*, 13(2), 172-193.
- [46] Özelcanat, Ç. (2008). Yeni Tip Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.

- [47] Costamagna, J. U. A. N., Vargas, J. U. A. N., Latorre, R., Alvarado, A., & Mena, G. (1992). Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67-88.
- [48] Ünver, H., & Çolak, N. (2002). Bazı Schiff bazlarının sentezi ve keto-enol tautomerik biçimlerinin UV-Visible spektroskopisiyle incelenmesi. XVI Ulusal Kimya Kongresi, AN P.105, Konya.
- [49] Forman, S. E. (1964). Synthesis of Oximes. *The Journal of Organic Chemistry*, 29(11), 3323-3327.
- [50] Öztürk, N. S. (1998). Değişik piridin aldehytler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
- [51] Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. B. (2002). Organik Kimya. Literatür Yayıncılık Dağıtım, İstanbul, s. 1350.
- [52] Karaoğlu, K. (2009). *Bis-N2O2 donör düzenlenmesi içeren iki yeni makroasiklik Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu* (Master's thesis, Rize Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Anabilim Dalı).
- [53] Koç, Z. E. (2006). Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- [54] Telfer, S. G., Sato, T., Harada, T., Kuroda, R., Lefebvre, J., & Leznoff, D. B. (2004). Mono-and Dinuclear Complexes of Chiral Tri-and Tetradentate Schiff-Base Ligands Derived from 1, 1'-Binaphthyl-2, 2'-diamine. *Inorganic chemistry*, 43(20), 6168-6176.
- [55] Battelli, M. G., Bolognesi, A., & Polito, L. (2014). Pathophysiology of circulating xanthine oxidoreductase: new emerging roles for a multi-tasking enzyme. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, 1842(9), 1502-1517.
- [56] Brass, C. A., Narciso, J., & Gollan, J. L. (1991). Enhanced activity of the free radical producing enzyme xanthine oxidase in hypoxic rat liver. Regulation and pathophysiologic significance. *The Journal of clinical investigation*, 87(2), 424-431.
- [57] Paşa, S. (2010). *Tiyo schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyet uygulamaları* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [58] Canpolat, E. (2003). İmin ve oksim içeren ligandların sentezi, karakterizasyonu ve bu ligandların bazı metal komplekslerinin incelenmesi.
- [59] Helmut, S. (1976). Metal Ions in Biological Systems (Vol. 5, pp. 2-50). Marcel Dekker Inc., New York.
- [60] Çelik, C. (1999). *2-amino piridin esaslı schiff bazları ile onların geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [61] Kumar, S., Dhar, D. N., & Saxena, P. N. (2009). Application of metal complexes of Schiff bases: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 181-187.
- [62] Hlatky, G. G. (2000). Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization. *Chemical Reviews*, 100(4), 1347-1376.
- [63] Gambarotta, S., Urso, F., Floriani, C., Chiesi-Villa, A., & Guastini, C. (1983). Carbon-carbon bond forming and breaking by a metal-assisted redox process in a nickel (II)-Schiff base complex. *Inorganic Chemistry*, 22(26), 3966-3972.
- [64] Noyori, R. (2003). Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture 2001). *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(1-2), 15-32.
- [65] Pola, S., Subburu, M., Guja, R., Muga, V., & Tao, Y. T. (2015). New photocatalyst for allylic aliphatic C–H bond activation and degradation of organic pollutants: Schiff base Ti (IV) complexes. *RSC advances*, 5(72), 58504-58513.
- [66] Araya, T., Quan, S., Man-ke, J., Wan-hong, M., Johnson, D., & Ying-ping, H. (2016). Selective photocatalytic degradation of organic pollutants using a water-insoluble Zn–Schiff base complex. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 1-12.
- [67] Takacs, A., Abreu, A. R., Peixoto, A. F., Pereira, M., & Kollar, L. (2009). Synthesis of ortho-alkoxy-aryl carboxamides via palladium-catalyzed aminocarbonylation. *Synthetic Communications®*, 39(9), 1534-1548.
- [68] Sun, Y., Lu, Y., Bian, M., Yang, Z., Ma, X., & Liu, W. (2021). Pt (II) and Au (III) complexes containing Schiff-base ligands: A promising source for antitumor treatment. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 211, 113098.
- [69] Iacopetta, D., Ceramella, J., Catalano, A., Mariconda, A., Giuzio, F., Saturnino, C., ... & Sinicropi, M. S. (2023). Metal Complexes with Schiff Bases as Antimicrobials and Catalysts. *Inorganics*, 11(8), 320.
- [70] Ayaz, F., Gonul, İ., Demirbag, B., & Ocakoglu, K. (2019). Differential immunomodulatory activities of Schiff base complexes depending on their metal conjugation. *Inflammation*, 42, 1878-1885.
- [71] More, M. S., Joshi, P. G., Mishra, Y. K., & Khanna, P. K. (2019). Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*, 14, 100195.
- [72] Ommenya, F. K., Nyawade, E. A., Andala, D. M., & Kinyua, J. (2020). Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Schiff Base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-Fluorophenyl) imino] methyl} phenol Metal (II) Complexes. *Journal of Chemistry*, 2020(1), 1745236.
- [73] Catalano, A., Sinicropi, M. S., Iacopetta, D., Ceramella, J., Mariconda, A., Rosano, C., ... & Longo, P. (2021). A review on the advancements in the field of metal complexes with Schiff bases as antiproliferative agents. *Applied Sciences*, 11(13), 6027.
- [74] Grünes, R., & Sawodny, W. (1985). Polymeric schiff base complexes as solid phases in gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 322, 63-69.

- [75] Thomas, O., Inganäs, O., & Andersson, M. R. (1998). Synthesis and properties of a soluble conjugated poly (azomethine) with high molecular weight. *Macromolecules*, 31(8), 2676-2678.
- [76] Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. (2014). Anorganik Kimya Laboratuvar Deneyleri Föyü (ss. 106-107).
- [77] Li, X., Zong, L., Li, W., Wang, Y., Wang, J., & Jian, X. (2022). Synthesis and characterization of schiff base polymers via metal coordination and its application in infrared stealth coating. *Polymers*, 14(21), 4563.
- [78] Mighani, H. (2020). Schiff Base polymers: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27, 1-18.
- [79] Şahin, S. (2006). Bazı fenilglioksimlerin metal komplekslerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi, ss. 36-38). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [80] Küçükdumlu, A. (2010). Bazı oksim ve Schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, (s 21).
- [81] Papić, S., Koprivanac, N., Grabarić, Z., & Parac-Osterman, Đ. (1994). Metal complex dyes of nickel with Schiff bases. *Dyes and Pigments*, 25(3), 229-240.
- [82] Eski, P. (2010). *Yeni bir Schiff bazı ile Cu (II), Ni (II), Co (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon).
- [83] Anitha, C., Sheela, C. D., Tharmaraj, P., & Shanmugakala, R. (2013). Studies on Synthesis and Spectral Characterization of Some Transition Metal Complexes of Azo-Azomethine Derivative of Diaminomaleonitrile. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(1), 436275.
- [84] Pajak, J., Maes, G., De Borggraeve, W. M., Boens, N., & Filarowski, A. (2007). Matrix-isolation FT-IR and theoretical investigation of the vibrational properties of the sterically hindered ortho-hydroxy acylaromatic Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 844, 83-93.
- [85] Zarei, S. A., Khaledian, D., Akhtari, K., & Hassanzadeh, K. (2015). Copper (II) and nickel (II) complexes of tetradentate Schiff base ligand: UV-Vis and FT-IR spectra and DFT calculation of electronic, vibrational and nonlinear optical properties. *Molecular Physics*, 113(21), 3296-3302.
- [86] Yusuf, T. L., Oladipo, S. D., Zamisa, S., Kumalo, H. M., Lawal, I. A., Lawal, M. M., & Mabuba, N. (2021). Design of new Schiff-Base Copper (II) complexes: Synthesis, crystal structures, DFT study, and binding potency toward cytochrome P450 3A4. *ACS omega*, 6(21), 13704-13718.
- [87] Andiappan, K., Sanmugam, A., Deivanayagam, E., Karuppasamy, K., Kim, H. S., & Vikraman, D. (2018). In vitro cytotoxicity activity of novel Schiff base ligand-lanthanide complexes. *Scientific reports*, 8(1), 3054.
- [88] Przybylski, P., Ratajczak-Sitarz, M., Katrusiak, A., Schilf, W., Wojciechowski, G., & Brzezinski, B. (2003). Crystal structure of Schiff base derivative of gossypol with 3, 6, 9-trioxa-decylamine. *Journal of molecular structure*, 655(2), 293-300.

- [89] Mukhtar, M. S., Pindiga, N. Y., Magaji, B., Nnamani, J. O., & Saddam, M. M. (2020). Synthesis, characterization and antibacterial screening of schiff base and it's metal (II) complexes derived from 3-aminophenol and salicylaldehyde. *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 5(2), 26-32.
- [90] Issa, Y. M., Hassib, H. B., & Abdelaal, H. E. (2009). ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectral studies of some Schiff bases derived from 3-amino-1, 2, 4-triazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74(4), 902-910.
- [91] Rozwadowski, Z. (2011). NMR Studies of optically active Schiff bases. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. 74, pp. 125-180). Academic Press.
- [92] Siddiqui, H. L., Iqbal, A., Ahmad, S., & Weaver, G. W. (2006). Synthesis and spectroscopic studies of new Schiff bases. *Molecules*, 11(2), 206-211.
- [93] Xing, L., Zheng, X., Sun, W., Yuan, H., Hu, L., & Yan, Z. (2018). UV–vis spectral property of a multi-hydroxyl Schiff-base derivative and its colorimetric response to some special metal ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 203, 455-460.
- [94] Oğuzhan, B. (2016). *NO tipi Schiff bazı ligandının sentezi, karakterizasyonu ve mononükleer komplekslerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [95] Chan, W. K. (2007). Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(17-20), 2104-2118.
- [96] Ho, C. L., & Wong, W. Y. (2011). Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21-22), 2469-2502.
- [97] Newkome, G. R., & Shreiner, C. D. (2008). Poly (amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1→ 2 branching motifs: An overview of the divergent procedures. *Polymer*, 49(1), 1-173.
- [98] Tembe, G. L., Ganeshpure, P. A., & Satish, S. (1997). Oxidation of alkanes by tert-butyl hydroperoxide catalyzed by polynuclear manganese Schiff base complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121(1), 17-23.
- [99] Whittell, G. R., & Manners, I. (2007). Metallopolymers: New multifunctional materials. *Advanced Materials*, 19(21), 3439-3468.
- [100] Gurnule, W. B., Paliwal, L. J., & Kharat, R. B. (2003). Synthesis and Characterization of Coordination Polymers of 1, 2-bis-(4-Thio-1, 3, 5-hexahydro-1-triazinyl) ethane. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 33(5), 775-800.
- [101] Eaton, A. D., Greenberg, A. E., Clescerl, S. L., Rice, E. W., & Baird, R. B. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed., pp. 486-537). American Public Health Association.
- [102] http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine_dioxide , Erişim Tarihi: 10.11.2024.

- [103] Harris, C. L. (2001). *The effect of predisinfection with chlorine dioxide on the formation of haloacetic acids and trihalomethanes in a drinking water supply* (Doctoral dissertation, Virginia Tech).
- [104] United States. Environmental Protection Agency. Office of Water Regulations. (1983). *Water quality standards handbook*. US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards.
- [105] Nadupalli, S., Koorbanally, N., & Jonnalagadda, S. B. (2011). Chlorine dioxide-facilitated oxidation of the azo dye amaranth. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(42), 11682-11688.
- [106] Bolat, M. (2013). Sodyumklorit ve stabilize klordioksitin su işletmelerinde dezenfektan olarak kullanımının araştırılması.
- [107] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_chlorite , Erişim Tarihi: 09.10.2024.
- [108] Cseko, G., Pan, C., Gao, Q., & Horvath, A. K. (2018). Kinetics of the two-stage oxidation of sulfide by chlorine dioxide. *Inorganic Chemistry*, 57(16), 10189-10198.
- [109] Zhao, F., Li, X., & Graham, N. (2012). Treatment of a model HA compound (resorcinol) by potassium manganate. *Separation and purification technology*, 91, 52-58.
- [110] Tasmakıran, A. F. (2010). Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu.
- [111] https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/10655/mod_resource/content/0/oxidasyon-reduksiyon.pdf , Erişim Tarihi: 05.10.2024.
- [112] Sakallıoğlu, H. (2013). Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş Schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi. *Çukurova University, Institute of Science, Department of Chemistry, Master Thesis*.
- [113] Sarıcı, B. (2022). Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi ile nanopartiküler gümüş eklenerek aktif karbonun patojen mikroorganizmalara etkisinin araştırılması (Doktora Tezi). İstanbul Aydın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Güvenliği ve Beslenme Bilimleri Anabilim Dalı.
- [114] Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource technology*, 199, 49-58.
- [115] Corcelli, F., Fiorentino, G., Vehmas, J., & Ulgiati, S. (2018). Energy efficiency and environmental assessment of papermaking from chemical pulp-a Finland case study. *Journal of cleaner production*, 198, 96-111.
- [116] Bajpai, P., & Bajpai, P. (2018). Brief description of the pulp and papermaking process. *Biotechnology for pulp and paper processing*, 9-26.
- [117] Freese, M., Schmidt, I., & Fischer, K. (2005, December). Hemicellulose composition in the outer cell wall layers of paper grade and dissolving pulp. In *Macromolecular symposia* (Vol. 232, No. 1, pp. 13-18). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [118] <https://www.kaanendustriyel.com.tr/?sayfa=sektorelincelemeler&id=103> , Erişim Tarihi: 17.11.2024.

- [119] Das, T. K., & Houtman, C. (2004). Evaluating chemical-, mechanical-, and bio-pulping processes and their sustainability characterization using life-cycle assessment. *Environmental Progress*, 23(4), 347-357.
- [120] <https://www.msxlabs.org/forum/muhendislik-bilimleri/244663-kagit-nedir-kagidin-yapimi-ve-kullanim-alanlari.html> , Erişim Tarihi: 23.09.2024.
- [121] Elnakar, H., & Buchanan, I. D. (2019). Pulp and paper mill effluent management. *Water Environment Research*, 91(10), 1069-1071.
- [122] Sumathi, S., & Hung, Y. T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastes. In *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment* (pp. 507-555). CRC Press.
- [123] Farr, J. P., Smith, W. L., & Steichen, D. S. (2000). Bleaching agents. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [124] Liu, Y., Deng, B., Liang, J., Li, J., Liu, B., Wang, F., ... & Yao, S. (2022). Effects of the preferential oxidation of phenolic lignin using chlorine dioxide on pulp bleaching efficiency. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21), 13310.
- [125] Kumar, P., Kumar, S., & Bhardwaj, N. K. (2020). AOX MITIGATION IN PULP BLEACHING EFFLUENTS USING ELEMENTAL CHLORINE FREE BLEACHING. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(2).
- [126] He, J., Liu, B., Yao, S., Chen, C., Liang, C., Wang, S., ... & He, P. (2023). New System for Efficient Removal of Lignin with a High Proportion of Chlorine Dioxide. *Sustainability*, 15(4), 3586.
- [127] Chen, Y., Wan, J., Ma, Y., Dong, X., Wang, Y., & Huang, M. (2015). Fiber properties of de-inked old newspaper pulp after bleaching with hydrogen peroxide. *BioResources*, 10(1), 1857-1868.
- [128] Rundlöf, E. S., Zhang, E., Zhang, L., & Gellerstedt, G. (2006). The behavior of chromophoric structures in softwood mechanical pulp on bleaching with alkaline hydrogen peroxide. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(3), 359-364.
- [129] Shatalov, A. A., & Pereira, H. (2005). Arundo donax L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps. *Bioresource Technology*, 96(8), 865-872
- [130] Pan, G. (2011). Improving hydrogen peroxide bleaching of ASPEN CTMP by using aqueous alcohol media. *BioResources*, 6(4), 40005-4011.
- [131] Lachenal, D., & Chirat, C. (2005). On the efficiency of the bleaching chemicals for kraft pulp. *Cellulose chemistry and technology*, 39(5-6), 511-516.
- [132] Tanaka, R., WAN, R. W., Magara, K., Ikeda, T., & Hosoya, S. (2004). Chlorine-free bleaching of kraft pulp from oil palm empty fruit bunches. *Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ*, 38(4), 275-279.
- [133] Taube, F., Shchukarev, A., Li, J., Gellerstedt, G., & Agnemo, R. (2008). Peroxomolybdate catalysts in pulp hydrogen peroxide bleaching: Improvement in hexeneuronic acid removal and delignification. *Tappi Journal*, 7(3), 8-14.

- [134] Elsherbiny, A. S., & El-Ghamry, H. A. (2015). Synthesis, characterization, and catalytic activity of new Cu (II) complexes of Schiff base: effective catalysts for decolorization of Acid Red 37 dye solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47(3), 162-173.
- [135] Champ, T. B., Jang, J. H., Lee, J. L., Wu, G., Reynolds, M. A., & Abu-Omar, M. M. (2021). Lignin-derived non-heme iron and manganese complexes: catalysts for the on-demand production of chlorine dioxide in water under mild conditions. *Inorganic Chemistry*, 60(5), 2905-2913.
- [136] Zhang, J., Xu, L., & Wong, W. Y. (2018). Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 355, 180-198.
- [137] Hage, R., & Lienke, A. (2006). Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(2), 206-222.
- [138] Nadupalli, S., Dasireddy, V. D., Koorbanally, N. A., & Jonnalagadda, S. B. (2019). Kinetics of oxidation of triaryl methane dye, brilliant blue-r with chlorine dioxide. *South African Journal of Chemistry*, 72, 40-46.
- [139] Shi, L., Wang, X., Li, N., Huai, C., & Liu, J. (2012). UV Irradiation Chlorine Dioxide Photocatalytic Oxidation of Simulated Fuchsine Wastewater by UV-Vis and Online FTIR Spectrophotometric Method. *International Scholarly Research Notices*, 2012(1), 951465.
- [140] Bi, X., Wang, P., Jiao, C., & Cao, H. (2009). Degradation of remazol golden yellow dye wastewater in microwave enhanced ClO₂ catalytic oxidation process. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 895-900.
- [141] Yang, L., Fang, L., Huang, L., Zhao, Y., & Liu, G. (2018). Evaluating the effectiveness of using ClO₂ bleaching as substitution of traditional Cl₂ on PCDD/F reduction in a non-wood pulp and paper mill using reeds as raw materials. *Green Energy & Environment*, 3(3), 302-308.
- [142] Afsahi, G., Isaza Ferro, E., Ruuttunen, K., & Vuorinen, T. (2019). Optimized catalytic bleaching sequences for eucalyptus kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 39(3), 178-186.
- [143] Svenson, D. R., Jameel, H., Chang, H. M., & Kadla, J. F. (2006). Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. *Journal of wood chemistry and technology*, 26(3), 201-213.
- [144] Rouco, L., Fernández-García, M. I., González-Noya, A. M., González-Riopedre, G., Tyryshkin, A. M., & Maneiro, M. (2019). Electrochemical conversion of the lignin model veratryl alcohol to veratryl aldehyde using manganese (III)-Schiff base homogeneous catalysts. *Applied Sciences*, 9(16), 3430.
- [145] Kundu, B. K., Chhabra, V., Malviya, N., Ganguly, R., Mishra, G. S., & Mukhopadhyay, S. (2018). Zeolite encapsulated host-guest Cu (II) Schiff base complexes: Superior activity towards oxidation reactions over homogenous catalytic systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 100-117.
- [146] Zhai, L., Jiang, Y., Shi, Y., Lv, M., Pu, Y. L., Cheng, H. L., ... & Yang, K. W. (2022). Aromatic Schiff bases confer inhibitory efficacy against New Delhi metallo-β-lactamase-1 (NDM-1). *Bioorganic Chemistry*, 126, 105910.

- [147] Issa, R. M., Khedr, A. M., & Rizk, H. (2008). ¹H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived from 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-Hydroxypyridine. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(4), 875-884.
- [148] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16, Revision C.01*. Gaussian, Inc.
- [149] Dennington, R. D. I. I., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, version 6.0. 16. *Semichem Inc Shawnee Mission KS*.
- [150] Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics*, 96(3), 2155-2160.
- [151] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [152] Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283.
- [153] Barone, V., & Cossi, M. (1998). Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1995-2001.
- [154] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., & Barone, V. (2003). Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *Journal of computational chemistry*, 24(6), 669-681.
- [155] Almashal, F. A., Mohammed, M. Q., Hassan, Q. M. A., Emshary, C. A., Sultan, H. A., & Dhumad, A. M. (2020). Spectroscopic and thermal nonlinearity study of a Schiff base compound. *Optical Materials*, 100, 109703.
- [156] Aranha, P. E., dos Santos, M. P., Romera, S., & Dockal, E. R. (2007). Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium (III) complexes. *Polyhedron*, 26(7), 1373-1382.
- [157] Măluțan, T., Pui, A., Măluțan, C., Tătaru, L., & Humelnicu, D. (2008). A fluorescence emission, FT-IR and UV-VIS absorption study of the some uranium (VI) Schiff bases complexes. *Journal of Fluorescence*, 18(3), 707-713.
- [158] Siddiqi, Z. A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., & Noor, S. (2010). Spectral and physico-chemical investigations of novel homo-dinuclear di-μ₂-alkoxo bridged Schiff base complexes: ⁵⁷Fe Mössbauer parameters of the Fe (III) complex. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(2), 841-845.
- [159] Reddy, K. R., Raghu, A. V., Jeong, H. M., & Siddaramaiah. (2009). Synthesis and characterization of pyridine-based polyurethanes. *Designed Monomers and Polymers*, 12(2), 109-118.

- [160] Roy, S., Mandal, T. N., Barik, A. K., Pal, S., Gupta, S., Hazra, A., ... & Kar, S. K. (2007). Metal complexes of pyrimidine derived ligands–Syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Ni (II), Co (III) and Fe (III) complexes of Schiff base ligands derived from S-methyl/S-benzyl dithiocarbazate and 2-S-methylmercapto-6-methylpyrimidine-4-carbaldehyde. *Polyhedron*, 26(12), 2603-2611.
- [161] Hamil, A., Khalifa, K. M., Almutaleb, A. A., & Nouradean, M. Q. (2020). Synthesis, characterization and antibacterial activity studies of some transition metal chelates of Mn (II), Ni (II) and Cu (II) with Schiff base derived from diacetylmonoxime with O-phenylenediamine. *Adv. J. Chem. A*, 3(4), 524-533.
- [162] Ismail*, T. M. (2005). Mononuclear and binuclear Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) complexes of Schiff-base ligands derived from 7-formyl-8-hydroxyquinoline and diamidonaphthalenes. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(2), 141-151.
- [163] Jansi, R., & Bheeter, S. (2016). Synthesis And Characterization Of Schiff Base Metal Complexes Derived From 3-Ethoxysalicylaldehyde And 2-Amino-4-Methyl Phenol. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(6), 895-904.
- [164] Venkatesh, G., Vennila, P., Kaya, S., Ahmed, S. B., Sumathi, P., Siva, V., ... & Kamal, C. (2024). Synthesis and spectroscopic characterization of schiff base metal complexes, biological activity, and molecular docking studies. *ACS omega*, 9(7), 8123-8138.
- [165] Xiang, T., Liu, X., Yi, P., Guo, M., Chen, Y., Wesdemiotes, C., ... & Pang, Y. (2013). Schiff base polymers derived from 2, 5-diformylfuran. *Polymer international*, 62(10), 1517-1523.
- [166] Al-Rasheed, H. H., Mohammady, S. Z., Dahlous, K., Siddiqui, M. R., & El-Faham, A. (2020). Synthesis, characterization, thermal stability and kinetics of thermal degradation of novel polymers based-s-triazine Schiff base. *Journal of Polymer Research*, 27, 1-11.
- [167] Topçakan, M. (2021). *Yeni tip İsatın Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması ve ClO₂ katalizörü olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- [168] Wójciak, A., Kasprzyk, H., Sikorska, E., Krawczyk, A., Sikorski, M., & Weselucha-Birczyńska, A. (2014). FT-Raman, FT-infrared and NIR spectroscopic characterization of oxygen-delignified kraft pulp treated with hydrogen peroxide under acidic and alkaline conditions. *Vibrational Spectroscopy*, 71, 62-69.
- [169] Elagamy, S. H., Adly, L., & Abdel Hamid, M. A. (2023). Smartphone based colorimetric approach for quantitative determination of uric acid using Image J. *Scientific Reports*, 13(1), 21888.
- [170] Sharma, H., Yadav, A., Rajendran, N., Abinandan, S., Baskar, G., & Krishnamurthi, T. (2023). Techno-economic process parameter studies for hydrogel composite production from corncob biomass and its application as fertilizer releasing agent. *Chemical Papers*, 77(6), 3253-3263.

- [171] Huang, L., Wei, Z., Wang, Y., Han, X., Chen, H., Huang, C., & Wei, Y. (2021). Effect of chlorine dioxide with NaH_2PO_4 and DMSO on bleaching of kraft pine pulp. *AIP Advances*, 11(11).
- [172] Gonçalves, F. A., Ruiz, H. A., dos Santos, E. S., Teixeira, J. A., & de Macedo, G. R. (2019). Valorization, comparison and characterization of coconuts waste and cactus in a biorefinery context using $\text{NaClO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ and sequential $\text{NaClO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ /autohydrolysis pretreatment. *Waste and Biomass Valorization*, 10, 2249-2262.
- [173] Li, J., Feng, P., Xiu, H., Zhang, M., Li, J., Du, M., ... & Ji, Y. (2020). Wheat straw components fractionation, with efficient delignification, by hydrothermal treatment followed by facilitated ethanol extraction. *Bioresource Technology*, 316, 123882.
- [174] Yan, X., Cheng, J. R., Wang, Y. T., & Zhu, M. J. (2020). Enhanced lignin removal and enzymolysis efficiency of grass waste by hydrogen peroxide synergized dilute alkali pretreatment. *Bioresource technology*, 301, 122756.



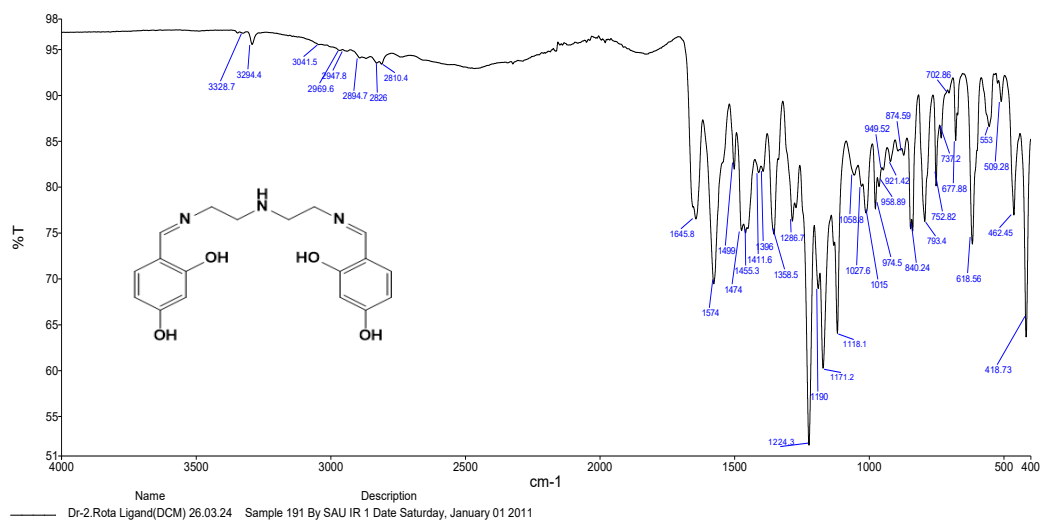
EKLER

EK A. FT-IR Spektrumları

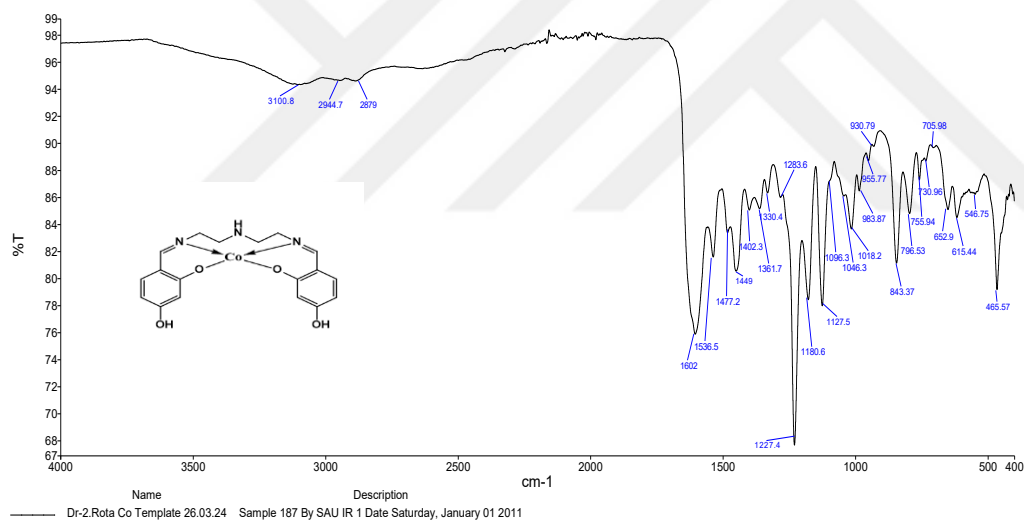
EK B. MALDI-Ms spektrumları



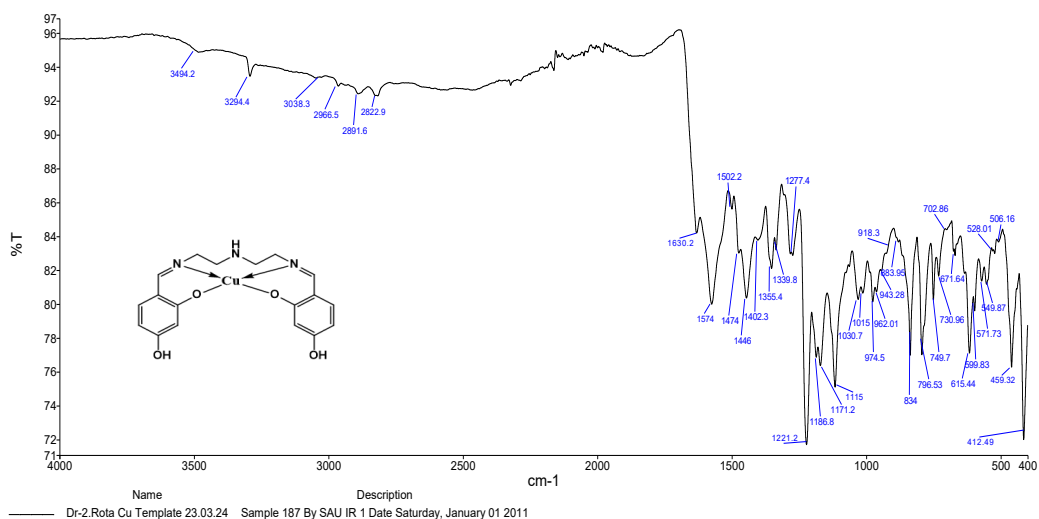
Ek A.



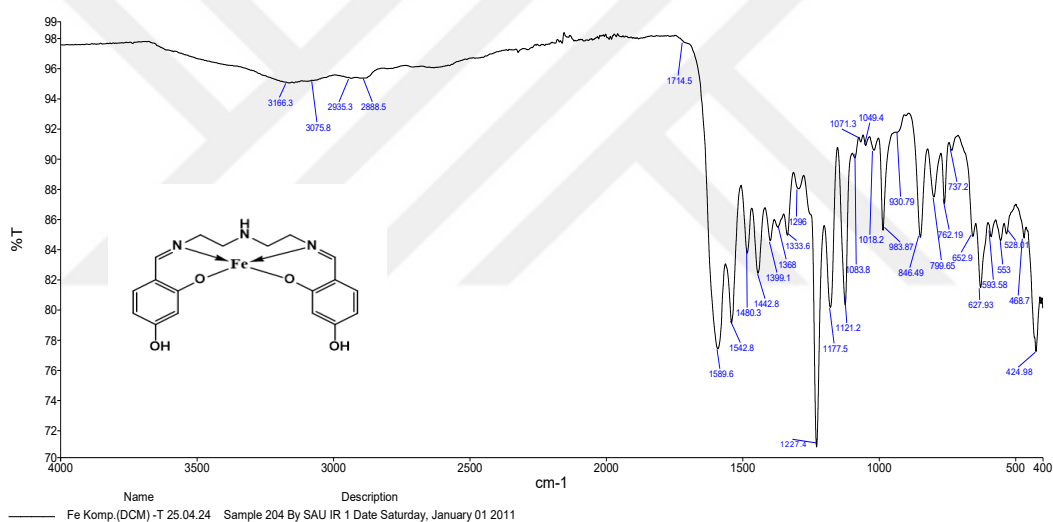
Ek A.1: AzEAMB'nin FT-IR spektrumu.



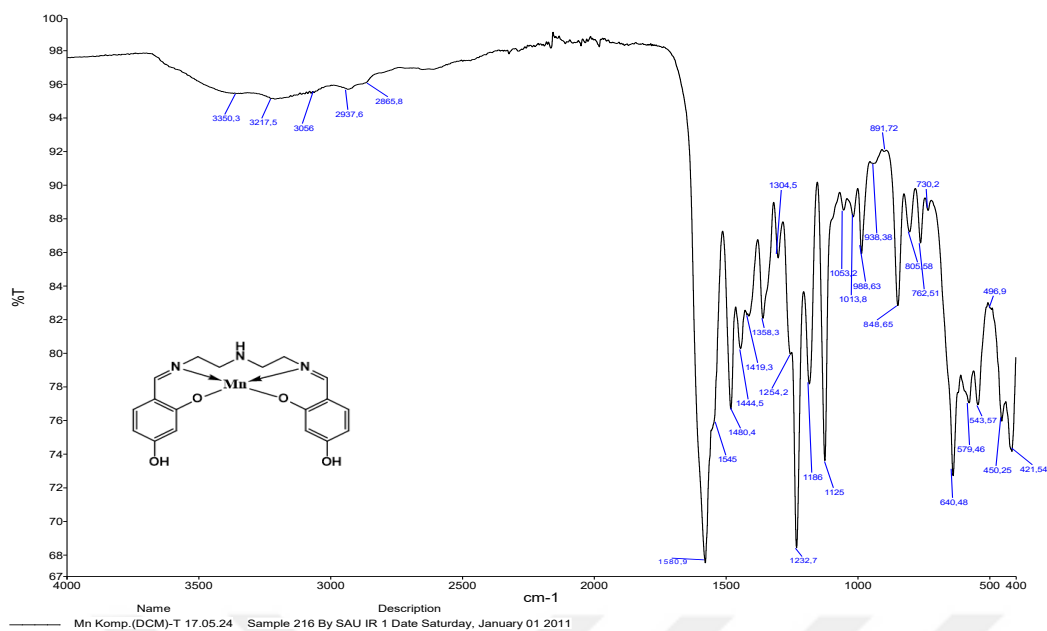
Ek A.2: AzEAMB Co(II) Kompleksinin FT-IR spektrumu.



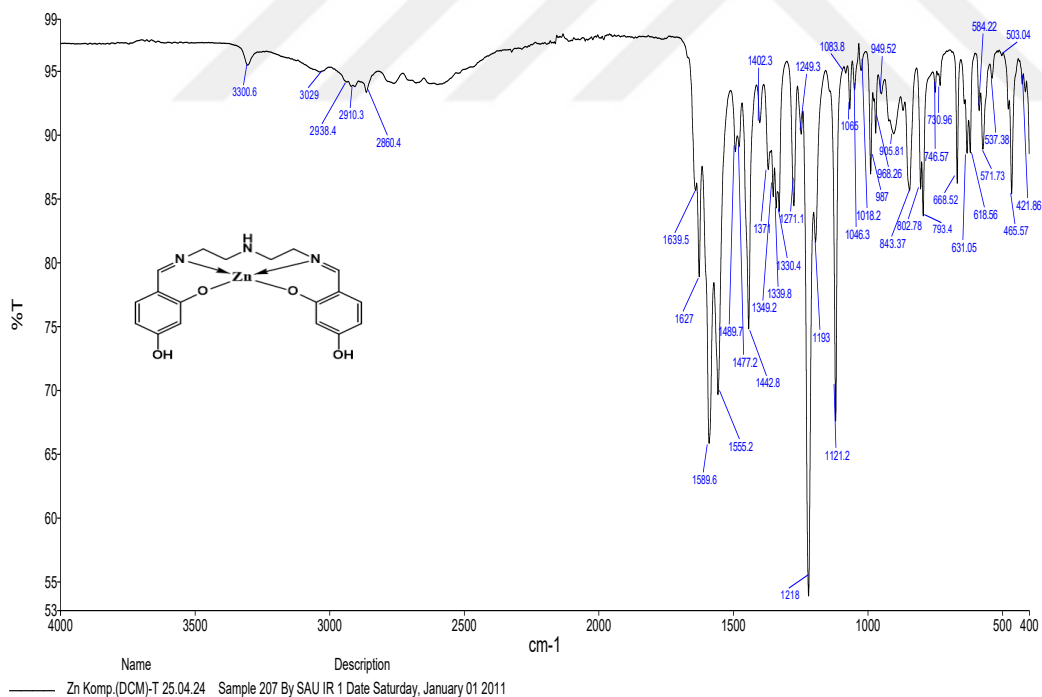
Ek A.3: AzEAMB Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.



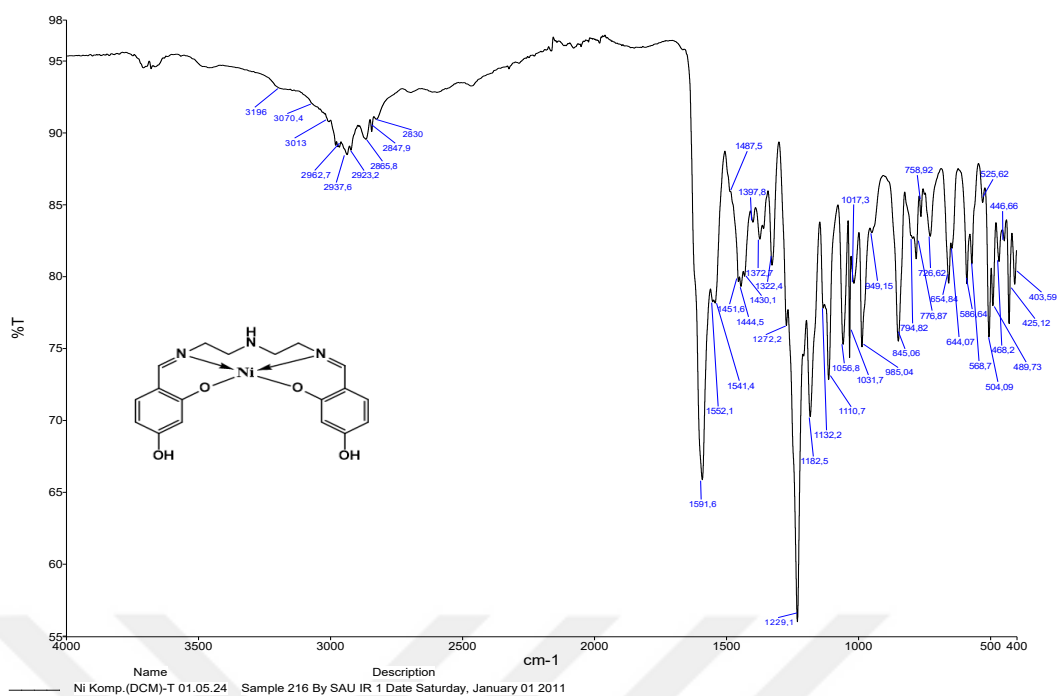
Ek A.4: AzEAMB Fe(III) kompleksinin FT-IR spektrumu.



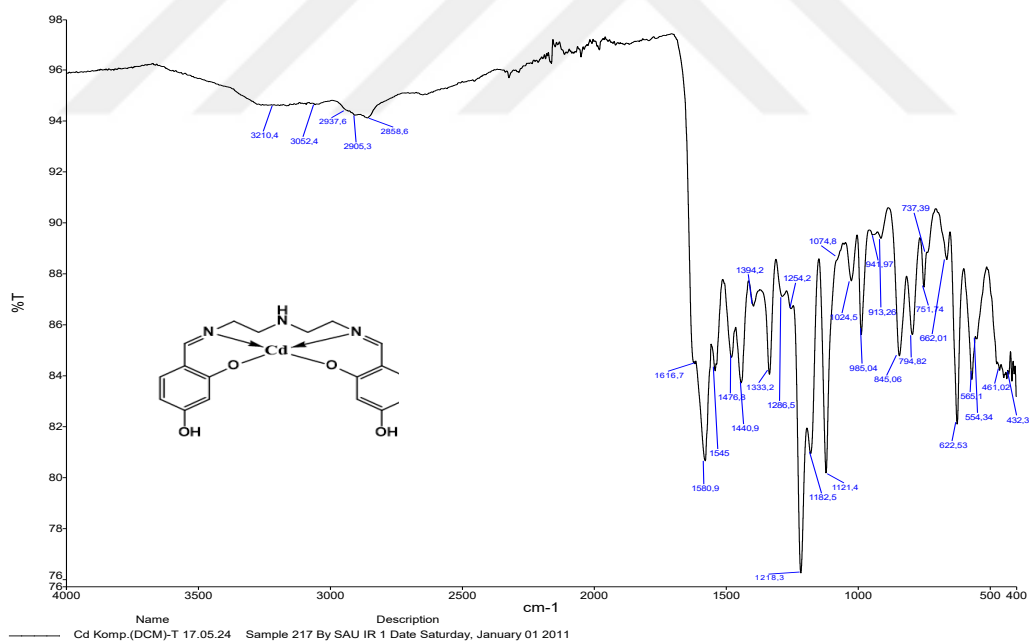
Ek A.5: AzEAMB Mn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.



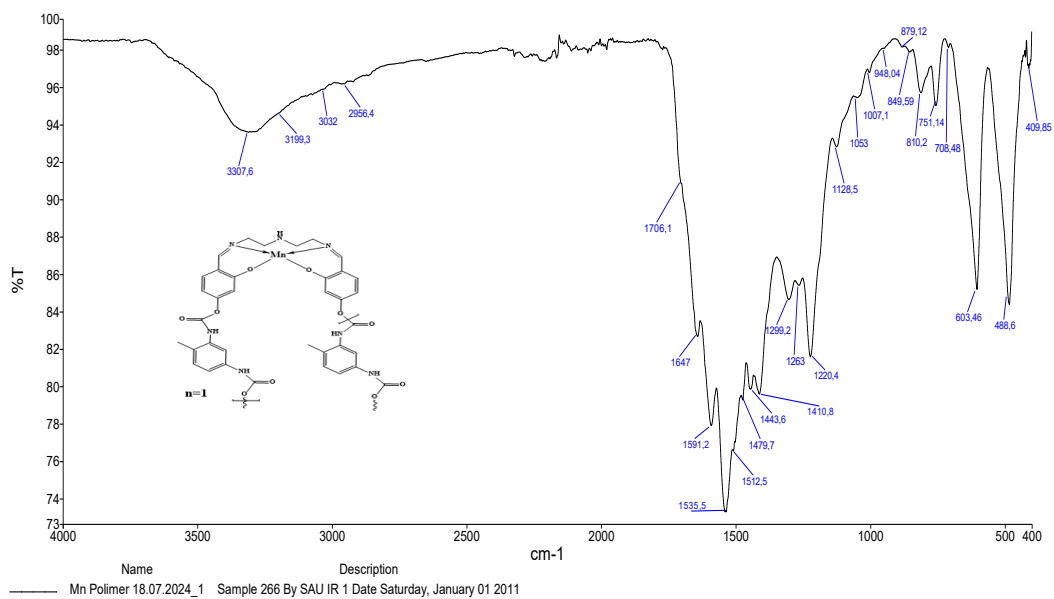
Ek A.6: AzEAMB Zn(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.



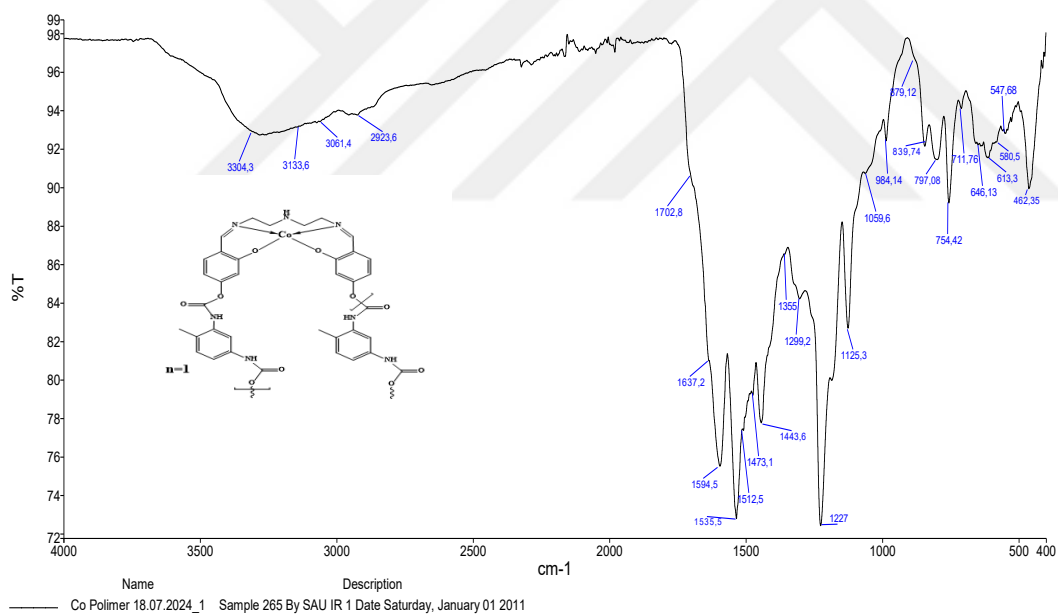
Ek A.7: AzEAMB Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.



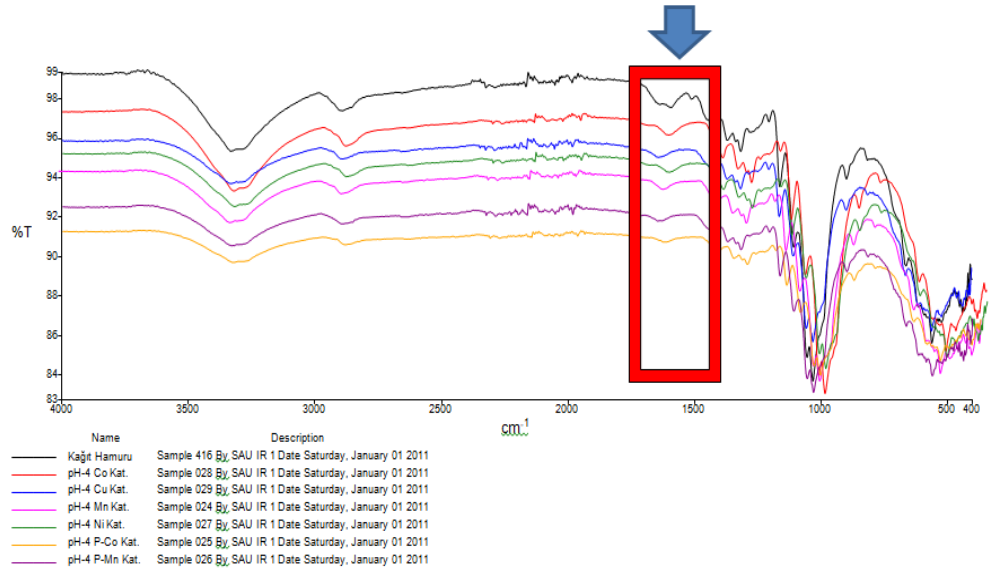
Ek A.8: AzEAMB Cd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu.



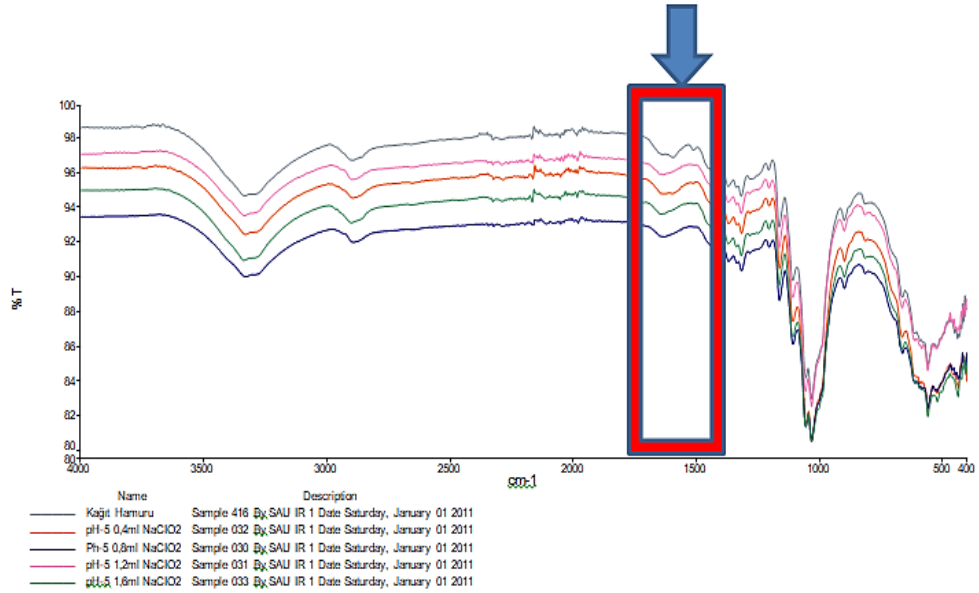
Ek A.9: AzEAMB PUP Mn(II) FT-IR spektrumu.



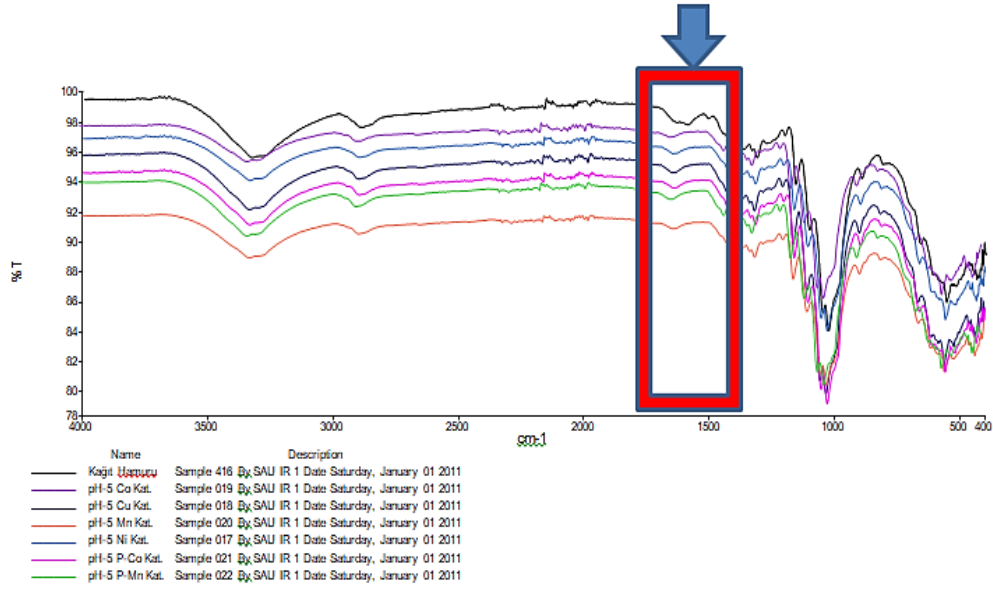
Ek A.10: AzEAMB PUP Co(II) FT-IR spektrumu.



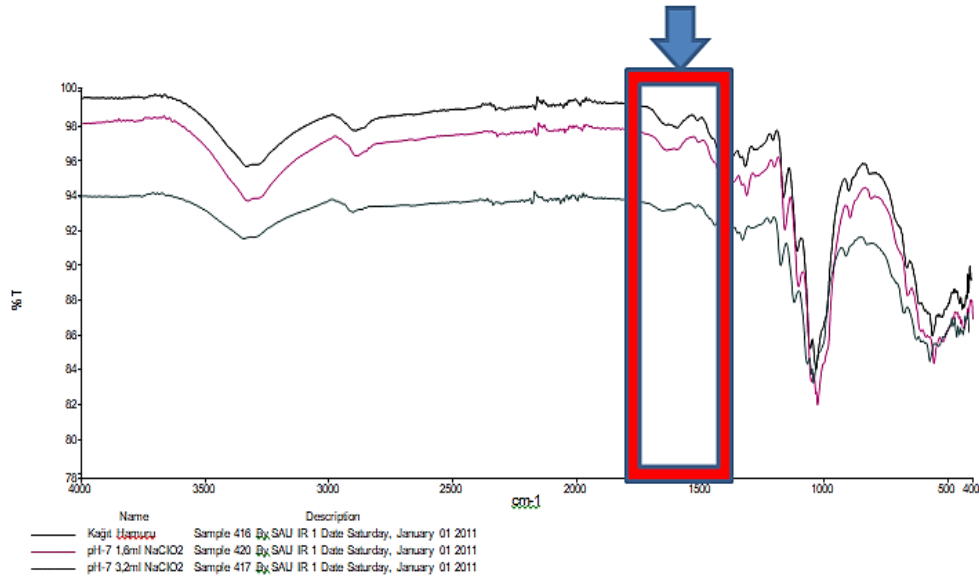
EK A.11: pH-4'te katalizör ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.



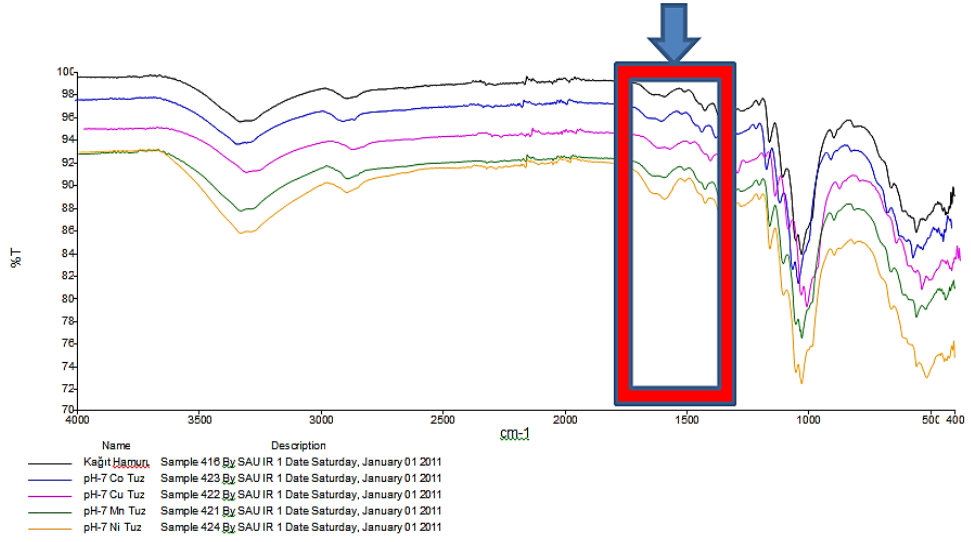
EK A.12: pH-5'de sadece NaClO₂ ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.



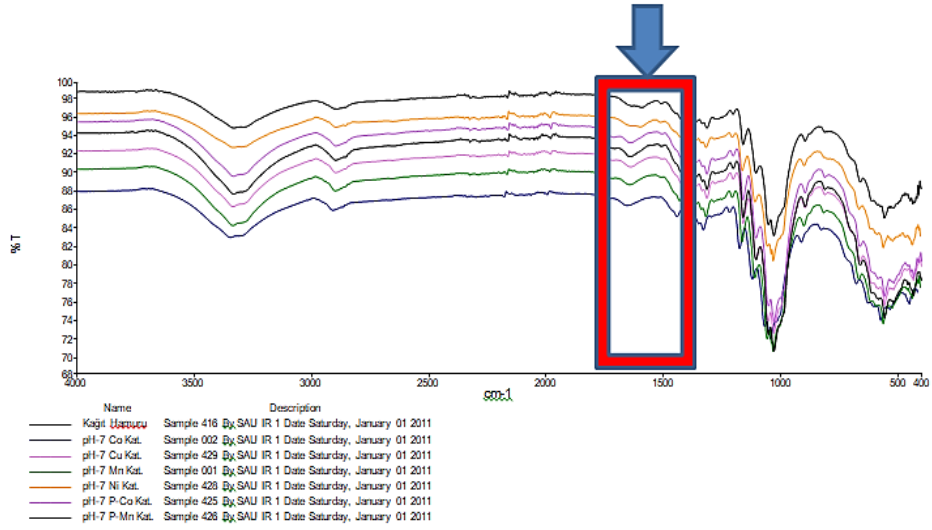
EK A.13: pH-5’de katalizör ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.



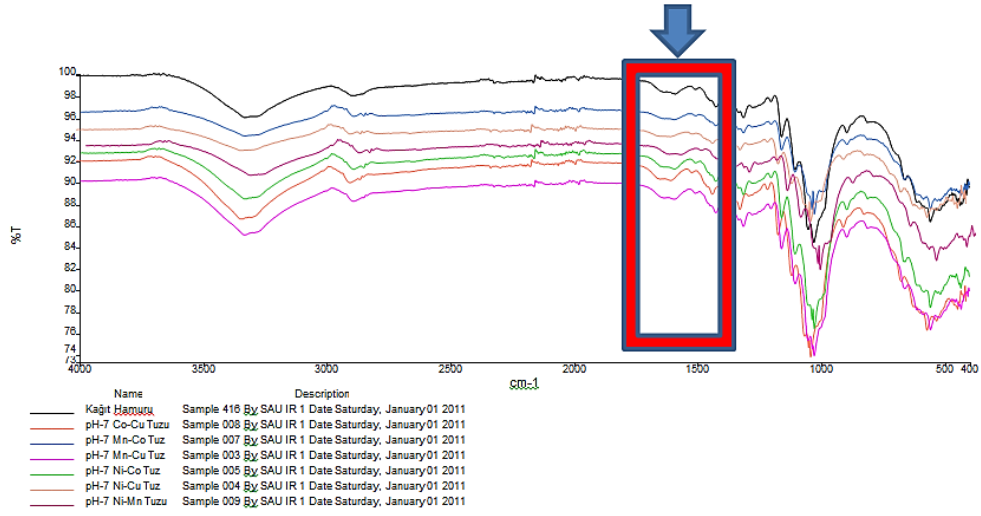
EK A.14: pH-7’de sadece NaClO₂ ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.



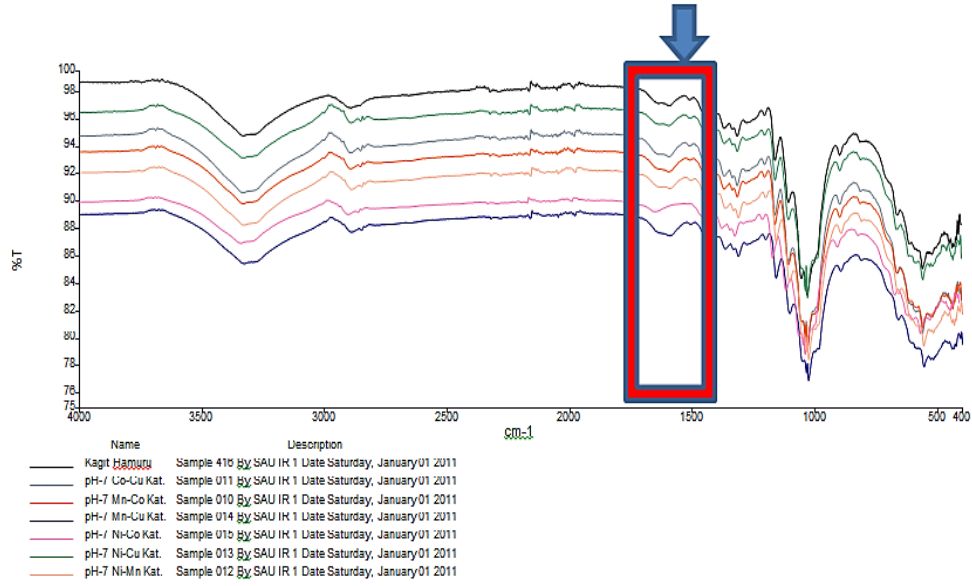
EK A.15: pH-7’de metal tuzu ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.



EK A.16: pH-7’de katalizör ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.

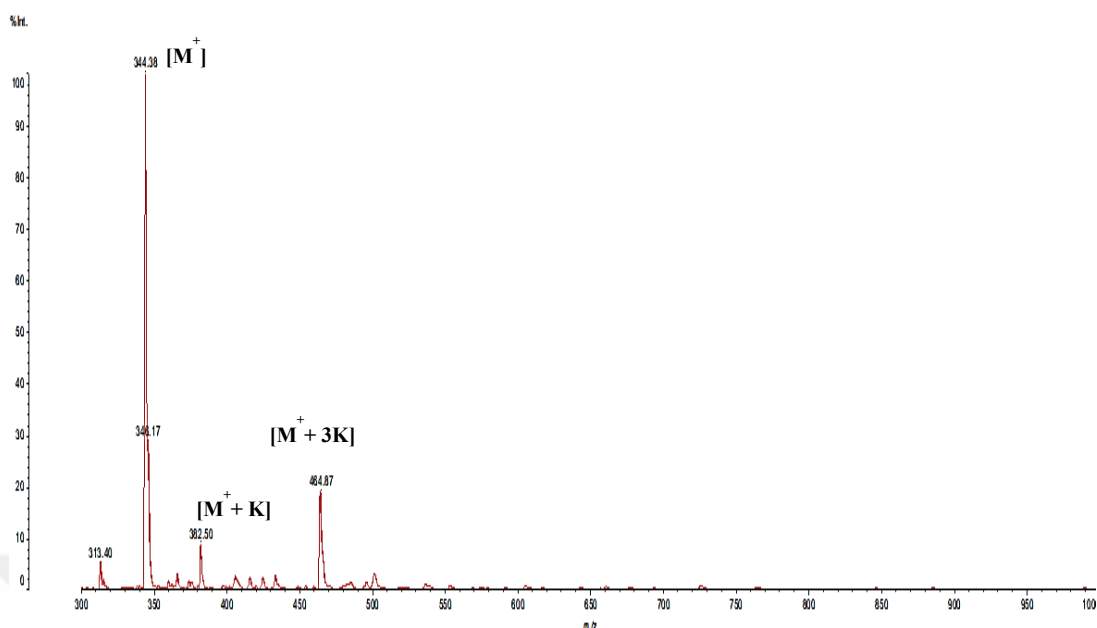


EK A.17: pH-7’de iki farklı metal tuzu ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.

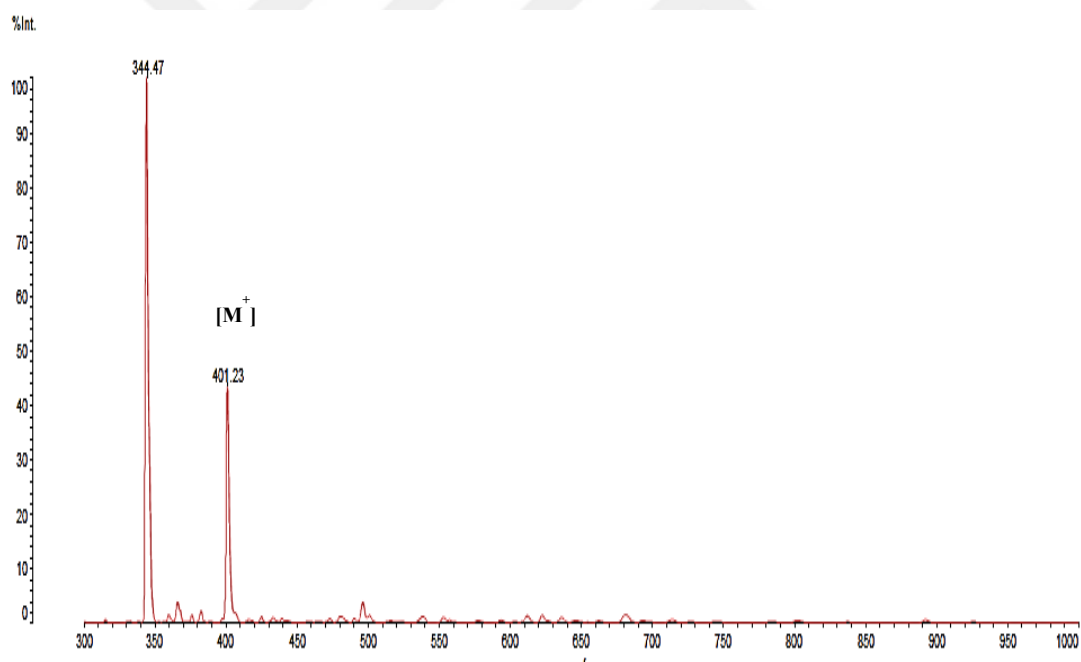


EK A.18: pH-7’de iki farklı katalizör ilavesi sonrası kağıt hamuru numunelerinin toplu FT-IR spektrumu.

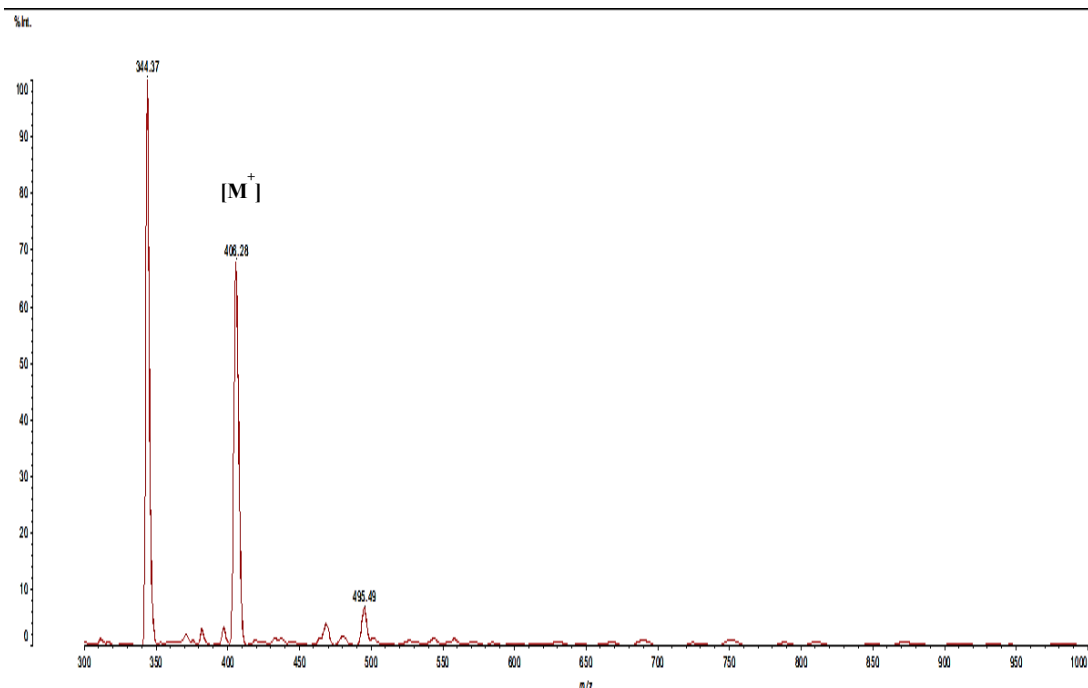
EK B.



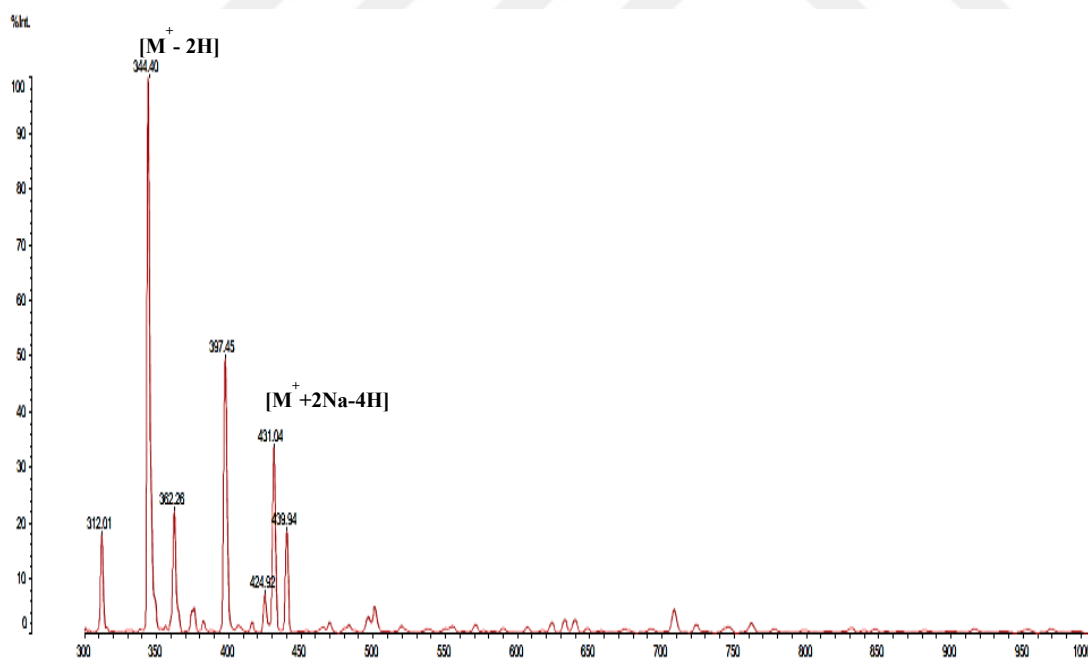
EK B.1: AzEAMB MALDI-TOF spektrumu.



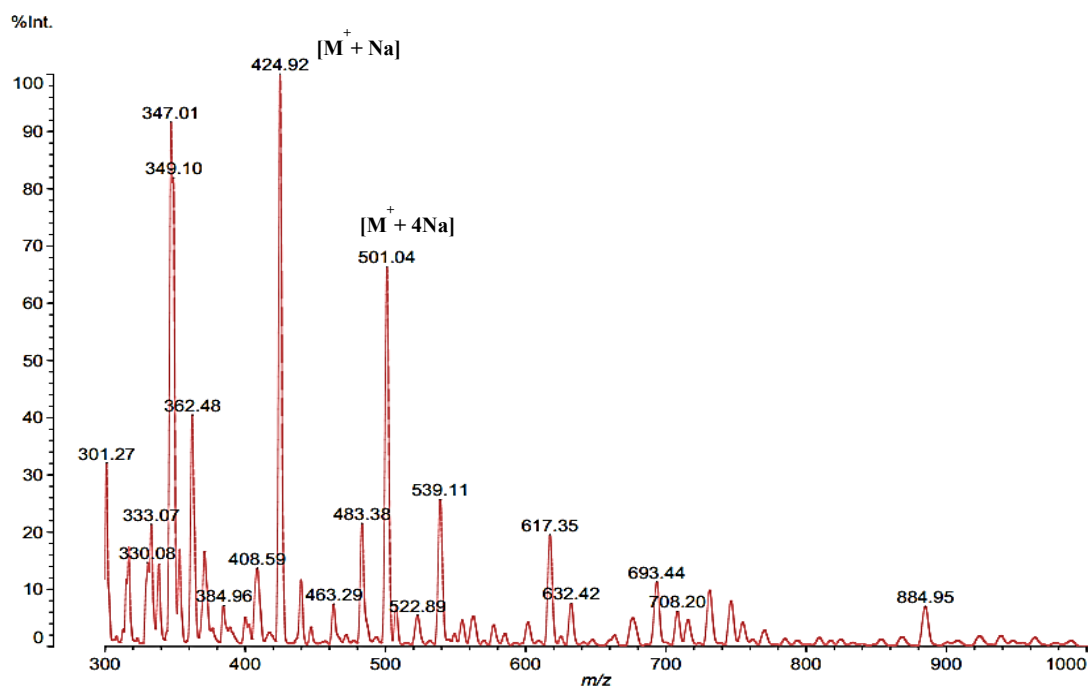
EK B.2: AzEAMB Co(II) kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.



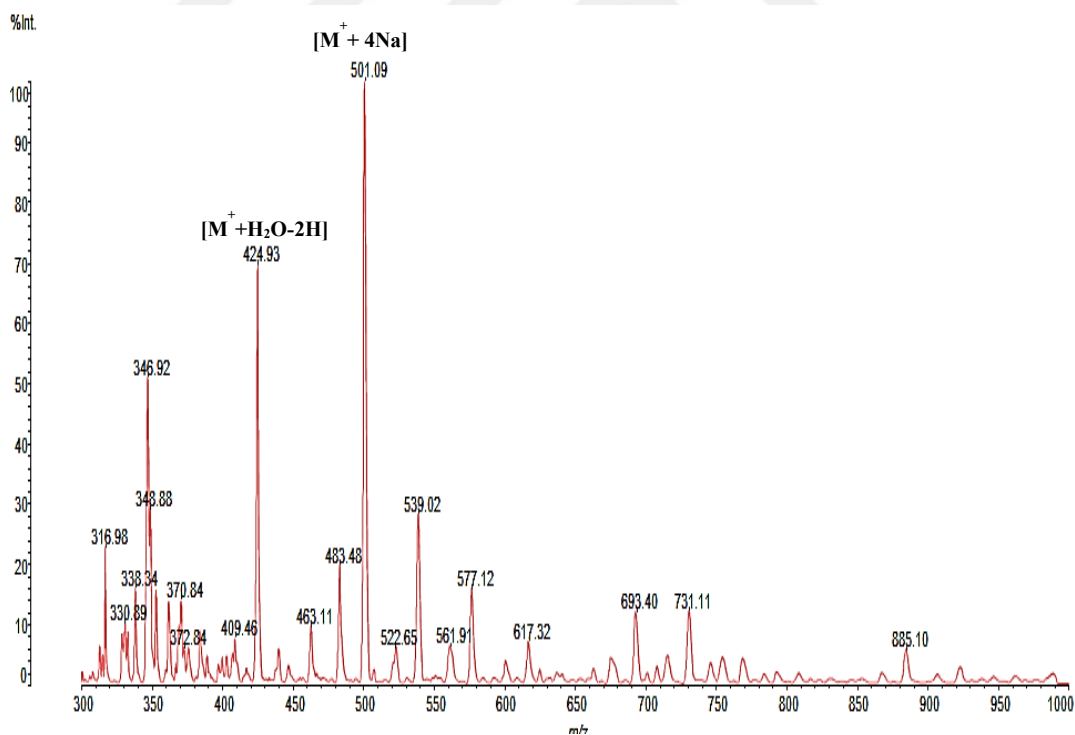
EK B.3: AzEAMB Cu(II) kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.



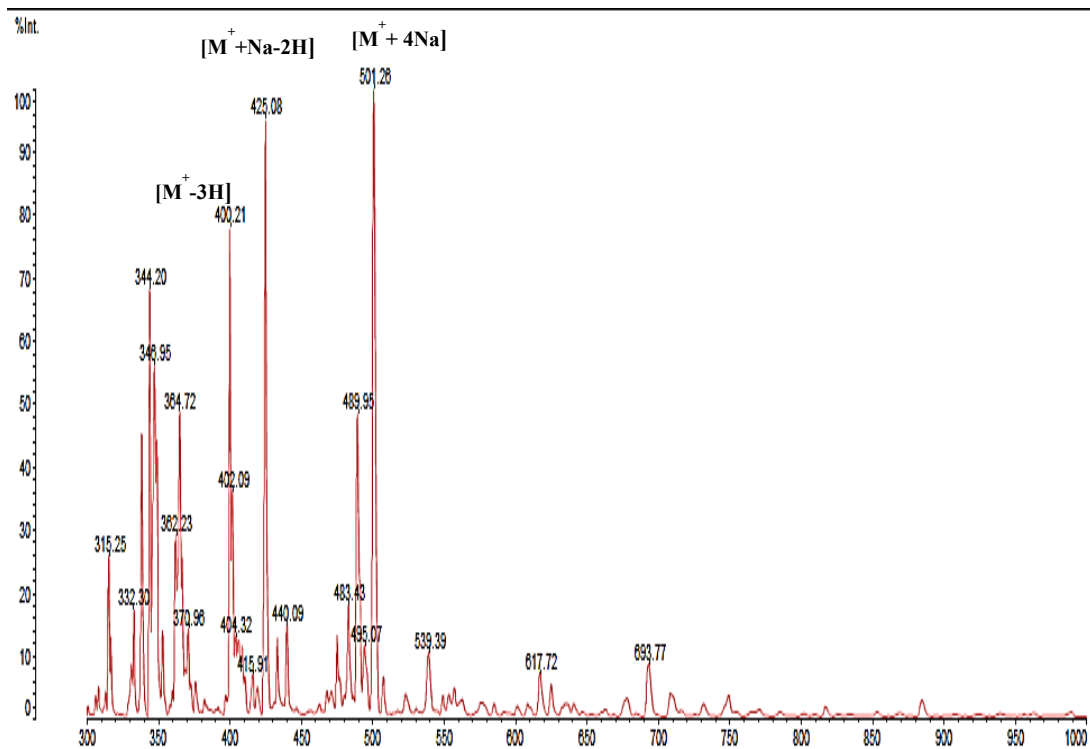
EK B.4: AzEAMB Fe(III) kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.



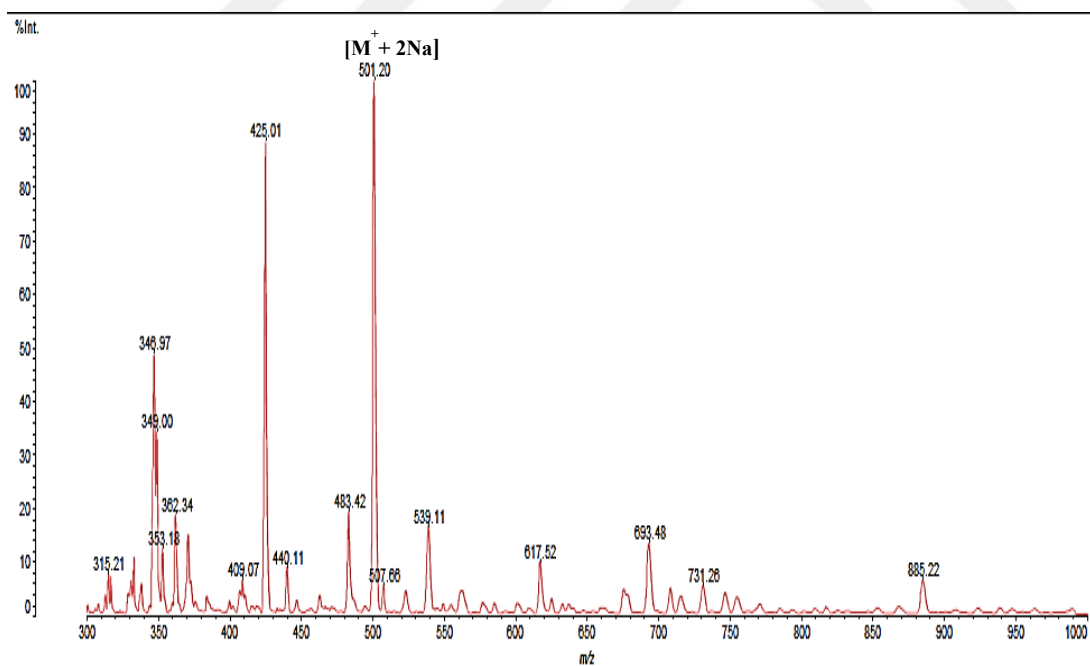
EK B.5: AzEAMB Mn(II) kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.



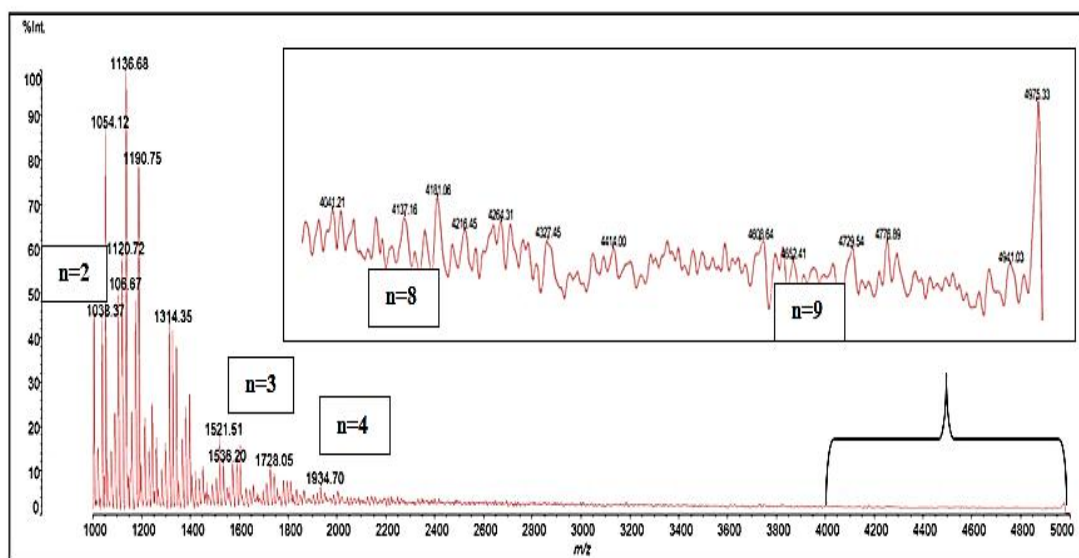
EK B.6: AzEAMB Zn(II) kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.



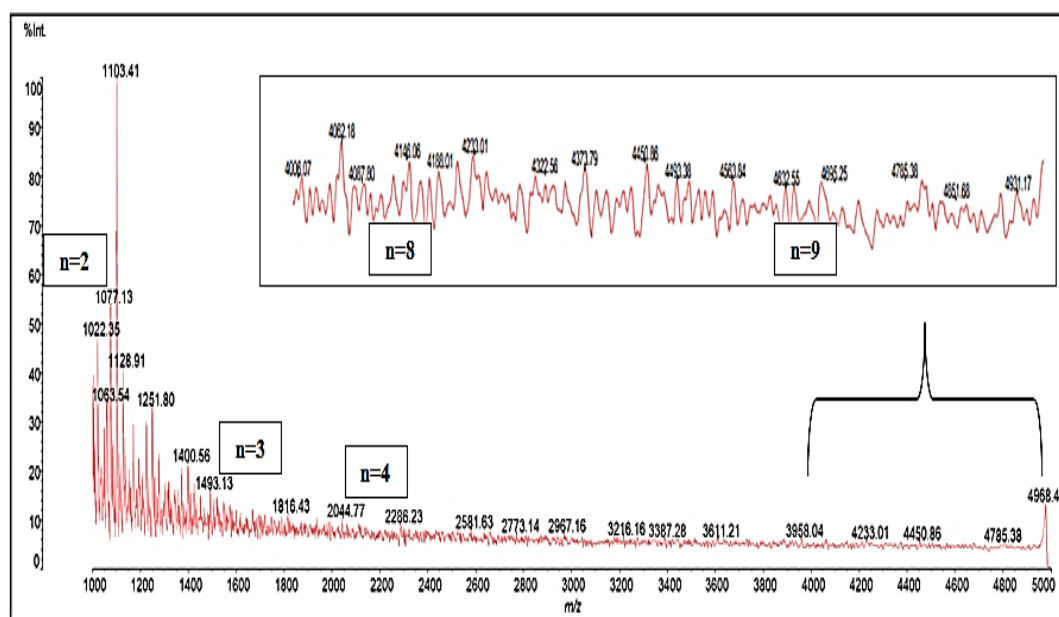
EK B.7: AzEAMB Ni(II) kompleksinin MALDİ-TOF spektrumu.



EK B.8: AzEAMB Cd(II) kompleksinin MALDİ-TOF spektrumu.



EK B.9: AzEAMB PUP Mn(II) MALDI-TOF spektrumu.



EK B.10: AzEAMB PUP Co(II) MALDI-TOF spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tuğba UĞUR GENÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2015, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans:** 2019, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Anabilimdalı, Kimya Bölümü
- **Doktora:** 2019-2025, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, YÖK 100/2000 Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alanı

ESERLER:

- Tuna, M., & Ugur, T. (2022). Synthesis of novel of Mn (II), Co (II), and Cu (II) Schiff base complexes and their high catalytic effect on bleaching performance with H₂O₂. *Journal of Molecular Structure*, 1265, 133348.
- Uğur, T., & Tuna, M. (2021). Investigation of the effects of diaminopyridine and o-vanillin derivative Schiff base complexes of Mn (II), Mn (III), Co (II) and Zn (II) metals on the oxidative bleaching performance of H₂O₂. *Sakarya University Journal of Science*, 25(4), 984-994.
- Termoul, M., Attouti, S., Benallou, M. B., Zerhouni, A., Uğur, T., Tuna, M., ... & Bestani, B. (2024). Synthesis and characterization of ZnO/activated carbon nanocomposite for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Studies in Engineering and Exact Sciences*, 5(1), 3462-3483.