

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**ORGANO-MODİFİYE KARBON NANOTÜPLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMA ALANLARI**

ÜMİT ÇALIŞIR

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Baki ÇİÇEK (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
Prof. Dr. Hilmi NAMLI
Prof. Dr. İbrahim EROL

BALIKESİR, OCAK - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ümit ÇALIŞIR tarafından hazırlanan “**ORGANO-MODİFİYE KARBON NANOTÜPLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMA ALANLARI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27 Ocak 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Baki ÇİÇEK
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Ümit ÇAKIR
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
Uludağ Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Hilmi NAMLI
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “ORGANO-MODİFİYE KARBON NANOTÜPLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMA ALANLARI” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ümit ÇALIŞIR

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP:2017/080 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ORGANO-MODİFİYE KARBON NANOTÜPLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMA ALANLARI
DOKTORA TEZİ
ÜMIT ÇALIŞIR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)**

BALIKESİR, OCAK - 2020

Nanotüplerin yeni nesil birçok uygulama potansiyeli olması, nanotüpler üzerindeki kovalent modifikasyonların önemini ortaya koymaktadır. Nanotüplerin modifikasyonu ile çözünürlükleri artırılmakta ve uygulama alanları geliştirilebilmektedir. Çalışmamız kapsamında organo-modifiye çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) kovalent modifikasyonlarla sentezlenmiş ve çözünürlükleri artırılmıştır. Ayrıca fotolüminesans, metal zenginleştirme ve hidrojen depolama alanlarındaki uygulamaları araştırılmıştır.

İlk olarak ÇDKNT etilen glikol ve etilen glikol ditiyol türevleri, esterleşme/tiyoesterleşme üzerinden mikrodalga destekli yöntemle ve klasik yöntemle sentezlenmiştir. İkinci olarak ÇDKNT-COOH bileşiği ile tiyofenol, tiyadiazol, triazol grubu içeren amin türevleri, tris(2-aminoetilamin), tetraetilenpentaamin ve sentezlenen shiff bazlarının Steglich amit sentezi reaksiyonu ile türevleri sentezlenmiştir. Son olarak ÇDKNT'ler mikrodalga destekli reaksiyonla bromlanmıştır. Brom fonksiyonel grubu içeren ÇDKNT'ler, fenil, α -naftil, β -naftil ve 1-pirrenil boranik asit ile Suzuki-coupling reaksiyonu üzerinden aril süstitüe ÇDKNT'ler sentezlenmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen ÇDKNT türevlerinin tamamının yapısal karakterizasyonları, FT-IR, NMR, TGA ve TEM ile yapılmıştır.

Etilen glikol ve etilen glikol ditiyol modifiye ÇDKNT'ler, gümüş, kalsiyum, kobalt (II), krom (III), bakır (II), demir (III), potasyum, magnezyum, mangan (II), sodyum, kurşun (II) ve çinko (II) iyonlarını içeren sulu çözelti ortamından seçimli metal adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorbanlar, demir (III) ve krom (III) iyonlarını yüksek adsorpsiyon oranlarıyla çözelti ortamından uzaklaştırmışlardır. Ayrıca tiyol grubu ihtiva eden ÇDKNT'ler gümüş (I) iyonunu seçici olarak çözelti ortamından yüksek verimle adsorplamıştır. ÇDKNT, fenil, α -naftil, β -naftil ve 1-pirrenil grubu içeren bileşiklerin fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Aromatik halka sayısının artmasıyla fotolüminesans şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. ÇDKNT, trietilen glikol tiyol, fenil, β -naftil ve 1-pirrenil grubu içeren bileşiklerin hidrojen depolama kapasitesi incelendiğinde 1-pirrenil karbon nanotüp türevinin en iyi hidrojen depoladığı gözlemlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Modifiye ÇDKNT, kovalent modifikasyon, tiyoesterleşme, Steglich amit sentezi, Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu, metal zenginleştirme, adsorpsiyon, fotolüminesans, hidrojen depolama.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOME APPLICATION AREAS OF ORGANO-MODIFIED CARBON NANOTUBES

PH.D THESIS

ÜMİT ÇALIŞIR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, JANUARY - 2020

The fact that nanotubes have many new generation application potentials reveals the importance of covalent modifications on nanotubes. The modifications of nanotubes are increased their solubility and their application areas can be improved. In our study, organo-modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were synthesized by covalent modifications and their solubility was increased. In addition, applications in photoluminescence, metal enrichment and hydrogen storage areas were investigated.

Firstly, MWCNT ethylene glycol and ethylene glycol dithiol derivatives were synthesized by the microwave-assisted method and the classical method by esterification/thioesterization. Secondly, carboxylated MWCNT and the amine derivatives (containing thiophenol, thiadiazole, triazole group, tris (2-aminoethylamine), tetraethylenepentaamine and synthesized Schiff bases) were reacted by Steglich amide synthesis. Finally, MWCNTs were brominated by microwave assisted reaction. Aryl substituted MWCNTs were synthesized via the Suzuki-coupling reaction with phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl and 1-pyrenyl boronic acid and MWCNTs containing bromine functional group. Structural characterizations of all of the synthesized MWCNT derivatives were performed by FT-IR, NMR, TGA and TEM.

Selective metal adsorption between ethylene glycol and ethylene glycol dithiol modified MWCNTs and aqueous solution of silver, calcium, cobalt (II), chromium (III), copper (II), iron (III), potassium, magnesium, manganese (II), sodium, lead (II) and zinc (II) ions was investigated. According to the results, adsorbents removed iron (III) and chromium (IV) ions from aqueous solution with high adsorption rates. In addition, MWCNTs containing thiol group adsorbed silver (I) ion selectively from aqueous solution medium with high adsorption percentage. The photoluminescence properties of MWCNT and MWCNT derivatives containing phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl and 1-pyrenyl group were investigated. It was observed that the severity of photoluminescence increased with the increase of the number of aromatic rings. When hydrogen storage capacity of MWCNT and MWCNT derivatives containing triethylene glycol thiol, phenyl, β -naphthyl and 1-pyrenyl group was examined, it was observed that 1-pyrenyl carbon nanotube derivative has the best hydrogen storage capacity.

KEYWORDS: Modified MWCNT, covalent modification, thioesterization, Steglich amidation, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, metal enrichment, adsorption, photoluminescence, hydrogen storage.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xii
SEMBOL LİSTESİ	xiv
KISALTMA LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLER	2
2.1 Karbon Nanotüp Nedir?	2
2.2 Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi	2
2.3 Nanotüplerin Uygulama Alanları ve Yapılan Çalışmalar	3
3. KARBON NANOTÜPLER ÜZERİNDEKİ MODİFİKASYONLAR	5
3.1 Kovalent Modifikasyon	5
3.1.1 Oksidasyon	6
3.1.2 Esterleşme/Amit Sentezi	8
3.1.3 Halojenizasyon reaksiyonları	9
3.1.4 Siklokatılma reaksiyonları	10
3.1.5 Radikal katılma	10
3.1.6 Nükleofilik katılma	11
3.1.7 Elektrofilik katılma	11
3.1.8 Tiyolleme	11
3.2 Kovalent Olmayan Yüzey Modifikasyonları.....	12
3.3 Karakterizasyon	12
3.4 Karbon Nanotüpler ile Gerçekleştirilen Bazı Çalışmalar	12
3.5 Steglich Esterleşmesi/Amit sentezi	18
3.5.1 Esterleşme	18
3.5.2 Amit Sentezi.....	21
3.5.2.1 Steglich Amit Sentezinin Amit Modifiye ÇDKNT'lerin Sentezinde Kullanılması	22
3.5.2.1.1 Yöntem 1	22
3.5.2.1.2 Yöntem 2.....	22
3.6 Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme (Coupling) Reaksiyonu	22
3.6.1 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu	22
3.6.2 Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonunun Nanotüplerin Modifikasyonundaki Uygulamaları	24
4. ADSORPSİYON	26
4.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	27
4.1.1 Adsorban Yüzey Alanı	27
4.1.2 Adsorban Miktarı	27

4.1.3 pH'in Adsorpsiyona Etkisi.....	27
4.1.4 Karıştırma Hızı.....	27
4.1.5 Sıcaklık.....	28
4.1.6 Temas Süresi.....	28
4.2 Adsorpsiyon Türleri	28
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	28
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon	29
4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu.....	29
4.3 Adsorpsiyon Formülasyonu	29
4.3.1 Adsorpsiyon Yüzdesi (% AY)'nin Hesaplanması.....	29
4.3.2 Adsorpsiyon Kapasitesinin (q_e)'nin Hesaplanması	29
4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	30
4.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	31
4.5.1 Langmuir İzotermi	31
4.5.2 Freundlich İzotermi	33
4.6 Adsorpsiyon Uygulamaları.....	33
4.7 Hidrojen Depolama	36
5. FOTOLÜMİNESANS ÇALIŞMALARI.....	40
6. MATERYAL VE METOT.....	43
6.1 Materyal.....	43
6.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	43
6.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları ve Aletler.....	44
6.2 Organo-Modifiye ÇDKNT'lerin Sentezi.....	46
6.2.1 ÇDKNT'lerin Esterleşme ve Tiyo-esterleşme ile Modifikasyonu.....	46
6.2.1.1 Karboksilasyon (Oksidasyon).....	46
6.2.1.2 Açılızasyon	47
6.2.1.3 Etilen Glikol Tiyol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D1, ÇDKNT-(CO-S-CH ₂ CH ₂ SH) _n ..	47
6.2.1.4 Dietilen Glikol Tiyol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D2, ÇDKNT-(CO-S-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ SH) _n	48
6.2.1.5 Trietilen Glikol Tiyol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D3, ÇDKNT-(CO-S-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ SH) _n	49
6.2.1.6 Etilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D4, ÇDKNT-(CO-O-CH ₂ CH ₂ OH) _n	50
6.2.1.7 Dietilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D5, ÇDKNT-(CO-O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ OH) _n	51
6.2.1.8 Trietilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D6, ÇDKNT-(CO-O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ OH) _n	52
6.2.1.9 Tetraetilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D7, ÇDKNT-(CO-O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ OH) _n	53
6.2.2 ÇDKNT'lerin Amit Sentezi ile Modifikasyonu.....	54
6.2.2.1 2-amino-5-merkaptio-1,3,5-tiyadiazol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D8, ÇDKNT-(CO-NH-(1,3,4-tiyadiazol)-SH) _n	54
6.2.2.2 2-aminotiyofenol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D9, ÇDKNT-(CO-NH-(4-tiyofenol)) _n	55
6.2.2.3 3,5-diamino-1,2,4-triazol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D10, ÇDKNT-(CO-NH-(1,2,4-triazol)-NH ₂) _n	56
6.2.2.4 Tris(2-aminoetilamin) ile Süstitüe Edilmiş ÇDKNT Sentezi, D11, ÇDKNT-(CO-NH-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₂ CH ₂ -NH ₂) ₂) _n	56

6.2.2.5 Tetraetilenpentaamin Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D12, ÇDKNT-(CO-NH-CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂) _n	57
6.2.3 Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi	58
6.2.3.1 Schiff Bazılarının Sentezi	58
6.2.3.1.1 4-(((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenil)imin)metil)fenol, Schiff Bazı-1	58
6.2.3.1.1 4-(((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenil)imino)metil)benzen-1,3-diol), Schiff Bazı-2.....	58
6.2.3.1.2 1-(((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenil)imino)metil)naftalin-2-ol), Schiff Bazı-3	59
6.2.3.2 Schiff Bazı içeren ÇDKNT Sentezi	60
6.2.3.2.1 4-hidroksibenzil Süstitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D13, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-1).....	60
6.2.3.2.2 2,4-dihidroksibenzil Süstitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D14, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-2).....	60
6.2.3.2.3 2-hidroksinaftil Süstitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D15, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-3).....	61
6.2.4 Suzuki Cross-Coupling Reaksiyonu ile Aril Süstitüe ÇDKNT Sentezi	62
6.2.4.1 Brom Süstitüe ÇDKNT Sentezi, ÇDKNT-(Br) _n	62
6.2.4.2 Fenil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D16, ÇDKNT-(fenil) _n	62
6.2.4.3 α-naftil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D17, ÇDKNT-(α-naftil) _n	63
6.2.4.4 β-naftil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D18, ÇDKNT-(β-naftil) _n	64
6.2.4.5 1-pirenil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D19, ÇDKNT-(1-pirenil) _n	64
6.3 Modifiye Karbon Nanotüp Örneklerinin Adsorpsiyon Yüzdesinin ve Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi.....	65
6.3.1 Standart Adsorpsiyon Prosedürü.....	66
6.3.2 Adsorbent Madde Miktarının Etkisi	66
6.3.3 İlave Edilen Tuz Çözeltisi Miktarının Etkisi	66
6.3.4 Çalkalama Süresinin Etkisi	67
6.3.5 Sıcaklığın Etkisi	67
6.3.6 Adsorpsiyon Türünün Belirlenmesi	67
6.3.7 Tek İyon İçeren Çözelti Ortamından Adsorpsiyonun Belirlenmesi.....	67
6.3.8 ICP-OES Analiz Koşulları	68
6.4 Fotoluminesans Çalışmaları	69
6.5 Organo-Modifiye ÇDKNT'lerin Hidrojen Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi	69
7. BULGULAR.....	70
7.1 Sentezlenen Glikol ve Tiyol Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D1-D7) FT-IR, ¹ H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri	70
7.2 Sentezlenen Amit Süstitüe Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D8-D15) FT-IR, ¹ H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri	108
7.3 Aril Türevleri ile Süstitüe Edilmiş Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D16-D19) FT-IR, ¹ H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri	149
7.4 Sentezlenen Bazı Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Çözünürlük Çalışmaları	167
7.5 Sentezlenen Tiyol ve Glikol Süstitüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Metal Adsorpsiyonu Çalışmaları	168
7.5.1 Adsorpsiyon Yüzdesi, Adsorpsiyon Kapasitesi ve Optimizasyon Çalışmaları	168
7.5.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	174
7.5.2.1 Gümüş İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi.....	175
7.5.2.1.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri.....	176

7.5.2.1.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi.....	183
7.5.2.2 Krom İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	185
7.5.2.2.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri.....	186
7.5.2.2.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi.....	193
7.5.2.3 Demir (III) İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi.....	195
7.5.2.3.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri.....	196
7.5.2.3.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi.....	203
7.5.3 D3 ve D6 Bileşiklerinin Demir (III), Gümüş (I) ve Potasyum İyonlarıyla Tekli Adsorpsiyonu	207
7.6 Suzuki Coupling Reaksiyonu ile Sentezlenen Aril Sübstitüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fotoluminesans Çalışmaları	208
7.7 Sentezlenen Bazı Bileşiklerinin Hidrojen Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi	209
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	212
9. KAYNAKLAR	236
EKLER	249
EK A: ÇDKNT bileşiğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen	250
EK B: D3 bileşiğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler	251
EK C: D16 bileşiğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler	252
EK D: D18 bileşiğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler	253
EK E: D19 bileşiğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler	254
ÖZGEÇMİŞ	255

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Karbon nanotüplerin kimyasal modifikasyonu [19].	5
Şekil 3.2: Karbon nanotüp üzerindeki kovalent modifikasyon.	6
Şekil 3.3: KNT'lerin oksidasyonu.	7
Şekil 3.4: Karboksilli asit sübtitüe KNT'lerin teorik oksidasyon mekanizması [28].	8
Şekil 3.5: Bir KNT'ün kimyasal fonksiyonelleştirilmesi şeması [33].	8
Şekil 3.6: Proteinlerin karbon nanotüplere iki basamaklı diamin-aktivasyonlu amit sentezi (EDAC: 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit ve NHS: N-hidroksisüksinimid).	9
Şekil 3.7: Karbon nanotüplerin florlanması ve alkilasyonunun şematik gösterimi.	9
Şekil 3.8: Nitrenlerin karbon nanotüplere (2+1) siklokatılma reaksiyonu şematik gösterimi.	10
Şekil 3.9: Karbon nanotüplere diazonyum tuzlarının radikalik katılması.	10
Şekil 3.10: Karbon nanotüplere dipiridil imidazolidinin nükleofilik katılması.	11
Şekil 3.11: Karbon nanotüplere kloroformun (CHCl ₃) elektrofilik katılması ve sübtitüe karbon nanotüplerin hidrolizi.	11
Şekil 3.12: Karbon nanotüplerin tiyollenmesi.	12
Şekil 3.13: Karbon nanotüplerin kovalent olmayan modifikasyonu.	12
Şekil 3.14: Poli(stiren-izobütülen-stiren) membranlar için sülfolanmış öncü bileşiklerin sentezi.	13
Şekil 3.15: ÇDKNT'lerin merkaptolan ile kovalent modifikasyonu.	15
Şekil 3.16: ÇDKNT'lerin 2-hidroksietil-2'-bromoizobütirat ile esterleşme reaksiyonuyla kovalent modifikasyonu.	15
Şekil 3.17: p-fenilendiamin sübtitüe ÇDKNT'lerin sentezi [51].	16
Şekil 3.18: DCC katalizli etilendiamin sübtitüe ÇDKNT'lerin sentezi [15,53].	16
Şekil 3.19: Steglich esterleşme reaksiyonu genel gösterimi.	19
Şekil 3.20: O-açılısoüre ara bileşiğinin reaksiyonları.	20
Şekil 3.21: Sterlich amit sentezi genel gösterimi.	21
Şekil 3.22: Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun genel reaksiyon şeması.	23
Şekil 3.23: Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun katalitik döngüsü [76].	24
Şekil 3.24: Cis izomerden trans izomere izomerizasyonun gösterimi [77].	24
Şekil 3.25: Suzuki reaksiyonu ile floren sübtitüe TDKNT sentezi.	25
Şekil 4.1: Dai ve arkadaşları tarafından vanadyum, krom, bakır, arsenik ve kurşun ağır metallerinin adsorpsiyonu amacıyla sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı-kitosan sübtitüe çok duvarlı karbon nanotüpler.	35
Şekil 5.1: Kloroform içerisinde, 270 nm'de uyarılma ile KNT-COOH'lerin (A), hidrazin modifiye KNT'lerin (B) ve 1,3,4-oksadiazol modifiye-KNT'lerin (C) zaman tanımlı floresans spektrumları [153].	41
Şekil 5.2: ÇDKNT-TAP bileşiğinin PL spektrumu: DMF içerisinde (soldaki) ve DCM, DMSO, MeOH içerisinde (sağdaki) [155].	42
Şekil 7.1: ÇDKNT'ün TGA Spektrumu.	71
Şekil 7.2: ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA spektrumu.	71
Şekil 7.3: ÇDKNT-COCl'ün TGA Spektrumu.	72
Şekil 7.4: ÇDKNT'ün FT-IR Spektrumu.	73
Şekil 7.5: ÇDKNT TEM (a) ve SEM Görüntüleri (b-c).	74
Şekil 7.6: ÇDKNT-COOH bileşiğinin FT-IR spektrumu.	75

Şekil 7.7: ÇDKNT-COCl bileşiğinin FT-IR spektrumu.	77
Şekil 7.8: ÇDKNT-COCl bileşiğinin tespiti için kullanılan AgNO ₃ ile çöktürme yöntemi.	78
Şekil 7.9: ÇDKNT-COCl ve ÇDKNT-COOH bileşiklerinin 550-650 cm ⁻¹ arası yakın gösterimi.	79
Şekil 7.10: ÇDKNT-COCl ve monoetilen glikol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D1) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 7.11: D1 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	81
Şekil 7.12: D1 bileşiğinin TGA Spektrumu.	82
Şekil 7.13: ÇDKNT-COCl ve dietilen glikol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D2) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 7.14: D2 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	85
Şekil 7.15: D2 bileşiğinin TGA spektrumu.	86
Şekil 7.16: ÇDKNT-COCl ve trietilen glikol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D3) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 7.17: D3 bileşiğinin proton NMR spektrumu (CDCl ₃).....	89
Şekil 7.18: D3 bileşiğinin TGA spektrumu.	90
Şekil 7.19: ÇDKNT-COCl ve monoetilen glikol sübtitüe ÇDKNT (D4) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 7.20: D4 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	93
Şekil 7.21: D4 bileşiğinin TGA Spektrumu.	94
Şekil 7.22: ÇDKNT-COCl ve dietilen glikol sübtitüe ÇDKNT (D5) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 7.23: D5 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	97
Şekil 7.24: D5 bileşiğinin TGA spektrumu.	98
Şekil 7.25: ÇDKNT-COCl ve trietilen glikol sübtitüe ÇDKNT (D6) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 7.26: D6 bileşiğinin proton NMR spektrumu (CDCl ₃).....	101
Şekil 7.27: D6 bileşiğinin TGA spektrumu.	102
Şekil 7.28: ÇDKNT-COCl ve tetraetilen glikol sübtitüe ÇDKNT (D7) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....	104
Şekil 7.29: D7 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	105
Şekil 7.30: D7 bileşiğinin TGA spektrumu.	106
Şekil 7.31: D8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	110
Şekil 7.32: D8 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆ içerisine birkaç damla çözünürlüğü artırmak için TCA ilave edildi.).....	111
Şekil 7.33: D8 bileşiğinin TGA spektrumu.	112
Şekil 7.34: D9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	114
Şekil 7.35: D9 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆ içerisine birkaç damla çözünürlüğü artırmak için TCA ilave edildi.).....	115
Şekil 7.36: D9 bileşiğinin TGA spektrumu.	116
Şekil 7.37: D10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	118
Şekil 7.38: D10 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆ içerisine birkaç damla çözünürlüğü artırmak için TCA ilave edildi.).....	119
Şekil 7.39: D10 bileşiğinin TGA spektrumu.	120
Şekil 7.40: D11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 7.41: D11 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	123
Şekil 7.42: D11 bileşiğinin yakınlaştırılmış proton NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	124
Şekil 7.43: D11 bileşiğinin TGA spektrumu.	125
Şekil 7.44: D12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127

Şekil 7.45: D12 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).....	128
Şekil 7.46: D12 bileşiğinin TGA spektrumu.	129
Şekil 7.47: Öncül Schiff Bazı-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	131
Şekil 7.48: Öncül Schiff Bazı-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu-2.	132
Şekil 7.49: Öncül Schiff Bazı-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	133
Şekil 7.50: Öncül Schiff Bazı-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu-2.	134
Şekil 7.51: Öncül Schiff Bazı-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	135
Şekil 7.52: Öncül Schiff Bazı-3 bileşiğinin FT-IR spektrumu-2.	136
Şekil 7.53: D13 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	137
Şekil 7.54: D13 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).....	138
Şekil 7.55: D13 bileşiğinin TGA spektrumu.	139
Şekil 7.56: D14 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	141
Şekil 7.57: D14 bileşiğinin proton NMR spektrumu. (DMSO-d6).....	142
Şekil 7.58: D14 bileşiğinin TGA spektrumu.	143
Şekil 7.59: D15 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	145
Şekil 7.60: D15 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).....	146
Şekil 7.61: D15 bileşiğinin TGA spektrumu.	147
Şekil 7.62: ÇDKNT-Br bileşiğinin TGA Spektrumu.....	150
Şekil 7.63: ÇDKNT-Br ve D16 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.....	151
Şekil 7.64: D16 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6 içerisinde çözünürlüğü artırmak için birkaç damla TCA ilave edildi.).....	152
Şekil 7.65: D16 bileşiğinin TGA spektrumu.	153
Şekil 7.66: ÇDKNT-Br ve D17 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.....	155
Şekil 7.67: D17 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6 içerisinde çözünürlüğü artırmak için birkaç damla TCA ilave edildi.).....	156
Şekil 7.68: D17 bileşiğinin TGA spektrumu.	157
Şekil 7.69: ÇDKNT-Br ve D18 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.....	159
Şekil 7.70: D18 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).....	160
Şekil 7.71: D18 bileşiğinin TGA spektrumu.	161
Şekil 7.72: ÇDKNT-Br ve D19 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.....	163
Şekil 7.73: D19 bileşiği için proton NMR spektrumu (DMSO-d6).....	164
Şekil 7.74: D19 bileşiğinin TGA spektrumu.	165
Şekil 7.75: Suda ÇDKNT (A), suda ÇDKNT-COOH (B), suda D6 (C).	167
Şekil 7.76: D6'nın farklı çözücülerde çözünürlüğü: Saf su (a), THF (b), etanol (c), dietil eter (d), diklorometan (e), kloroform (f), DMSO (g).	167
Şekil 7.77: Seçimli metal adsorpsiyonu için Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sentezlenen D1-D7, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT bileşikleri ile adsorbsiyon yüzdelerinin özel birleşim grafiği (25 °C, pH: 3,35).....	170
Şekil 7.78: Seçimli metal adsorpsiyonu için Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sentezlenen D1-D7, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT bileşikleri ile adsorbsiyon yüzdelerinin kümelenmiş sütun grafiği (25 °C, pH: 3,35).....	170
Şekil 7.79: Seçimli metal adsorpsiyonunda D3 adsorbent miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).....	172
Şekil 7.80: D3 adsorbantı kullanılarak yapılan seçimli metal adsorpsiyonunda çalkalama süresinin (temas süresi) adsorbsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).....	172
Şekil 7.81: D3 adsorbantının seçimli metal adsorpsiyonunda ilave edilen tuz hacminin adsorbsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).....	173

Şekil 7.82: D3 adsorbanının seçimli metal adsorpsiyonunda sıcaklığın adsorpsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).....	173
Şekil 7.83: D1 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	176
Şekil 7.84: D1 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	176
Şekil 7.85: D2 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	177
Şekil 7.86: D2 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	177
Şekil 7.87: D3 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	178
Şekil 7.88: D3 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	178
Şekil 7.89: D4 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	179
Şekil 7.90: D4 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	179
Şekil 7.91: D5 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	180
Şekil 7.92: D5 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	180
Şekil 7.93: D6 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	181
Şekil 7.94: D6 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	181
Şekil 7.95: D7 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.....	182
Şekil 7.96: D7 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.....	182
Şekil 7.97: D1 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi..	183
Şekil 7.98: D2 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi..	183
Şekil 7.99: D3 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi..	183
Şekil 7.100: D4 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.	183
Şekil 7.101: D5 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.	184
Şekil 7.102: D6 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.	184
Şekil 7.103: D7 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.	184
Şekil 7.104: D1 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	186
Şekil 7.105: D1 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	186
Şekil 7.106: D2 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	187
Şekil 7.107: D2 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	187
Şekil 7.108: D3 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	188
Şekil 7.109: D3 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	188
Şekil 7.110: D4 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	189
Şekil 7.111: D4 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	189
Şekil 7.112: D5 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	190
Şekil 7.113: D5 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	190
Şekil 7.114: D6 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	191
Şekil 7.115: D6 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	191
Şekil 7.116: D7 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	192
Şekil 7.117: D7 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	192
Şekil 7.118: D1 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	193
Şekil 7.119: D2 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	193
Şekil 7.120: D3 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	193
Şekil 7.121: D4 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	193
Şekil 7.122: D5 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	194
Şekil 7.123: D6 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	194

Şekil 7.124: D7 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	194
Şekil 7.125: D1 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	196
Şekil 7.126: D1 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	196
Şekil 7.127: D2 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	197
Şekil 7.128: D2 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	197
Şekil 7.129: D3 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	198
Şekil 7.130: D3 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	198
Şekil 7.131: D4 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	199
Şekil 7.132: D4 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	199
Şekil 7.133: D5 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	200
Şekil 7.134: D5 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	200
Şekil 7.135: D6 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	201
Şekil 7.136: D6 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	201
Şekil 7.137: D7 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.....	202
Şekil 7.138: D7 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.....	202
Şekil 7.139: D1 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	203
Şekil 7.140: D2 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	203
Şekil 7.141: D3 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	203
Şekil 7.142: D4 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	203
Şekil 7.143: D5 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	204
Şekil 7.144: D6 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	204
Şekil 7.145: D7 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.....	204
Şekil 7.146: ÇDKNT, D3 ve D6 bileşiklerinin seçilen Ag^+ , Fe^{3+} , K^+ metal tuzları ile metal adsorbsiyonu için adsorbsiyon yüzdeleri (25 °C, pH sırasıyla; 5,47; 3,53; 5,79).....	207
Şekil 7.147: Süstitüsyon içermeyen ÇDKNT bileşiğinin farklı dalga boylarındaki fotolüminesans ölçümü.....	208
Şekil 7.148: D16, D17, D18, D19 bileşiklerinin farklı dalga boylarındaki fotolüminesans ölçümleri.....	208
Şekil 7.149: ÇDKNT bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	209
Şekil 7.150: D3 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	209
Şekil 7.151: D16 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	210
Şekil 7.152: D18 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	210
Şekil 7.153: D19 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	211
Şekil 7.154: ÇDKNT, D3, D18, D19, D16 bileşiklerinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi.....	211

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu fonksiyonel grupları.....	23
Tablo 4.1: Bazı modifiye ÇDKNT'lerin adsorpsiyon uygulamaları.....	36
Tablo 6.1: Organo-modifiye ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler..	43
Tablo 6.2: Metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan tuz çözeltileri.....	66
Tablo 6.3: ICP-OES cihazında analiz edilen Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının dalga boyu ve korelasyon katsayıları	68
Tablo 6.4: ICP-OES cihazı metot parametreleri.....	68
Tablo 7.1: Sentezlenen glikol ve tiyol modifiye ÇDKNTler.....	70
Tablo 7.2: MWCNT-COOH bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	76
Tablo 7.3: D1 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	83
Tablo 7.4: D2 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x15.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μ m) ve (b: x150.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	87
Tablo 7.5: D3 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 μ m) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	91
Tablo 7.6: D4 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x20.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μ m) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	95
Tablo 7.7: D5 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x20.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μ m) ve (b: x300.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 50 nm)).....	99
Tablo 7.8: D6 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x15.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	103
Tablo 7.9: D7 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	107
Tablo 7.10: Sentezlenen amit süstitüe ÇDKNT'ler.....	108
Tablo 7.11: D8 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	113
Tablo 7.12: D9 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x70.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 200 nm) ve (b: x120.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	117
Tablo 7.13: D10 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	121
Tablo 7.14: D11 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	126
Tablo 7.15: D12 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x60.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 200 nm) ve (b: x120.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	130
Tablo 7.16: D13 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	140
Tablo 7.17: D14 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	144
Tablo 7.18: D15 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	148
Tablo 7.19: Suzuki-Coupling reaksiyonu ile elde edilen aril süstitüe ÇDKNT'ler.....	149
Tablo 7.20: D16 bileşiğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).....	154

Tablo 7.21: D17 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).	158
Tablo 7.22: D18 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x150.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).	162
Tablo 7.23: D19 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).	166
Tablo 7.24: D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 ve ÇDKNT-COOH bileşiklerinin seçilen bazı metal tuzları ile seçimli metal adsorpsiyonu için için adsorpsiyon yüzdeleri (25 °C, pH: 3,35).	169
Tablo 7.25: D1-D7, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT bileşiklerinin metal tuzlarıyla (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+}) seçimli metal adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) (25 °C, pH: 3,35).	171
Tablo 7.26: Seçimli metal adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon gösteren gümüş, krom ve demir iyonlarının farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon yüzdesi (25 °C).	174
Tablo 7.27: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için gümüş iyonu için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG^0 değerleri.	175
Tablo 7.28: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında krom (III) iyonu için bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG^0 değerleri.	185
Tablo 7.29: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında demir (III) iyonu için bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG^0 değerleri.	195
Tablo 7.30: Tiyol süstitüe ÇDKNT'lerin (D1-D3) 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında Langmuir ve Freundlich izotermeleri sabitleri	205
Tablo 7.31: Glikol süstitüe ÇDKNT'lerin (D1-D3) 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında Langmuir ve Freundlich izotermeleri sabitleri.	206
Tablo 7.32: ÇDKNT, D3 ve D6 bileşiklerinin tekli sulu metal çözeltisi ortamından Ag^+ , Fe^{3+} , K^+ iyonlarını adsorpsiyonu için adsorpsiyon yüzdesi (% AY), adsorpsiyon kapasitesi (q_e), adsorpsiyon denge sabiti (K_c) ve Serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0) değerleri	207
Tablo 8.1: Glikol ve tiyol süstitüe ÇDKNT'ler için mikrodalga destekli sentez yöntemi ve klasik ısıtma yöntemi reaksiyon koşulları.	214

SEMBOL LİSTESİ

C₀	: Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Dengedeki iyon konsantrasyonu (mg/L)
q_e	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/mg veya mg/g)
V	: İlave edilen tuz karışımının hacmini (L)
W	: Adsorbent madde miktarı (mg)
ΔS⁰	: Entropi değişimi (kJ/mol)
ΔH⁰	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔG⁰	: Serbest Gibbs enerjisi değişimi (kJ/mol)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
K	: Sıcaklık birimi, Kelvin
K_c	: Denge sabiti
C_a	: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
K_c⁰	: Denge sabiti değişimi
q_{max}	: Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
K_L	: Adsorpsiyon entalpisine ve sıcaklığa bağlı Langmuir izotermi sabiti (L/mol)
R_L	: Boyutsuz dağılma sabiti
K_F	: Deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi sabiti (L/g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğunun ölçüsü
δ	: Kimyasal kayma
MPa	: Megapaskal

KISALTMA LİSTESİ

TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
KBÇ (CVD)	: Kimyasal Buhar Çöktürme
IKBÇ (CVD)	: Isıl Buhar Çöktürme
PGKBÇ	: Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal buhar çöktürme
MDPKBÇ	: Mikrodalga Plazmayla Kimyasal Buhar Çökeltme
KNT	: Karbon Nanotüp
KNF	: Karbon Nanofiber
ÇDKNT	: Çok duvarlı Karbon Nanotüp
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
İDKNT	: Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
EDAC	: 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit
NHS	: N-hidroksisüksinimid
THF	: Tetrahidrofur
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
DCC	: N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	: 4-N,N-dimetilaminopiridin
DHÜ	: O-açılısoüre
-OTf	: Triflate
% AY	: Adsorpsiyon Yüzdesi
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
MeOH	: Metanol
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
ICP-OES	: İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektroskopisi
PTFE	: Teflon, Politetrafloroetilen
PL	: Fotoluminesans
TCA	: Trikloroasetik asit
TFA	: Trifloroasetik asit
eq.	: Equivalent (eşdeğer)
dk	: Dakika
W	: Watt
kat.	: Katalizör
MW/M.D.	: Mikrodalga

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Baki ÇİÇEK yönetiminde, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple doktora tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi esnasında, her zaman desteğini esirgemeyen, değerli bilgileri ve önerilerinden yararlandığım ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Baki ÇİÇEK'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesinde bilgi, deneyim ve desteklerini gördüğüm Balıkesir Üniversitesi öğretim üyelerinden, değerli hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Fotolüminesans özelliklerinin belirlenmesinde teknik bilgi ve becerilerinden faydalandığım Balıkesir Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ali TEKE ve Dr. Öğr. Üyesi Remziye TÜLEK'e ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım bir kısmını gerçekleştirdiğim Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne ve Araştırma Merkezi Müdürü Dr. Öğr. Üyesi Ebru AKKEMİK'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve doktora aşamasında sık sık bilgi, deneyim ve tecrübelerinden yararlandığım kıymetli hocam Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Eğitim-Öğrenim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm kıymetli öğretmenlerime, değerli laboratuvar arkadaşlarıma, desteğini esirgemeyen saygıdeğer babama, anneme ve kardeşlerime, zorlu doktora sürecimde anlayış ve destekleriyle hep destekçim olan değerli eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2020

Ümit ÇALIŞIR

1. GİRİŞ

İlk kez kuantum kabloları için model olarak kullanılması planlanan nanotüpler oldukça önemli mekanik ve elektronik özelliklere sahiptir. Karbon nanotüpler dayanıklılığı sayesinde monomerik ölçeklerdeki elektronik devrelerde ve kuvvetlendirilmiş polimer materyallerin eldesinde kullanılmaktadır. Boyutları nanomerik olan ve ilk defa 1970'lerde Fransa'nın Orleans Üniversitesinde sentezlenen karbon kablolarında da görüldüğü üzere tek katmanlı ve çok katlı nanotüp olarak ikiye ayrılmaktadır. Çok katmanlı nanotüplerin yapı taşları, temel silindirik yapıdaki tek katmanlı nanotüplerdir. Düzgün bir nanotüp ovalleştirilmiş hegzagonal karbon zinciri gibidir. Bu silindir nanometrik aralıkta 1/10 mikron uzunluğunda olup uç kısımları fullerenin yarısı ile kapanmıştır. Buhar-Geliştirme tekniğiyle çapı yaklaşık 7 nm nanotüpler sentezlenmiştir. Ancak önce bu yapıların nanotüp olduğu fark edilmemiştir. Bu sebeple sistemli bir çalışma yapılamamıştır. 1991 yılında, Tsukuba Laboratuvarı'ndan Iijima, yüksek çözünürlüklü "Geçirimli Elektron Mikroskopunu" (TEM) kullanarak karbon nanotüpleri gözlemlediğinde, nanotüpler konusundaki araştırmalar yoğun bir şekilde artmaya başlamıştır. Moskova Kimyasal Fizik Enstitüsü araştırmacıları, bağımsız olarak aynı zamanda karbon nanotüpleri ve nanotüp demetlerini keşfettiler de bu nanotüplerin çap uzunlukları oldukça küçüktür. Sussex Üniversitesi'nden Kroto (İngiltere) ve Rice Üniversitesi'nden Smalley ve çalışma arkadaşlarının (Amerika) fullerenleri keşfiyle, araştırmacılar daha yoğun bir şekilde karbon içeren malzemeleri araştırmaya başlamışlardır [1]. Bunun yanı sıra Iijima'nın ilk elde ettiği tüpler çok katmanlı nanotüplerdi [2]. Tek katmanlı nanotüpleri gözlemlenmesi, IBM araştırmadan (Kaliforniya) Bethune ve arkadaşları tarafından ancak iki yıl sonra başarılabilirdi [3]. 1996'da Smalley başkanlığındaki Rice Grubu sıraya dizilmiş tek katmanlı karbon nanotüp demetlerini ilk kez sentezlemişlerdir [4]. Demetler küçük bir aralıkta değişik çaplı birçok nanotüp formları içermekteydi. Karbon nanotüpler üzerine olan ilgi mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle gün geçtikçe artmaktadır. Nanotüplerin yüzeylerinin değiştirilmesiyle farklı alanlarda kullanım potansiyeli artmaktadır.

2. KARBON NANOTÜPLER

2.1 Karbon Nanotüp Nedir?

Karbon nanotüpler, silindirik fulleren tipi yapılardır. Karbon nanotüpler ilk defa 1985'te 60 veya daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküller olarak keşfedilmiştir. Bu küresel yapıların diğer atom veya moleküllerle yaptığı bileşiklere "fulleren" denir. Bu moleküllerin eldesinden itibaren birçok bilim adamı sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmıştır. Deneyle sonuçunda küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir [5]. İlk tüp şeklindeki moleküller, 1991'de fullerenlerin ark-buharlaştırılması sentezi sırasında katotta biriken malzemeyi araştırma sırasında keşfedilmiştir [6]. Kısa bir süre sonra ark-buharlaştırılması koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini gösterilmiştir. Ama standart ark-buharlaştırılması metoduyla sadece çok katmanlı tüpler üretilebilmiştir. Sonraki çalışmalarda, kobalt gibi bazı metallerin grafit elektroduna eklenmesi sonucunda mükemmel dizilimli tek katmanlı nanotüpler elde edilmiştir [7].

2.2 Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Karbon nanotüp sentezlenmesi için uzun yıllar yapılan çalışmalar sonucunda belirli yöntemler ortaya çıkmıştır. Bu sentez yöntemlerinin her biri farklı kullanım ve uygulama istekleri doğrultusunda ortaya çıkmıştır. Yüksek saflıkta elde edilmesi amacıyla düşük sıcaklıklarda sentezlenmesi ve üretiminin artırılması için gerçekleştirilen çalışmalarla birçok değişik yöntem denenmiş ve üretimde kullanılan materyellerin haline göre katı halde karbondan ve gaz halde karbondan sentezleme şeklinde sınıflandırılmıştır.

Katı halde karbondan sentezlenen karbon nanotüplerin başlıca sentezleme yöntemleri; lazerle aşındırma yöntemi, solar fırın yöntemi ve ark boşaltma yöntemidir. Bu sentez yöntemlerinde karbon kaynağı olarak katı bir parça grafit kullanılmaktadır. Grafit çubuğun geometrisi yöntemden yönteme değişmektedir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar kullanılmaktadır.

Gaz halde karbondan sentezlenen karbon nanotüplerin başlıca sentez yöntemleri; kimyasal buhar çökeltme (KBC, CVD), ısı kimyasal buhar çökeltme (IKBC, TCVD), plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar çökeltme (PGKBC, PECVD), mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltme (MDPKBC, MWPCVD), buhar fazında büyütmedir. Bu

yöntemlerde karbon kaynağı olarak çeşitli konvansiyonel gazlar kullanılmaktadır. Üretilen KNT miktarını artırmak için sıklıkla kullanılan kimyasal buhar çökeltme yöntemleri (KBÇ) bu grup içerisindedir [8-10].

Karbon nanotüpleri diğer sentezleme yöntemleri ise hidrotermal sentezleme ve elektrolizdir. Bu yöntemler daha çok deneysel ve geliştirme aşamasındaki uygulamalarda kullanıma sahiptir [11-12].

2.3 Nanotüplerin Uygulama Alanları ve Yapılan Çalışmalar

Nanotüplerin taşıdıkları önem uygulamalarda sağladıkları farklarla rahatça anlaşılabilir. Dünyada ve ülkemizde nanotüpler üzerinde yapılan bazı çalışmalarda ticari uygulamalara geçilirken, bazı çalışmalar şu an teoridedir. Özellikle mühendislik uygulamalarının günümüzde ve geleceğe dair öngörülerin anlaşılmasıyla bu teknolojinin kullanımının oluşumu sağlanacaktır [10].

Nanotüpler, dünyada birçok araştırma grubu tarafından üzerinde çok sayıda çalışma yapılan bir alandır. Yaklaşık 20 senedir yapılan çalışmaların sonuçları günümüzde alınmaya başlanmıştır. Hâlihazırda sınırlı endüstriyel boyutta uygulamalarına dahi geçilmiş olsa da büyük çaplı endüstriyel uygulamalar için, bir miktar zamana daha ihtiyaç bulunmaktadır. Özellikle, geleceğe dair uygulama planları çok önemli kazanımlar vaat etmektedir [13].

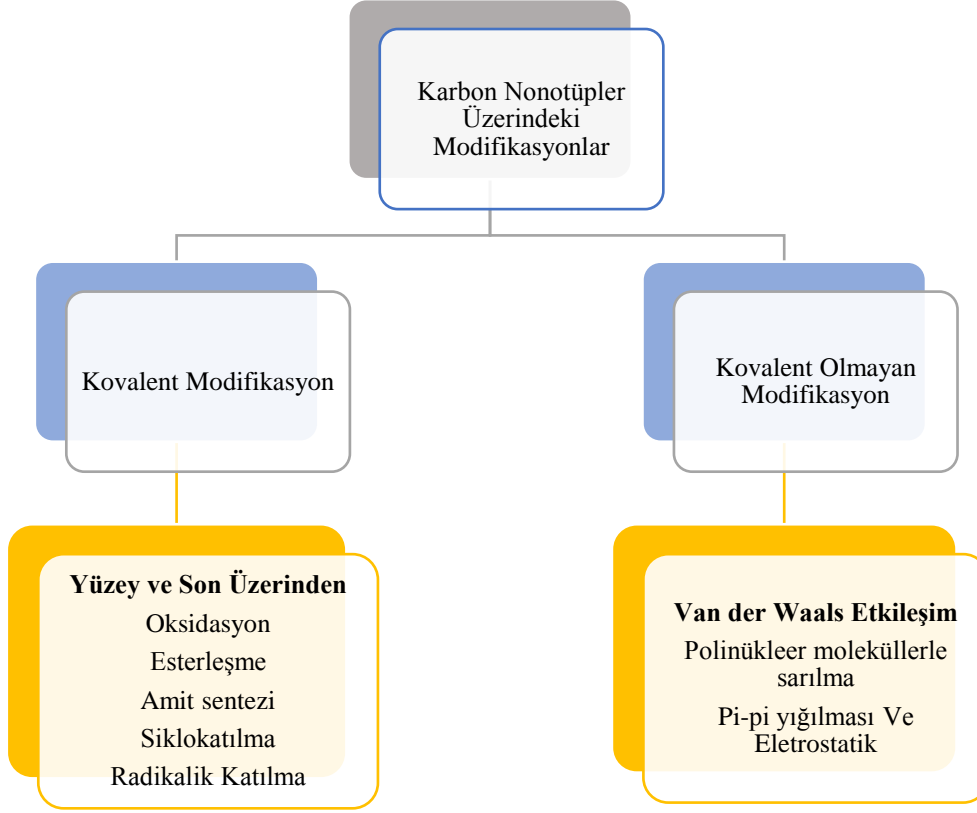
Günümüzdeki nanotüp uygulamaları, kısıtlı oranlarda olup, geniş kitlelerce kullanılır bir hâlde bulunmamaktadır. Yine de özellikle nanotüpler, teorideki özelliklerinin kullanılabilir hâle geçebildiğini ispatladıklarından ötürü büyük önem taşımaktadırlar. Ayrıca, bu uygulamalardan yola çıkılarak yeni alanlara yönelme, iyileştirme çalışmalarının yapılabilmesi, uzun vadeli planlar üzerinde yeni ufukların açılabilmesi mümkün olmaktadır. Nanotüp teknolojisinin uygun fiyatla, seri imalatta kullanılabilir hâle gelmesi endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinin artmasını sağlayacaktır. Mikroskop problemleri, elektron yayılımı temelli cihazlar, katalizör desteği, üç boyutlu güneş hücreleri, nanotüple alaşımlandırılmış karbon fiberler günümüzdeki başlıca kullanım alanlarıdır [14].

Nanotüp uygulamalarında özellikle heyecan uyandıran kısımda ise denemeleri devam eden ve teoriyle pratiğin buluştuğu noktada, bu uygulamaların hayata geçirilebileceği umulmaktadır. Günümüzde bu tip çalışmalar deneysel olup farklı alanlarda planlamalar ve

tasarımlar sürdürölmektedir. Bu tür uygulamalarda nanotüplerin en fazla kimyasal, yapısal, elektriksel, vb. özelliklerinden yararlanılmaya çalışılmaktadır [15-18]. Bunları şu başlıklar altında toplayabiliriz:

- ❖ Kapasitörler
- ❖ Yakıt Hücreleri
- ❖ Gaz Depolama
- ❖ Abzorbantlar
- ❖ Bio-Sensörler
- ❖ Kompozit Malzemeler
 - Metal Matrisli Kompozitler
 - Seramik Matrisli Kompozitler
 - Plastik Matrisli Kompozitler
- ❖ Çok Fonksiyonlu Malzemeler
- ❖ Nano Araçlar, Nano Cihazlar, Nano Sistemler

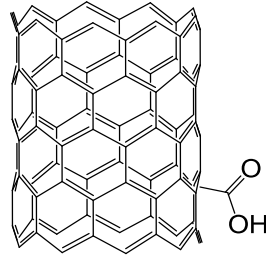
3. KARBON NANOTÜPLER ÜZERİNDEKİ MODİFİKASYONLAR



Şekil 3.1: Karbon nanotüplerin kimyasal modifikasyonu [19].

3.1 Kovalent Modifikasyon

Kovalent modifikasyon, karbon nanotüpün üzerine bir fonksiyonel grubun kovalent bağ ile bağlanmasıdır. Fonksiyonel gruplar karbon nanotüpün yan duvarlarına ya da sonuna bağlanabilir (Şekil 3.2). Nanotüpün ucundaki dik yüzey yüksek bağlanma açısı sebebiyle en yüksek reaktiviteye, karbon nanotüpün yüzeyleri de düşük bağlanma açısı sebebiyle düşük reaktiviteye sahiptir. Karbon nanotüpün modifikasyona katılan karbonlarının konjuge sp^2 hibritleşmesinden konjuge olmayan sp^3 hibritleşmesine dönüşmesiyle kovalent modifikasyon gerçekleşmiş olur. Sonuçta konjuge durumuna göre modifiye KNT'ün iletkenliği azalır [19-21].



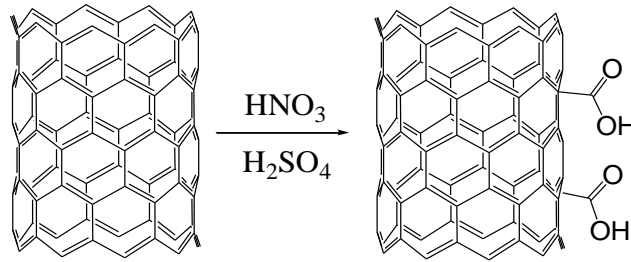
Şekil 3.2: Karbon nanotüp üzerindeki kovalent modifikasyon.

3.1.1 Oksidasyon

Karbon nanotüplerin oksidasyonu ve saflaştırılması için yapılan çalışmalarda dispersiyeye olan çözeltilerde nispeten verimli sonuçlar gözlenmiştir. Yaygın olarak kullanılan oksidasyon ajanları, nitrik asit, sülfürik asit, sülfürik asit-nitrik asit karışımı ve potasyum permanganattır [22]. Sülfürik asit ve nitrik asit ile yapılan oksidasyon oldukça zayıf ve yavaştır. Ancak asit karışımı daha iyi sonuçlar vermektedir. Saflaştırma sürecini göz önüne alırsak en iyi oksidasyon ajanı asidik çözeltideki potasyum permanganattır [23-24]. Asit oksidasyonu esnasında karbon-karbon bağlı grafit tabakalar kırılarak oksijen birimlerinin karboksilik, fenolik ve lakton gruplarına dönüştürür. İlk yapılan oksidasyon çalışmalarında havaya buhar olarak salınan nitrik asit ile gaz faz reaksiyonları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu durum karbon nanotüplerin karbonil, karboksilik ve hidroksil grupları ile gelişigüzel dallanmasına sebep olur. Sıvı- sıvı faz reaksiyonlarında ise karbon nanotüpler, nitrik asit veya nitrik asit-sülfürik asit karışımlarıyla reaksiyona tabi tutulur. Ancak çok oksidasyon, karbon nanotüp üzerindeki fragmentleri bozarak parçalar. Oksidasyon reaksiyonundan sonra hidrojen peroksit ile muamele azda olsa karbon nanotüp ağına zarar verir. Tek duvarlı nanotüpler için en iyi oksidasyon reaktifi oleum adı verilen dumanlı sülfürik asit (%100 H_2SO_4 ve %3 SO_3) ve nitrik asit karışımı kullanmaktır. Oleum yeni bir kanal oluştururken nitrik asit karbon nanotüpleri keser [19]. Karbon nanotüpler üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar karbon nanotüp kimyasına oldukça geniş bir boyut kazandırmıştır. İstenilen uygulamalarına göre molekül dizaynına geçmeden önce nanotüplerin modifikasyonu oldukça önemlidir. Karbon nanotüplerin uç kısımları yüzeylerinden daha reaktiftir. Bu durum yan yüzeylerin yanında uç kısımlardan reaksiyon gerçekleşmesinin yüzdesini artırmaktadır. Ancak yan yüzeylerden de son zamanlarda reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir. Tsang ve arkadaşları sıvı faz içerisinde 1994 yılında birçok oksidan ile karbon nanotüpleri muamele etmiştir [23]. HNO_3 , $HNO_3+H_2SO_4$, $HClO_4$,

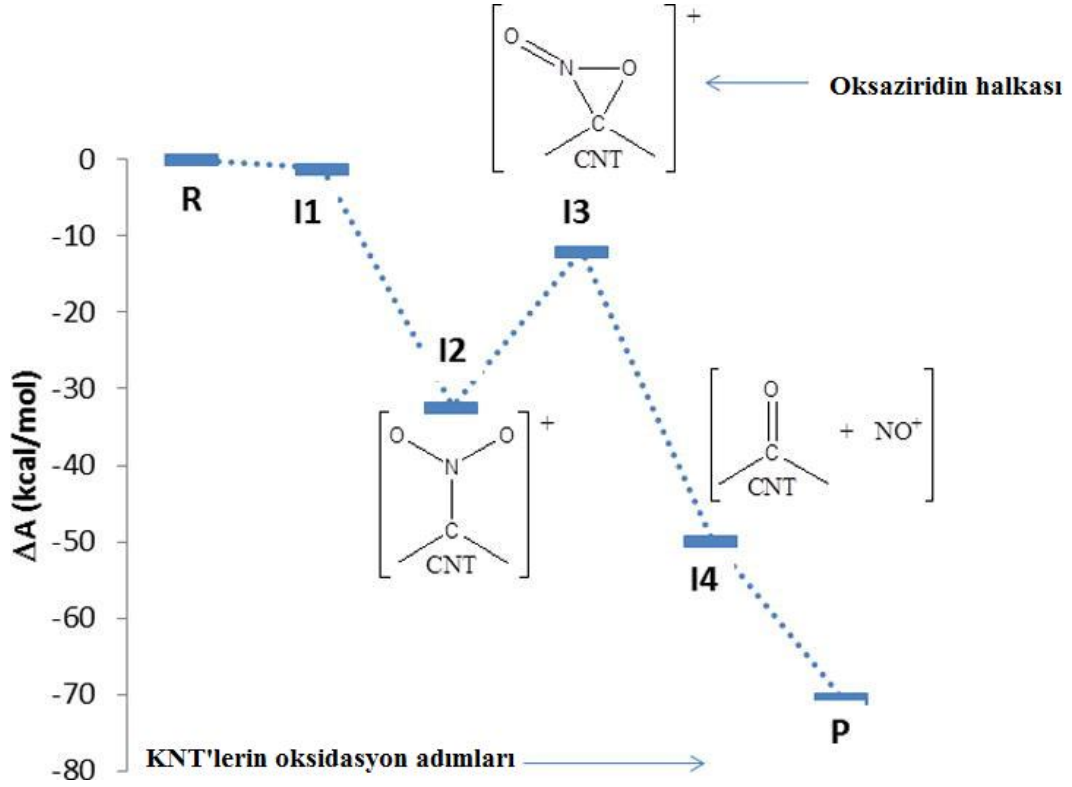
$H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$ ve $H_2SO_4+KMnO_4$ özellikle kullanılan oksidanlar iken, OsO_4 ve H_2O_2 kullanıldığı da görülmektedir [2,24-26].

Bu oksidasyon tepkimeleri sonucunda $-COOH$, OH , $C=O$, vb. gruplar oluşmaktadır. Oluşan yan ürünler (ÇDKNT- SO_3H) yıkama işlemleri esnasında yok olmaktadır (Şekil 3.3). Bu işlem esnasında uç kısımlardan gerçekleşen oksidasyonun yanısıra yüzeyler üzerinde açılmalar da meydana geldiğinde ÇDKNT'lerin çapları değişmektedir [22,27].



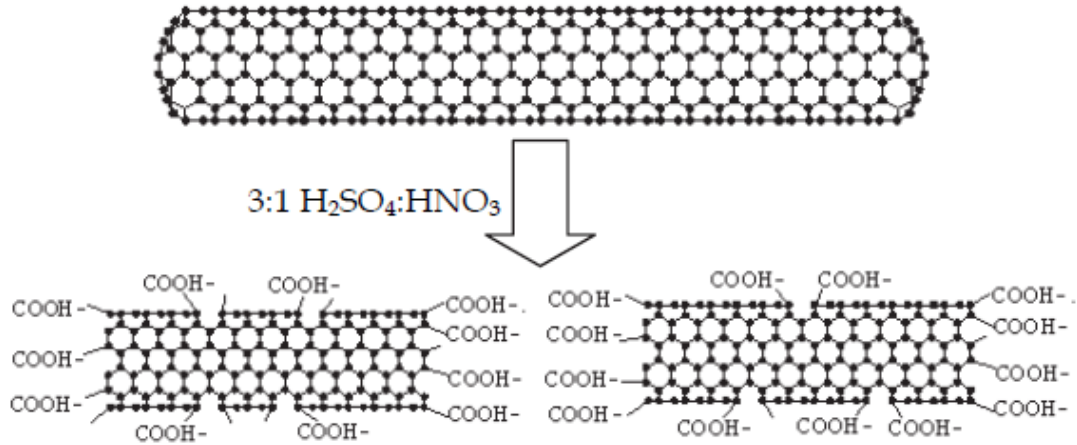
Şekil 3.3: KNT'lerin oksidasyonu.

Karbon nanotüplerin teorik oksidasyon mekanizması incelendiğinde nitrik asit ve sülfürik asit-nitrik asit karışımında NO_2^+ iyonunun oksidasyon ajanı olarak görev yaptığı düşünülmektedir. Cabria ve arkadaşları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) katı hal yaklaşımı kullanarak, NO_2^+ iyonunun, bir yük transfer mekanizması vasıtasıyla mükemmel bir şekilde TDKNT'e güçlü bir şekilde bağlandığını ve adsorbe edilmiş nitronyum iyonunun çevresinde önemli yapısal deformasyonlar ürettiğini gözlemlemişler [28-32]. Şekil 3.4 incelendiğinde, NO_2^+ iyonunun ekzotermik elektrofilik saldırısı sonucu KNT üzerine NO_2^+ iyonunu bağlanır. Elde edilen bileşikte azot atomunun bağlı olduğu karbon atomundan daha elektronegatif olması sebebiyle KNT üzerindeki karbon atomu pozitif yükü yüklenir. Oldukça pozitif olan karbon atomuna NO_2^+ iyonu üzerinde yer alan oksijenlerden negatif olanı bağlanarak üçlü oksaziridin halkası oluşturur. Oksaziridin halkasının siterik açıdan çok gergin olması sebebiyle düzenlenme ile halka açılarak karboksilli asit karbonil bileşiği oluşturur. Sülfürik asit halkayı keserek karboksilli asit oluşturur [28].



Şekil 3.4: Karboksilli asit sübtitüe KNT'lerin teorik oksidasyon mekanizması [28].

Reaksiyon mekanizması verilen KNT, yan duvarları ve açık uçları kovalent olarak bağı karboksilik asit gruplarıyla kısa tüplere kesilir (Şekil 3.5) [33].



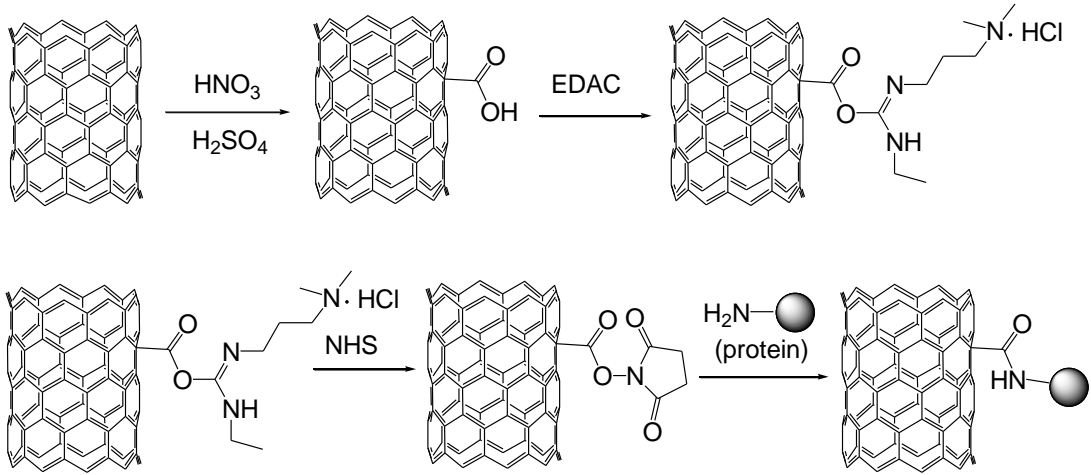
Şekil 3.5: Bir KNT'ün kimyasal fonksiyonelleştirilmesi şeması [33].

3.1.2 Esterleşme/Amit Sentezi

Karboksilli asit grupları çoğu esterleşme ve amit sentezi reaksiyonu için öncü olarak kullanılır. Karboksilik grubu tilyonil klorür ya da okzalil klorür kullanarak daha sonradan amit, amin, alkol ile tepkimeye girebilecek açıl klorürlere dönüştürülür [19]. Amit ile yapılan

dallanmalar gümüş ile şelat oluşturma özelliklerine sahiptirler. Amin-modifiye karbon nanotüpler etilendiamin ile bir açıl klorür dallanması içeren karbon nanotüplerin reaksiyonuyla elde edilebilirler.

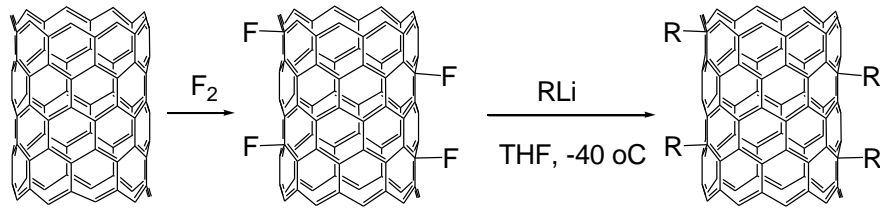
Molekül üzerine amit sentezi tepkimeleri üzerinden ilave edilen uzun zincirli amitler ve açıl klorür üzerinden esterleşme ile gerçekleşen uzun zincirli hidrokarbonlar (Şekil 3.6) nanotüpün çözünürlüğünü artırmaktadır [21,34-36].



Şekil 3.6: Proteinlerin karbon nanotüplere iki basamaklı diamin-aktivasyonlu amit sentezi (EDAC: 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit ve NHS: N-hidroksisüksinimid).

3.1.3 Halojenizasyon reaksiyonları

Karbon nanotüpler peroksitri-floroasetik asit ile muamele edildiğinde ana ürün olarak karboksilik asit ve trifloroasetik fonksiyonel gruplarını (Şekil 3.7) verir [19]. Florlanmış nanotüpler, yer değiştirme reaksiyonları ile üre guadin, tiyüre ve aminosilan ile dallandırılabilir. Benzer şekilde Hunsdiecker reaksiyonu ile iyodo karbon nanotüpler sentezlenebilir.

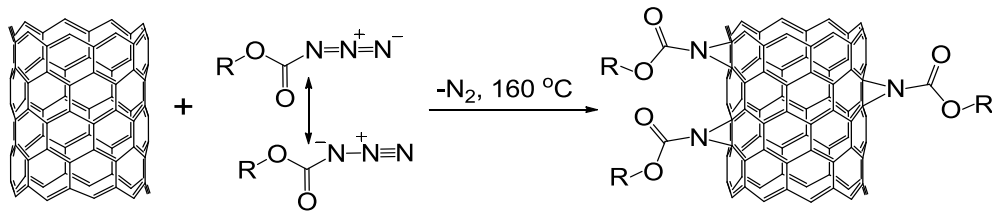


Şekil 3.7: Karbon nanotüplerin florlanması ve alkilasyonunun şematik gösterimi.

Basınç kontrollü deney tüpünde 55 °C’de ÇDKNT’ler sıvı brom ile muamele edildiğinde ÇDKNT-Br elde edilir. Bromlama işlemi mikrodalga sentez cihazında daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilerek daha çok modifikasyon sağlanır [37-41].

3.1.4 Siklokatılma reaksiyonları

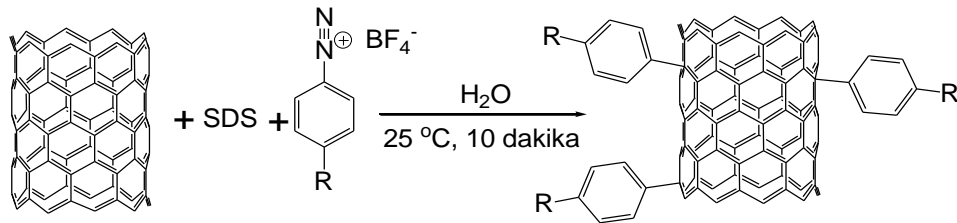
Karbon nanotüp üzerinde Aziridin halkası oluşumu (2+1) nitrenlerin siklokatılması ile olur. Nitrenlerin (2+1) siklo katılması karbon nanotüp üzerinde çapraz bağlanmalara neden olur (Şekil 3.8). Siklo katılma reaksiyonlarına, Diels Alder reraksiyonları, azometin yilürlerin 1-3-dipolar siklokatılmaları örnektir [19-20].



Şekil 3.8: Nitrenlerin karbon nanotüplere (2+1) siklokatılma reaksiyonu şematik gösterimi.

3.1.5 Radikal katılma

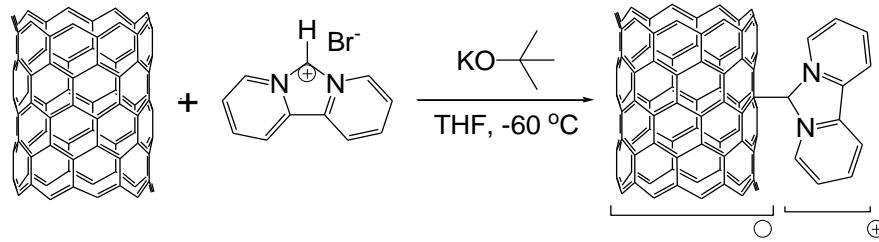
Karbon nanotüplerin aril diazonyum tuzları ile modifikasyonu Tour ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Ağır şartlar gerektirdiğinden dolayı yeni yöntemler geliştirilmiştir. Stephenson, anilin türevleriyle %96 sülfürik asit ve amonyum persülfat içinde sodyum nitrit kullanmıştır. Price ve arkadaşları ise karbon nanotüpleri su içerisinde anilin türevleri ve oksidasyon ajanlarıyla karıştırılmasını daha ılıman koşullarda geçtiğini rapor etmiştir [19]. Diazonyum ile dallandırılmış karbon nanotüpler, Suziki-Heck halkalanma reaksiyonları ve fotokimyasal reaksiyonlarının öncü tepkimeleridir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Karbon nanotüplere diazonyum tuzlarının radikalik katılması.

3.1.6 Nükleofilik katılma

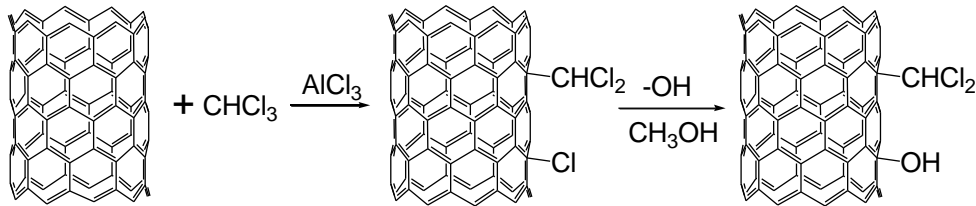
Hirsch ve arkadaşları karbon nanotüpler üzerinde organolityum ve organomagnezyum bileşikleriyle nükleofilik katılmaları gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.10). Dahası hava ile oksidasyonu alkil modifiye karbon tüpleri verir [19].



Şekil 3.10: Karbon nanotüplere dipiridil imidazolidinin nükleofilik katılması.

3.1.7 Elektrofilik katılma

Karbon nanotüpler ayrıca alkil halojenürler, lityum/sodyum metali ve sıvı amonyak ile (Birch indirgenmesi koşulları) alkilenebilir. Alkil ve hidroksil modifikasyonu mikrodalga ile elde gerçekleştirilebilir [19]. Balaban ve arkadaşları Friedel-Crafts açılme reaksiyonunu, 180 °C’de nitro benzen ve alüminyum klorür ile karbon nanotüplere uygulamıştır (Şekil 3.11).

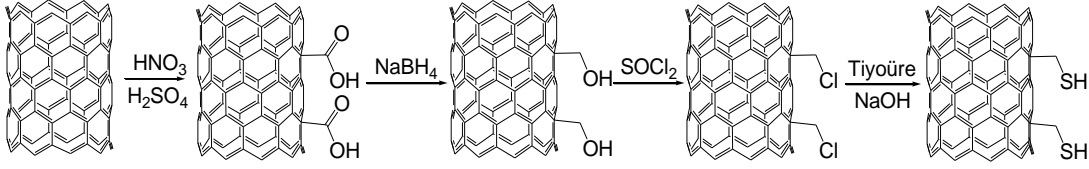


Şekil 3.11: Karbon nanotüplere kloroformun (CHCl₃) elektrofilik katılması ve süstitüe karbon nanotüplerin hidrolizi.

3.1.8 Tiyolleme

Tiyol grupları özellikle gümüş, altın gibi metal yüzeyleriyle güçlü etkileşime girer. Karbon nanotüplerin tiyollenmesi bu yüzden oldukça önemli bir metottur. Tiyol grupları karbon nanotüp yüzeylerine daha çok karboksilik asit gruplarından yola çıkarak bağlanır. Karboksilik asit grupları NaBH₄ gibi ajanlarla indirgenerek alkole dönüştürülür. Bu metilen alkol gruplarının klorlanması tiyonil klorür ile gerçekleştirilir. Tiyolleme ise metilen grubunun H₂S/NaOH ile muamelesiyle gerçekleşir. Tiyollenmiş karbon nanotüpler altın

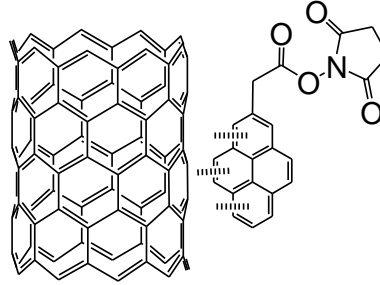
yüzeğe Au-S kimyasal bağı ile bağlanabilir. Esterleşme ya da amit sentezi tepkimeleri kullanılarak serbest tiyol grupları içeren ÇDKNT'ler (Şekil 3.12) sentezlenmiştir [19,21,42-43].



Şekil 3.12: Karbon nanotüplerin tiyollenmesi.

3.2 Kovalent Olmayan Yüzey Modifikasyonları

Kovalent olmayan modifikasyon Van der Waals etkileşimleri ve π - π etkileşimleri gibi polinükleer aromatik grupların, sürfaktanların, polimer ya da biyomoleküllerin adsorbsiyonunu içerir. Kovalent olmayan modifikasyon, KNTün doğal yapısını değiştirmez (Şekil 3.13) [19].



Şekil 3.13: Karbon nanotüplerin kovalent olmayan modifikasyonu.

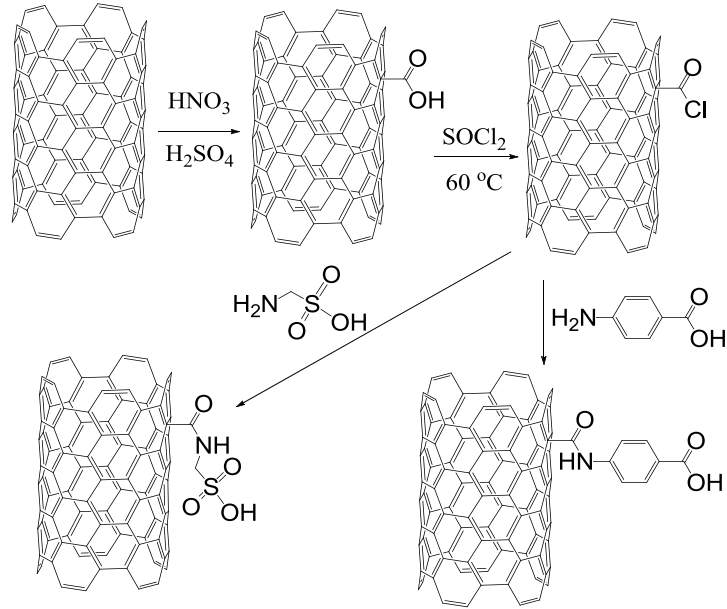
3.3 Karakterizasyon

Raman ve FT-IR spektroskopisi ile KNT'lerin yapısal karakterizasyonu yapılabilir. NMR analizleri nanotüplerin karakterizasyonunda çözünürlük problemi sebebiyle çok kullanılmamaktadır. Bunun dışında UV spektroskopisi ve TGA analizleri de alınabilmektedir. XRD, BET, SEM ve TEM diğer karakterizasyon teknikleridir [19,44-46].

3.4 Karbon Nanotüpler ile Gerçekleştirilen Bazı Çalışmalar

Karbon nanotüpler, bilimin değişik alanlarında moleküler kablolar, moleküler elektronikler, sensörler, probalar, yüksek dayanıklı kablolar, emisyon, biyolojik elektronik cihazlar, hidrojen depolama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Nanotüplerin fonksiyonelleşmesi,

mühendislik alanında kullanımı açısından ve uygulama potansiyeli açısından oldukça önemlidir. Çünkü fonksiyonelleşme ile çözünürlüklerinin artırılması, dolayısıyla pH, sıcaklık, iyonik şiddet üzerine çalışmaları artırmıştır. Birçok fonksiyonel grup çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine kolayca kovalent olarak bağlanabilir; karboksilli asit, amin, hidroksit gibi. Bu elde edilen fonksiyonel gruplardan da amit sentezi, tiyolasyon, esterleme tepkimeleri ile öncü bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilebilmektedir. Bu şekilde ÇDKNT üzerine büyük gruplar eklenebilir. Bu bileşikler üzerine bağlanacak amin, hidroksit, tiyol gibi gruplar nanokompozit matriksini değiştirerek, yapının morfoloji ve taşıma özelliklerini değiştirmektedir. Bu yapılar üzerindeki sülfolama modifikasyonları (Şekil 3.14), yakıt hücresi uygulamalarında membran ile yakıt hücrelerinde gaz difüzyon elektrotu arasındaki arayüzü geliştirmek için kullanılabilir [42].



Şekil 3.14: Poli(stiren-izobütülen-stiren) membranlar için sülfolanmış öncü bileşiklerin sentezi.

Fullerenlerin keşfi ile birlikte karbon nanotüpler kimya, fizik ve materyal bilimlerinde oldukça merak edilen konular olmuşlardır. ÇDKNT ve TDKNT'ler her ikisi de daha çok quantum kablosu olarak elektronik cihazlarda, gaz sensörü sanayisinde, nano boyutlu el aletlerinde, mikroskoplarda, emisyon görüntüleme tekniklerinde potansiyel kullanımı düşünülmektedir. Tiyol gruplarının KNT üzerine bağlanması zor olup genellikle nanotüpün uç kısımlarına bağlanmaktadır. Ayrıca tiyol gruplarının ağır metal ve değerli metallerle olan yüksek ilgisi ve güçlü bağlanma yapısı nanotüplerin metal elektrot ile arasında iyi bir elektriksel bağlantı sağlayacağını düşünülmesi sebebiyle oldukça önem kazanmaktadır.

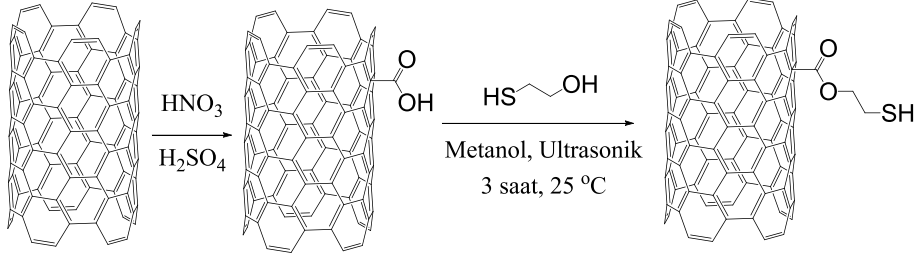
Çözünürlük problemleri yaşanmasına rağmen nanotüpün bozuk kısımlarında kolloidal halde iken reaksiyon gerçekleştirilebilir. Ayrıca yapılan çalışmalarda sentezlenen uzun alkil zincirleri içeren ve uç kısımlarında -SH içeren bileşikler Smally ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, ancak uzun ve esnek alkil zinciri daha sonra spesifik bir metal yüzeyine bağlanmamıştır. Bu durum metal yüzeyi ile uzun alkil zinciri sebebiyle KNT arasında büyük etki mesafesi oluşturmuştur. Bu yüzden KNT-CO-NH-CH₂-CH₂-SH gibi gruplar içeren bileşikler sentezlenmiştir [47].

KNT'ler, fonksiyonelleştirilerek ya da modifikasyonlarla çözünür hale getirilmektedir. KNT üzerinde karboksilli asit bulunması halinde çözünürlük artmaktadır. Bu modifikasyonlar KNT yüzeyine, KNT duvarları üzerinden ya da KNT bozuk kısımlarından gerçekleştirilebilir. KNT'ler üzerinde yapılan fonksiyonelleştirmeler ise polimerik ve oligomerik süstitüsyondur. Bu şekilde çözünürlüğü artırılan KNT'ler polimerik karbon nanokompozitlerin hazırlanmasında sık sık kullanılmaktadır [48].

KNT'ler eşsiz yapısal, mekanik ve elektriksel özellikleri ve bunların birçok alandaki geniş uygulamaları sebebiyle ilgi çekicidir. Son raporlarda KNT'lerin kimyasal uyumlulukları ve çözünürlük etkilerini değiştirmesi sebebiyle yüzeylerinde fonksiyonelleşme ve modifikasyon seviye atlamıştır. KNT'lerin açık uçlarında, dış duvarlar ve iç duvarlarında modifikasyon, nanotüp içeren materyellerin ve cihazların tasarlanmasında oldukça önemlidir. Birçok çalışmada birçok yöntem ile sentetik polimerler ve biyomakromoleküller KNT'lerin dış yüzeyine kovalent bağlarla monte edilmiştir. Son yıllarda yaygınlaşan dentritik yapılar nanomoleküller üzerine modifiye edilerek bilgi depolama, terapatikler, tıbbi tanılama ve katalizör olarak kullanılmasını sağlamaktadır [44].

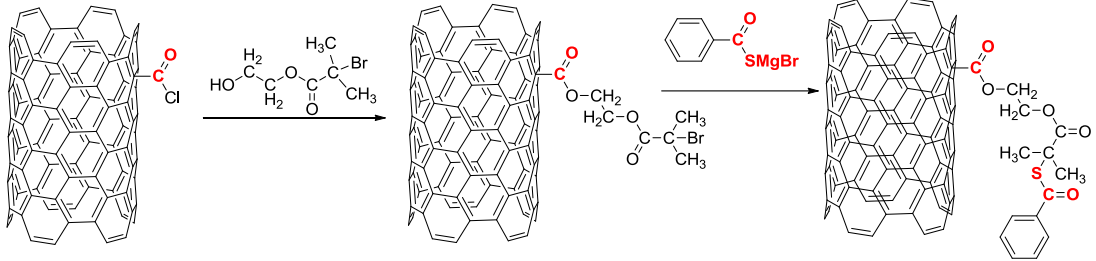
Çok duvarlı karbon nanotüplerin karboksilli asit fonksiyonelleştirilmesinden ve sonrasında tiyonil klorür ile açillenme reaksiyonundan sonra diaminler ile amit sentezi reaksiyonu ile elde edilen amin türevlerinin naylon ile polimerleşmesi ile nanotabaka olarak kullanımında dolgu maddesi özellikleri geliştirilmiştir [49]. Ayrıca aynı monomerlerin kullanımı ile sentezlenen poliamit türevleri ile elde edilen nanokompozitlerin sürtünme ve mekanik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır [50].

Yapılan bir çalışmada, karboksillenmiş ve tiyollenmiş ÇDKNT'ler sentezlenmiş (Şekil 3.15) ve infrared sensörleri olarak kullanımı konusunda oldukça önemli sonuçlar vermiştir [43].



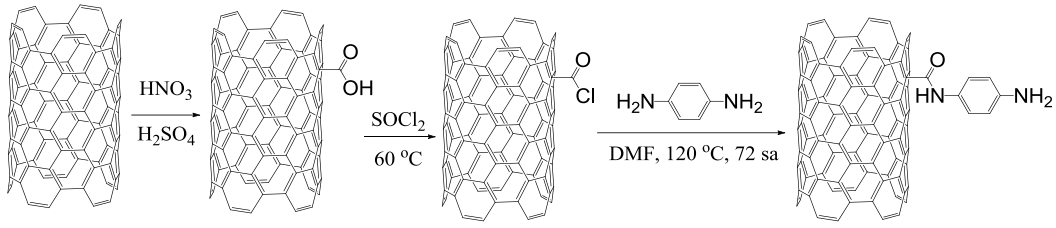
Şekil 3.15: ÇDKNT'lerin merkaptolanol ile kovalent modifikasyonu.

Polimerizasyon üzerinden elde edilen ÇDKNT üzerine kondense edilen koruyucu ve sıcaklığa duyarlı yapılar, ÇDKNT'lerin fonksiyonel gruplarla çözünür hale getirilmesi ve monomerlerinin sentezi üzerinden gerçekleştirilmektedir. Bu monomerler karboksillenmiş ÇDKNT'lerin açilizasyonundan sonra esterleşmesi ile elde edilmiştir (Şekil 3.16). Bu sayede elde edilen ürünler, akıllı sensör, prob, katalizör tasarımında, ayrıca protein ve ilaç tesliminde kullanılabilir [14].



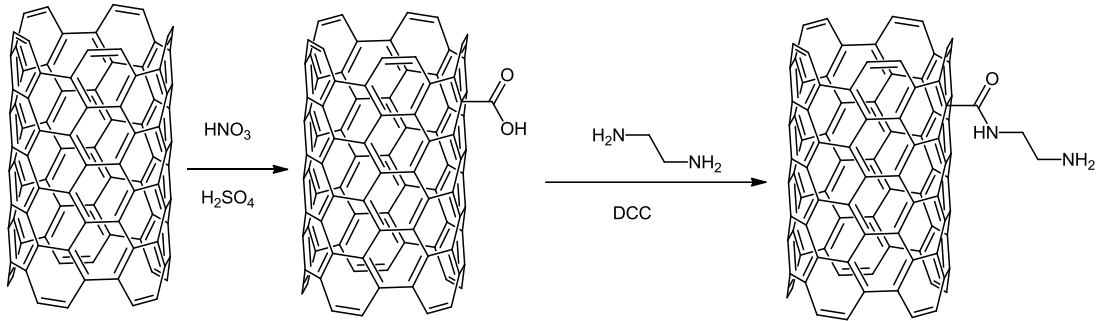
Şekil 3.16: ÇDKNT'lerin 2-hidroksietil-2'-bromoizobütirat ile esterleşme reaksiyonuyla kovalent modifikasyonu.

Açıl süstitüe KNT ve karboksillenmiş KNT üzerinden gerçekleştirilen amit sentezi reaksiyonları ile birçok çalışmada son ürünler ve öncü bileşikler elde edilmiştir (Şekil 3.17). Bu ürünler karakterize edilmiş, termal kararlılık ve elektriksel özellikleri, metal adsorbsiyon özellikleri, biyosensör uygulamaları tespit edilmiştir [15-16,18,51-53].



Şekil 3.17: p-fenilendiamin süstitüe ÇDKNT'lerin sentezi [51].

Amit sentezi tepkimeleri ile elde edilen fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'ler metal absorpsiyonu çalışmalarında oldukça başarılı sonuçlar (Şekil 3.18) göstermiştir [15,52-53].



Şekil 3.18: DCC katalizli etilendiamin süstitüe ÇDKNT'lerin sentezi [15,53].

1,7-diaminoheptan, 1,10-diaminodekan ve 1,12-diaminododekan gibi uzun diaminler kullanıldığında, diaminin bir yüzeyi camsı karbon yüzeye kovalent bağlanırken diğer amin yüzeye bağlanmaz. Bu sebeple elektrokimyasal deneylerde kullanılmak üzere amin süstitüe ÇDKNT'ler polidifenilamin, poli(akrilik asit), quinone - o - fenilendiamin, osmium (4,4-dimetil-2,2-bipiridin) klorür ve ayrıca en popüler elektron iletken polimerler olan poliprol ve politiyofen türevleri gibi polimerler ile değiştirilmiştir. Bu modifiye edilmiş malzemeler, basit anyonlar, metal iyonları ve küçük organik moleküller ile etkileşime girebilen algılayıcı yüzeyler olarak tasarlanmıştır [54]. Yapılan bir çalışmada, karboksillenmiş karbon nanotüpler, modifikasyon reaksiyonlarıyla terminal amin veya tiyol grupları içeren ve sonradan soy metalleri bağlayabilecek grupları içeren bileşiklerin sentezinde kullanılmıştır [21]. Bu tip modifikasyonlar, kimyasal oksidasyon, aktivasyon ve amidasyon reaksiyonları şeklinde üç aşamada ilerler. Bu çok aşamalı çalışmalar, ileri seviyede yüzey kaplamalı kararlı değişikliklerle sonuçlanır. Bu metodolojiyi takiben Hsieh ve arkadaşları sadece çift tabakanın (çift tabaka kapasitansı) oluşumu için hidrofilik kapsama alanı göstermeyen, aynı zamanda redoks reaksiyonu için aktif bölgeler gösteren amino fonksiyonelleştirilmiş karbon

nanotüpler/karbon kağıt elektrotlarını bildirmiştir. Bu malzemeler, taze ve oksitlenmiş karbon nanotüp/karbon kağıt kondansatör malzemelerine kıyasla daha yüksek kapasitans, yüksek hız kapasitesi ve kapasitans stabilitesi sağlarlar [55-56].

Bifeng ve arkadaşları ÇDKNT nano hibritlerini, başlangıçta KNT'lerin 3:1 H₂SO₄ / HNO₃ karışımı ile oksidatif ön işleme tabi tutulmasıyla hazırlamışlardır. Sonra SOCl₂ kullanılarak aktive edip ve son olarak açıl klorür etilen diamin ile tepkime ettirmişlerdir [36]. Gabriel ve arkadaşları da tek duvarlı karbon nanotüpleri farklı aminlerle benzer şekilde modifiye ederek iki tip modifikasyon önermiştir. İlk modifikasyon SOCl₂ kullanımını ve ikinci modifikasyon SOCl₂ içermemektedir. Deneysel kanıtlardan, ilk modifikasyonun, karboksilik grupların oluşum derecesini artırdığını, bu sebeple olabilecek karbon bazlı substratların süstitüe edilmesinin en etkili yöntem olduğu sonucuna varmışlardır [57].

Mikrodalga teknolojisinin kimyasal sentezlerde uygulanması son yıllarda oldukça artmıştır. Bunun sebebi, mikrodalga radyasyonu altında gerçekleşen reaksiyonların klasik reaksiyonlara göre daha hızlı ve verimli olmasıdır. Mikrodalga destekli sentezler, heterosiklik, radikal reaksiyonlar, kataliz reaksiyonları, organometalik vb. birçok reaksiyonda basınç ve sıcaklığı anlık ayarlama fonksiyonuyla beraber kullanılmıştır. Bu tür reaksiyonlar son yıllarda çözücü hacminin azalması, reaksiyonun tamamlanması, yüksek ve iyi oranda artan seçicilik, reaktif miktarını azaltması, verimi artırması sebebiyle önemli hale gelmiştir. Mikrodalga destekli reaksiyonların temel ilkesinde, kalıcı dipol momente sahip moleküllerin elektrik alana maruz bırakılmasıyla alana göre moleküllerin dizilmesi sağlanır. Sonrasında moleküler salınımlar, molekülleri, alan salınımları başlar başlamaz sürekli olarak ürün moleküllerinin oluşumunda lider olan molekülleri harekete geçiren yoğun bir iç ısı enerjisiyle sürekli olarak hizalar ve yeniden hizalarlar. Kalıcı dipol momente sahip olmayan moleküllerin reaksiyonunda reaksiyon ortamına içten ısıtmayı sağlayan, ancak tepkimeyen materyeller ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilebilir. Karbon nanotüplerin çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle reaksiyonların gerçekleştirilmesinde mikrodalga destekli yöntem sık sık kullanılmaktadır [39,58-61].

Biyosensörler, ilk olarak keşfedildiği tarihten bu yana KNT'lerin en büyük uygulamalarından biri olmuştur. Çünkü substrat olarak hem biyomoleküllerin uygun matriksinin hareketsizleştirilmesinde hem de transdüser olarak önemli rol oynamaktadır. Bunlara ek olarak, KNT bazlı elektrot malzemeleri, elektrotlar ve enzimlerin redoks

merkezleri arasında etkili elektron geçişine izin verir [62]. Dopaminin elektrokimyasal oksidasyonu, NADH molekülü, insülin, ürik asit, katekol, morfin, brusin, sitokrom C, galaktoz, glukoz, nitrik oksit ve yaban turpu peroksidaz, hidrojen peroksit gibi birçok biyomolekül, birçok araştırma grubu uygulamıştır [63-68].

Elektrokimyasal metal iyon sensörlerinde KNT kullanımı araştırılmıştır. Buna göre bazı metal iyonlarına potansiyel ilgi gösterebilmesi amacıyla spesifik fonksiyonel gruplar KNT'lerin yüzeylerine modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ÇDKNT'ler/naftion filmlerin, Cd (II) ve Pb (II) iyonları için uygun uzaklaştırıcı ajan olduğu belirlenmiştir. Doğal ve yüksek tuzlu sulardaki iz seviyelerinde As (III) türü ve Bi (III) tayini için bir tiyole bağlı ÇDKNT'nin altın elektrotu hazırlanmıştır. Bu nanotüpler, anodik sıyırma voltametri ile As (III) 'ü belirlemek için kullanılmıştır [46,69-70].

Karbon nanotüplerin çeşitlendirilmiş yapıları, özellikleri ve uygulama alanları nedeniyle son yıllarda tartışma konusu olmuştur. Kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon nanotüpler sadece seçicilik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda tüm alanlardan çok çeşitli analit moleküllerinin tespiti için özgülük sağlar. Sensör teknolojisinde, katalizde, ilaç dağıtım maddelerinde ve yüksek mühendislik uygulamalarında kompozit malzeme olarak yaygın bir uygulama alanı bulmaktadırlar [71].

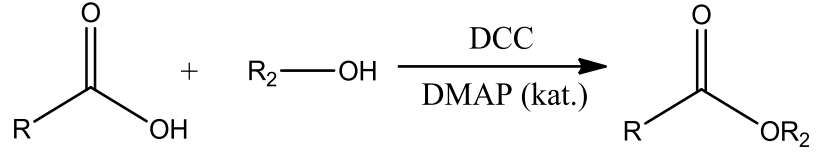
3.5 Steglich Esterleşmesi/Amit sentezi

Steglich esterleşme reaksiyonu, karboksilli asit türevlerinin alkollerle, aminlerle disiklohegzilkarbodiimit (DCC) üzerinden esterlerin ve amitlerin çok kolay bir şekilde sentezini sağlar (Şekil 3.19). Kısaca kolay ayrılan bir grup oluşturulmasını sağlar. Reaksiyon çok hızlı bir tepkimedir. Steglich esterleşmesiyle oldukça hacimli sterik açıdan mümkün olmayan ürünler de sentezlenebilmektedir. Aminlerle gerçekleşen tepkimeler ise oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Amit ile sonuçlanan tepkime, amin grubunun daha iyi bir nükleofil olması sebebiyle alkole göre çok hızlıdır. Son olarak mevcut alkol, nükleofilik tepkimeyle amit süstitüe ÇDKNT'ün oluşumunu sağlar [72].

3.5.1 Esterleşme

Steglich esterleşmesi, sterik olarak zorlu ve asit kararsız substratların dönüşümüne izin veren hızlı bir reaksiyondur. t-bütül esterlerin oluşumu için uygun yöntemlerden biridir, çünkü t-BuOH, diğer esterleşme yöntemleri ile (asit katalizörliğünde, Fischer esterleşmesi, vb.)

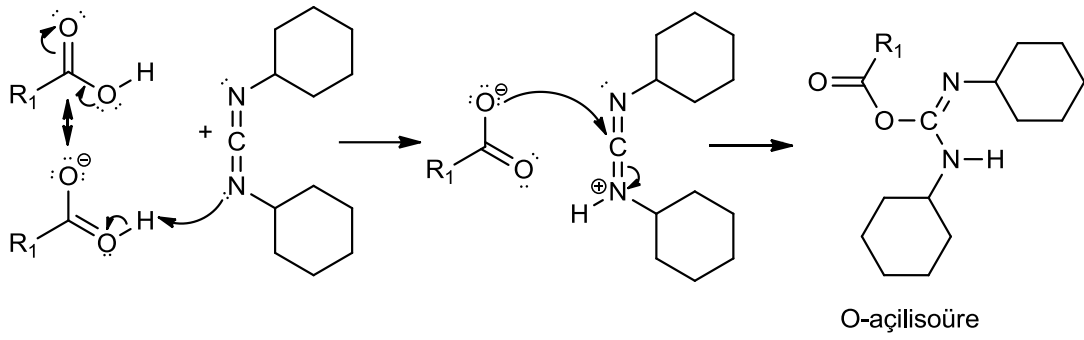
kullanılan koşullar altında bir sonraki eliminasyondan sonra karbonhidrat ve izobüten oluşturma eğilimindedir [72,73].



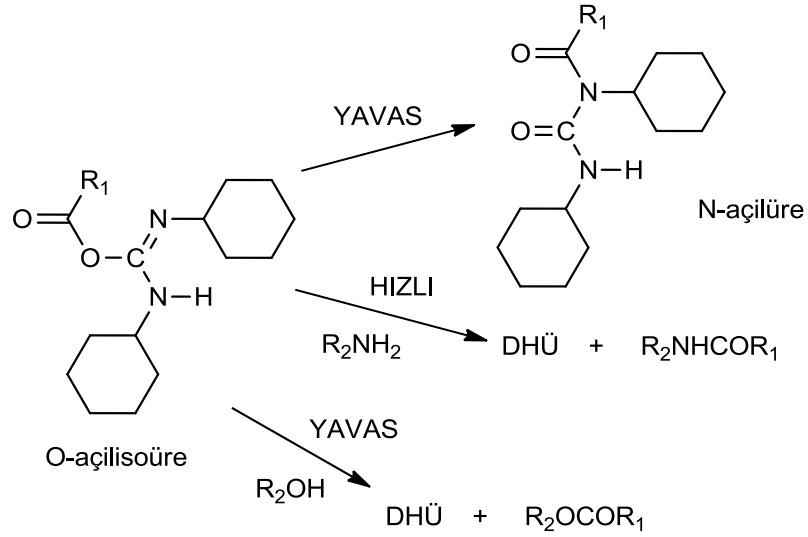
Şekil 3.19: Steglich esterleşme reaksiyonu genel gösterimi.

Bu reaksiyon için reaksiyon mekanizması 2 basamak üzerinden gerçekleşir ve şu şekilde yazılabilir:

1. basamak



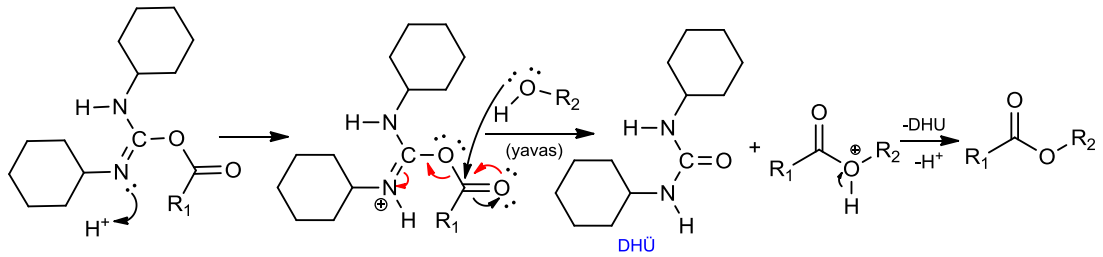
DCC (disikloheksilkarbodiimid) ve karboksilik asit, karşılık gelen karboksilik asit anhidritine benzer bir reaktivite sunan bir O-açilisöüre ara maddesi oluşturur.



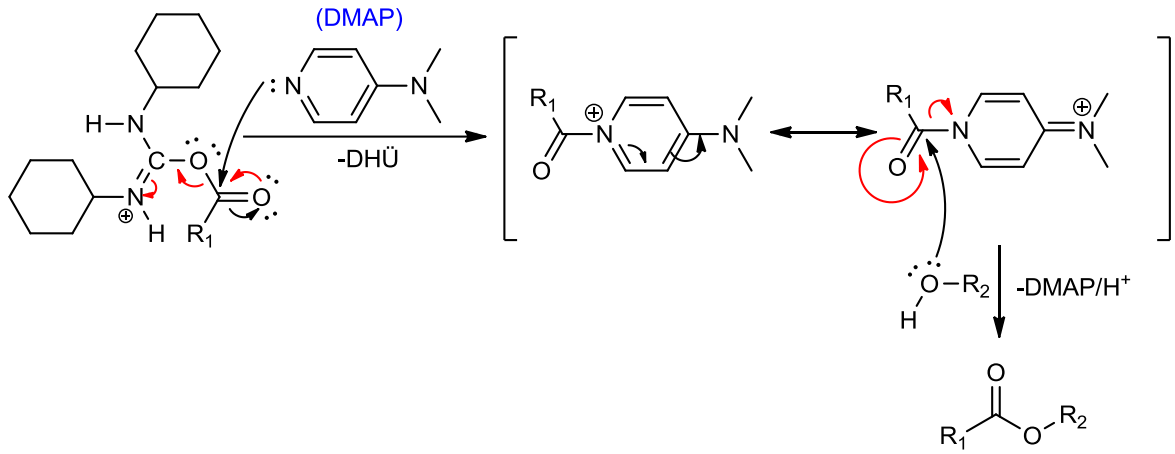
Şekil 3.20: O-açilisoüre ara bileşiğinin reaksiyonları.

O-açilisoüre ara maddesi herhangi bir nükleofilin yokluğunda kantitatif olarak izole edilebilen N-açilüreler, yavaşça gerçekleşen bir açıl göçünün yan ürünleridir. Aminler gibi güçlü nükleofiller, O-açilisoüre ile kolayca reaksiyona girer ve bu nedenle hiçbir katkıya ihtiyaç duymaz (Şekil 3.20).

2. basamak

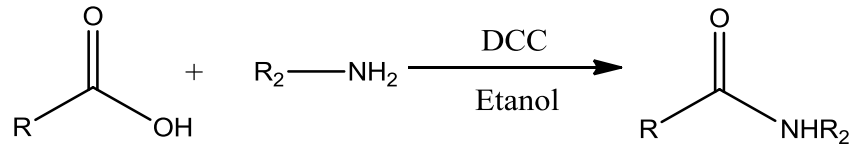


DMAP (4-N,N-dimetilaminopiridin) Steglich esterleşmesinde kullanılan ve normalde yavaş olan reaksiyonu hızlandıran bir katalizördür (amit sentezi tepkimelerinde kullanılmasına gerek yoktur). DMAP'ın reaksiyonu hızlandırmasının sebebi, alkolden daha güçlü bir nükleofil olarak DMAP'ın, reaktif bir amide ("aktif ester") yol açan O-açilisoüre ile reaksiyona girmesidir. Bu aktif ester intramoleküler yan ürünler oluşturmaz, ancak alkollerle hızlı bir şekilde reaksiyona girer.



DMAP bu şekilde bir açıl transfer reaktifi olarak görev yapar ve daha sonra reaksiyona giren alkol ile etkileşerek ester ürününü verir.

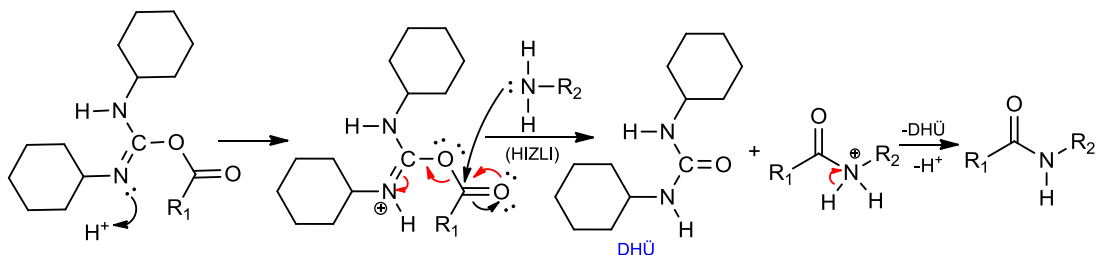
3.5.2 Amit Sentezi



Şekil 3.21: Steglich amit sentezi genel gösterimi.

Steglich amit sentezi (Şekil 3.21), alkol yerine amin kullanıldığında ve 2. basamak mekanizması aşağıda verilen (1. basamak aynı) çok hızlı bir tepkime ile herhangi bir çevrilme olmaksızın amit sentezini sağlamaktadır. Steglich amit sentezinde aminler güçlü nükleofiller olduğundan hızlı reaksiyon gösterirler ve DMAP gibi güçlü bir baza gerek duyulmaz.

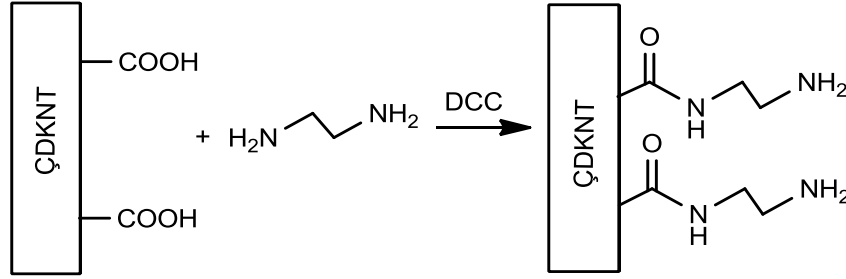
2. basamak



3.5.2.1 Steglich Amit Sentezinin Amit Modifiye ÇDKNT'lerin Sentezinde Kullanılması

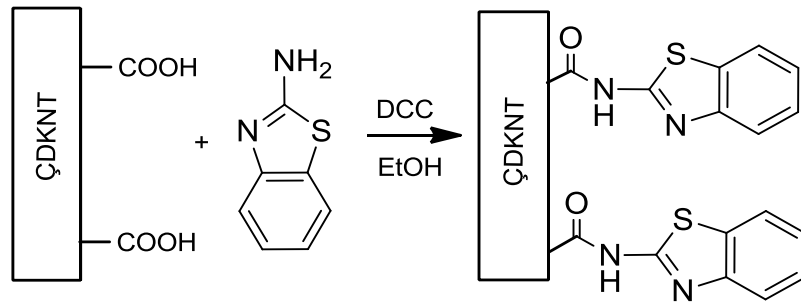
3.5.2.1.1 Yöntem 1

ÇDKNT-(-CO-NH-CH₂CH₂-NH₂)_n bileşiğinin sentezi için 4,0 g ÇDKNT-COOH 150 ml etilen diamin içerisinde alınır. Karıştırılarak ısıtılır. Süspansiyona 5,0 g DCC ilave edilerek geri soğutucu altında 48 saat karıştırılır. Ürün etanolden yıkanarak 5 saat 80 °C etüvde kurutulur [15,53].



3.5.2.1.2 Yöntem 2

ÇDKNT-(2-aminobenzotiyazol)_n bileşiğinin sentezi için 5,0 g ÇDKNT-COOH ve 2,6 g 2-aminobenzotiyazol 150 ml saf etanol içerisinde dispersiyeye edilir. Karıştırılarak ısıtılır. Süspansiyona 5,0 g DCC ilave edilerek geri soğutucu altında 78 °C'de 48 saat karıştırılır. Ürün üç defa etanolden yıkanarak 12 saat 60 °C etüvde kurutulur [52].

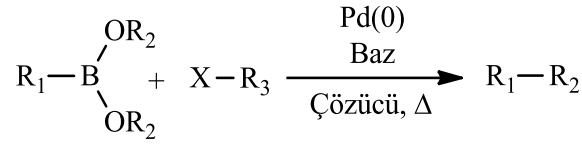


3.6 Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme (Coupling) Reaksiyonu

3.6.1 Suzuki Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

Suzuki Coupling, Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu olarak bilinen yer değiştirme reaksiyonları ilk defa 1979'da yayınlanmıştır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu (veya Suzuki Coupling), temel şartlarda, tipik olarak Pd, bir alkenil (vinil), aril veya alkinil organoboran (boronik asit veya boronik ester, özel durum; aril trifloroboran) ve halojenür veya triflat arasında metal katalizli bir reaksiyondur (Şekil 3.22 ve Tablo 3.1). Bu

reaksiyon, konjuge alken, stiren veya biaril bileşikleri sistemleri üretmek için karbon-karbon bağları oluşturmak için kullanılır [74-75].

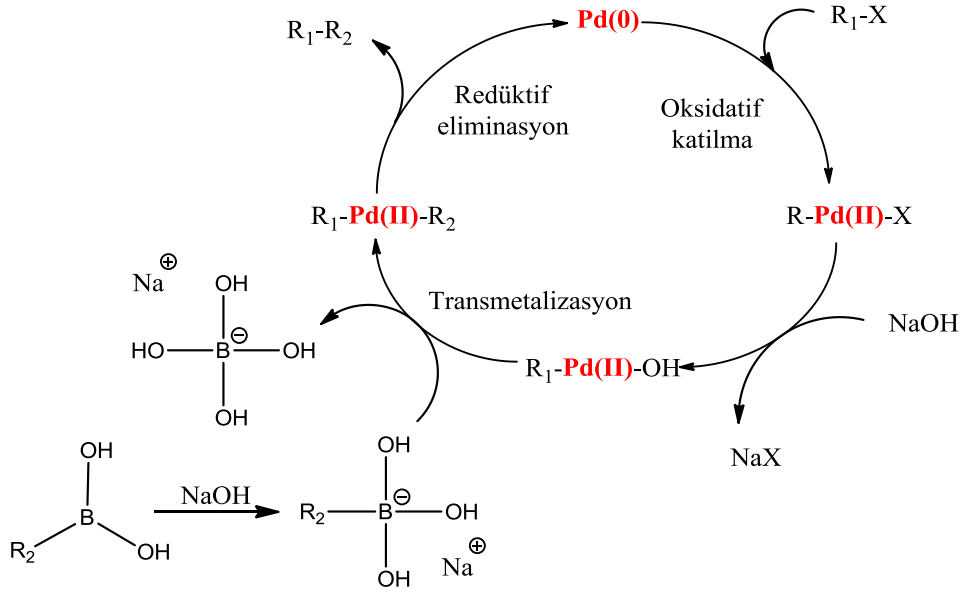


Şekil 3.22: Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun genel reaksiyon şeması.

Tablo 3.1: Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu fonksiyonel grupları.

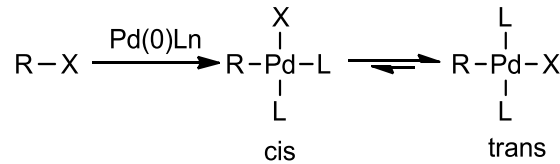
R ₁	R ₂	R ₃	X
- Aril	- H (boranik asit)	- Aril	-Halojenür (I, Br, Cl*)
- Alken (vinil)	- Alkil (boranik ester)	- Alken (vinil)	-Triflate (-OTf)
- Alkin		- Alkin	(*Cl aktivasyon için özel koşullar gerektirir.)

Suzuki-Miyaura reaksiyonunun katalitik döngüsünün bir oksidatif katılma, bir transmetalizasyon ve bir redüktif eliminasyondan oluşan bir sekans içermektedir. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu için genel katalitik döngü, üç temel adımdan oluşur: Şekil 3.23'de gösterildiği gibi oksidatif katılma, transmetalizasyon ve redüktif eliminasyon adımlarından oluşmaktadır. Baz katılımı ile bir organoboran bileşiği (R₂-B(OH)₂, R₂-B(OH)₃ bileşiğini verir. Bu ürün transmetalizasyon reaksiyonu ile R₁-Pd(II)-OH ara ürünü ile reaksiyona girer. Transmetalizasyon reaksiyonu ile R₁-Pd(II)-R₂ ara ürünü elde edilir. Ardından, son ürünü vermek ve orijinal Pd (0) bileşiğini yeniden üretmek için indirgeyici (redüktif) eliminasyon gerçekleşir. Çeşitli katalizörler, ligandlar ve çözücüler içeren farklı katalitik sistemlere bağlı olarak, katalitik döngüde ligand veya çözücü birleşmesi ve ayrışması dahil ek işlemler vardır. Oksidatif katılma, transmetalizasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarından oluşan ara ürünlerin oluştuğu, izolasyon veya spektroskopik analizler ile karakterize edilerek belirlenmiştir.



Şekil 3.23: Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun katalitik döngüsü [76].

Oksidatif katılma, katalitik döngüdeki hız belirleyici adımdır ve nispi reaktivite I> OTf> Br> Cl sırasında azalır. Pd (0) kompleksini içeren oksidatif katılma, alkil halojenür karbonunda konfigürasyonun stereokimyasal olarak inversiyonunun kesin kanıtına dayanan bir S_N2 tipi mekanizma ile yürür. Mekanistik çalışmalar, görünüşte basit oksidatif katılma adımının, başlangıçta oluşan cis izomerinden daha kararlı trans izomerine kadar dört eşzamanlı izomerizasyon yolundan oluştuğunu ortaya koymuştur (Şekil 3.24) [77].

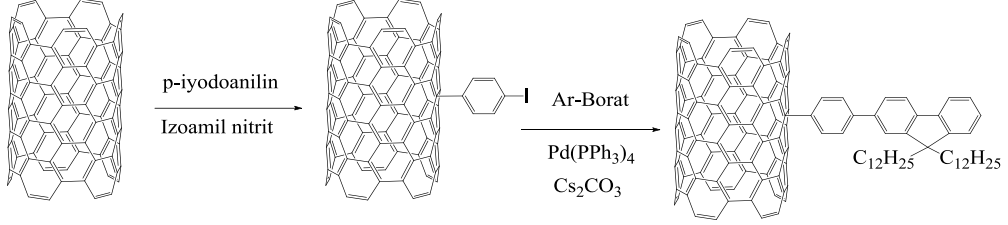


Şekil 3.24: Cis izomerden trans izomere izomerizasyonun gösterimi [77].

3.6.2 Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonunun Nanotüplerin Modifikasyonundaki Uygulamaları

2006 yılında Cheng ve arkadaşları ilk defa tek duvarlı karbon nanotüplerin yüzeylerinin Suzuki-Miyaura reaksiyonu ile fonksiyonelleşmesi amacıyla kovalent olarak bağlanmış π-konjuge porfirin, floren ve bithiofen kromoforlar bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla diazonyum tepkimesi üzerinden TDKNT'leri p-iyodofenil ile fonksiyonelleştirmişlerdir [78]. Bu ürün ve porfirin, fluoren ve bithiofennin boronik ester türevlerinin Suzuki reaksiyonları Cs₂CO₃ bazı varlığında ve Pd(PPh₃)₄ katalizörü kullanılarak

gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.25). Bu kromofor süstitüe TDKNT'lerin fotofiziksel karakterizasyonu UV/VİS adsorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir [79].



Şekil 3.25: Suzuki reaksiyonu ile floresan süstitüe TDKNT sentezi.

Ancak KNT'lerin modifiye edilmesiyle Pd aşılınmış materyeller Suzuki reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır [80-86].

4. ADSORPSİYON

Herhangi bir yüzeyde veya ara yüzeyde herhangi bir maddenin miktarının artması ya da derişiminin yükselmesine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon herhangi iki farklı fazın ara yüzeyinde gerçekleşebilir. Bu fazlar sıvı-gaz, katı-gaz, sıvı-sıvı ve sıvı-katı olabilir [87]. Adsorpsiyon prosesi, fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır [88]. Adsorpsiyon işleminde, adsorplayan maddelere adsorban ya da adsorbent denir. Adsorplanan (birikim gösteren) maddelere ise adsorbat adı verilir [87-92]. Çevre kirliliğinin azaltılmasında, kirlilik oluşturan maddelerin sıvı ya da gaz ortamlarından katı adsorbent yüzeylerine tutundurulularak giderilmesi en çok kullanılan adsorpsiyon yöntemlerindendir [15,53]. Katı adsorbent yüzeylerindeki aktif merkezlere iyon ya da moleküllerin tutunması adsorpsiyon, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon işlemidir [88].

Endüstriden ortaya çıkan tehlikeli atıklarının arıtılmasında son yıllarda klasik arıtım teknolojilerine alternatif arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi yapılmaktadır. Bu atıklar yüksek oranda toksik mineraller ve organik bileşikleri içermektedir. Bu toksik materyaller, çevreye verdiği zararların yanında arıtma sistemlerinin çalışmasını da olumsuz olarak etkilemektedir [93-94]. Adsorpsiyon bu toksik maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir. Atıksulardan madde gideriminde adsorpsiyon sık sık kullanılan yöntemlerdendir. Son yıllarda adsorbanlar, bir çözülden seçimli olarak istenilen materyeli (ağır metaller, askıda katı madde, koku, organik materyeller, boyar maddeler, toksik iyonlar gibi) uzaklaştırmak için kullanılmaya başlanmıştır [95-99]. Hacmi yüksek olan atıksularda ve yüzey sularında eser miktarlarda bulunan istenmeyen madde uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon sık sık kullanılmaktadır [100-101].

Endüstri sistemlerinde aktif silika, silika jel, alümina, makroporöz reçineler ve aktif karbon en çok kullanılan adsorban maddelerdir. İçme suyu arıtma sistemlerinde çoğunlukla aktif karbon kullanılmaktadır [91-92]. Ancak aktif karbonun arıtma işleminden sonra geri kazanımında gerekli kimyasalların maliyetinin yüksek olması sebebiyle, farklı adsorbanların geliştirilmesi üzerine çalışmalar başlamıştır [102-103].

4.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir; adsorbat maddenin sudaki çözünürlüğü, adsorbat maddenin molekül yapısı, adsorbana bağlı grupların konumları, adsorbent yüzey alanı, adsorbentın gözenek yapısı, sıcaklık, pH ve temas süresi [15,88,102,104].

4.1.1 Adsorban Yüzey Alanı

Adsorbanın yüzey alanı, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin gerçekleştiği yerdir. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey alanı arttıkça genellikle artmaktadır. Yüzey alanının küçülmesi adsorban maddenin temas yüzey alanını azaltmaktadır. Yüzey alanının büyümesi adsorbanın birim hacmindeki yüzey alanını azaltmaktadır [89].

4.1.2 Adsorban Miktarı

Adsorpsiyon işleminde adsorban miktarı, adsorplanacak maddenin sıvı çözeltilerden uzaklaştırılmasında oldukça önemli bir parametredir [105]. Adsorban miktarındaki artış, adsorbat madde ile etkileşecek yüzey alanını artırmaktadır. Ortamdaki adsorban yoğunluğu belirli bir değerin üzerine çıktığında, adsorban ile adsorbat partiküllerinin yüzey alanları birbirlerini etkileyeceğinden ve aktif yüzey alanlarında azalmalara sebebiyet vereceğinden, adsorpsiyonun azalması söz konusu olacaktır [15,89].

4.1.3 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltilerin pH değeri, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi etkileyerek adsorpsiyonu doğrudan etkilemektedir. Moleküllerin, spesifik pH aralıklarında çözücülerde çözünürken bu aralığın dışına çıkılması durumunda çökebilmektedir. pH çözeltideki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının bir fonksiyonudur. Adsorbentın yüzeylerinde bulunan grupların ortamın pH değerine göre pozitif ya da negatif olarak yüklenmesi ile çözeltilerdeki adsorbat iyonlarının adsorplanmasını engelleyebilmektedir. Genellikle pH değeri artması metal iyonlarının daha çok adsorplanmasını sağlamaktadır. Bu durum çözeltide bulunan H_3O^+ ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarışın azalmasından kaynaklanmaktadır [15,88,89].

4.1.4 Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı adsorpsiyonu etkileyen önemli fiziksel parametrelerden birisidir. Katı yüzeylere adsorbatların tutunma oranı karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak

artmaktadır. Ayrıca karıştırma hızı, çözültedeki taneciklerin arasındaki fiziksel veya kimyasal bağlanmaları etkilemektedir. Yüksek ya da düşük karıştırma hızlarında adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmektedir. Bununla beraber optimum karıştırma hızlarında adsorban ve adsorbat arasında en iyi ilişki sağlanacaktır. Karıştırma hızı düşük olduğunda adsorban yüzeyinde çözücü katmanları çok olacak ve dolayısıyla difüzyon hızı adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olacaktır. Fakat en uygun karıştırma işlemi uygulandığında, difüzyon hızından por difüzyon hızına doğru bir geçiş olacaktır ve adsorpsiyon kapasitesi artacaktır [106].

4.1.5 Sıcaklık

Sıcaklığın artması ile sıvı içerisindeki taneciklerin çarpışma ve etkileşme hızı artacaktır. Adsorpsiyon mekanizması ekzotermik ise sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalacaktır. Ancak adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon yüzdesi azalacaktır [15,107].

4.1.6 Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi, adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Adsorpsiyon başlangıçtaki yüksek yüzey alanı sebebiyle hızlı gerçekleşirken, temas süresinin artmasıyla bağlanmaların gerçekleşebileceği adsorban yüzey alanı azalacak ve adsorpsiyon bir süre sonra dengeye ulaşacaktır. Denge değerine ulaşıldığında dış yüzeylerin yerine adsorpsiyonun, adsorbentin iç yüzeylerinde ve mevcut bağlanmaların üst katmanlarından gerçekleştirilmesi sebebiyle iç yüzeylerde nispeten daha az adsorpsiyon gözlemlenmektedir. Bu da adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olmaktadır [53].

4.2 Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere 3 tür adsorpsiyon vardır.

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplayan ve adsorplanan moleküllerin yüzeylerindeki aktif bölgeler arasında hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri ve zayıf Vander Walls bağları ile gerçekleşen tersinir etkileşimlere fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda sırasında elektron alışverişi ve yeni kovalent bağ oluşumu gerçekleşmez. Yüzeğe tutulan adsorbatlar, fiziksel adsorpsiyonda hareketlidir [88]. Ayrıca zayıf etkileşimler sebebiyle hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon aynı zamanda gerçekleşir. Bu sebeple adsorpsiyon prosesi yavaştır. Fiziksel

adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık -20 kJ/mol'dür. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak gerçekleşebilir. Tersinir olması (adsorpan sürekli rejenere edilerek kullanılabilir) ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi sebebiyle oldukça önemli endüstriyel uygulamalarda tekrar tekrar kullanılır [90].

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban molekülleri aktif bölgelerine adsorbat molekülleri kimyasal kovalent bağlarla tutunmaktadır. Bu bağlar oluşurken elektron alışverişi ya da ortaklaşa kullanımı söz konusu olduğundan fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlüdürler. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyon kadar karşılaşılmamasına rağmen adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür (-200 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla doğru orantılıdır. Adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşen tersinmez bir mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir [88].

4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektriksel çekim adsorpsiyonu olarak da adlandırılabilen, adsorplanan ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim üzerinden gerçekleşmektedir. İyon değişimi gerçekleşebilmesi için adsorplanan ile adsorplayanın zıt yüklere sahip olması ve bu sayede birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlarla, çapı küçük iyonlar daha fazla adsorplanmaktadır [108].

4.3 Adsorpsiyon Formülasyonu

4.3.1 Adsorpsiyon Yüzdesi (% AY)'nin Hesaplanması

Adsorpsiyon yüzdesi (% AY), başlangıç konsantrasyonu bilinen bir adsorplanan maddenin konsantrasyonundaki azalmadan yararlanarak hesaplanmaktadır. Buna göre;

$$\% AY = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu, C_e ise ilgili prosedür takip edildikten sonra elde edilen son konsantrasyonu temsil etmektedir.

4.3.2 Adsorpsiyon Kapasitesinin (q_e)'nin Hesaplanması

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanların ve adsorbatları içeren bir çözeltide adsorpsiyon ve

desorpsiyon dengeye ulaştığında dengede ne kadar adsorbat kaldığının belirlenmesi ve adsorbanlar tarafından ne kadarının adsorplanabildiğinin belirlenmesi amacıyla oldukça önemlidir [15,52-53,109].

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (4.2)$$

Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e dengedeki iyon konsantrasyonu (mg/L), V ilave edilen tuz karışımının hacmini (L), W ise adsorbent madde miktarını (mg veya g) temsil etmektedir [15,53].

4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi düzensiz bir halden daha düzenli duruma geçme durumunu içermektedir. Yani adsorplanan bir katı yüzeyinde birikerek düzenli hale geçerler. Bu durumda düzensizliğin ölçüsü olan entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için reaksiyon entalpisinin ve serbest Gibbs enerjisinin negatif olması (egzotermik) gerekmektedir. Adsorpsiyonun serbest Gibbs enerjisinin negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

Entropi değişimi (ΔS^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0) şu şekilde yazılabilir;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.3)$$

Burada ΔS^0 , ΔH^0 ve ΔG^0 'nin birimi kJ/mol'dür. T ise mutlak sıcaklık olup birimi Kelvin (K)'dir [110-111].

Sabit sıcaklıkta sıvı-katı sisteminde gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin serbest Gibbs enerjisini bulmak için denge sabitinin hesaplanması gerekmektedir. Denge sabiti K_c şu şekilde hesaplanabilir;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.4)$$

Burada K_c denge sabiti, C_a adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L) ve C_e çözültide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L) simgelemektedir. Eşitlik (4.4) kullanılarak

hesaplanan K_c denge sabiti değerlerinin başlangıç tuz konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun kesim noktası K_c^0 değerini verecektir. Elde edilen K_c^0 değeri Eşitlik 4.5’de yazılırsa adsorbanların serbest Gibbs enerjileri elde edilir [91].

$$\Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln(K_c^0) \quad (4.5)$$

4.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban, adsorbat ve sıcaklığın sabit oması durumunda çözeltilerden adsorpsiyon sadece derişime bağlıdır. Bu sebeple adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi bir adsorpsiyon sisteminin denge halini göstermek için kullanılan denklemlerdir. Adsorpsiyon izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, gözenek hacminin, boyutsuz dağılma sabitinin, adsorpsiyon ısısının, adsorpsiyon yoğunluğunun belirlenmesine olanak sağlar. En yaygın izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir.

Bir adsorpsiyon olayının hangi izotermi göre gerçekleştiği Langmuir ve Freundlich izotermi grafiklerinin korelasyon sabitlerinin (R^2 değerleri) büyüklüğüne göre belirlenir. En büyük korelasyon sabitine sahip olan izotermi göre adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bazen adsorpsiyon her iki izotermi göre gerçekleşebilmektedir [87,100,103,105,107].

4.5.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi bazı varsayımlar dayanan Irving Langmuir tarafından geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonradan geliştirilen izotermi bu izotermi denklemleri üzerinden oluşturulmuştur [112-113]. Bu varsayımlar;

- Adsorpsiyon tek tabaka üzerinden gerçekleşir.
- Adsorbentın tüm yüzeylerindeki aktif bölgeler eşitir ve herbiri en çok bir adsorbat bağlayabilir. Bu sebeple oluşan tabaka bir moleköl kalınlığındadır.
- Adsorbent yüzeyinde yer alan aktif gruplar adsorbat iyonlarına eşit çekim uygular.
- Adsorbat, adsorban üzerindeki aktif bölgelerin herhangi birine bağlanırken bağlandığına yakın (komşu) aktif bölgelere adsorbatın bağlanmasını etkilemez.
- Adsorpsiyon prosesi, adsorpsiyon dengeye ulaştığında maksimum adsorplama miktarına ulaşır.

- Adsorpsiyonun tamamı aynı mekanizma üzerinden yürür ve oluşan kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorbanın tüm yüzeyleri homojendir.

Langmuir denklemi şu şekildedir:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (4.6)$$

Langmuir denklemi lineer forma düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (4.7)$$

Lineer Langmuir denklemindeki C_e/q_e değerleri, C_e değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, grafiğin kayım değeri $1/(K_L \cdot q_{max})$, grafiğin eğimi ise $1/q_{max}$ olur. K_L ve q_{max} değerlerinin belirlenmesi adsorpsiyonun doğasının belirlenmesi için önemlidir.

Bu denklemde; q_{max} adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g), K_L adsorpsiyon entalpisine ve sıcaklığa bağlı Langmuir izotermi sabitini (L/mol), C_e adsorplanan maddenin denge konsantrasyonunu (mg/L), q_e denge durumunda adsorbanın birim miktarı tarafından adsorplanmış madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Langmuir izoterminin elverişliliğini bulmak için boyutsuz dağılma sabiti (R_L) hesaplanabilir. Bu denklem adsorpsiyon entalpisine bağlı sabit ve başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması Langmuir izoterminin adsorpsiyona elverişlilik durumunu sağlandığını gösterir. R_L sabiti şu şekilde hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4.8)$$

Burada $R_L > 1$ ise izoterm elverişli değil, $R_L = 1$ ise izoterm lineer, $0 < R_L < 1$ ise izoterm elverişli, $R_L = 0$ ise izoterm tersinmezdir.

4.5.2 Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminde yola çıkarak ve bazı varsayımlar ve gelişimlerle adsorpsiyon prosesi yeni bir deneysel denklem ile ifade edilmiştir. Freundlich izotermine göre adsorbanın yüzeylerindeki aktif adsorpsiyon gruplarının heterojen olduğu kabul edilir [114]. İzoterm basit yapısı, sık sık Langmuir izoterminden daha kolay kullanılmasına olanak sağlar.

Freundlich denkleminin non-lineer formu şu şekildedir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.9)$$

Freundlich denkleminin lineer formu her iki tarafın logaritması (Ln) alınarak şu şekilde yazılabilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4.10)$$

Bu lineer denklemde $\ln q_e$ değerlerinin $\ln C_e$ değerlerine karşı grafiği çizilirse elde edilen doğrunun denkleminin kayımlı $\ln K_F$ değerini, eğimi ise $1/n$ değerini verir. Burada C_e ve q_e sırasıyla adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L) ve birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g) simgelemektedir. n ifadesi birimsiz bir sabit olup adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsünü vermektedir. n değerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyonu gösterir. Ancak $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey de o kadar heterojendir. K_F deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi sabiti (L/g) olup adsorpsiyon kapasitesine ait bir sabittir. K_F 'nin büyük değerlere sahip olması adsorbent ile adsorbatın birbirini çok iyi etkilediğini göstermektedir [87,90,92,115].

Dar aralığa sahip bir konsantrasyon serisi kullanılarak elde edilen veriler deneysel olarak dağınık bir grafik oluşturuyorsa, Langmuir ve Freundlich izotermine uyuşup uyuşmadığını belirlemek oldukça zordur [90].

4.6 Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyon birçok endüstriyel proste arıtma işlemlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kullanılan materyellerin tekrar kullanılabilirliği göz önüne alınarak birçok adsorban ve adsorbat geliştirilmiştir.

2001 yılında yayınlanan yapılan bir çalışmada asit ile aktive edilmiş perlit numuneleri ile adsorpsiyonu kullanılarak bakır (II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona pH, iyonik etki, sıcaklık değişiminin etkisini incelemişlerdir. Bakır (II) adsorpsiyonunun pH'ın artması ile arttığını, asit aktivasyon miktarının, sıcaklığın, iyonik etkinin artmasıyla ise azaldığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyonun doğasını, Langmuir ve Freundlich izotermi ile aydınlatarak adsorpsiyon sabitlerini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar ışığında perlit numunelerinin düşük maliyetle metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır [115]. Alternatif adsorban olarak kaolinitin kullanıldığı bir çalışmada, bakır (II) iyonları sulu çözeltiden uzaklaştırılmaya çalışılmıştır [107]. Bakır (II) adsorpsiyonu için pirinç sapı ve sepiyolit de kullanılmıştır [103], [116]. Bu çalışmalar karşılaştırıldığında en yüksek bakır (II) adsorpsiyonu, adsorban olarak sepiyolit kullanıldığında gözlenmiştir ($q_{max} = 60,60 \times 10^5$ mg/g). Bu sonuçlara göre bu adsorbanlar atıksulardan metal gideriminde kullanılabilirler.

Adsorpsiyonun maliyeti göz önüne alınarak yapılan bir diğer çalışmada çinkonun, ham perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorplanarak uzaklaştırılması çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi ile adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Çözelti pH'sı, adsorbent miktarı ve adsorbat derişimi adsorpsiyon verimini etkileyeceği için uygun optimum koşulların belirlenmesi yapılmıştır. Buna göre perlitin 60 saat gibi uzun bir sürede dengeye ulaştığı, en uygun 7,5 pH'ta en çok adsorpsiyonun görüldüğünü, adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyonunun arttığını, kitosan modifiye perlitin adsorpsiyonunun 15 saat gibi bir sürede dengeye ulaştığını, en uygun pH'ın 5,5 olduğunu rapor etmişlerdir. Sonuç olarak farklı gruplarla modifiye edilen perlit adsorbanlarının adsorpsiyonda potansiyel kullanıma sahip olabileceğini bildirmiştir [88].

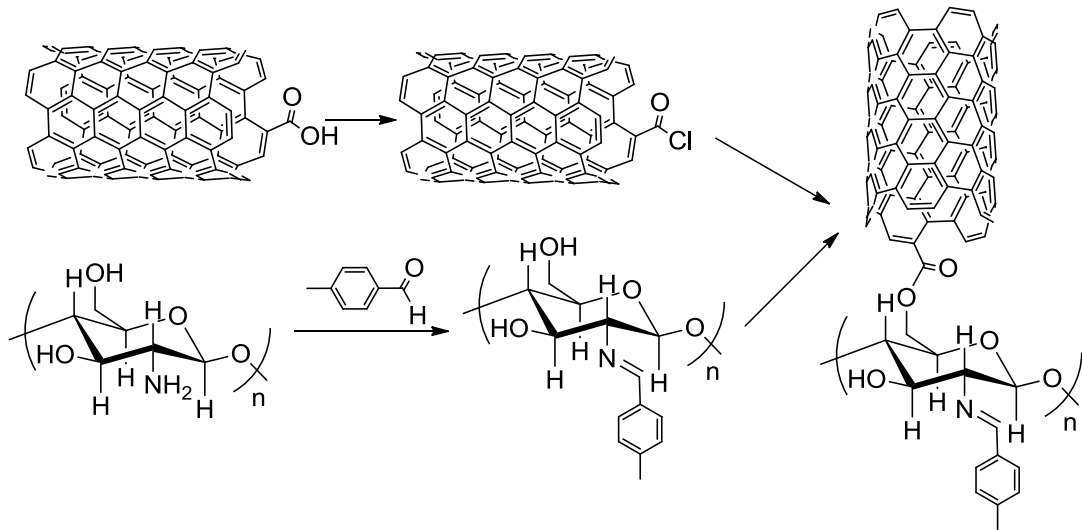
Aktif karbon su arıtma sistemlerinde çok fazla kullanıma sahip bir diğer önemli adsorbandır. Aktif karbon filtreleri sularda fazla klorun tutulmasında ve organik ve kimyasal kirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [117]. Aktif karbon, organik materyallerin oksijensiz ortamda yakılması ile elde edilen materyallerin aktive edilmesi ile elde edilir. Bu işlem aktif karbonun yüzeylerindeki porların açılmasını sağlar. Bu porlar sulardan kirleticilerin yakalanmasında görev alan gözeneklerdir. 2009 yılında yapılan bir çalışmada da bu sebeple aktif karbon linyit kömüründen elde edilerek krom (VI), bakır (II) ve kadmiyum (II) ağır metallerini adsorplama mekanizması, adsorpsiyon termodinamiği ve

türü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre fiziksel adsorpsiyonla sıcaklık, pH, adsorpsiyon denge süresi ve adsorbat derişiminin etkilerini incelemiştirler [92].

Bir diğer çalışmada, granül aktif karbona nikel (II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. pH=5’de ve Langmuir izotermi üzerinden nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleştirildiğini belirlemiştirler [114].

Aktif karbonun karboksillenmesi ve sonrasında dietilen amin ile kondensasyon reaksiyonuyla serbest amin içeren aktif karbon numuneleri elde edilmiştir. Bu adsorban Fe (III), Hg (II), Pb (II), Cr (III) iyonların karşı hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyona sahip olduğunu, metallerin adsorpsiyonunda kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir [53].

Bunun yanında bazı çalışmalarda karbon nanotüpler de adsorpsiyon amacıyla kullanılmıştır. Açıl süstitüe ÇDKNT üzerinden gerçekleştirilen bir diğer çalışmada shiff bazı içeren kitosan esterleşme tepkimesi ile ÇDKNT’e bağlanmıştır (Şekil 4.1). Elde edilen ürün biyolojik ve çevresel öneme sahip numunelerden vanadyum, krom, bakır, arsenik ve kurşun ağır metallerinin belirlenmesinde kullanılmıştır [94].



Şekil 4.1: Dai ve arkadaşları tarafından vanadyum, krom, bakır, arsenik ve kurşun ağır metallerinin adsorpsiyonu amacıyla sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı-kitosan süstitüe çok duvarlı karbon nanotüpler.

Çok duvarlı karbon nanotüplerle gerçekleştirilen diğer adsorpsiyon çalışmaları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Bazı modifiye ÇDKNT'lerin adsorpsiyon uygulamaları.

Adsorban	Adsorbat	Referans
2-aminobenzotiyazol süstitüe ÇDKNTler	Pb	[52]
İminodiasetik asit süstitüe ÇDKNTler	As, V, Cr, Cu, Pb, Co, Cd	[6]
Etilendiamin süstitüe ÇDKNTler	Cr, Pb, Fe	[53]
Hemimisel süstitüe ÇDKNTler	As	[118]
Amonyum 1-pirolidin ditiyokarboksilat süstitüe ÇDKNTler	Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni	[119]
D2EHPA-TOPO süstitüe ÇDKNTler	Cu, Zn, Ni	[120]
o-Kresolftalyn kompleksün süstitüe ÇDKNT	Cu, Co, Pb, Ni	[104]
ÇDKNT-COOH	Cu, Zn, Mn, Pb	[121]
Amino/tiyol süstitüe ÇDKNTler	Hg	[15]

4.7 Hidrojen Depolama

Hidrojenin enerji amacıyla kullanılması yeni bir teknoloji olsa da hidrojen üretimi oldukça eskidir. Dünya üzerinde, çeşitli ülkelerde her sene 500.000.000.000 m³ hidrojen gazı üretilerek, farklı koşullarda depolanarak ve taşınarak kullanılmaktadır. Organik kökenli petrol gibi yakıtlar çevreye büyük oranda kirlilik salmaktadır. Yaklaşık son yarım asırdır fosil yakıtların alternatifi olabilecek temiz yakıtlar aranmaktadır. Bu çerçevede son yıllarda yenilenebilir enerji kaynakları ve hidrojen gazı teknolojisi ve yakıt olarak kullanımı için araştırmalar yapılmaktadır. Hidrojen, temiz yanmasından dolayı benzinin en iyi muadili olan potansiyel yakıt olarak kabul edilmektedir. Yandığında sadece su üretir. Ek olarak birçok önemli avantaja sahiptir. Bilinen herhangi bir yakıtın ağırlık birimi başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Kilogram başına petrolden üç kat daha fazla enerji üretir. Benzin, dizel veya doğal gaz kadar zararsızdır ve mevcut fosil yakıtlara bir çözüm sunarak her yerde üretilir. Aynı zamanda ciddi dezavantajları da vardır. Bunlardan en önemlisi, ortam koşulları altında, havadan 10 kat daha düşük bir yoğunluğa sahip olmasıdır. Ancak hidrojen gazının en büyük problemlerinden birisi depolanmasıdır [122-123]. Ayrıca üretiminde de ciddi problemler mevcuttur. Buna rağmen gelişen teknoloji ve laboratuvar çalışmalarıyla, hidrojen depolanması için başarılı adımlar atılmıştır. Yenilenebilir enerji ailesinin en popüler üyesi olan hidrojenin; yakıt olarak kullanılması, depolanmasının ve işlenmesinin güvenilir olmasına bağlıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda katı içerisine adsorbe ederek depolama oldukça başarılı sonuçlar vermiştir [124].

Nanotüplerin en büyük dezavantajı yüksek maliyetleridir. Ancak yine de yapılan deneylerde hidrojen tutma oranı % 70'lere ulaşmıştır. Nanotüplerdeki adsorpsiyon işlemi karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile

gerçekleşmektedir. Hidrojen depolamanın yanında hidrojen kullanarak elde edilen enerji sistemlerinde de kullanılabilir. Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanmaktadır;

- Fiziksel depolama (adsorpsiyon): Zayıf Van der Waals kuvvetleri ile katı yüzeylerine bir kuvvet ile depolanan hidrojen, kuvvetlerin sona erdirilmesiyle yeniden elde edilebilir.
- Kimyasal depolama: Hidrojen, adsorban yüzeyindeki atomlara kovalent bağlarla bağlanır. Adsorban üzerine adsorbe edilen hidrojenin yeniden elde edilmesi için sıcaklık gibi bir enerjiye ihtiyaç duyulur ve adsorban deforme olacağından geri kazanılamaz.

Hidrojenin metan gazından ayrıştırılarak elde edilmesinde hidrojen ve karbonlu ürünler oluşmaktadır. Karbon monoksit ve karbon dioksit hidrojen ile birlikte oluşan diğer yan gazlardır. Bu gazlardan metan molekülünün ayrışmasıyla hidrojen ve karbon ürünleri oluşmaktadır. Bu sebeple oksijen içeren bileşiklerin metanın ayrışma sıcaklığına ulaşmadan uzaklaştırılması gerekir. Hidrojenin potansiyel uygulamalarından önce ucuz, güvenli bir şekilde depolaması önem arz etmektedir. Son yıllarda farklı depolama teknolojileri güvenli ucuz bir şekilde keşfedilmiştir [125].

Karbon nanotüplerin geniş yüzeyleri ve doymamış yapıları, adsorpsiyonla hidrojen depolamada kullanılmaya potansiyeli olarak görülmüş ve birçok bilim insanının dikkatini çekmiştir [126-128]. 1997'den başlamak üzere karbon nanotüpler umut verici bir depolama malzemesi olarak görülmüştür. Bu sebeple teorik ve deneysel olarak birçok bilim insanı karbon nanoyapılarının hidrojen depolama kapasitesini araştırmıştır. Bu çabalar her zaman başarılı olmamakla birlikte genel olarak çelişkili olduğu gözlenmiştir. Teorik modelleme hidrojen ve adsorban nanomalzemelerin arasındaki etkileşimin doğası, hidrojen depolamanın temel mekanizmalarını göstermektedir [123].

1997 yılında yapılan çalışma ile tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) hidrojen depolama amacıyla kullanılabilirliği test edilmiştir. Buna göre porlara sahip materyeller içerisinde hidrojen depolanabiliyorsa, nanotüpler bir çapa sahip olduklarından içerisinde de hidrojen depolanabilir. TDKNT'lerin iç çapı ÇDKNT'lere kıyasla daha küçük olduğundan bir gaz dar iç çap içerisinde yüksek oranda yoğunlaşabilir. Sıcaklık kontrollü bir desorpsiyon cihazıyla TDKNT'ler içerisinde gaz yoğunlaştırılabilirliği gözlenmiştir. TDKNT'ler için

gerçekleştirilen çalışmada her TDKNT, kütlece yaklaşık % 5-10 arasında gravimetrik depolama yoğunluğu göstermiştir [3].

1999 yılında Chen ve arkadaşları alkali içeren karbon nanotüplerin yüksek hidrojen adsorpsiyonu gösterdiğini bildirmiştir. Lityum ve potasyum içeren karbon nanotüplerin, oda sıcaklığından 400 °C'ye ağırlıkça % 14 - 20 hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirdiğini belirlemişlerdir [129]. Ancak Yang deneylerini çoğalttığına, bu yüksek hidrojen depolamasının, esas olarak neme ve alkali metal katkılı KNT'lerde alkali türlerle reaksiyona girmesiyle kazanılan ağırlığa bağlı olduğunu ve bu nedenle saf hidrojen depolamasından gelen katkının sınırlı olduğunu bildirmiştir [130].

Ortalama çapı 1.85 nm olan bir başka TDKNT ile gerçekleştirilen hidrojen depolama çalışmasında yaklaşık 500 mg ağırlığında bir nanotüpün mütevazı bir yüksek basınç altında (~10 MPa) kütlece % 4,2 hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca adsorbe edilen hidrojenin üstündeki basınç ve sıcaklık serbest bırakıldığında % 78,3'ü kolayca desorpsiyon olurken depolanan hidrojenin kütlece % 0,9'unun salınımı için ısıtılmasına gerek duymuşlardır. TDKNT'lerin kolayca üretilibilmeleri, oda sıcaklığında tekrarlanabilir ve mütevazı yüksek hidrojen depolaması gösterebildiklerinden etkili bir hidrojen depolama materyali olarak sınıflandırılabilir [131].

Tek duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolaması için teorik bir moleküler simülasyon olan üçgen diziliş yöntemi ile 77 K ve 298 K'de gravimetrik olarak hidrojen depolama kapasitesi belirlenmiştir (kütlece % 33). Elde edilen sonuçlara göre üçgen dizi yöntemine göre ~160 bar basınç altında Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'nın (US DOE) kapalı ve açık TDKNT'lerin hidrojen depolama hedefine ulaşılabilmiştir. Oldukça dar çapa sahip olan nanotüplerin daha yüksek depolama gerçekleştirebildiği hesaplanmıştır [122]. Ayrıca farklı adsorbanların hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi amacıyla silika, alümina, zeolit, grafit, aktif karbon, karbon nanofiber materyalleri ile 1 bar basınç altında ve 77 K sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sadece uygun çapa sahip hacimli bir mikropor içeren adsorbanların daha iyi hidrojen depolamaya sahip oldukları gözlenmiştir. Zeolit sınırlı gözenek yapısı sebebiyle düşük hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Aktif karbon ve karbonlu yapıların hidrojen depolamada nispeten daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [132].

Ritschel ve arkadaşları farklı karbon nanoyapılarının (TDKNT'ler, ÇDKNT'ler ve KNF'ler) hidrojen depolama kapasitesini incelemiştir. Saflaştırılmış TDKNT'ler, oda sıcaklığında ve 45 bar basınç altında % 0,63'lük bir geri dönüşümlü depolama kapasitesi göstermiştir (ÇDKNT ve KNF'lerin hidrojen depolama kapasitesi TDKNT'lerden daha düşüktür) [133].

Kajiura ve arkadaşları tek duvarlı nanotüplerin (TDKNT'ler), çok duvarlı nanotüplerin (ÇDKNT'ler) ve nanofiberlerin (KNF'ler) oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasitesini 8 MPa basınç altında ağırlıkça maksimum % 0,43 (saflaştırılmış TDKNT'ler için elde edilir) olarak elde etmiştir [134].

Gerçekleştirilen bu çalışmalardan sonra 2010 yılında Liu ve arkadaşları, karbon nanotüplerin (KNT'ler) literatürde bildirilen hidrojen depolama özelliklerinin ~12 MPa basınç altında ağırlıkça % 1,7'den az olduğunu bildirmişlerdir. Bu sonuca, KNT'ler için özel olarak tasarlanmış bir volumetrik ölçüm düzeneğini kullanarak farklı tipteki KNT'lerin hidrojen depolama kapasitesini ölçerek ulaşmışlardır. Bu değer ABD Bakanlığı tarafından yerleşik hidrojen depolama sistemleri için belirlenen ölçütün çok altında olması, saf KNT'lerde hidrojen alımının araştırılmaya değer olmadığını göstermektedir. Bu sebeple modifiye edilmiş KNT'lerin kinetikleri geliştirilerek hidrojen depolama sistemlerinde kullanılan metal hidrür ya da kompleksler gibi malzemelere bir katkısının olması hedeflenmektedir [135].

Bu sonuçlar ışığında hidrojen depolama çalışmaları daha çok metal ve metal kompleksleri içeren nanopartiküllere çevrilmiştir [136-139]. Bununla birlikte, H₂ ile adsorban malzeme arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri etkileşimi baskın olduğu için, ortam koşulları altında sadece küçük bir miktar depolanabilmektedir. Nanotüplerin fiziksel adsorpsiyon ile hidrojen depolayabilen hafif nanoporlar, heteroatomlar ve hafif metal atomları içeren materyalleri sentezlenirse H₂ gazı ile adsorban arasındaki bağların güçlenmesi sağlanabilecek ve hidrojen depolama oda koşullarında yüksek oranlarda gerçekleştirilebilecektir [123-140].

5. FOTOLÜMİNESANS ÇALIŞMALARI

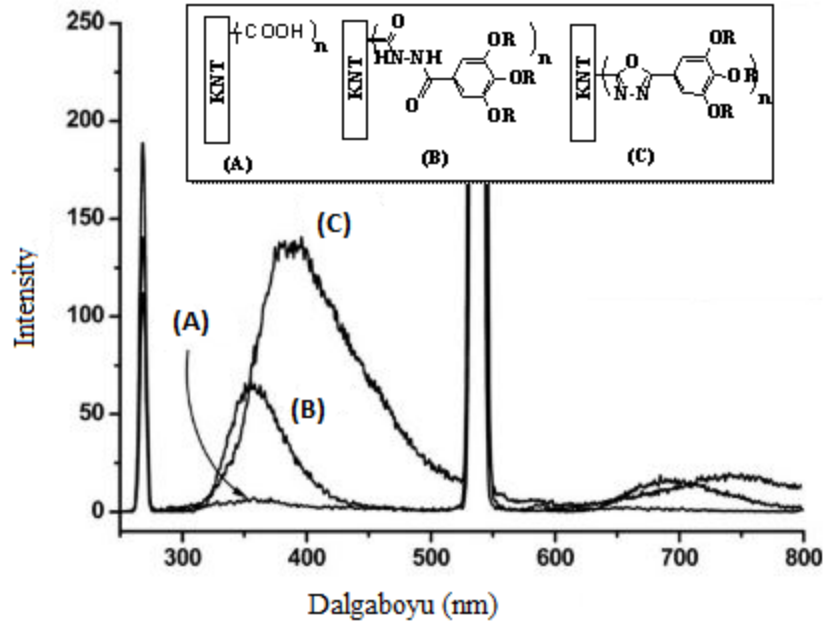
Lüminesans, herbir fazdaki maddelerde görülebilir. Heteroatomları içeren bileşikler, benzen halkası içeren bileşikler, naftalin türevleri, metal içeren inorganik bileşikler lüminesans maddelere örnek olarak gösterilebilir. Lüminesans, bir maddenin uyarılmış halden temel enerji haline geçmesiyle meydana gelmektedir. Atomların tayfları çizgisel iken moleküllerin bantlar şeklindedir [141-142].

Eğer lüminesans olayı, bir atomun ya da molekülün ultraviyole (UV) ışık fotonları kullanılarak uyarılması ile yayılmasıyla gerçekleşiyorsa fotolüminesans (PL) adını almaktadır. Fotolüminesans radyasyonu floresans ve fosforesans olmak üzere iki kategoride sınıflandırılabilir. Işıma süresi 10^{-8} saniyeden daha kısa sürelerde tamamlanırsa floresans, 10^{-8} saniyeden bir kaç saate sürerse fosforesans adını alır. Genellikle mavi renk ışıma 450-500 nm arasında gerçekleşir [143].

Fotolüminesans tekniği materyallerin yüzeyindeki aktif bölgelerin yapısını ve özelliklerini belirlemek için sık sık kullanılan bir yöntemdir. PL tekniği yüzeylerde gerçekleşen tepkimeleri anlamak için kullanılabilir. Ayrıca PL deneyleri maddelerin yüzeylerini ve elektronik yapısını temassız ve tahribatsız olarak belirlemeye yardımcı olabilir. PL çalışmaları tepe emisyon dalga boylarının ve kuantum verimlerinin belirlenmesi için de kullanılabilir. Son olarak safsızlık ve modifikasyon sonrası moleküllerdeki özellikleri incelemek için kullanılabilir [144-146].

KNT'lerin bir diğer özelliği de lüminesans davranışına sahip olmasıdır [4,147-150]. Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT'ler) fotolüminesans (PL) spektrumlarında birçok keskin emisyon bandına sahiptir ve organik floroforlar, foto-beyazlatma veya yanıp sönme gibi yarı iletken kuantum noktaları için tipik dezavantajlar göstermezler. TDKNT'lerin bu benzersiz özellikleri, düşük kuantum verimine rağmen biyolojik test alanındaki yeni uygulamalar için kullanılabilir. Çift (iki) duvarlı karbon nanotüplerden (İDKNT) gelen ışıldama ile ilgili bazı bilim adamlarının, iç kabuktan güçlü emisyon rapor ettiğini, bazılarının dış kabuk tarafından bastırıldığını ve bazılarının da ikisini de rapor ettiği gözlenmektedir. Bu emisyon bantları ayrıca bileşen nanotüplerin VHS'si (Van Hove tekillikleri) ile tanımlanmaktadır [146,151-152].

2007 yılında Li ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmada modifiye edilmiş nanotüpler, zaman tanımlı floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilen bir çalışma ile fonksiyonel gruplarından kaynaklanan foto-elektronik özellikler göstermiştir. Hem hidrazin modifiye KNT'ler (B) hem de 1,3,4-oksadiazol modifiye KNT'ler (C), 300 °C'nin altında iyi bir termal stabilite göstermiştir ve fonksiyonel materyaller olarak kullanılabilir. Modifikasyonların başarılı olduğunu, Şekil 5.1 de verilen PL spektrumu göstermektedir. Kloroform içerisinde dispersiye edilen bileşiklerden karboksillenmiş KNT'ler herhangi bir bariz emisyon bandı göstermezken, hidrazin modifiye KNT'ler (B) 350 nm'de, 1,3,4-oksadiazol modifiye KNT'ler (C) ise güçlü geniş bir bant ile 396 nm'de emisyon göstermiştir [153].

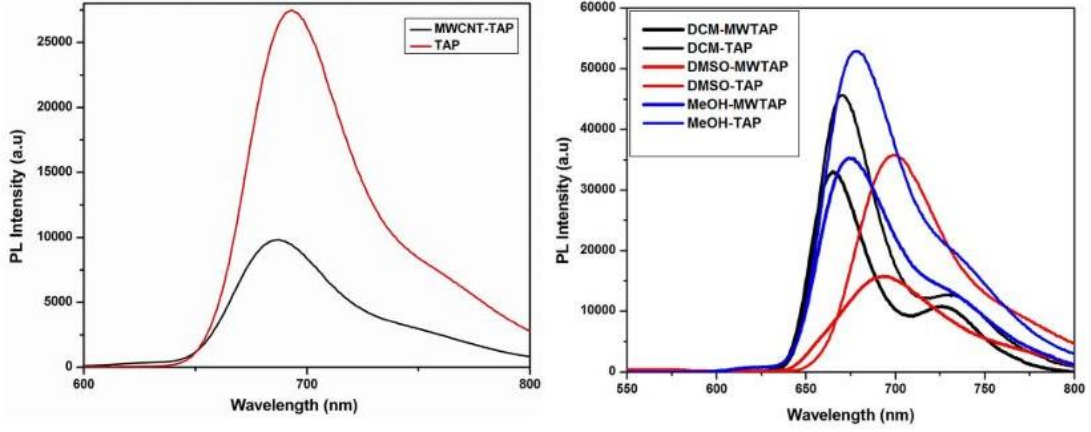


Şekil 5.1: Kloroform içerisinde, 270 nm'de uyarılma ile KNT-COOH'lerin (A), hidrazin modifiye KNT'lerin (B) ve 1,3,4-oksadiazol modifiye-KNT'lerin (C) zaman tanımlı floresans spektrumları [153].

PL deneylerinde ÇDKNT'lerin lüminesans şiddeti düşük iken 2-(4-aminofenil)-5-naftil-1,3,4-oksadiazol bileşiğinin lüminesans şiddeti çok yüksektir. 2-(4-aminofenil)-5-naftil-1,3,4-oksadiazol modifiye ÇDKNT'lerin fotolüminesans şiddetinin fonksiyonel gruptan dolayı arttığı gözlenmiştir [154].

2017 yılında çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) ile bir amit bağı üzerinden 5,10,15,20-mezotetra(4-aminofenil)porfirin (TAP) ile modifiye edilmiş yeni bir nano

hibridin sentezini bildirmişlerdir. ÇDKNT-TAP hibridindeki emisyon spektrumlarında TAP'ın farklı çözücülerde floresansla sönümlenmesi gözlenmiştir. Bu durum, kovalent modifikasyonun, porfirin tarafından ÇDKNT'e etkili enerji ya da elektron transferini kolaylaştırdığını göstermektedir. Farklı çözücülerde gerçekleştirilen deneyler, çözücüye bağlı fotolüminesans şiddetinin değiştiğini göstermektedir (Şekil 5.2) [155].



Şekil 5.2: ÇDKNT-TAP bileşiğinin PL spektrumu: DMF içerisinde (soldaki) ve DCM, DMSO, MeOH içerisinde (sağdaki) [155].

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Materyal

6.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tablo 6.1: Organo-modifiye ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler.

KOD	KİMYASAL ADI veya FORMÜLÜ	MARKA	
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Ürün özellikleri; saflık:% 92, ortalama çap: 8-10 nm, ortalama uzunluk: 1-3 µm, karbon saflığı: % 92, metal oksit: % 8, elektriksel iletkenlik: 98 S/cm, yüzey alanı: 290 m ² /g)	Sigma Aldrich - Nanografi	
	Etilen Glikol	Sigma Aldrich	
	Dietilen Glikol	Sigma Aldrich	
	Trietilen Glikol	Sigma Aldrich	
	Tetraetilen glikol	Sigma Aldrich	
	Etilen Glikol Ditiyol	Sigma Aldrich	
	Dietilen Glikol Ditiyol	Sigma Aldrich	
	Trietilen Glikol Ditiyol	Sigma Aldrich	
	Nitrik Asit (% 65)	Merck	
	Sülfürik Asit (% 96)	Merck	
	Tiyonil Klorür	Merck	
	Etanol (% 99,99 HPLC saflıkta)	Sigma Aldrich	
	Diklorometan	Sigma Aldrich	
	Tetrahidrofuran	Sigma Aldrich	
THF	Pridin	Carlo Erba	
	Toluen	Sigma Aldrich	
	Dietil Eter	Sigma Aldrich	
	Sıvı Brom	MERCK	
	Aril boronik asit	Sigma Aldrich	
	α-naftalin boronik asit	Sigma Aldrich	
	β-naftalin boronik asit	Sigma Aldrich	
	9-Anthracene boronik asit	Sigma Aldrich	
	Karbon Ketraklorür	Emir Kimya	
	Potasyum Karbonat	Sigma Aldrich	
	2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol	Sigma Aldrich	
	DCC	N,N-disiklohegzilkarbodiimit	Sigma Aldrich
		2-aminotiyofenol	Sigma Aldrich
		3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol	Sigma Aldrich
4-hidroksibenzaldehit		Merck	

Tablo 4.1: (devamı).

2,2'-ditiyodianilin	Merck
2-hidroksinaftaldehit	Merck
Trifloroasetik Asit	Sigma Aldrich
2,4-dihidroksibenzaldehit	Merck
NaNO ₃	Sigma Aldrich
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich
KNO ₃	Sigma Aldrich
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sigma Aldrich
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma Aldrich
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sigma Aldrich
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Sigma Aldrich
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma Aldrich
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck
Pb(NO ₃) ₂	Merck
AgNO ₃	Merck
1-aza-18-crown-6	Sigma Aldrich
Aliquat 336	Sigma Aldrich
Tris(dibenzilidenaseton)dipalladyum(0), Pd ₂ (dba) ₃	Alfa Aesar

6.1.2 Kullanılan Laboratuvar Cihazları ve Aletler

Hedeflenen makro yapıların sentezinde, saflaştırılmasında, karakterizasyonunda, metal zenginleştirme çalışmalarında, hidrojen depolama çalışmalarında, fotolüminesans özelliklerinin belirlenmesinde aşağıda verilen alet ve cihazlardan yararlanılmıştır.

- **Mikrodalga Sentez Cihazı** (Milestone StartSnth): Mikrodalga destekli sentez çalışmalarında kullanılmıştır.
- **Elektronik Terazı** (RADWAG AS 220/C/220, Kern ABJ, tartım kapasiteleri 220g ve duyarlılıkları 0,1 mg): Makro yapıların sentezinde, saflaştırılmasında, karakterizasyonunda, metal zenginleştirme çalışmalarında, hidrojen depolama çalışmalarında, fotolüminesans özelliklerinin belirlenmesinde tartım işlemlerinde kullanılmıştır.

- **Ultrasonik Banyo** (Bandolin Sonerex, Çalışkan): Sentez işlemlerinde, metal adsorbsiyonu ve karakterizasyon işlemlerinde çözünürlüğün artırılması amacıyla kullanılmıştır.
- **pH metre (Hanna)**: Metal adsorbsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır.
- **Ultra Saf Su Cihazı** (Human Power 1 Scoolar UV, Thermo Scientific Smartpure2): Ultra saf su üretiminde kullanılmıştır. İletkenliği 18,3 MΩ /cm'dir.
- **Soğutmalı Santrifüj** (Thermo Scientific Megafuge 16R): Sentez çalışmalarında hızlı çöktürme amacıyla kullanılmıştır.
- **Vakumlu Cam Filtrasyon Sistemi** (İnterlab): Vakumlu süzme sistemi süzme işlemlerinde, naylon 0,45 µm süzme kağıtları ile kullanılmıştır.
- **Vorteks** (Stuart SA8): Karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır.
- **FT-IR, Infrared Spektrofotometresi** (Perkin Elmer BX 2 FTIR): Makro yapılı bileşiklerin yapısal karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- **Evaporatör** (Heidolph VAP Value): Saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı** (Nüve, Ika, Heidolph): Klasik yöntemle gerçekleştirilen deneylerde ısıtma ve karıştırma işlemlerinde ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- **NMR** (Alligent Technologies 400 MHz): Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir ve elde edilen modifiye ÇDKNT'lerin yapısal karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- **Otomatik Pipetler** (Eppendorf, Starlab): Hassas hacim ölçümlerinin gerektiği metal adsorbsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır.
- **Etüv** (Binder, Memmert): Kurutma işlemlerinde kullanılmıştır.
- **İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi** (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2200 DV): Metal zenginleştirme, metal adsorbsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır. Siirt Üniversitesi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.
- **Termogravimetrik Analiz Cihazı** (TGA, Perkin Elmer Pyris 1): Sıcaklığa bağlı olarak sentezlenen yapıların bozunma yüzdeleri üzerinden yapısal karakterizasyon işleminde kullanılmıştır. Siirt Üniversitesi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.
- **Geçirimli Elektron Mikroskopu** (TEM, Hitachi HT7700): Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da hizmet alımı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 120 KV da "High

Resolution mod’da analizler yapılmıştır. Nanoyapıların bozulup bozulmadığının belirlenmesi ve süstitüsyonların gözlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

- **Hidrojen Gaz Adsorpsiyon Cihazı** (Hiden IMI PSI): Örneklerinin hidrojen gaz adsorpsiyon ölçümleri hidrojen depolama cihazı ile -196 °C de yapılmıştır.

6.2 Organo-Modifiye ÇDKNT’lerin Sentezi

6.2.1 ÇDKNT’lerin Esterleşme ve Tiyo-esterleşme ile Modifikasyonu

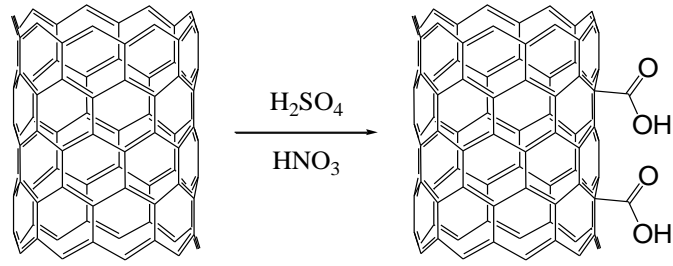
6.2.1.1 Karboksilasyon (Oksidasyon)

ÇDKNT, bir ultrasonik banyoda içerdiği metal, amorf karbon, vb. safsızlıkları uzaklaştırmak için % 10 HCl çözeltisi ile yıkandı. Yıkama suyu pH değeri 7 civarına ulaşana kadar ultra saf su ile yıkandı. ÇDKNT etüvde 60 ° C’de 48 saat boyunca kurutuldu. Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (1,0 g) 20 ml H₂SO₄ ve HNO₃ karışımına (3:1 v/v) eklendi. Karışım 30 dakika süpersonik radyasyona bırakıldı. Arkasından 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı [17,52]. Asit karışımından karboksillenmiş ÇDKNT’lerin ayrılması için aşağıdaki iki yöntem kullanılmıştır:

- Vakumlu filtrasyon sistemi ile süzme: Karışım 0.40 µm naylon filtre ile vakumlu filtrasyon sistemiyle süzüldü. Karışım süzüntünün pH değeri 7 civarına yaklaşıncaya kadar ultra saf su ile yıkandı.
- Santrifüj ile yıkama işlemi: Yeni geliştirilen yöntem göre 50 ml’lik falkon tüplere asit karışımı içeren oksidasyon ürünü alındı. 30 dakika 5000 rpm ve 15 °C’ye ayarlı soğutmalı santrifüjde katı kısım çöktürüldü. Sıvı kısım dekantasyon işlemi ile uzaklaştırıldı. Katı üzerine ultra saf su konularak vorteks yardımıyla iyice karıştırıldı. Tekrar aynı sürelerde santrifüj edildi. Bu işleme süzüntü pH değeri 7 civarına ulaşana kadar devam edildi.

Katı karboksillenmiş ÇDKNT, etüvde 60 °C’de 24 saat kurutuldu.

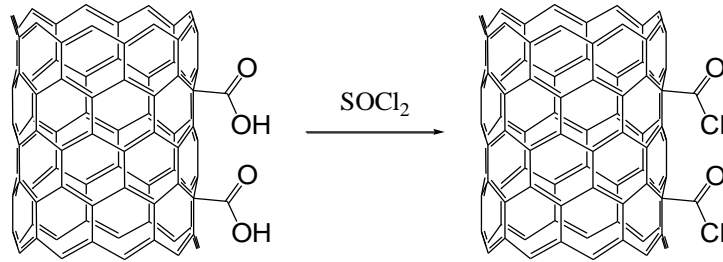
FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3267 (karboksilli asit -OH gerilmesi), 1631 (C=O gerilmesi), 2200-2500 (karakteristik -COOH grubu katlı tonları (overtone)), 1245 (-COOH grubu C-C-O eğilmesi), 1023 (asit dimerlerinin düzlem dışı wag hareketi), 1162-1100-893-672-650 (parmak izi bölgesi pikleri)



6.2.1.2 Açılızasyon

0,6 g karboksillenmiş ÇDKNT, 20 ml tanyonil klorür içeren reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaktif karışımı 24 saat 65 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım THF ile balondan alınarak evaporatörde tanyonil klorürün fazlası ve THF uzaklaştırıldı. THF ile 3 defa yıkanarak vakumlu filtrasyon sisteminde süzüldü. Katı siyah ürün bekletilmeden sonraki adımda kullanıldı [57,156].

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1683 (C=O gerilmesi), 550-650 (C-Cl gerilmesi).



6.2.1.3 Etilen Glikol Tiyol Sübstitüe ÇDKNT Sentezi, D1, ÇDKNT-(CO-S-CH₂CH₂SH)_n

- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), 50,0 ml etanol içeren (100 ml) bir reaksiyon balonuna alındı. Kapağı kapatılarak 30 dakika boyunca bir ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Reaksiyon balonuna pridin (5,0 ml) ve etilen glikol ditiyol (10,0 ml) eklendi. Reaksiyon karışımı, 20 saat boyunca bir ultrasonik banyoda 55 ° C’de bırakıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), pridin (5,0 ml) ve etilen glikol ditiyol (5,0 ml), bir mikrodalga cam reaktöre (30 ml) eklendi ve reaktör kapağı

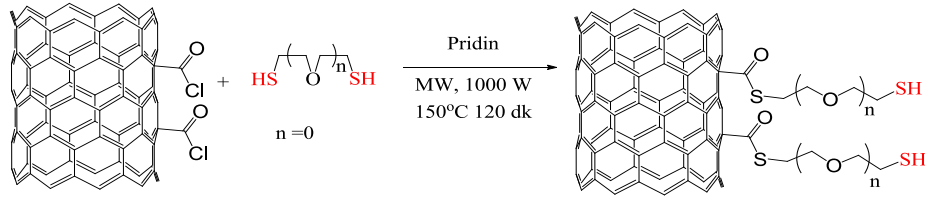
kapatıldı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde (E = 1000 W) 150 ° C'de 2 saat ısıtıldı ve 1 saat oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi.

Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 um HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1721 (O=C-S gerilmesi), 2920-2850 (asimetrikve simetrik CH_2 gerilmesi), 2614 (-SH gerilmesi), 1534-1243 (O=C-S- CH_2 eğilmesi), 1058 (S-C(O)-C eğilmesi)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 1,53 ppm'de **HS-CH₂-CH₂-O** kimyasal kayması, 3,35 ppm'de **HS-CH₂-CH₂-O** kimyasal kayması, 4,64 ppm'de **HS-CH₂-CH₂-O** kimyasal kaymaları gözlenmiştir.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl: 70,64 (595°C) ve D1: 85,20 (575 °C).



6.2.1.4 Dietilen Glikol Tiyol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D2, ÇDKNT-(CO-S-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂SH)_n

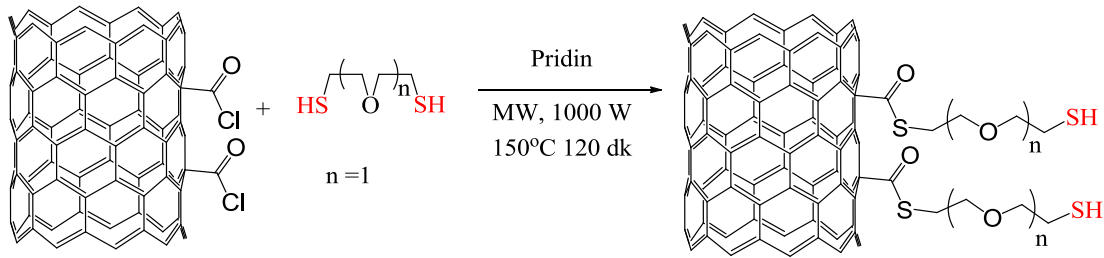
- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), 50,0 ml etanol içeren (100 ml) bir reaksiyon balonuna alındı. Kapağı kapatılarak 30 dakika boyunca bir ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Reaksiyon balonuna pridin (5,0 ml) ve dietilen glikol ditiyol (10,0 ml) eklendi. Reaksiyon karışımı, 20 saat boyunca bir ultrasonik banyoda 55 ° C'de bırakıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), pridin (5,0 ml) ve dietilen glikol ditiyol (5,0 ml), bir mikrodalga cam reaktöre (30 ml) eklendi ve reaktör kapağı kapatıldı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde (E = 1000 W) 150 ° C'de 2 saat ısıtıldı ve 1 saat oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi.

Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 µm HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1716 (O=C-S gerilmesi), 2915-2848 (CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmeleri), 2616 (-SH gerilmesi), 1535-1241 (O=C-S- CH_2 eğilmesi), 1052 (S-C(O)-C eğilmesi)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 1,51 ppm'de HS- CH_2 - CH_2 -O kimyasal kayması, 3,36 ppm'de HS- CH_2 - CH_2 -O kimyasal kayması, 3,66 ppm'de O=C-S- CH_2 - CH_2 -O kimyasal kayması, 4,00 ppm'de HS- CH_2 - CH_2 -O kimyasal kayması, 4,67 ppm'de O=C-S- CH_2 - CH_2 -O kimyasal kayması.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl: 70,64 (595°C) ve D2: 83,90 (577 °C).



6.2.1.5 Trietilen Glikol Tiyol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D3, ÇDKNT-(CO-S- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_n$

- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), 50,0 ml etanol içeren (100 ml) bir reaksiyon balonuna alındı. Kapağı kapatılarak 30 dakika boyunca bir ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Reaksiyon balonuna piridin (5,0 ml) ve trietilen glikol ditiyol (10,0 ml) eklendi. Reaksiyon karışımı, 20 saat boyunca bir ultrasonik banyoda 55 ° C'de bırakıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g), piridin (5,0 ml) ve trietilen glikol ditiyol (5,0 ml), bir mikrodalga cam reaktöre (30 ml) eklendi ve reaktör kapağı

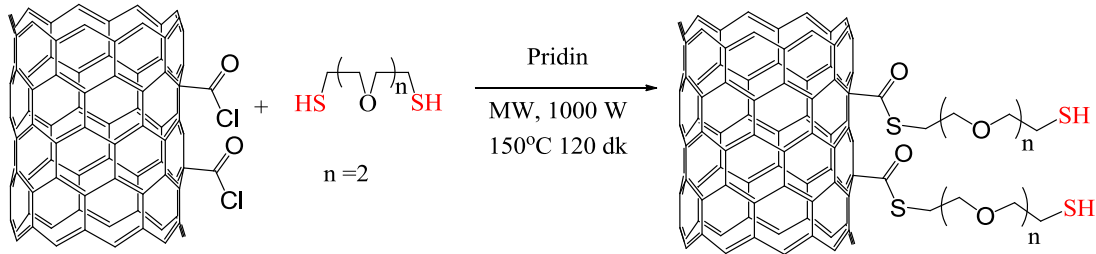
kapatıldı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde (E = 1000 W) 150 ° C'de 2 saat ısıtıldı ve 1 saat oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi.

Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 um HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1719 (O=C-S gerilmesi), 2920-2845 (asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmesi), 2616 (-SH gerilmesi), 1535-1263 (O=C-S-CH₂ eğilmesi), 1070 (C-O-C eğilmesi), 1052 (S-C(O)-C eğilmesi)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1,27 ppm'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, 1,58 ppm'de O=C-S-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, 2,65 ppm'de O=C-S-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, 3,64 ppm'de S-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl: 70,64 (595°C) ve D3: 82,61 (595 °C).



6.2.1.6 Etilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D4, ÇDKNT-(CO-O-CH₂CH₂OH)_n

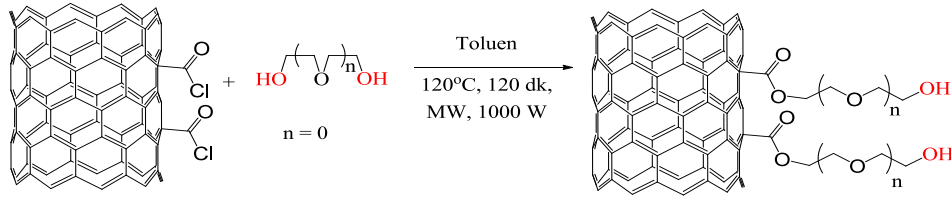
- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve etilen glikol (10 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı ve 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Oluşan siyah süspansiyon, 110 ° C'de 42 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve etilen glikol (5,0 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde bir geri soğutucuya bağlanarak (E = 1000 W) 2 saat boyunca 120 ° C'de ısıtıldı.

Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 um HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3200 (-OH gerilmesi), 1705 (O=C-O gerilmesi), 2918-2845 (asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi), 1536-1242 (O=C-O- CH_2 eğilmesi), 1142 (O-C(O)-C eğilmesi)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 2,56 ppm'de O- CH_2 - CH_2 -OH kimyasal kayması, 3,44 ppm'de O- CH_2 - CH_2 -OH kimyasal kayması.

TGA (TG %) ÇDKNT-COCl : 70,64 (595°C) ve D4: 81,73 (574 °C).



6.2.1.7 Dietilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D5, ÇDKNT-(CO-O- CH_2CH_2 -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) $_n$

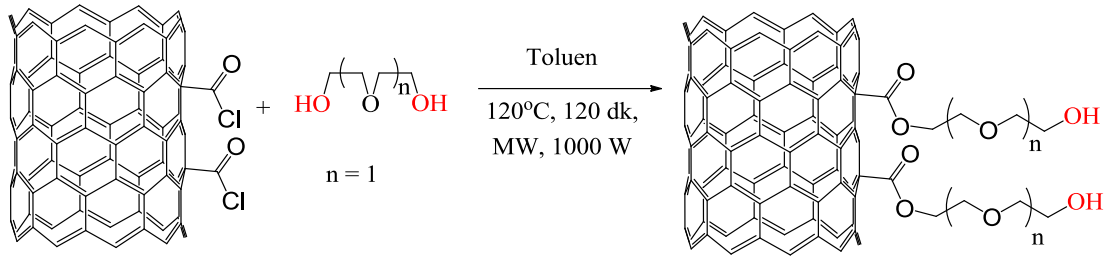
- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve dietilen glikol (10 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı ve 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Oluşan siyah süspansiyon, 110 °C'de 42 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve dietilen glikol (5,0 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde bir geri soğutucuya bağlanarak (E = 1000 W) 2 saat boyunca 120 ° C'de ısıtıldı.

Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 um HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3200 (-OH gerilmesi), 1686 (O=C-O gerilmesi), 2915-2847 (asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi), 1536-1242 (O=C-O- CH_2 eğilmesi), 1148 (O-C(O)-C eğilmesi), 1096 (C-O-C eğilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 3,39 ppm'de -O- CH_2 - CH_2 -OH kimyasal kayması, 3,48 ppm'de -O- CH_2 - CH_2 -OH kimyasal kayması, 3,54 ppm'de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması, 4,62 ppm'de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl : 70,64 (595°C) ve D5: 73,90 (577 °C).



6.2.1.8 Trietilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D6, $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$

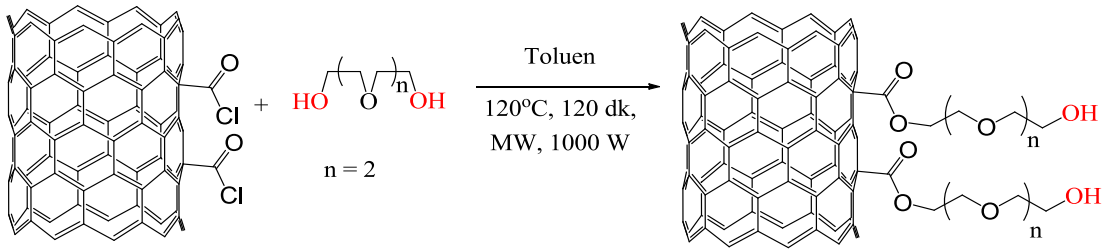
- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve trietilen glikol (10 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı ve 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Oluşan siyah süspansiyon, 110 ° C'de 42 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve trietilen glikol (5,0 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde bir geri soğutucuya bağlanarak (E = 1000 W) 2 saat boyunca 120 ° C'de ısıtıldı.

Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0.45 μm HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3200 (-OH gerilmesi), 1688 (O=C-O gerilmesi), 2912-2849 (asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi), 1548-1295 (O=C-O- CH_2 eğilmesi), 1150 (O-C(O)-C eğilmesi), 1112 (C-O-C eğilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 1,73 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ kimyasal kayması, 1,87 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ kimyasal kayması, 2,10 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ kimyasal kayması, 2,58 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C=O}$ kimyasal kayması, 3,44 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C=O}$ kimyasal kayması, 3,57 ppm'de $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ kimyasal kayması, 4,26 ppm'de $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ kimyasal kayması.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl : 70,64 (595°C) ve D6: 81,33 (595 °C).



6.2.1.9 Tetraetilen Glikol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D7, ÇDKNT-(CO-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂OH)_n

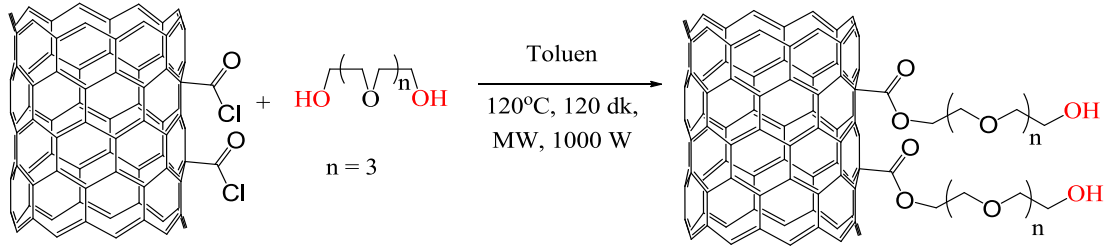
- **Klasik metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve tetraetilen glikol (10 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı ve 15 dakika süreyle ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. Oluşan siyah süspansiyon, 110 ° C'de 42 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.
- **Mikrodalga destekli metot:** ÇDKNT-COCl (0,10 g) ve tetraetilen glikol (5,0 ml), 30,0 ml toluen içeren bir reaksiyon balonuna (100 ml) alındı. Reaksiyon karışımı, mikrodalga sentez sisteminde bir geri soğutucuya bağlanarak (E = 1000 W) 2 saat boyunca 120 °C'de ısıtıldı.

Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Elde edilen karışım etanol ile süspansiyon haline getirildi, vorteks ile karıştırıldı ve vakum altında 0,45 um HNWP filtre ile süzüldü. Üç kez etanol ve dietil eter ile yıkandı. 65°C'de etüvde kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3200 (-OH gerilmesi), 1685 (O=C-O gerilmesi), 2918-2847 (asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi), 1539-1243 (O=C-O- CH_2 eğilmesi), 1162 (O-C(O)-C eğilmesi), 1083 (C-O-C eğilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 3,40 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-OH}$ kimyasal kayması, 3,50 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ kimyasal kayması, 3,89 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C=O}$ kimyasal kayması, 4,56 ppm'de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C=O}$ kimyasal kayması, 4,00 $-\text{OH}$ kimyasal kayması.

TGA (TG %): ÇDKNT-COCl : 70,64 (595°C) ve D7: 67,90 (576 °C).



6.2.2 ÇDKNT 'lerin Amit Sentezi ile Modifikasyonu

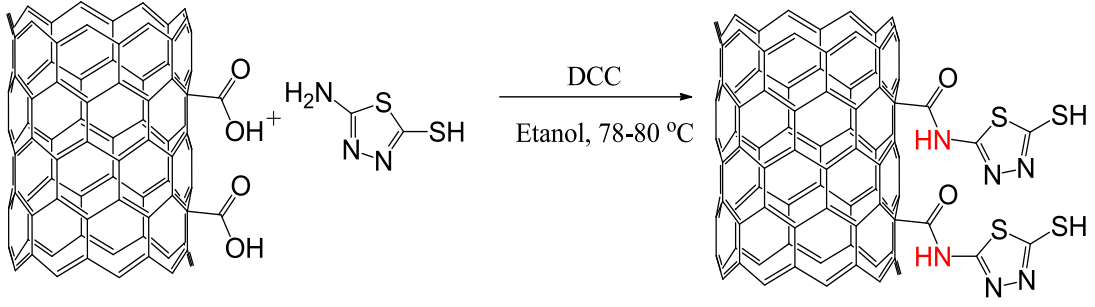
6.2.2.1 2-amino-5-merkapt-1,3,5-tiyadiazol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D8, $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-NH}-(1,3,4\text{-tiyadiazol})\text{-SH})_n$

0,5 g 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,5 g karboksilli asit süstitüe ÇDKNT ilave edildi. Geri soğutucu altında ısıtma düzeneğine alındı. Karışım 45 dakika ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 0,5 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) eklenerek 48 saat 78-80 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C'de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3247 amit için N-H gerilmesi, 2300 S-H gerilmesi, 1634 C=O gerilmesi (1. amit bandı), 1552 N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1494 tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C gerilmesi, 1386 C-N gerilmesi (3. amit bandı), 1066 tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmesi, 700 tiyadiazol halkasındaki C-S-C gerilmesi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8,18 ppm (C-NH-C).

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH : 77,26 (595 °C) ve D8: 83,10 (534 °C).



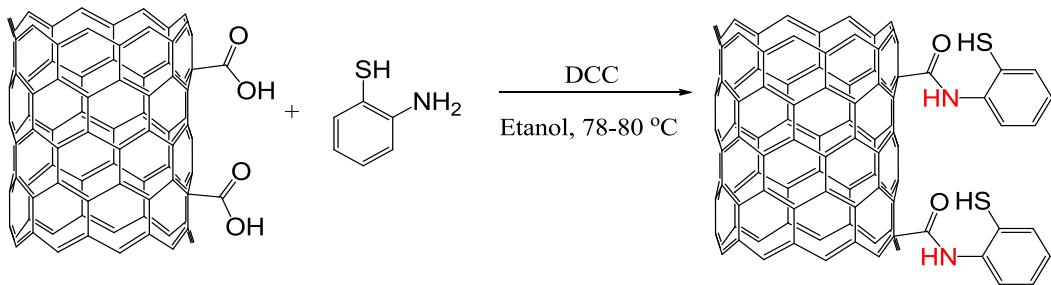
6.2.2.2 2-aminotiyofenol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D9, ÇDKNT-(CO-NH-(4-tiyofenol))_n

0,5 g 2-aminotiyofenol, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,5 g karboksilli asit süstitüe ÇDKNT ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 45 dakika ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiye olması sağlandı. 0,5 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) eklenerek 48 saat 78-80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2300 S-H gerilmesi, 1707 C=O gerilmesi (1. amit bandı), 1549 N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1538-1505 benzen halkasının asimetrik ve simetrik gerilmesi, 1397 C-N gerilmesi (3. Amit bandı), 1242-1142-1051-921 benzen halkasının parmak izi bölgesi, 730 benzen halkasındaki hidrojenlerin simetrik düzlem dışı eğilmesi.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 8,36 ppm C-NH-, 8,17 ppm -C(sp²)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH: 77,26 (595 °C) ve D9: 91,60 (534 °C).



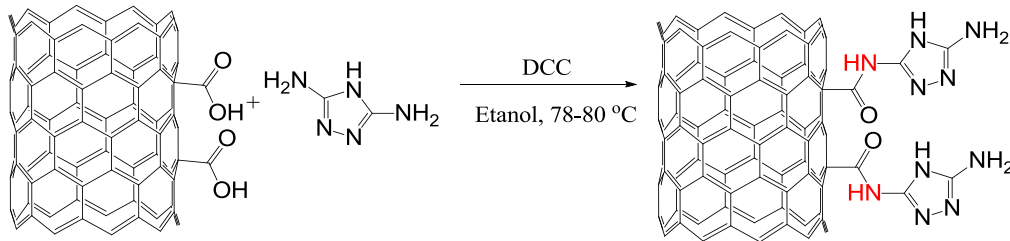
6.2.2.3 3,5-diamino-1,2,4-triazol Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D10, ÇDKNT-(CO-NH-(1,2,4-triazol)-NH₂)_n

0,5 g 2,5-diamino-1,2,4-triazol, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,5 g karboksilli asit süstitüe ÇDKNT ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 45 dakika ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 0,5 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) yan koldan eklenerek 48 saat 78-80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3317 amit için N-H gerilmesi, 3035 aromatik C=N gerilmesi, 1633 C=O gerilmesi (1. amit bandı), 1552 N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1464 triazol halkasındaki C=N-N=C gerilmesi, 1380 C-N gerilmesi (3. amit bandı), 1066 triazol halkasındaki N-N gerilmesi, 710 tiyadiazol halkasındaki NH₂ eğilmesi

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 7,71 ppm NH₂, 8,25 ppm -NH-

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH: 77,26 595 °C ve D10: 86,98 (537 °C)



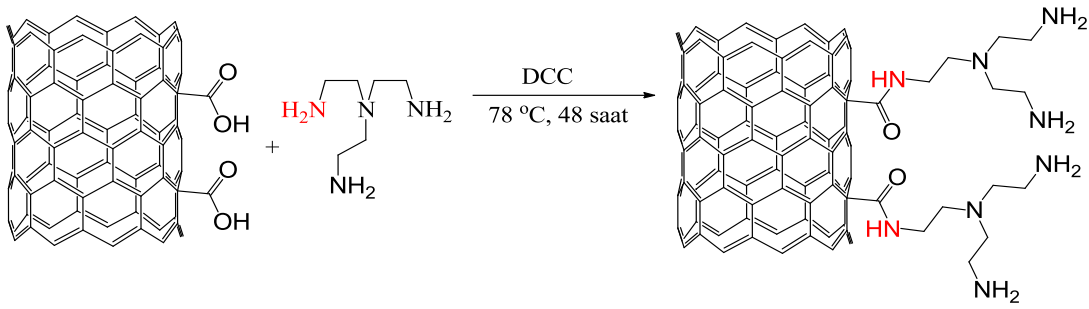
6.2.2.4 Tris(2-aminoetilamin) ile Süstitüe Edilmiş ÇDKNT Sentezi, D11, ÇDKNT-(CO-NH-CH₂CH₂-N(CH₂CH₂-NH₂)₂)_n

3,0 ml tris(2-aminoetilamin) 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 1,014 g karboksilli asit süstitüe ÇDKNT ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 45 dakika (78 °C) ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 2,6 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) yan koldan eklenerek 48 saat 78-80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3380 amit için N-H gerilmesi, 2918 alifatik CH_2 gerilmesi, 2845 alifatik CH_2 gerilmesi, 1717 $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi, 1421 N-H gerilmesi, 1364 C-N gerilmesi

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 7,70 ppm CO-NH-; 3,45 ppm CO-NH- CH_2 ; 2,73 ppm CO-NH- CH_2 - CH_2 ; 2,62 ppm NH_2 - CH_2 - CH_2 -N-; 1,73 ve 1,79 ppm NH_2 ; 2,92 ppm NH_2 - CH_2 - CH_2 -N-

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH : 77,26 (595 $^\circ\text{C}$) ve D11: 60,66 (573 $^\circ\text{C}$).



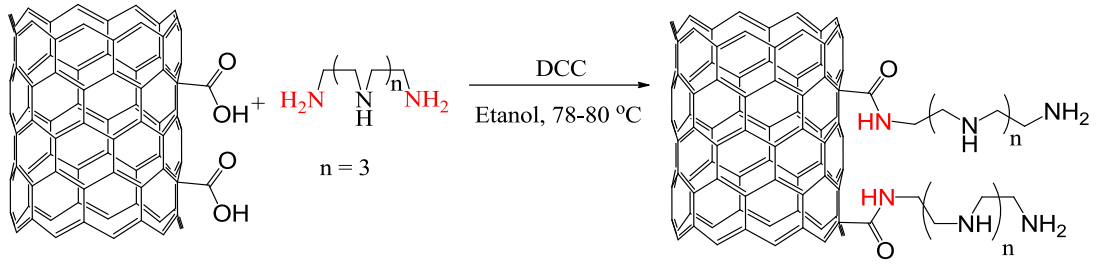
6.2.2.5 Tetraetilenpentaamin Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D12, $\text{ÇDKNT}-(\text{CO-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2)_n$

1,0 g tetraetilenpentaamin, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,5 g karboksilli asit süstitüe ÇDKNT ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 45 dakika (78 $^\circ\text{C}$) ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 1,0 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) yan koldan eklenerek 48 saat 78-80 $^\circ\text{C}$ 'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 $^\circ\text{C}$ 'de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3321 amit için N-H gerilmesi, 2920 alifatik CH_2 gerilmesi, 2851 alifatik CH_2 gerilmesi, 1718 $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi, 1573 N-H gerilmesi, 1365 C-N gerilmesi

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 8,00 ppm CO-NH-; 3,54 ppm CO-NH- CH_2 ; 3,33 ppm $\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH-}$; 3,15 ppm NH ve NH_2 ; 2,62 ppm CO-NH- CH_2 - CH_2 -NH; 2,34 ppm CH_2 - CH_2 - NH_2 ; 2,39 ppm CH_2 - CH_2 - NH_2

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH : 77,26 (595 $^\circ\text{C}$) ve D12: 74,17 (574 $^\circ\text{C}$).



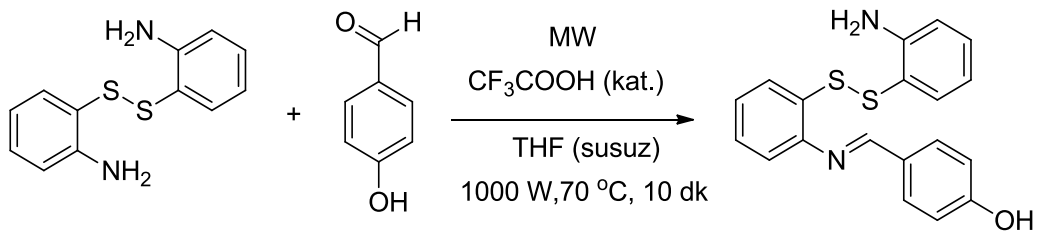
6.2.3 Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi

6.2.3.1 Schiff Bazlarının Sentezi

6.2.3.1.1 4-(((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenil)imin)metil)fenol, Schiff Bazı-1

0,5 g (1 eq., 2,01 mmol) 2,2'-ditiyodianilin ve 0,245 g (1eq., 2,01 mmol) 4-hidroksibenzaldehit 25 ml'lik tek boyunlu balonda 5 ml THF içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla trifloroasetik asit ilave edilerek mikrodalga sentez cihazına alındı. Mikrodalga sentez cihazında, 70 °C'de 10 dakika (1000 W) geri soğutucu altında ısıtıldı. TLC ile (1:3 hekzan/DCM) kontrol edildi. Ortama % 5'lik 100 ml NaHCO₃ ilave edildi. Süzülerek kağıtta kalan yağimsı katı karışım diklorometana alındı. Çözelti Na₂CO₃ ile kurutuldu. Evaporatörde çözücü uzaklaştırıldı. FT-IR ile ürün kontrol edildi.

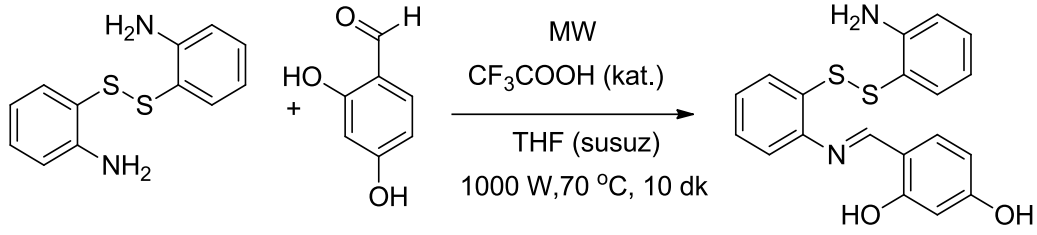
FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3461-3364 NH₂ gerilmesi, 3061 C-H (aromatik) gerilmesi, 1602 – CH=N- gerilmesi, 1570 aromatik –C=C- gerilmesi, 743 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi



6.2.3.1.1 4-(((2-((2-aminofenil)disülfanil)fenil)imino)metil)benzen-1,3-diol), Schiff Bazı-2

0,5 g (1 eq., 2,01 mmol) 2,2'-ditiyodianilin ve 0,2776 g (1 eq., 2,01 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit 25 ml'lik tek boyunlu balonda 5 ml THF içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla trifloroasetik asit ilave edilerek mikrodalga sentez cihazına alındı. Mikrodalga sentez cihazında, 70 °C'de 10 dakika (1000 W) geri soğutucu altında ısıtıldı. TLC ile (1:3 hekzan/DCM) kontrol edildi. Ortama % 5'lik 100 ml NaHCO₃ ilave edildi. Süzülerek kağıtta

kalan yağimsı katı karışım diklorometana alındı. Çözelti Na_2CO_3 ile kurutuldu. Evapotatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. FT-IR ile ürün kontrol edildi.

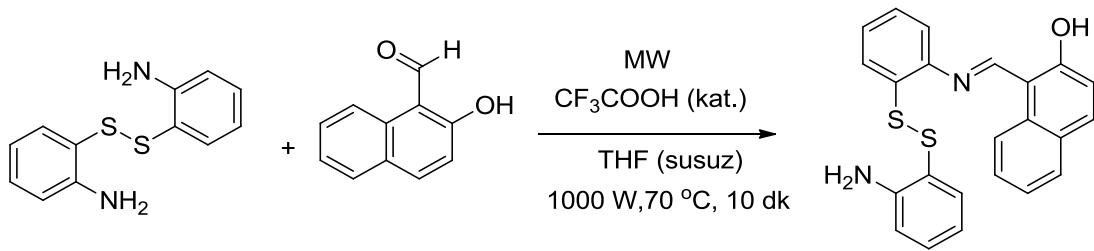


FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3462-3364 NH_2 gerilmesi, 3062 C-H (aromatik) gerilmesi, 1604 – CH=N- gerilmesi, 1581 aromatik –C=C- gerilmesi, 744 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi

6.2.3.1.2 1-(((2-((2-aminofenol)disülfanil)fenil)imino)metil)naftalin-2-ol), Schiff Bazı-3

0,5 g (1 eq., 2,01 mmol) 2,2'-ditiyodianilin ve 0,346 g (1eq, 2,01 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit 25 ml'lik tek boyunlu balonda 5 ml THF içerisinde çözüldü. Üzerine 2-3 damla trifloroasetik asit ilave edilerek mikrodalga sentez cihazına alındı. Mikrodalga sentez cihazında, 70 °C'de 10 dakika (1000 W) geri soğutucu altında ısıtıldı. TLC ile (1:3 hekzan/DCM) kontrol edildi. Ortama, % 5'lik 100 ml NaHCO_3 ilave edildi. Süzülerek kağıtta kalan yağimsı katı karışım diklorometana alındı. Çözelti Na_2CO_3 ile kurutuldu. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. FT-IR ile ürün kontrol edildi.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3460-3366 NH_2 gerilmesi, 3060 C-H (aromatik) gerilmesi, 1602 – CH=N- gerilmesi, 1580-1553 aromatik –C=C- gerilmesi, 743 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi



6.2.3.2 Schiff Bazı içeren ÇDKNT Sentezi

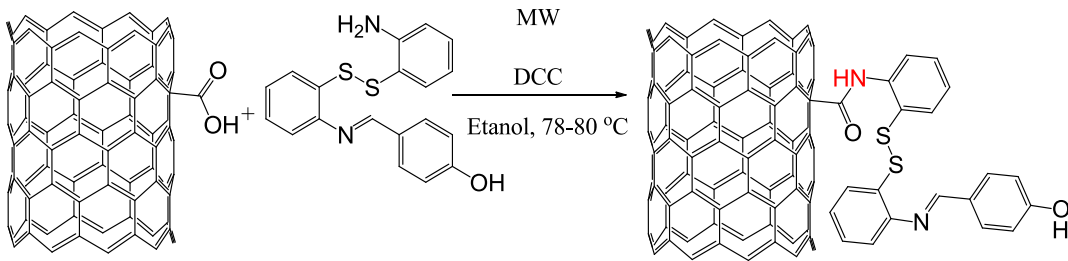
6.2.3.2.1 4-hidroksibenzil Sübtitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D13, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-1)

0,5 g 4-hidroksibenzil sübtitüe schiff bazı, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,75 g karboksilli asit sübtitüe ÇDKNT ilave edildi. Mikrodalga sentez cihazındaki geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 10 dakika 80°C’de ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiye olması sağlandı. 0,54 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) eklenerek 1 saat 80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkandı. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1714 $-\text{CH}=\text{N}-$ gerilmesi, 1535 aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesi, 1243 N-H amit bandı

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 9,32 ppm N=CH; 8,12 ppm CO-NH; 7,49 ppm C(sp 2)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH: 77,26 (595 °C) ve D13: 90,80 (564 °C)



6.2.3.2.2 2,4-dihidroksibenzil Sübtitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D14, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-2)

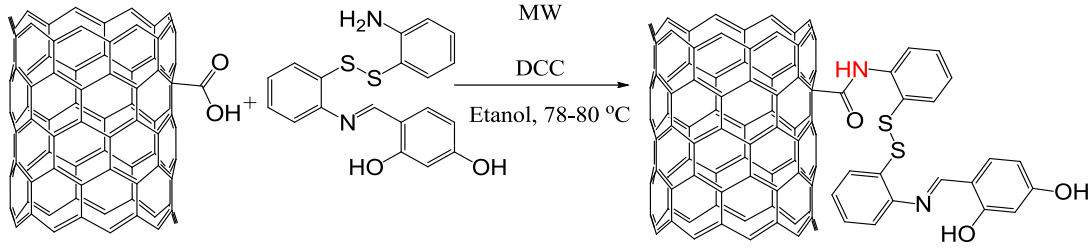
0,5 g 2,4-dihidroksibenzil sübtitüe schiff bazı, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,4 g karboksilli asit sübtitüe ÇDKNT ilave edildi. Mikrodalga sentez cihazındaki geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 10 dakika 80°C’de ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiye olması sağlandı. 0,5 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) eklenerek 1 saat 80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkanır. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1712 $-\text{CH}=\text{N}-$ gerilmesi, 1541 aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesi, 896 aromatik

C=C eğilmesi, 1247 N-H amit bandı,

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 8,30 ppm CO-NH; 8,98 ppm N=CH; 7,25 ppm C(sp²)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH: 77,26 (595 °C) ve D14: 87,97 (574 °C)



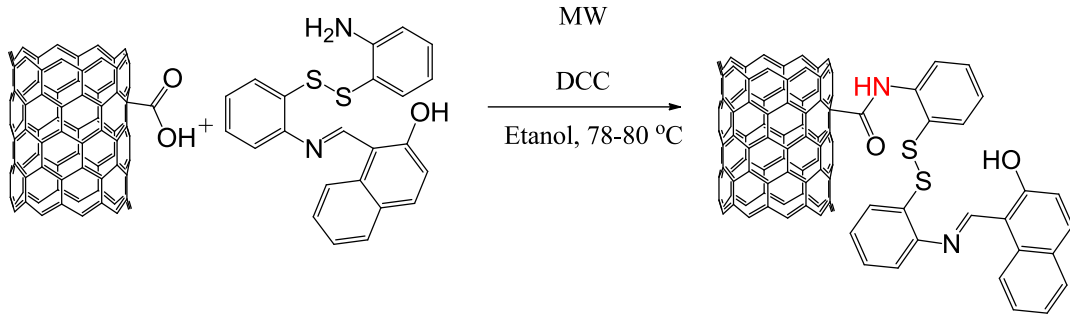
6.2.3.2.3 2-hidroksinaftil Sübtitüe Schiff Bazı İçeren ÇDKNT Sentezi, D15, ÇDKNT-CO-NH-(Schiff-3)

0,5 g 2-hidroksinaftil sübtitüe schiff bazı, 50 ml etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla çözüldü. 0,4 g karboksilli asit sübtitüe ÇDKNT ilave edildi. Mikrodalga sentez cihazındaki geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine alınarak 10 dakika 80°C’de ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 0,5 g n,n-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) eklenerek 1 saat 80 °C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Ürün fitre kâğıdından süzülerek etanolle yıkanır. Etüvde 60 °C’de 48 saat kurutuldu.

FT-IR (cm⁻¹, ATR): 1712 –CH=N- gerilmesi, 1538 aromatik –C=C- gerilmesi, 894 aromatik C=C eğilmesi, 3259 N-H gerilmesi, 1243 N-H amit bandı

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 8,95 ppm N=CH; 8,15 ppm CO-NH; 7,89 ppm C(sp²)-H; 7,90 – 7,26 ppm C(sp²)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-COOH: 77,26 (595 °C) ve D15: 86,90 (570 °C)



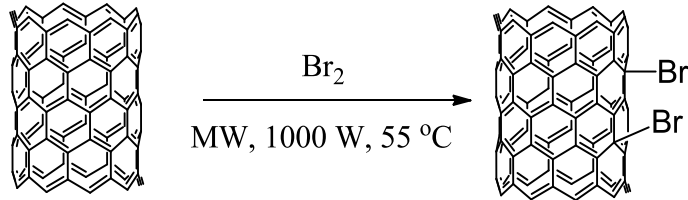
6.2.4 Suzuki Cross-Coupling Reaksiyonu ile Aril Sübstitüe ÇDKNT Sentezi

6.2.4.1 ÇDKNT Bromür'ün Sentezi, ÇDKNT-(Br)_n

Karbon nanotüp (1,0 g) ile 10,0 ml saf sıvı brom, 55 °C sıcaklıkta kapalı sistemde (1000 W) 60 dakika mikrodalga sentez cihazında reaksiyona tabi tutuldu. Elde edilen bromlanmış ürün CCl₄ ile fazla bromu uzaklaştırmak için 4-5 defa yıkanıp vakumla süzüldü. Süzme sisteminden sonra ürün oda sıcaklığında vakum altında 24 saat kurutuldu [38], [39], [157].

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 595 C-Br gerilmesi.

TGA (% TG): ÇDKNT: 96,43 (595 °C) ve ÇDKNT-Br: 92,30 (492 °C).



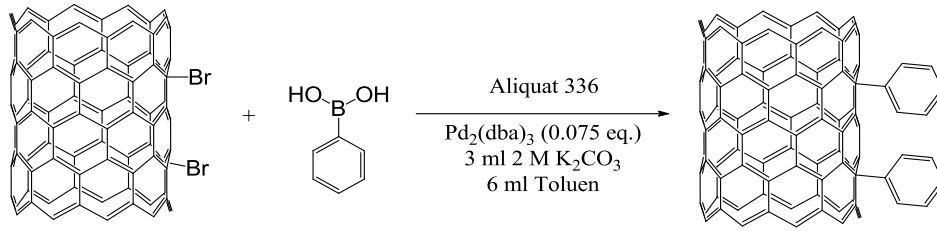
6.2.4.2 Fenil Sübstitüe ÇDKNT Sentezi, D16, ÇDKNT-(fenil)_n

Reaksiyon balonuna (0,250 g) brom sübstitüe karbon nanotüp, 0,122 g (1,0 eq., 1 mmol) fenil boranik asit türevi, 0,0687 g (0,075 eq., 0,075 mmol) Pd₂(dba)₃ 25 ml balona koyuldu. Beklemeden üzerine, 3 ml daha önceden hazırlanmış 2,0 M K₂CO₃ sulu çözeltisi, 6 ml toluen, 2 damla Aliquat 336 ve karıştırmak için manyetik bar atılıp karışım N₂ altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğinde, N₂ atmosferinde ve 120°C sıcaklık altında 1 saat mikrodalga sentez cihazında (1000 W) karıştırıldı (**açık sistem**). Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenip önce diklorometan (30 ml) ile üç defa, sonra su (100 ml) ile yıkandı. Karışım vakum altında kurutuldu. FTIR, TGA ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1523-1536 aromatik C=C gerilmesi, 940-1070 aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosübstitüe benzen), 794-658 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi (monosübstitüe benzen)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TCA): δ 7,42 ppm C(sp 2)-**H**, 7,72 ppm (C(sp 2)-**H**), 8,08 ppm (-C(sp 2)-**H**)

TGA: ÇDKNT-Br: 92,30 (492 °C) ve D16: 92,80 (509 °C).

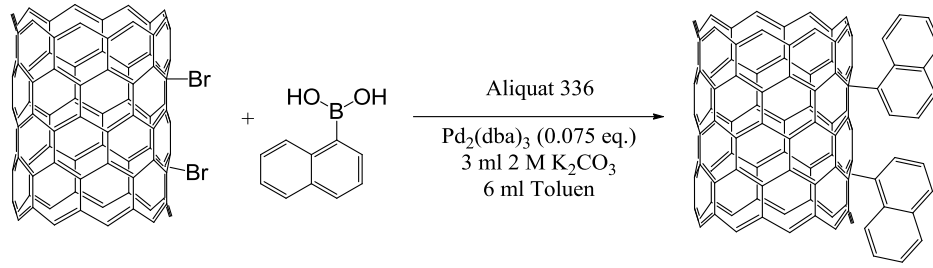


6.2.4.3 α -naftil Sübstitüe ÇDKNT Sentezi, D17, ÇDKNT-(α -naftil)_n

Reaksiyon balonuna 0,272 g brom sübstitüe karbon nanotüp, 0,250 g α -naftil boronik asit türevi, 0,0687 g (0,075 mmol) Pd₂(dba)₃ 25 ml balona koyuldu. Beklemeden üzerine, 3 ml daha önceden hazırlanmış 2,0 M K₂CO₃ sulu çözeltisi, 6 ml toluen, 2 damla Aliquat 336 ve karıştırmak için manyetik bar atılıp karışım N₂ altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğinde, N₂ atmosferinde ve 120°C sıcaklık altında 1 saat mikrodalga sentez cihazında (1000 W) karıştırıldı (kapalı sistem). Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenip önce diklorometan (30 ml) ile üç defa, sonra su (100 ml) ile yıkandı. Karışım vakum altında kurutuldu. FTIR, TGA ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1519-1541 aromatik C=C gerilmesi, 915-1012 aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 702-672 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TCA): δ 7,73 ppm -C(sp 2)-**H**



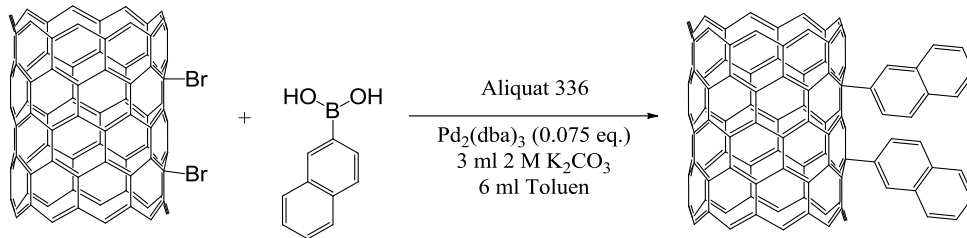
6.2.4.4 β -naftil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D18, ÇDKNT-(β -naftil)_n

Reaksiyon balonuna (0,250 g) brom süstitüe karbon nanotüp, 0,172 g (1,0 eq., 1 mmol) α -naftil boronik asit türevi, 0,0687 g (0,075 eq., 0,075 mmol) Pd₂(dba)₃ 25 ml balona koyuldu. Beklemeden üzerine, 3 ml daha önceden hazırlanmış 2,0 M K₂CO₃ sulu çözeltisi, 6 ml toluen, 2 damla Aliquat 336 ve karıştırmak için manyetik bar atılıp karışım N₂ altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğinde, N₂ atmosferinde ve 90°C sıcaklık altında 1 saat mikrodalga sentez cihazında (1000 W) karıştırıldı (açık sistem). Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenip önce diklorometan (30 ml) ile üç defa, sonra su (100 ml) ile yıkandı. Karışım vakum altında kurutuldu. FTIR, TGA ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 1522 aromatik C=C gerilmesi, 1400 aromatik C=C gerilmesi, 998 aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 663 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi, 863 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ 8,29 ppm -C(sp²)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-Br: 92,30 (492 °C) ve D18: 93,60 (567 °C).



6.2.4.5 1-pirenil Süstitüe ÇDKNT Sentezi, D19, ÇDKNT-(1-pirenil)_n

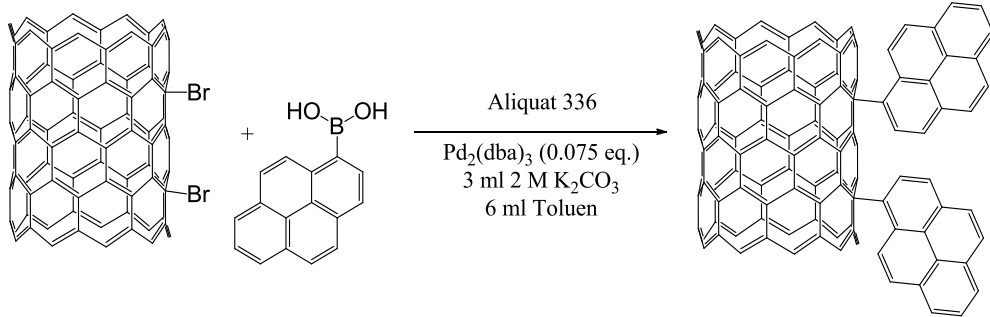
Reaksiyon balonuna (0,250 g) brom süstitüe karbon nanotüp, 0,246 g (1,0 eq., 1 mmol) 1-pirenil boronik asit türevi, 0,0687 g (0,075 eq., 0,075 mmol) Pd₂(dba)₃ 25 ml balona

koyuldu. Beklemeden üzerine, 3 ml daha önceden hazırlanmış 2,0 M K_2CO_3 sulu çözeltisi, 6 ml toluen, 2 damla Aliquat 336 ve karıştırmak için manyetik bar atılıp karışım N_2 altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğinde, N_2 atmosferinde ve $90^\circ C$ sıcaklık altında 1 saat mikrodalga sentez cihazında (1000 W) karıştırıldı (açık sistem). Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenip önce diklorometan (30 ml) ile üç defa, sonra su (100 ml) ile yıkandı. Karışım vakum altında kurutuldu. FTIR, TGA ve NMR teknikleri ile karakterize edildi.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 3035 aromatik C-H gerilmesi, 1575 aromatik C=C gerilmesi, 1410 aromatik C=C gerilmesi, 960 aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 840 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi, 724 aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 7,52 ppm -C(sp^2)-H, 8,01 ppm -C(sp^2)-H, 8,18 ppm -C(sp^2)-H, 8,30 ppm -C(sp^2)-H ve 8,51 ppm -C(sp^2)-H

TGA (% TG): ÇDKNT-Br: 92,30 ($492^\circ C$) ve D19: 78,80 ($574^\circ C$).



6.3 Modifiye Karbon Nanotüp Örneklerinin Adsorpsiyon Yüzdesinin ve Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

10^{-2} M tuz çözeltisi karışımının doğal pH'sı 1,87'dir. İletkenliği ise 18,25 mS/cm olarak ölçülmüştür. pH çalışması; sodyum hidroksit ya da amonyak kullanılarak istenilen pH sağlanabilir. Ancak çalışmada yarıştırılan sodyum iyonunun olması ve NaOH ilavesiyle ortamdaki konsantrasyonunu değiştireceğinden adsorpsiyon oranını değiştirmesi olasılığı vardır. Ayrıca amonyak kullanılması da amonyum katyonu oluşacak ve ortamda istenmeyen ve yarışmaya katılan başka iyon oluşumuna sebep olacaktır. Bu sebeple pH etkisi incelenmemiştir. Tüm çalışmalar doğal pH'da yapılmıştır.

Tablo 6.2: Metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan tuz çözeltileri.

Kod	Formülü	M _A	10 ⁻² M 100 ml tuz karışımı çözeltilisinden alınması gereken tuz miktarı (g)	10 ⁻⁴ M 1000 ml tuz karışımı çözeltilisinden alınması gereken tuz miktarı (ml)
1	NaNO ₃	84,99	0,0850	
2	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256,41	0,2560	
3	KNO ₃	101,10	0,1010	
4	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,15	0,2360	
5	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	484,82	0,4850	
6	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	178,95	0,1790	
7	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,48	0,2970	10 ml
8	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	241,6	0,2416	
9	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	400,15	0,4001	
10	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,02	0,2910	
11	Pb(NO ₃) ₂	331,21	0,3312	
12	AgNO ₃	169,87	0,1699	

6.3.1 Standart Adsorbsiyon Prosedürü

10 mg sübstütü ÇDKNT 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10⁻⁴ M 12 tuz karışımını içeren tuz çözeltilisinden 30 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda 25 °C’da 2 saat 300 rpm’de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45’lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES’de miktar belirlenmesi yapıldı. Tüm çalışmalar 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortama değerleri kullanılmıştır.

6.3.2 Adsorbent Madde Miktarının Etkisi

Sırasıyla 5-10-15-20 mg sübstütü ÇDKNT 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10⁻⁴ M 12 tuz karışımını içeren tuz çözeltilisinden 30 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda 25 °C’da 2 saat 300 rpm’de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45’lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES’de miktar belirlenmesi yapıldı.

6.3.3 İlave Edilen Tuz Çözeltisi Miktarının Etkisi

10 mg sübstütü ÇDKNT 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10⁻⁴ M 12 tuz karışımını içeren tuz çözeltilisinden sırasıyla 20-30-40-50 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir

numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda 25 °C'da 2 saat 300 rpm'de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı.

6.3.4 Çalkalama Süresinin Etkisi

10 mg süstitüe ÇDKNT 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10^{-4} M 12 tuz karışımını içeren tuz çözeltisinden 30 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda 25 °C'da sırasıyla 1-2-3-4-5 saat 300 rpm'de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı.

6.3.5 Sıcaklığın Etkisi

10 mg süstitüe ÇDKNT 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10^{-4} M 12 tuz karışımını içeren tuz çözeltisinden 30 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda sırasıyla 15-25-35-45 °C'da 2 saat 300 rpm'de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı.

6.3.6 Adsorbsiyon Türünün Belirlenmesi

Adsorbsiyon türünün belirlenmesi amacıyla tuz karışımının içerisinde en çok seçiciliğe sahip demir, krom ve gümüş belirlendi. Üç tuz karışımının çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 250'er ml $0,5 \times 10^{-4}$, 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 10×10^{-4} , 20×10^{-4} tuz çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'ları sırasıyla 3,55; 3,37; 3,35; 3,11; 2,81 olarak belirlendi. 10 mg ÇDKNT türevi 50 ml'lik falkon tüpe alındı. Hazırlanan tuz çözeltisinden 20 ml falkon tüpe alındı. Elle çalkalanarak 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. 300 rpm karıştırma hızında 25 °C'de 2 saat çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. 0,45'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı. Denge anındaki metal konsantrasyonları ile adsorpsiyon türleri belirlendi.

6.3.7 Tek İyon İçeren Çözelti Ortamından Adsorpsiyonun Belirlenmesi

10 mg ÇDKNT ya da süstitüe ÇDKNT, 50 ml falkon tüpte tartılarak üzerine 10^{-4} M tekli Fe^{3+} , Ag^{+} , K^{+} içeren sulu tuz çözeltisinden 30 ml ilave edildi. Önce elle çalkalandı, sonra her bir numune 10 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sıcaklık kontrollü kabinli bir çalkalayıcı karıştırıcıda 25 °C'da 2 saat 300 rpm'de çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece

bırakıldı. 0,45'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı. Tüm çalışmalar 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortama değerleri kullanılmıştır.

6.3.8 ICP-OES Analiz Koşulları

Perkin Elmer ICP-OES Optima 2100 DV cihazı ile yapılan analizlerde cihaz performans verileri şu şekildedir:

Tablo 6.3: ICP-OES cihazında analiz edilen Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının dalga boyu ve korelasyon katsayıları

No	Element	Dalga Boyu (nm)	Korelasyon katsayısı (R^2)	LOD ($\mu g/kg$)	LOQ ($\mu g/kg$)
1	Ca ($\mu g/L$)	317,933	0,99068	33,0290	110,0965
2	Co ($\mu g/kg$)	228,616	0,99999	26,3744	87,9146
3	Cr ($\mu g/kg$)	267,716	0,99999	0,1294	0,4313
4	Cu ($\mu g/kg$)	327,393	0,99995	0,3670	1,2233
5	Fe ($\mu g/kg$)	238,204	0,99999	1,9368	6,4559
6	K ($\mu g/L$)	766,49	0,99946	3,3368	11,1228
7	Mg ($\mu g/L$)	285,213	0,99999	7,4289	24,7629
8	Mn ($\mu g/kg$)	257,61	0,99999	0,5144	1,7147
9	Na ($\mu g/L$)	589,592	0,99890	22,4860	74,9533
10	Pb ($\mu g/kg$)	220,353	0,99995	0,2970	0,9899
11	Zn ($\mu g/kg$)	213,857	0,10000	4,1603	13,8678
12	Ag ($\mu g/kg$)	328,068	0,99958	5,2609	17,5362

Tablo 6.4: ICP-OES cihazı metot parametreleri.

Bölüm	Kısım	Parametre	Değer
Spectrometer	Spectral	Purge Gas Flow	Normal
Spectrometer	Read Parameters	Time (sec)	Auto
Spectrometer	Read Parameters	Delay Time (sec)	60
Spectrometer	Read Parameters	Replicate	3
Plasma	Plasma	Source Equiliration Delay (sec)	15
Plasma	Plasma	Plasma Conditions	Same For All Elements
Plasma	Plasma	Plasma Aerosol Type	Wet
Plasma	Plasma	Nebuliser Start-up	Instant
Plasma		Plasma (L/min)	15
Plasma		Aux (L/min)	0,2
Plasma		Nebuliser (L/min)	0,80
Plasma		Power	1300
Plasma		View Dist.	15,0
Plasma		Plasma View	Axial
Peristaltic Pump	Pump Parameters	Sample Flow Rate (ml/min)	1,50
Peristaltic Pump	Pump Parameters	Flush Time (sec)	0
Standartlar		ppb ($\mu g/L$)	25-100-250-500-1000

6.4 Fotoluminesans Çalışmaları

298 K sıcaklığındaki yakın döngülü bir kriyostat içine yerleştirilmiş tozlar (ÇDKNT, D16, D17, D18, D19), 0,01 ve 1,04 W/cm² arasındaki uyarma yoğunlukları üzerinde fotoluminesans ölçümleri yapılmıştır. Eksitasyon için 349 nm'de frekans üçlü Nd: YLFQ anahtarlamalı puls lazer kullanılmıştır. Lüminesans uygun lenslerle toplanmış ve daha sonra 1200 çizgi/mm ızgara kullanılarak 500 mm'lik bir spektrometre ile dağıtılmış ve ICCD kamera dedektörü tarafından şiddet verileri toplanmıştır (dedektör sıcaklığı -25 °C) [145].

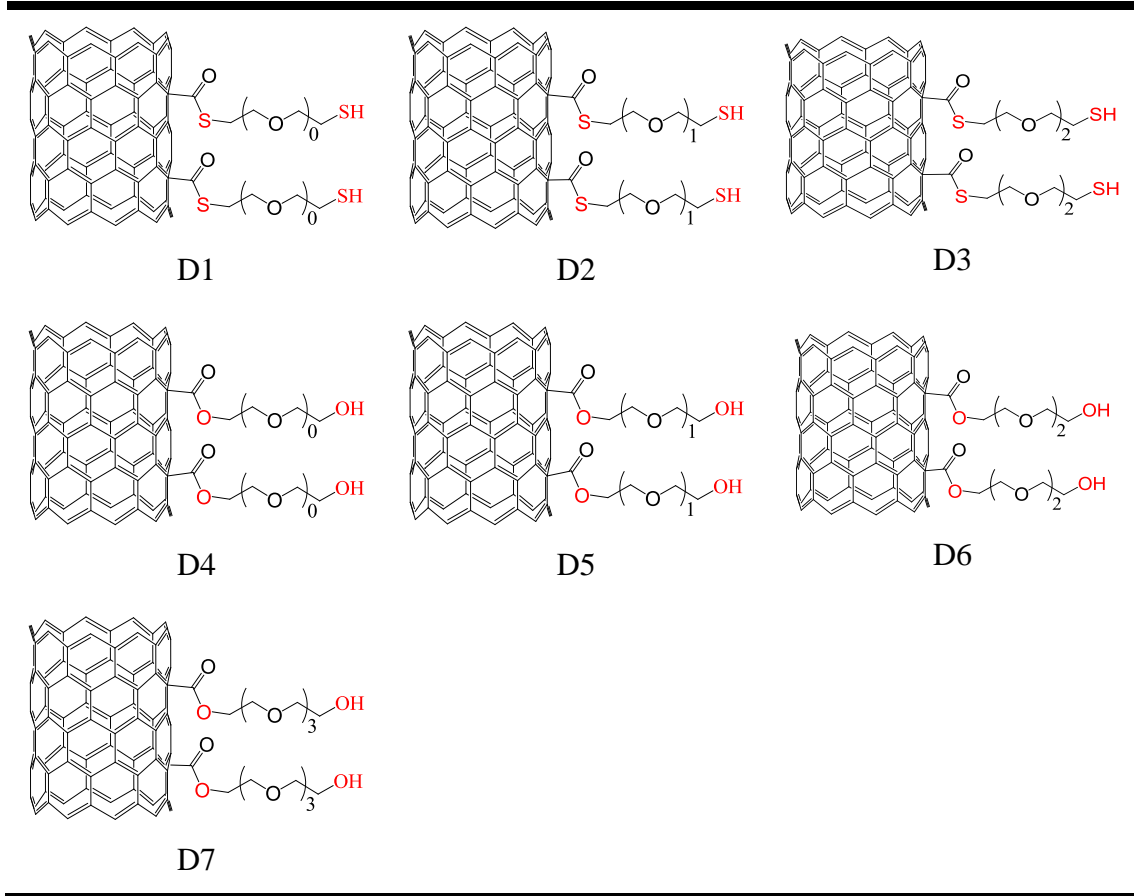
6.5 Organo-Modifiye ÇDKNT'lerin Hidrojen Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi

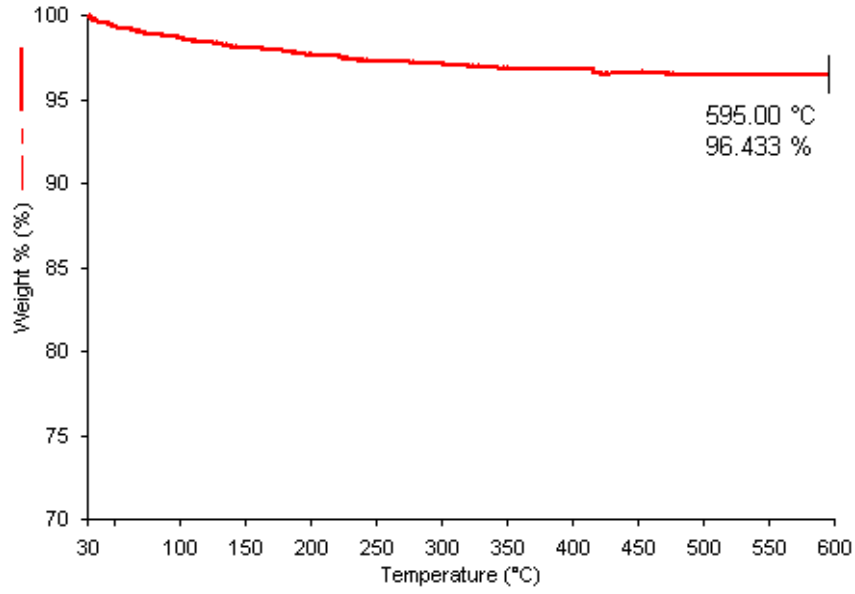
ÇDKNT, D3, D16, D18 ve D19 bileşiklerinin hidrojen depolama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla her bir numuneden 100-150 mg civarında alınarak 105 °C etüvde 24 saat degaz edilmiştir. Numunelerin hidrojen depolama kapasiteleri oda sıcaklığında volumetrik bir yöntemle araştırılmıştır. Örneklerinin hidrojen gaz adsorpsiyon ölçümleri Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile yapılmıştır. 0-90 bar (0-9,0 MPa) basınç aralığında -196 C'de hidrojen adsorpsiyonu belirlenmiştir [158].

7. BULGULAR

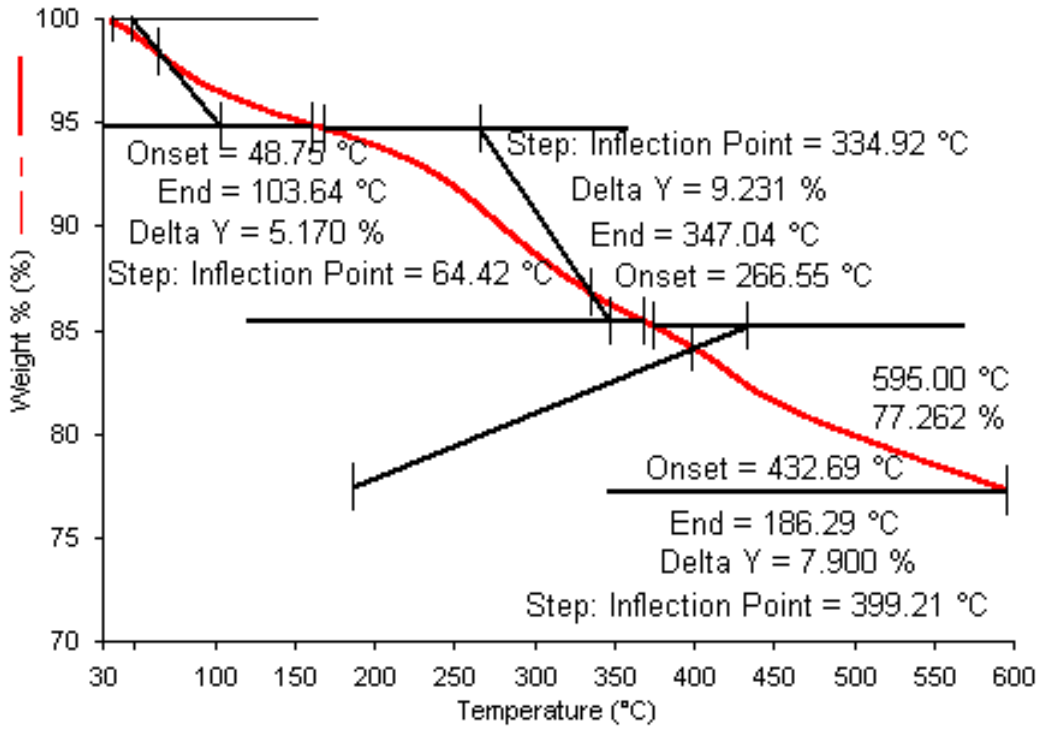
7.1 Sentezlenen Glikol ve Tiyol Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D1-D7) FT-IR, ¹H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri

Tablo 7.1: Sentezlenen glikol ve tiyol modifiye ÇDKNTler.

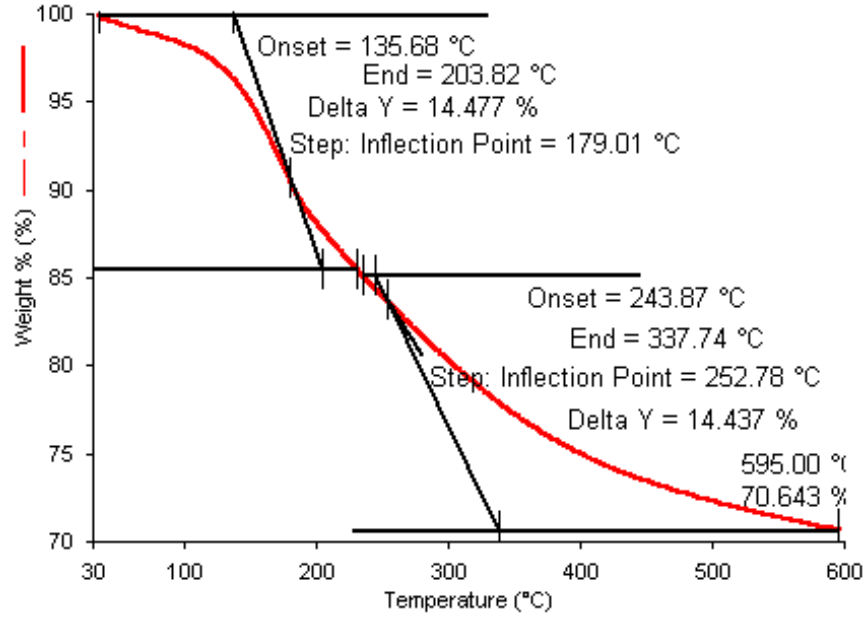




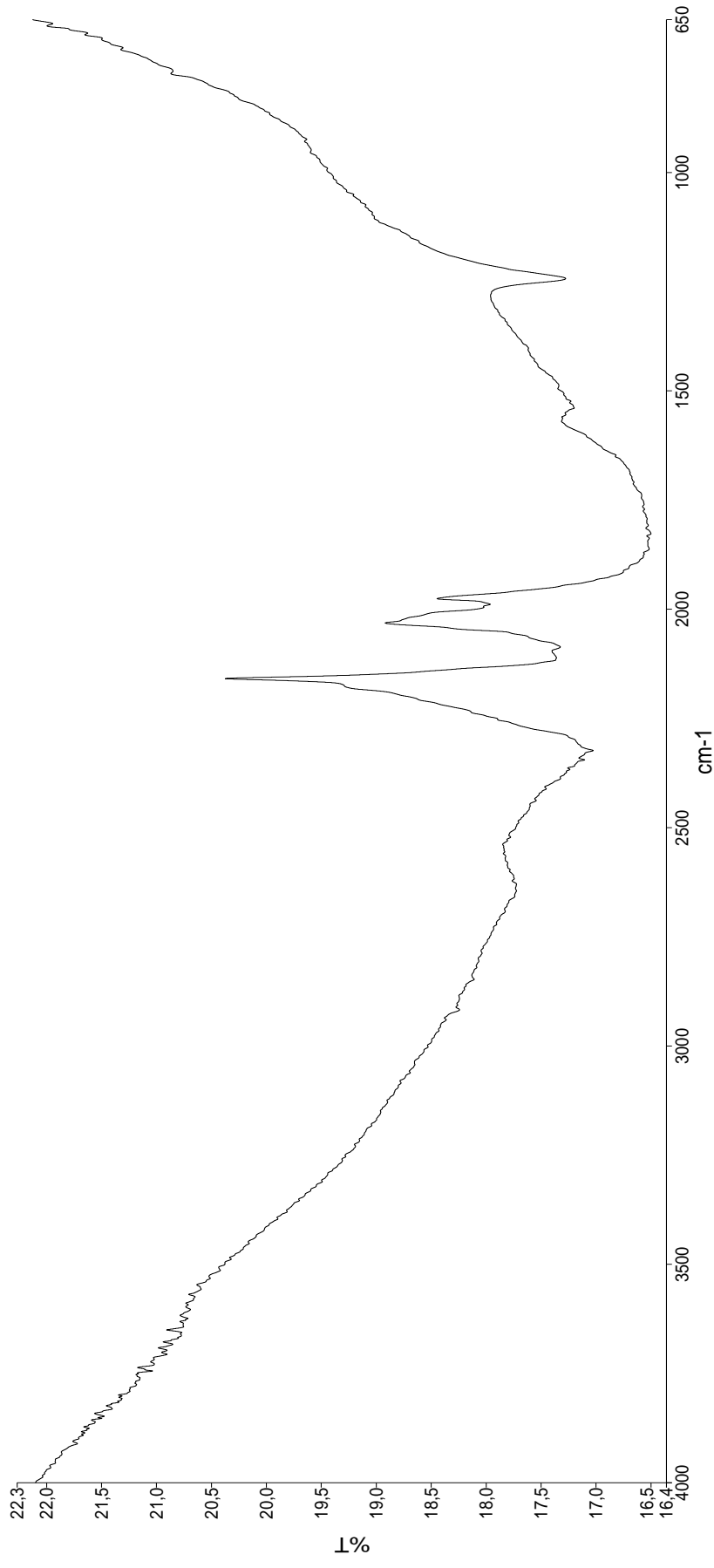
Şekil 7.1: ÇDKNT'ün TGA Spektrumu.



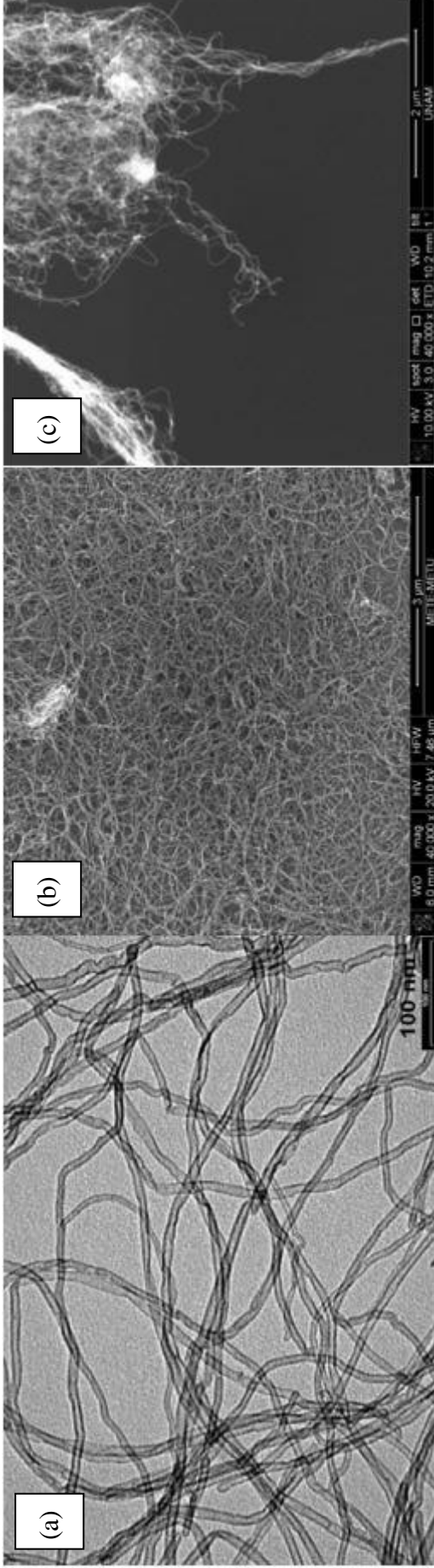
Şekil 7.2: ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA spektrumu



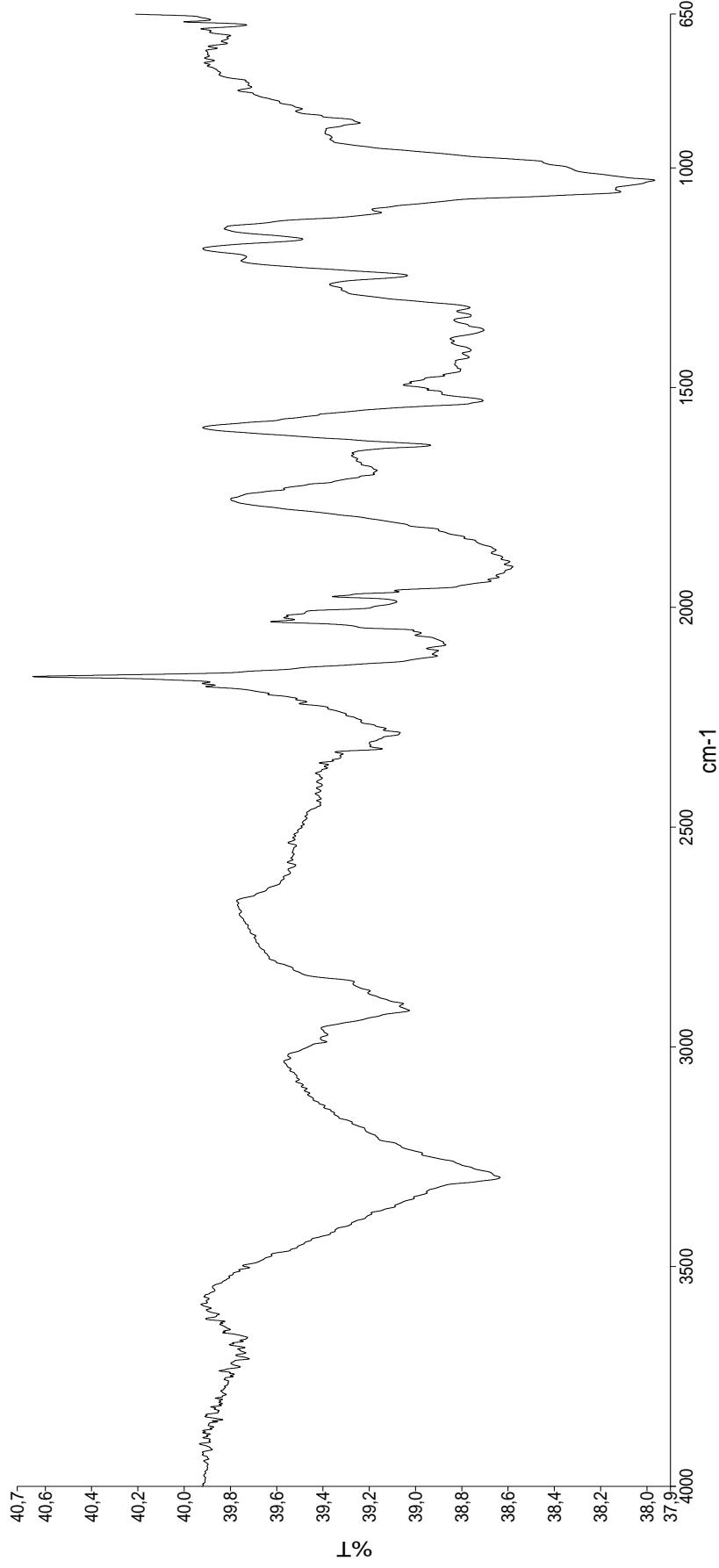
Şekil 7.3: ÇDKNT-COCl'ün TGA Spektrumu.



Şekil 7.4: ÇDKNT'ün FT-IR Spektrumu.

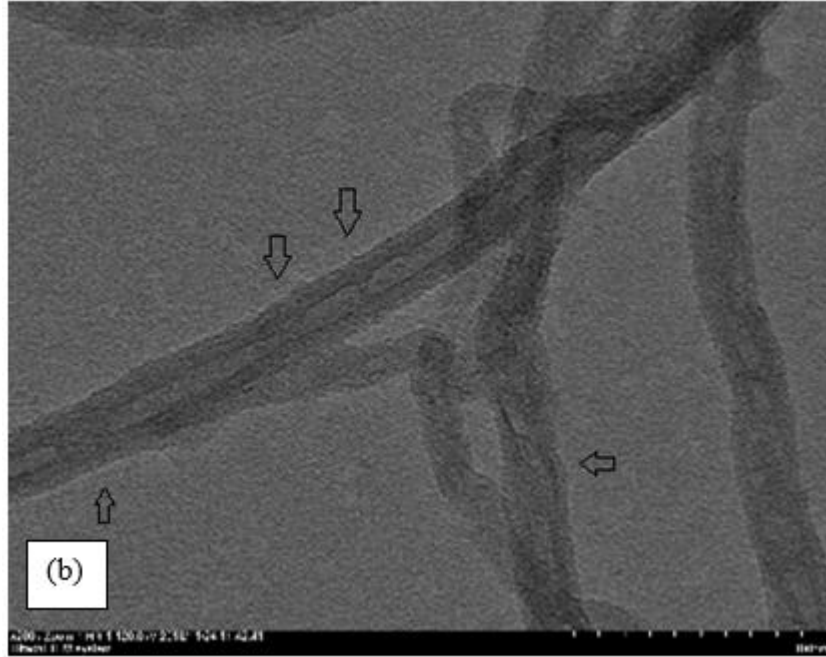
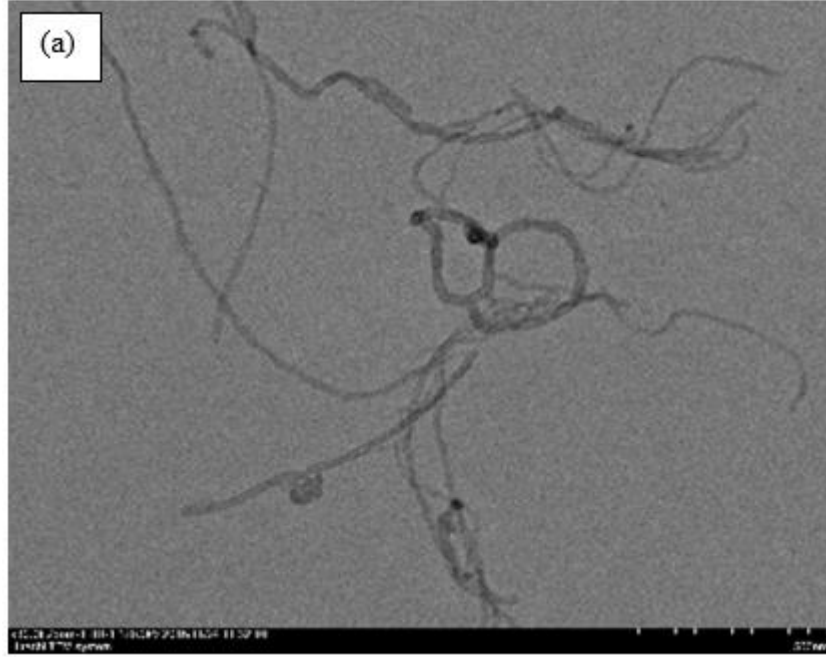


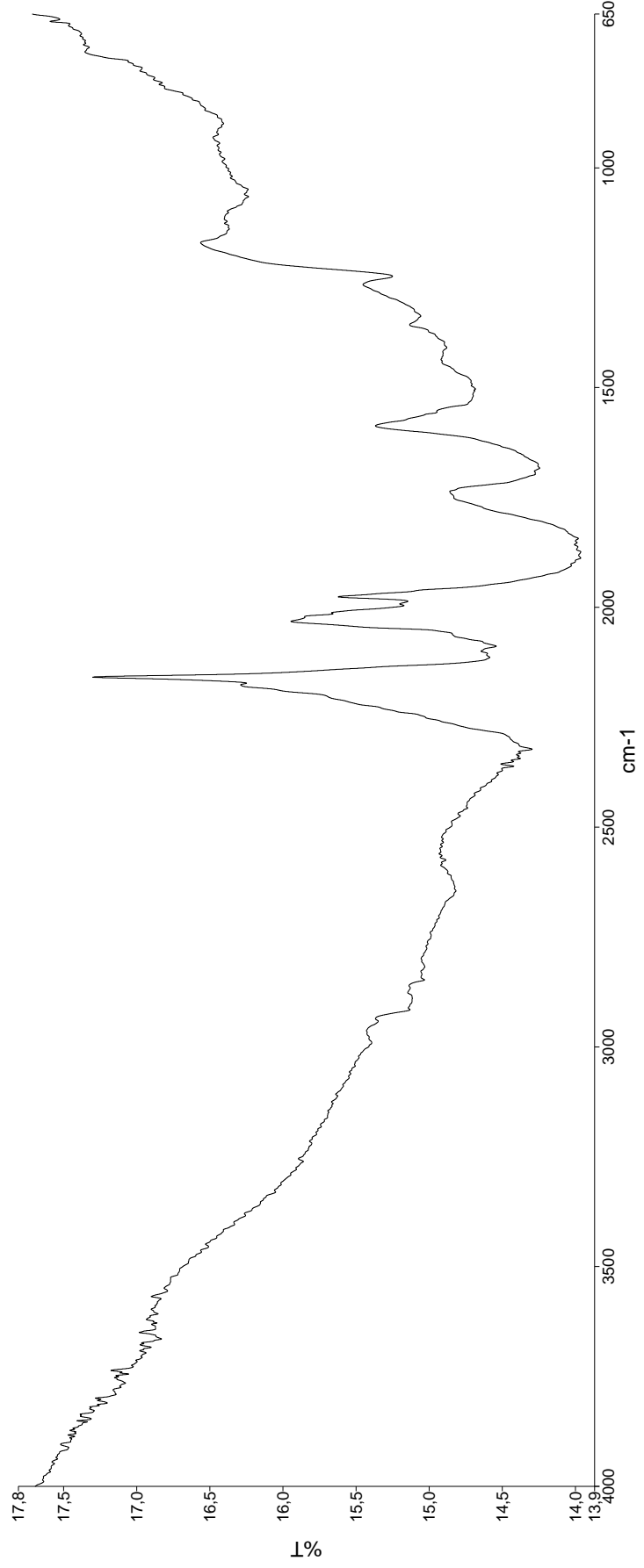
Şekil 7.5: ÇDKNT TEM (a) ve SEM Görüntüleri (b-c).



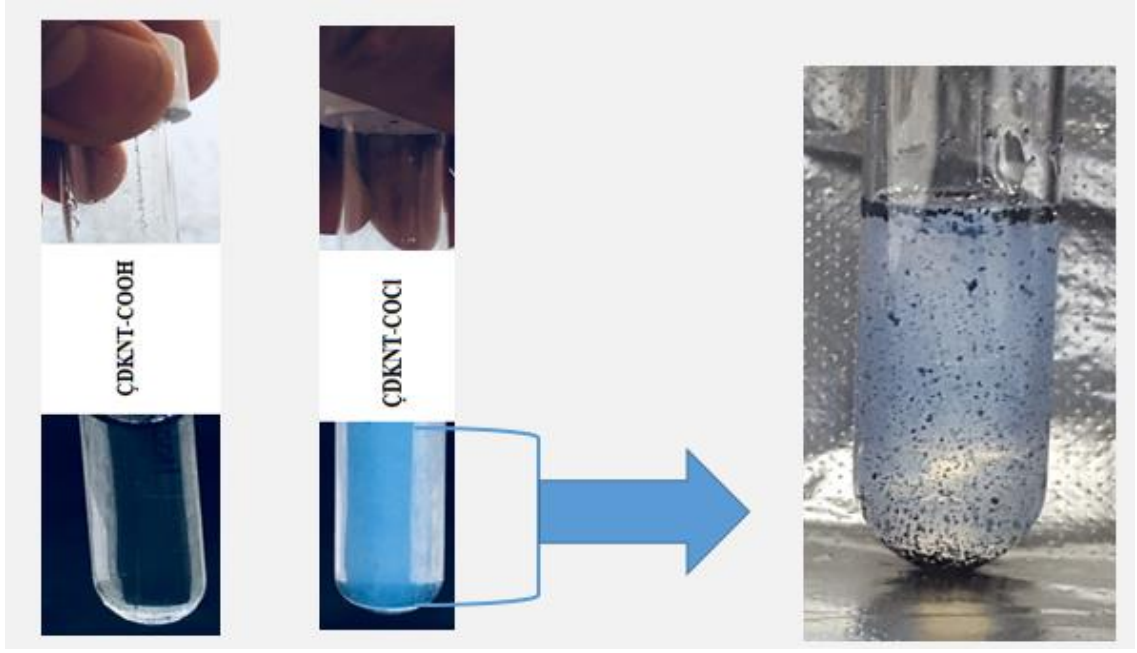
Şekil 7.6: ÇDKNT-COOH bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Tablo 7.2: MWCNT-COOH bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

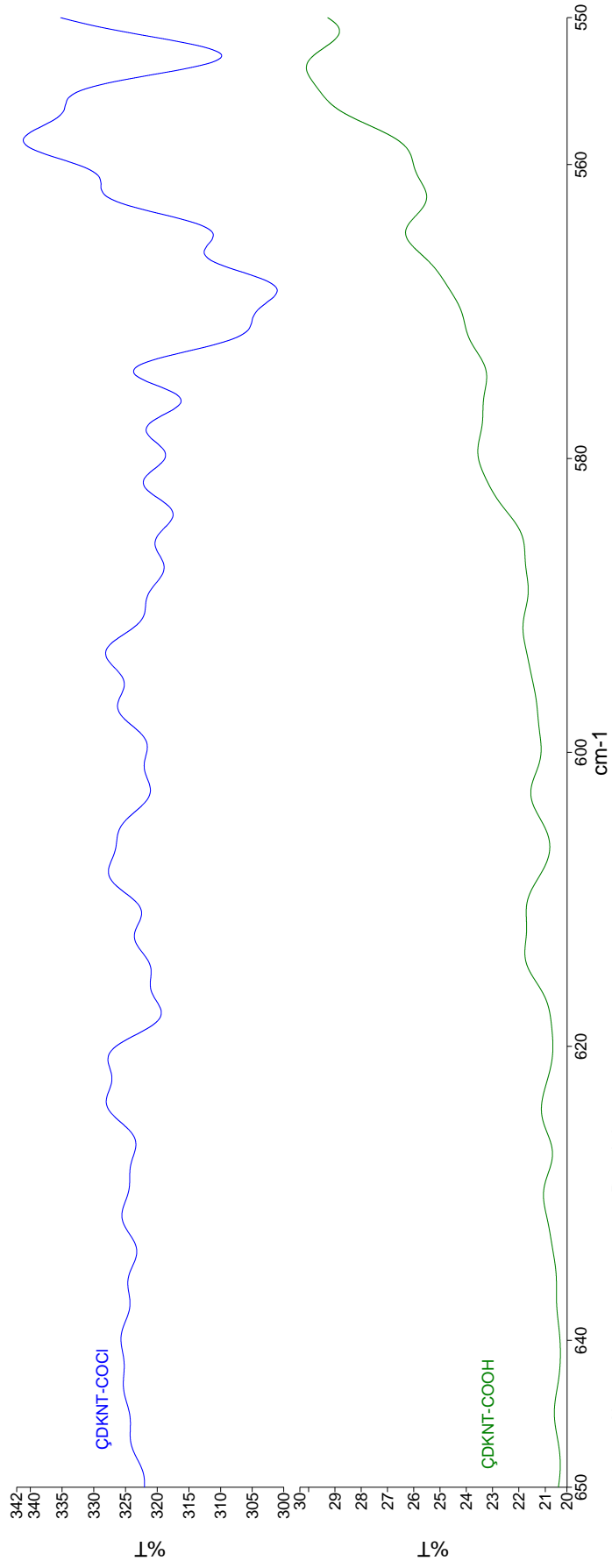




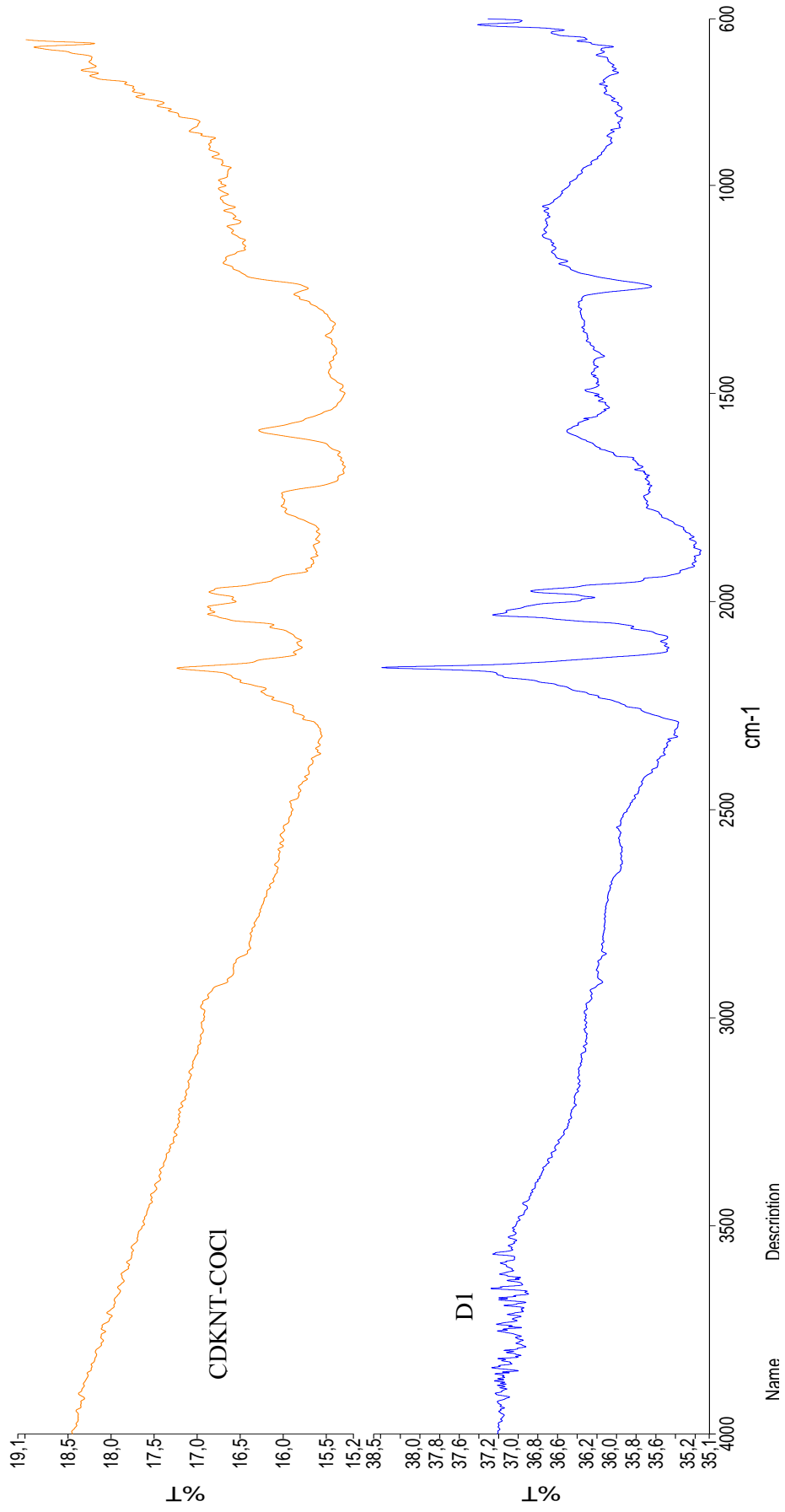
Şekil 7.7: ÇDKNT-COCl bileşğinin FT-IR spektrumu.



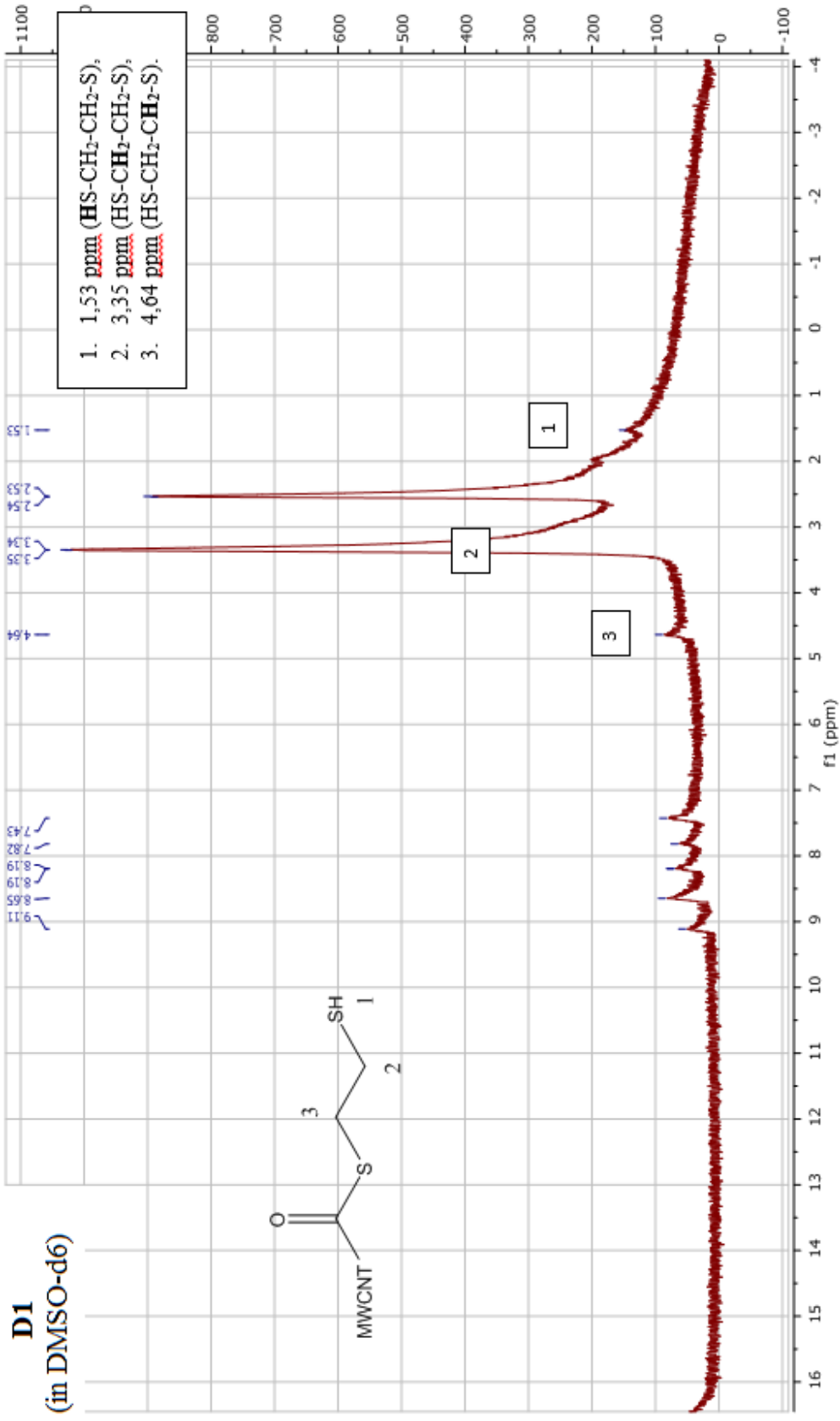
Şekil 7.8: ÇDKNT-COCl bileşiğinin tespiti için kullanılan AgNO₃ ile çöktürme yöntemi.



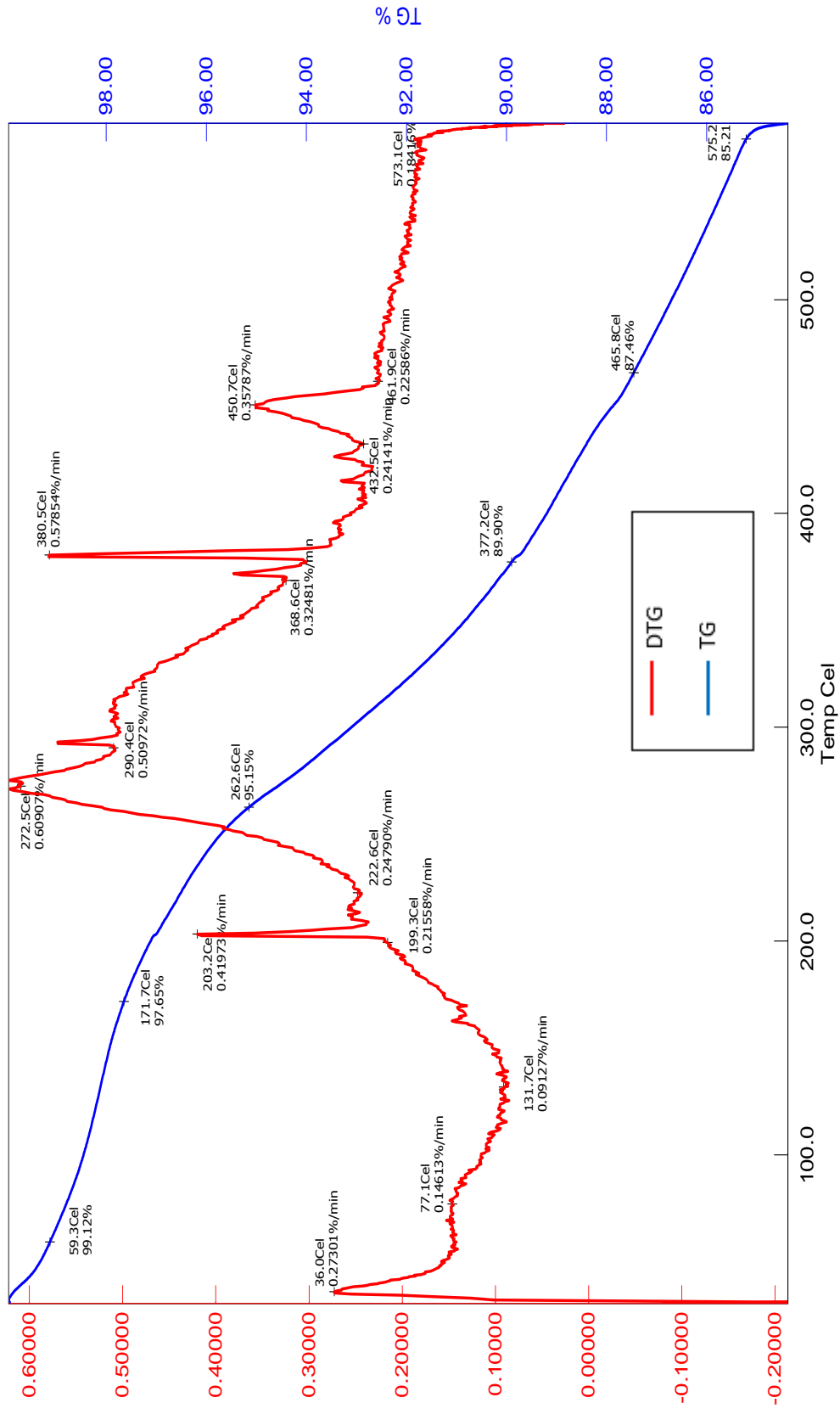
Şekil 7.9: ÇDKNT-COCl ve ÇDKNT-COOH bileşiklerinin 550-650 cm⁻¹ arası yakın gösterimi.



Şekil 7.10: ÇDKNT-COCl ve monoetilen glikol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D1) bileşğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

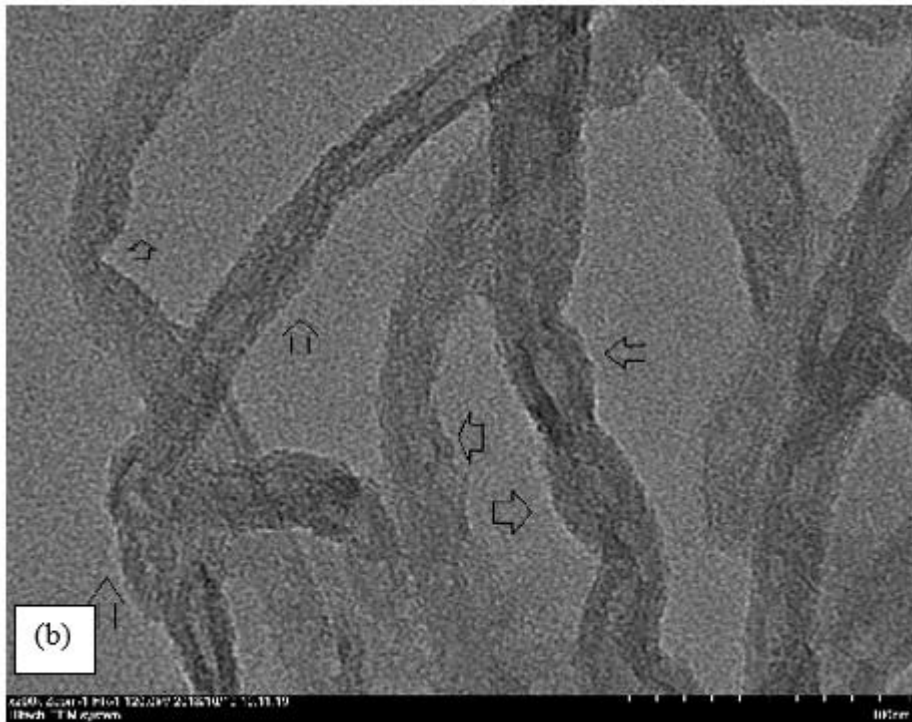
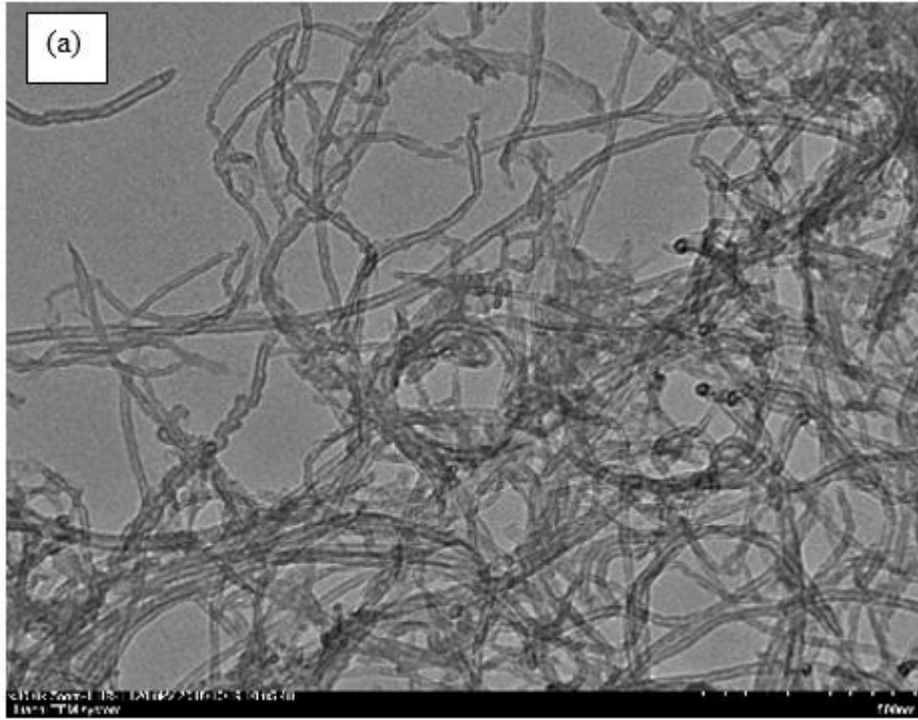


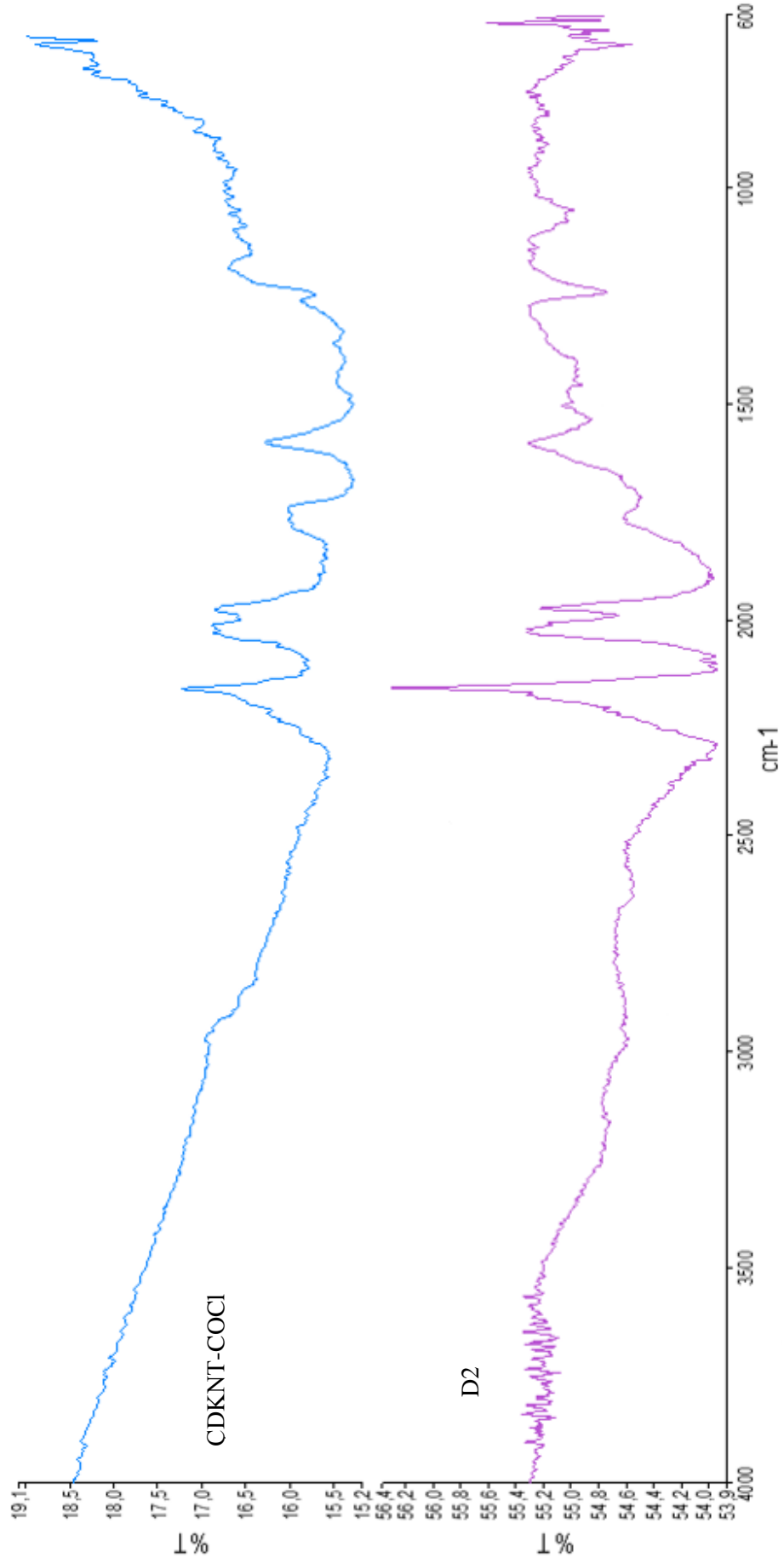
Şekil 7.11: D1 bileşinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



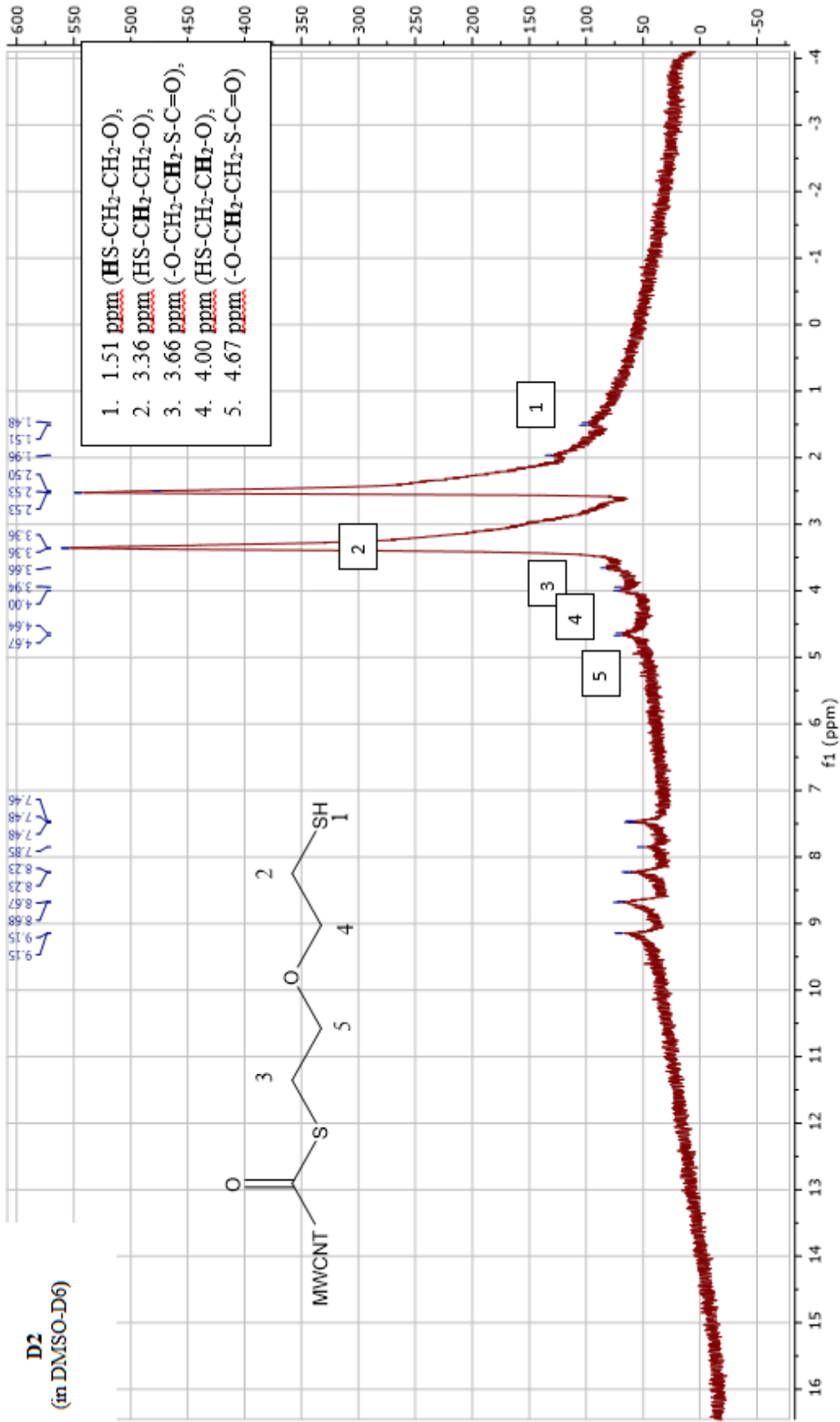
Şekil 7.12: D1 bileşiğinin TGA Spektrumu.

Tablo 7.3: D1 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

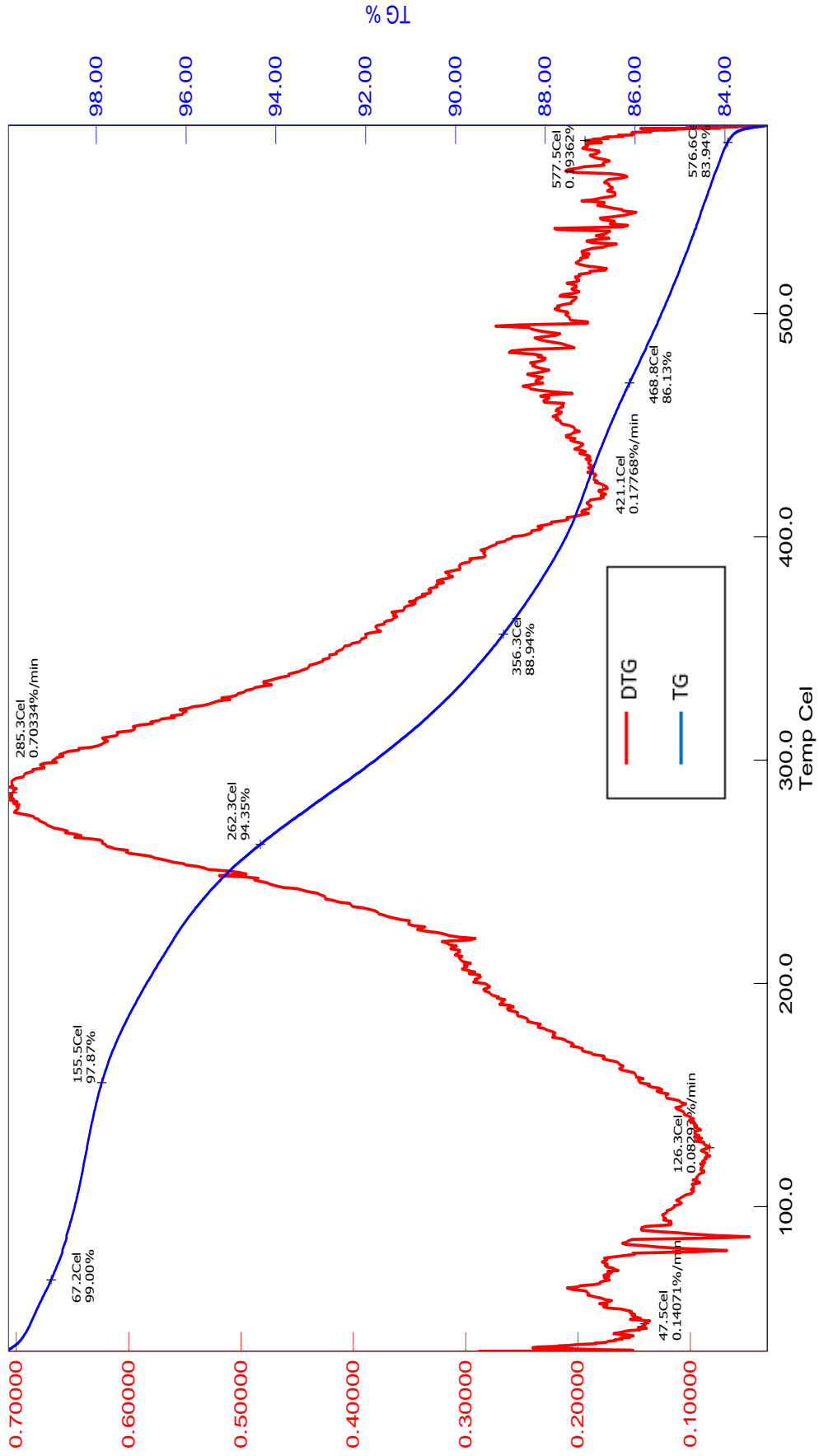




Şekil 7.13: ÇDKNT-COCl ve dietilen glükol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D2) bileşğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

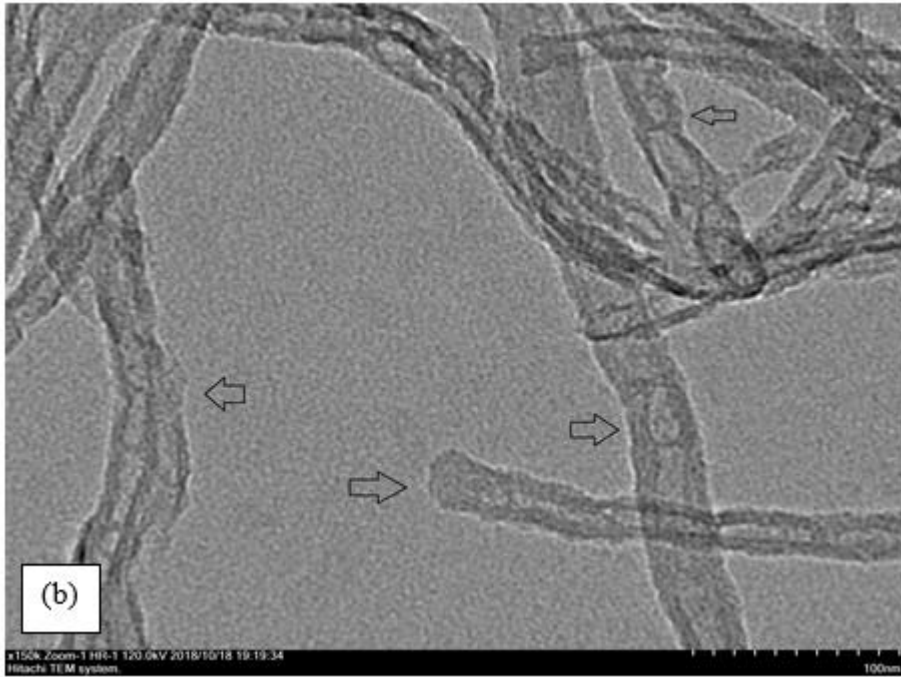
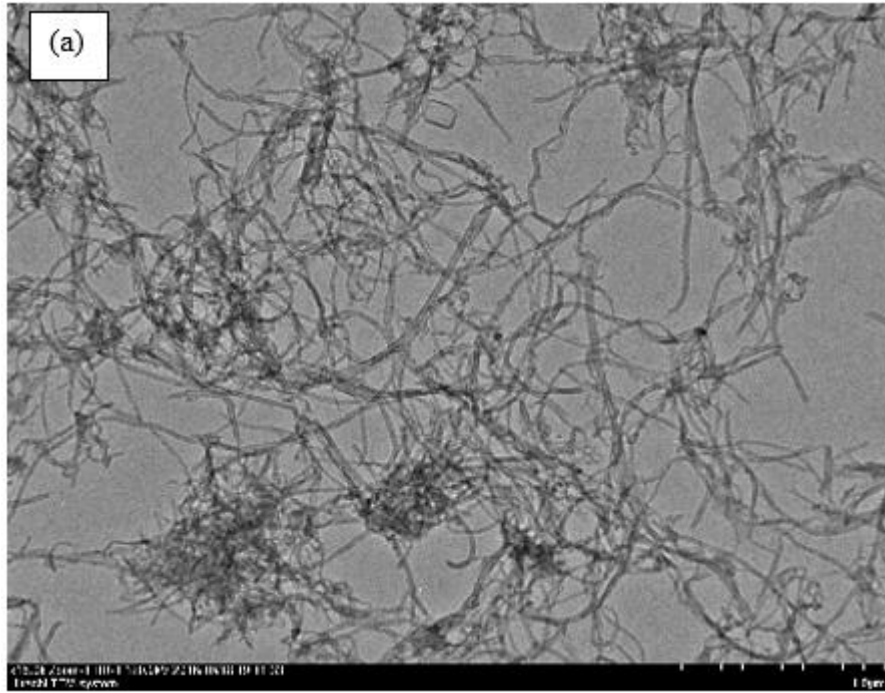


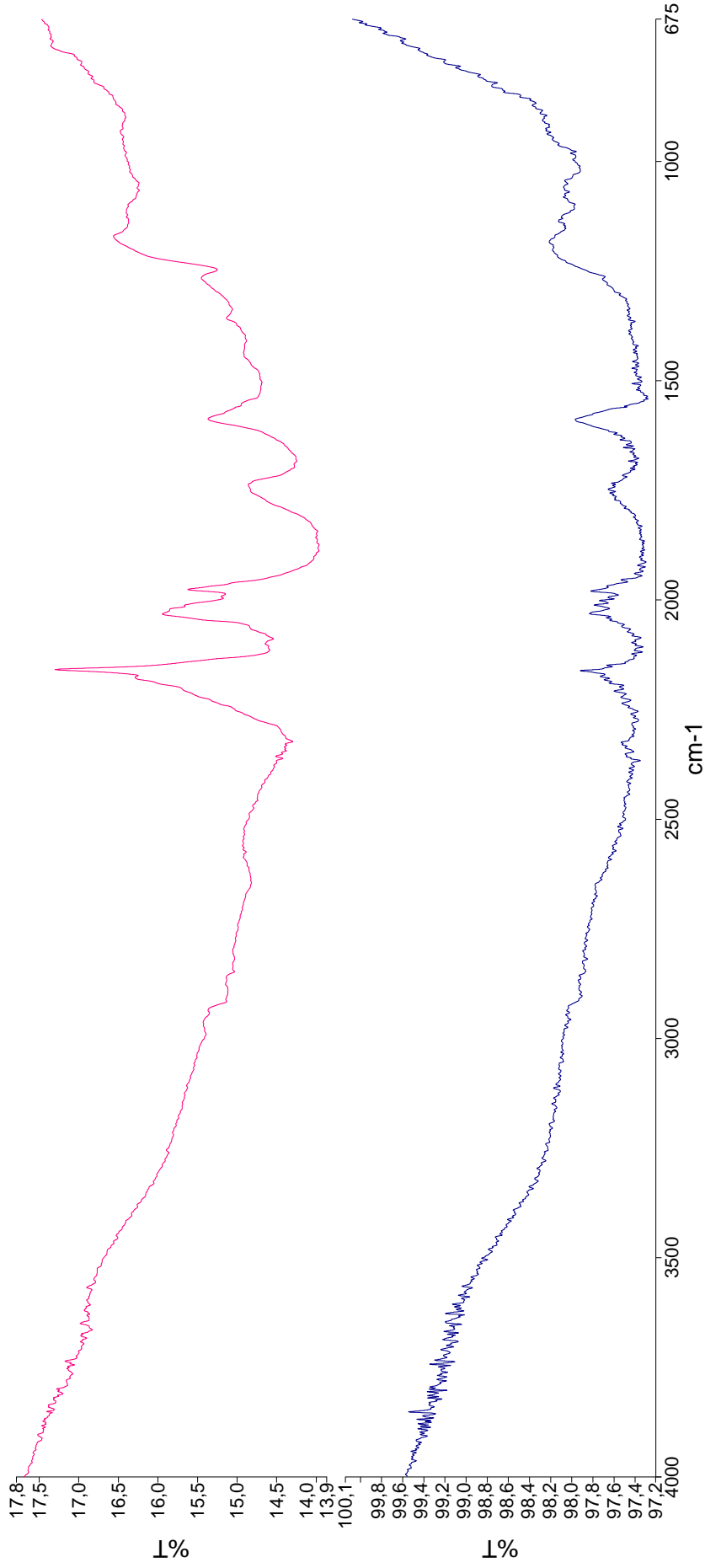
Şekil 7.14: D2 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



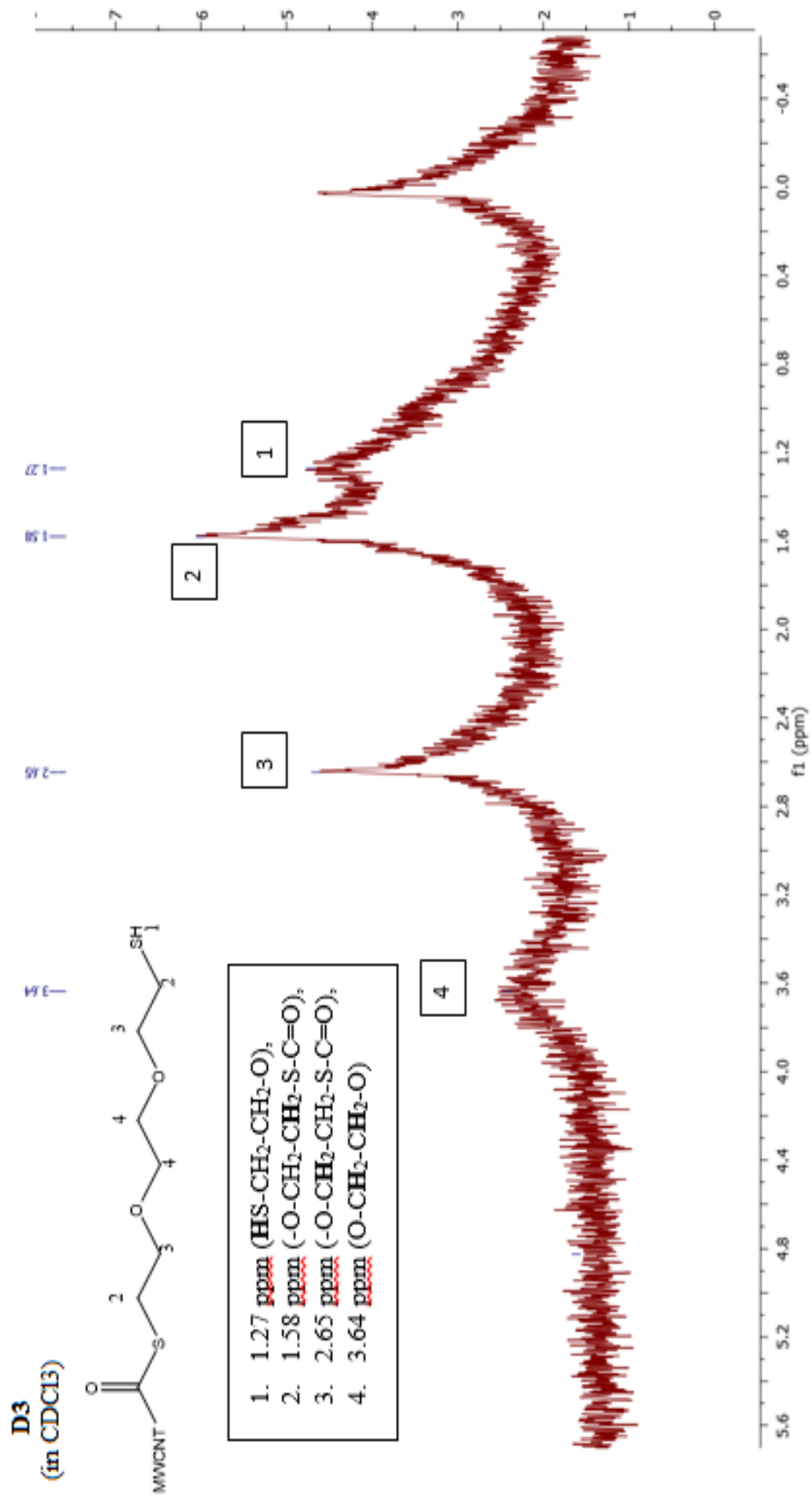
Şekil 7.15: D2 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.4: D2 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x15.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μm) ve (b: x150.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

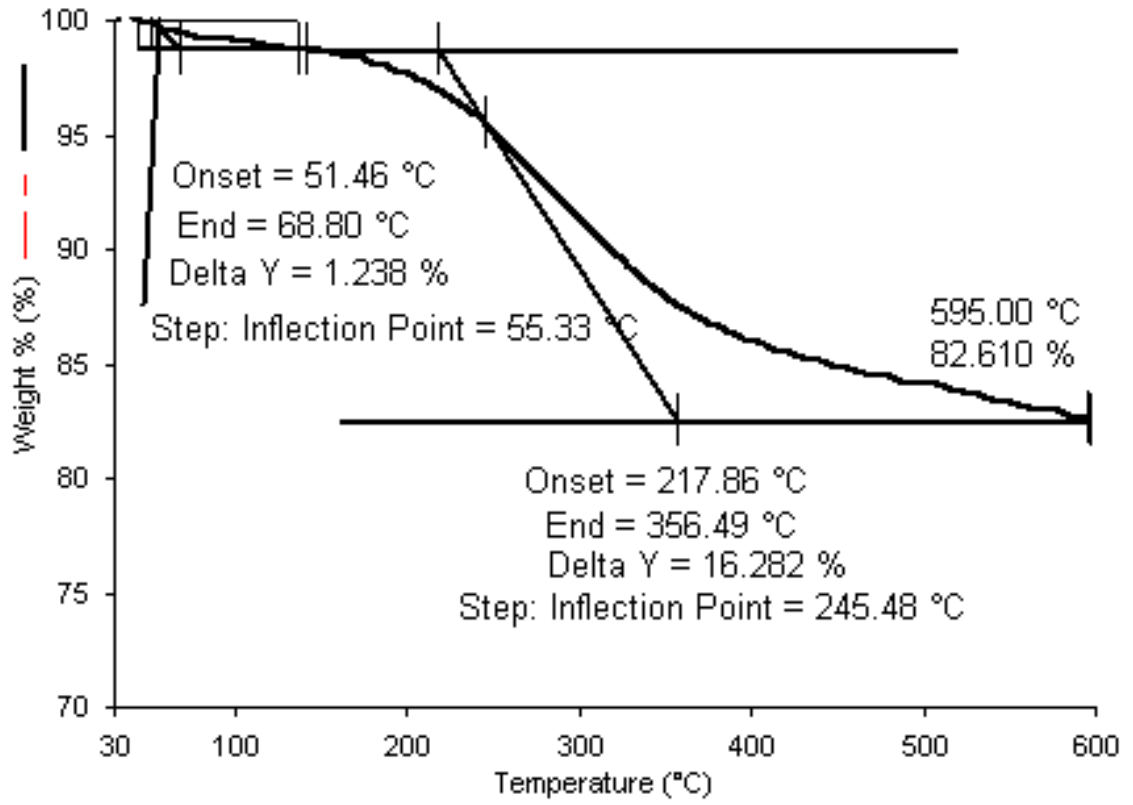




Şekil 7.16: ÇDKNT-COCl ve trietilen glükol tiyol sübtitüe ÇDKNT (D3) bileşğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

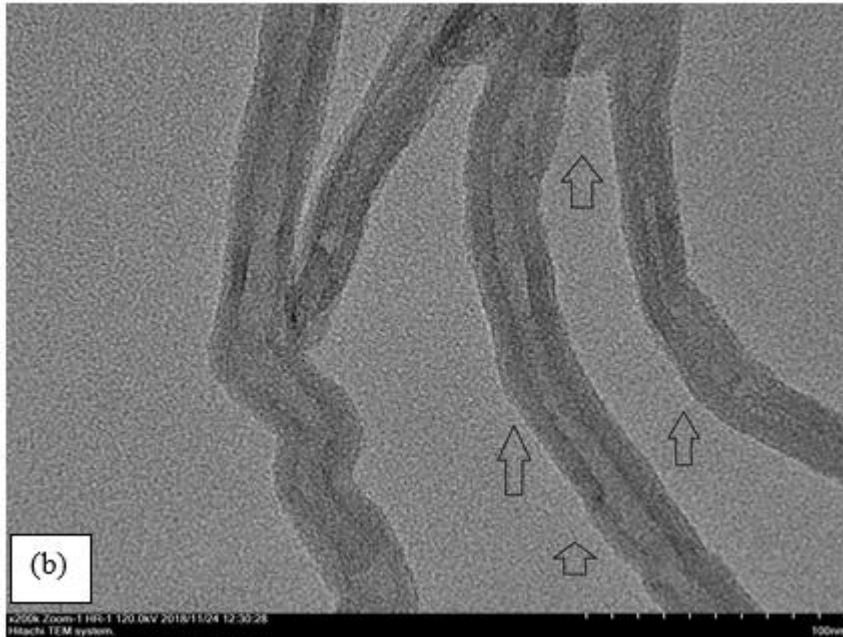
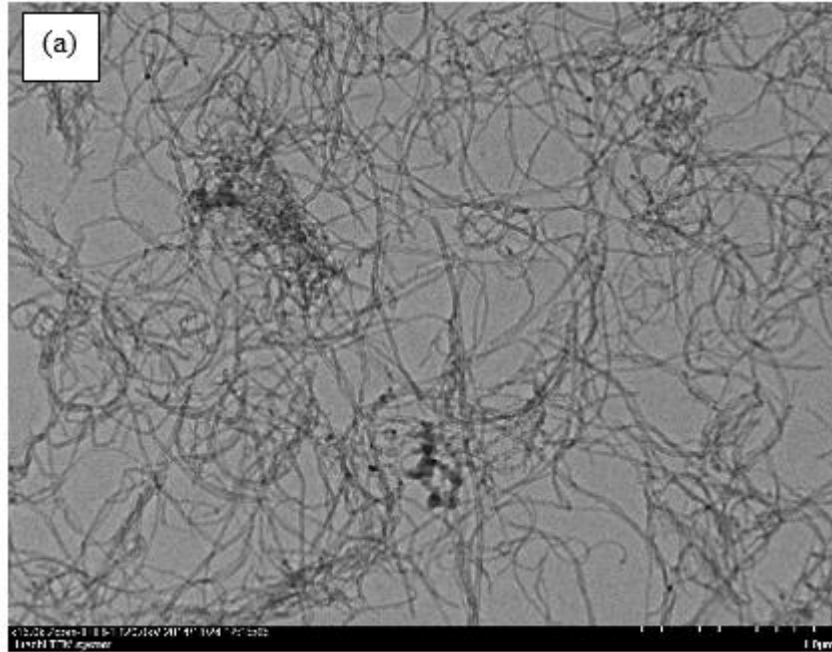


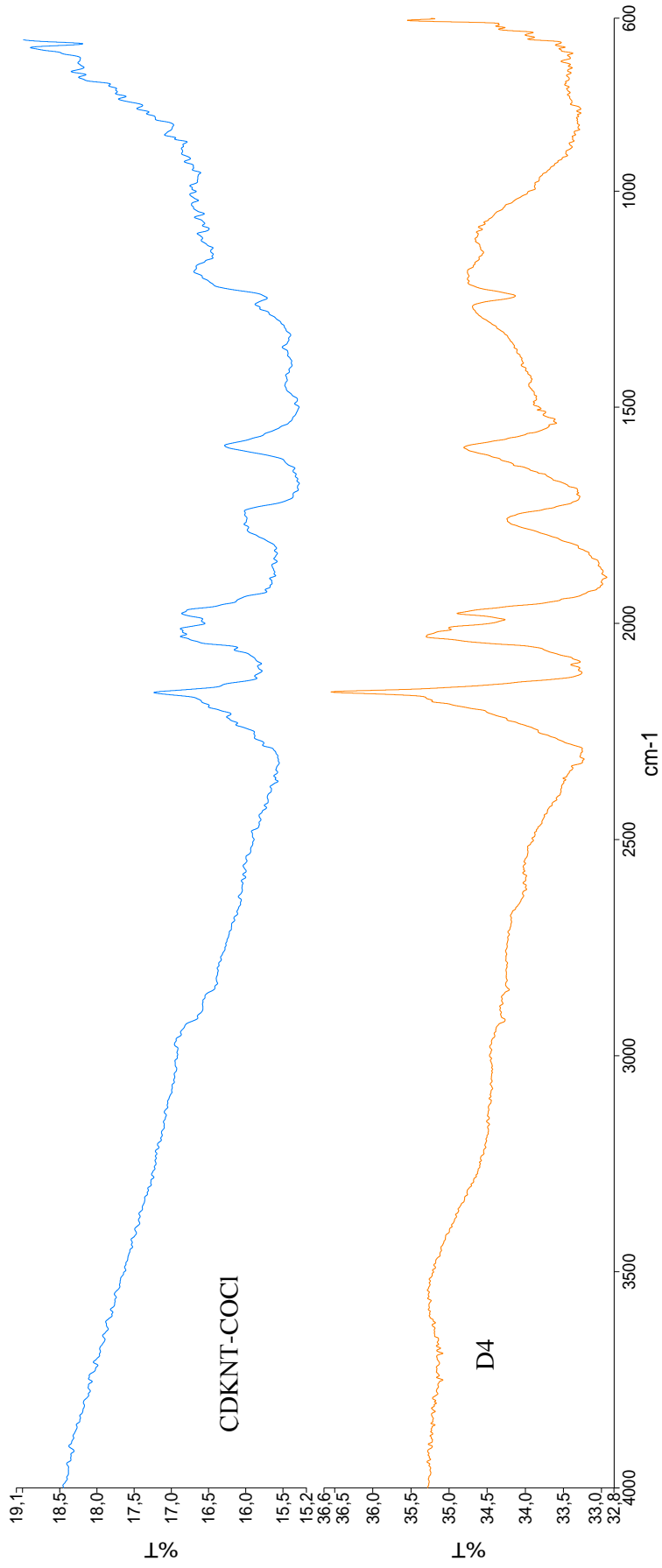
Şekil 7.17: D3 bileşiminin proton NMR spektrumu (CDCl₃).



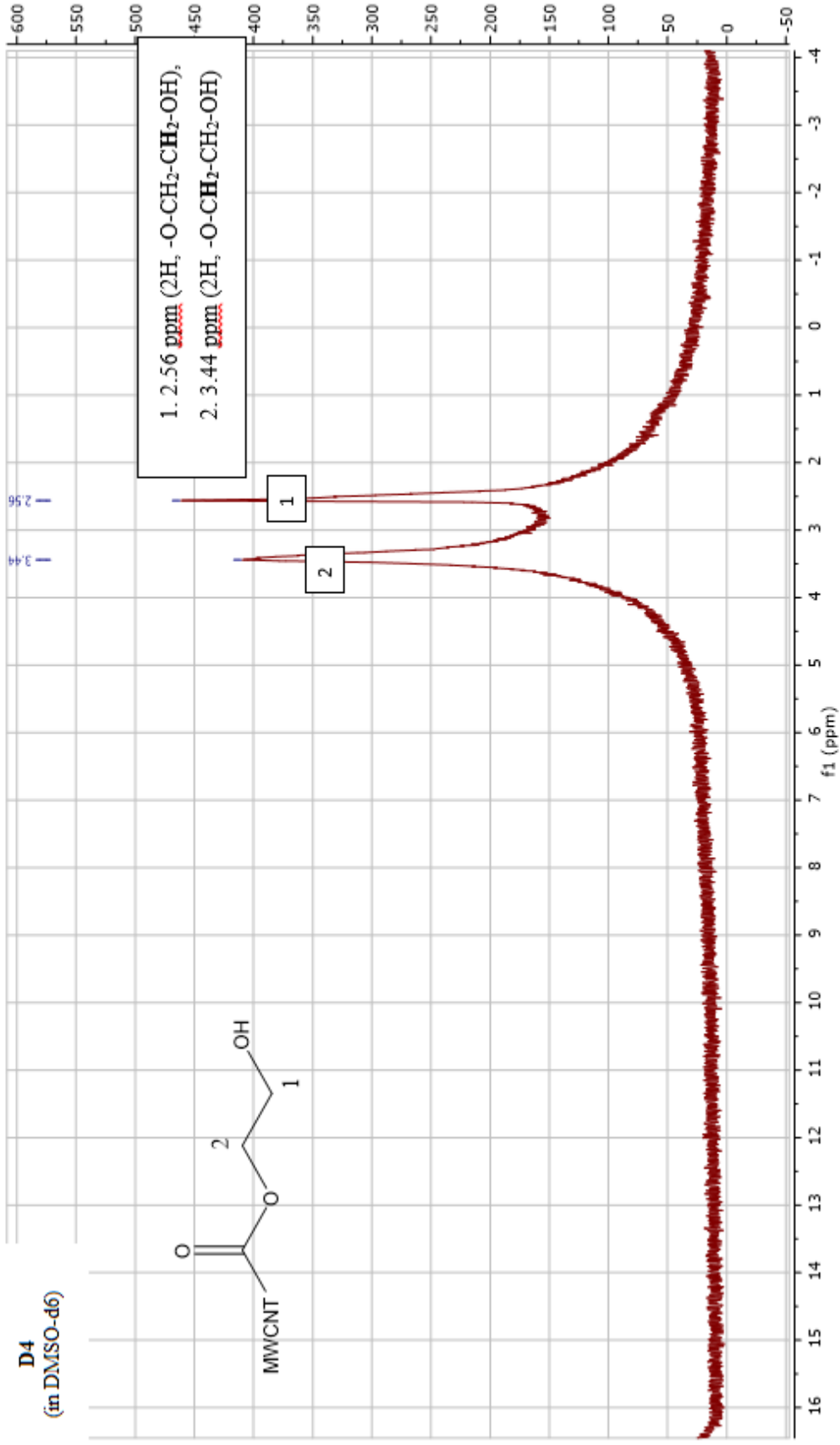
Şekil 7.18: D3 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.5: D3 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 μm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

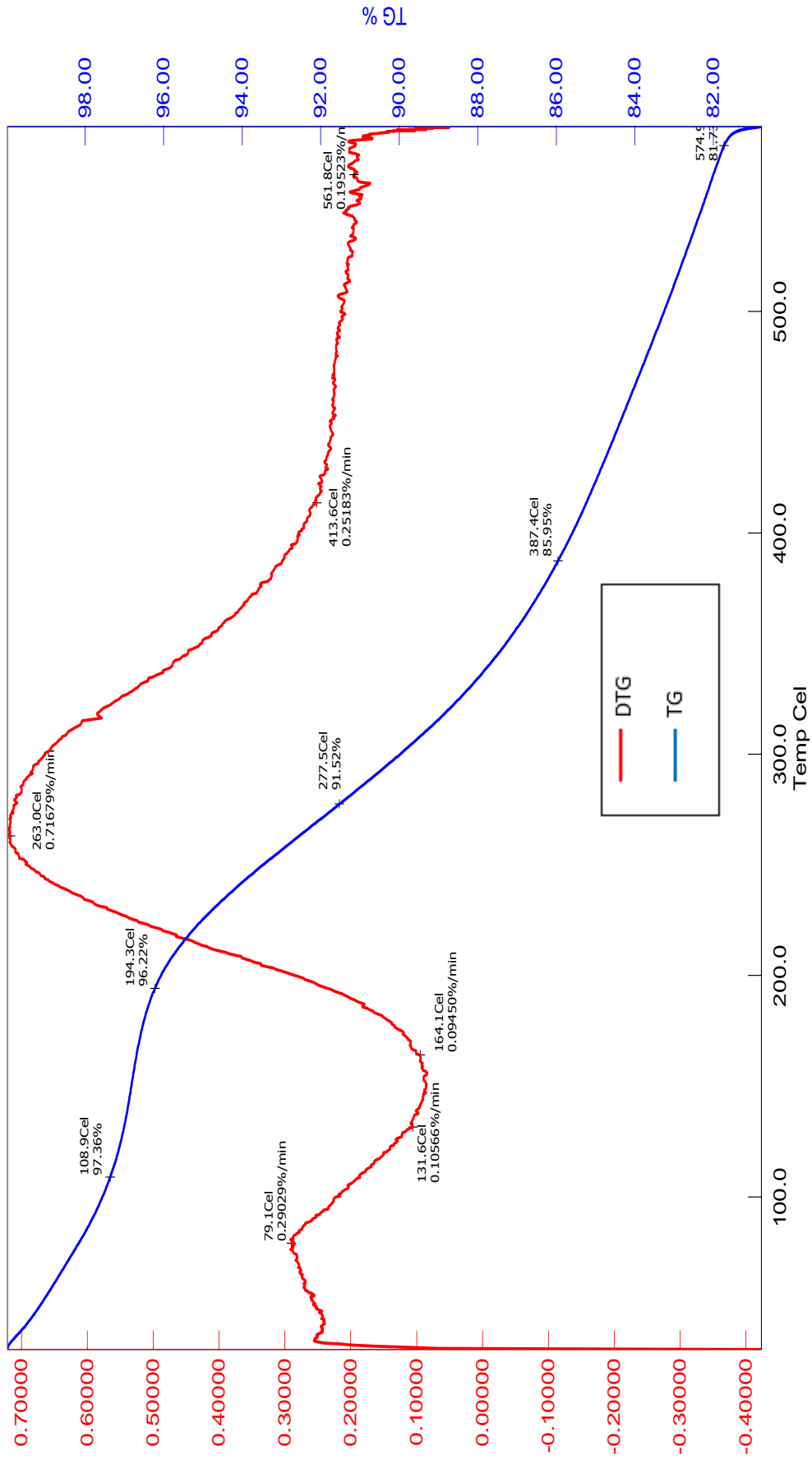




Şekil 7.19: ÇDKNT-COCl ve monoetililen glikol sübtitüe ÇDKNT (D4) bileşiğinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

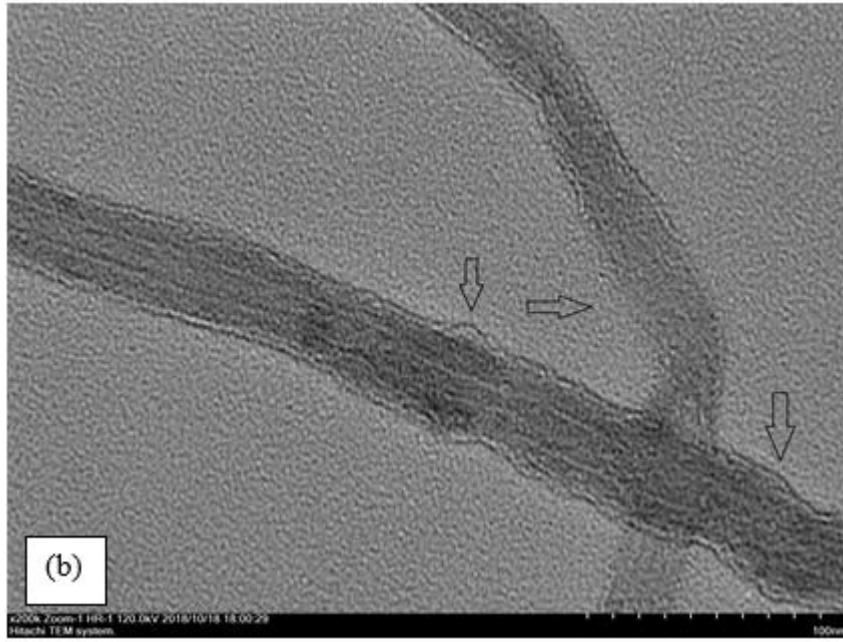
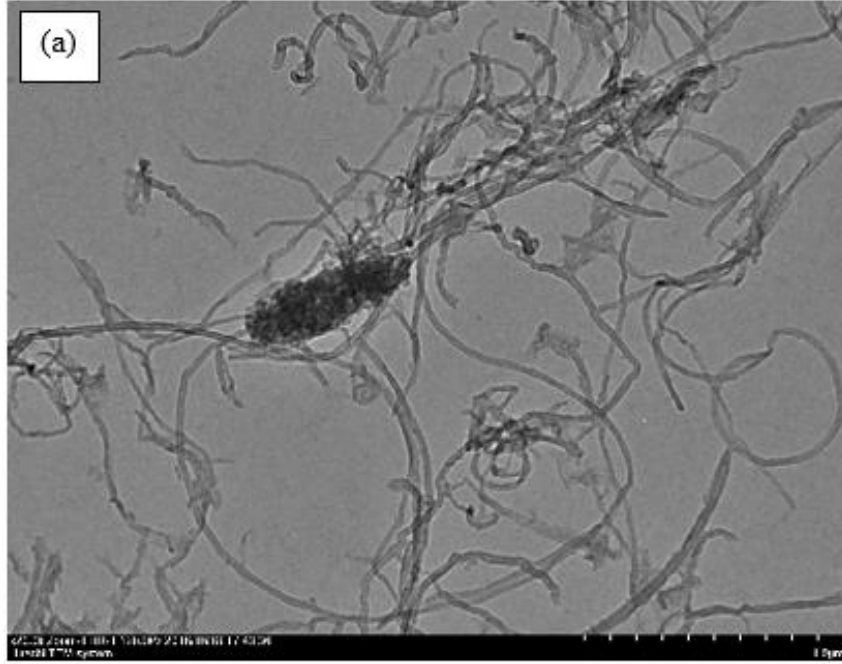


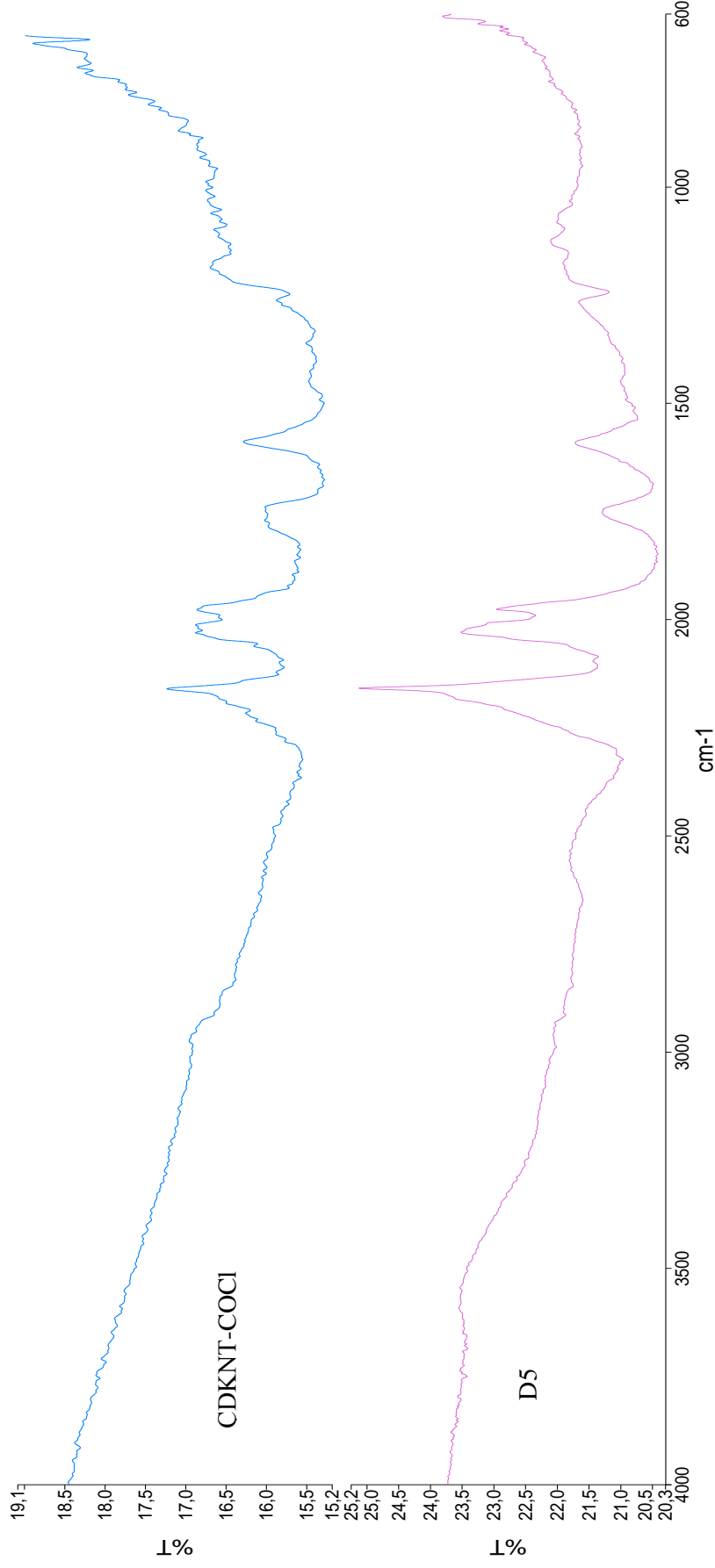
Şekil 7.20: D4 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



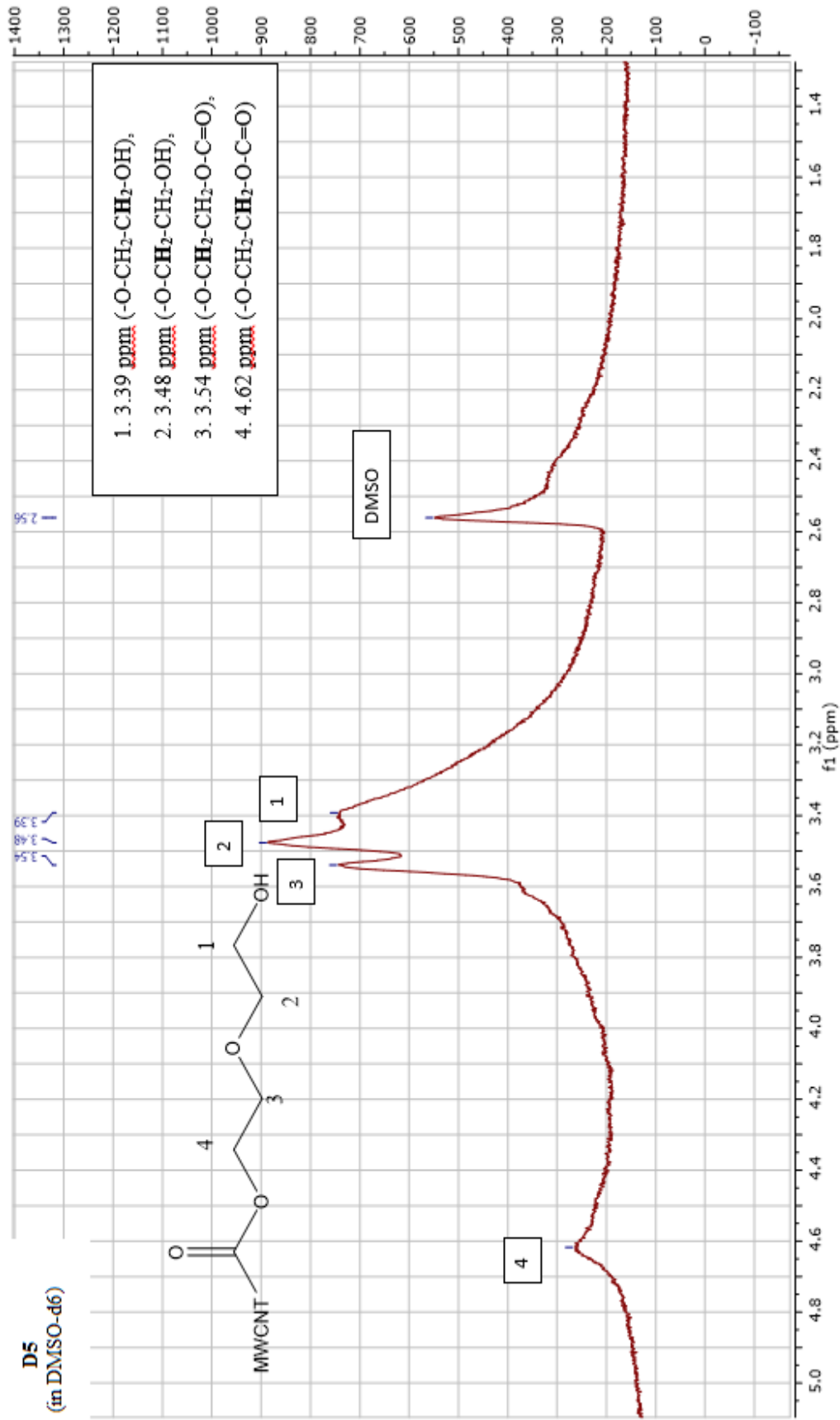
Şekil 7.21: D4 bileşiğinin TGA Spektrumu.

Tablo 7.6: D4 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x20.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

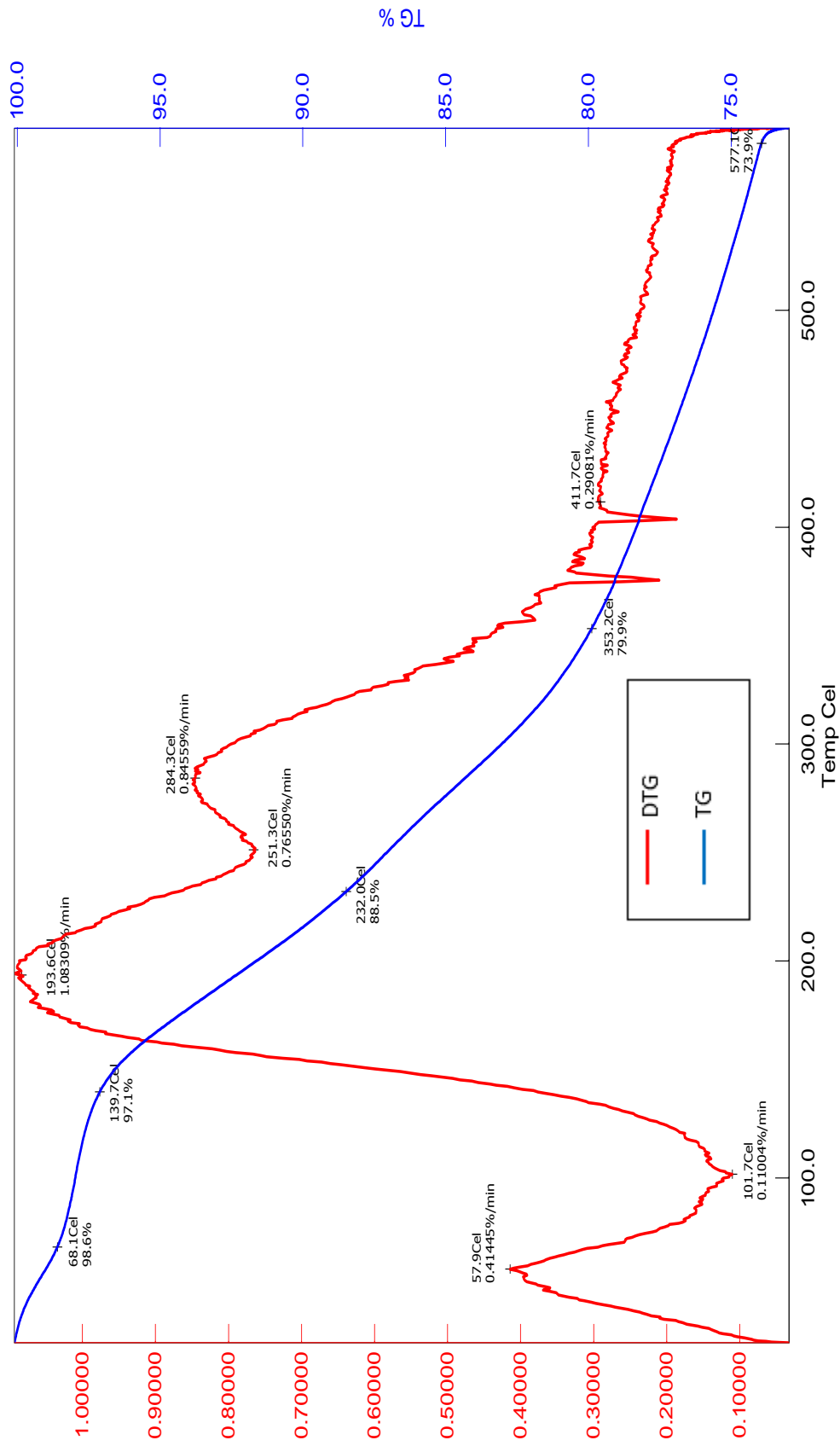




Şekil 7.22: ÇDKNT-COCl ve dietilen glkol süstitie ÇDKNT (D5) bileşinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

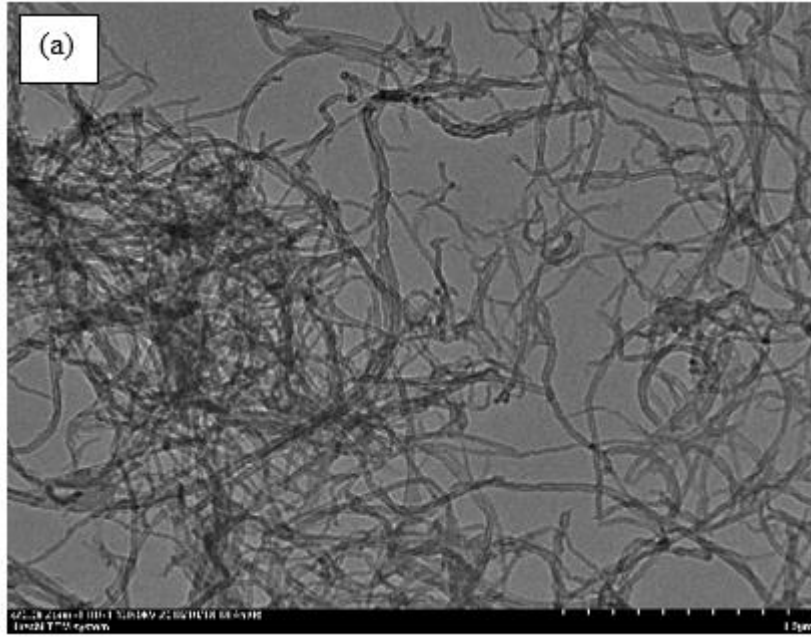


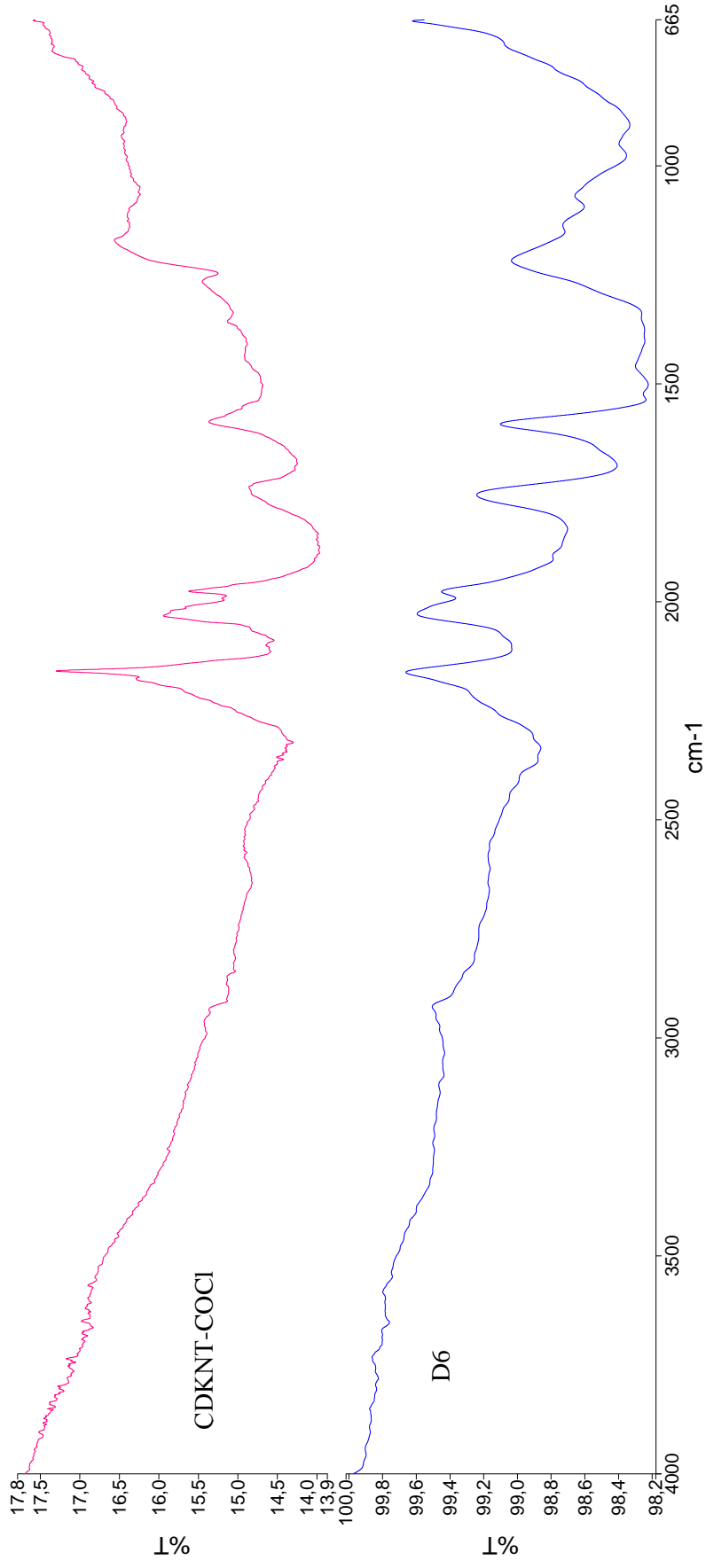
Şekil 7.23: D5 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



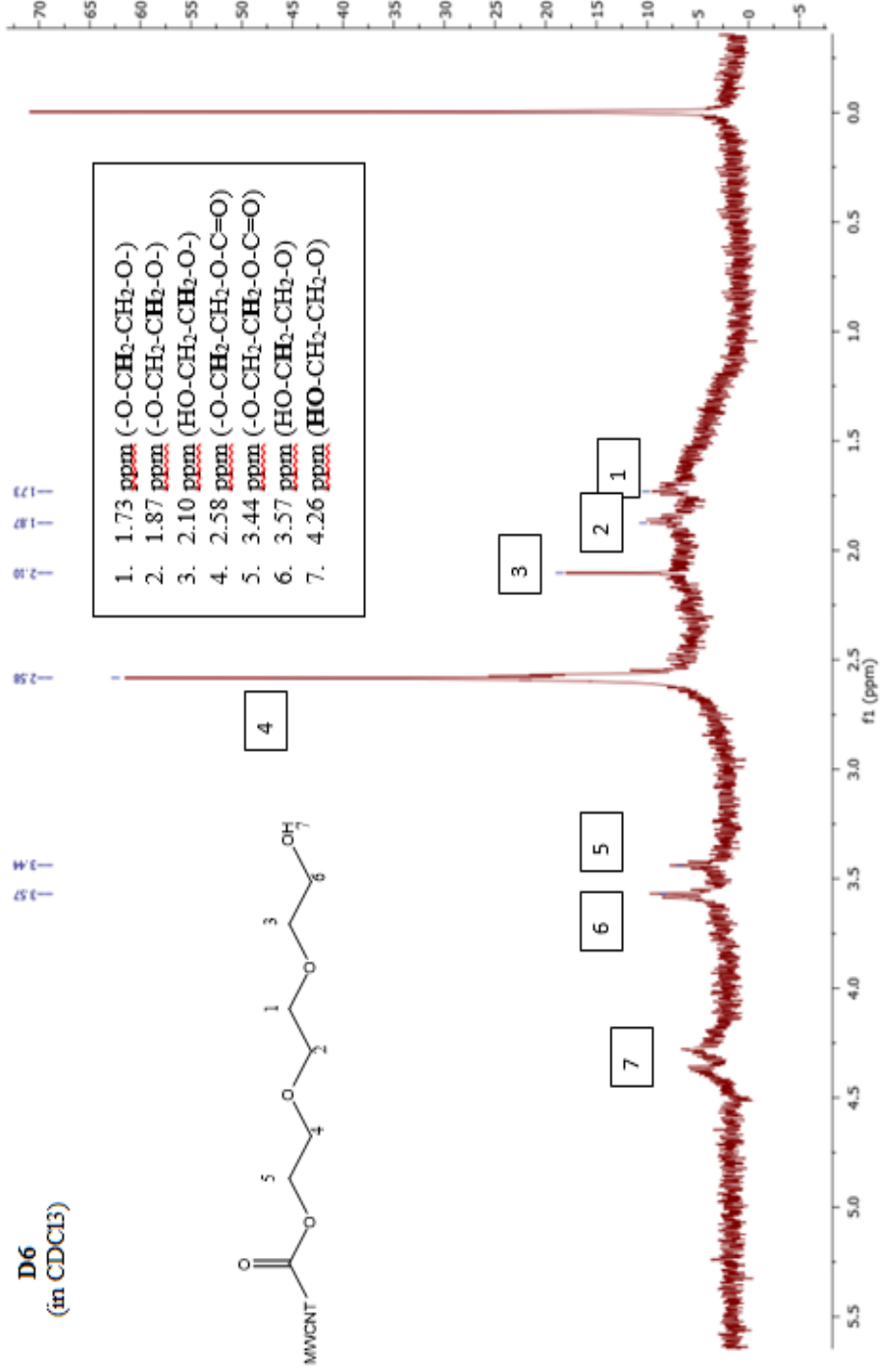
Şekil 7.24: D5 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.7: D5 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x20.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 1,0 μ m) ve (b: x300.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 50 nm)).

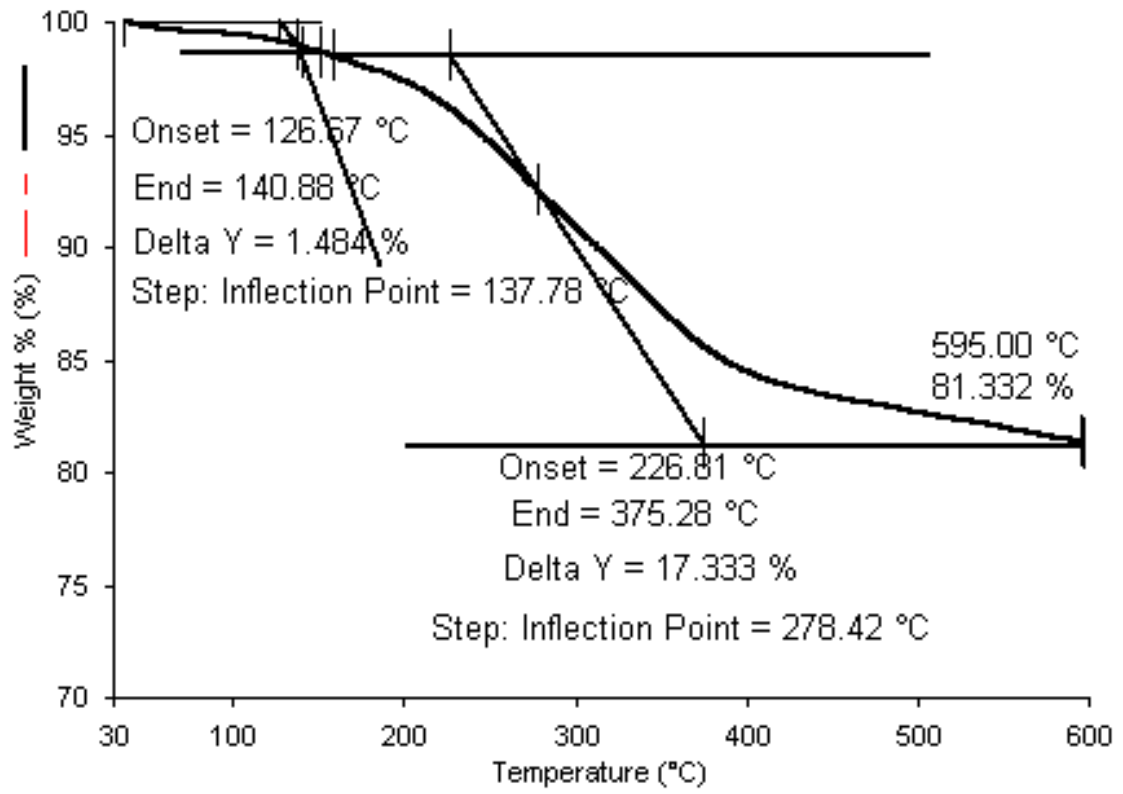




Şekil 7.25: ÇDKNT-COCl ve tritetilen glükol sübtitüe ÇDKNT (D6) bileşğinin karşılaştırılmalı FT-IR spektrumu.

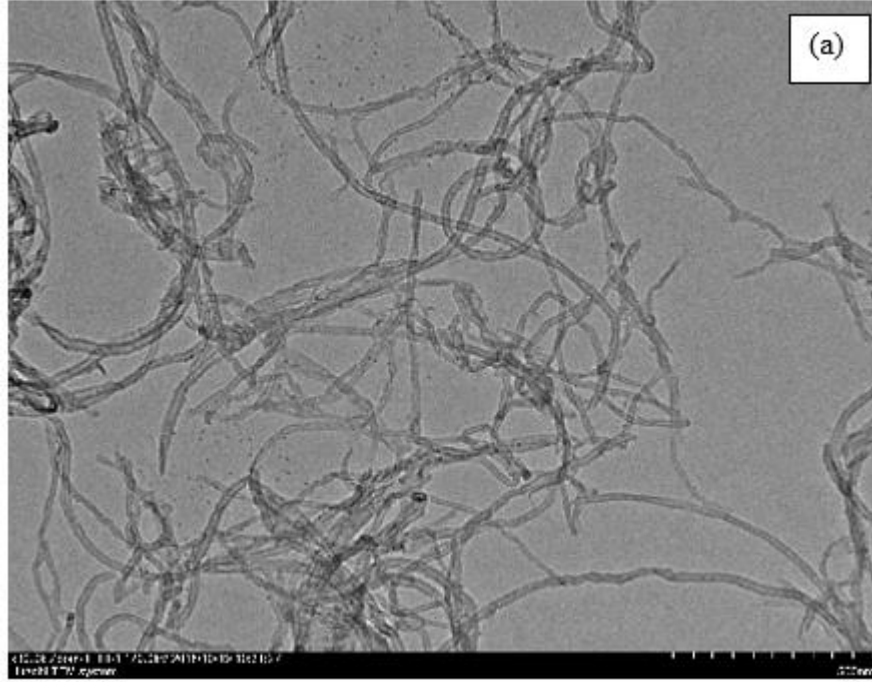


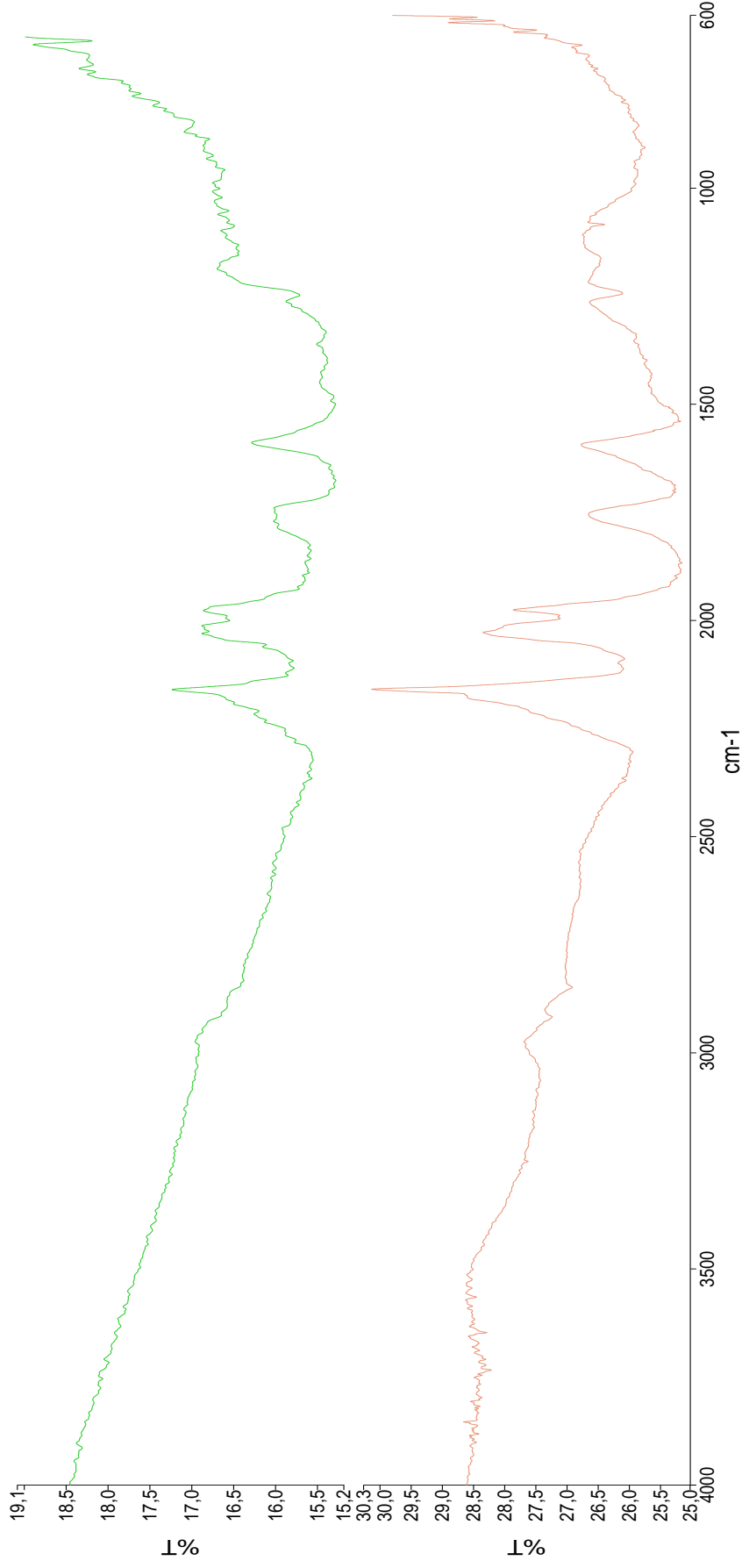
Şekil 7.26: D6 bileşiminin proton NMR spektrumu (CDCl₃).



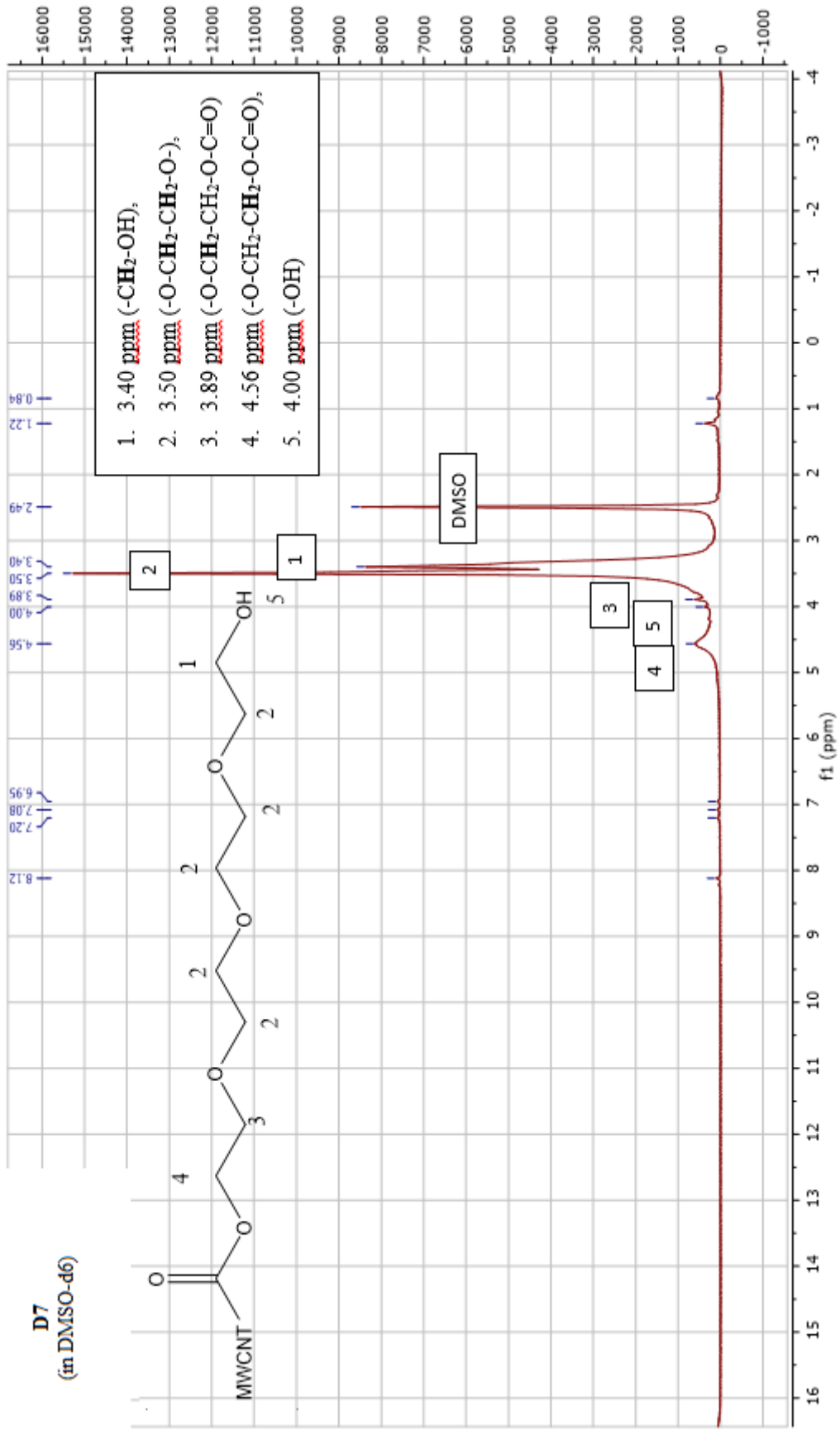
Şekil 7.27: D6 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.8: D6 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x15.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

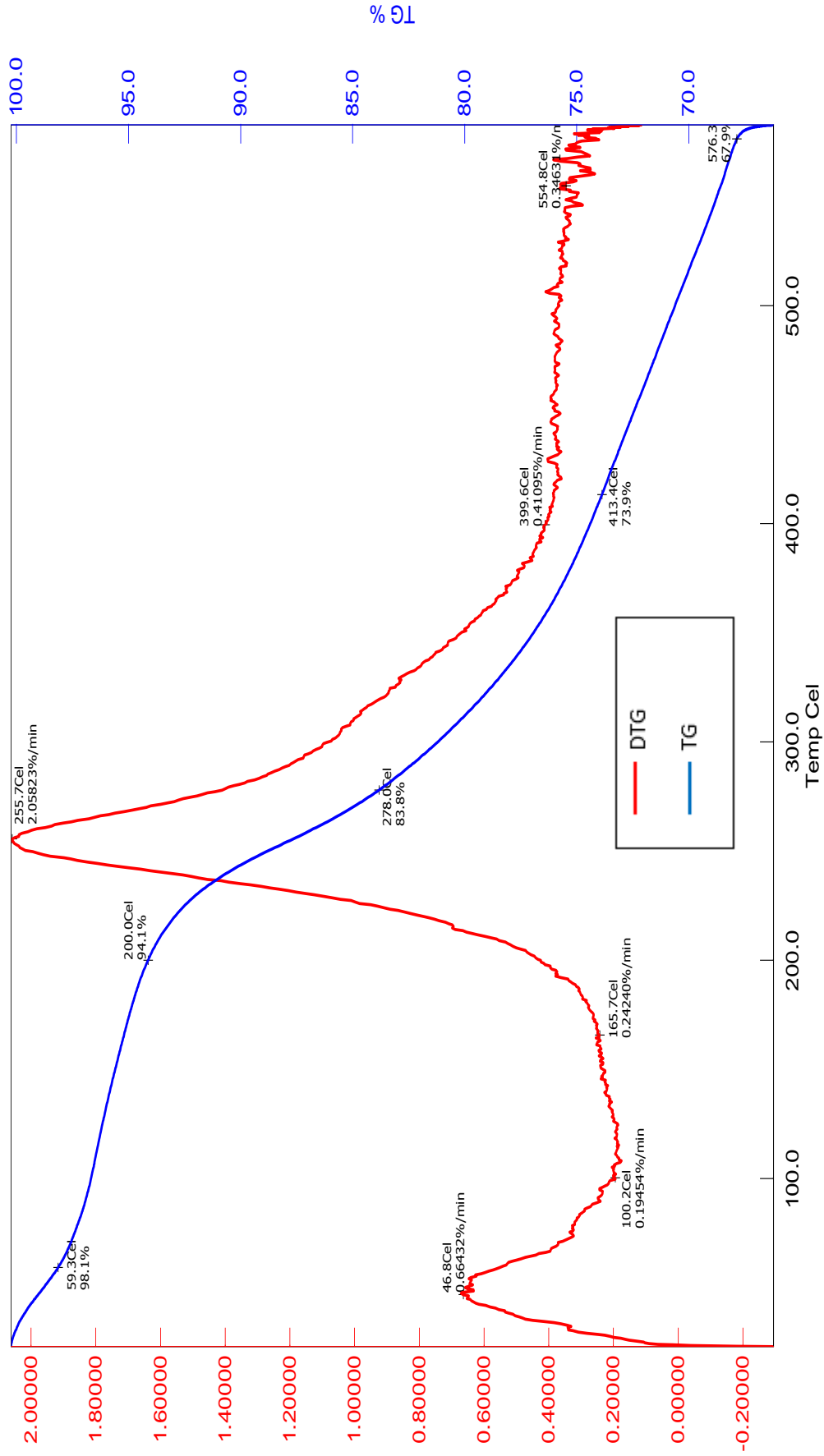




Şekil 7.28: ÇDKNT-COCl ve tetraetilen glikol süstitite ÇDKNT (D7) bileşinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

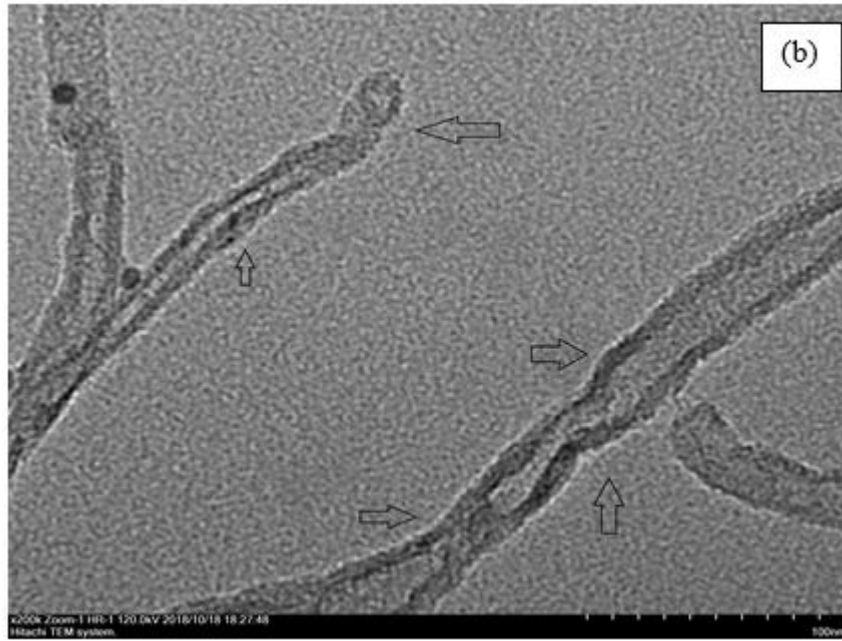
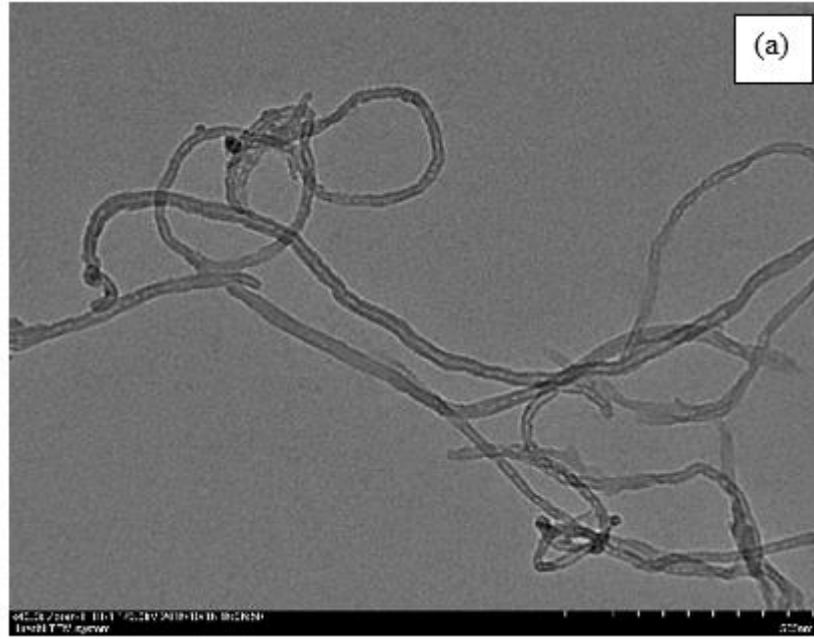


Şekil 7.29: D7 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



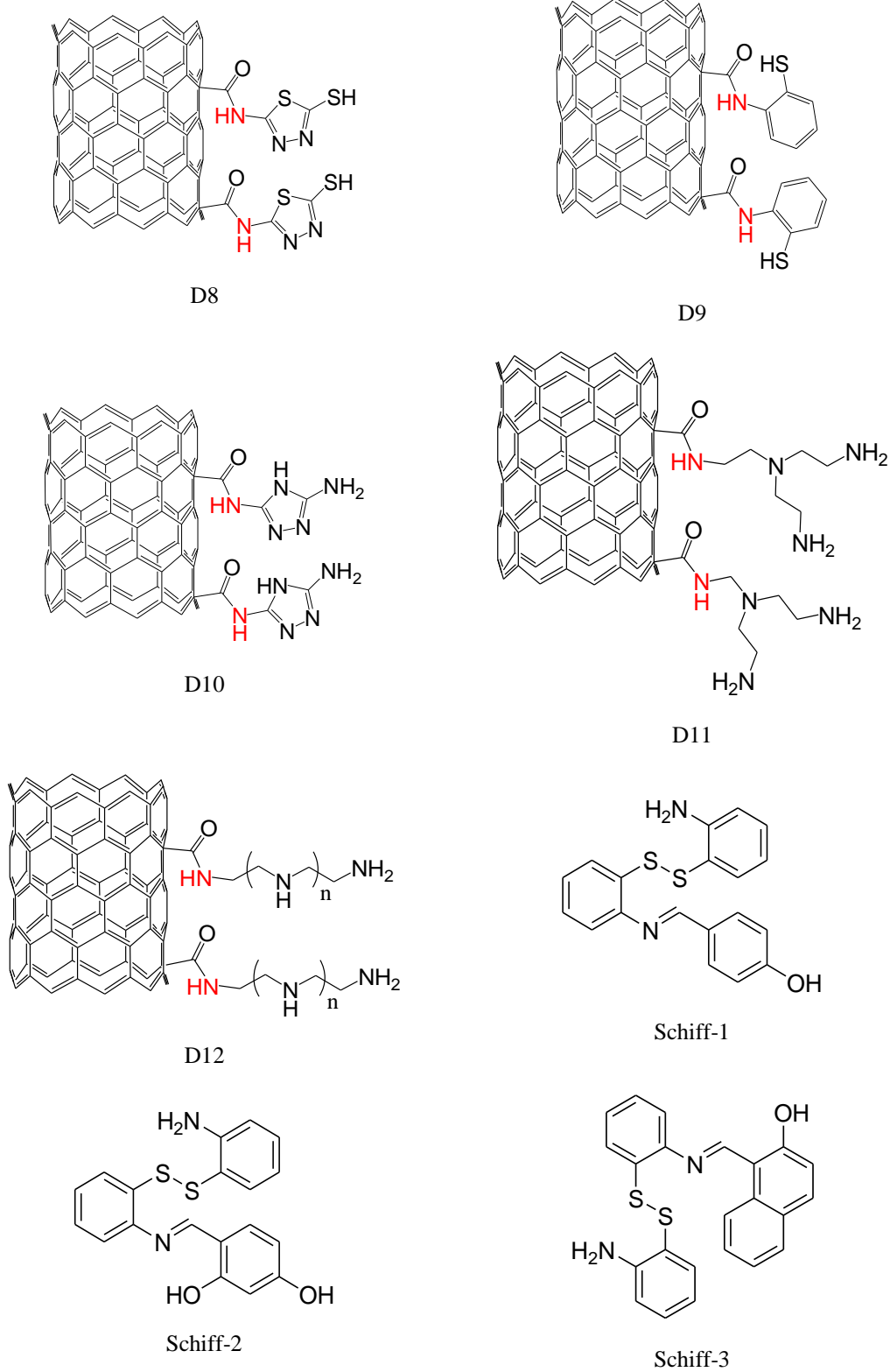
Şekil 7.30: D7 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.9: D7 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

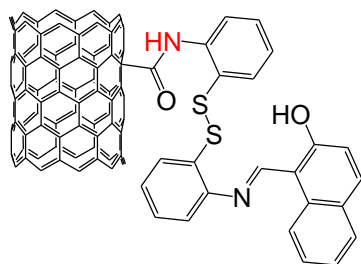
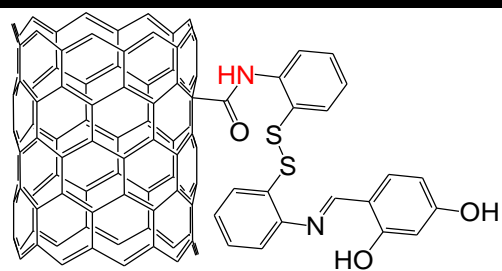
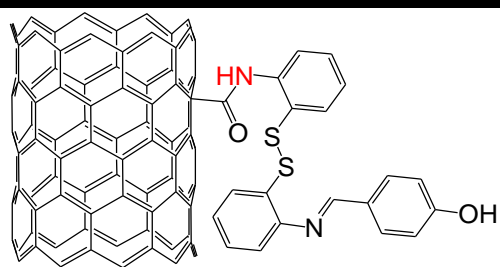


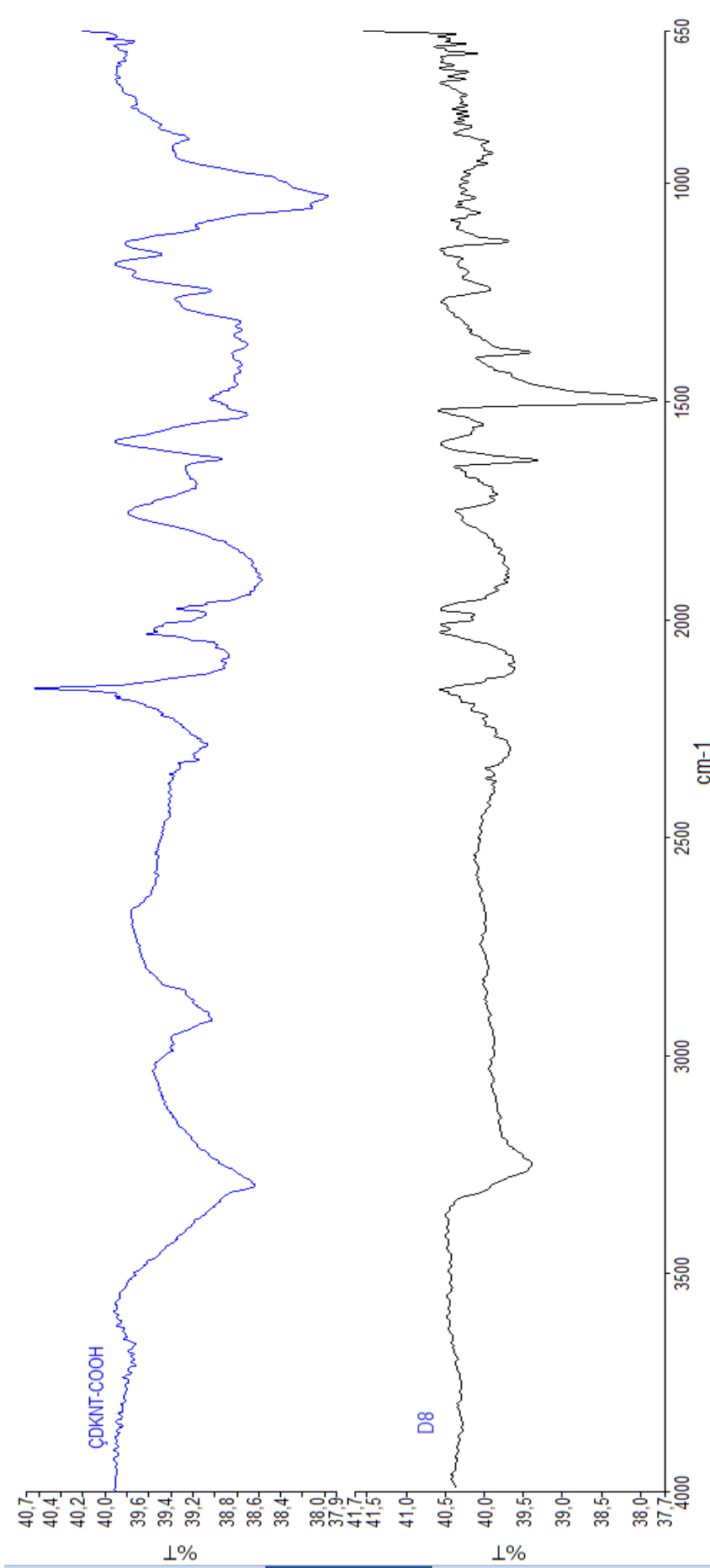
**7.2 Sentezlenen Amit Sübstitüe Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D8-D15)
FT-IR, ¹H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri**

Tablo 7.10: Sentezlenen amit sübstitüe ÇDKNT'ler.

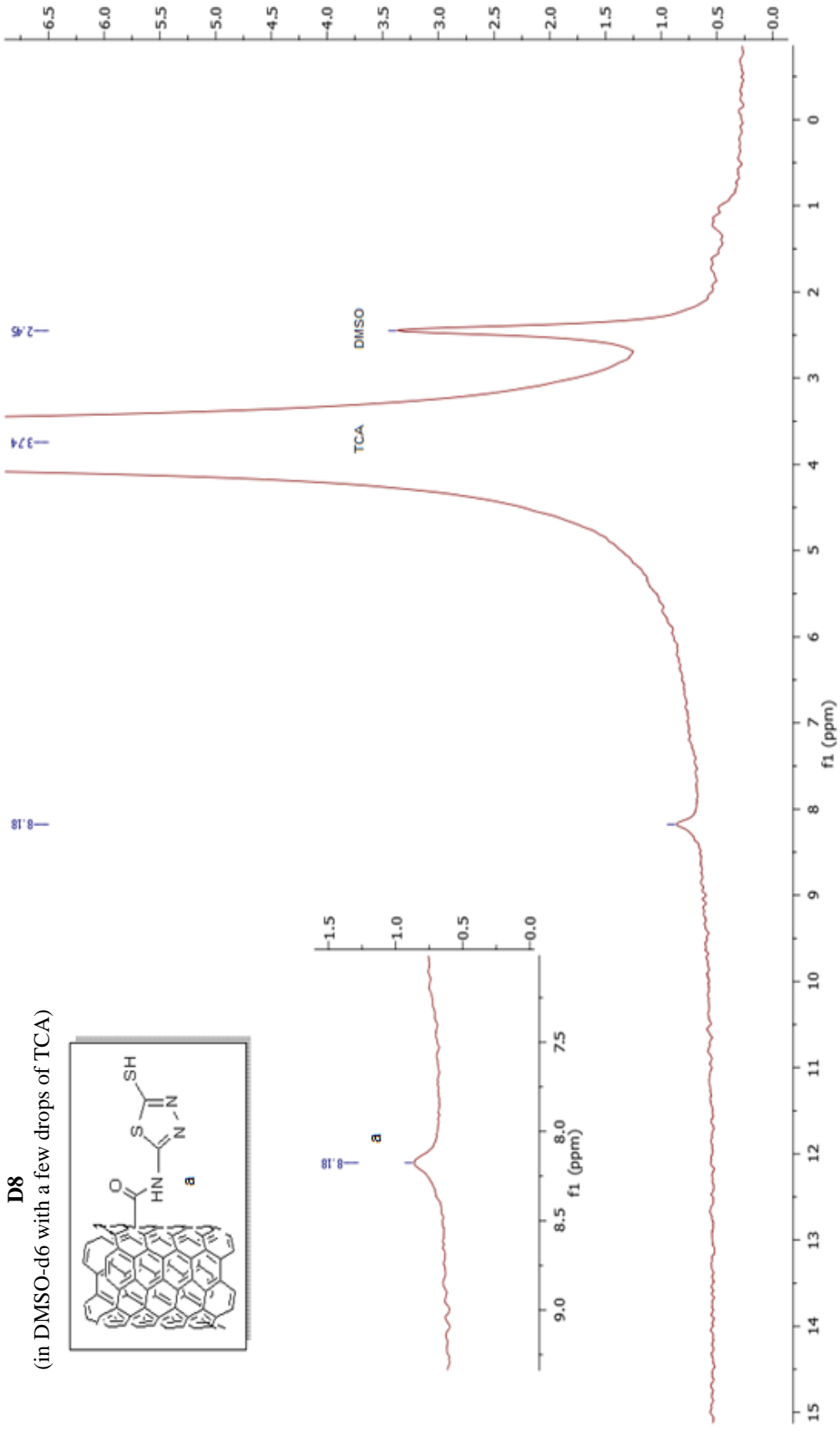


Tablo 7.10 (devam).

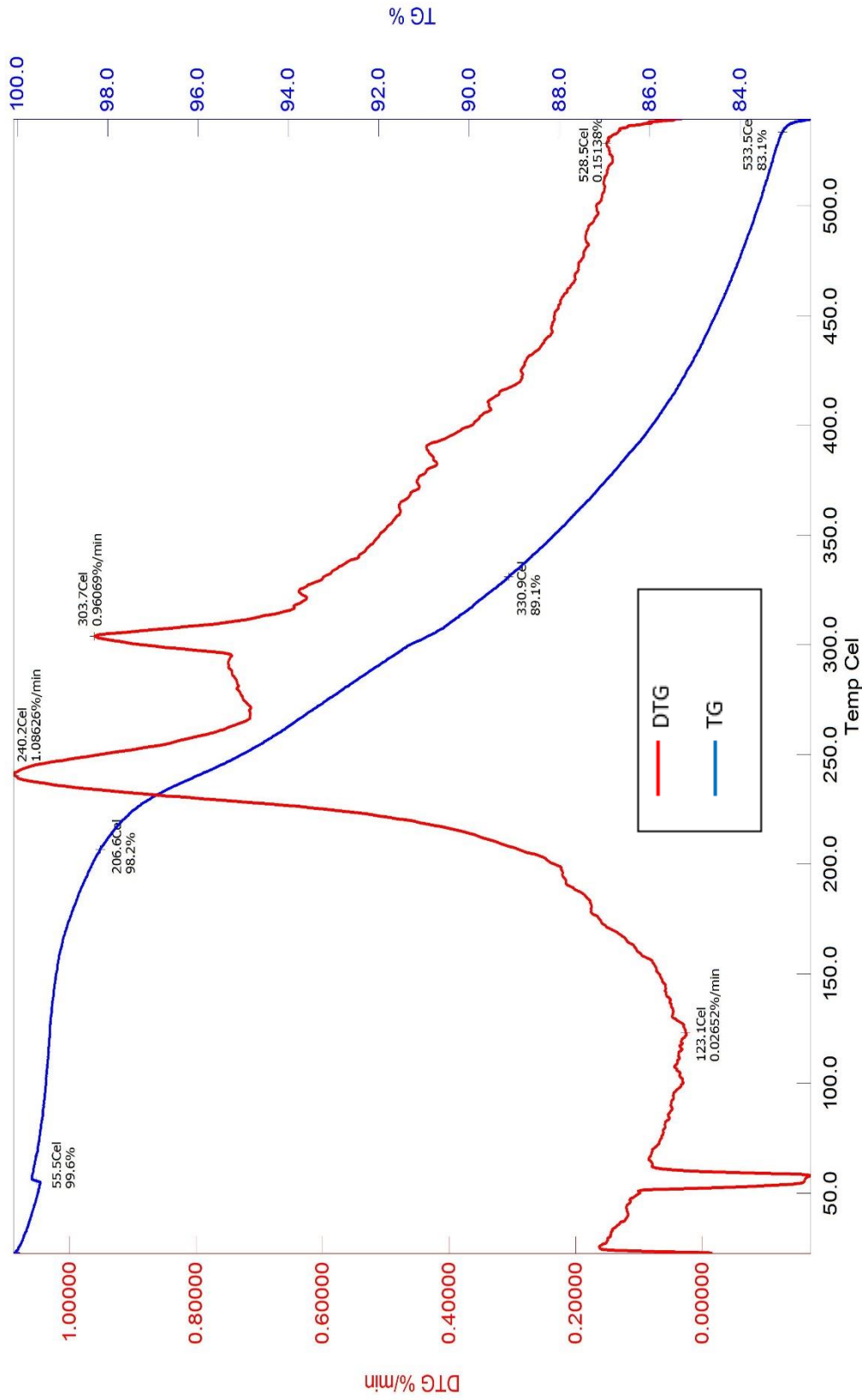




Şekil 7.31: D8 bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

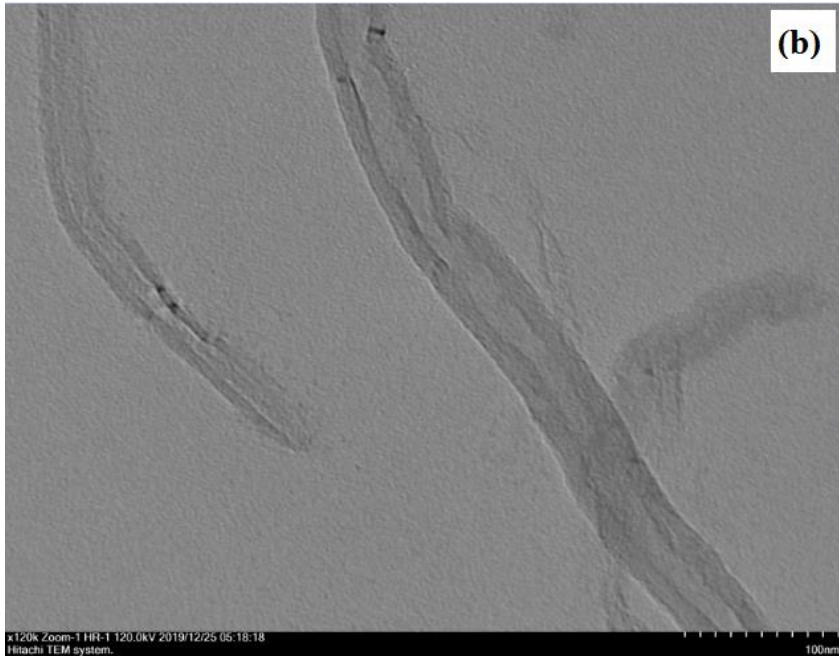
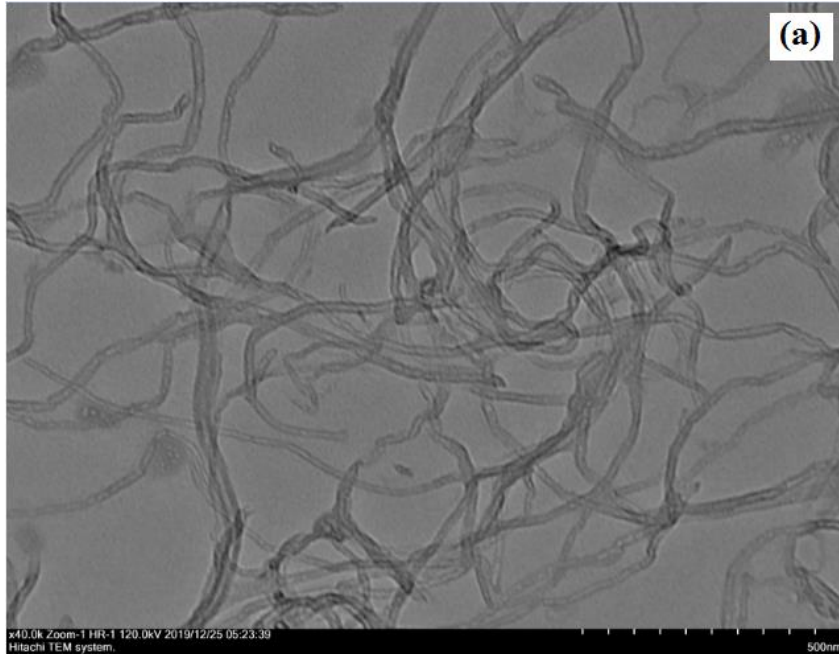


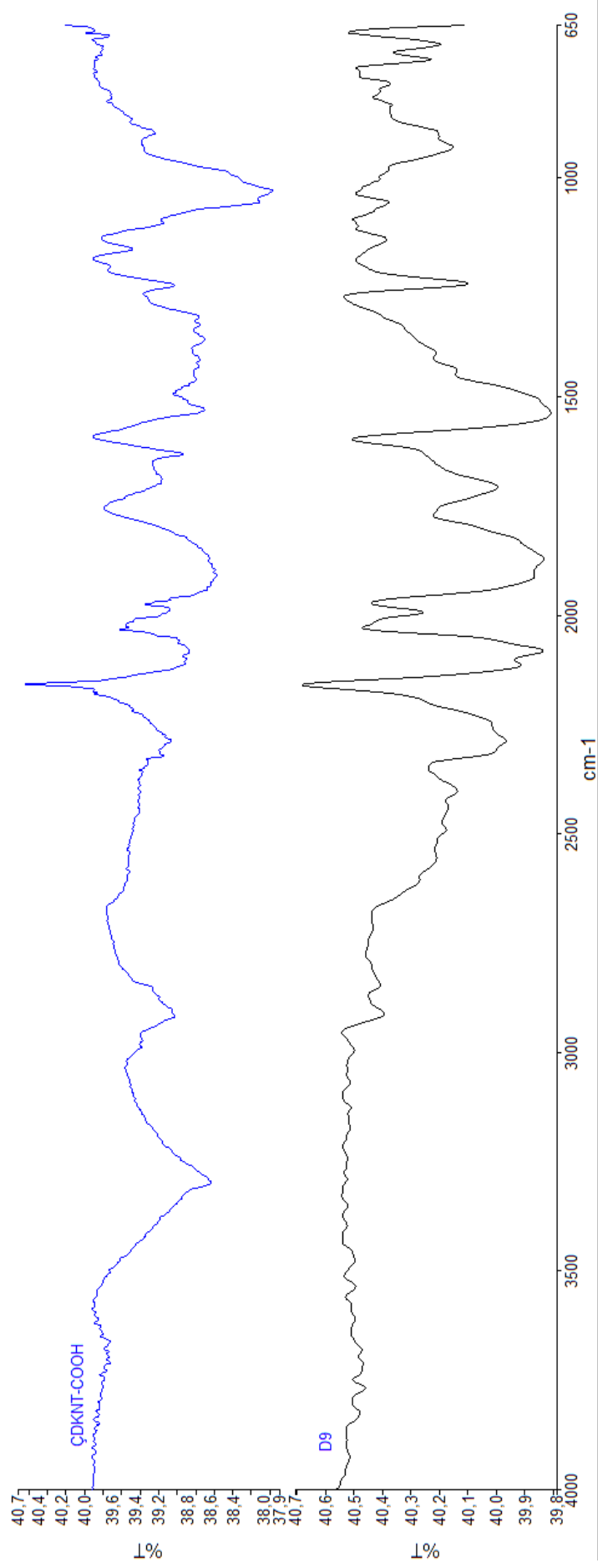
Şekil 7.32: D8 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆ içerisine birkaç damla çözünürlüğü arttırmak için TCA ilave edildi.)



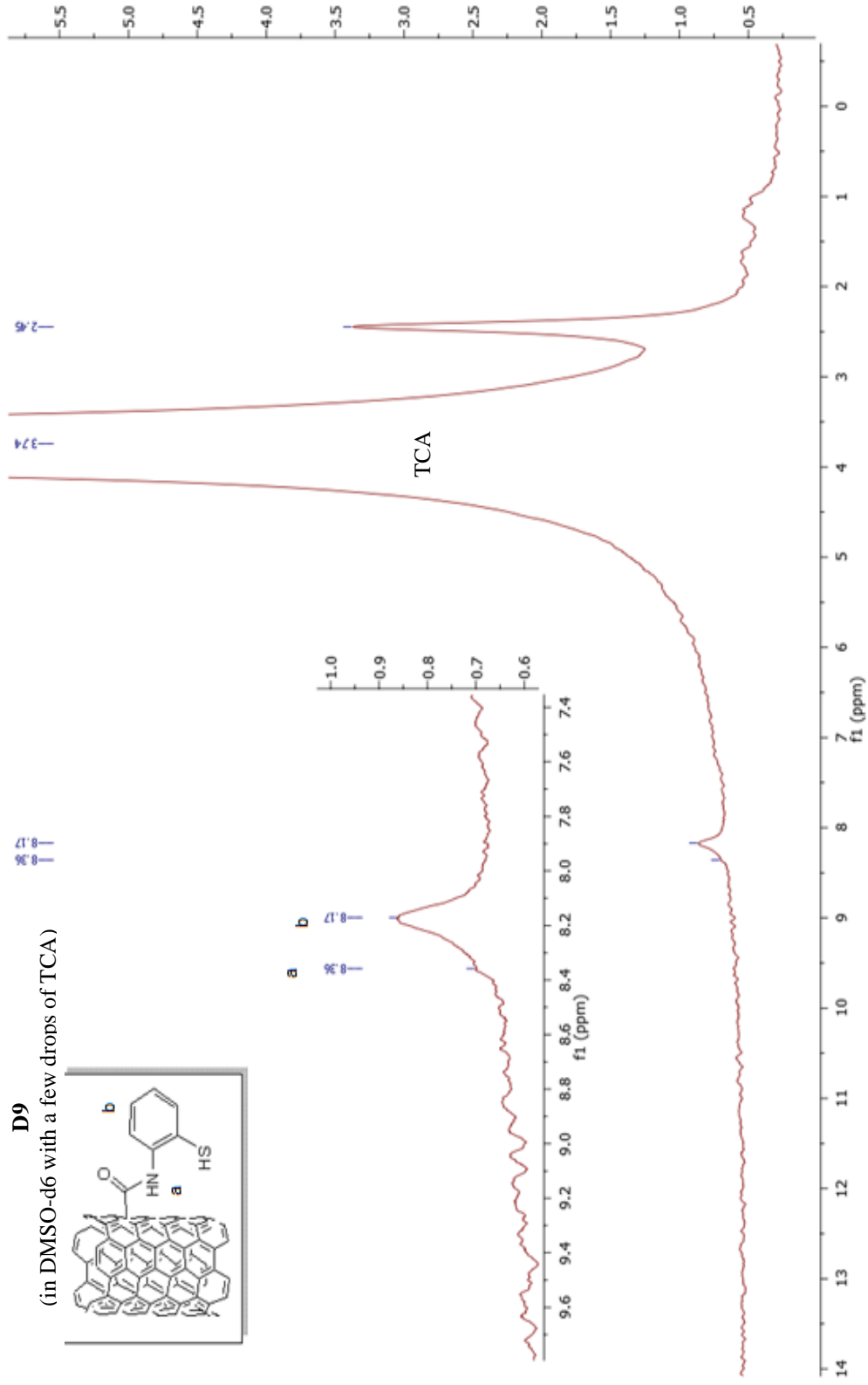
Şekil 7.33: D8 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.11: D8 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

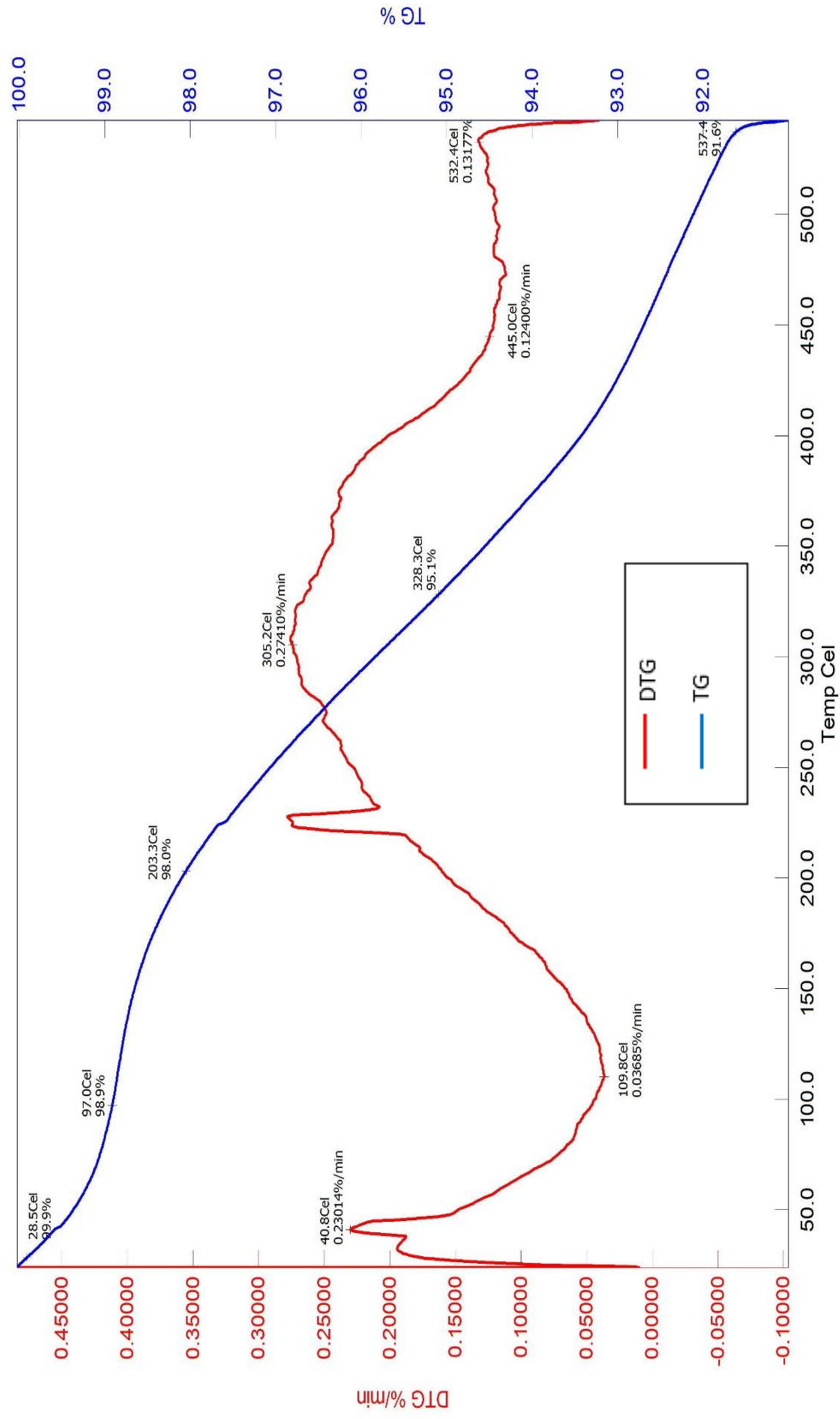




Şekil 7.34: D9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

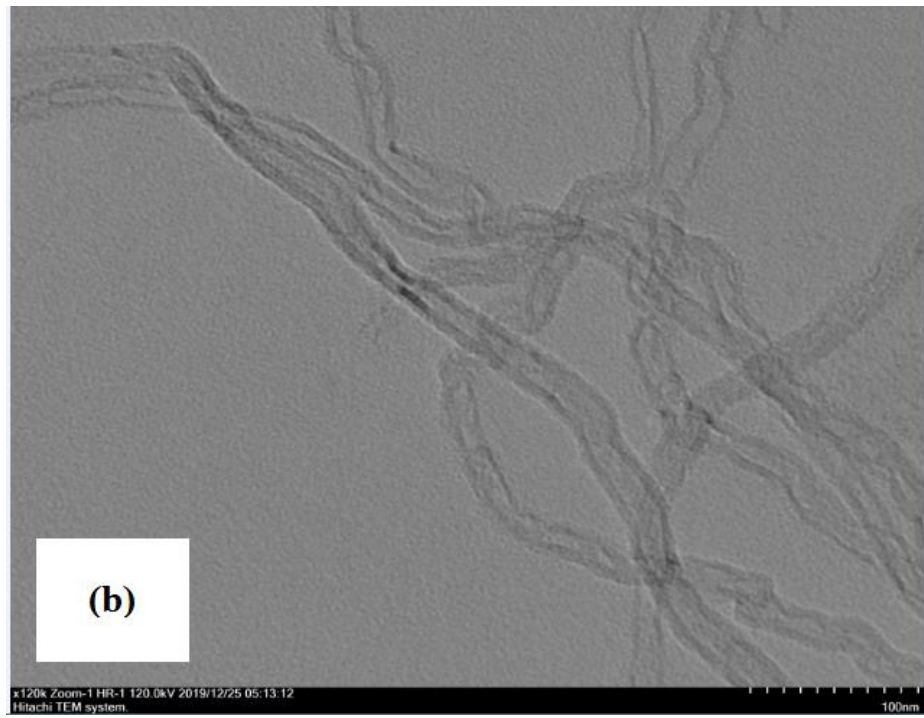
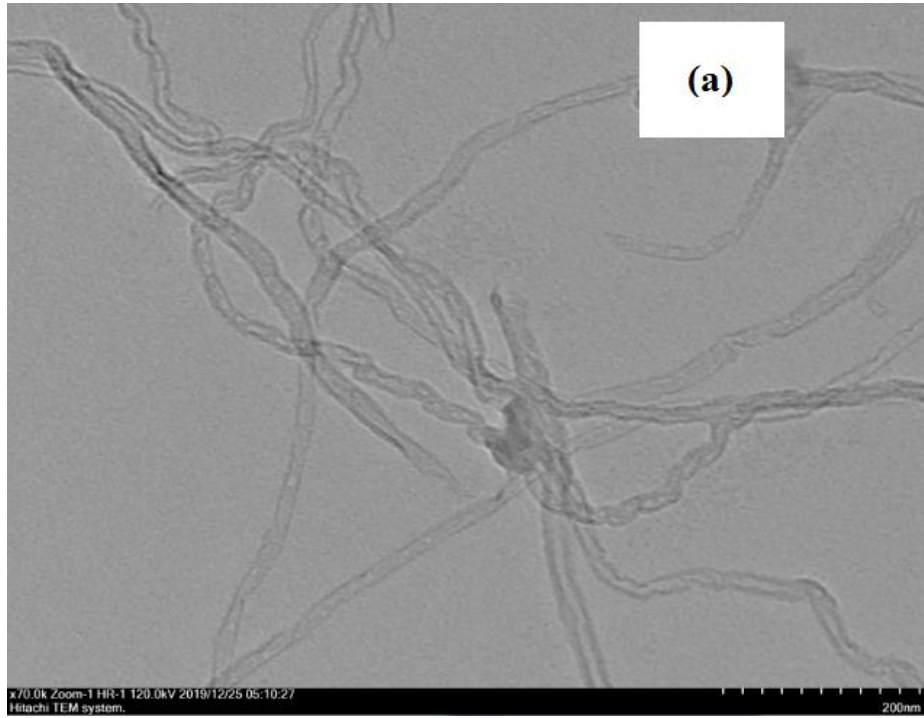


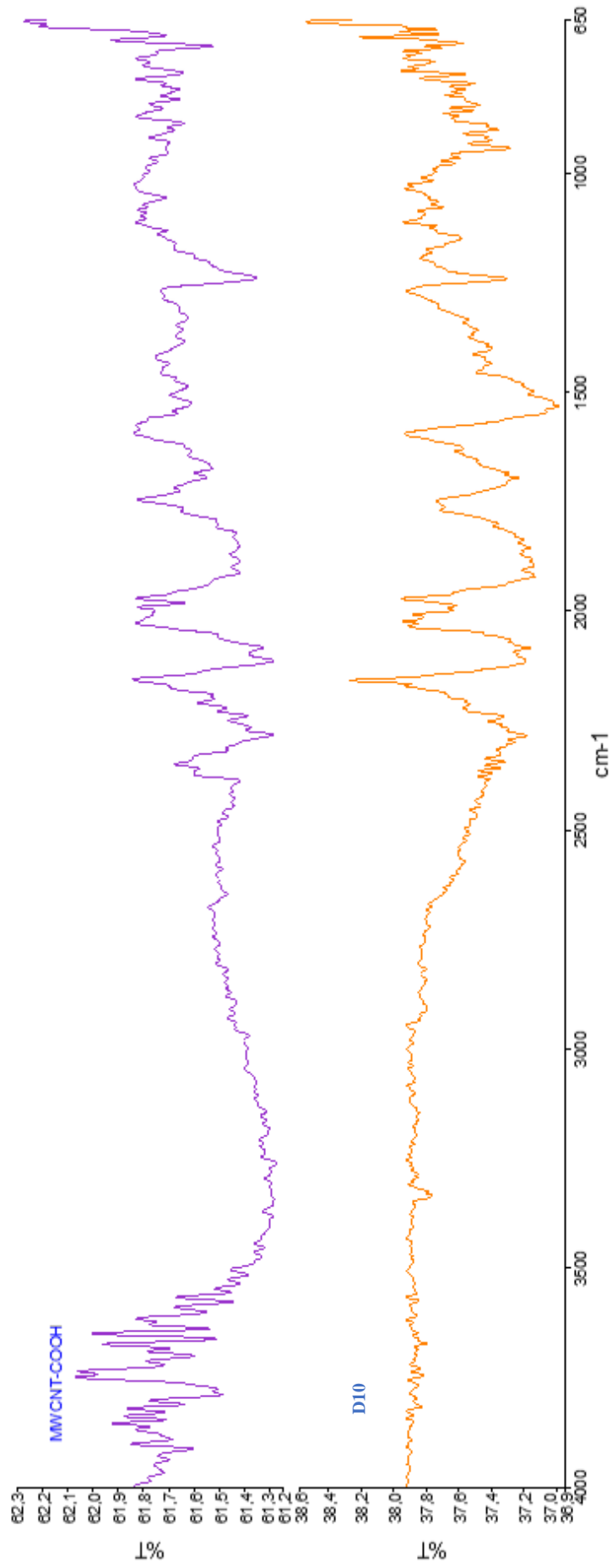
Şekil 7.35: D9 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆ içerisine birkaç damla çözünürlüğü artırmak için TCA ilave edildi.).



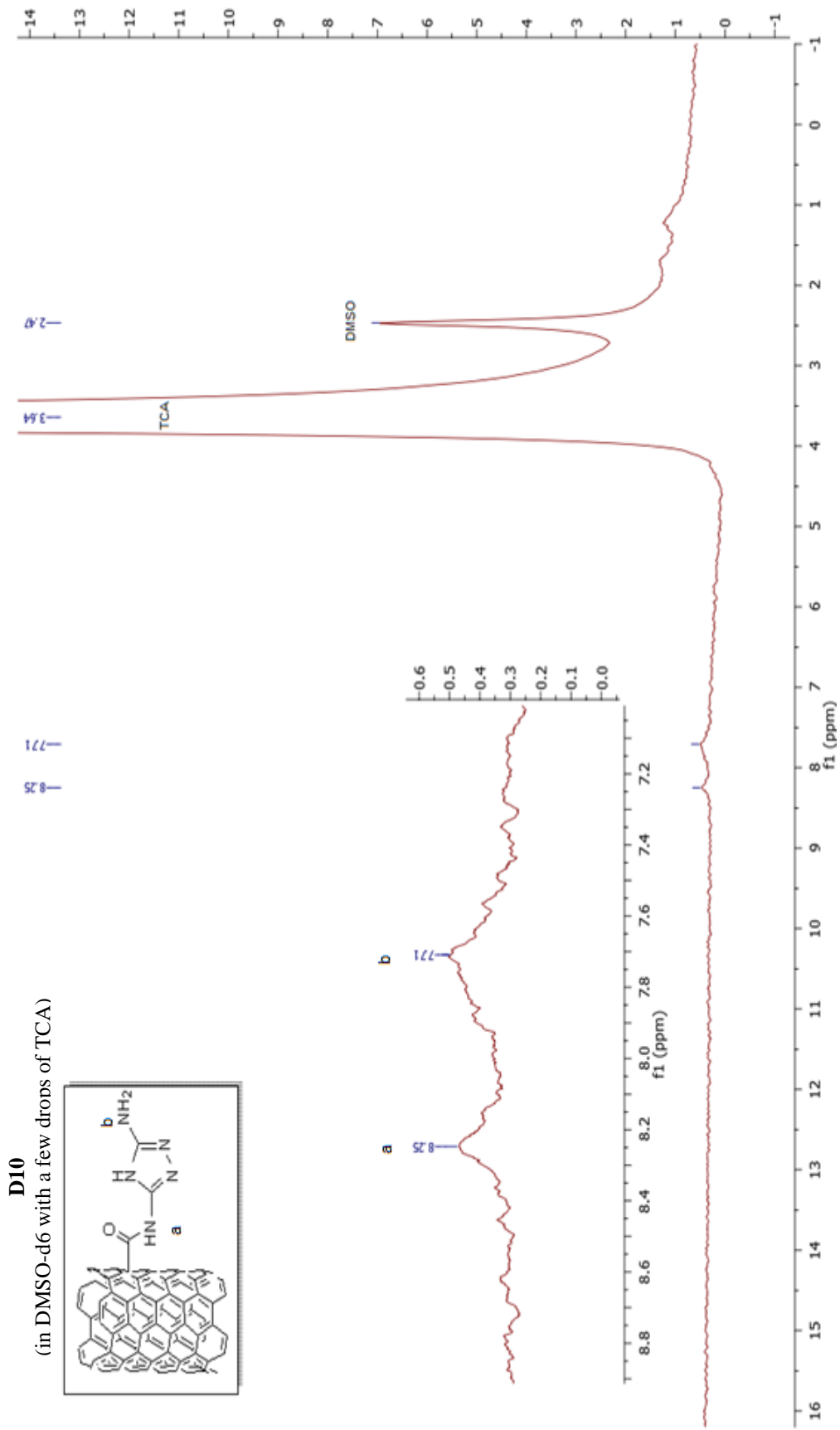
Şekil 7.36: D9 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.12: D9 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x70.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 200 nm) ve (b: x120.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

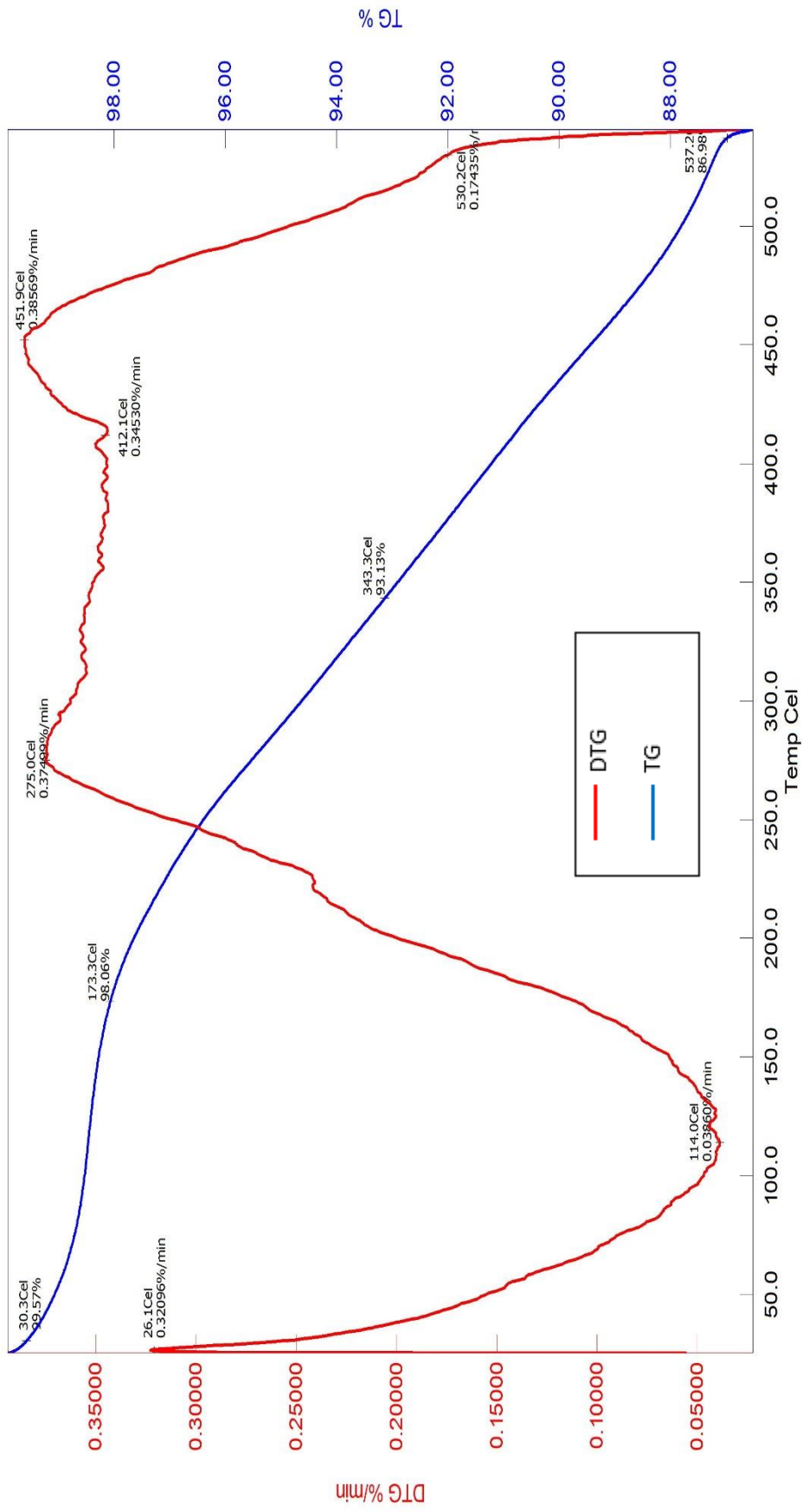




Şekil 7.37: D10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

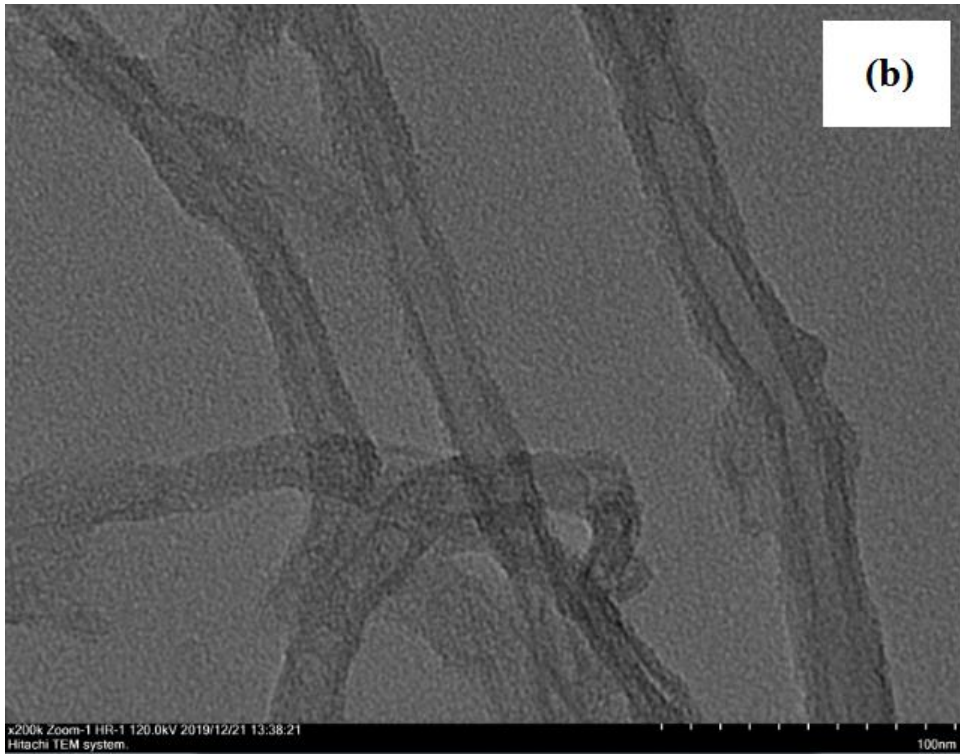
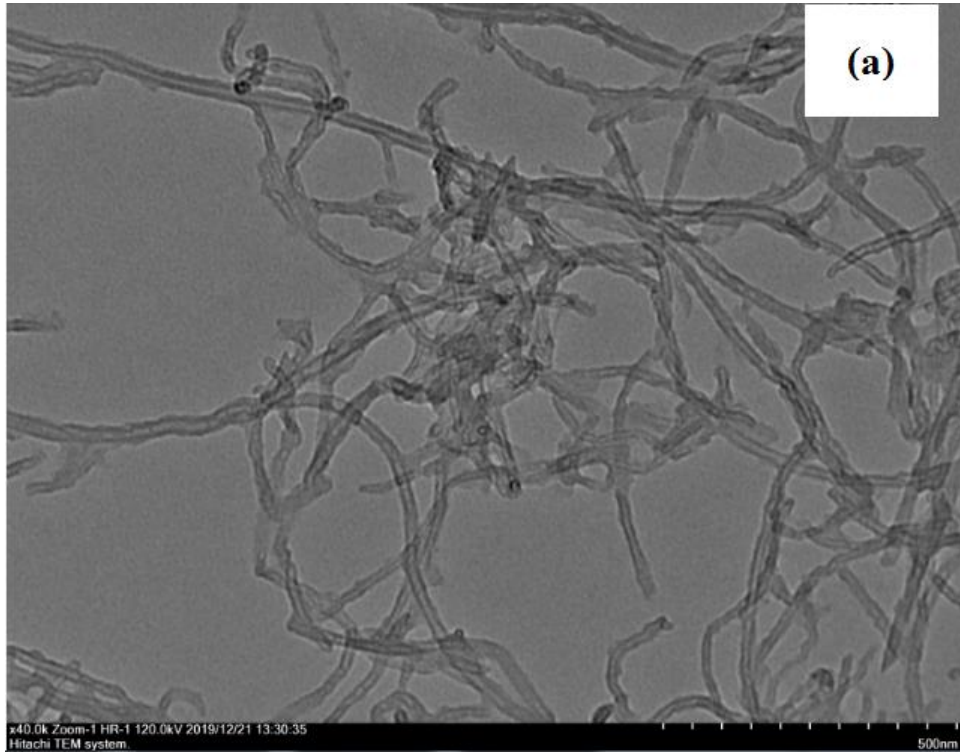


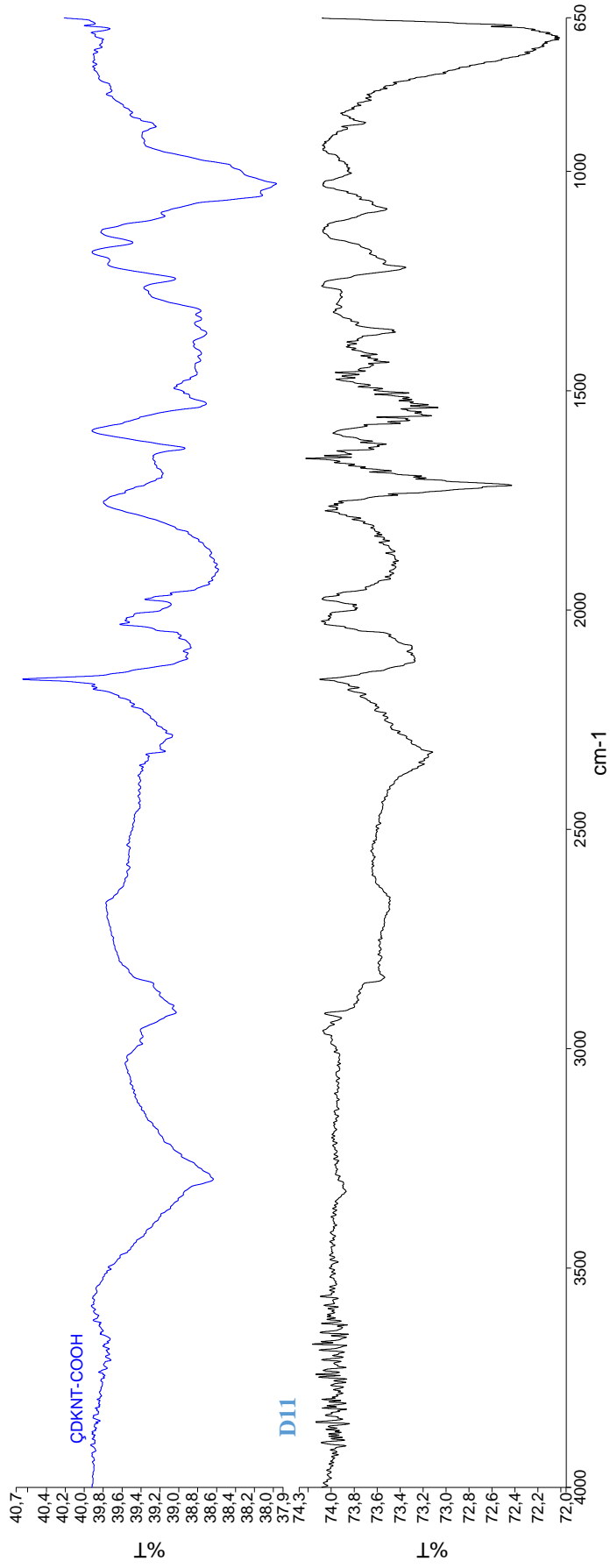
Şekil 7.38: D10 bileşiminin proton NMR spektrumu (DMSO-d6 içerisine birkaç damla çözünürlüğü arttırmak için TCA ilave edildi.).



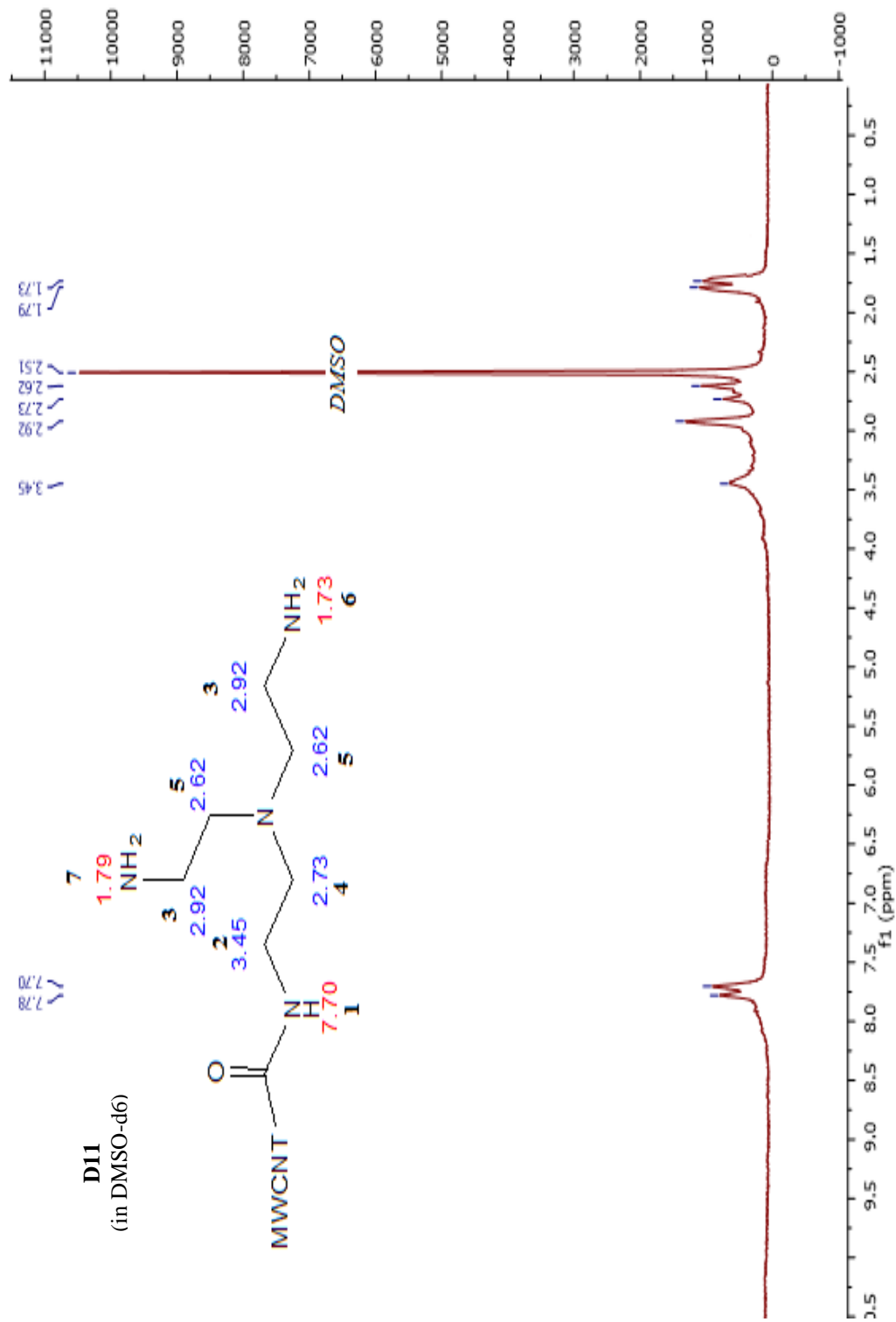
Şekil 7.39: D10 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.13: D10 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

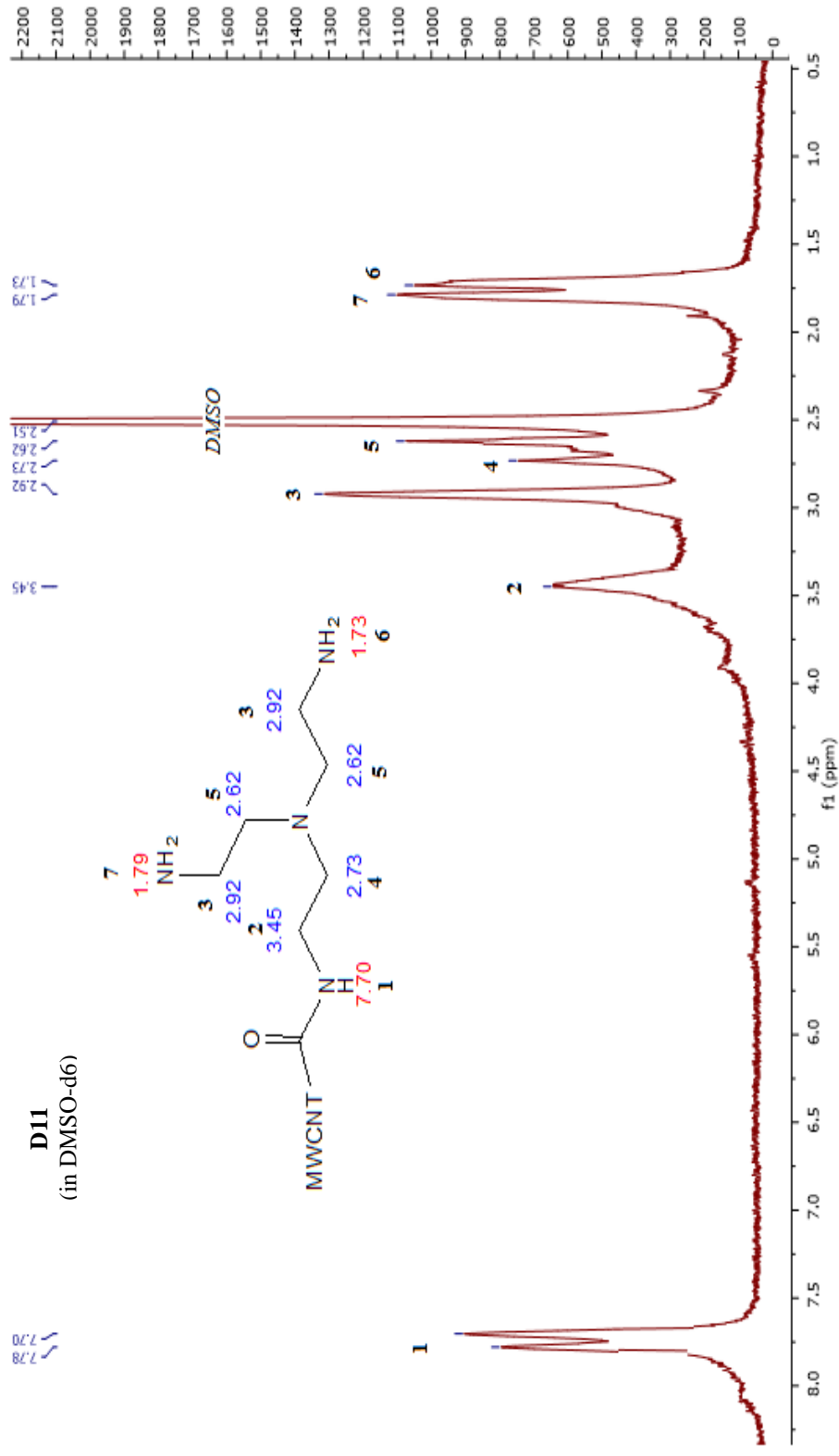




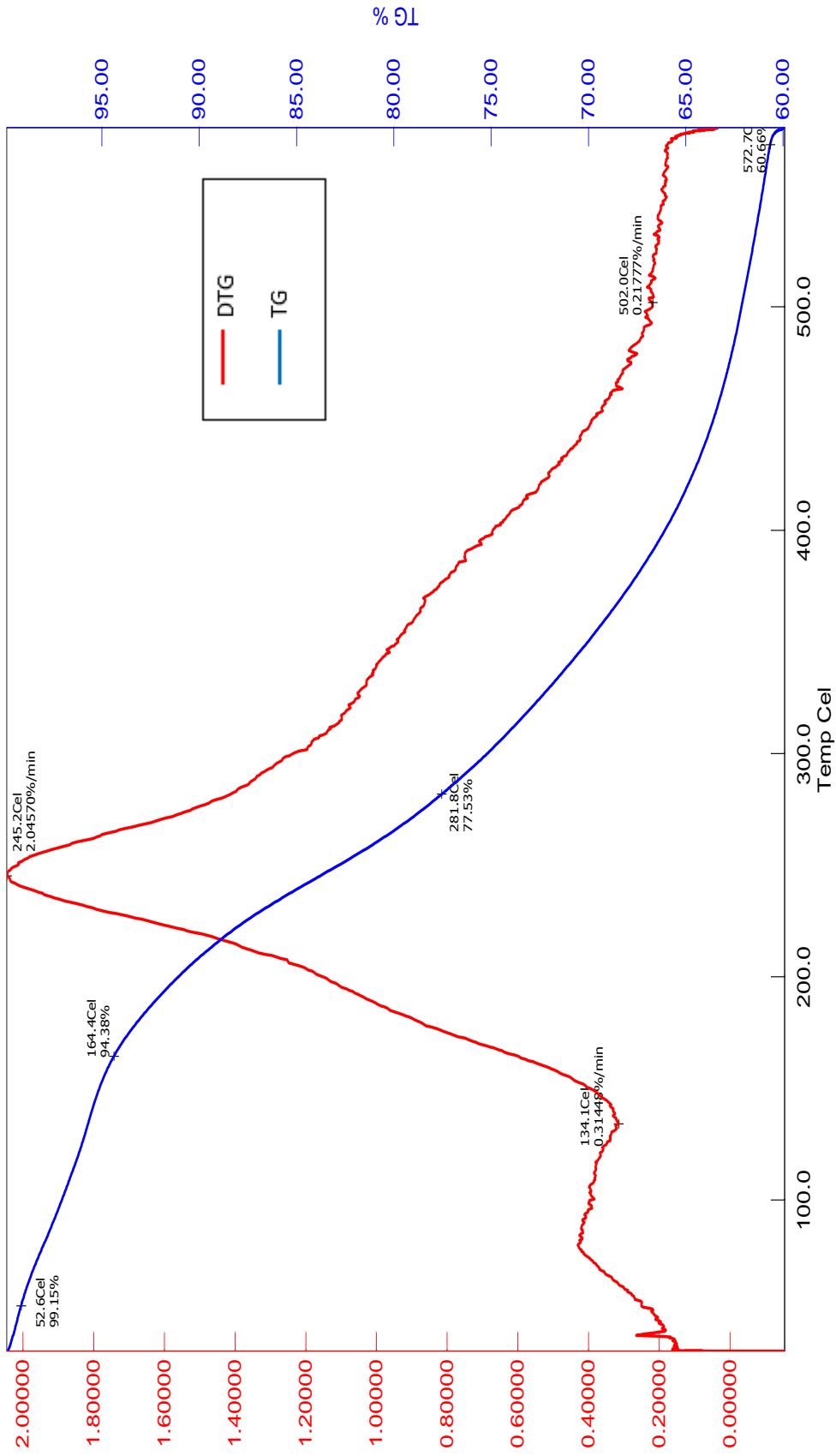
Şekil 7.40: D11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 7.41: D11 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).

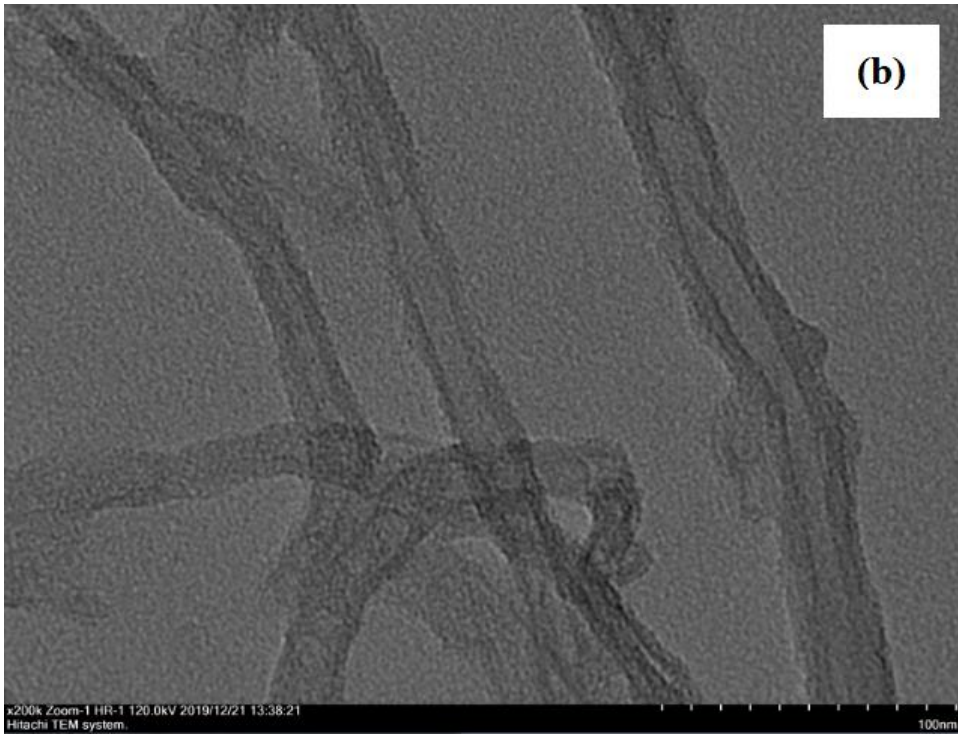
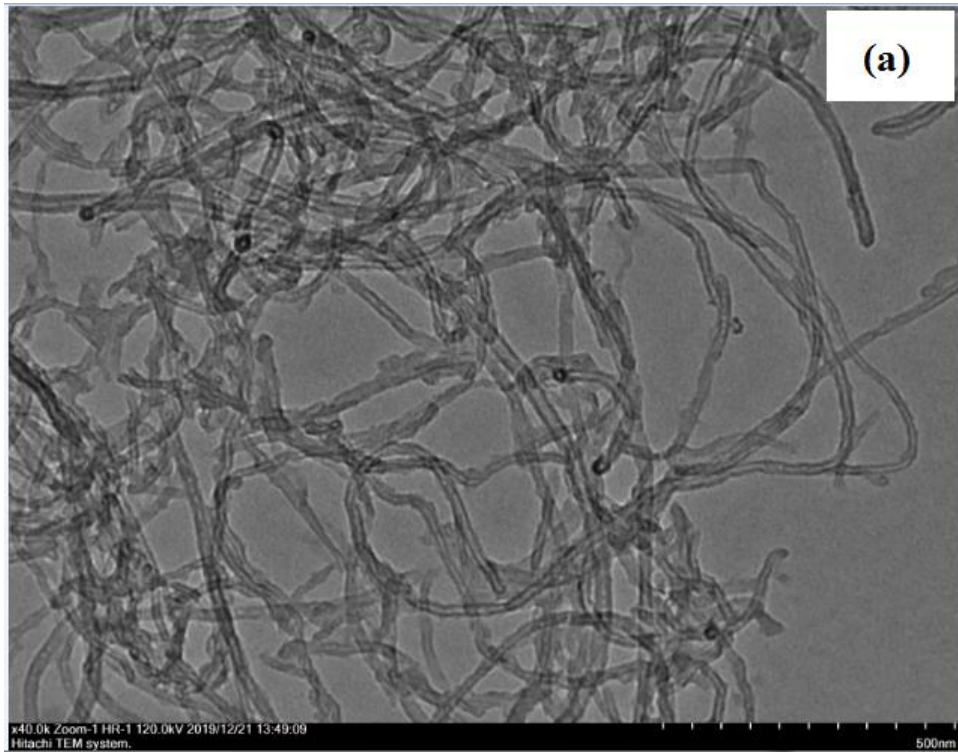


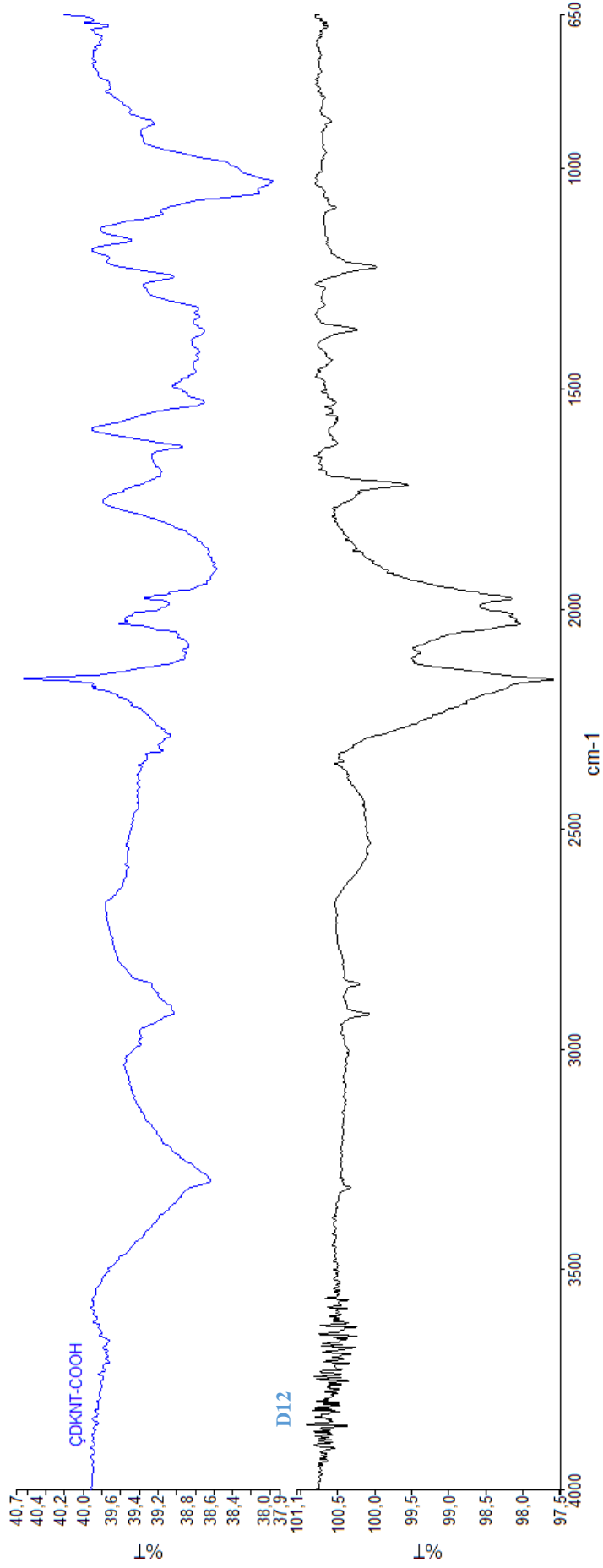
Şekil 7.42: D11 bileşiminin yakınlaştırılmış proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



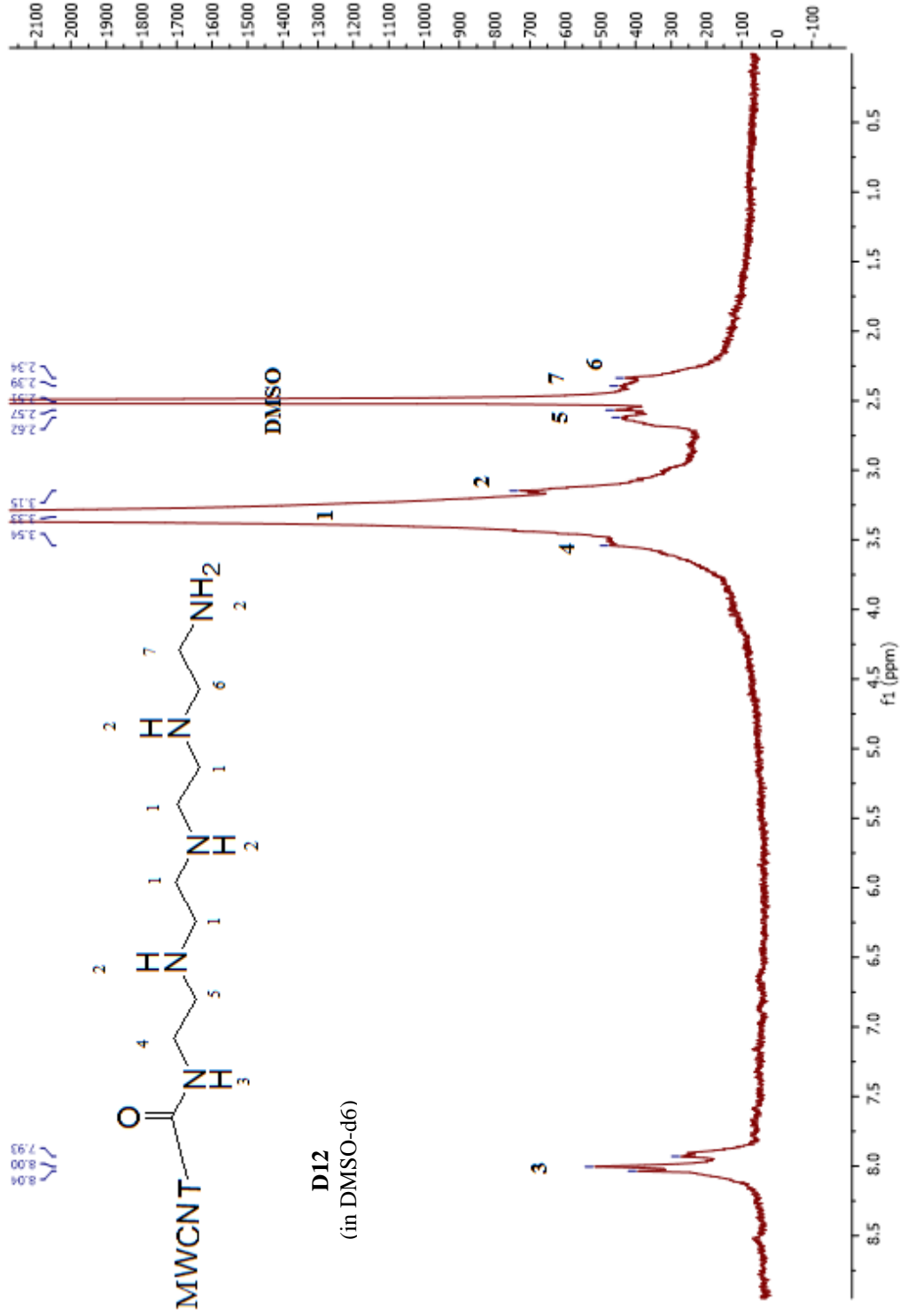
Şekil 7.43: D11 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.14: D11 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

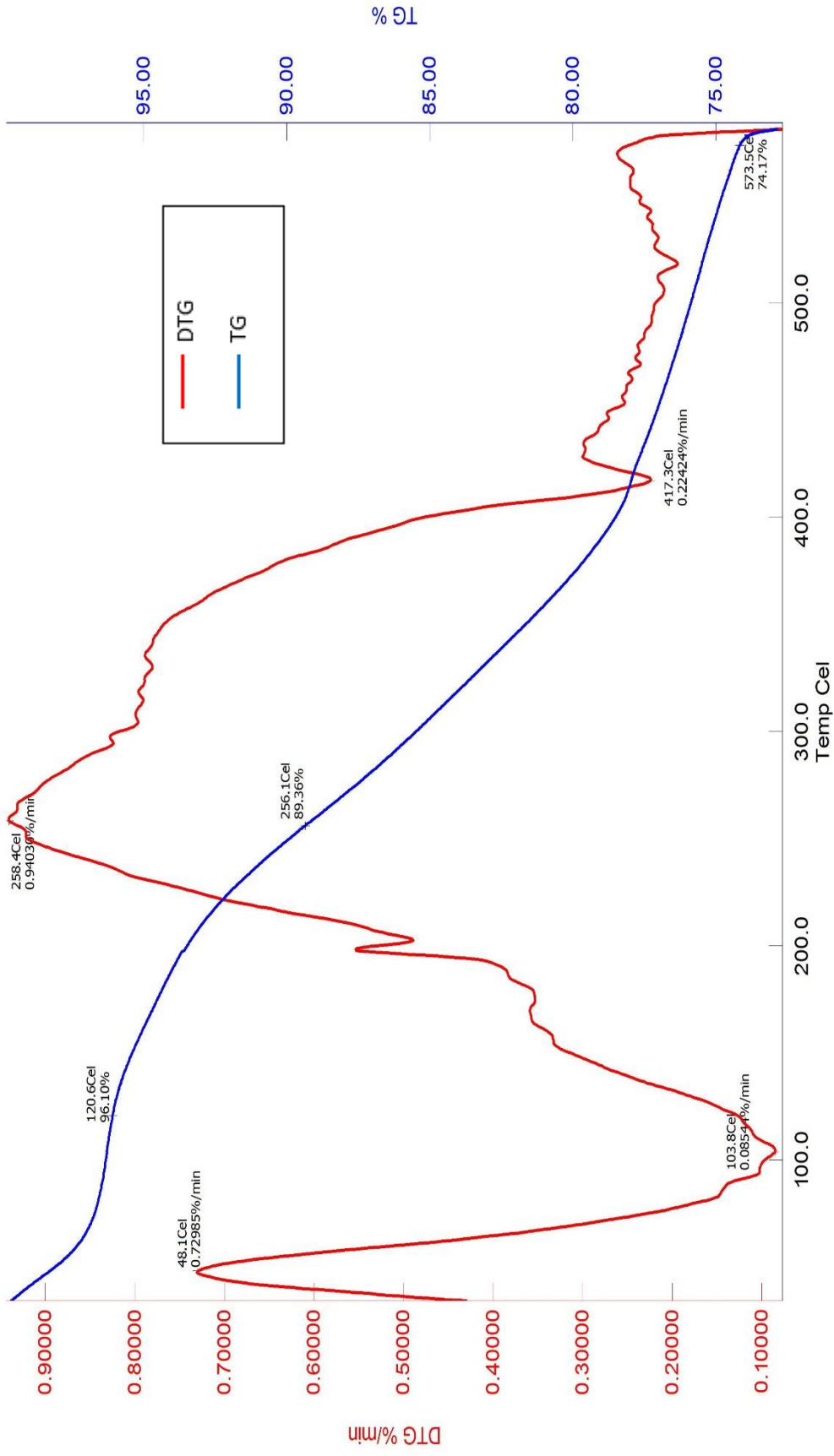




Şekil 7.44: D12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

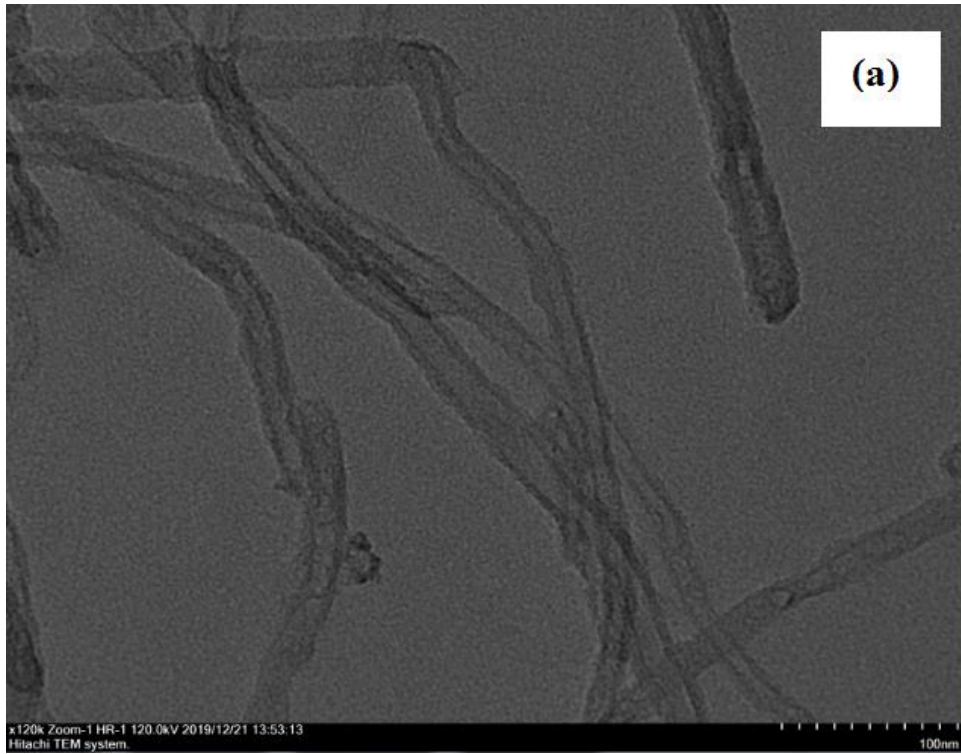
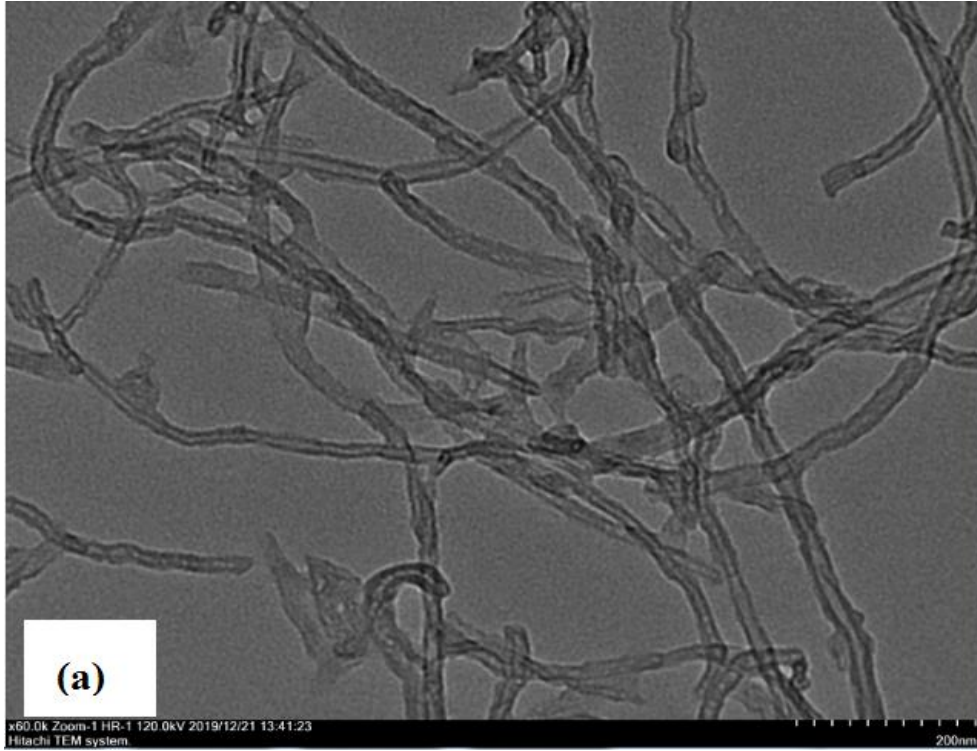


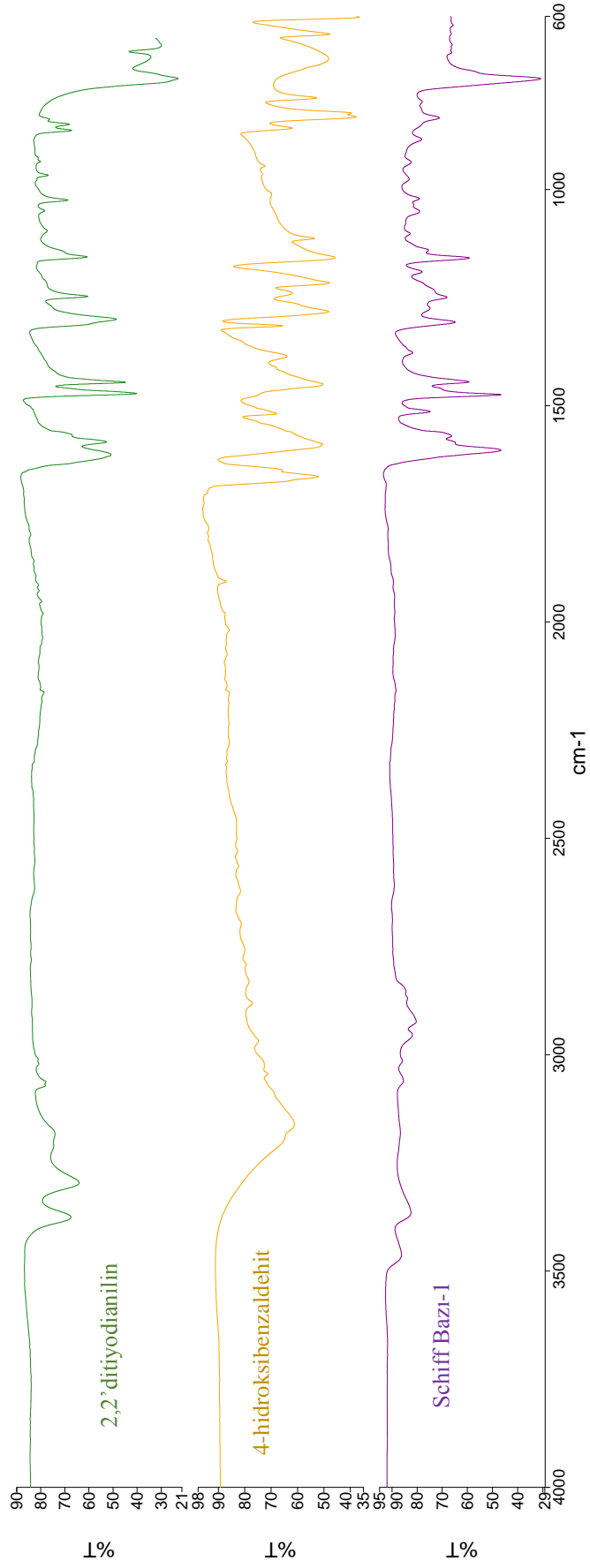
Şekil 7.45: D12 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d6).



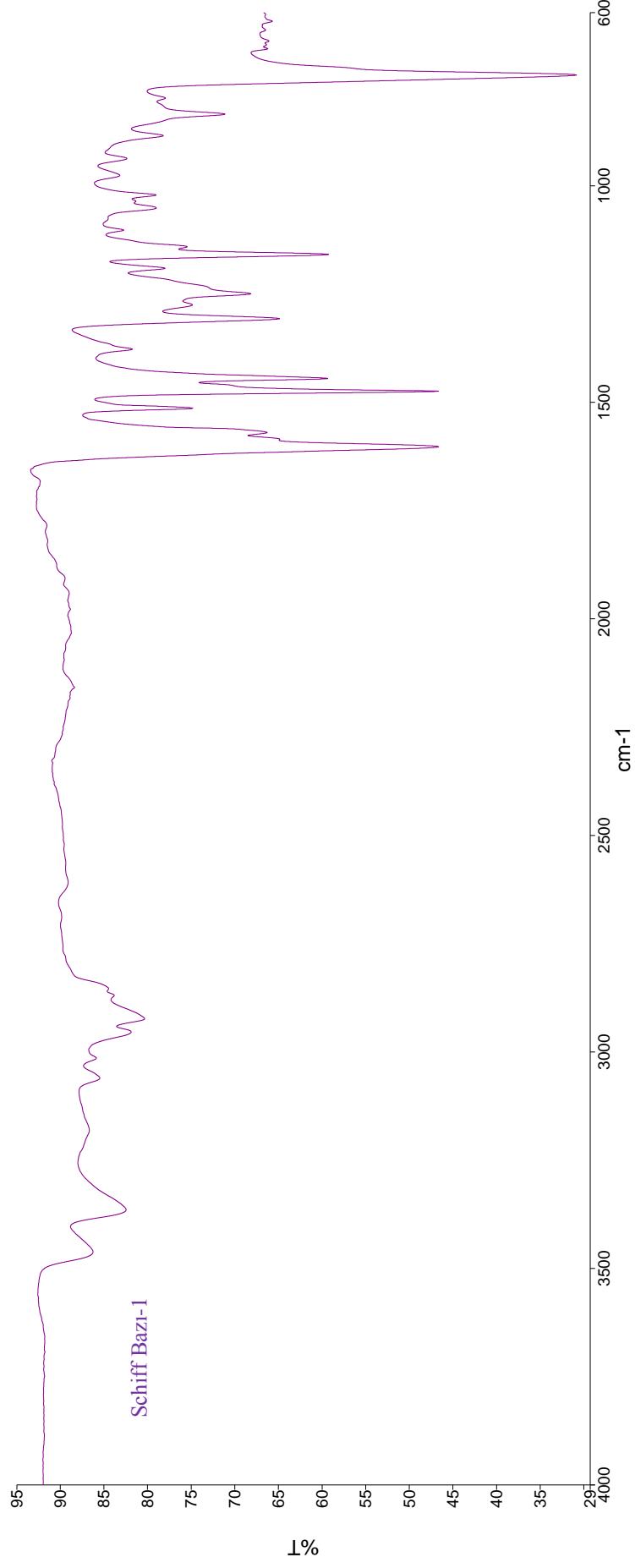
Şekil 7.46: D12 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.15: D12 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x60.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 200 nm) ve (b: x120.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

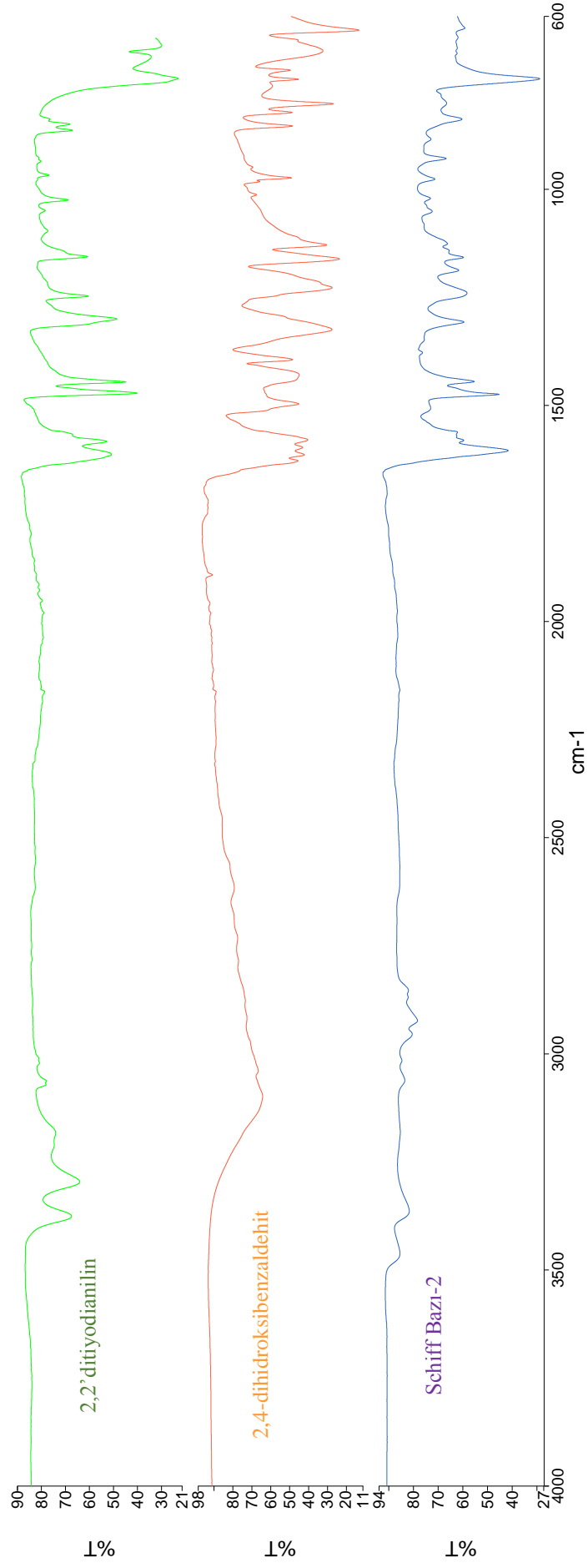




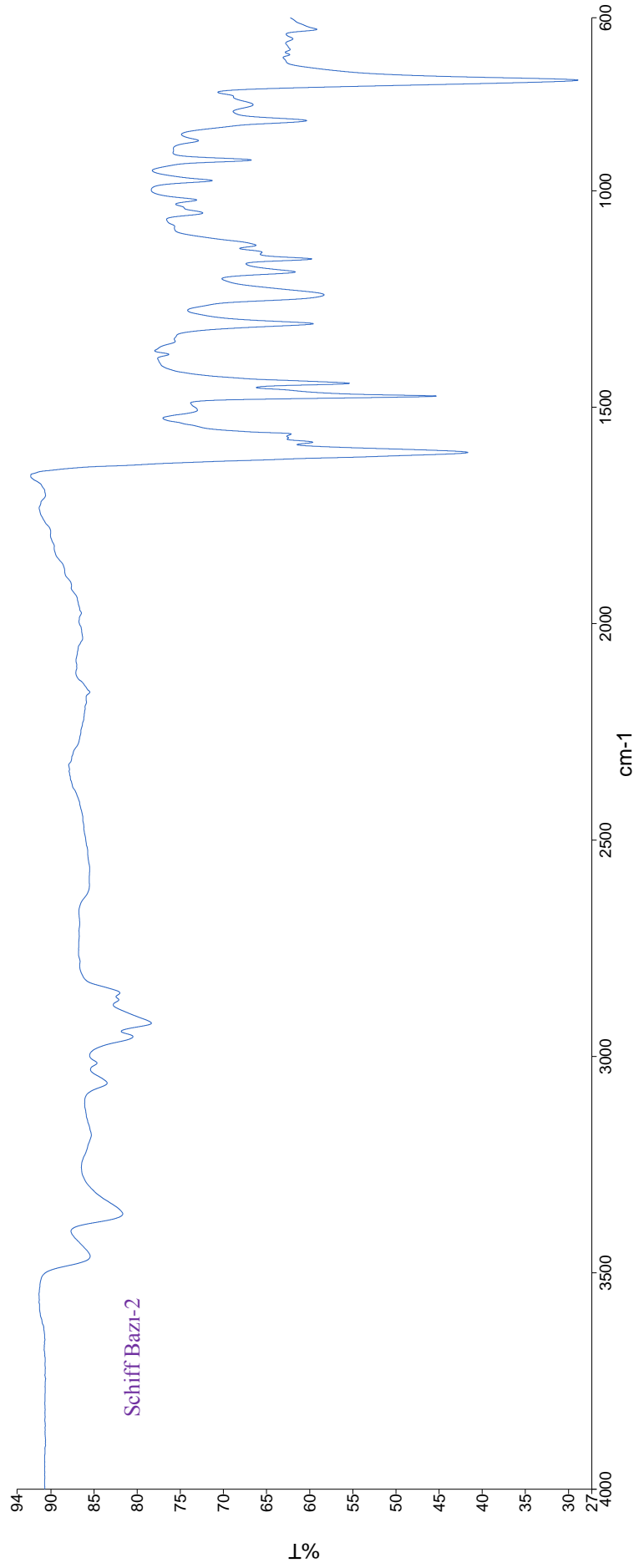
Şekil 7.47: Öncül Schiff Bazi-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



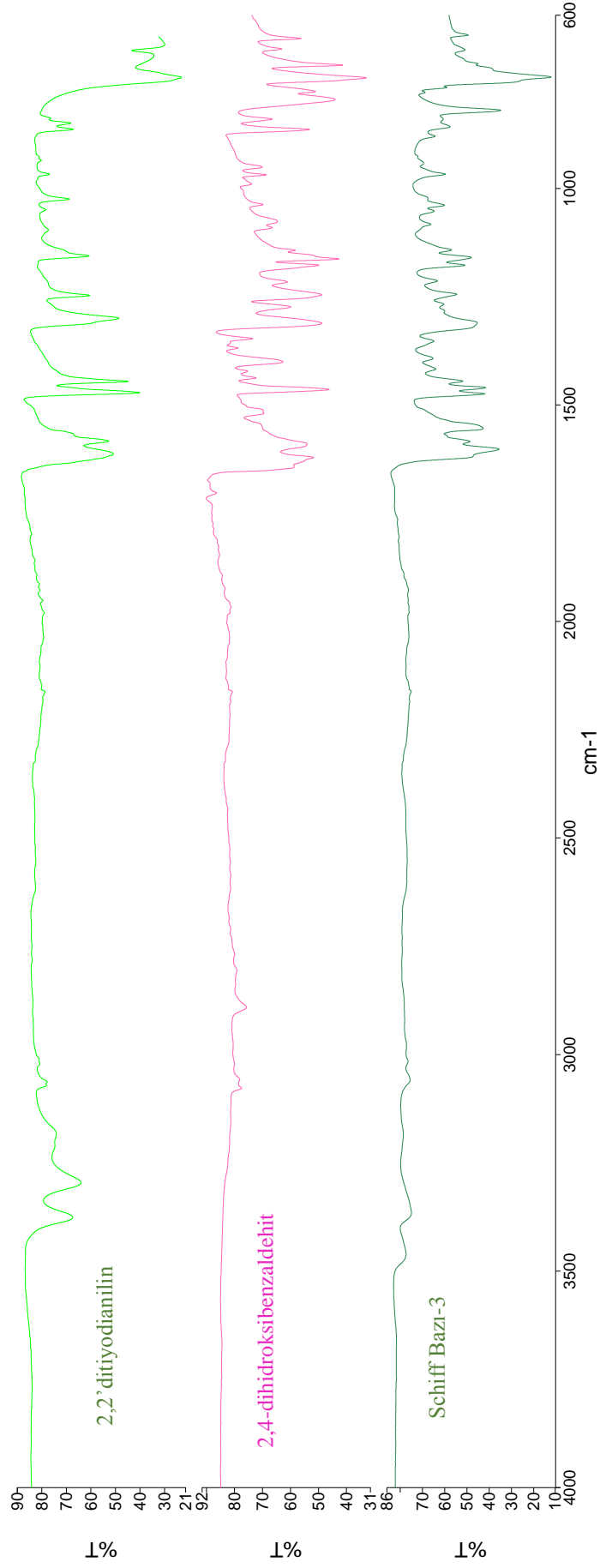
Şekil 7.48: Öncül Schiff Bazi-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu-2.



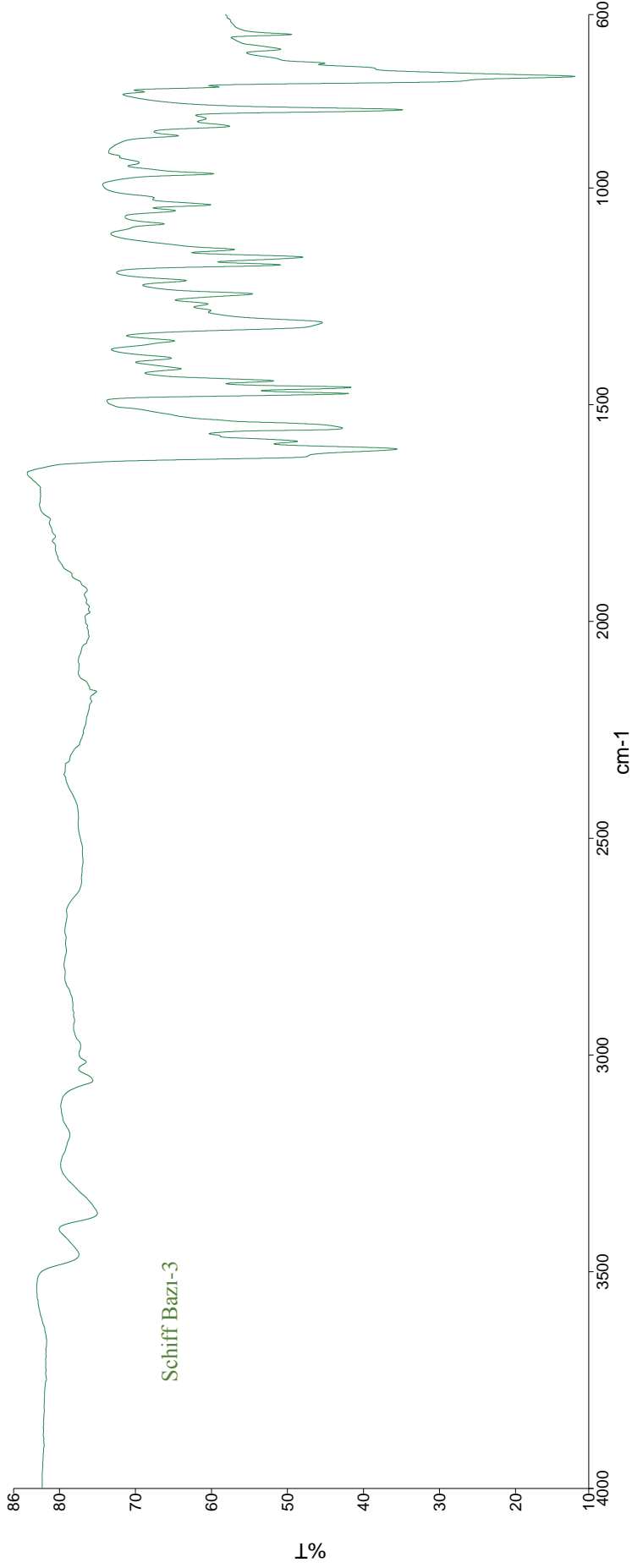
Şekil 7.49: Öncül Schiff Bazi-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



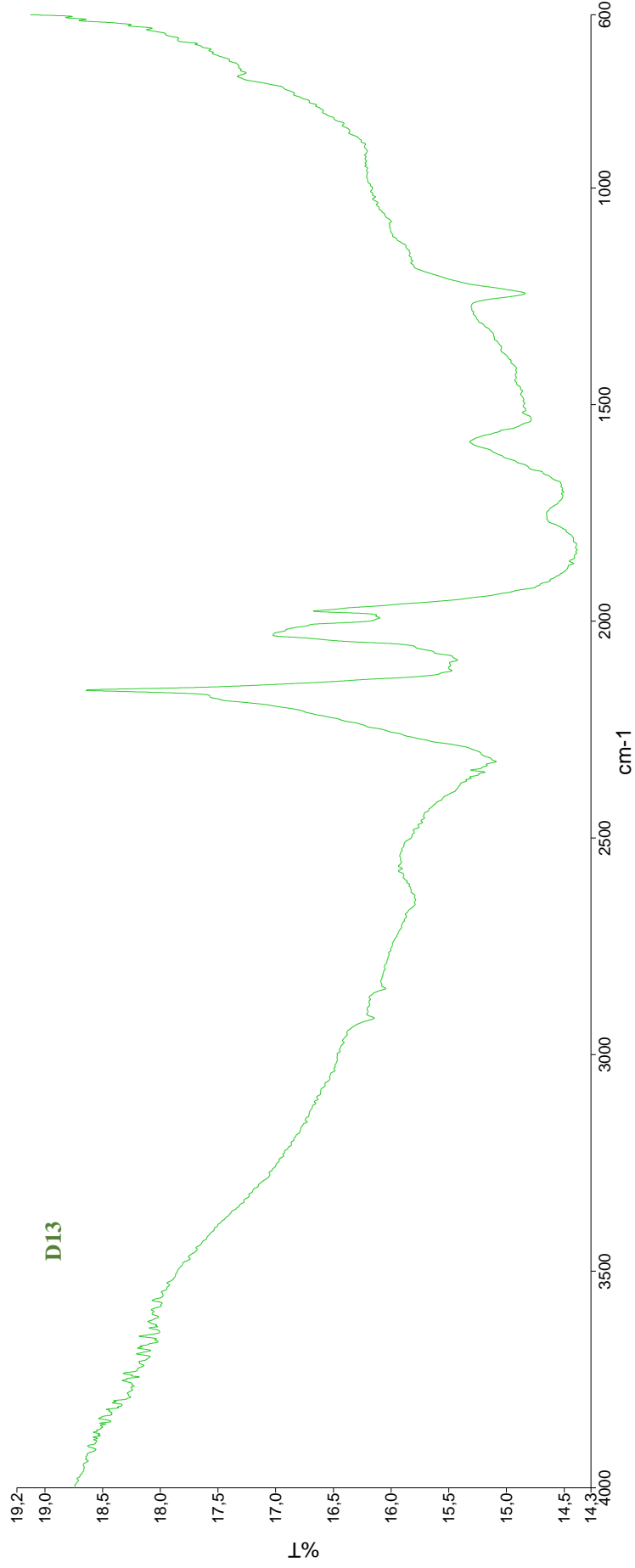
Şekil 7.50: Öncül Schiff Bazi-2 bileşiğinin FT-IR spektrumu-2.



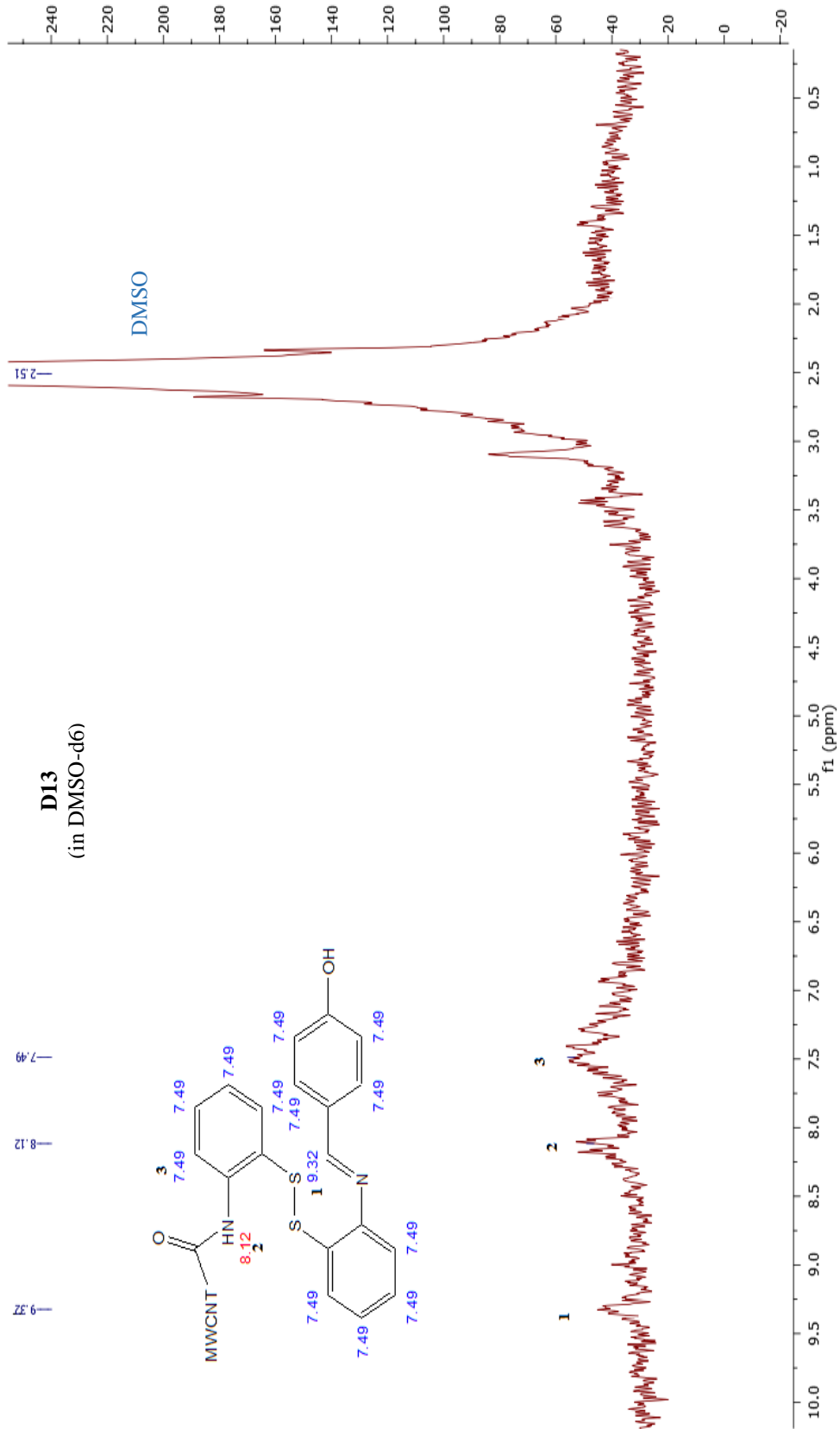
Şekil 7.51: Öncül Schiff Bazı-3 bileşiminin FT-IR spektrumu.



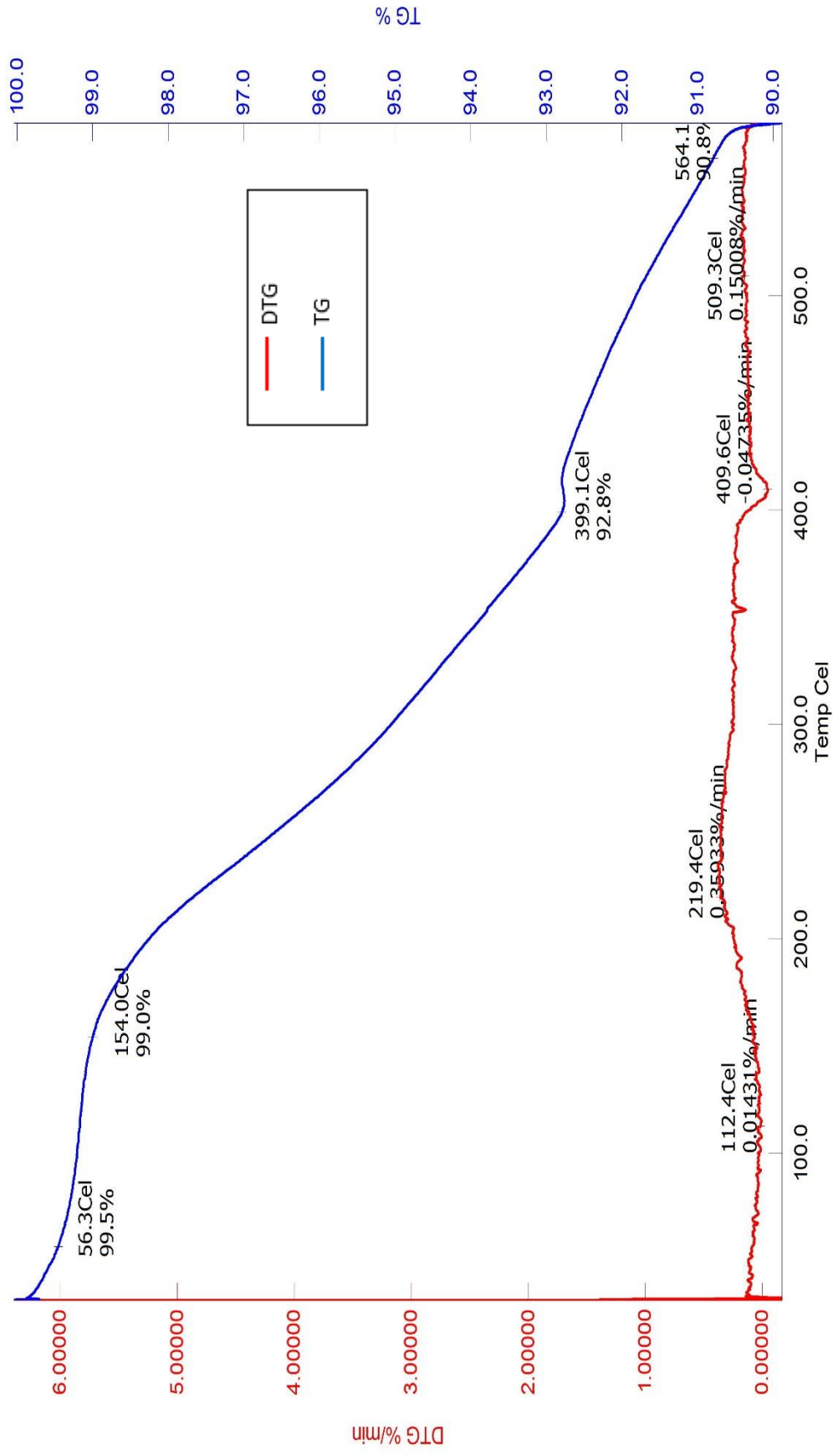
Şekil 7.52: Öncül Schiff Bazi-3 bileşiminin FT-IR spektrumu-2.



Şekil 7.53: D13 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

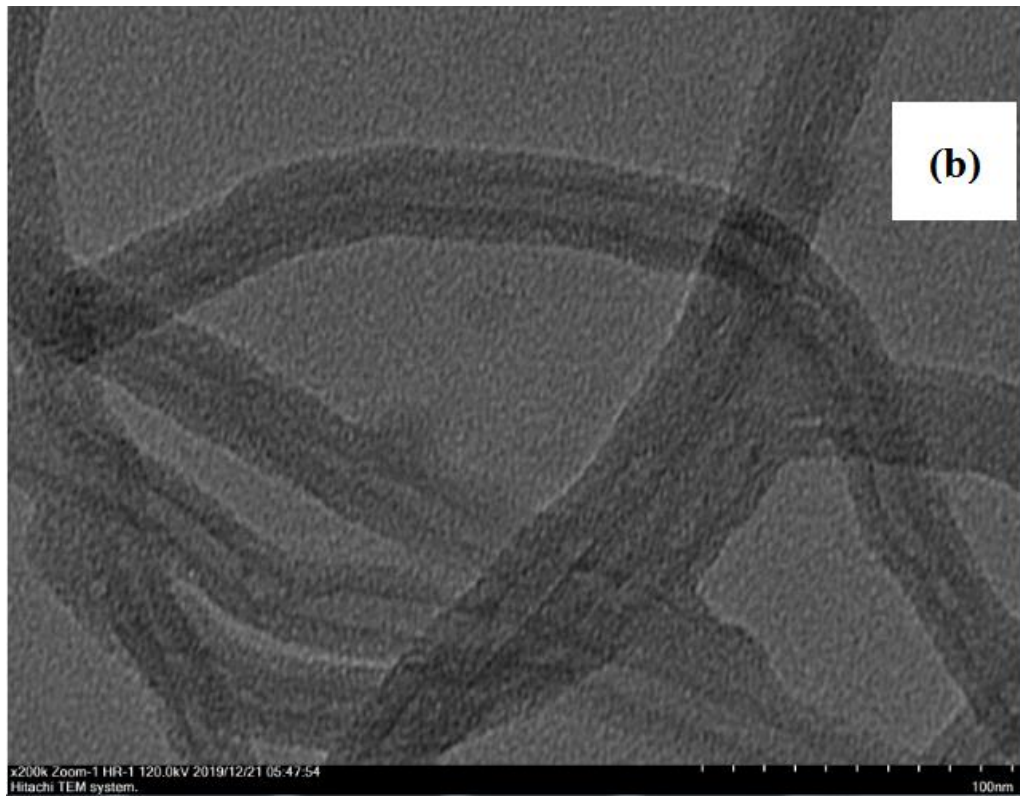
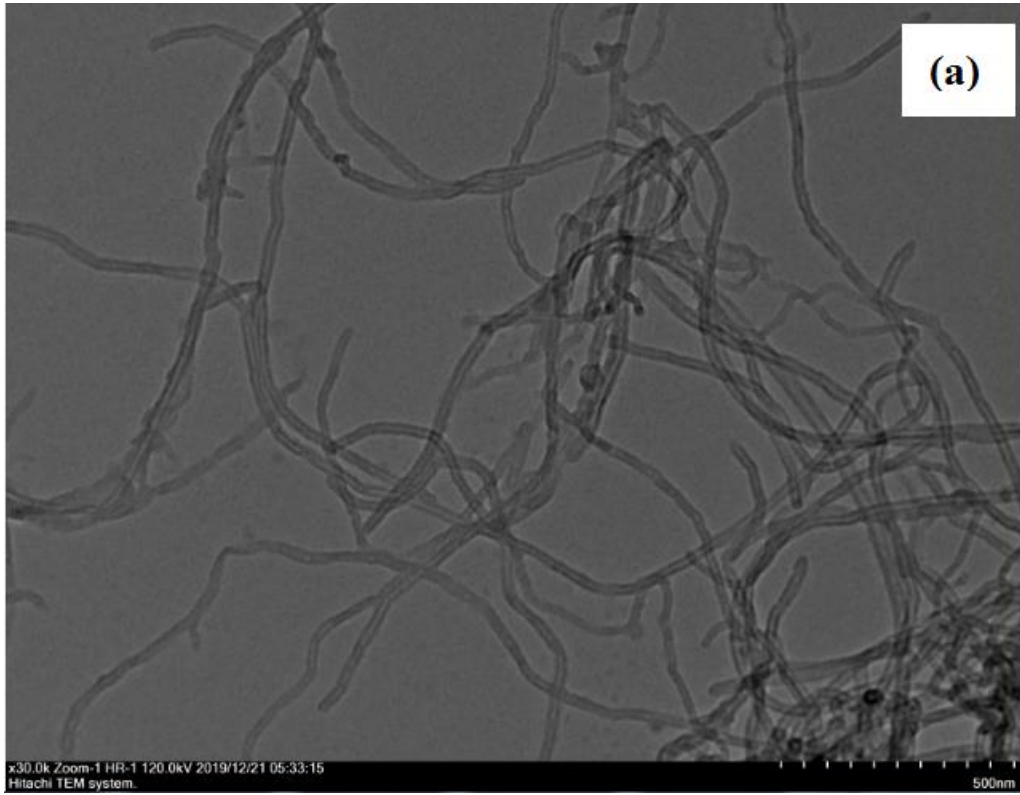


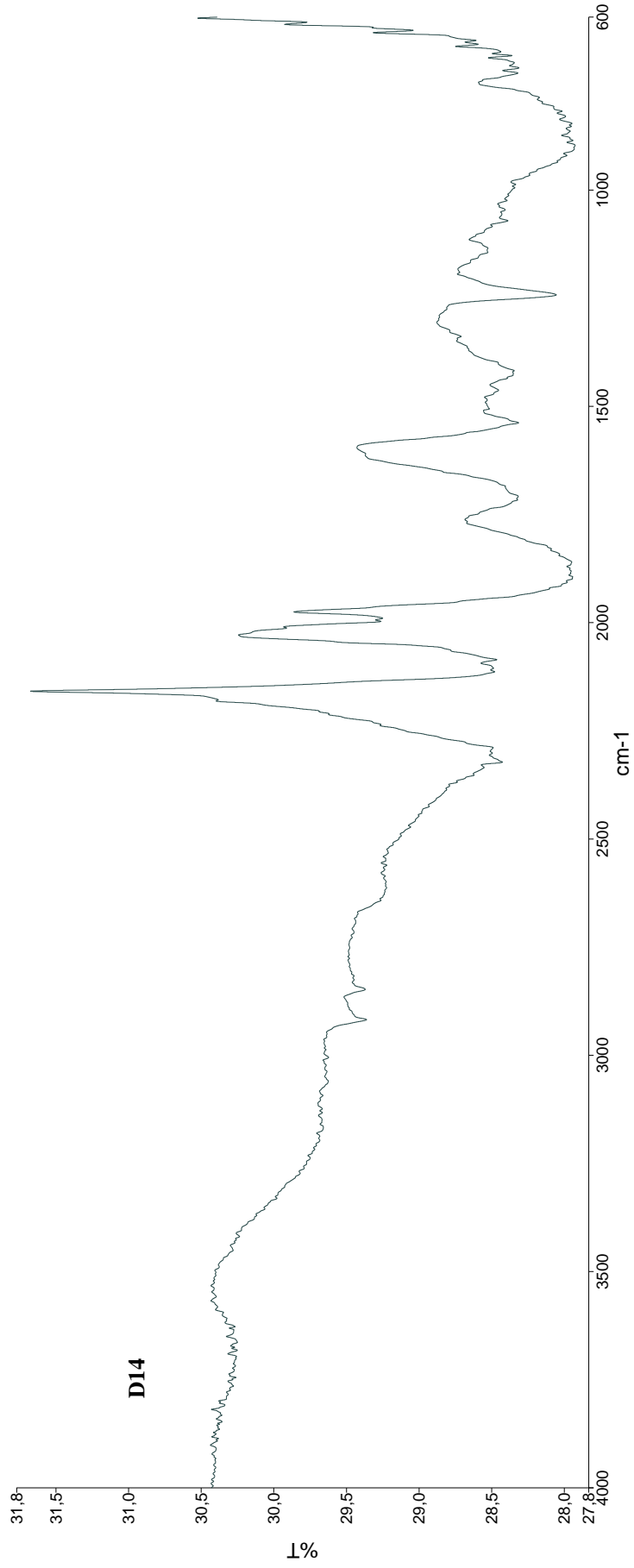
Şekil 7.54: D13 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆).



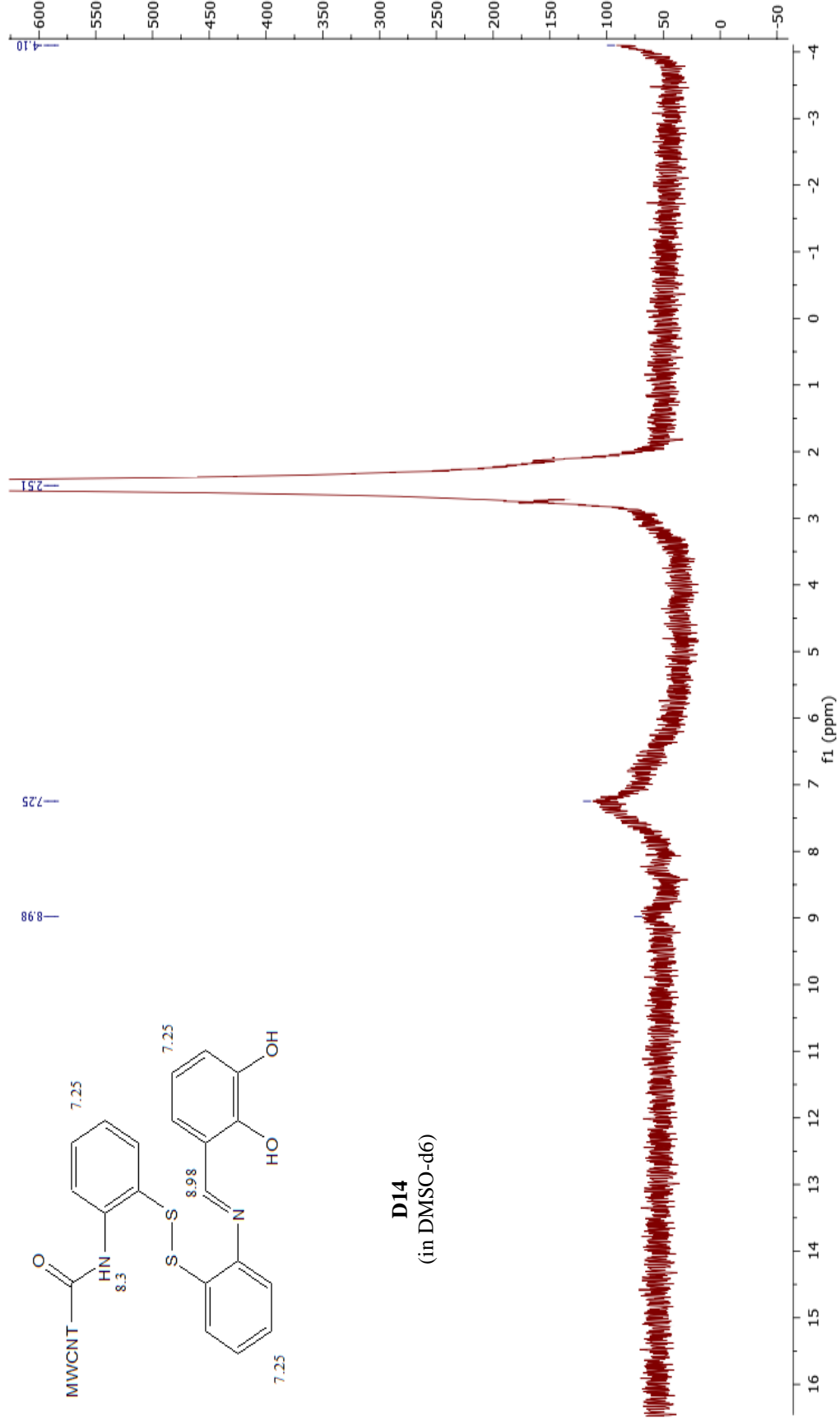
Şekil 7.55: D13 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.16: D13 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

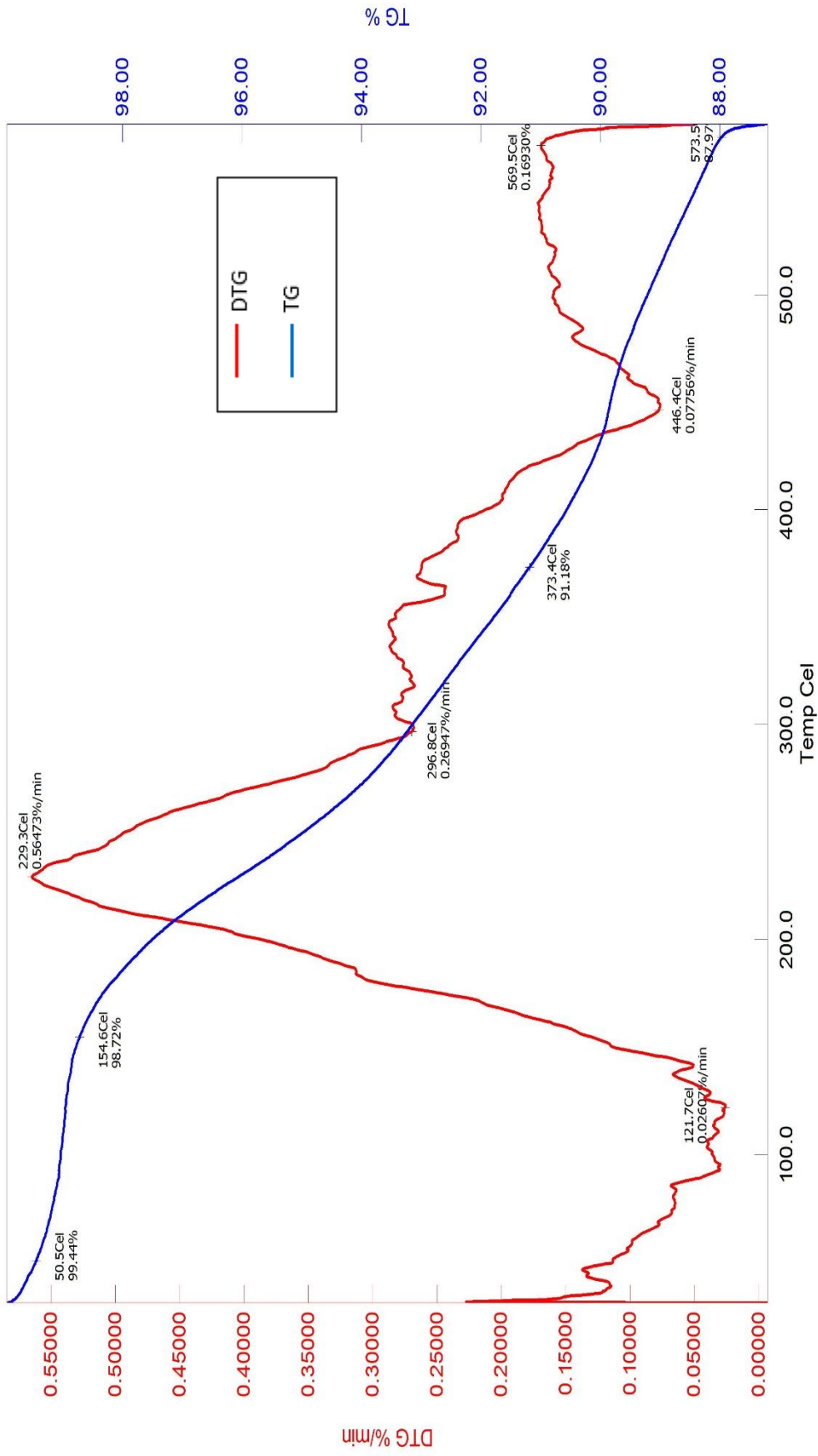




Şekil 7.56: D14 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

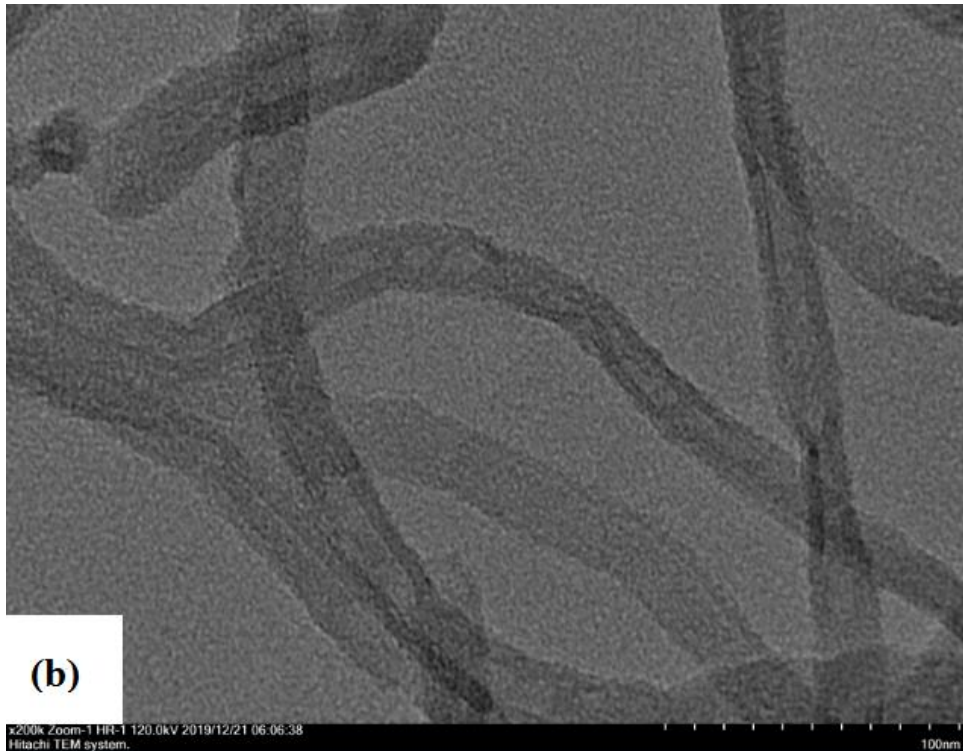
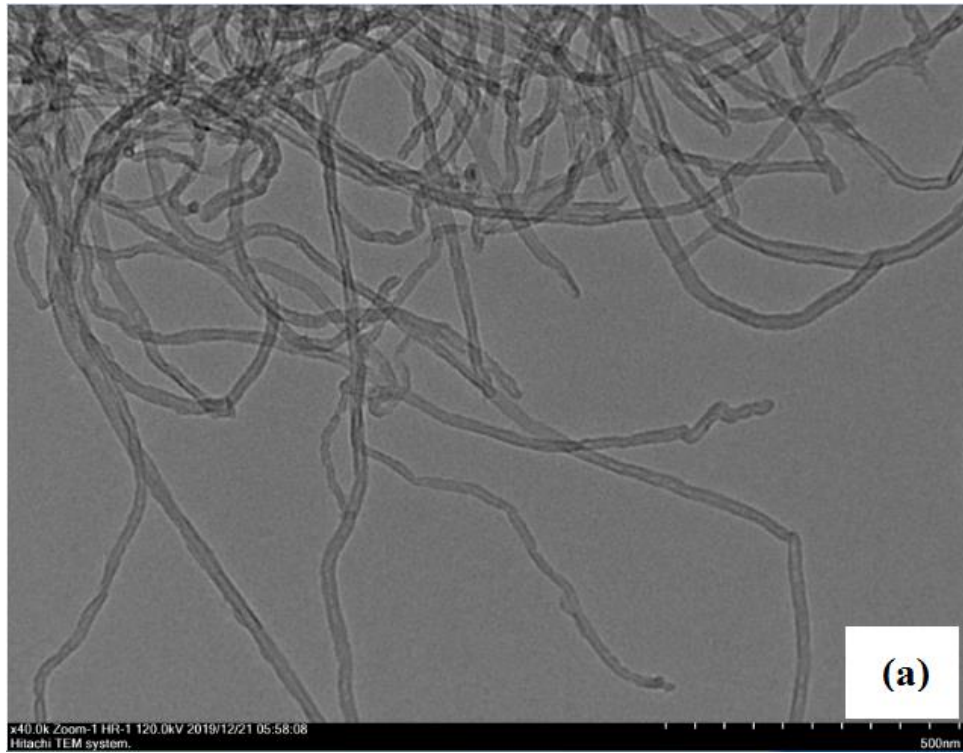


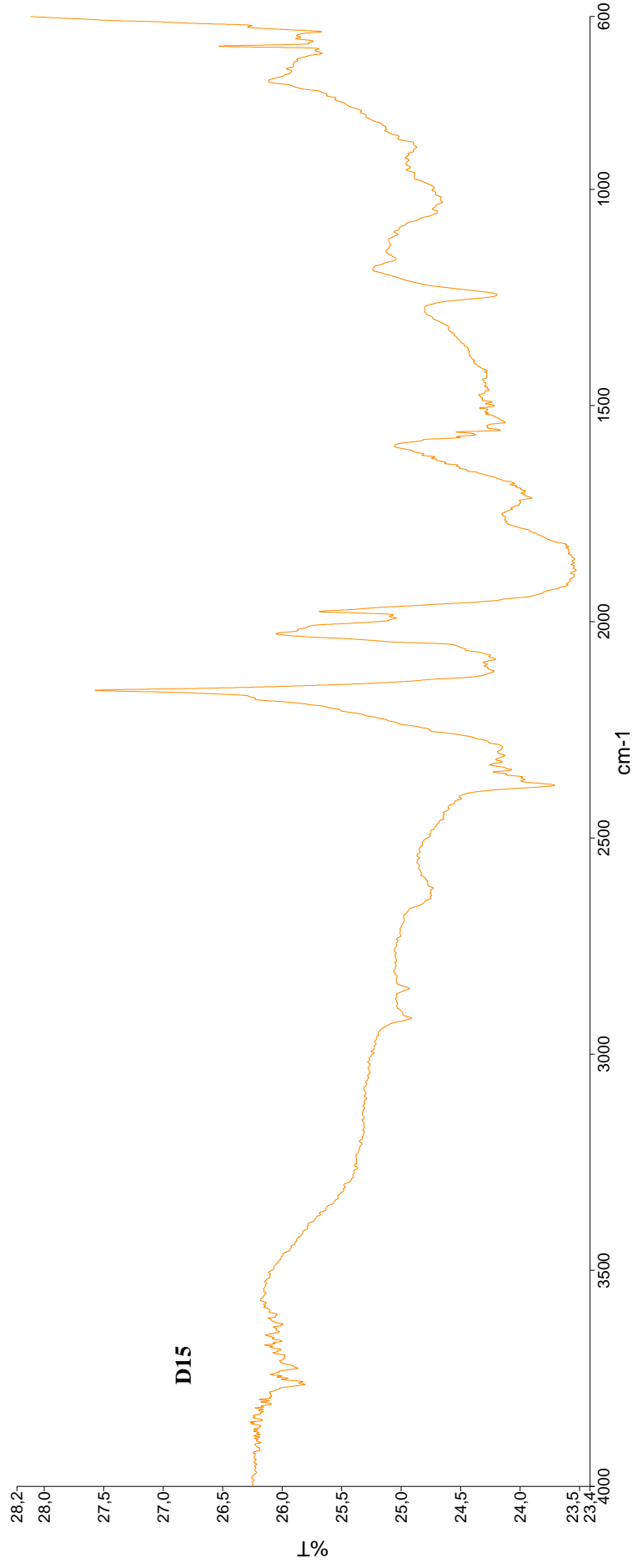
Şekil 7.57: D14 bileşiğinin proton NMR spektrumu. (DMSO-d₆)



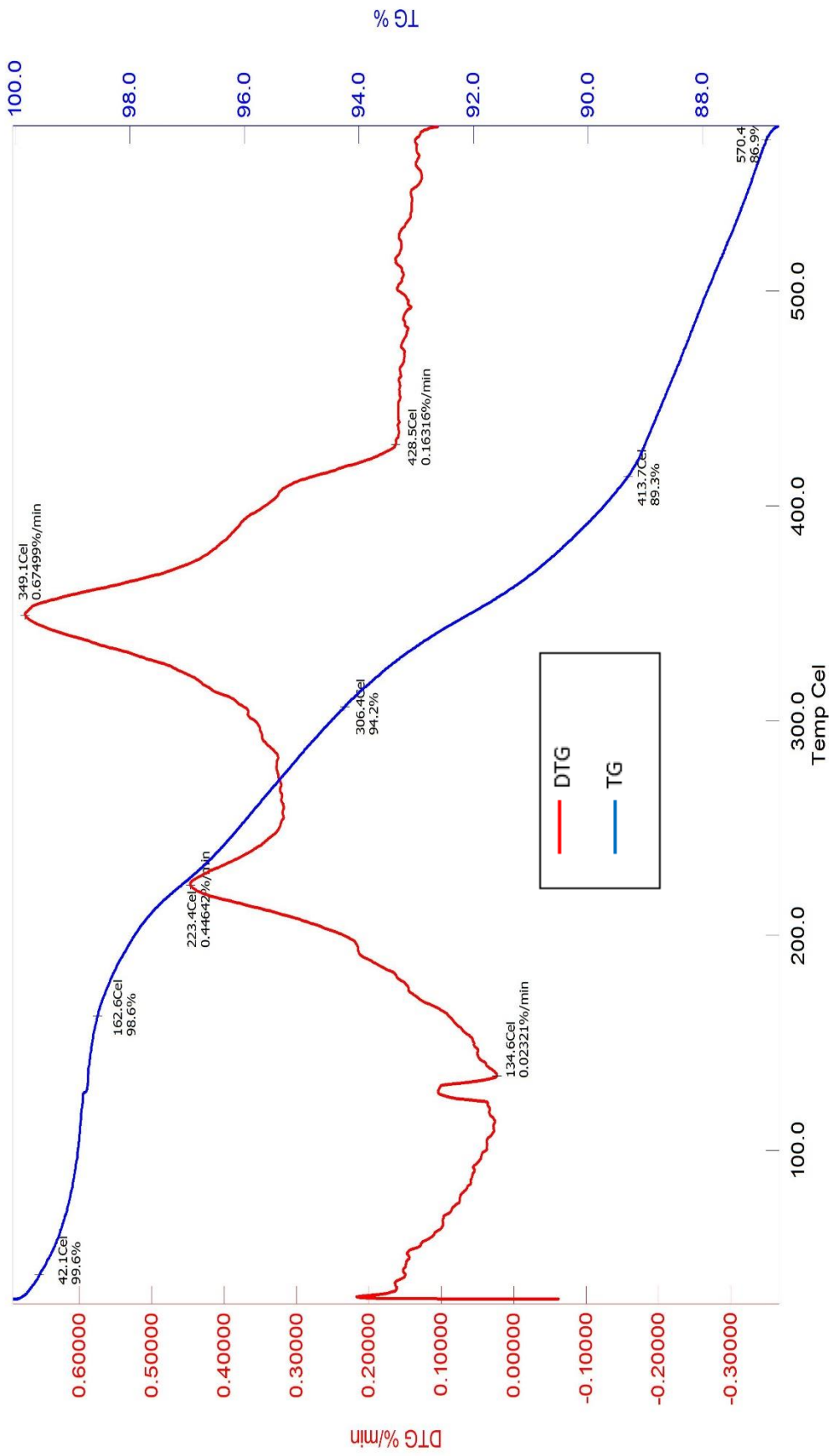
Şekil 7.58: D14 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.17: D14 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).



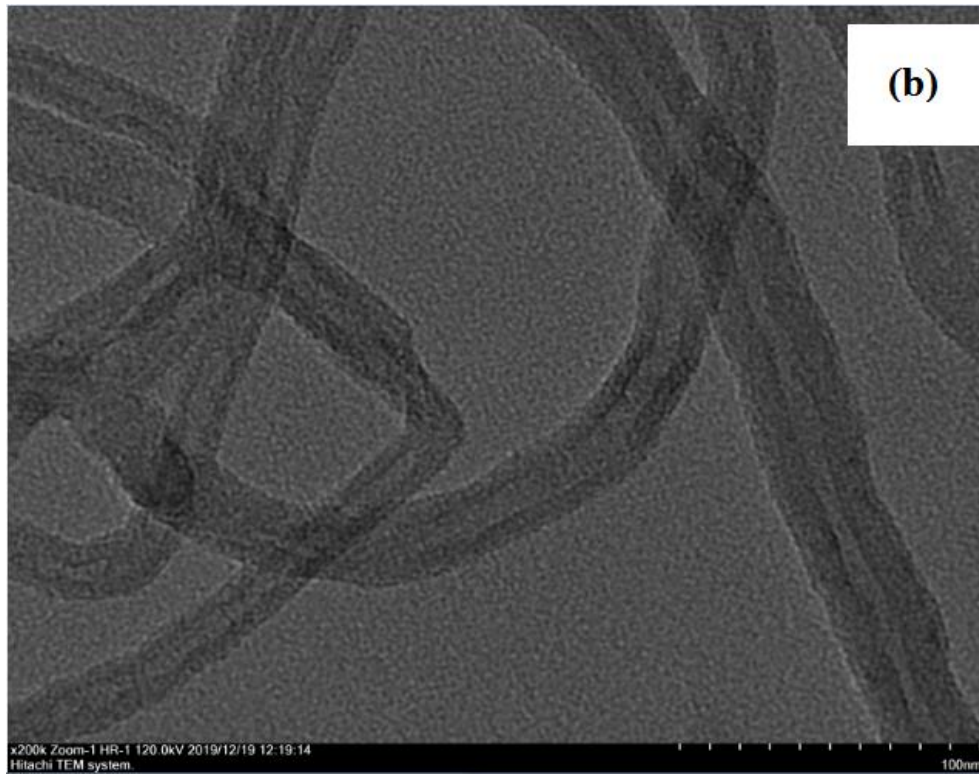
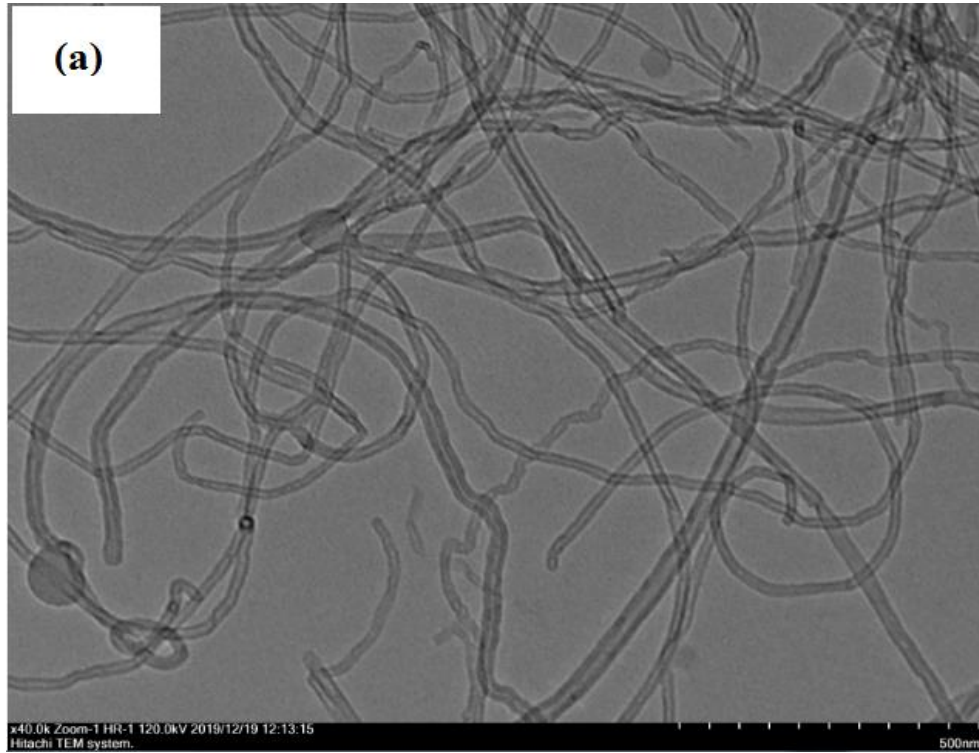


Şekil 7.59: D15 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



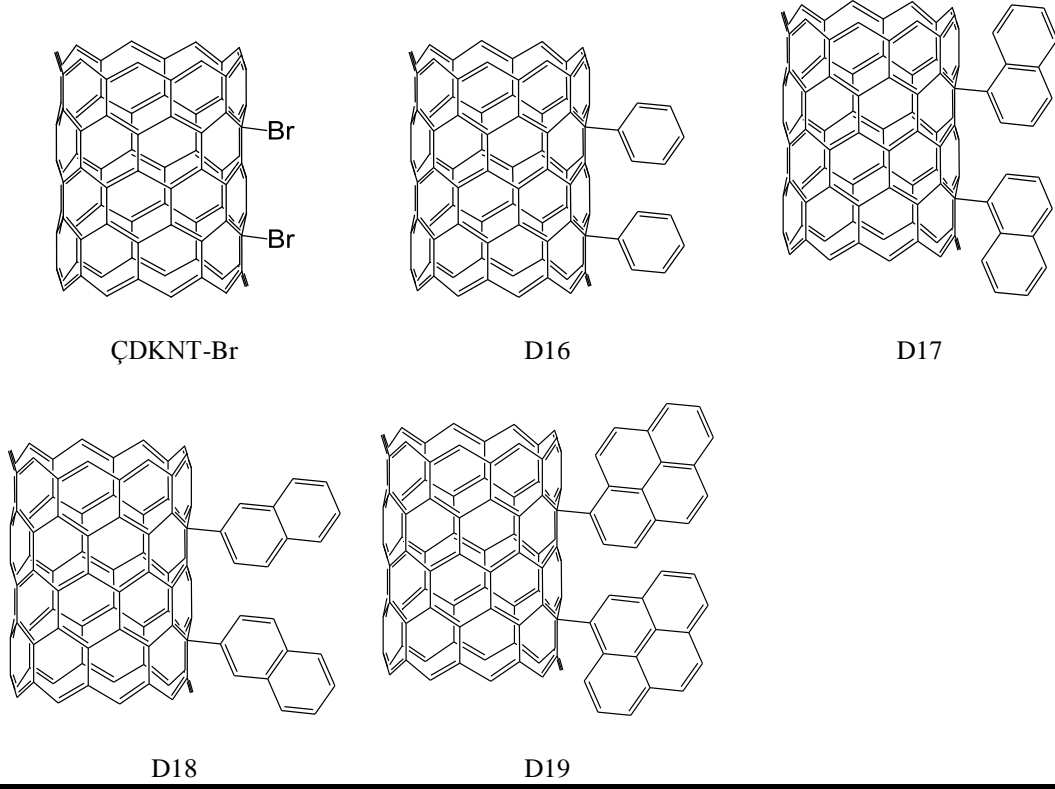
Şekil 7.61: D15 bileşiminin TGA spektrumu.

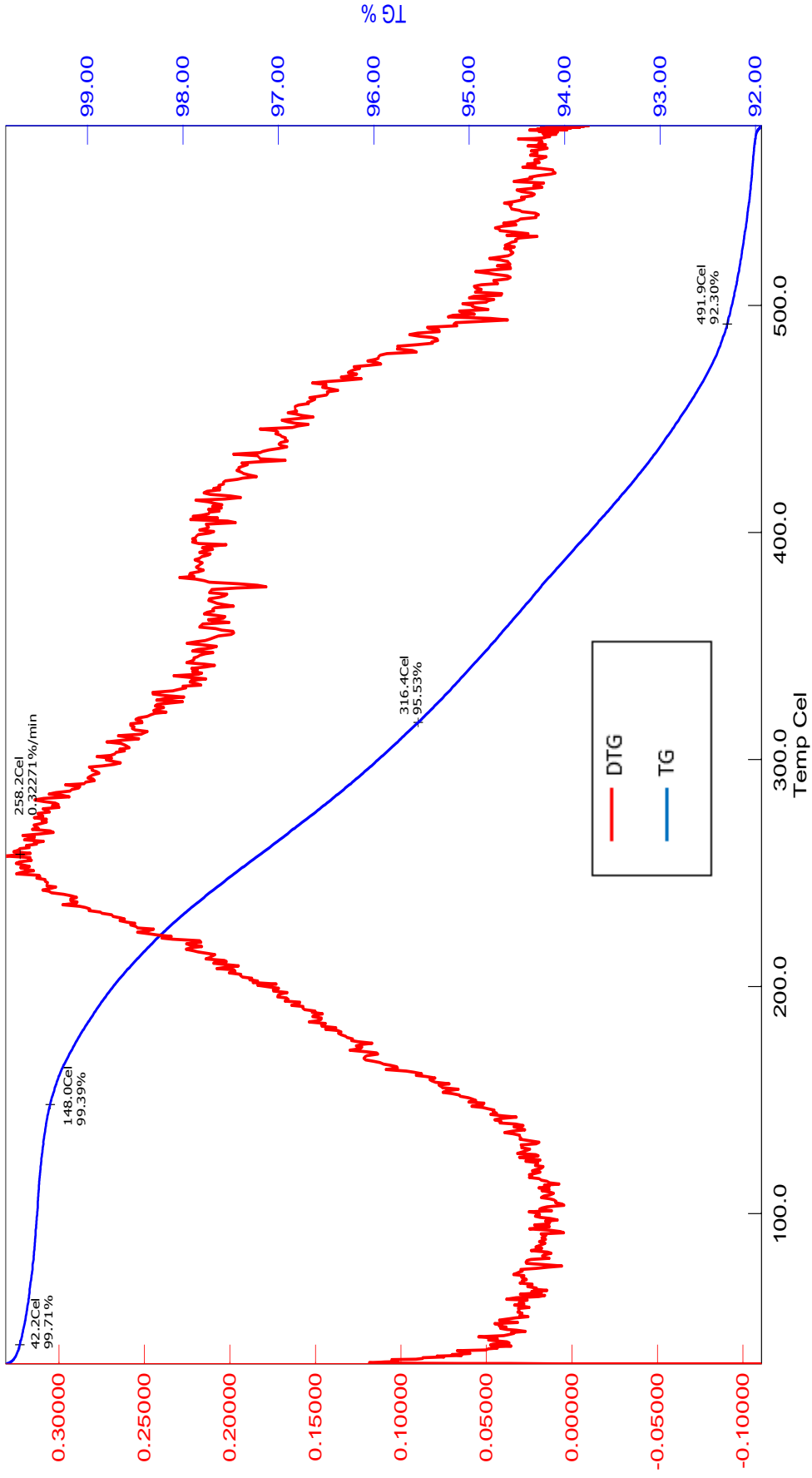
Tablo 7.18: D15 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).



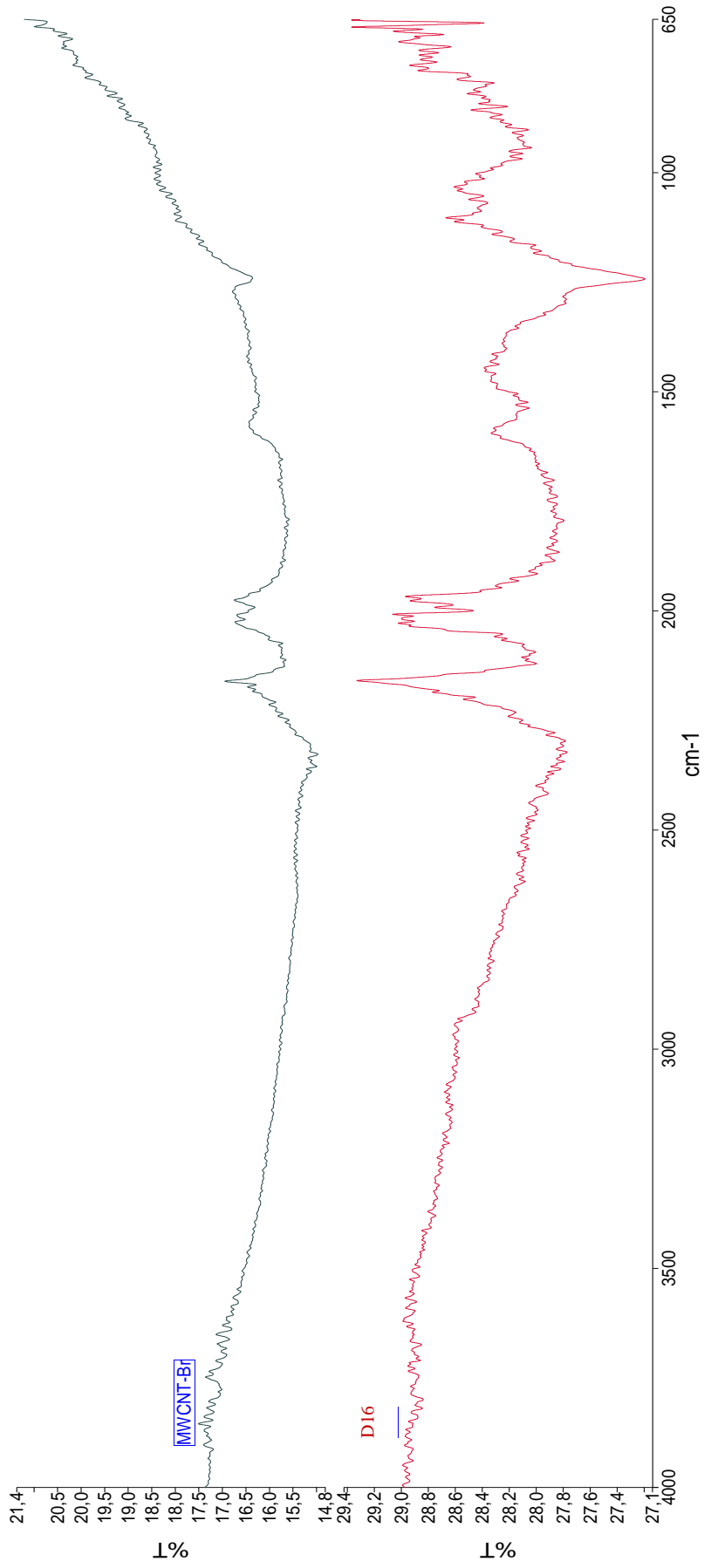
7.3 Aril Türevleri ile Sübstitüe Edilmiş Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (D16-D19) FT-IR, ¹H-NMR, TGA Spektrumları ve TEM Görüntüleri

Tablo 7.19: Suzuki-Coupling reaksiyonu ile elde edilen aril sübstitüe ÇDKNT'ler.

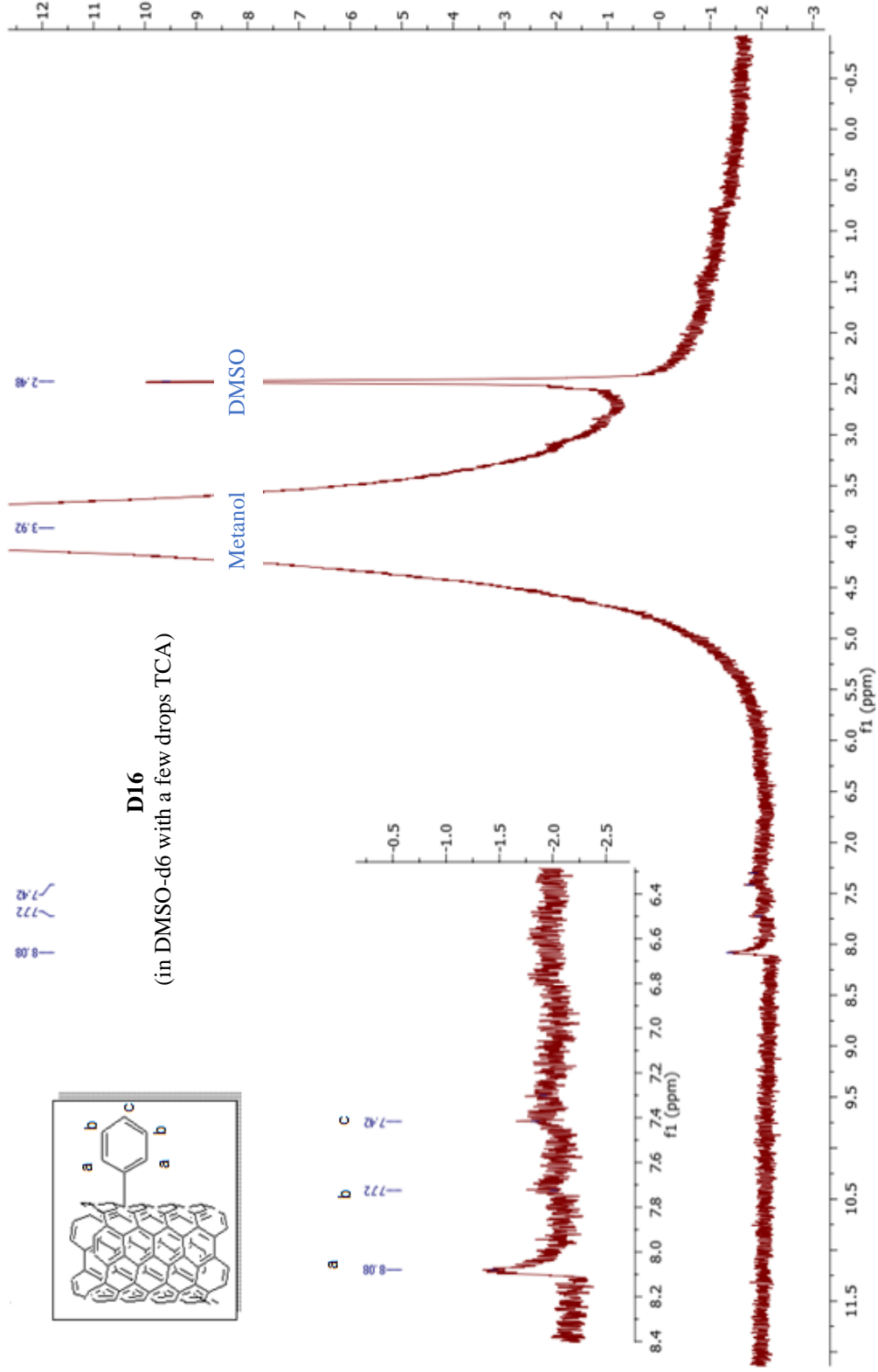




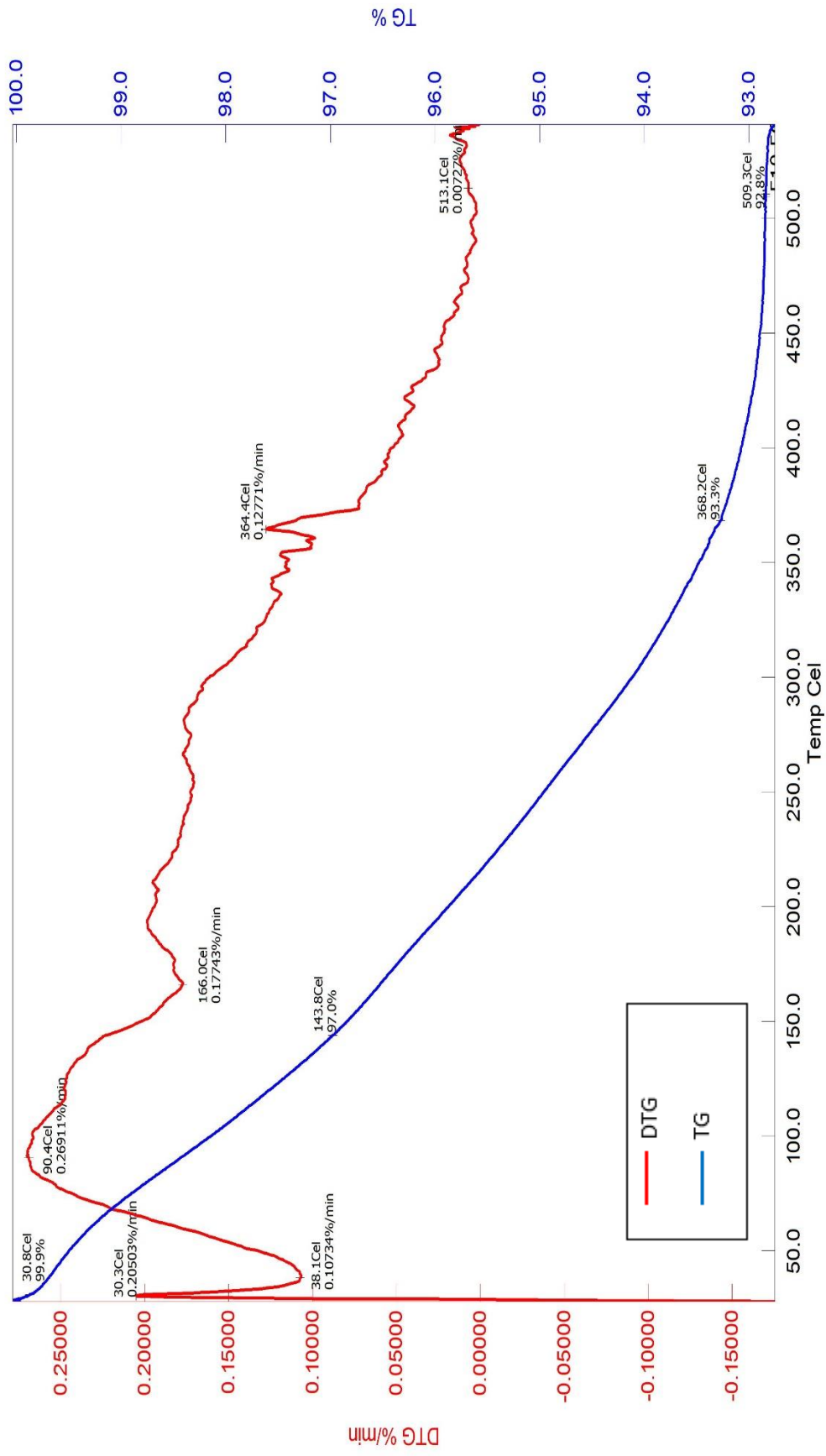
Şekil 7.62: ÇDKNT-Br bileşiğinin TGA Spektrumu.



Şekil 7.63: ÇDKNT-Br ve D16 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

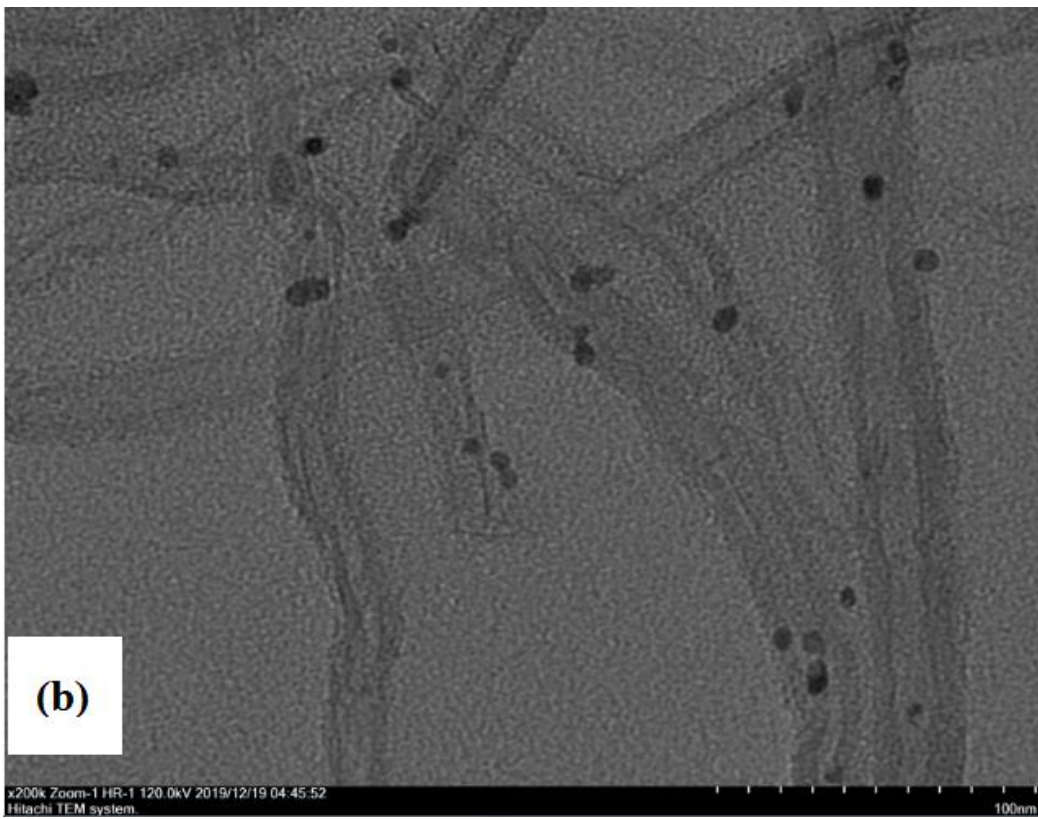
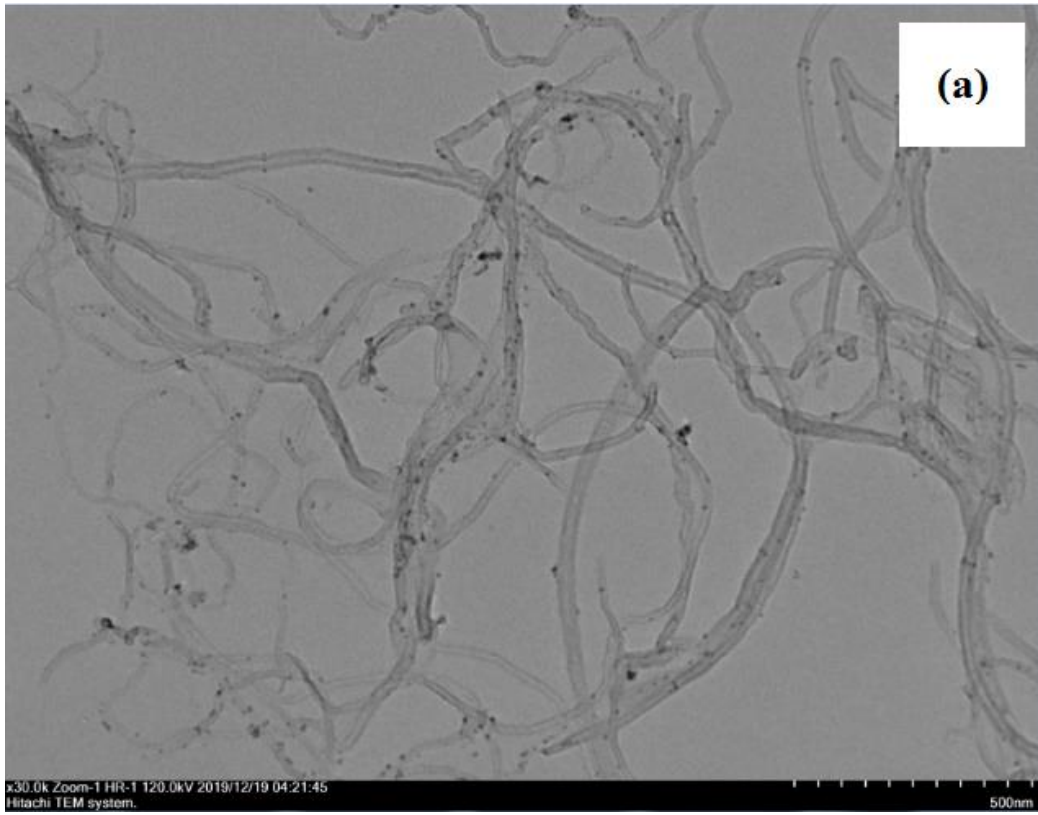


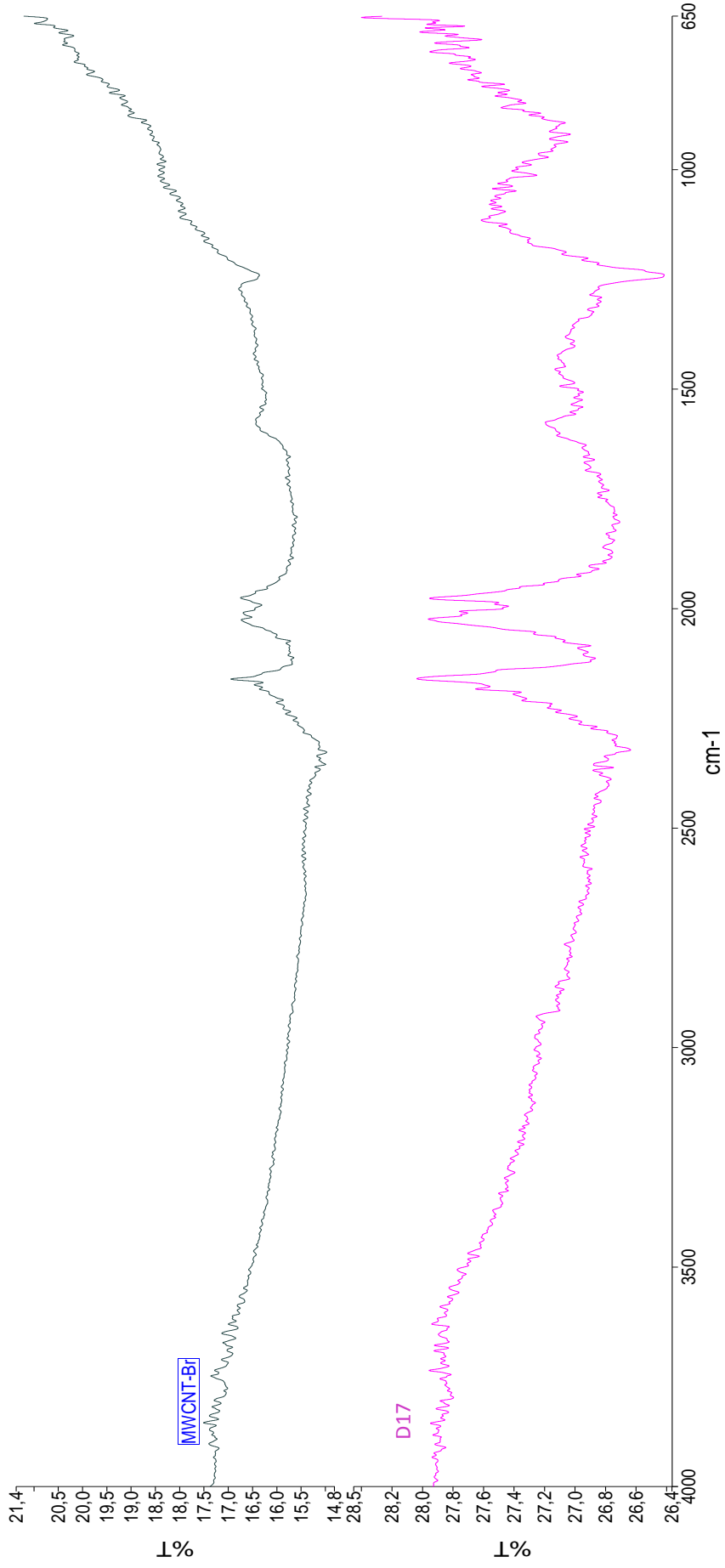
Şekil 7.64: D16 bileşiminin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆ içerisine çözünürlüğü artırmak için birkaç damla TCA ilave edildi.)



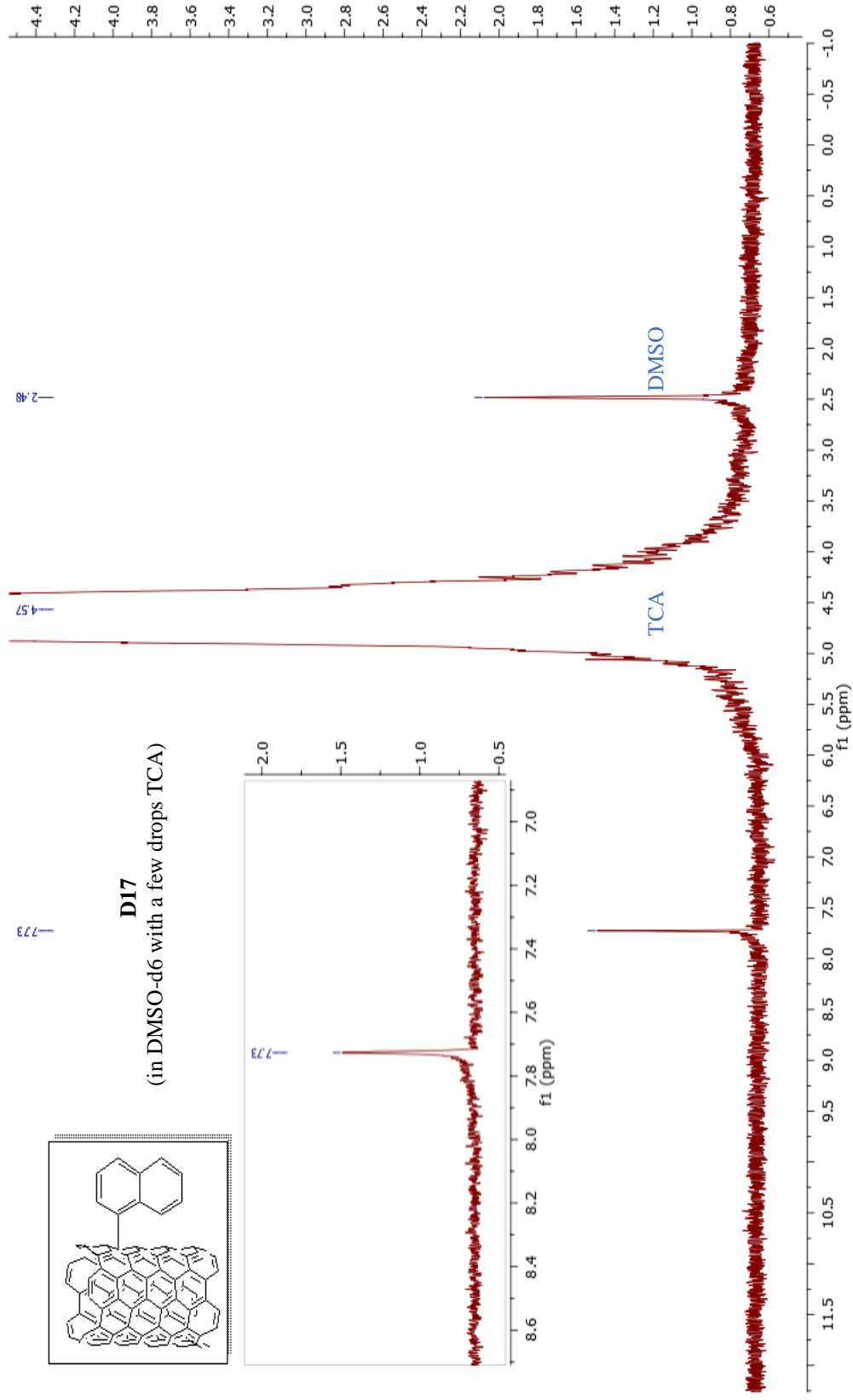
Şekil 7.65: D16 bileşiminin TGA spektrumu.

Tablo 7.20: D16 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

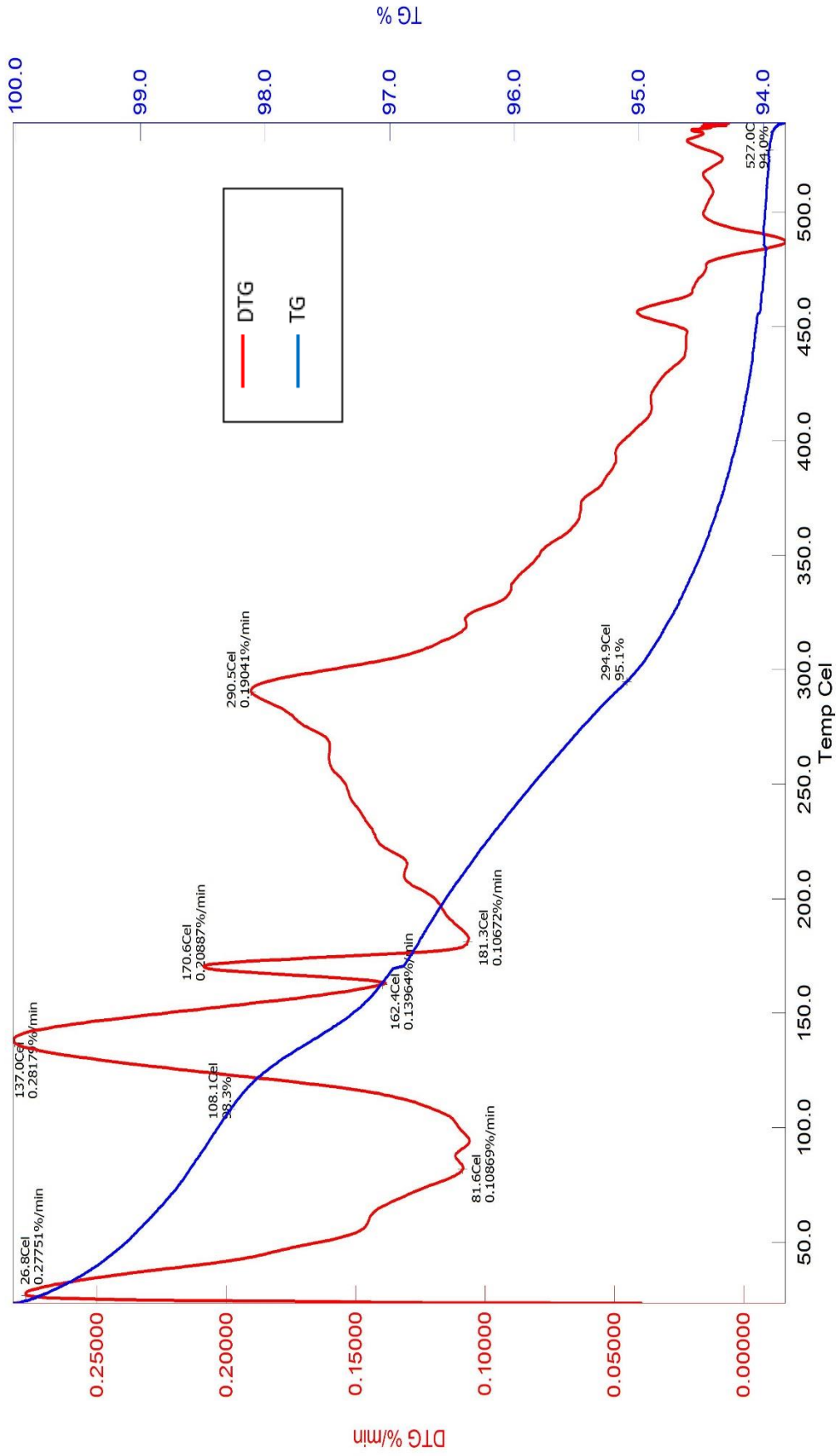




Şekil 7.66: ÇDKNT-Br ve D17 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

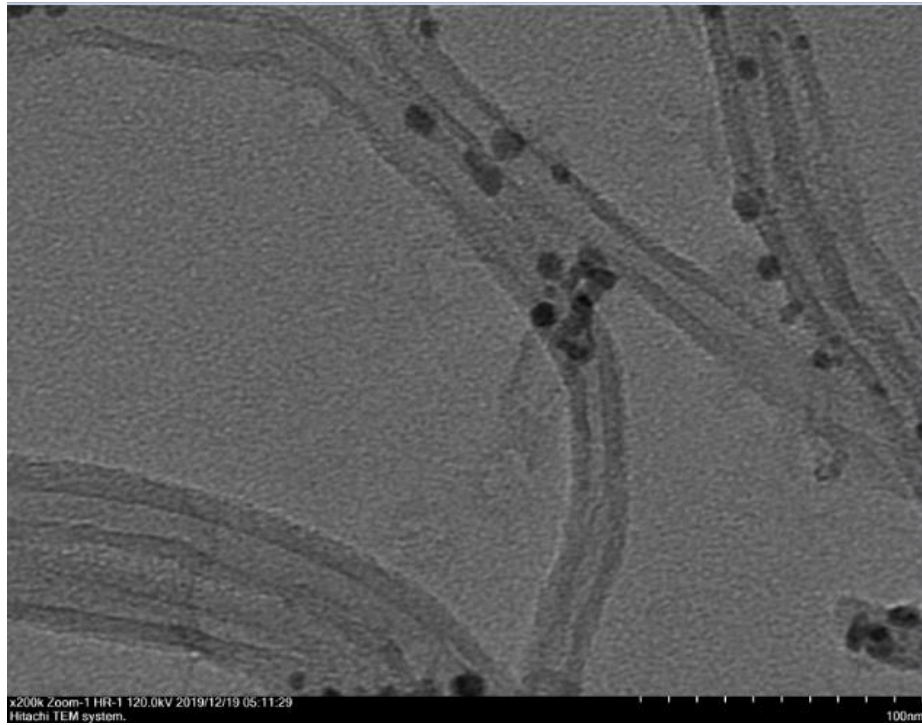
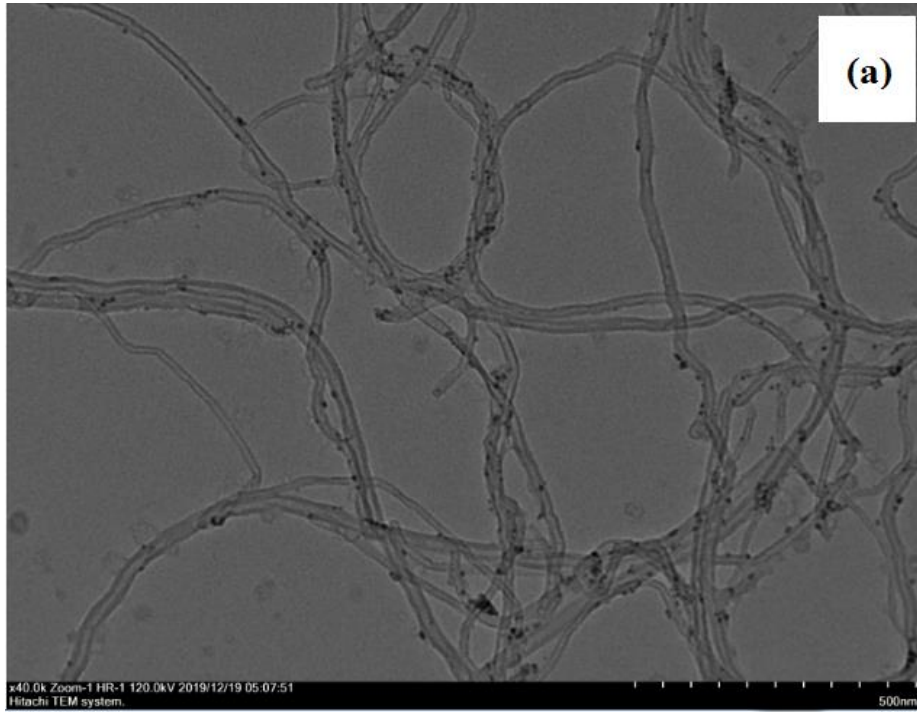


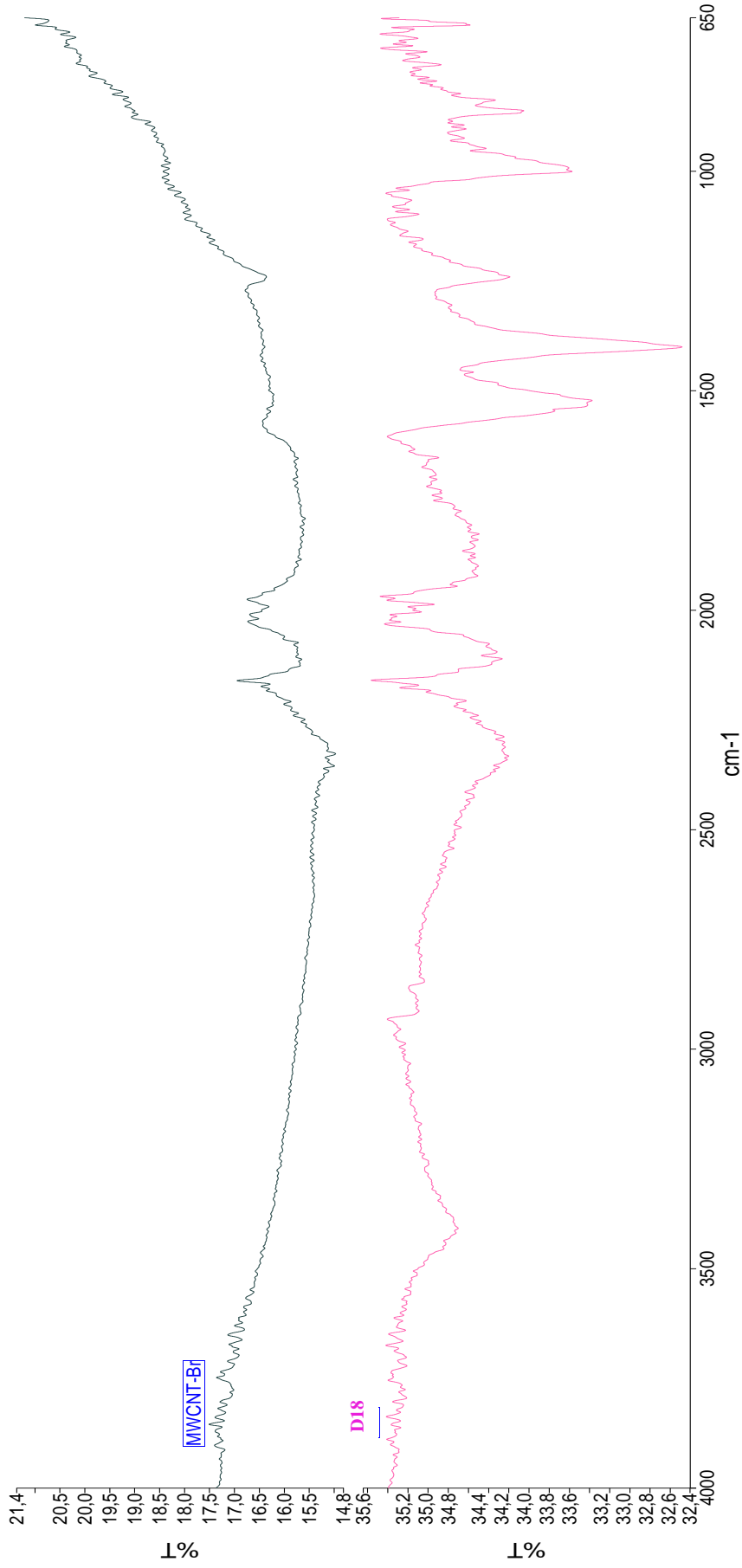
Şekil 7.67: D17 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆ içerisine çözünürlüğü artırmak için birkaç damla TCA ilave edildi.)



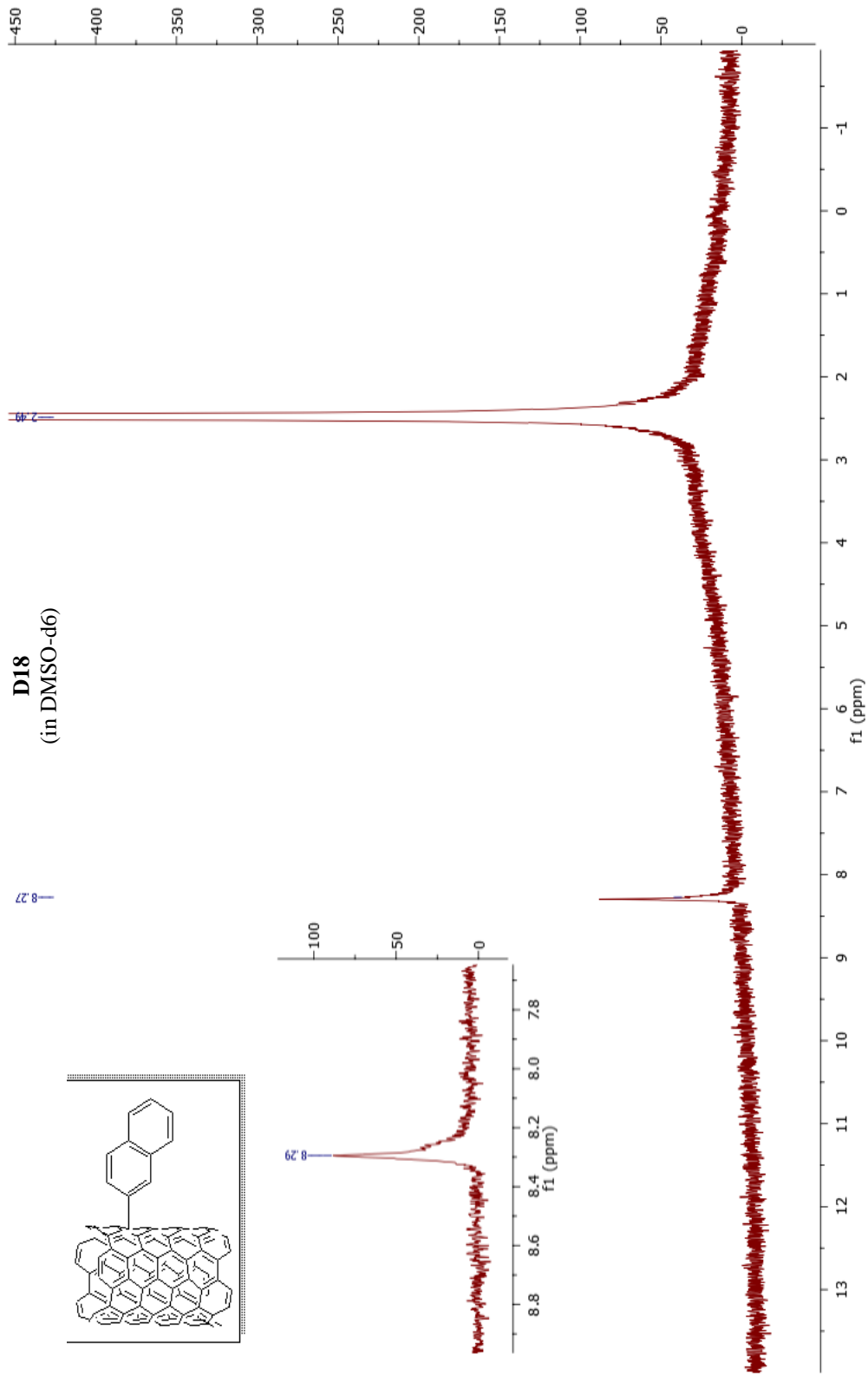
Şekil 7.68: D17 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.21: D17 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

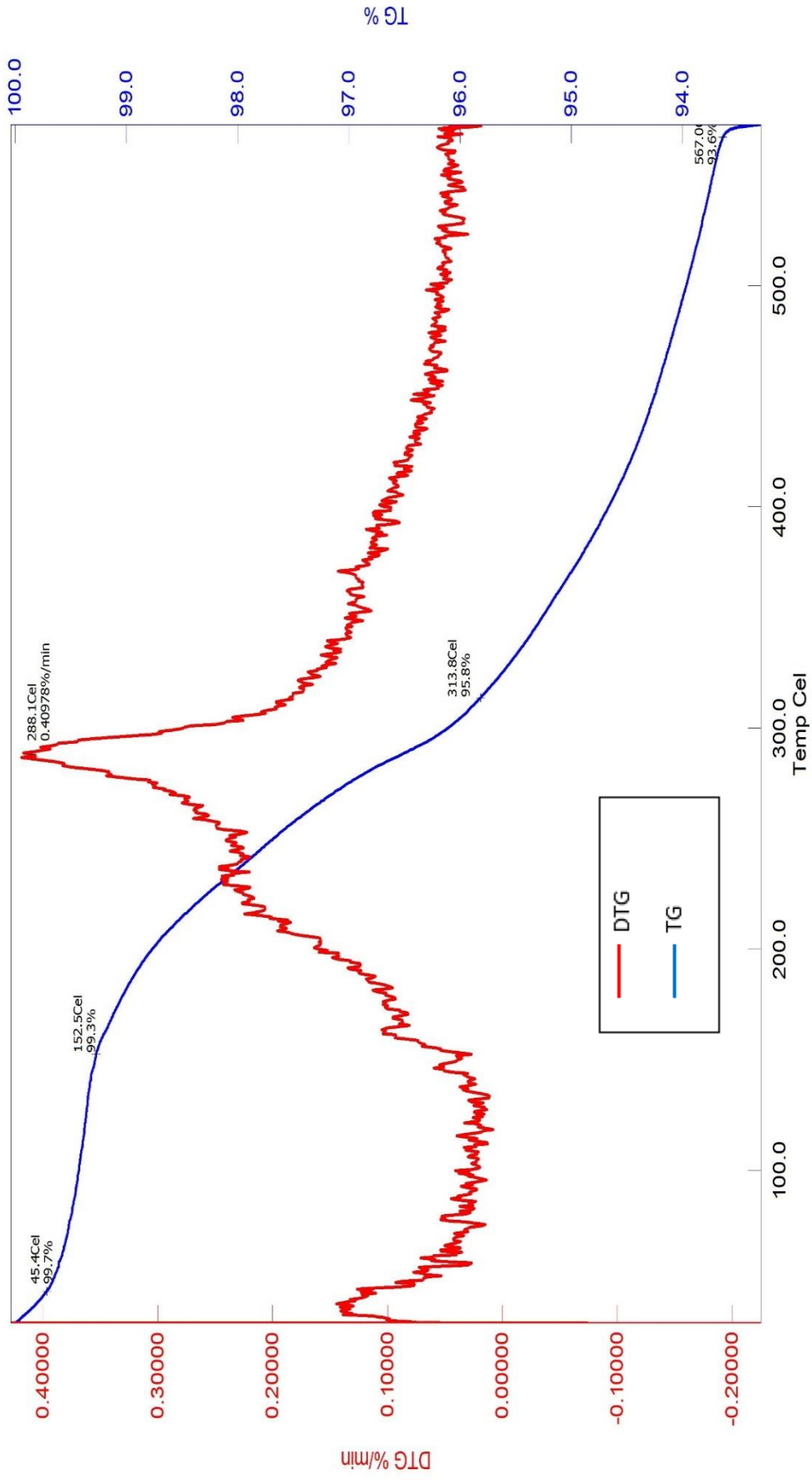




Şekil 7.69: ÇDKNT-Br ve DI8 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

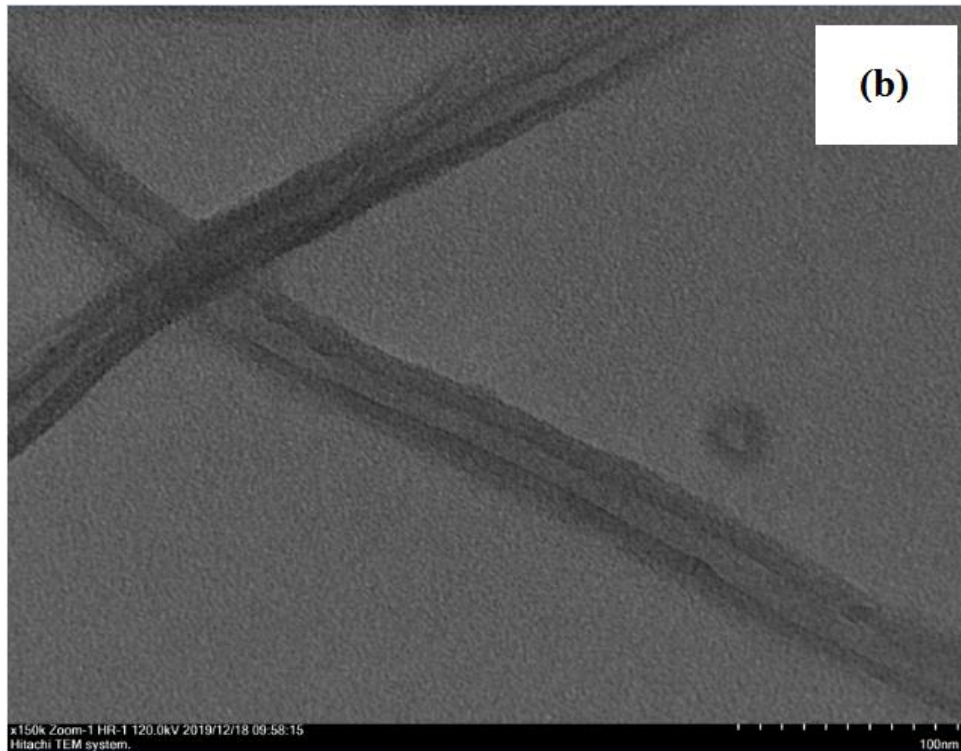
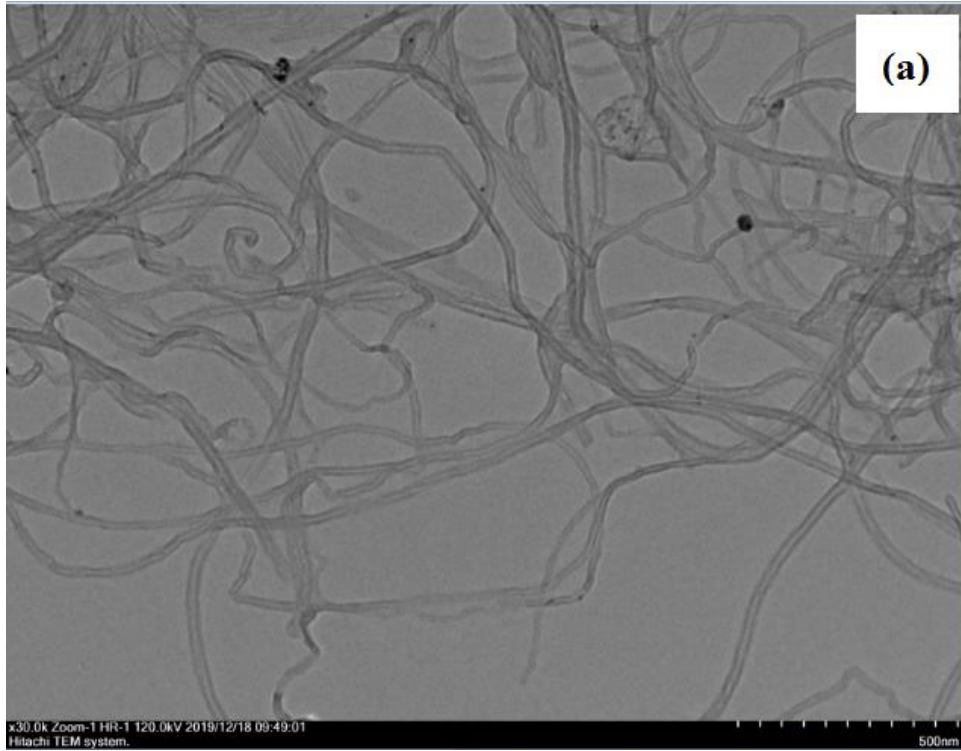


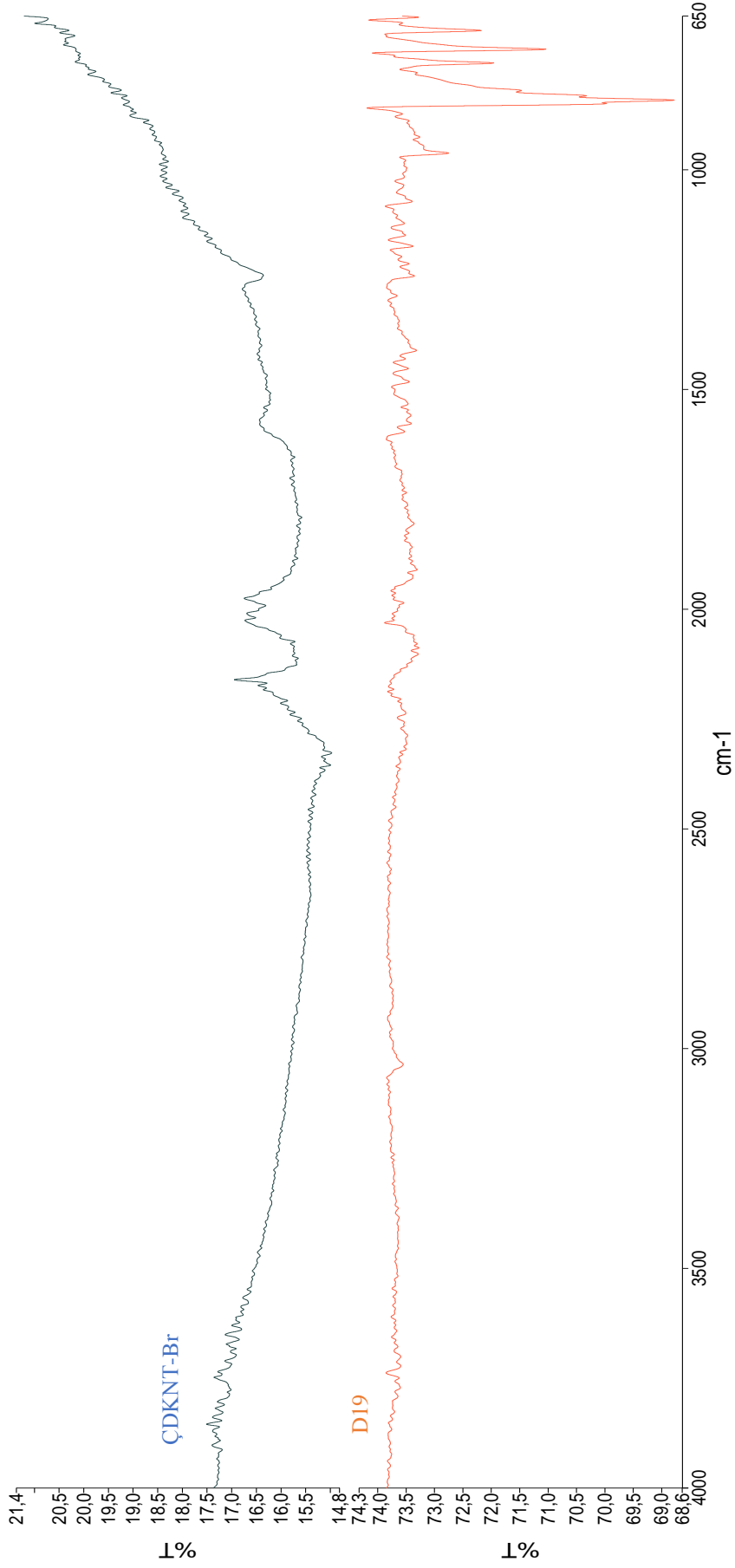
Şekil 7.70: D18 bileşiğinin proton NMR spektrumu (DMSO-d₆).



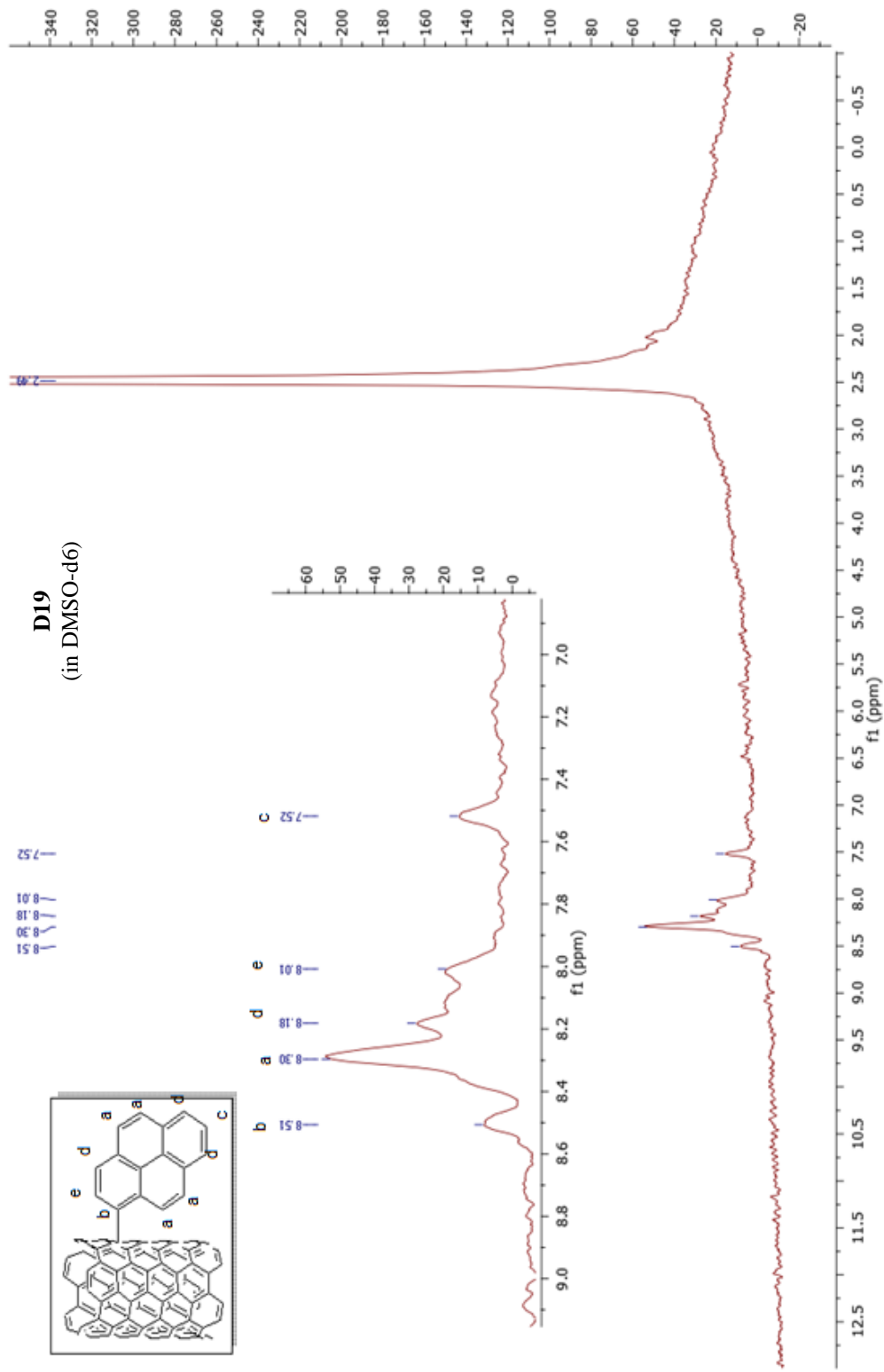
Şekil 7.71: D18 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.22: D18 bileşğinin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x150.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

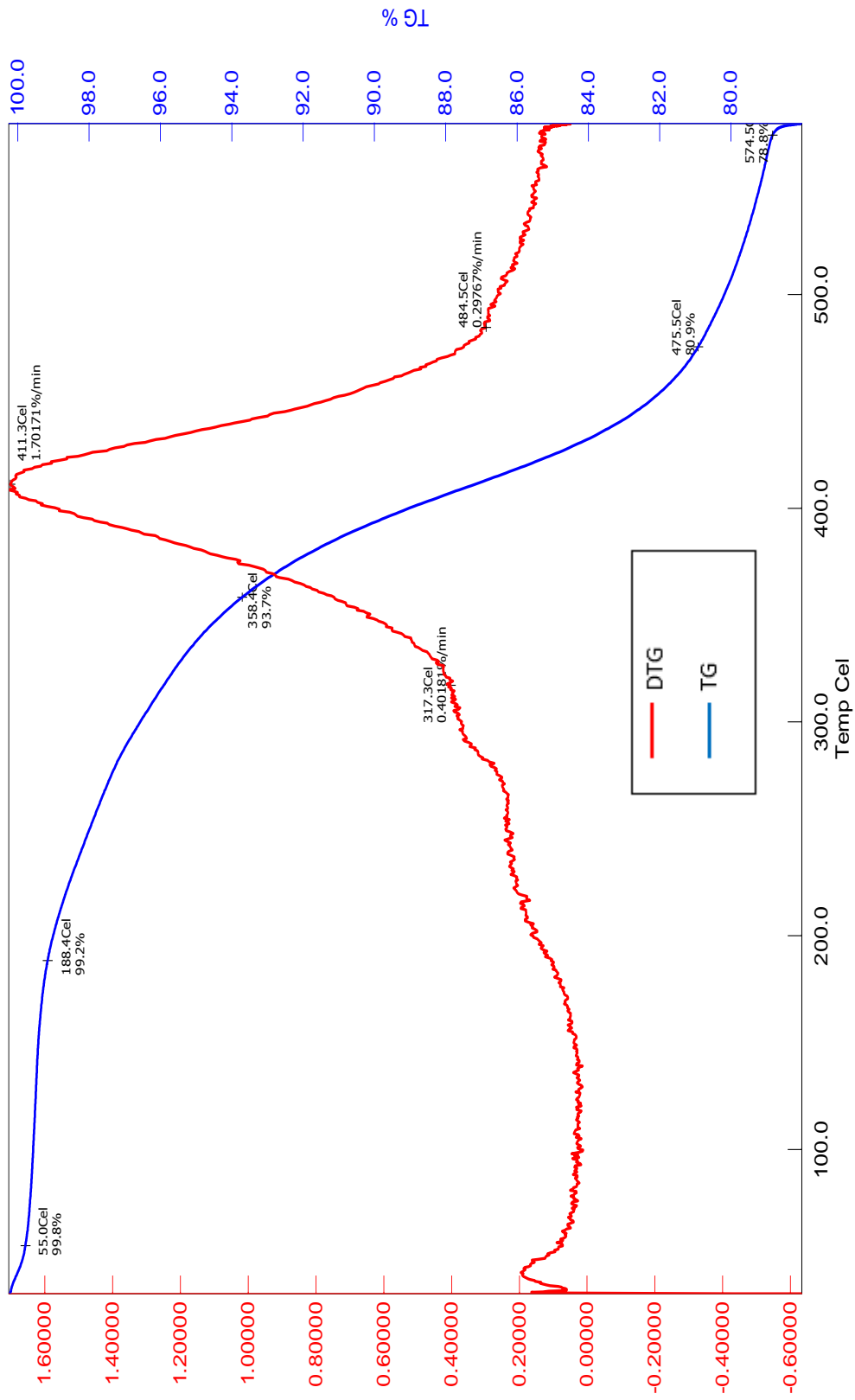




Şekil 7.72: ÇDKNT-Br ve D19 bileşiklerinin FT-IR spektrumu.

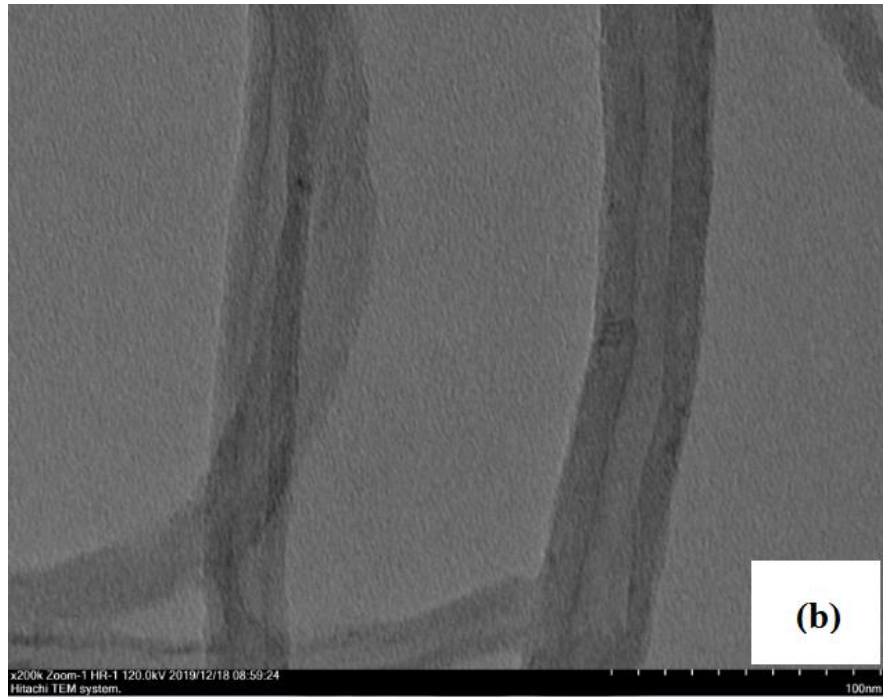
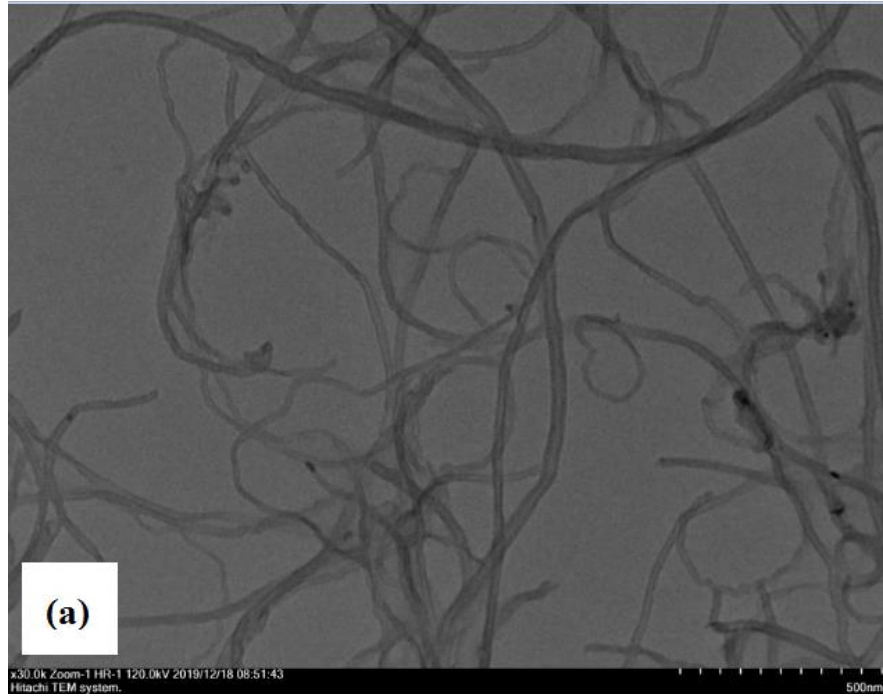


Şekil 7.73: D19 bileşiği için proton NMR spektrumu (DMSO-d₆).

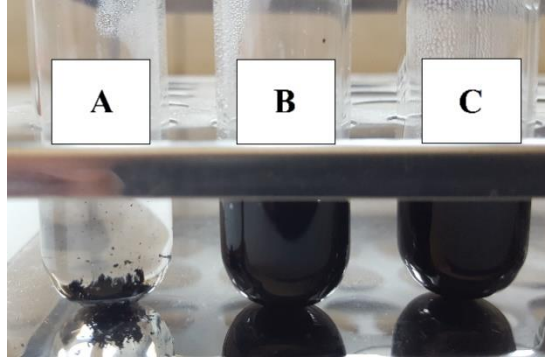


Şekil 7.74: D19 bileşiğinin TGA spektrumu.

Tablo 7.23: D19 bileşiminin TEM görüntüleri ((a: x30.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (b: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)).

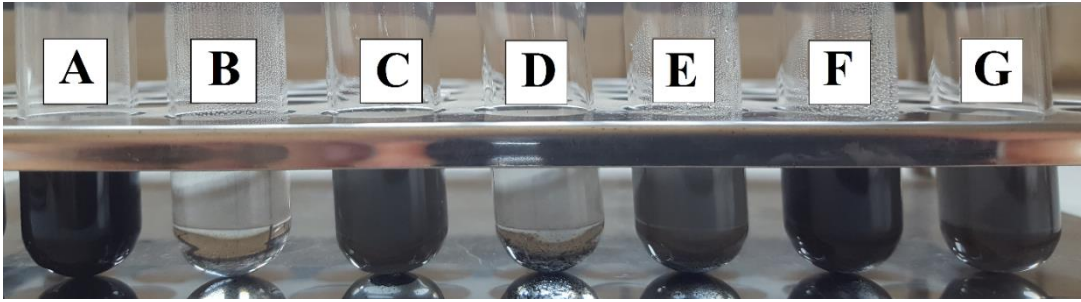


7.4 Sentezlenen Bazı Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Çözünürlük Çalışmaları



Şekil 7.75: Suda ÇDKNT (A), suda ÇDKNT-COOH (B), suda D6 (C).

Şekil 7.91 incelendiğinde çok duvarlı karbon nanotüp suda çözünmemektedir (A). Ancak sübstütüsyondan sonra su içerisinde kolayca dispersiye olmaktadır.



Şekil 7.76: D6'nın farklı çözücülerde çözünürlüğü: Saf su (a), THF (b), etanol (c), dietil eter (d), diklorometan (e), kloroform (f), DMSO (g).

Şekil 7.92 incelendiğinde su, etanol, diklorometan, kloroform ve DMSO en iyi çözücülerdir. Ancak NMR çalışmalarında kullanılan dötoro çözücülerde en iyi çözünürlük DMSO içerisinde gözlenmiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda DMSO içerisine trikloroasetik asit (TCA) ve trifloroasetik asit (TFA) ilave edilerek çözünürlük artırılmıştır.¹

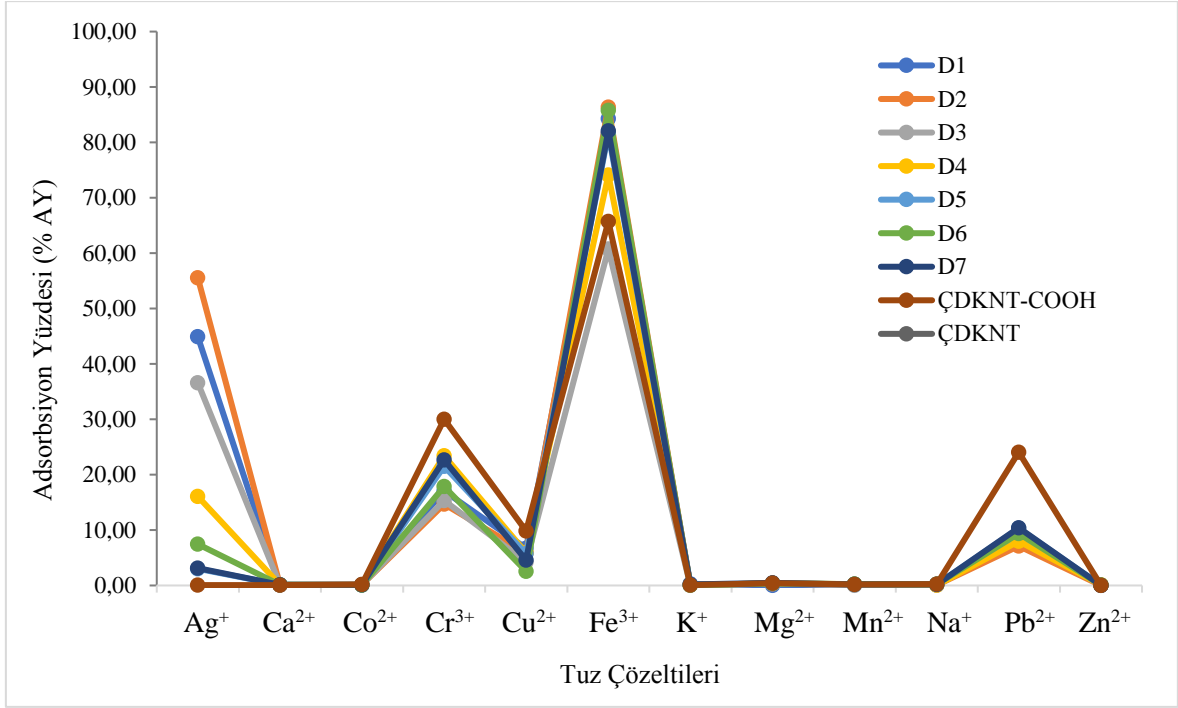
¹ 3 saat her biri ultrasonik banyoya bırakılmıştır.

7.5 Sentezlenen Tiyol ve Glikol Sübstitüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Metal Adsorbsiyonu Çalışmaları

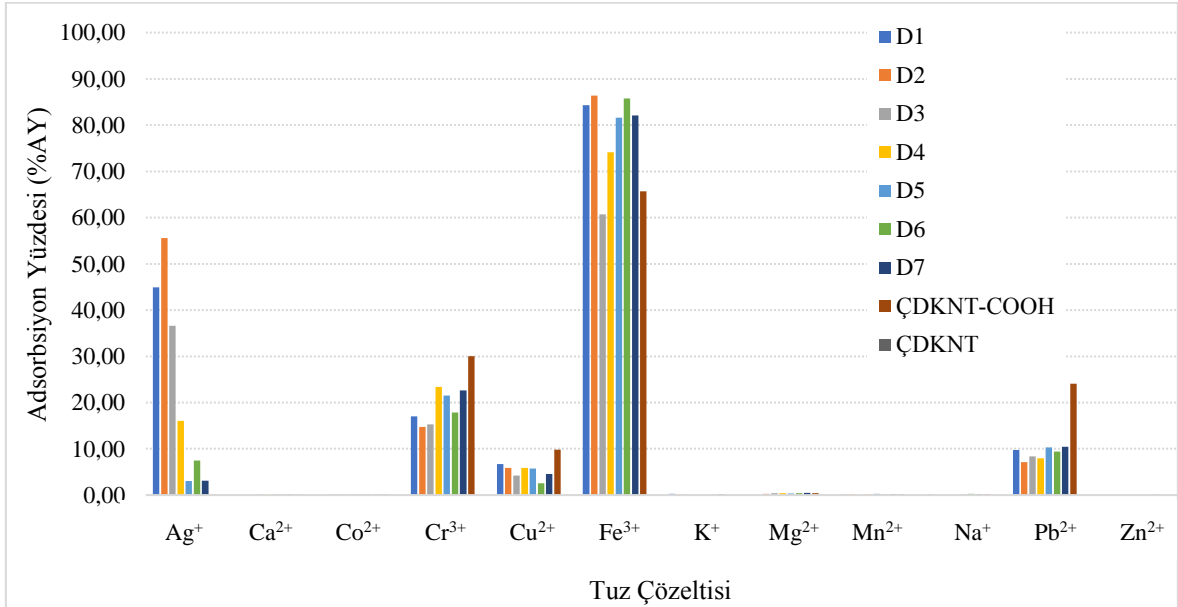
7.5.1 Adsorpsiyon Yüzdesi, Adsorbsiyon Kapasitesi ve Optimizasyon Çalışmaları

Tablo 7.24: D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 ve ÇDKNT-COOH bileşiklerinin seçilen bazı metal tuzları ile seçimli metal adsorbsiyonu için için adsorbsiyon yüzdeleri (25 °C, pH: 3,35).

Adsorbent	Ag ⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
D1	44,93	0,04	0,07	17,06	6,73	84,30	0,30	0,02	0,14	0,17	9,74	0,06
D2	55,55	0,07	0,11	14,71	5,89	86,36	0,10	0,27	0,20	0,05	7,11	0,01
D3	36,61	0,10	0,14	15,31	4,25	60,73	0,03	0,40	0,03	0,05	8,36	0,06
D4	16,05	0,10	0,11	23,39	5,88	74,11	0,08	0,40	0,23	0,05	7,96	0,13
D5	3,02	0,14	0,11	21,50	5,74	81,58	0,09	0,36	0,26	0,17	10,29	0,03
D6	7,47	0,10	0,06	17,84	2,54	85,78	0,08	0,38	0,23	0,26	9,39	0,07
D7	3,13	0,10	0,12	22,65	4,55	82,09	0,17	0,48	0,20	0,19	10,44	0,02
ÇDKNT-COOH	0,07	0,06	0,17	30,02	9,82	65,71	0,08	0,44	0,20	0,21	24,06	0,02
ÇDKNT	61,59	0,56	0,90	6,19	0,50	72,72	13,75	0,73	0,63	0,52	0,35	0,42



Şekil 7.77: Seçimli metal adsorpsiyonu için Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sentezlenen D1-D7, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT bileşikleriyle adsorpsiyon yüzdelерinin özel birleşim grafiği (25 °C, pH: 3,35).

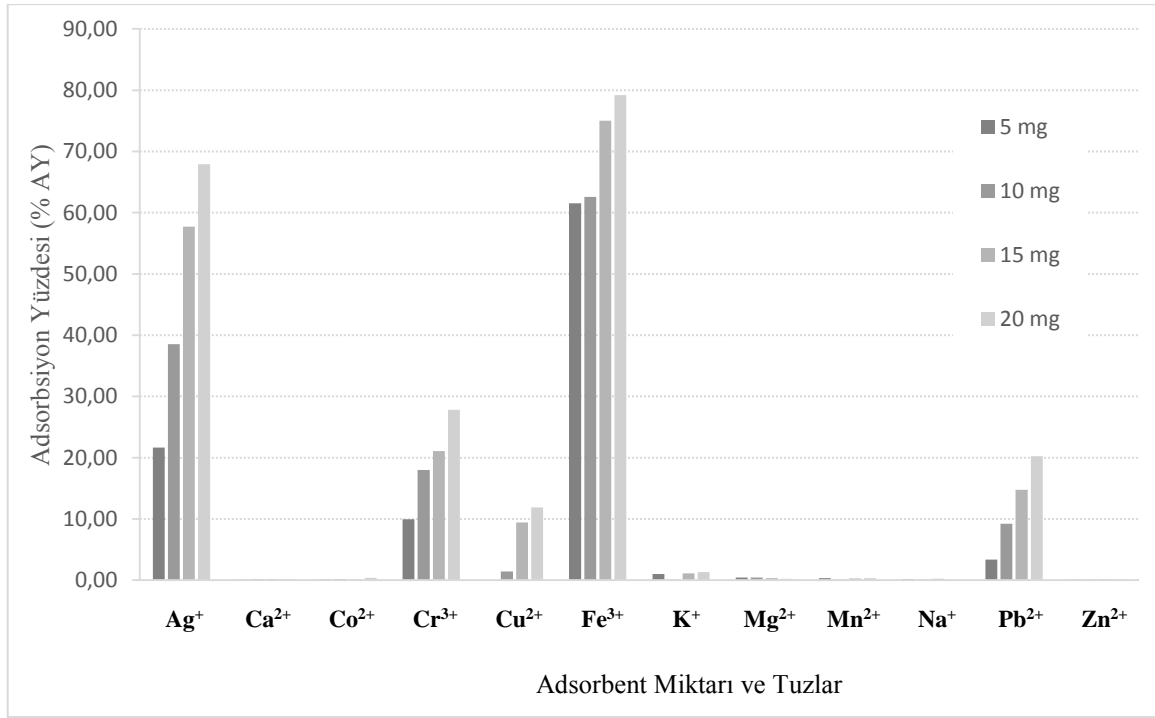


Şekil 7.78: Seçimli metal adsorpsiyonu için Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının sentezlenen D1-D7, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT² bileşikleriyle adsorpsiyon yüzdelерinin kümelenmiş sütun grafiği (25 °C, pH: 3,35).

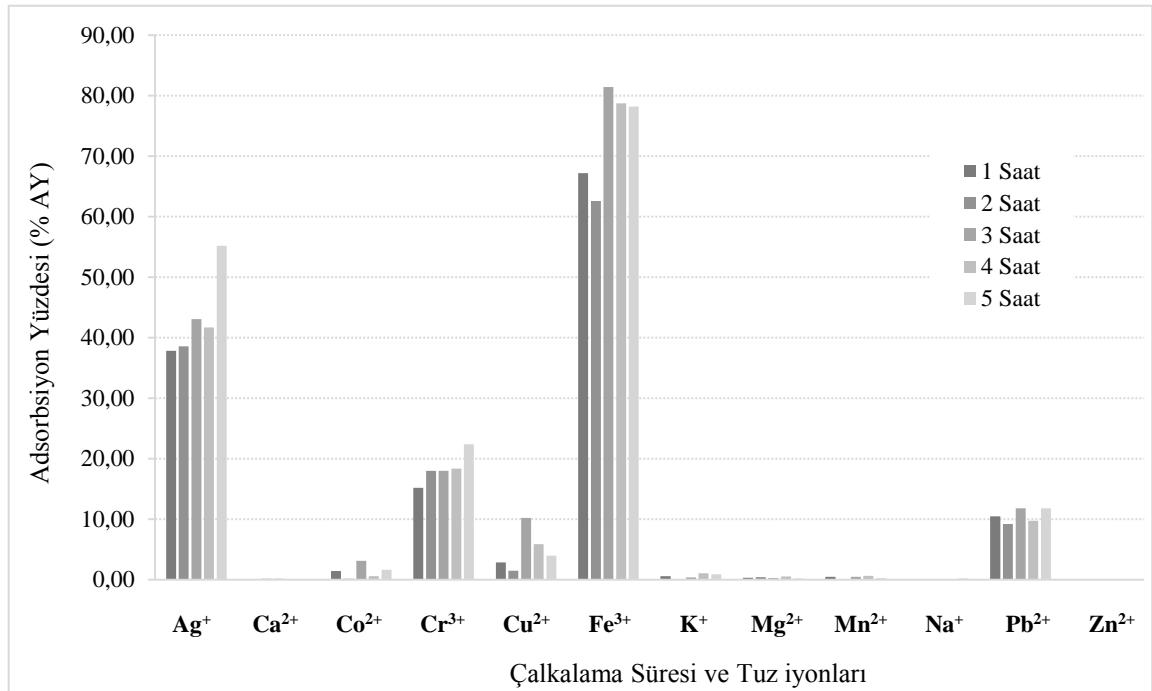
² ÇDKNT, % 10 HCl çözeltisi ile yıkandığından ortamda Cl^- iyonu kalmış olması muhtemeldir. Bu sebeple gümüş iyonunun net adsorpsiyon yüzdesi belirlenememiştir.

Tablo 7.25: D1-D7, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT bileşiklerinin metal tuzlarıyla (Ag⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) seçimli metal adsorbsiyonu için adsorbsiyon kapasitesi (q_e) (25 °C, pH: 3,35).

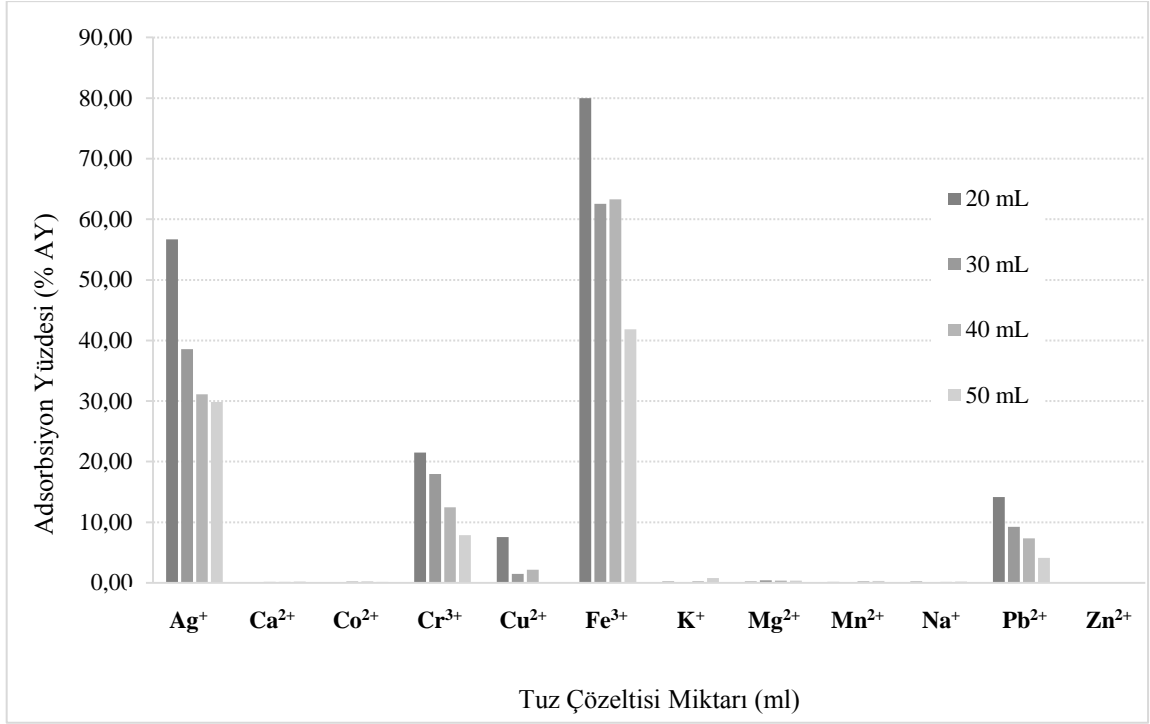
İyon	Adsorbentler ve Adsorbsiyon Kapasitesi (mg/mg, q _e)									
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	MWCNT-COOH	ÇDKNT	
Ag ⁺	1,83E-02	2,26E-02	1,49E-02	6,54E-03	1,23E-03	3,05E-03	1,28E-03	3,00E-05	2,51E-02	
Ca ²⁺	4,50E-06	7,50E-06	1,05E-05	1,05E-05	1,50E-05	1,05E-05	1,05E-05	6,00E-06	5,85E-05	
Co ²⁺	1,20E-05	1,80E-05	2,40E-05	1,95E-05	1,80E-05	1,05E-05	2,10E-05	2,85E-05	1,55E-04	
Cr ³⁺	2,64E-03	2,28E-03	2,37E-03	3,62E-03	3,33E-03	2,76E-03	3,51E-03	4,65E-03	9,59E-04	
Cu ²⁺	1,21E-03	1,06E-03	7,62E-04	1,05E-03	1,03E-03	4,56E-04	8,16E-04	1,76E-03	9,00E-05	
Fe ³⁺	1,50E-02	1,54E-02	1,08E-02	1,32E-02	1,45E-02	1,53E-02	1,46E-02	1,17E-02	1,30E-02	
K ⁺	3,45E-05	1,20E-05	3,00E-06	9,00E-06	1,05E-05	9,00E-06	1,95E-05	9,00E-06	1,58E-03	
Mg ²⁺	1,50E-06	1,95E-05	2,85E-05	2,85E-05	2,55E-05	2,70E-05	3,45E-05	3,15E-05	5,25E-05	
Mn ²⁺	1,50E-05	2,10E-05	3,00E-06	2,40E-05	2,70E-05	2,40E-05	2,10E-05	2,10E-05	6,60E-05	
Na ⁺	1,05E-05	3,00E-06	3,00E-06	3,00E-06	1,05E-05	1,65E-05	1,20E-05	1,35E-05	3,30E-05	
Pb ²⁺	5,83E-03	4,26E-03	5,01E-03	4,77E-03	6,16E-03	5,63E-03	6,25E-03	1,44E-02	2,10E-04	
Zn ²⁺	1,20E-05	1,50E-06	1,20E-05	2,40E-05	6,00E-06	1,35E-05	4,50E-06	4,50E-06	8,10E-05	



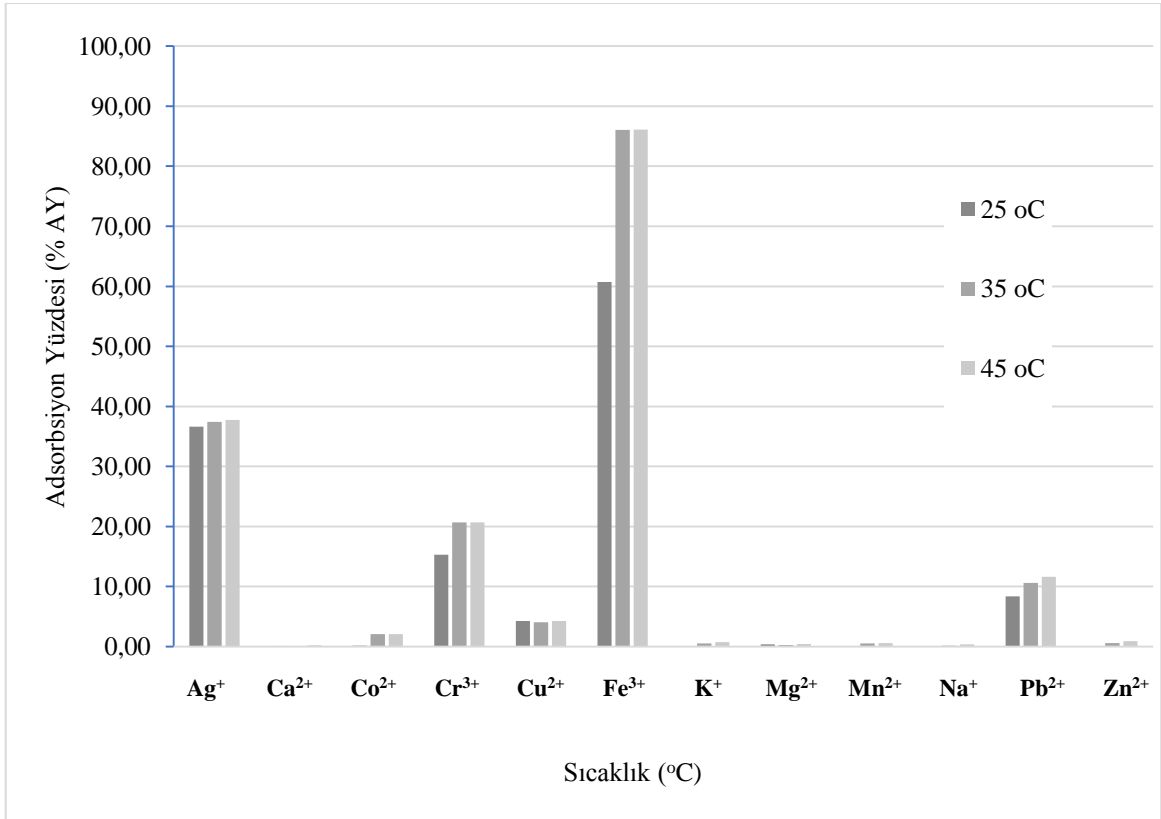
Şekil 7.79: Seçimli metal adsorpsiyonunda D3 adsorbent miktarının adsorpsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).



Şekil 7.80: D3 adsorbantı kullanılarak yapılan seçimli metal adsorpsiyonunda çalkalama süresinin (temas süresi) adsorpsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).



Şekil 7.81: D3 adsorbanının seçimli metal adsorpsiyonunda ilave edilen tuz hacminin adsorbsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).



Şekil 7.82: D3 adsorbanının seçimli metal adsorpsiyonunda sıcaklığın adsorbsiyon yüzdesine etkisi (25 °C, pH: 3,35).

7.5.2 Adsorpsiyon İzotermeleri

Tablo 7.26: Seçimli metal adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon gösteren gümüş, krom ve demir iyonlarının farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon yüzdesi (25 °C).

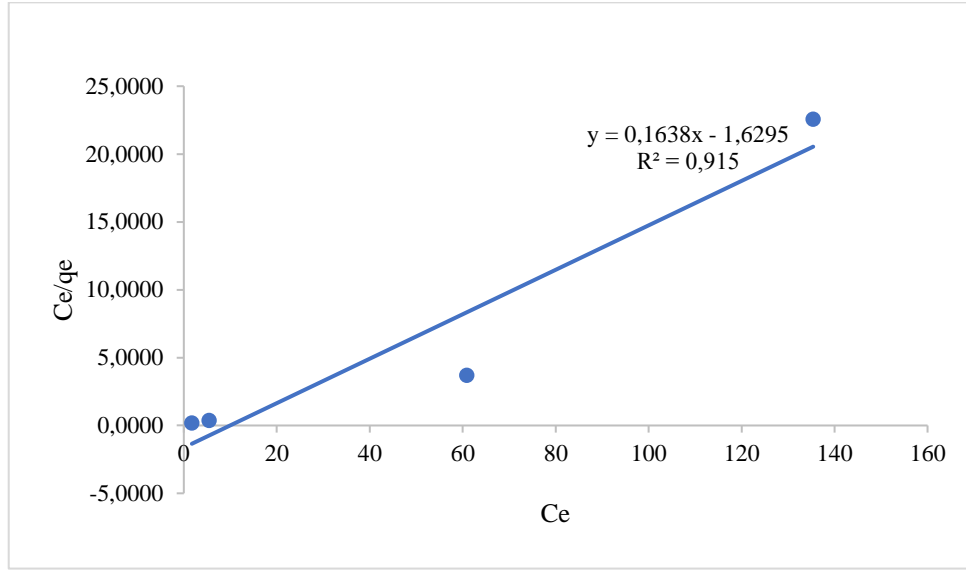
Adsorbent	Adsorban Konsantrasyonu	pH	Adsorpsiyon Yüzdesi (% AY)		
			% Ag	% Cr	% Fe
D1	0,5x10 ⁻⁴	3,55	73,28	33,26	75,35
	1x10 ⁻⁴	3,37	58,27	19,11	76,59
	5x10 ⁻⁴	3,35	11,92	9,43	41,55
	10x10 ⁻⁴	3,11	2,17	0,61	38,90
D2	0,5x10 ⁻⁴	3,55	89,51	16,88	86,09
	1x10 ⁻⁴	3,37	94,01	14,01	77,76
	5x10 ⁻⁴	3,35	14,02	7,73	34,50
	10x10 ⁻⁴	3,11	8,09	2,02	20,62
	20x10 ⁻⁴	2,81	6,36	0,78	24,34
D3	0,5x10 ⁻⁴	3,55	59,82	36,83	71,23
	1x10 ⁻⁴	3,37	40,87	19,33	55,10
	5x10 ⁻⁴	3,35	28,49	15,21	34,90
	10x10 ⁻⁴	3,11	18,46	13,95	29,97
	20x10 ⁻⁴	2,81	15,98	12,35	22,41
D4	0,5x10 ⁻⁴	3,55	33,68	51,24	82,89
	1x10 ⁻⁴	3,37	18,08	26,66	70,45
	5x10 ⁻⁴	3,35	10,27	15,04	55,64
	10x10 ⁻⁴	3,11	9,68	8,91	55,79
	20x10 ⁻⁴	2,81	4,67	8,64	40,77
D5	0,5x10 ⁻⁴	3,55	17,93	47,94	81,14
	1x10 ⁻⁴	3,37	9,08	30,65	79,43
	5x10 ⁻⁴	3,35	3,04	10,79	42,87
	10x10 ⁻⁴	3,11	2,44	2,02	22,03
	20x10 ⁻⁴	2,81	0,68	0,78	9,19
D6	0,5x10 ⁻⁴	3,55	40,62	50,05	83,90
	1x10 ⁻⁴	3,37	18,46	38,97	77,97
	5x10 ⁻⁴	3,35	2,95	10,58	63,98
	10x10 ⁻⁴	3,11	1,69	5,63	49,47
	20x10 ⁻⁴	2,81	1,08	4,06	36,18
D7	0,5x10 ⁻⁴	3,55	12,61	52,93	78,60
	1x10 ⁻⁴	3,37	5,95	29,18	77,94
	5x10 ⁻⁴	3,35	4,44	14,83	51,84
	10x10 ⁻⁴	3,11	1,34	1,42	34,23
	20x10 ⁻⁴	2,81	0,97	0,98	18,22

7.5.2.1 Gümüş İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

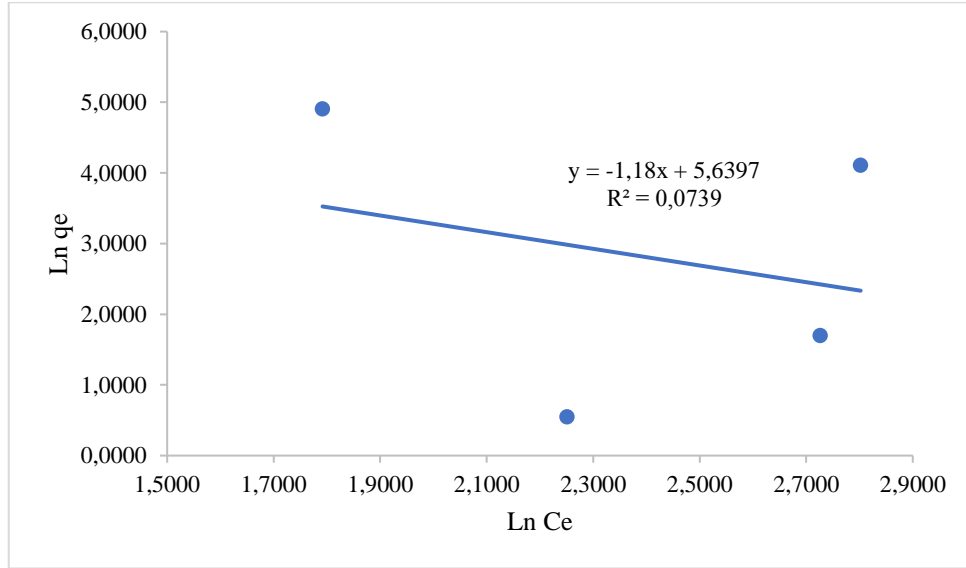
Tablo 7.27: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için gümüş iyonu için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG° değerleri.

		C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln q_e$	$\ln C_e$	ΔG° (kJ/mol)
D1	0,5x10 ⁻⁴	6,479	1,731	9,50	0,1823	2,2509	0,5487	-1791,04
	1x10 ⁻⁴	13,110	5,471	15,28	0,3581	2,7264	1,6995	
	5x10 ⁻⁴	69,100	60,860	16,48	3,6930	2,8021	4,1086	
	10x10 ⁻⁴	138,400	135,400	6,00	22,5667	1,7918	4,9082	
D2	0,5x10 ⁻⁴	6,479	0,679	11,60	0,0586	2,4509	-0,3864	-5462,95
	1x10 ⁻⁴	13,110	0,785	24,65	0,0319	3,2048	-0,2419	
	5x10 ⁻⁴	69,100	59,410	136,55	0,4351	4,9167	4,0845	
	10x10 ⁻⁴	138,400	127,200	157,98	0,8052	5,0625	4,8458	
	20x10 ⁻⁴	295,400	276,600	336,40	0,8222	5,8183	5,6226	
D3	0,5x10 ⁻⁴	6,479	2,603	7,75	0,3358	2,0480	0,9567	183,00
	1x10 ⁻⁴	13,110	7,752	10,72	0,7234	2,3717	2,0480	
	5x10 ⁻⁴	69,100	49,410	39,38	1,2547	3,6733	3,9002	
	10x10 ⁻⁴	138,400	112,850	51,10	2,2084	3,9338	4,7261	
	20x10 ⁻⁴	295,400	248,20	94,40	2,6292	4,5475	5,5142	
D4	0,5x10 ⁻⁴	6,479	4,297	4,36	0,9846	1,4734	1,4579	2884,96
	1x10 ⁻⁴	13,110	10,740	4,74	2,2658	1,5560	2,3740	
	5x10 ⁻⁴	69,100	62,000	14,20	4,3662	2,6532	4,1271	
	10x10 ⁻⁴	138,400	125,000	26,80	4,6642	3,2884	4,8283	
	20x10 ⁻⁴	295,400	281,600	27,60	10,2029	3,3178	5,6405	
D5	0,5x10 ⁻⁴	6,479	5,317	2,32	2,2879	0,8433	1,6709	5043,39
	1x10 ⁻⁴	13,110	11,920	2,38	5,0084	0,8671	2,4782	
	5x10 ⁻⁴	69,100	67,000	4,20	15,9524	1,4351	4,2047	
	10x10 ⁻⁴	138,400	135,020	6,76	19,9734	1,9110	4,9054	
	20x10 ⁻⁴	295,400	293,400	4,00	73,3500	1,3863	5,6815	
D6	0,5x10 ⁻⁴	6,479	3,847	5,26	0,7308	1,6609	1,3473	2584,78
	1x10 ⁻⁴	13,110	10,690	4,84	2,2087	1,5769	2,3693	
	5x10 ⁻⁴	69,100	67,060	4,08	16,4363	1,4061	4,2056	
	10x10 ⁻⁴	138,400	136,060	4,68	29,0726	1,5433	4,9131	
	20x10 ⁻⁴	295,400	292,200	6,40	45,6563	1,8563	5,6774	
D7	0,5x10 ⁻⁴	6,479	5,662	1,63	3,4651	0,4910	1,7338	5941,21
	1x10 ⁻⁴	13,110	12,330	1,56	7,9038	0,4447	2,5120	
	5x10 ⁻⁴	69,100	66,030	6,14	10,7541	1,8148	4,1901	
	10x10 ⁻⁴	138,400	136,550	3,70	36,9054	1,3083	4,9167	
	20x10 ⁻⁴	295,400	292,545	5,71	51,2338	1,7422	5,6786	

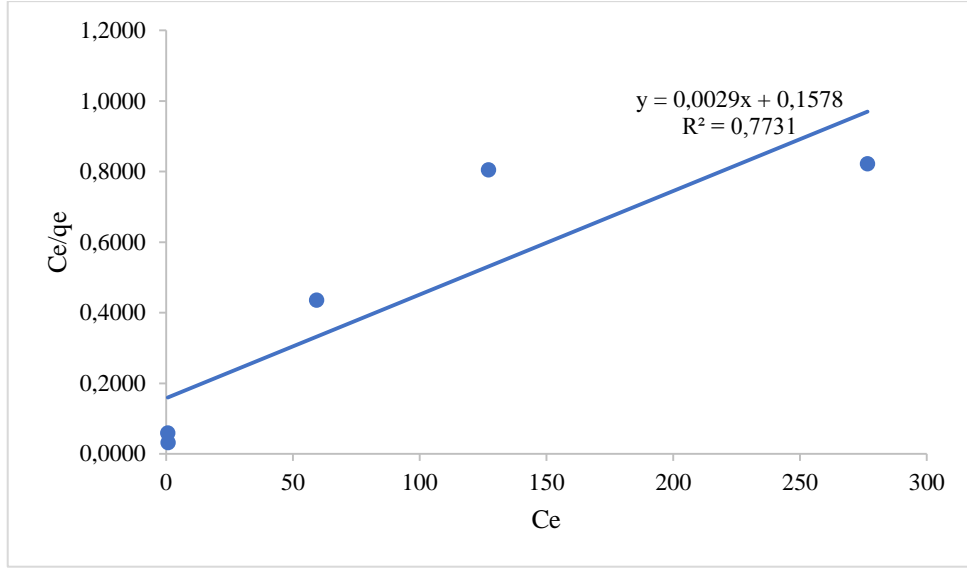
7.5.2.1.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri



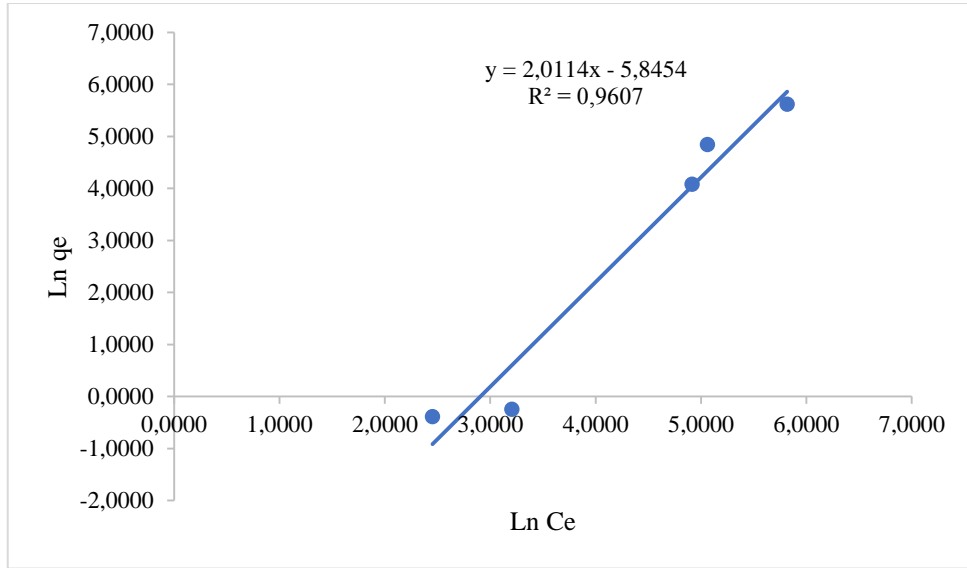
Şekil 7.83: D1 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmuir izotermi.



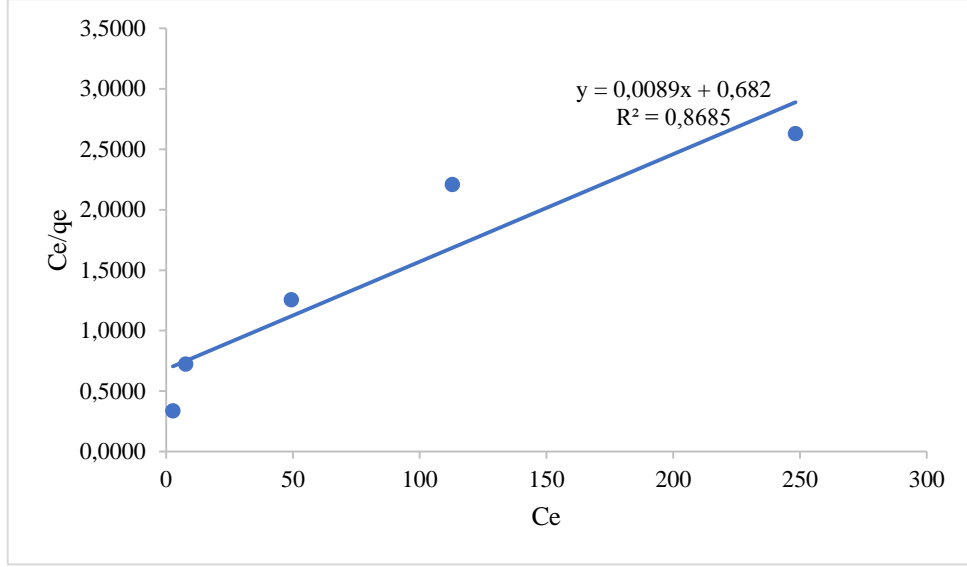
Şekil 7.84: D1 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.



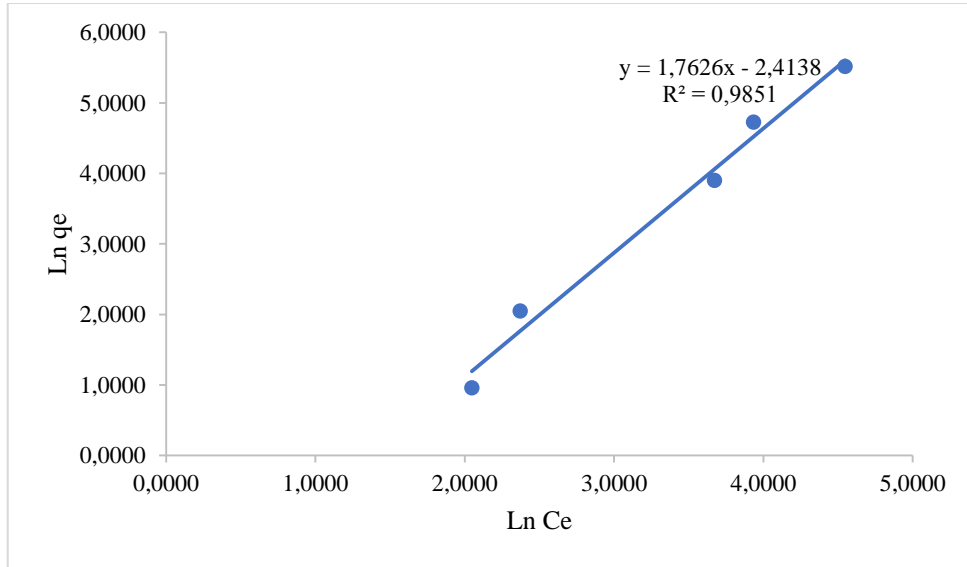
Şekil 7.85: D2 bileşiminin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.



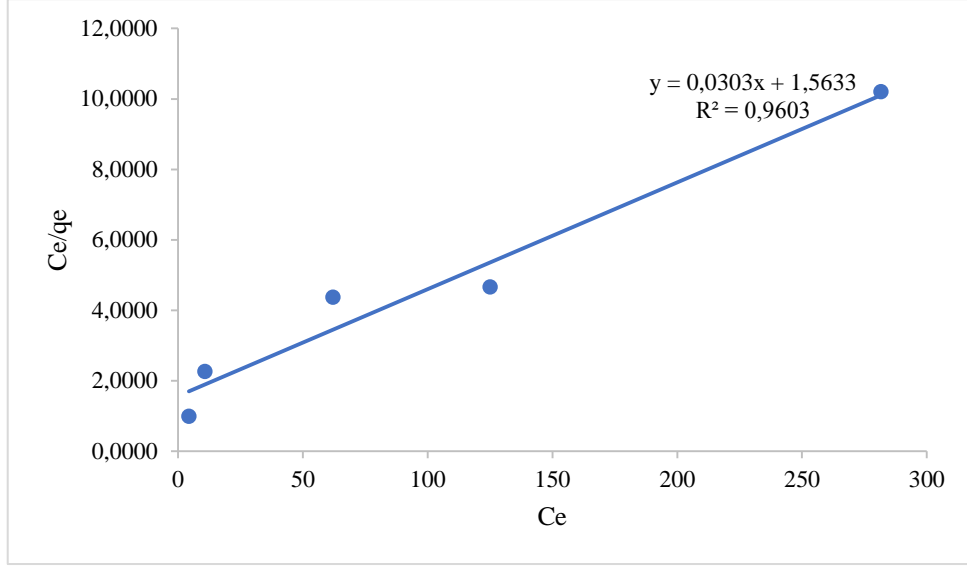
Şekil 7.86: D2 bileşiminin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.



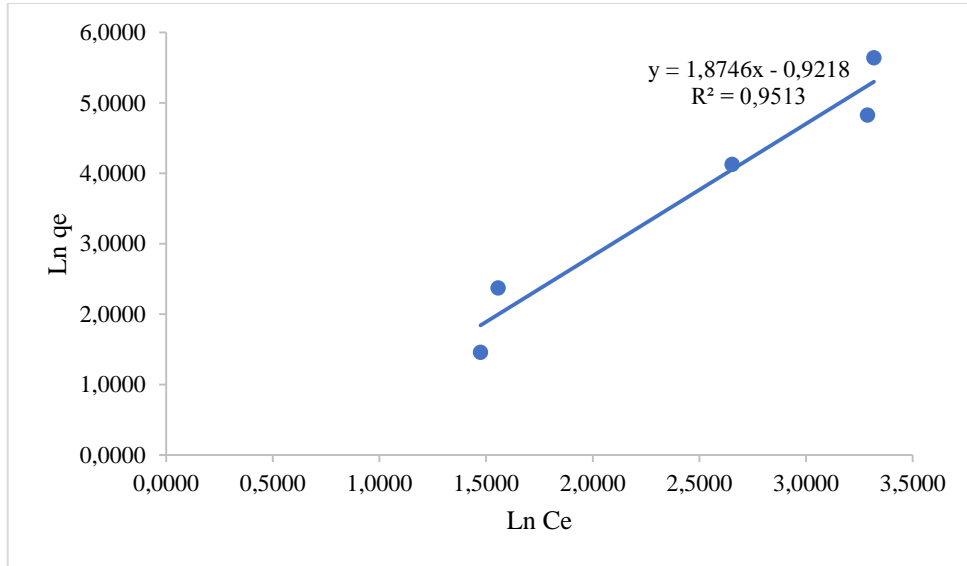
Şekil 7.87: D3 bileşğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.



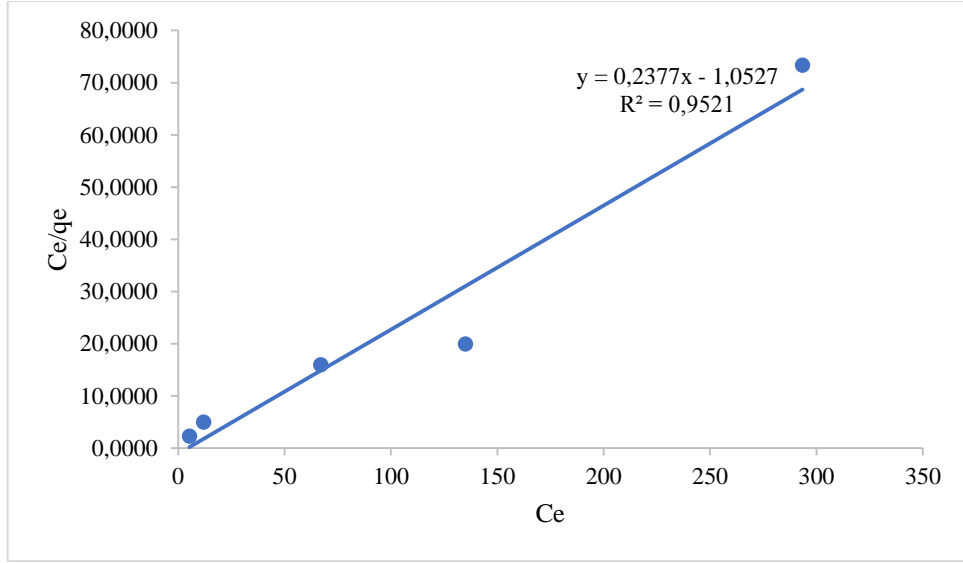
Şekil 7.88: D3 bileşğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.



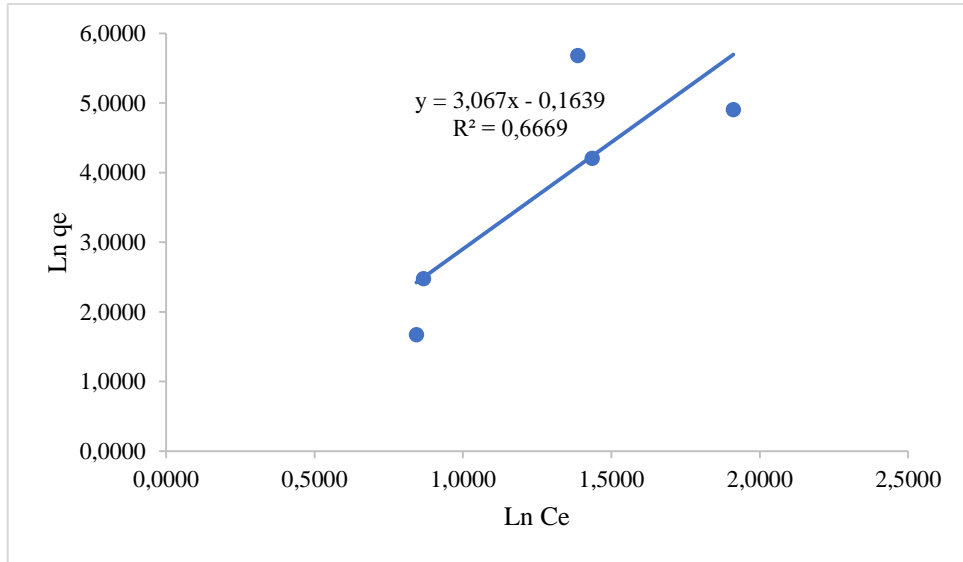
Şekil 7.89: D4 bileşiminin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.



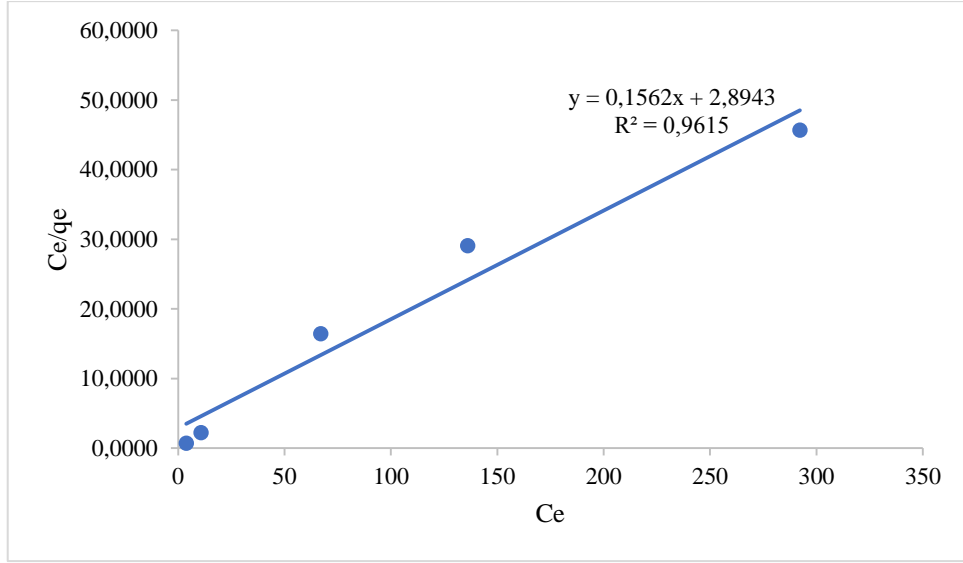
Şekil 7.90: D4 bileşiminin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.



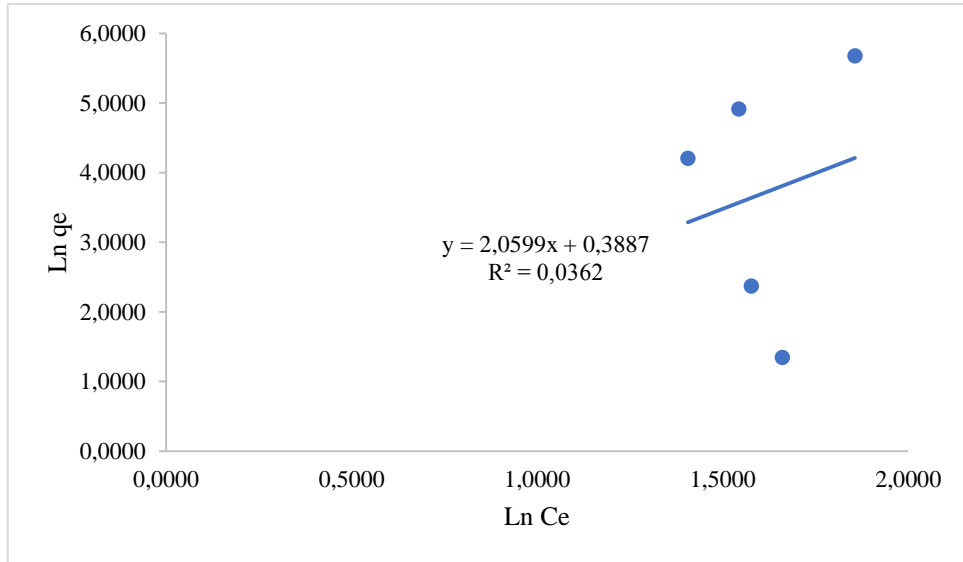
Şekil 7.91: D5 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.



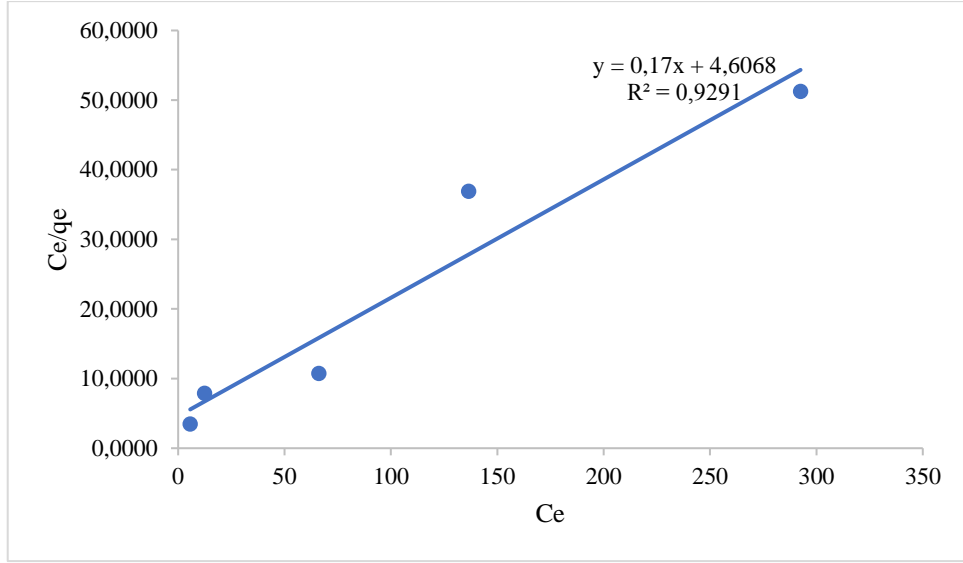
Şekil 7.92: D5 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.



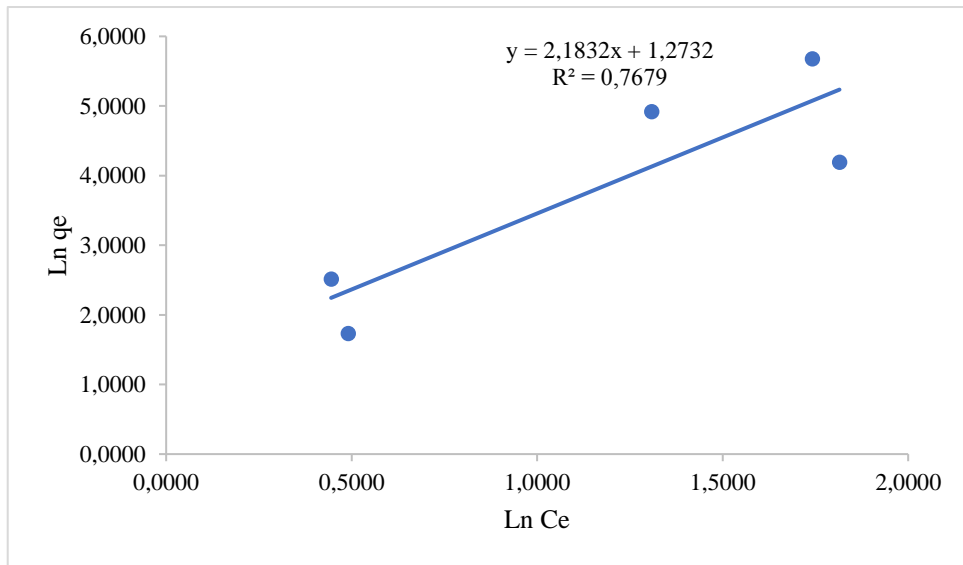
Şekil 7.93: D6 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.



Şekil 7.94: D6 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi.

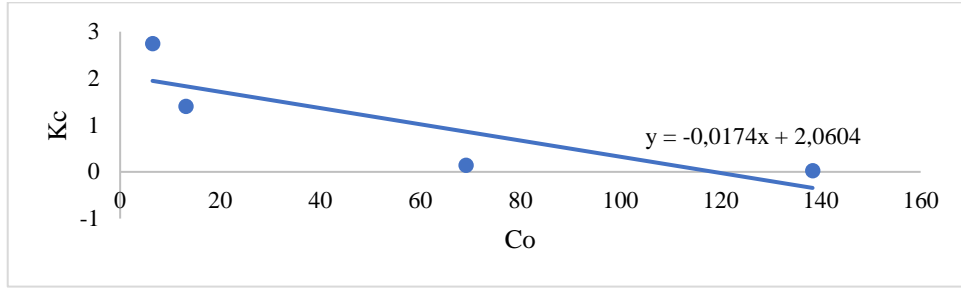


Şekil 7.95: D7 bileşiğinin gümüş iyonu için Langmiur izotermi.

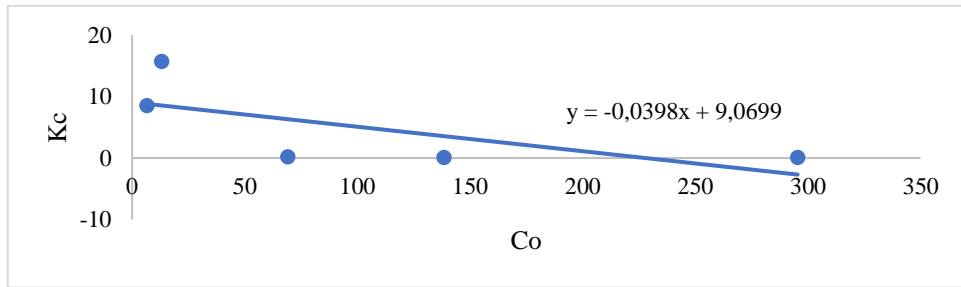


Şekil 7.96: D7 bileşiğinin gümüş iyonu için Freundlich izotermi

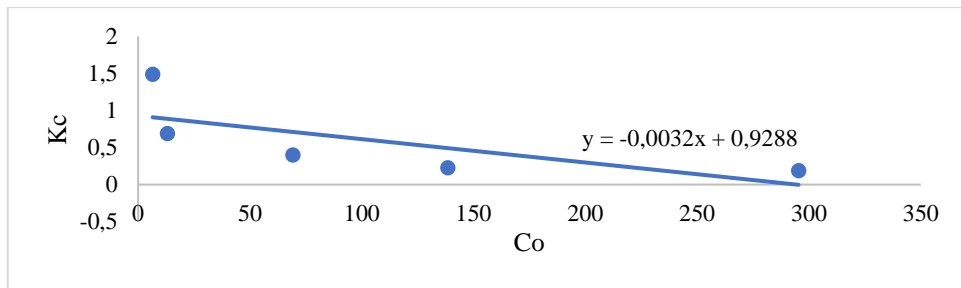
7.5.2.1.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi



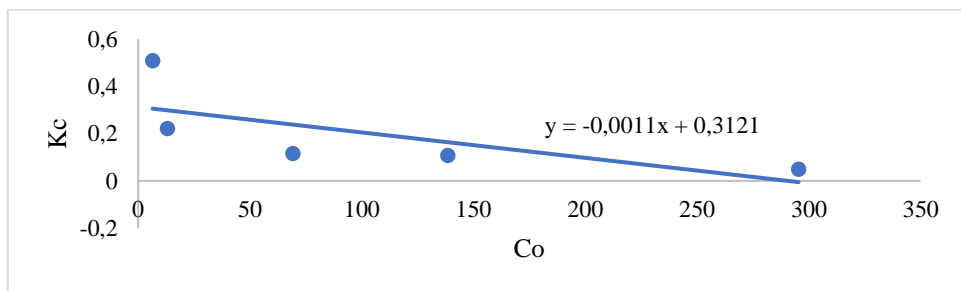
Şekil 7.97: D1 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için Kc^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



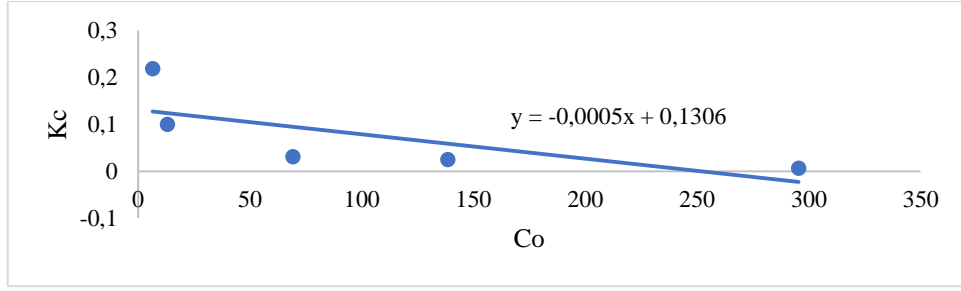
Şekil 7.98: D2 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için Kc^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



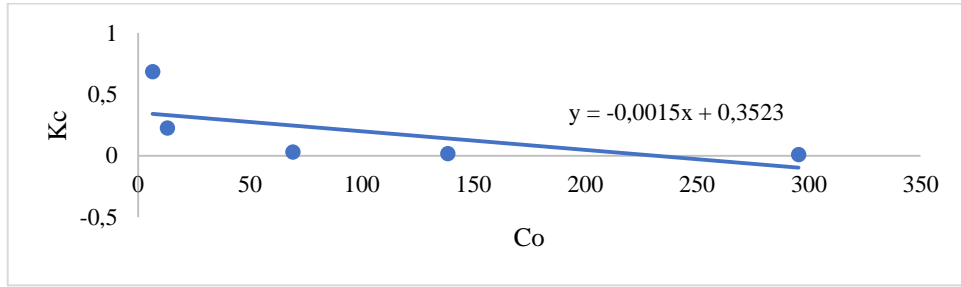
Şekil 7.99: D3 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için Kc^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



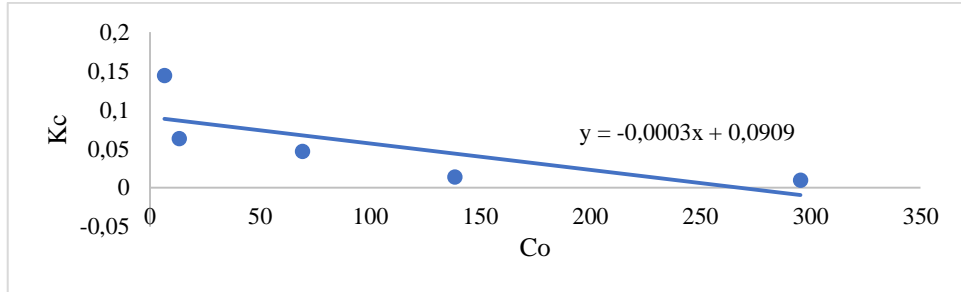
Şekil 7.100: D4 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için Kc^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.101: D5 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.102: D6 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



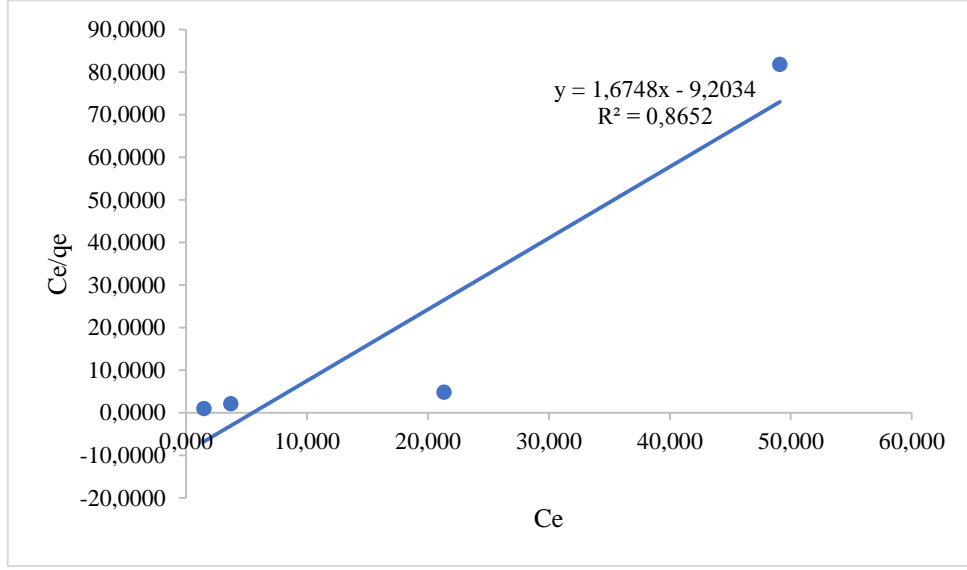
Şekil 7.103: D7 bileşiğinin 25 °C’de gümüş iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.

7.5.2.2 Krom İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

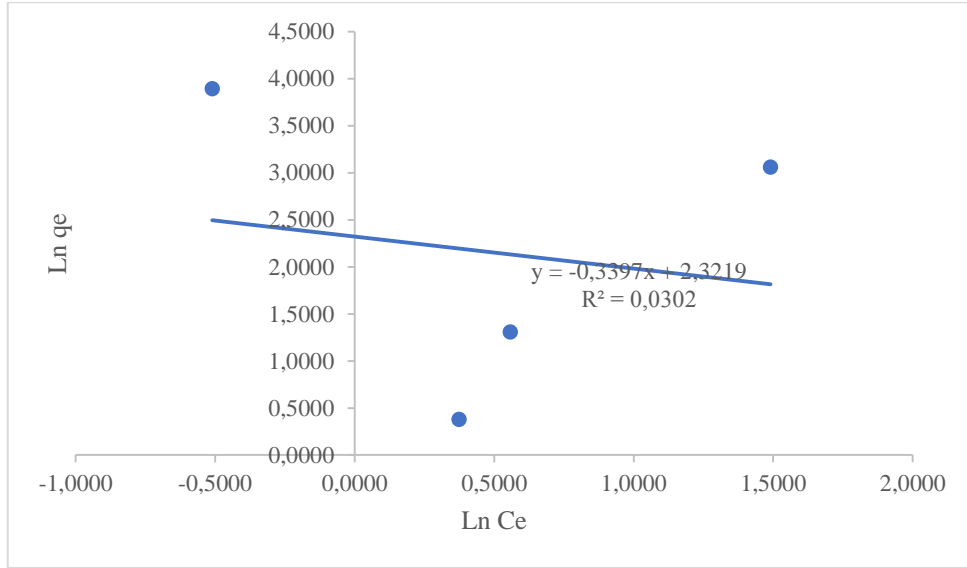
Tablo 7.28: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında krom (III) iyonu için bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG° değerleri.

		C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln q_e$	$\ln C_e$	ΔG° (kJ/mol)
D1	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,459	1,454	1,0034	0,3743	0,3778	2417,55
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,695	1,746	2,1163	0,5573	1,3070	
	5x10 ⁻⁴	23,540	21,320	4,440	4,8018	1,4907	3,0596	
	10x10 ⁻⁴	49,400	49,100	0,600	81,8333	-0,5108	3,8939	
D2	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,817	0,738	2,4621	-0,3038	0,5972	4515,70
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,928	1,280	3,0688	0,2469	1,3681	
	5x10 ⁻⁴	23,540	21,720	3,640	5,9670	1,2920	3,0782	
	10x10 ⁻⁴	49,400	48,400	2,000	24,2000	0,6931	3,8795	
D3	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,381	1,610	0,8578	0,4762	0,3228	2538,15
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,685	1,766	2,0866	0,5687	1,3043	
	5x10 ⁻⁴	23,540	19,960	7,160	2,7877	1,9685	2,9937	
	10x10 ⁻⁴	49,400	42,510	13,780	3,0849	2,6232	3,7497	
D4	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,066	2,240	0,4759	0,8065	0,0639	1344,91
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,350	2,436	1,3752	0,8904	1,2090	
	5x10 ⁻⁴	23,540	20,000	7,080	2,8249	1,9573	2,9957	
	10x10 ⁻⁴	49,400	45,000	8,800	5,1136	2,1748	3,8067	
D5	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,138	2,096	0,5429	0,7400	0,1293	1488,85
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,168	2,800	1,1314	1,0296	1,1531	
	5x10 ⁻⁴	23,540	21,000	5,080	4,1339	1,6253	3,0445	
	10x10 ⁻⁴	49,400	48,400	2,000	24,2000	0,6931	3,8795	
D6	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,092	2,188	0,4991	0,7830	0,0880	1063,87
	1x10 ⁻⁴	4,568	2,788	3,560	0,7831	1,2698	1,0253	
	5x10 ⁻⁴	23,540	21,050	4,980	4,2269	1,6054	3,0469	
	10x10 ⁻⁴	49,400	46,620	5,560	8,3849	1,7156	3,8420	
D7	0,5x10 ⁻⁴	2,186	1,029	2,314	0,4447	0,8390	0,0286	1152,60
	1x10 ⁻⁴	4,568	3,235	2,666	1,2134	0,9806	1,1740	
	5x10 ⁻⁴	23,540	20,050	6,980	2,8725	1,9430	2,9982	
	10x10 ⁻⁴	49,400	48,700	1,400	34,7857	0,3365	3,8857	
	20x10 ⁻⁴	102,300	101,300	2,000	50,6500	0,6931	4,6181	

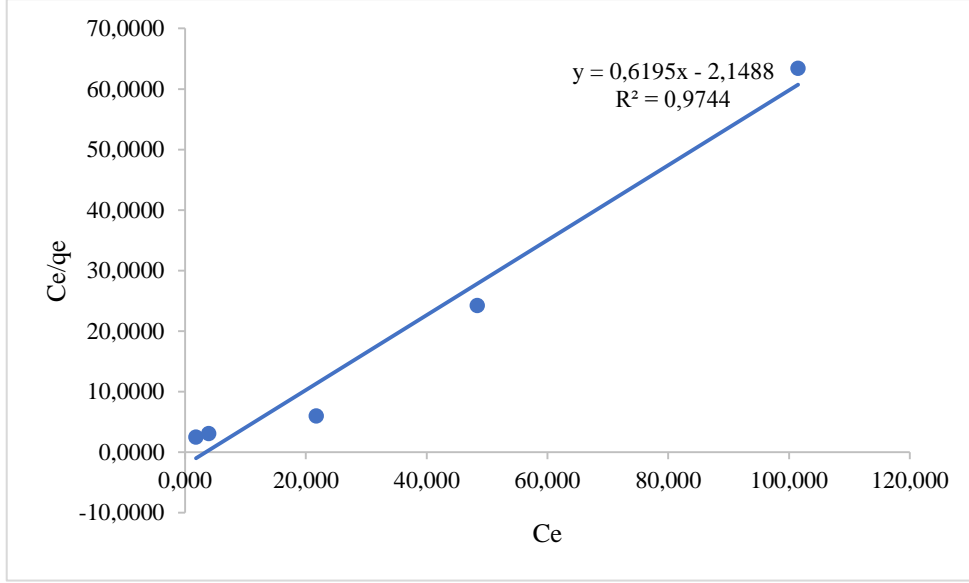
7.5.2.2.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri



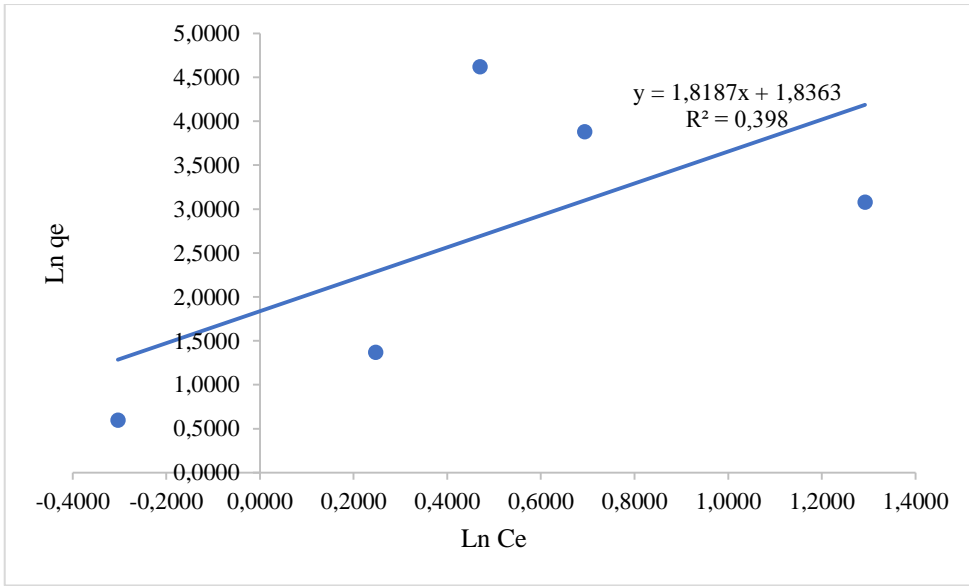
Şekil 7.104: D1 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmuir izotermi.



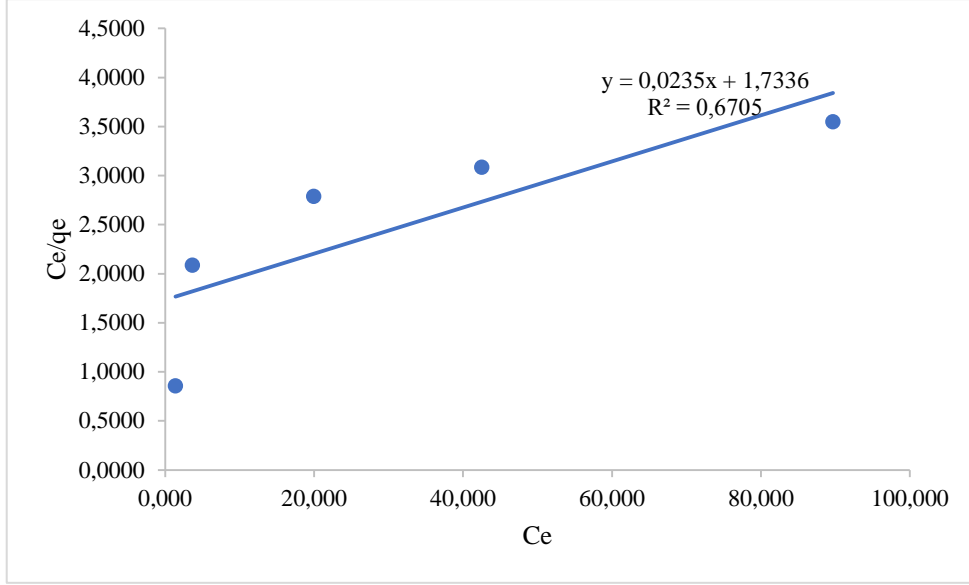
Şekil 7.105: D1 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.



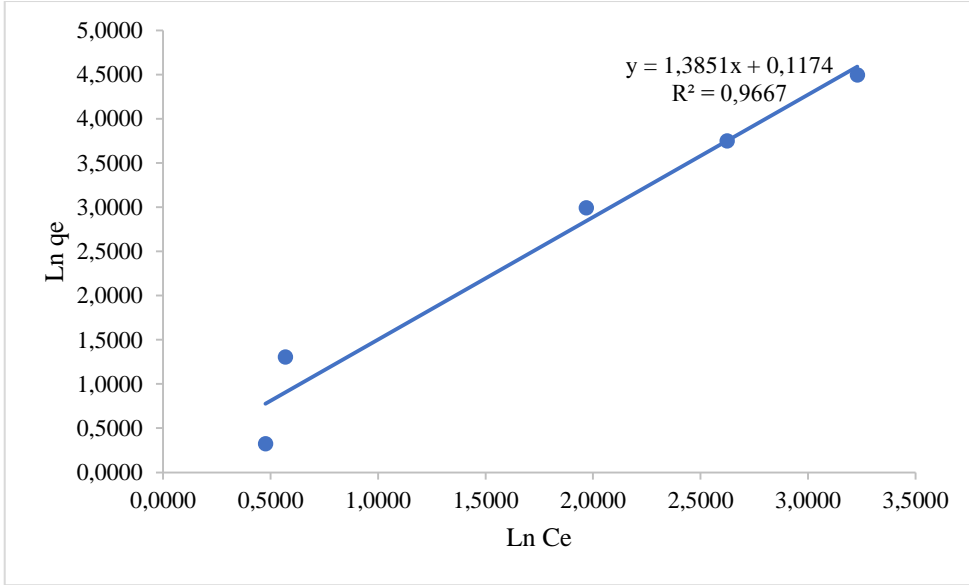
Şekil 7.106: D2 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.



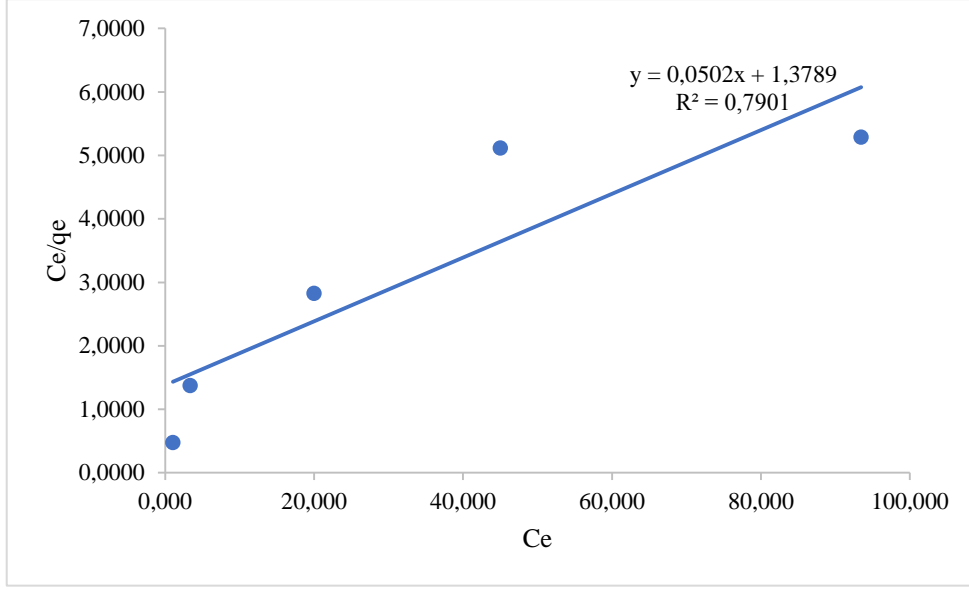
Şekil 7.107: D2 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.



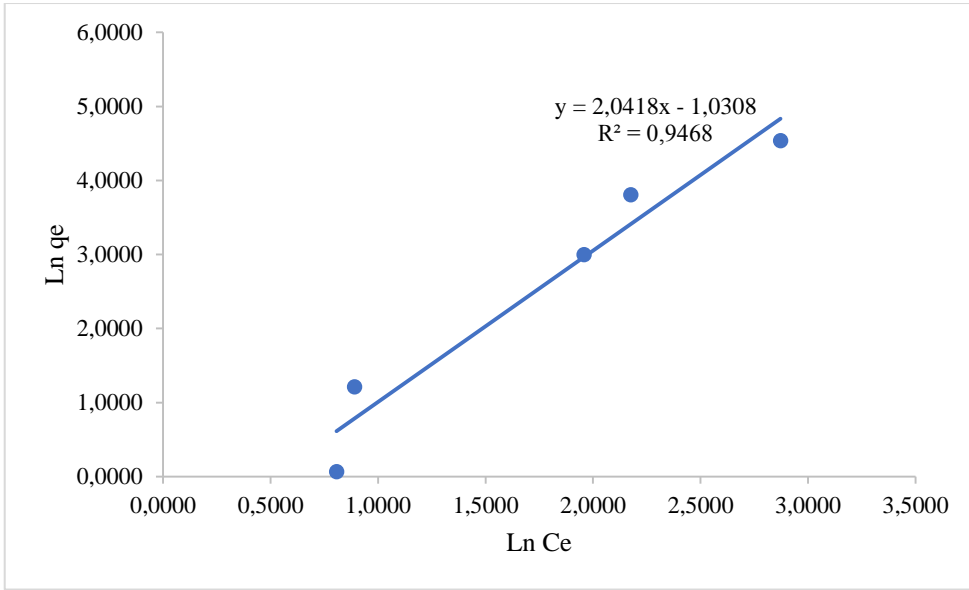
Şekil 7.108: D3 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.



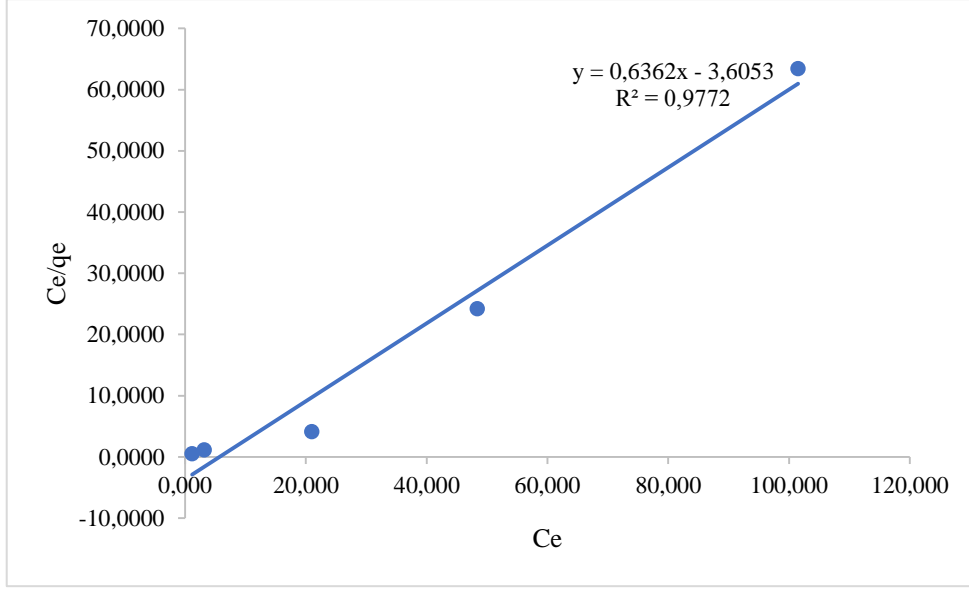
Şekil 7.109: D3 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.



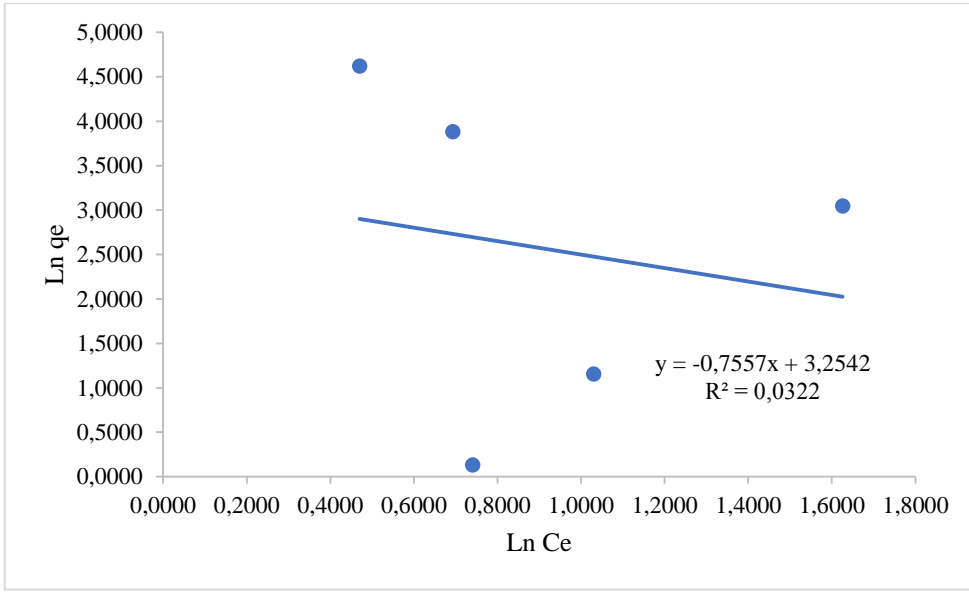
Şekil 7.110: D4 bileşığının krom (III) iyonu için Langmiur izotermi.



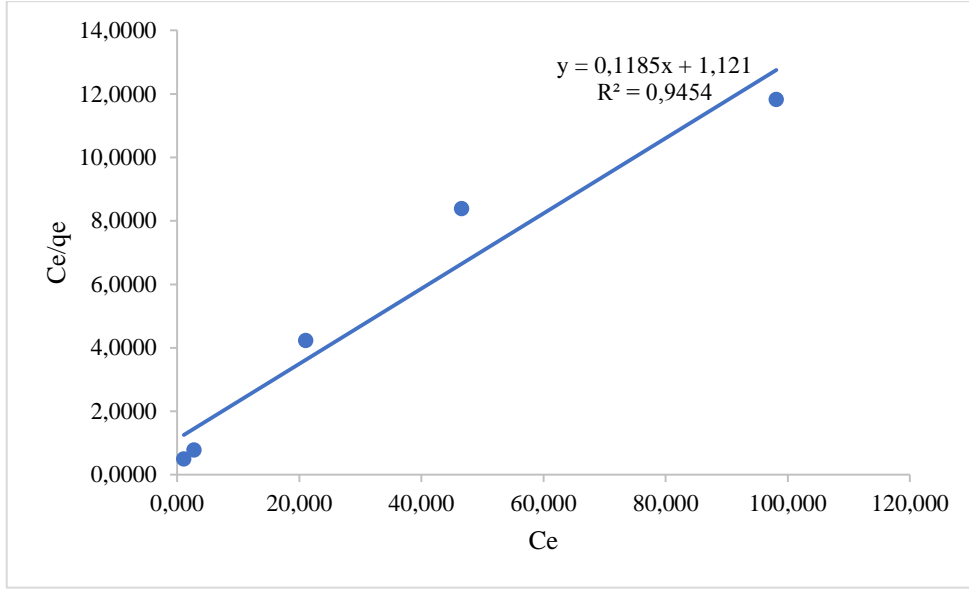
Şekil 7.111: D4 bileşığının krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.



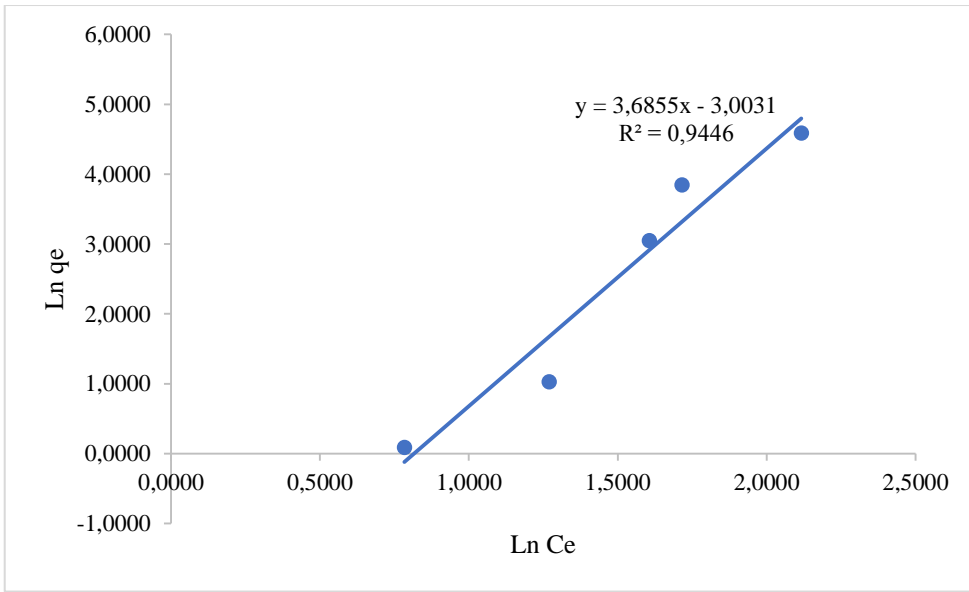
Şekil 7.112: D5 bileşiğinin krom (III) iyonu için Langmuir izotermi.



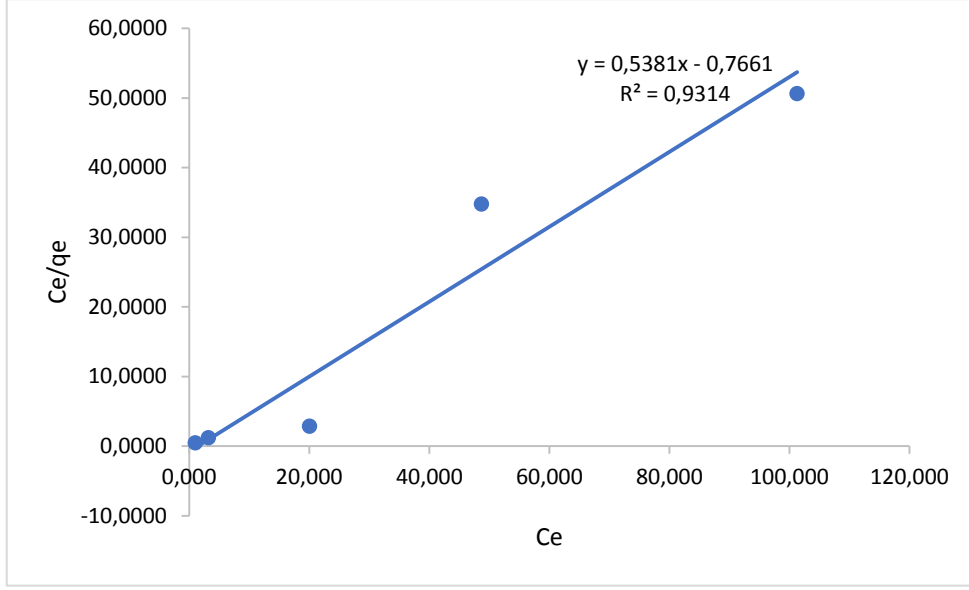
Şekil 7.113: D5 bileşiğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.



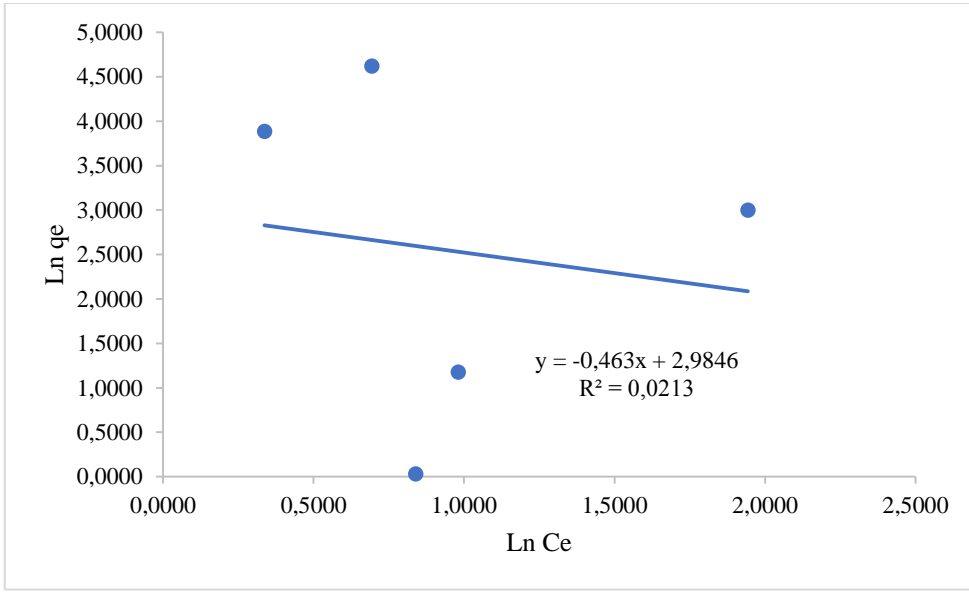
Şekil 7.114: D6 bileşiminin krom (III) iyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 7.115: D6 bileşiminin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.

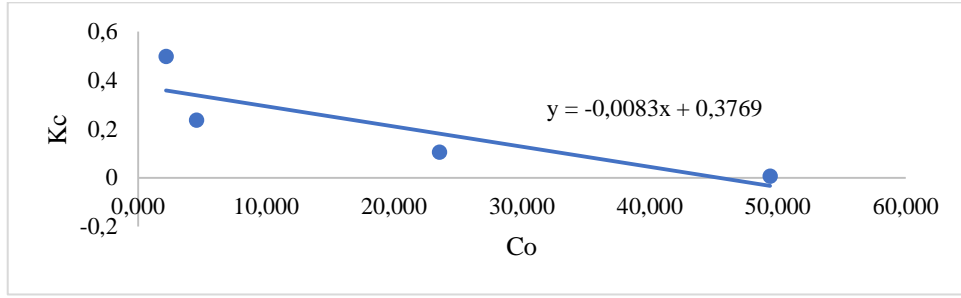


Şekil 7.116: D7 bileşğinin krom (III) iyonu için Langmiur izotermi

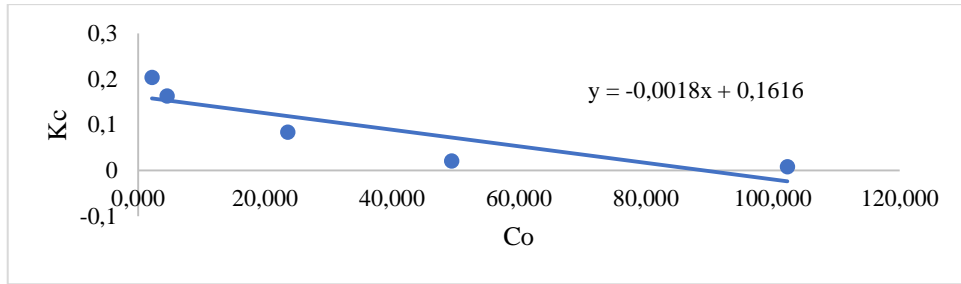


Şekil 7.117: D7 bileşğinin krom (III) iyonu için Freundlich izotermi.

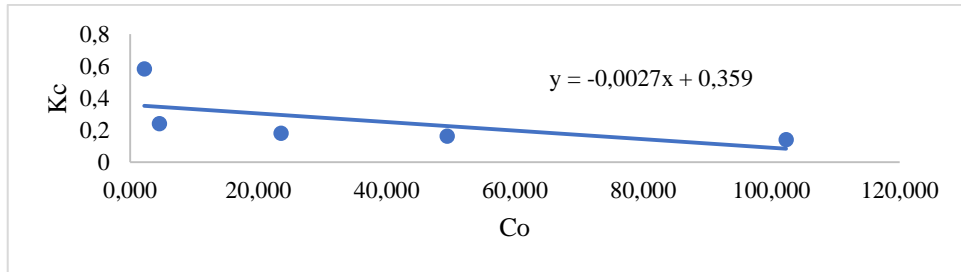
7.5.2.2.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi



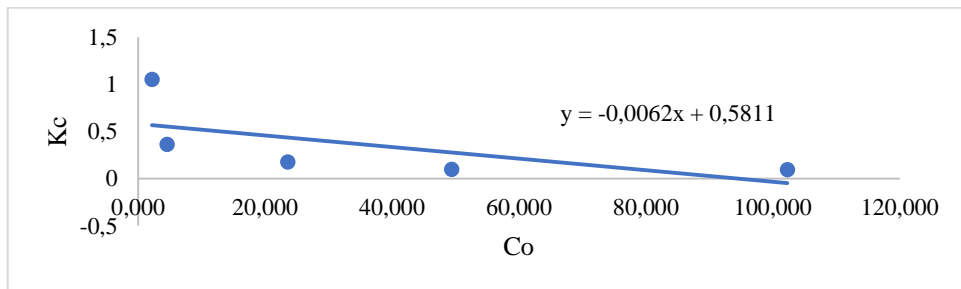
Şekil 7.118: D1 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



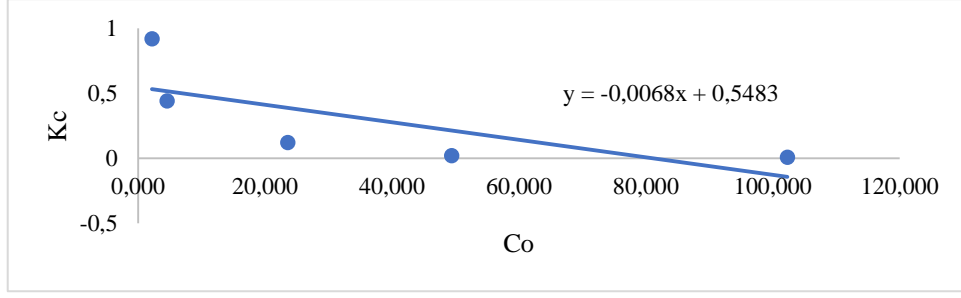
Şekil 7.119: D2 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



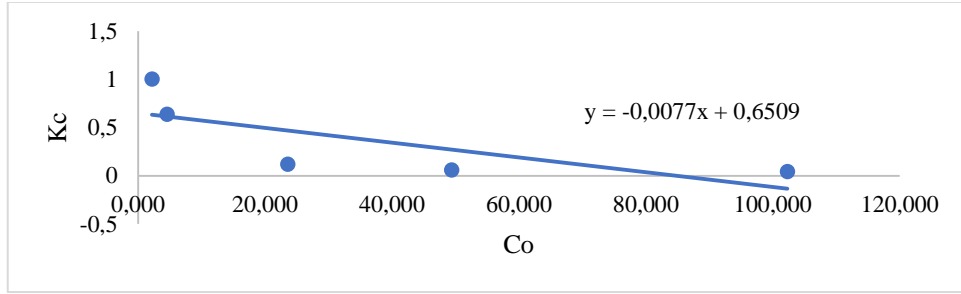
Şekil 7.120: D3 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



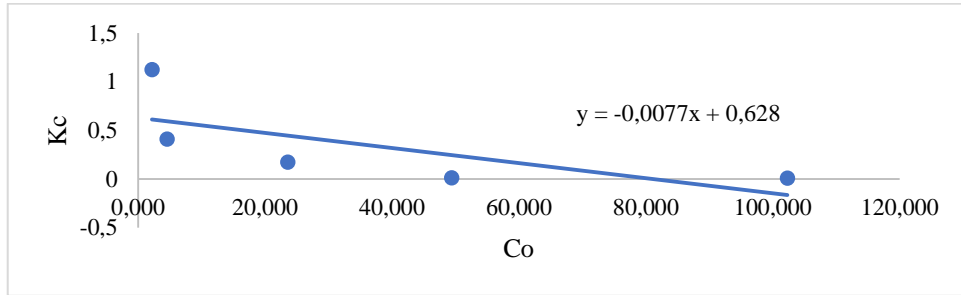
Şekil 7.121: D4 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.122: D5 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi



Şekil 7.123: D6 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



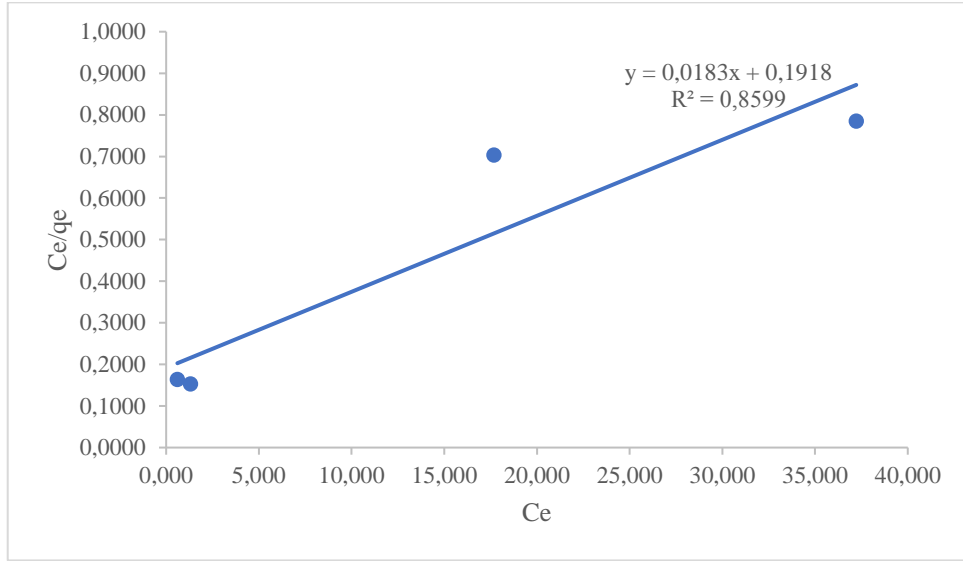
Şekil 7.124: D7 bileşiğinin 25 °C’de krom (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.

7.5.2.3 Demir (III) İyonunun Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

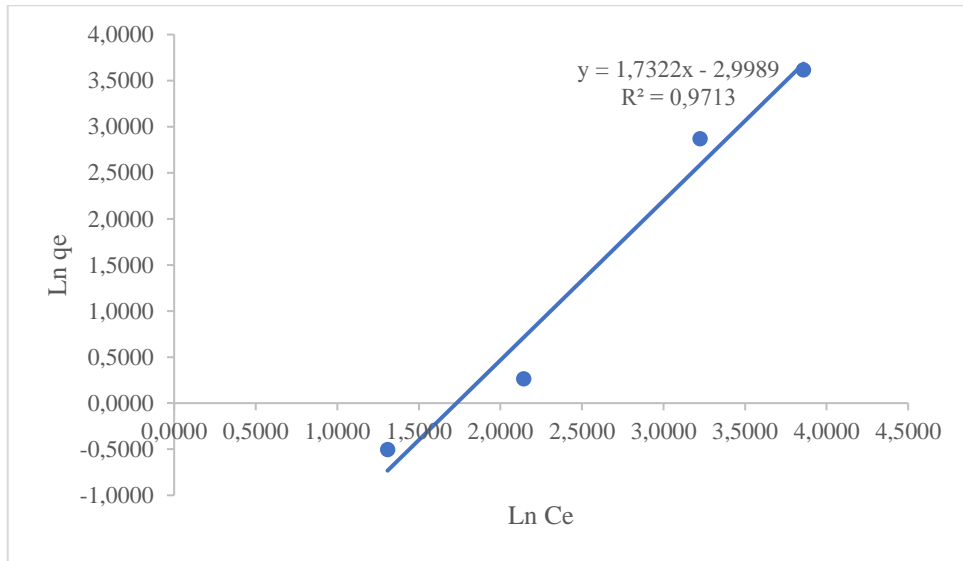
Tablo 7.29: İzoterm grafiklerinin çizilmesi için 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında demir (III) iyonu için bulunan veya hesaplanan C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG° değerleri.

		C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln q_e$	$\ln C_e$	ΔG° (kJ/mol)
D1	0,5x10 ⁻⁴	2,455	0,605	3,70	0,1636	1,3082	-0,5022	-2797,29
	1x10 ⁻⁴	5,566	1,303	8,53	0,1528	2,1431	0,2647	
	5x10 ⁻⁴	30,230	17,670	25,12	0,7034	3,2237	2,8719	
	10x10 ⁻⁴	60,920	37,220	47,40	0,7852	3,8586	3,6168	
D2	0,5x10 ⁻⁴	2,455	0,342	4,23	0,0808	1,4414	-1,0741	-3291,54
	1x10 ⁻⁴	5,566	1,238	8,66	0,1430	2,1583	0,2135	
	5x10 ⁻⁴	30,230	1,226	8,68	0,1412	2,1610	0,2038	
	10x10 ⁻⁴	60,920	19,800	20,86	0,9492	3,0378	2,9857	
	20x10 ⁻⁴	128,400	48,360	25,12	1,9252	3,2237	3,8787	
D3	0,5x10 ⁻⁴	2,455	97,150	62,50	1,5544	4,1352	4,5763	-1091,56
	1x10 ⁻⁴	5,566	0,706	3,50	0,2019	1,2521	-0,3479	
	5x10 ⁻⁴	30,230	2,499	6,13	0,4074	1,8138	0,9159	
	10x10 ⁻⁴	60,920	19,680	21,10	0,9327	3,0493	2,9796	
	20x10 ⁻⁴	128,400	42,660	36,52	1,1681	3,5979	3,7533	
D4	0,5x10 ⁻⁴	2,455	99,620	57,56	1,7307	4,0528	4,6014	-2823,82
	1x10 ⁻⁴	5,566	0,420	4,07	0,1032	1,4036	-0,8673	
	5x10 ⁻⁴	30,230	1,645	7,84	0,2098	2,0595	0,4977	
	10x10 ⁻⁴	60,920	13,410	33,64	0,3986	3,5157	2,5960	
	20x10 ⁻⁴	128,400	26,930	67,98	0,3961	4,2192	3,2932	
D5	0,5x10 ⁻⁴	2,455	76,050	104,70	0,7264	4,6511	4,3314	-2947,27
	1x10 ⁻⁴	5,566	0,463	3,98	0,1162	1,3822	-0,7698	
	5x10 ⁻⁴	30,230	1,145	8,84	0,1295	2,1795	0,1354	
	10x10 ⁻⁴	60,920	17,270	25,92	0,6663	3,2550	2,8490	
	20x10 ⁻⁴	128,400	47,500	26,84	1,7697	3,2899	3,8607	
D6	0,5x10 ⁻⁴	2,455	116,600	23,60	4,9407	3,1612	4,7587	-3314,40
	1x10 ⁻⁴	5,566	0,395	4,12	0,0959	1,4158	-0,9284	
	5x10 ⁻⁴	30,230	1,226	8,68	0,1412	2,1610	0,2038	
	10x10 ⁻⁴	60,920	10,890	38,68	0,2815	3,6553	2,3878	
	20x10 ⁻⁴	128,400	30,780	60,28	0,5106	4,0990	3,4269	
D7	0,5x10 ⁻⁴	2,455	81,940	92,92	0,8818	4,5317	4,4060	-2742,62
	1x10 ⁻⁴	5,566	0,525	3,86	0,1361	1,3505	-0,6438	
	5x10 ⁻⁴	30,230	1,228	8,68	0,1415	2,1606	0,2054	
	10x10 ⁻⁴	60,920	14,560	31,34	0,4646	3,4449	2,6783	
	20x10 ⁻⁴	128,400	40,070	41,70	0,9609	3,7305	3,6906	

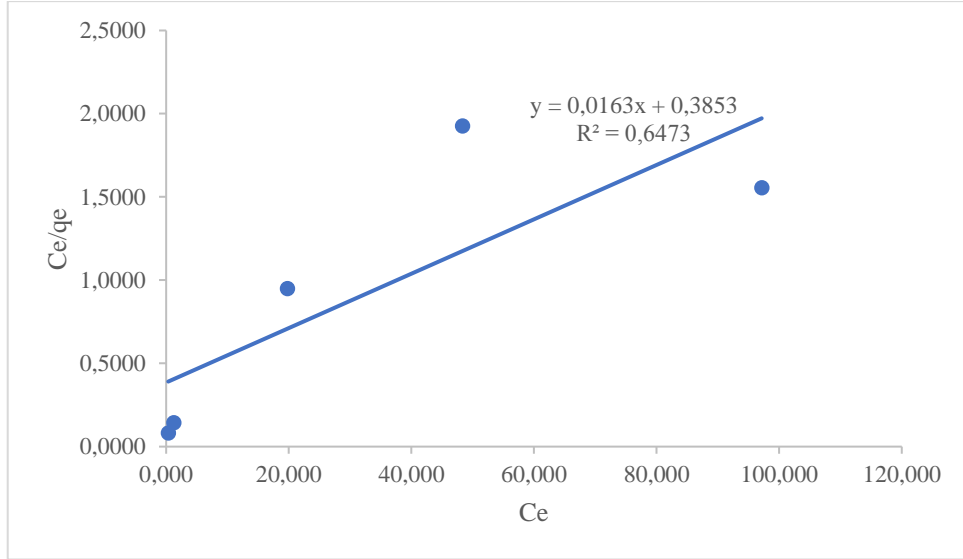
7.5.2.3.1 Langmuir ve Freundlich İzoterm Grafikleri



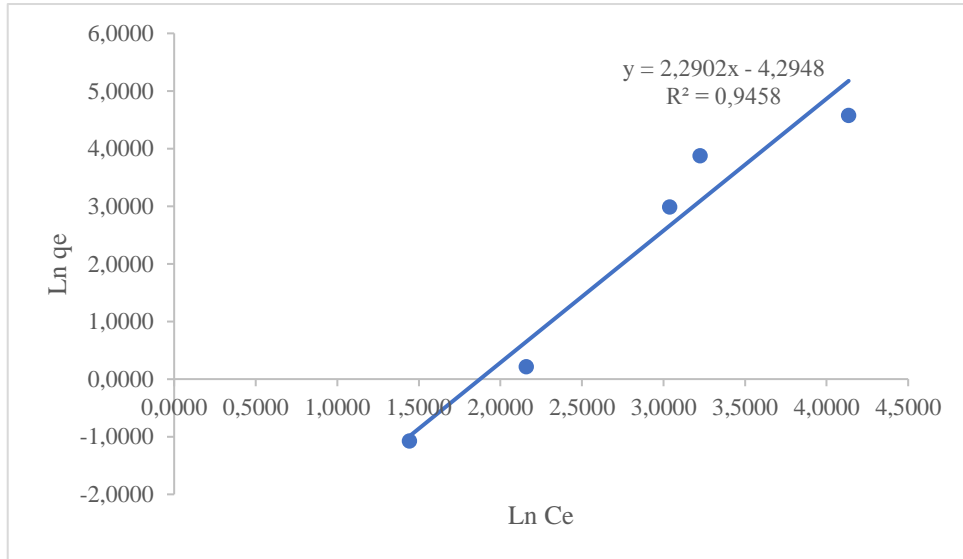
Şekil 7.125: D1 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmuir izotermi.



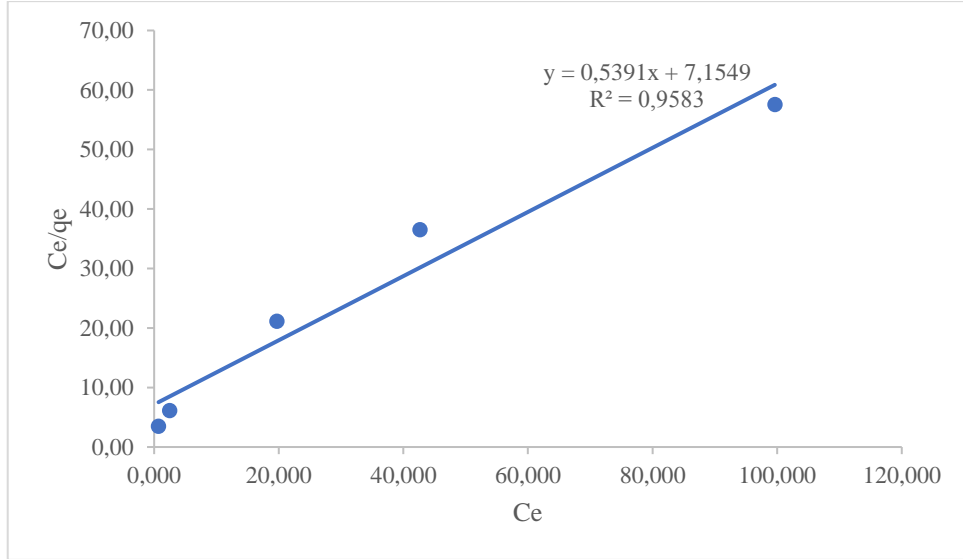
Şekil 7.126: D1 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.



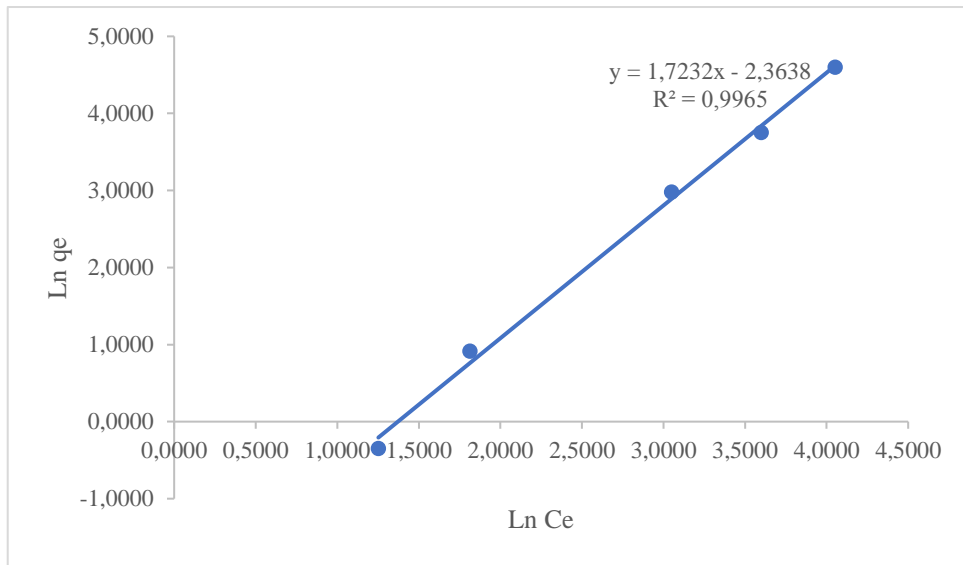
Şekil 7.127: D2 bileşiminin demir (III) iyonu için Langmuir izotermi.



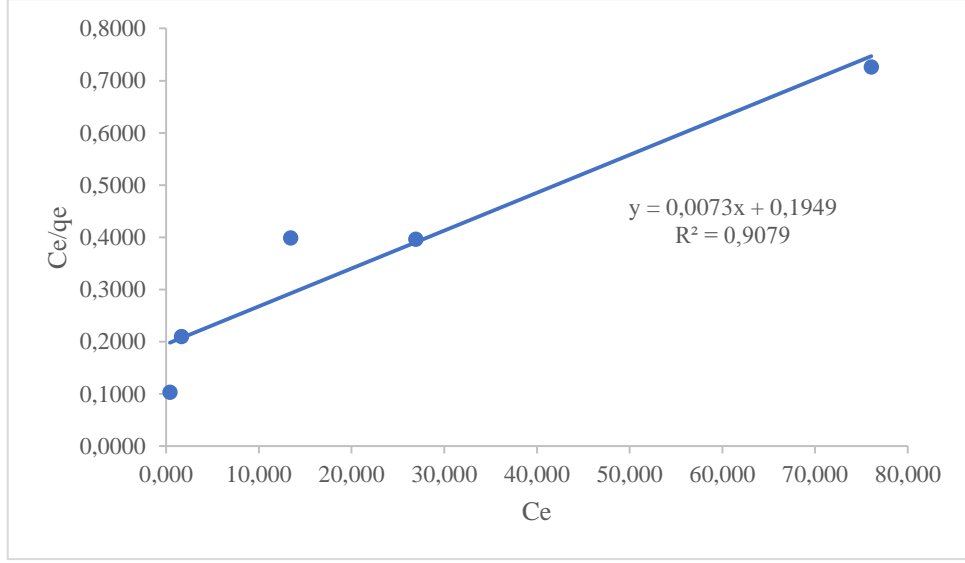
Şekil 7.128: D2 bileşiminin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.



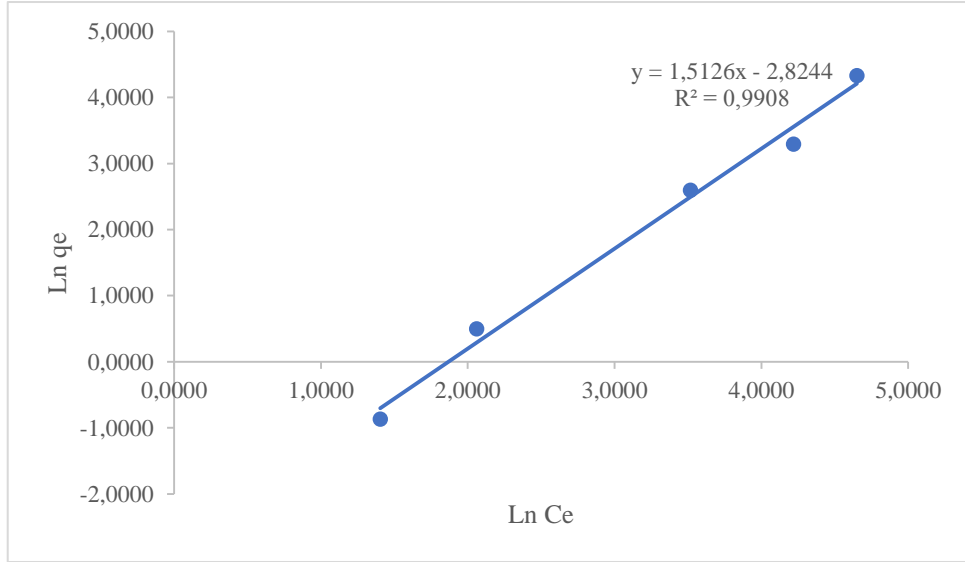
Şekil 7.129: D3 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.



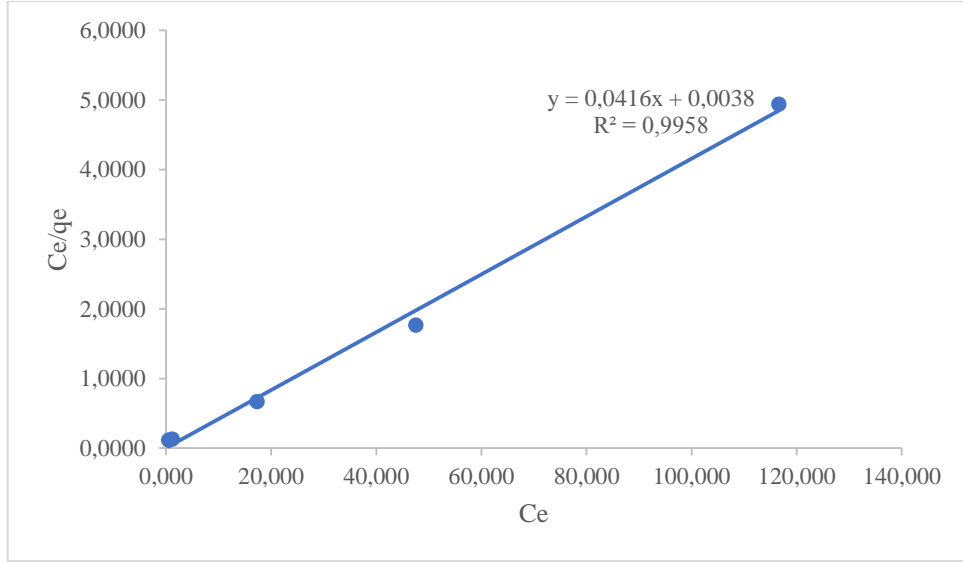
Şekil 7.130: D3 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.



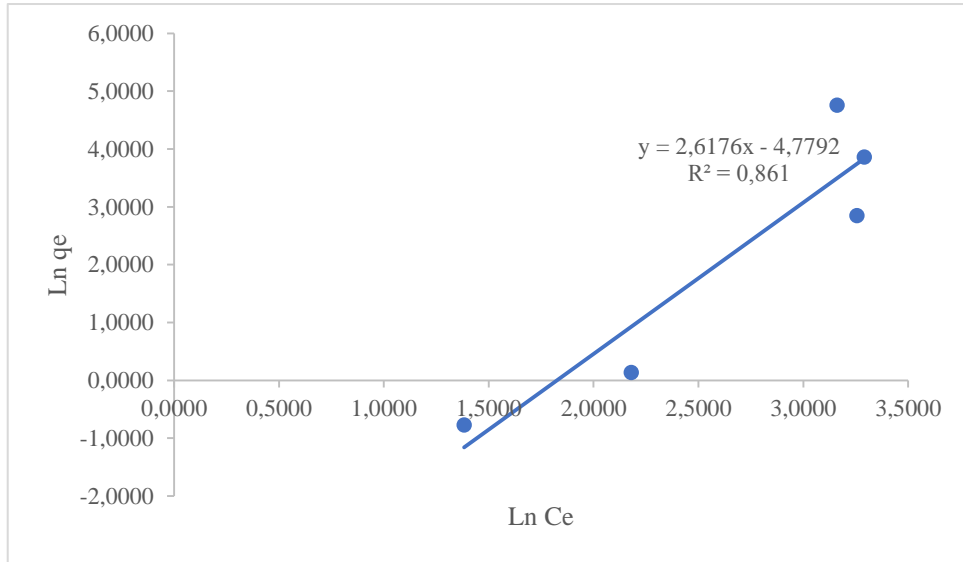
Şekil 7.131: D4 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.



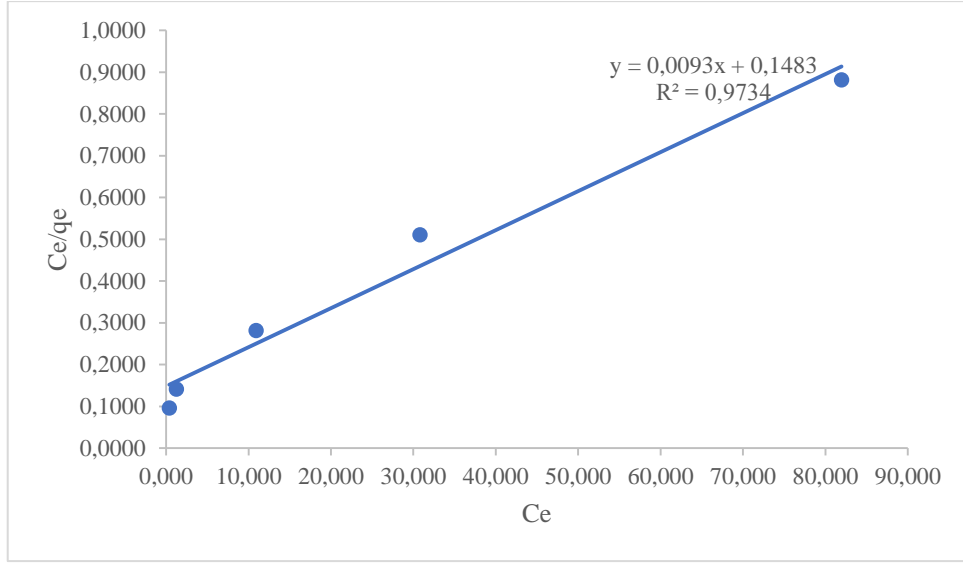
Şekil 7.132: D4 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.



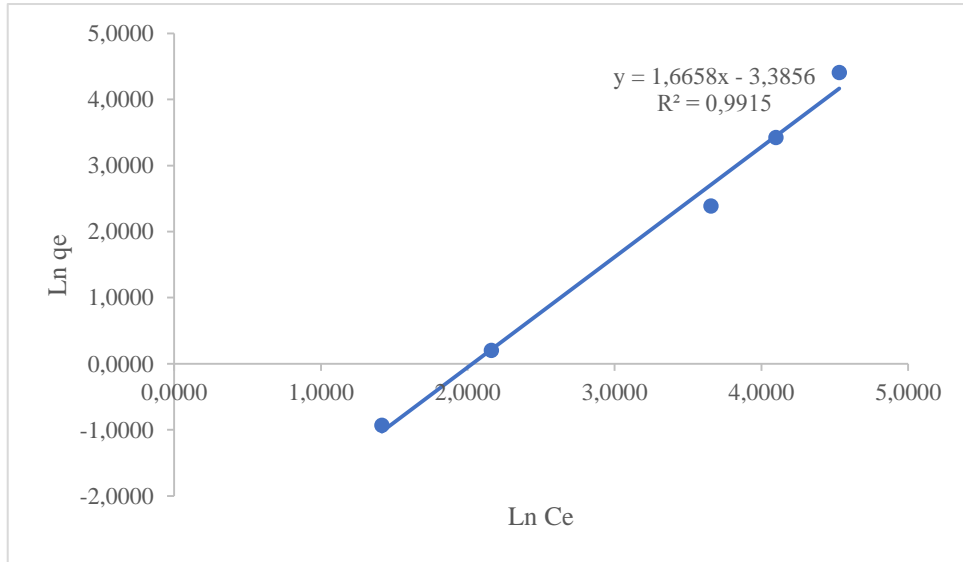
Şekil 7.133: D5 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.



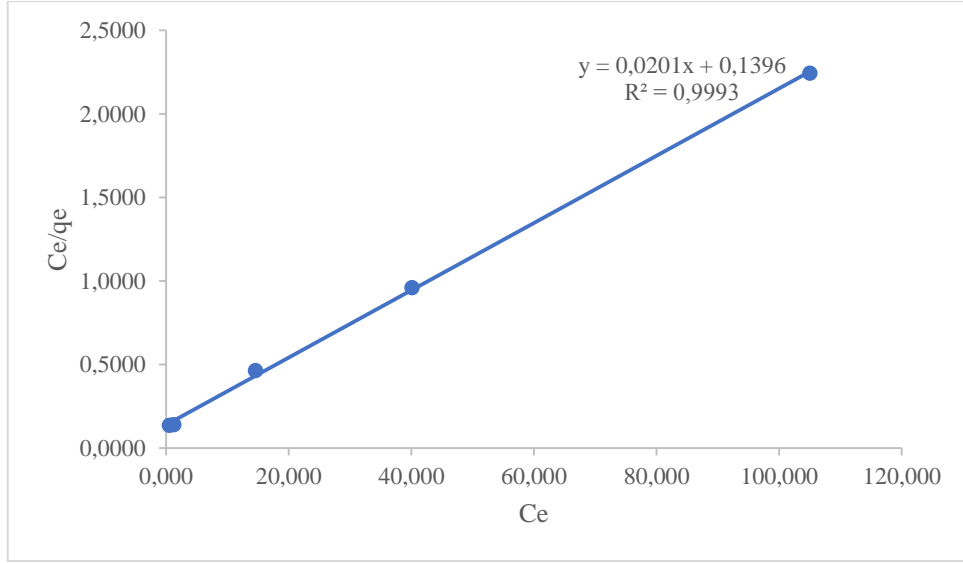
Şekil 7.134: D5 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.



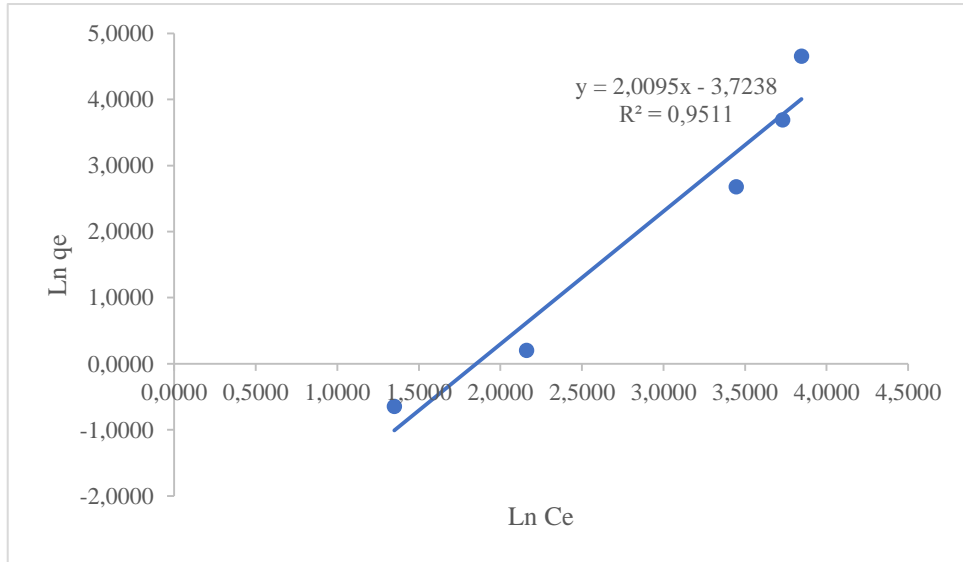
Şekil 7.135: D6 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.



Şekil 7.136: D6 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.

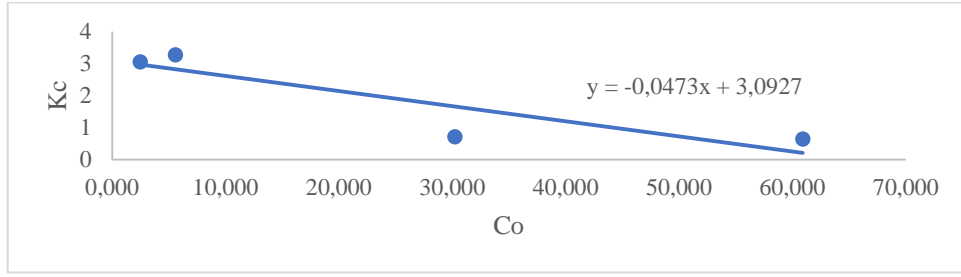


Şekil 7.137: D7 bileşiğinin demir (III) iyonu için Langmiur izotermi.

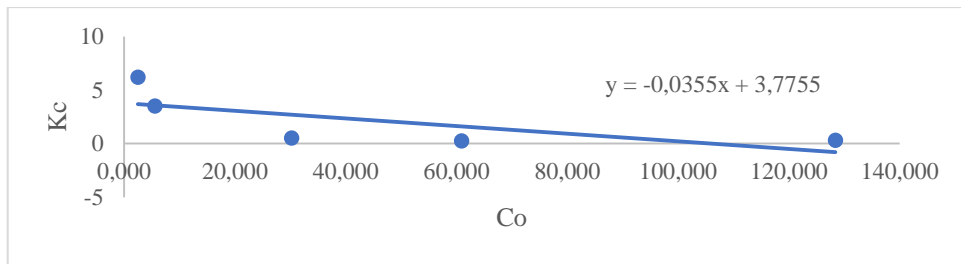


Şekil 7.138: D7 bileşiğinin demir (III) iyonu için Freundlich izotermi.

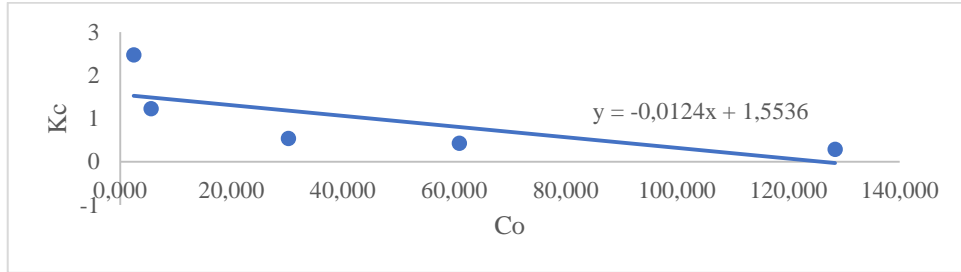
7.5.2.3.2 Serbest Gibbs Enerjisinin (ΔG^0) Belirlenmesi



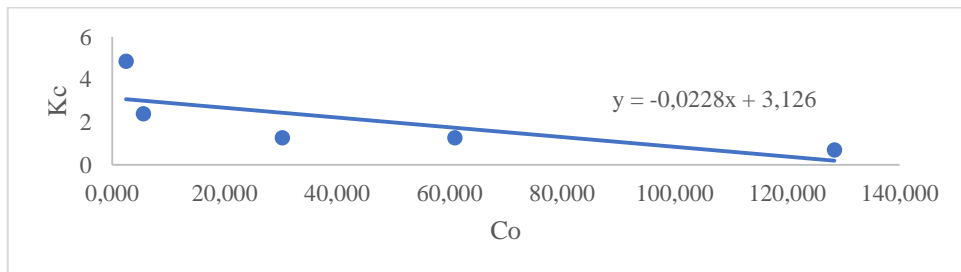
Şekil 7.139: D1 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



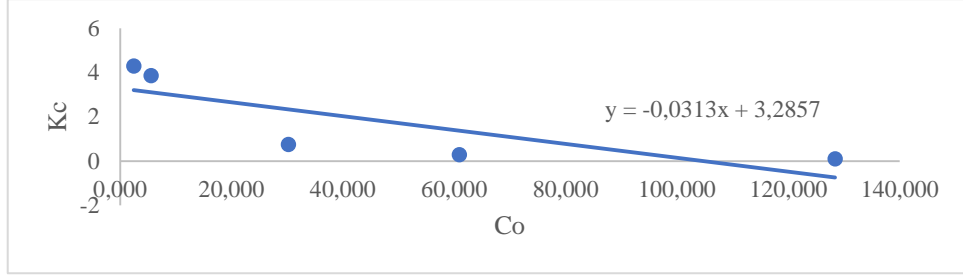
Şekil 7.140: D2 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



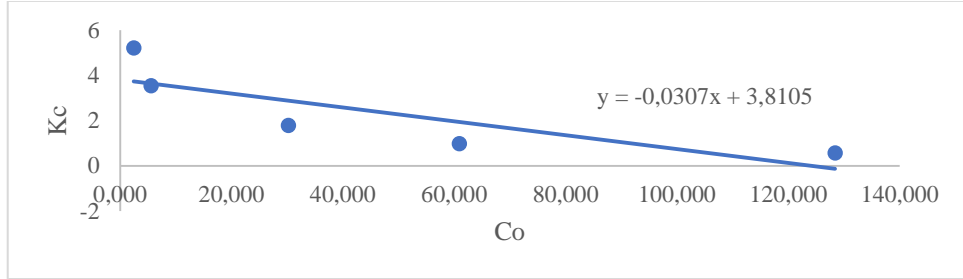
Şekil 7.141: D3 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



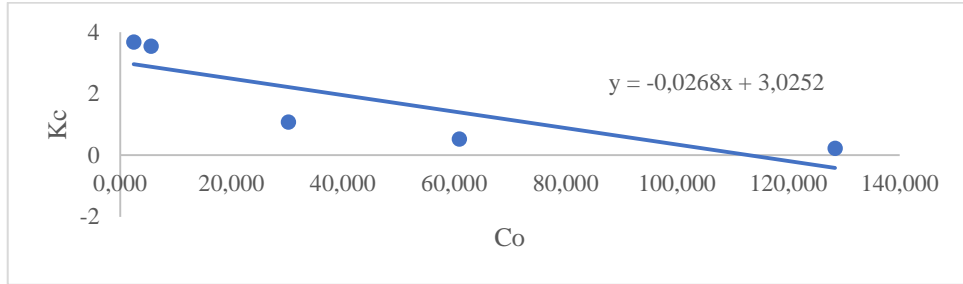
Şekil 7.142: D4 bileşiğinin 25 °C’de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.143: D5 bileşiğinin 25 °C'de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.144: D6 bileşiğinin 25 °C'de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.



Şekil 7.145: D7 bileşiğinin 25 °C'de demir (III) iyonu için K_C^0 (denge sabiti) belirlenmesi.

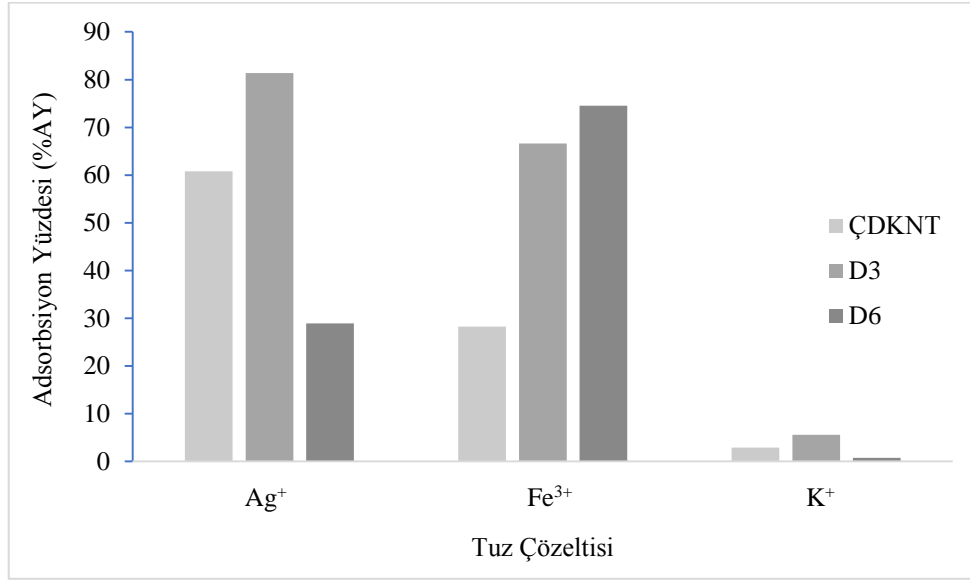
Tablo 7.30: TiyoI sũbstitũtũe ÇDKNT"lerin (D1-D3) 25 C'de 2,81-3,55 pH aralığında Langmuir ve Freundlich izotermIeri sabitleri

	Metaller ve ligandlar											
	D1			D2			D3					
	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe
q_{max}	6,11	0,60	54,64	344,83	1,61	61,35	112,36	42,55	1,85			
K_L	-0,1005	-0,1820	0,0954	0,0184	-0,2883	0,0423	0,0130	0,0136	0,0753			
R^2	0,9150	0,8652	0,8599	0,7731	0,9744	0,6473	0,8685	0,6705	0,9583			
R_L	-0,0020	-0,0011	0,0021	0,0108	-0,0007	0,0047	0,0151	0,0145	0,0026			
n	0,8475	-2,9438	0,5773	0,4972	0,5498	0,4366	0,5673	0,7220	0,5803			
K_F	282,3828	10,2100	0,0497	0,0029	6,2806	0,0136	0,0893	1,1247	0,0939			
R^2	0,0739	0,0302	0,9713	0,9607	0,3980	0,9458	0,9851	0,9667	0,9965			

Tablo 7.31: Glikol sübstütüe ÇDKNT'lerin (D1-D3) 25 °C'de 2,81-3,55 pH aralığında Langmuir ve Freundlich izotermeleri sabitleri.

		Metaller ve ligandlar														
		D4			D5			D6			D7					
		Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe	Ag	Cr	Fe
	q_{max}	33,00	19,92	136,99	4,21	1,57	24,04	6,40	8,44	107,53	5,88	1,86	49,75			
Langmuir	K_L	0,0194	0,0364	0,0375	-0,2258	-0,1765	10,9478	0,0540	0,1057	0,0627	0,0369	-0,7024	0,1440			
İzotermi	R^2	0,9603	0,7901	0,9079	0,9521	0,9772	0,9958	0,9615	0,9454	0,9734	0,9291	0,9314	0,9993			
	R_L	0,0102	0,0055	0,0053	-0,0009	-0,0011	0,0000	0,0037	0,0019	0,0032	0,0054	-0,0003	0,0014			
Freundlich	n	0,5334	0,4898	0,6611	0,3261	-1,3233	0,3820	0,4855	0,2713	0,6003	0,4580	-2,1598	0,4976			
İzotermi	K_F	0,3976	0,3565	0,0592	0,8487	25,9522	0,0084	29,6909	0,0495	0,0338	3,5751	19,8159	0,0241			
	R^2	0,9513	0,9468	0,9908	0,6669	0,0322	0,8610	0,0362	0,9446	0,9915	0,7679	0,0213	0,9511			

7.5.3 D3 ve D6 Bileşiklerinin Demir (III), Gümüş (I) ve Potasyum İyonlarıyla Tekli Adsorpsiyonu



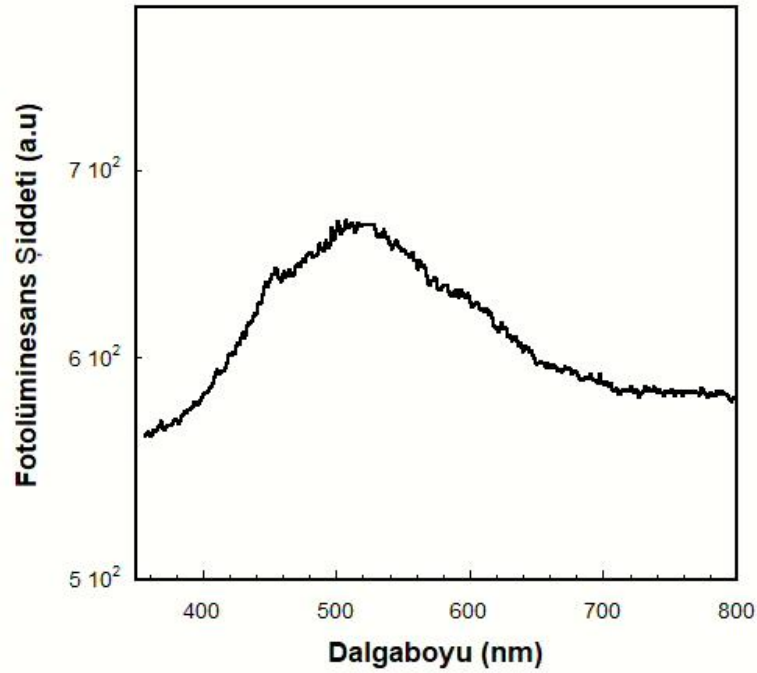
Şekil 7.146: ÇDKNT³, D3 ve D6 bileşiklerinin seçilen Ag⁺, Fe³⁺, K⁺ metal tuzları ile metal adsorpsiyonu için adsorpsiyon yüzdeleri (25 °C, pH sırasıyla; 5,47; 3,53; 5,79).

Tablo 7.32: ÇDKNT, D3 ve D6 bileşiklerinin tekli sulu metal çözeltisi ortamından Ag⁺, Fe³⁺, K⁺ iyonlarını adsorpsiyonu için adsorpsiyon yüzdesi (% AY), adsorpsiyon kapasitesi (q_e), adsorpsiyon denge sabiti (K_c) ve Serbest Gibbs enerjisi (ΔG⁰) değerleri

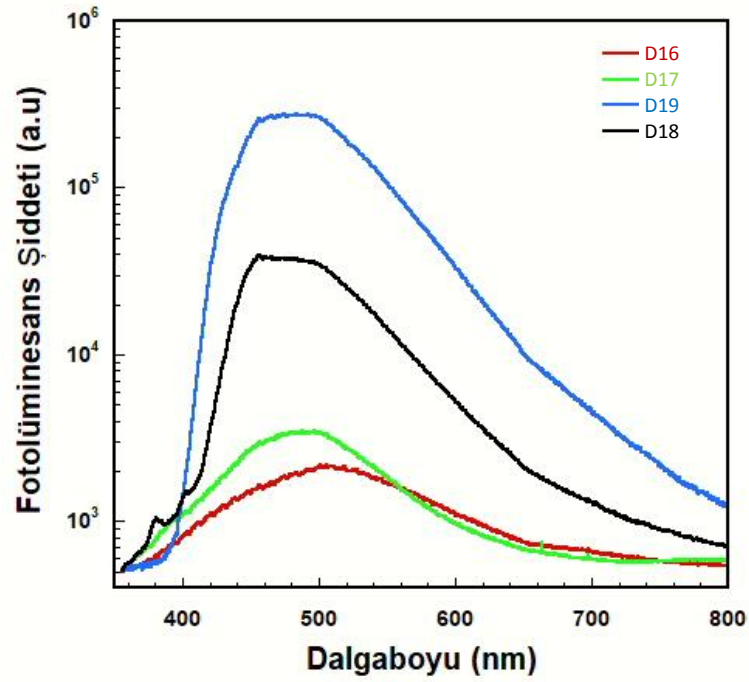
	ÇDKNT			D3			D6		
	Ag ⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Ag ⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Ag ⁺	Fe ³⁺	K ⁺
C ₀ (mg/L)	10,100	5,328	3,949	10,100	5,328	3,949	10,100	5,328	3,949
C _e (mg/L)	3,964	3,823	3,834	1,880	1,780	3,729	7,180	1,356	3,921
AY (%)	60,75	28,25	2,91	81,39	66,59	5,57	28,92	74,56	0,71
q _e (mg/mg)	0,01841	0,00452	0,00035	0,02466	0,01064	0,00066	0,00876	0,01192	0,00008
C _a (mg/L)	-1082,64	2312,96	8712,37	8,220	3,548	0,220	2,921	3,973	0,028
K _c	1,548	0,394	0,030	4,421	1,993	0,059	0,407	2,955	0,007
ΔG ⁰ (kj/mol)	-1082,64	2312,96	8712,37	-3665,73	-1709,02	7022,44	2228,67	-2670,73	12258,21

³ ÇDKNT, % 10 HCl çözeltisi ile yıkandığından ortamdaki Cl⁻ iyonu Ag⁺ iyonunu çöktürdüğü için gümüş iyonlarının adsorpsiyonu yüksek çıkmıştır. Bu sebeple gümüş iyonunun net adsorpsiyon yüzdesi belirlenememiştir.

7.6 Suzuki Coupling Reaksiyonu ile Sentezlenen Aril Sübstütüe Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fotolüminesans Çalışmaları

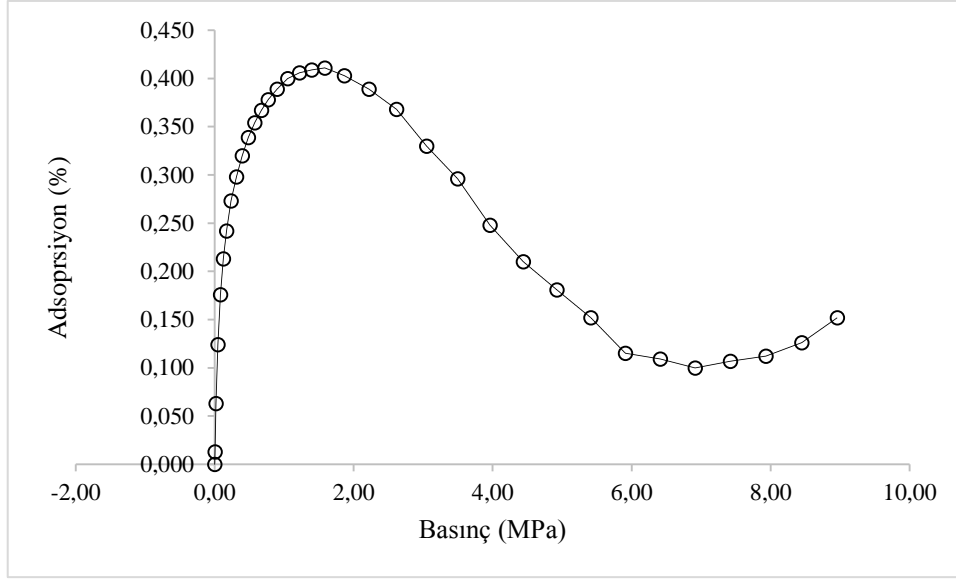


Şekil 7.147: Sübstütüsyon içermeyen ÇDKNT bileşiğinin farklı dalga boylarındaki fotolüminesans ölçümü.

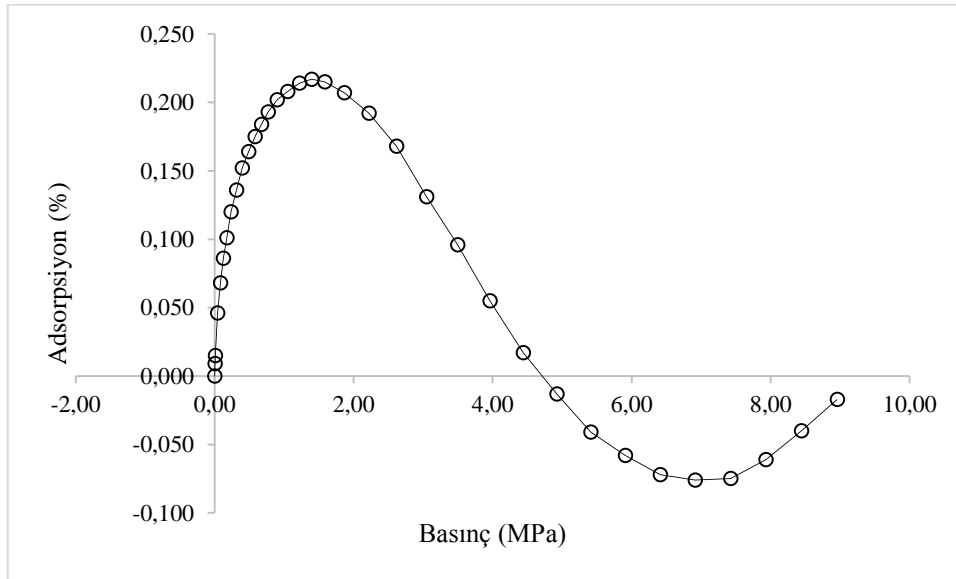


Şekil 7.148: D16, D17, D18, D19 bileşiklerinin farklı dalga boylarındaki fotolüminesans ölçümleri.

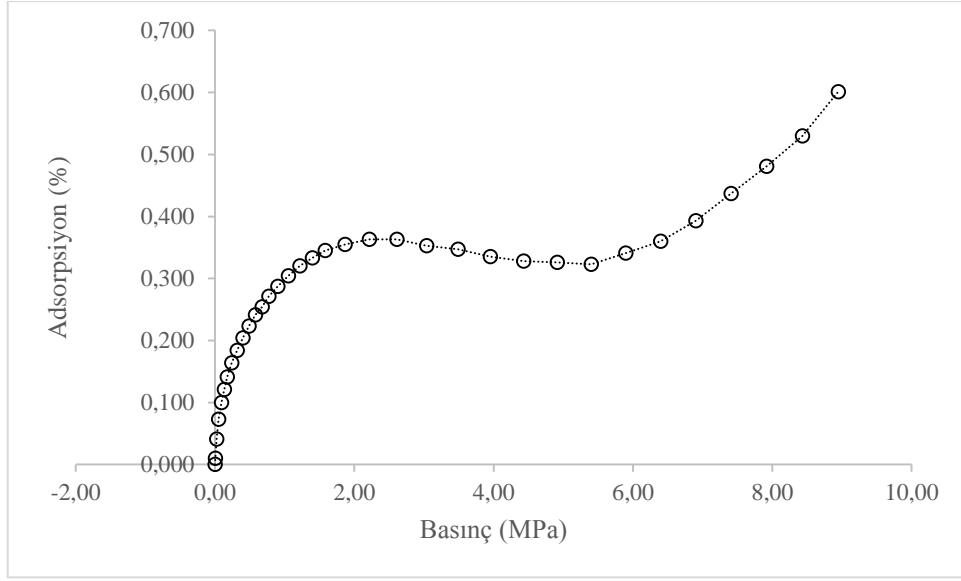
7.7 Sentezlenen Bazı Bileşiklerinin Hidrojen Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi



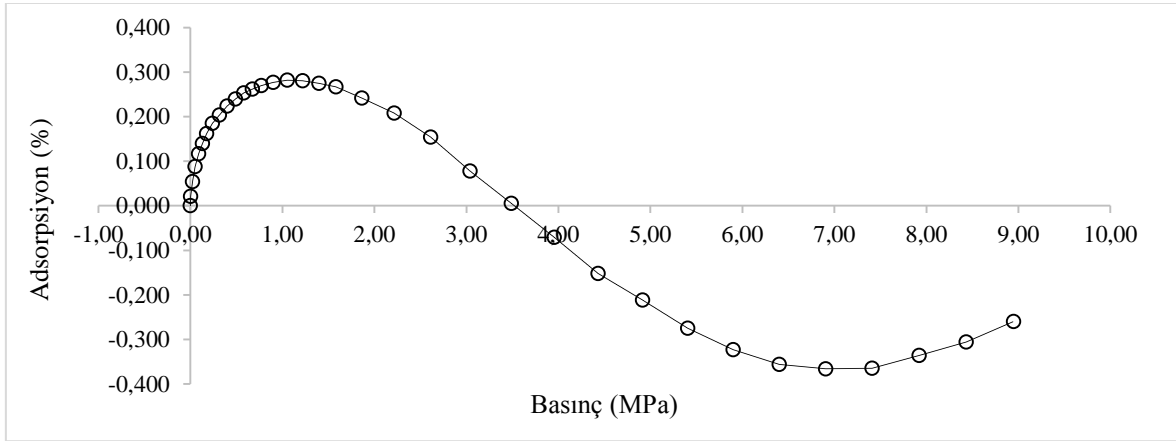
Şekil 7.149: ÇDKNT bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi



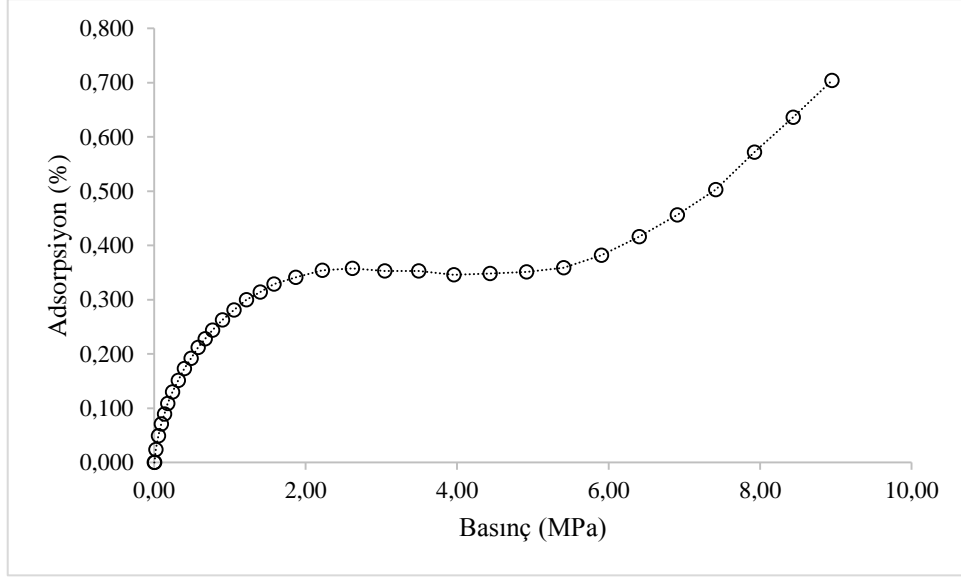
Şekil 7.150: D3 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi



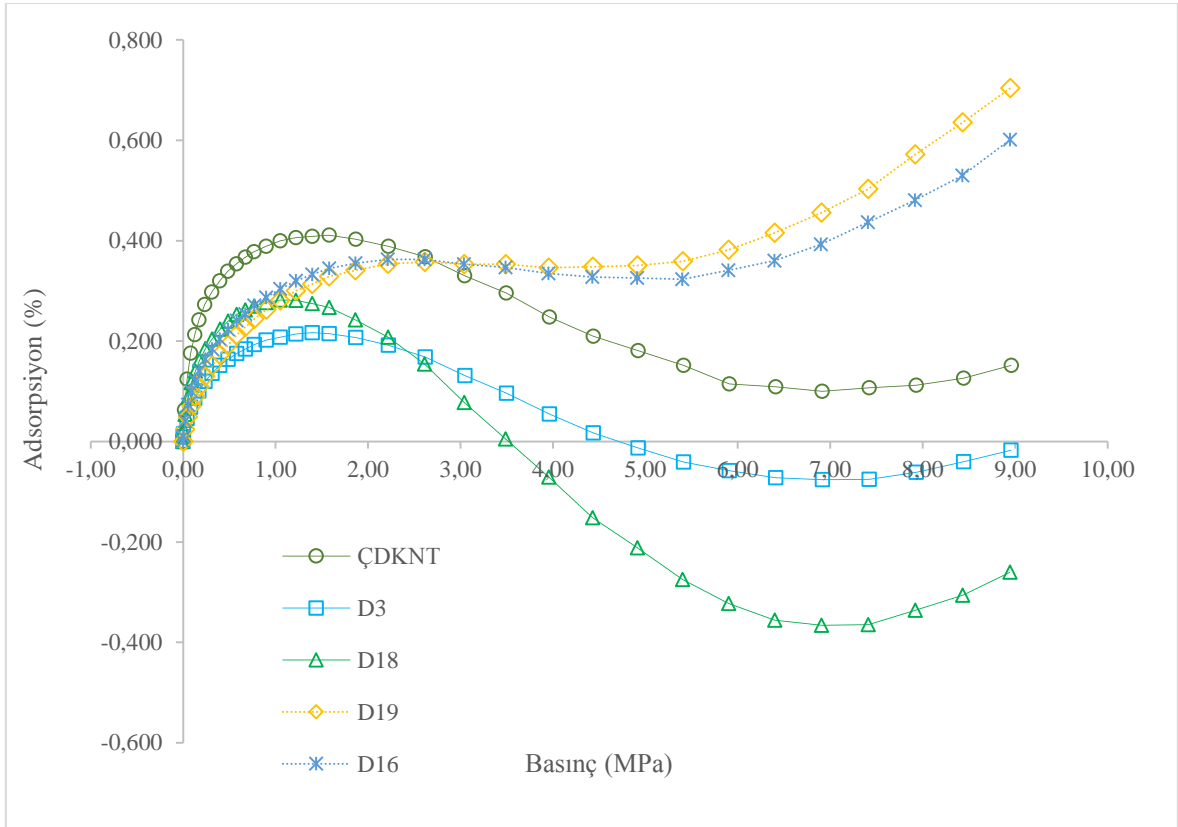
Şekil 7.151: D16 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi



Şekil 7.152: D18 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi



Şekil 7.153: D19 bileşiğinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi



Şekil 7.154: ÇDKNT, D3, D18, D19, D16 bileşiklerinin 0-9 MPa basınç altında ve -196 °C sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doktora çalışması dört bölümden oluşmaktadır. İlk olarak çok duvarlı karbon nanotüp, organik fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek D1-D19 ÇDKNT türevleri sentezlenmiştir. FT-IR, ¹H-NMR, TGA ve TEM teknikleriyle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak D1-D7 bileşikleriyle metal zenginleştirme için Ag⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının karışımı içeren sulu ortamdan seçimli metal adsorpsiyonu incelenmiştir. En çok adsorpsiyon gösteren Ag⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ tuzları için yine sulu iyon karışımı ortamından seçimli adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu elementlerin adsorpsiyon türü, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamiği üzerinden belirlenmiştir. Üçüncü bölümde fotoluminesans özellikleri sergilediği bilinen poli aromatik organik bileşiklerinin Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüple modifikasyonu ile D16-D19 bileşikleri sentezlenmiş, fotoluminesans özellikleri belirlenmiştir. Son olarak ise VTI marka HPVA 100 model yüksek basınç adsorpsiyon analiz cihazı ÇDKNT ve sentezlenen D3, D16, D18 ve D19 bileşiklerinin 0-9,0 MPa basınç ve oda sıcaklığında hidrojen depolama özellikleri belirlenmiştir.

Çalışmanın hassasiyeti ve saflık derecesini artırmak amacı ile ticari olarak temin edilen ÇDKNT içerdiği amorf karbon, metal kirlilikleri, vb. safsızlıkların uzaklaştırılması için % 10'luk hidroklorik asit çözeltisi ile yıkanmıştır [53,159]. Çalışma kapsamında ÇDKNT'lerin modifikasyonuna uyarlanan santrifüj yöntemiyle daha hızlı süzme işlemleri gerçekleştirilmiştir. 50 ml'lik plastik falkon tüplere alınan çözeltiler, 5000-6500 rpm'de, soğutmalı santrifüjde, 15 °C'de, katı kısımları çöktürülerek yıkama ve ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. ÇDKNT'ün Şekil 7.1'de TGA spektrumu verilmiş olup 600 °C sadece %4'lük kütle kaybı gözlenmektedir. Bu durum yapının oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Şekil 7.4'de verilen FT-IR spektrumu, ÇDKNT'ün üzerinde süstitüsyonların yokluğunda alınmış olup kör tayini için kullanılmıştır [52]. Ürünün satış platformundan elde edilen TEM ve SEM görüntüleri (Şekil 7.5) incelendiğinde oldukça uzun, yüzeyleri düzgün ÇDKNT'ler gözlenmiştir.

KNT'lerin oksidasyonu için HNO₃, HNO₃+H₂SO₄, HClO₄, H₂SO₄+K₂Cr₂O₇ ve H₂SO₄+KMnO₄ sıklıkla kullanılan, OsO₄ ve H₂O₂ nadiren kullanılan oksidanlardır [2,24-26]. Ancak sulu asit karışımlarında -OH, -SO₃H, -Cl, vb. gruplarının oluşması, KNT

parçalanmalarının sayısının artması gibi sebeplerle en çok kullanılan yöntem $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ yöntemidir [22]. Saflaştırılan ÇDKNT, H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı (3:1 v/v) ile yükseltgenerek karboksilli aside dönüştürülmüştür. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra soğutulan ürün karışımından karboksillenmiş ÇDKNT'lerin ayrılması için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntem vakumlu filtrasyon sistemi yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak naylon filtreden süzme yapılmış ve süzüntü pH değeri 7 civarına ulaşıncaya dek süzme işlemine devam edilmiştir. Ancak sulu ortamda karboksilli asit grubu içeren ÇDKNT'lerin süzme işlemi oldukça yavaş gerçekleşmiştir. Dolayısıyla süzme işlemi çok uzun sürelerde gerçekleşmiştir. Bu sebeple, saflaştırmanın yıkama kademesinde, santrifüj yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile hızlı bir şekilde yıkama yapılmıştır. Elde edilen ÇDKNT-COOH bileşiği FT-IR ile karakterize edildiğinde (Şekil 7.6), 3267 cm^{-1} 'de karboksilli asite bağlı O-H gerilmesi ve 1631 cm^{-1} 'de C=O (karbonil) gerilmesi gözlenmiştir. Ayrıca $2200-2500\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik -COOH grubu katlı tonları (overtone), 1245 cm^{-1} 'de -COOH grubu C-C-O eğilmesinin, 1023 cm^{-1} 'de asit dimerlerinin düzlem dışı wag hareketinin, $1162-1100-893-672-650\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksilli asit parmak izi bölgesi pikleri gözlemlenmiştir. Karboksilli asit süstitüe ÇDKNT'lerin TGA spektrumu incelendiğinde $334\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 9'luk kütle kaybı, CO_2 grubunun yapıdan ayrıldığını göstermektedir (Şekil 7.2). Karboksillenmiş ÇDKNT'ün TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerindeki kalınlaşmalar ve nanotüplerin kısalması karboksillendiğini desteklemektedir (Tablo 7.2).

Karakterize edilen karboksillenmiş ÇDKNT bileşiği tiyonil klorür (SOCl_2) ile geri soğutucu altında açıl klorür süstitüe ÇDKNT sentezlenmiştir. Elde edilen ürün bekletilmeden karakterize edilmiş ve bir sonraki aşamada kullanılmıştır. Açıl klorür süstitüe ÇDKNT bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.7); 3267 cm^{-1} civarındaki -COOH gerilmesinin kaybolması, 1683 cm^{-1} 'deki karbonil gerilmesinin oluşması, $550-650\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilmesinin olduğu gözlemlenmiştir ($550-650\text{ cm}^{-1}$ arası yakın gösterim; Şekil 7.9). TGA spektrumları incelendiğinde (Şekil 7.1 ve Şekil 7.3), ÇDKNT'ün TGA spektrumunda $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar % 3,567'sinin bozunduğu; ÇDKNT-COCl bileşiğinin TGA spektrumunda ise $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar % 29,36'sının bozunduğu gözlemlenmiştir. ÇDKNT bileşiğinin TGA spektrumunda herhangi bir kütle kaybının gözlenmemesi bileşiğin kararlılığını gösterirken, ÇDKNT-COCl bileşiğinde $179\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %14,48'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı -Cl ayrılması sebebiyle oluşmaktadır. $252\text{ }^\circ\text{C}$ 'de de % 14,44'lük bozunma C=O grubunun ayrılması sebebiyle gözlenmiştir. Son olarak gümüş nitrat denemesi yapılmıştır. Açıl klorür süstitüe ÇDKNT üzerine ilave edilen birkaç kristal gümüş nitrat ile oluşan

beyaz bulutlanma açıl klorürün varlığını göstermiştir. Aynı deneme ÇDKNT-COOH için tekrarlanmış ancak herhangi bir bulutlanma gözlemlenmemiştir (Şekil 7.8).

Elde edilen açıl klorür süstitüe ÇDKNT'ler bekletilmeden tiyol ve glikol süstitüe ÇDKNT'lerin sentezinde kullanılmıştır. Tiyooesterleşme ve esterleşme tepkimeleri üzerinden klasik ve mikrodalga destekli yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Her iki metotla yapılan reaksiyonlarda katalizör kullanımı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kullanılan çözücü ve çözücü miktarı farklılıklar göstermiştir. *Yeşil Kimya* olarak adlandırılan yöntemin en önemli temsilcilerinden olan mikrodalga destekli sentez yöntemi ile yapılan reaksiyonlar ile klasik metot karşılaştırılmıştır. D1-D7 bileşikleri için Tablo 8.1 incelendiğinde tiyol süstitüe ÇDKNT'lerin sentezinde klasik yöntemle yaklaşık 20 saatte tamamlanan reaksiyon etanol çözücüsü içerisinde 55 °C'de pridin katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Ancak aynı ürünler mikrodalga sentez yöntemiyle 3 saatlik bir reaksiyon ile pridin bazı varlığında çözücüsüz kapalı sistemde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Glikol süstitüe ÇDKNT'lerin sentezi ise hem klasik hem de mikrodalga sentez yönteminde ve toluen içerisinde katalizörsüz gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi klasik metotta yaklaşık 2 gün iken mikrodalga destekli reaksiyonla 2 saatte istenilen ürün elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı mikrodalga destekli reaksiyonda daha fazladır.

Tablo 8.1: Glikol ve tiyol süstitüe ÇDKNT'ler için mikrodalga destekli sentez yöntemi ve klasik ısıtma yöntemi reaksiyon koşulları.

Bileşik	Klasik metot				Mikrodalga destekli metot			
	Reaksiyon Süresi (saat)	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık (°C)
D1	20	Etanol	Pridin	55	3	Çözücüsüz	Pridin	120
D2	20	Etanol	Pridin	55	3	Çözücüsüz	Pridin	120
D3	20	Etanol	Pridin	55	3	Çözücüsüz	Pridin	120
D4	42	Toluen	Katalizörsüz	110	2	Toluen	Katalizörsüz	120
D5	42	Toluen	Katalizörsüz	110	2	Toluen	Katalizörsüz	120
D6	42	Toluen	Katalizörsüz	110	2	Toluen	Katalizörsüz	120
D7	42	Toluen	Katalizörsüz	110	2	Toluen	Katalizörsüz	120

D1 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.10), ÇDKNT-COCl bileşiğinde gözlenen 1683 cm⁻¹ C=O gerilmesinin; 1721 cm⁻¹ O=C-S gerilimine kayması, 550-650 cm⁻¹'deki C-Cl gerilmesinin kaybolması tespit edilmiştir. Ayrıca 2920-2850 cm⁻¹'de asimetrik ve simetrik CH₂ gerilmesi, 2614 cm⁻¹'de -SH gerilmesi, 1534-1243 cm⁻¹'de O=C-S-CH₂

eğilmesi, 1058 cm^{-1} 'de S–C(O)–C eğilmesi gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumunda ise $1,53\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $3,35\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $4,64\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 7.11). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D1 ürününün açıl klorür bileşiğine göre daha kararlı olması sebebiyle 575°C 'de % 14,8'inin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.12). 171°C 'nin altındaki sıcaklıklardaki ~% 2'lik bozulma yapıya tutunmuş veya hapsolmuş çözücü ve su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 203°C 'de yaklaşık % 2'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu etilen köprüsünün ayrılmasıdır. 272 ve 290°C 'lerde maksimumu % 0,61 dTG/dk ve % 0,51 dTG/dk kütle kaybı gözlenmiştir. 350°C 'ye kadar toplamda % 5'lik kütle kaybında ise tiyol duruplarının her ikisinin de yapıdan uzaklaşması gerçekleşmiştir. 380°C 'de % 0,58 dTG/dk bozulmayla ve 450°C 'de % 0,36 dTG/dk bozulmayla toplam % 2,5'lik yapıdan bir kütle kaybı olmuştur. Bu da karbonil grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. Son olarak TEM görüntülerinde ortaya çıkan yığılmalar mevcut hidrojen bağları sebebiyle gözlenmektedir. Ayrıca nanotüpler üzerinde kısalmalar ve kalınlaşmalar gözlenmiştir (Tablo 7.3).

D2 bileşiğinin karakterizasyonu için FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.13), 1716 cm^{-1} 'de O=C–S gerilmesi, $2915\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ 'de CH₂ gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, 2616 cm^{-1} 'de -SH gerilmesi, $1535\text{-}1241\text{ cm}^{-1}$ 'de O=C-S-CH₂ eğilmesi, 1052 cm^{-1} 'de S–C(O)–C eğilmesi gözlenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumunda ise $1,51\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $3,36\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $3,66\text{ ppm}$ 'de O=C-S-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $4,00\text{ ppm}$ 'de HS-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması, $4,67\text{ ppm}$ 'de O=C-S-CH₂-CH₂-O kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.14). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D2 ürününün açıl klorür bileşiğine göre daha kararlı olması sebebiyle 577°C 'de % 16,1'inin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.15). Spektrumda, yapıya hapsolmuş etanol ve sudan kaynaklanan ve 155°C 'ye kadar uzanan yaklaşık % 2'lik bir kütle kaybı mevcuttur. $220\text{-}380^\circ\text{C}$ aralığında maksimumu % 0,70 dTG/dk bozulma ile toplamda % 9'luk bir kütle kaybı dietilen glikol ditiyol grubunun ayrılmasına tekabül etmektedir. $400\text{-}580^\circ\text{C}$ aralığındaki % 3'lük kütle kaybı ise C=O grubunun ayrılmasına aittir. TEM görüntülerinde gözlemlenen kümeleşmeler ve nanotüp boyutlarında, işaretli kalınlaşmalar gözlemlenmiştir (Tablo 7.4).

D3 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.16), 1719 cm^{-1} 'de O=C–S gerilmesi, $2920\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetric ve simetric CH₂ gerilmesi, 2616 cm^{-1} 'de -SH gerilmesi, 1535-

1263 cm^{-1} 'de $\text{O}=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2$ eğilmesi, 1070 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ eğilmesi, 1052 cm^{-1} 'de $\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{C}$ eğilmesi gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) spektrumunda 1,27 ppm'de $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ kimyasal kayması, 1,58 ppm'de $\text{O}=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ kimyasal kayması, 2,65 ppm'de $\text{O}=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ kimyasal kayması, 3,64 ppm'de $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.17). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D3 ürününün açıl klorür bileşiğine göre daha kararlı olması sebebiyle 595°C 'de % 17,39'unun bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.18). TGA spektrumunda, 100°C 'nin altında etanol ve suyun uzaklaşması sonucu % 1,15'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. $217-355^\circ\text{C}$ aralığında yaklaşık % 16,28'lik kütle kaybı trietilen glikol ditiyol grubunun bozularak ayrılmasına tekabül etmektedir. Ayrıca TEM görüntülerinde nanotüp yüzeylerinde genişlemeler mevcuttur (Tablo 7.5).

D4 bileşiğinin FT-IR ile karakterizasyonunda (Şekil 7.19) 1683 cm^{-1} 'deki $\text{Cl}-\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin 1705 cm^{-1} 'de $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ gerilmesine kayması, 3200 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ gerilmesi, $2918-2845\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi, $1536-1242\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ eğilmesi, 1142 cm^{-1} 'de $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}$ eğilmesi gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) spektrumunda 2,56 ppm'de $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ kimyasal kayması, 3,44 ppm'de $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.20). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D4 ürününün açıl klorür bileşiğine göre daha kararlı olması sebebiyle 574°C 'de % 18,27'sinin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.21). D4 bileşiğinin TGA spektrumundaki ilk kütle kaybı 108°C 'ye dek gözlenmiş olup yapıya hapsolmuş su moleküllerinin ayrılmasını işaret etmektedir. $190-413^\circ\text{C}$ aralığında yaklaşık % 4'lük kütle kaybı $\text{C}=\text{O}$ grubuna aittir. TEM görüntülerinde de nanotüp yüzeylerinde genişlemeler mevcuttur (Tablo 7.6).

D5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 7.22), 3200 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ gerilmesi, 1686 cm^{-1} 'de $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ gerilmesi, $2915-2847\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi, $1536-1242\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ eğilmesi, 1148 cm^{-1} 'de $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}$ eğilmesi, 1096 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ eğilmesi gözlenmiştir. D5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) spektrumunda 3,39 ppm'de $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ kimyasal kayması, 3,48 ppm'de $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ kimyasal kayması, 3,54 ppm'de $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ kimyasal kayması, 4,62 ppm'de $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.23). TGA (% TG) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C 'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D5 ürününün açıl klorür bileşiğine göre nispeten daha kararlı olması sebebiyle 577°C 'de % 26,10'unun bozunduğu

gözlenmiştir (Şekil 7.24). 140 °C’de yaklaşık % 3’lük kütle kaybı su ve etil alkol gibi çözücü gruplarının ayrılmasına aittir. 140-250 °C aralığında dakikada %1,08 bozulma ile yaklaşık % 11’lik bir kütle kaybı tespit edilmiş olup ilk etilen glikol köprüsünün ayrılmasına tekabül etmektedir. 271-380 °C aralığındaki % 8’lik kütle kaybı (maksimum % 0,84 dTG/dk) ikinci etilen glikol köprüsünün ayrılmasını göstermektedir. Son olarak 400-580 °C aralığındaki % 4’lük kütle kaybı C=O grubuna aittir. Son olarak TEM görüntüleri alınmış olup, 100 nm’de yakınlaştırılmış görüntülerde yığılmalar, nanotüplerde kısalmalar ve tüp yüzeylerinin kalınlaşmalar gözlenmiştir (Tablo 7.7).

D6 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.25), 3200 cm^{-1} ’de -OH gerilmesi, 1688 cm^{-1} ’de O=C-O gerilmesi, 2912-2849 cm^{-1} ’de asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi, 1548-1295 cm^{-1} ’de O=C-O- CH_2 eğilmesi, 1150 cm^{-1} ’de O-C(O)-C eğilmesi, 1112 cm^{-1} ’de C-O-C eğilmesi gözlenmiştir. Proton NMR (CDCl_3 , 400 MHz) spektrumu incelendiğinde 1,73 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O- kimyasal kayması, 1,87 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O- kimyasal kayması, 2,10 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -OH kimyasal kayması, 2,58 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması, 3,44 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması, 3,57 ppm’de HO- CH_2 - CH_2 -O- kimyasal kayması, 4,26 ppm’de HO- CH_2 - CH_2 -O- kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.26). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için 595°C’de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D6 ürününün açıl klorür bileşiğine göre daha kararlı olması sebebiyle 595 °C’de % 18,67’sinin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.27). TGA spektrumunda yaklaşık 140 °C’ye kadar % 1,48 kütle kaybı gözlenmiştir. Bu yapının içerdiği saf su benzeri yapılardan kaynaklanmaktadır. 266-375 °C aralığındaki %17’lik kütle kaybı ise trietilen glikol grubunun ayrılmasıyla gerçekleşmektedir. Son olarak TEM görüntüleri alınmış olup, Tablo 7.8’de verilmiştir ((A: x15.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (B: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)) yakınlaştırılmış görüntülerde nanotüplerin boyutlarının kısalmaları ve tüp yüzeylerinin kalınlaşmaları gözlenmiştir.

D7 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 7.28), 3200 cm^{-1} ’de -OH gerilmesi, 1685 cm^{-1} ’de O=C-O gerilmesi, 2918-2847 cm^{-1} ’de asimetrik ve simetrik CH_2 gerilmesi, 1539-1243 cm^{-1} ’de O=C-O- CH_2 eğilmesi, 1162 cm^{-1} ’de O-C(O)-C eğilmesi, 1083 cm^{-1} ’de C-O-C eğilmesi gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz) spektrumunda 3,40 ppm’de - CH_2 -OH kimyasal kayması, 3,50 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O- kimyasal kayması, 3,89 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması, 4,56 ppm’de -O- CH_2 - CH_2 -O-C=O kimyasal kayması, 4,00 -OH kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.29). TGA (TG %) spektrumunda ÇDKNT-COCl için

595°C'de % 29,36 bir kütle kaybı gözlenmesine rağmen elde edilen D7 ürününün hacimli yapısı ve uzun glikol zincirleri sebebiyle açıl klorür bileşiğinden daha az kararlı olması sebebiyle 576 °C'de % 32,10'unun bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.30). TGA spektrumunda 140 °C'ye kadar kütlece % 2'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. 200-413 °C aralığında % 20'lik bir kütle kaybı (% 2 dTG/dk) tetraetilen glikol grubunun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 410-576 °C aralığında gözlenen % 5 kütle kaybı ise C=O grubunun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak TEM görüntüleri alınmış olup, Tablo 7.9'de verilmiştir ((A: x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm) ve (B: x200.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 100 nm)) yakınlştırılmış görüntülerde nanotüplerin boyutlarının kısılmaları ve tüp yüzeylerinin kalınlaşmaları gözlenmiştir.

Sentezlenen amit türevi bileşikler ÇDKNT-COOH üzerinden sentezlenmiştir. Açıl klorürün sentezlenmesine gerek kalmamıştır. Steglich esterleşme reaksiyonu ile karboksilli asit grubu amin grubu ile disiklohegzilkarbodiimit (DCC) üzerinden amit oluşturmuştur. Reaksiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir. Oldukça kararlı bir yapı olan ÇDKNT-COOH kullanımı ile çabuk bozunma eğiliminde olan açıl klorür süstitüe ÇDKNT kullanılmamıştır. Steglich esterleşmesiyle oldukça hacimli sterik açıdan mümkün olmayan ürünler de sentezlenebilmektedir. Steglich esterleşmesi/amit senteziu DCC üzerinden çok hızlı gerçekleşen 2 basamaklı bir tepkimedir. Aminlerle tepkimeler oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Steglich amit senteziu ile sekiz adet amit süstitüe ÇDKNT sentezlenmiştir.

D8-D15 bileşikleri Steglich amit senteziu ile sentezlenmiştir. Etil alkol içerisinde gerçekleştirilen ürünlerin eldesinde klasik ısıtma yöntemi kullanılmıştır. N,N-disiklohegzilkarbodiimit ilavesiyle 2 gün (48 saat) geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Amit ürünü veren tepkime, amin grubunun daha iyi bir nükleofil olması sebebiyle alkole göre çok hızlıdır. Son olarak mevcut alkol nükleofilik tepkimeyle amit süstitüe ÇDKNT'ün oluşumunu sağlamıştır.

D8 bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3267 cm^{-1} 'deki karboksilli asit -OH gerilmesinin 3247 cm^{-1} 'de amit için N-H gerilmesine dönüşmesi, 2300 cm^{-1} 'de S-H gerilmesi, 1631 cm^{-1} 'deki karboksilli asit C=O gerilmesinin 1634 cm^{-1} 'de C=O gerilmesine (1. amit bandı) dönüşmesi, 1552 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1494 cm^{-1} 'de tiyadiazol halkasındaki C=N-N=C gerilmesi, 1386 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi (3. amit bandı),

1066 cm^{-1} 'de tiyadiazol halkasındaki N-N gerilmesi, 700 cm^{-1} 'de tiyadiazol halkasındaki C-S-C gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.31). Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) 8,18 ppm'de O=C-NH-C kimyasal kayması (Şekil 7.32) gözlenmiştir. Karboksilli asit ve amit süstitüe bileşiklerin TGA (% TG) spektrumları karşılaştırıldığında ÇDKNT-COOH bileşiğinin 595 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar % 22,74'ünün bozunduğu gözlenmiştir. Ancak D8 bileşiğinin 534 $^{\circ}\text{C}$ 'de % 16,90'ının bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.33). TGA spektrumunda 55 $^{\circ}\text{C}$ 'de çözücü kaynaklı % 0,5'lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. 160-533 $^{\circ}\text{C}$ aralığında iki eşit büyüklükte kütle kaybı (240 $^{\circ}\text{C}$ 'de maksimum % 1,09 dTG/dk ve 303 $^{\circ}\text{C}$ 'de % 0,96 dTG/dk) tiyadiazol grubu parçalanarak uzaklaşmıştır. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.11).

D9 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2300 cm^{-1} 'de S-H gerilmesi, 1707 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi (1. amit bandı), 1549 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1538-1505 cm^{-1} 'de benzen halkasının asimetric ve simetric gerilmesi, 1397 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi (3. amit bandı), 1242-1142-1051-921 cm^{-1} 'de benzen halkasının parmak izi bölgesi, 730 cm^{-1} 'de benzen halkasındaki hidrojenlerin simetric düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.34). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumunda 8,36 ppm'de aromatik -C(sp²)-H kimyasal kayması ve 8,17 ppm'de (C-NH-C) kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.35). TGA (% TG) spektrumlarına göre ise ÇDKNT-COOH, 595 $^{\circ}\text{C}$ 'de % 22,74 bozunma gözlenirken D9 bileşiğinde 534 $^{\circ}\text{C}$ 'de % 8,40 bozunma gözlenmiştir (Şekil 7.36). D9 bileşiğinin TGA spektrumunda 150 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar % 1,3 kütle kaybı safsızlıkların uzaklaşmasına aittir. 203-540 $^{\circ}\text{C}$ aralığında aromatik benzen halkası parçalanarak uzaklaşmıştır. Dolayısıyla % 6 bir kütle kaybı gözlenmiştir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.12).

D10 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3317 cm^{-1} 'de amit için N-H gerilmesi, 3035 cm^{-1} 'de aromatik C=N gerilmesi, 1633 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi (1. amit bandı), 1552 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi (2. amit bandı), 1464 cm^{-1} 'de triazol halkasındaki C=N-N=C gerilmesi, 1380 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi (3. amit bandı), 1066 cm^{-1} 'de triazol halkasındaki N-N gerilmesi, 710 cm^{-1} 'de tiyadiazol halkasındaki NH₂ eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.37). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumu incelendiğinde 7,71 ppm'de -NH₂ gerilmesi, 8,25 ppm'de -NH- gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.38). Ayrıca D10 bileşiğinin TGA spektrumunda (% TG) 537 $^{\circ}\text{C}$ 'de % 13,02 bozunma gözlenmiştir (Şekil 7.39). D10 bileşiğinin TGA spektrumunda gözlenen ilk % 1,7 kütle kaybının 135 $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar olması,

safsızlıklardan kaynaklandığını işaret etmektedir. Sonraki 173-550 °C aralığındaki iki önemli bozulma triazol grubunun iki aşamada % 11 kütle kaybıyla gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.13).

D11 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3380 cm⁻¹ amit için N-H gerilmesi, 2918 cm⁻¹ alifatik CH₂ gerilmesi, 2845 cm⁻¹ alifatik CH₂ gerilmesi, 1717 cm⁻¹ C=O gerilmesi, 1421 cm⁻¹ N-H gerilmesi, 1364 cm⁻¹ C-N gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.40). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda 7,70 ppm CO-NH- kimyasal kayması, 3,45 ppm CO-NH-CH₂ kimyasal kayması, 2,73 ppm CO-NH-CH₂-CH₂ kimyasal kayması, 2,62 ppm NH₂-CH₂-CH₂-N- kimyasal kayması, 1,73 ve 1,79 ppm NH₂ kimyasal kaymaları, 2,92 ppm NH₂-CH₂-CH₂-N- kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.41-Şekil 7.42). D11 bileşiği için TGA spektrumunda (% TG), 573 °C’de bozunma % 39,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 7.43). D11 bileşiğinin TGA spektrumunda, 130 °C’ye kadar gözlenen %4 kütle kaybı safsızlıkların uzaklaştırılmasına aittir. 140-500 °C aralığındaki % 35 kütle kaybı (maksimum % 0,73 dTG/dk) ise trietil amin grubuna aittir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.14).

D12 bileşiğinin karakterizasyonu için FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3321 cm⁻¹ amit için N-H gerilmesi, 2920 cm⁻¹ alifatik CH₂ gerilmesi, 2851 cm⁻¹ alifatik CH₂ gerilmesi, 1718 cm⁻¹ C=O gerilmesi, 1573 cm⁻¹ N-H gerilmesi, 1365 cm⁻¹ C-N gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.44). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumunda 8,00 ppm CO-NH- kimyasal kayması, 3,54 ppm CO-NH-CH₂ kimyasal kayması, 3,33 ppm NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH- kimyasal kayması, 3,15 ppm NH ve NH₂ kimyasal kaymaları, 2,62 ppm CO-NH-CH₂-CH₂-NH kimyasal kayması, 2,34 ppm CH₂-CH₂-NH₂ kimyasal kayması, 2,39 ppm CH₂-CH₂-NH₂ kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.45). TGA spektrumunda (% TG), D12 bileşiğinin 574 °C’de % 25,83’ünün bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.46). D12 bileşiğinin TGA spektrumunda %4 kütle kaybı (% 0,73 dTG/dk) 120 °C’ye kadar hızla uzaklaşmıştır. 120-417 °C aralığında % 18 kütle kaybı iki seferde uzaklaşmıştır. Ayrılan grup etilen diamin gruplarının parçalanarak uzaklaşmasına aittir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.15).

Bir diğ er ç alışma, schiff bazı içeren bileşiklerin amit sentezi üzerinden ÇDKNT'lerin yüzeylerine kovalent modifikasyonla bağlanmas ıdır. Bu amaçla 2,2'-ditiyodianilin, aromatik 4-hidroksibenzaldehit, 3-hidroksinaftaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit aldehitleriyle 1:1 oranında kondensasyon reaksiyonuyla, serbest amin grubu içeren schiff bazları (Schiff bazı-1, Schiff bazı-2 ve Schiff bazı-3) sentezlenmiştir. Mikrodalga sentez yöntemiyle 10 dakika reaksiyon süresinde hızlı ısıtma ile elde edilen schiff bazları kinetik kontrollü ürünler olup 1:1 reaksiyon ürünleridir. Bu bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR spektrumu ile yapılmıştır. Schiff bazı-1 için FT-IR spektrumu incelendiğ inde 3461-3364 cm⁻¹'de NH₂ gerilmesi, 3061 cm⁻¹'de C-H (aromatik) gerilmesi, 1602 cm⁻¹'de -CH=N- gerilmesi, 1570 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilmesi, 743 cm⁻¹'de 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.47-Şekil 7.48). Schiff bazı-2 için FT-IR spektrumu incelendiğ inde 3462-3364 cm⁻¹'de NH₂ gerilmesi, 3062 cm⁻¹'de C-H (aromatik) gerilmesi, 1604 cm⁻¹'de -CH=N- gerilmesi, 1581 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilmesi, 744 cm⁻¹'de 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.49-Şekil 7.50). Schiff bazı-3 bileşiğ i için FT-IR spektrumunda 3460-3366 cm⁻¹'de NH₂ gerilmesi, 3060 cm⁻¹'de C-H (aromatik) gerilmesi, 1602 cm⁻¹'de -CH=N- gerilmesi, 1580-1553 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilmesi, 743 cm⁻¹'de 1,2-disubstitüe benzen halkası eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.51-Şekil 7.52). FT-IR ile karakterize edilen schiff bazları içerdikleri serbest -NH₂ grubu üzerinden ÇDKNT'e iç erdiğ i karboksilli asit üzerinden bağlanmıştır. Tepkime DCC üzerinden Steglich esterleşme reaksiyonu ile gerç ekleştirilmiştir.

D13 bileşiğ i, ÇDKNT-COOH bileşiğ inin 4-hidroksibenzil sübtitüe schiff bazı ile amit sentezi tepkimesi ile elde edilmiştir. D13 bileşiğ inin FT-IR ile karakterizasyonu incelendiğ inde başlıca amit ve aromatik schiff bazı bantlarının gözlendiğ i gözlenmiştir. Bu bantlar; 1714 cm⁻¹'de -CH=N- gerilmesi, 1535 cm⁻¹'de aromatik -C=C- gerilmesi, 1243 cm⁻¹'de N-H amit bandıdır (Şekil 7.53). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) karakterizasyonunda 9,32 ppm N=CH kimyasal kayması, 8,12 ppm CO-NH kimyasal kayması, 7,49 ppm C(sp²)-H kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.54). ÇDKNT-COOH bileşiğ inin TGA (% TG) spektrumunda 595 °C'de % 22,74'ünün bozunduğ u gözlenirken elde edilen D13 bileşiğ inin 564 °C'de % 9,20'sinin bozunduğ u gözlenmiştir (Şekil 7.55). D13 bileşiğ inde 150 °C'ye kadar %1'in altında bir kütle kayb ı safsızlıklar sebebiyle gözlenmiştir. 154-400 °C aralığ ında % 6 kütle kayb ı ve 400-560 °C aralığ ında % 2 kütle kayb ı gözlenmiştir. İlk kütle kayb ının meleküldeki fenolik ayrılmasıyla oluştuğ u, ikinci kayb ın ise CH=N grubundan

kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.16).

D14 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1712 cm^{-1} 'de $-\text{CH}=\text{N}-$ gerilmesi, 1541 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesi, 896 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ eğilmesi, 1247 cm^{-1} 'de N-H amit bandı gözlenmiştir (Şekil 7.56). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumu incelendiğinde 8,30 ppm CO-NH kimyasal kayması, 8,98 ppm N=CH kimyasal kayması, 7,25 ppm $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.57). ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA (% TG) spektrumunda $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 22,74'ünün bozunduğu gözlenirken elde edilen D14 bileşiğinin $574\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 12,03'ünün bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.58). D14 bileşiğinin TGA spektrumunda safsızlıklar sebebiyle $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dek % 1 kütle kaybı gözlenmiştir. $150\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında fenolik grubun ayrılması sebebiyle % 6 kütle kaybı söz konusudur. $300\text{-}580\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında benzen halkalarının parçalanması sebebiyle küçük parçalar halinde % 6 kütle kaybı gözlenmiştir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.17).

D15 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1712 cm^{-1} 'de $-\text{CH}=\text{N}-$ gerilmesi, 1538 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesi, 894 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ eğilmesi, 3259 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi, 1243 cm^{-1} 'de N-H amit bandı gözlenmiştir (Şekil 7.59). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) spektrumunda 8,95 ppm N=CH kimyasal kayması, 8,15 ppm CO-NH kimyasal kayması, 7,89 ppm $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ kimyasal kayması, 7,90 – 7,26 ppm $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 7.60). ÇDKNT-COOH bileşiğinin TGA (% TG) spektrumunda $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 22,74'ünün bozunduğu gözlenirken elde edilen D15 bileşiğinin $570\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 13,10'unun bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.61). D15 bileşiğinin TGA spektrumunda $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar % 1 safsızlıkların ayrılması gözlenmiştir. $130\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında % 4, $300\text{-}428\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında % 6 kütle kaybı (maksimumu % 0,68 dTG/dk), $430\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra küçük parçalar halinde % 2 kayıp gözlenmiştir. İlk kütle kaybı naftil grubunu, ikinci kütle kaybı benzen halkalarının parçalanmasını, son kütle kaybı ise karbonil gruplarının ayrılmasını göstermektedir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.18).

Son olarak dört adet aril süstitüe ÇDKNT bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşikler Suzuki-Coupling reaksiyonu ile palladyum katalizöründe sentezlenmiştir. Bu amaçla

ÇDNKT'lere mikrodalga destekli sentez cihazında 55 °C'de basınca dayanıklı tüp içerisinde bromlama yapılmıştır. Elde edilen ÇDKNT-Br bileşiği yıkandıktan sonra FT-IR ve TGA ile karakterize edilmiştir (Şekil 7.63-Şekil 7.62). ÇDKNT-Br bileşiğinde 150-490 °C aralığında % 7 kütle kaybı –Br ayrılmasına aittir. ÇDKNT-Br bileşiğinin aril boranik asit türevleriyle Pd₂(dba)₃ katalizöründe toluen içerisinde Suzuki Coupling reaksiyonuyla fenil sübtitüe ÇDKNT, α-naftil sübtitüe ÇDKNT, β-naftil sübtitüe ÇDKNT ve 1-pirenil sübtitüe ÇDKNT sentezlenmiştir.

D16 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1523-1536 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 940-1070 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosübtitüe benzen), 794-658 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi (monosübtitüe benzen) gözlenmiştir (Şekil 7.63). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumu çok az miktarda trifloroasetik asit (TFA) ilavesiyle çözünürlüğü artırılmış olup karakterizasyonda 7,42 ppm (para-C(sp²)-**H**) kimyasal kayması, 7,72 ppm (meta-C(sp²)-**H**) kimyasal kayması, 8,08 ppm (orto-C(sp²)-**H**) kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.64). TGA spektrumunda 492 °C'de ÇDKNT-Br % 7,70'inin bozunduğu gözlemlenirken, D16 bileşiğinin 509 °C'de 7,20'sinin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.65). D16 bileşiğinin TGA spektrumunda benzen halkasının parçalanarak uzaklaşması çok hızlı olarak gerçekleştiğinden 143-368 °C aralığında uzaklaşmıştır. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.20).

D17 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1519-1541 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 915-1012 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 702-672 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.66). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz, TCA) spektrumunda 7,73 ppm'de aromatik -C(sp²)-**H** kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.67). TGA spektrumunda 492 °C'de ÇDKNT-Br % 7,70'inin bozunduğu gözlemlenirken, D17 bileşiğinin 527 °C'de 6,00'sinin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.68). D17 bileşiğinin üç aşamada çok hızlı bozunması sonucu % 6 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.21).

D18 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 1522 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1400 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 998 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 663 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi, 863 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir (Şekil

7.69). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) 8,29 ppm'de -C(sp²)-H kimyasal kayması gözlenmiştir (Şekil 7.70). TGA spektrumunda 492 °C'de ÇDKNT-Br % 7,70'inin bozunduğu gözlemlenirken, D18 bileşiğinin 567 °C'de 6,40'ının bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.71). D18 bileşiği 150 °C'ye kadar % 0,7 bozulmaya uğramış olup içerdiği safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. 160-570 °C'de % 6 kütle kaybı (maksimumu % 0,41 dTG/dk) benzen halkalarının parçalanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.22).

D19 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3035 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesi, 1575 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1410 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 960 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 840 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi, 724 cm⁻¹ aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 7.72). ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) spektrumu incelendiğinde 7,52 ppm'de, 8,01 ppm'de, 8,18 ppm'de, 8,30 ppm'de ve 8,51 ppm'de aromatik kimyasal kaymaları gözlenmiştir (Şekil 7.73). TGA spektrumunda 492 °C'de ÇDKNT-Br % 7,70'inin bozunduğu gözlemlenirken, D19 bileşiğinin 574 °C'de 21,20'sinin bozunduğu gözlenmiştir (Şekil 7.74). D19 bileşiğinin TGA spektrumunda 180 °C'ye kadar % 0,8 safsızlıkların uzaklaştığı gözlenmiştir. 250-480 °C arasından (maksimumu % 1,70 dTG/dk) % 19 kütle kaybı pirenin halkasının parçalanması ile gözlenmiştir. Elde edilen dört adet aril süstitüe ÇDKNT bileşiği FT-IR, ¹H-NMR, TGA yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca TEM görüntüleri incelendiğinde nanotüpler üzerinde kalınlaşmalar ve kısalma mevcuttur (Tablo 7.23).

ÇDKNT'ler polar ve apolar çözücülerde genel olarak düşük çözünürlüğe sahiptir. Şekil 7.75'de ÇDKNT suda çözünmezken ÇDKNT-COOH ve D6 bileşiğinin suda dispersiyeye olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Şekil 7.76 incelendiğinde D6 bileşiği için su, etanol, diklorometan, kloroform ve DMSO en iyi çözücülerdir. Ancak NMR çalışmalarında kullanılan dötoro çözücülerde en iyi çözünürlük DMSO içerisinde gözlenmiştir. Ayrıca bazı çalışmalarda DMSO içerisine trikloroasetik asit (TCA) ilave edilerek çözünürlük artırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, sentezlenen ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, D1-D3 tiyol süstitüe ÇDKNT'leri ile D4-D7 glikol süstitüe ÇDKNT'lerin Ag⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını içeren sulu tuz çözeltisi karışımından

seçimli metal adsorbsiyonu incelenmiştir. 10^{-4} M 12 tuz çözeltisi karışımı, sabit adsorban miktarı, doğal pH ve sabit sıcaklıkta “Standart Adsorbsiyon Prosedürü” kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada elde edilen adsorbsiyon yüzdeleri Tablo 7.24’de verilmiştir.

Tablo 7.24 incelendiğinde Ag^+ iyonunun tiyol süstitüe ÇDKNT’lerle (D1-D3) ortalama düzeyde adsorbsiyona (D1: % 44,93; D2: % 55,55; D3: % 36,61) sahipken D4-D7 bileşikleri ile ÇDKNT-COOH bileşiğinin % 10 un altında (D4 hariç) adsorbsiyon yüzdesine sahiptir. ÇDKNT-COOH bileşiğinin gümüş iyonu ile adsorbsiyon yüzdesi çok düşüktür (% 0,07). ÇDKNT bileşiği için % 61,59 adsorbsiyon yüzdesi elde edilmiş olup, bir önceki adımda HCl çözeltisi ile yıkandığından ortamda $-Cl$ kalması sebebiyle gerçekleşmiş olması olasıdır. Bu sebeple ÇDKNT bileşiğinin Ag^+ iyonu ile adsorbsiyonuna dair net bir sonuç verilememiştir. Ag^+ iyonunun her bir ligant ile metal adsorbsiyonu yüzdesi Şekil 7.77’de çizgi dağılım grafiğinde verilmiştir. Ayrıca Ag^+ iyonunun her bir adsorban tarafından adsorbe edilen miktarının sütun dağılım grafiğinde karşılaştırmalı olarak gösterilmiş (Şekil 7.78) ve Tablo 7.24 daha iyi aydınlatılmıştır.

ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, D1, D2, D3, D4, D5, D6 ve D7 adsorbanları Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal adsorbatlarını % 0,5’in çok altında (ÇDKNT bileşiği potasyum iyonunu % 13,75 oranında adsorbe etmiştir) adsorbe ederek bu adsorbatlar için seçici ve uygun bir adsorban olmadıklarını göstermiştir (Tablo 7.24). Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} adsorbatları da benzer şekilde ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, D1, D2, D3, D4, D5, D6 ve D7 adsorbanları tarafından % 1’in altında adsorbe edilmiştir. Şekil 7.77 ve Şekil 7.78 bu verilerin oranını açık olarak göstermektedir.

Cu^{2+} adsorbatı, Tablo 7.24’ye göre D1, D2, D3, D4, D5, D6 ve D7 adsorbanları tarafından herhangi bir seçicilik göstermeksizin yaklaşık % 2-7 arasında adsorbsiyon yüzdesi ile adsorplanmıştır. ÇDKNT-COOH bileşiği Cu^{2+} iyonunu yaklaşık % 10 adsorbsiyon yüzdesiyle adsorplarken, ÇDKNT bileşiği % 0,5 adsorbsiyon yüzdesiyle adsorplanmıştır. Bununla beraber tiyol süstitüe ÇDKNT türevlerinin (D1, D2, D3) Cu^{2+} adsorbatını artan glkol köprüsü oranıyla doğru orantılı olarak daha az adsorbe ettiği gözlenmiştir (sırasıyla % 6,73 > % 5,89 > % 4,25). Bu durum artan glkol köprülerinin adsorbsiyonu azaltması ile açıklanabilir. Genel olarak Cu^{2+} adsorbatının adsorplanmasında gerçekleştirilen süstitüsyonların bakır (II) iyonunun adsorpsiyonunu artırdığı söylenebilir.

Pb²⁺ adsorbatı da Cu²⁺ adsorbatına benzer ancak nispeten daha iyi adsorbsiyon göstermiştir. Tablo 7.24'ye göre D1, D2, D3, D4, D5, D6 ve D7 adsorbanları yaklaşık % 7-11 arasında adsorbsiyon yüzdesi ile Pb²⁺ adsorbatını adsorplamıştır. ÇDKNT-COOH bileşiği diğer adsorbanlara kıyasla çok daha iyi bir yüzdeyle yaklaşık % 24 adsorbsiyon yüzdesi ile adsorplamıştır. Bununla beraber süstitüsyon içermeyen ÇDKNT bileşiği kurşun iyonunu adsorplamamıştır (% 0,35). Donör atom olarak oksijen içeren glikol türevleri seçicilik göstermeksizin daha iyi adsorplamıştır.

Cr³⁺ adsorbatının, D1, D2, D3 tiyol süstitüe ÇDKNT'ler tarafından % 14-17'si adsorbe edilmiştir. Ancak D4, D5, D6 ve D7 glikol süstitüe ÇDKNT'ler Cr³⁺ adsorbatını yaklaşık % 21-24 adsorbsiyon yüzdesi (D6 hariç) ile adsorblamayı başarmışlardır. ÇDKNT bileşiği ise krom (III) iyonunu diğer tüm süstitüent içeren ÇDKNT'lerden daha az adsorplamıştır (% 6,19). Bununla birlikte Cr³⁺ adsorbatının adsorpsiyonu için ÇDKNT-COOH bileşiği % 30 adsorbsiyon yüzdesi ile sentezlenen D1-D7 bileşiklerinden daha iyi bir adsorbsiyon yüzdesine sahiptir. Ayrıca uygulanan tüm adsorbanlar içerisinde en iyi adsorbsiyon yüzdesine sahip adsorbatlar arasındadır. Ancak gözle görünür bir seçiciliğe sahip değildir (Tablo 7.24).

Son olarak Fe³⁺ adsorbatı uygulanan tüm adsorbanların arasında en çok adsorbsiyon yüzdesine sahiptir. Tüm adsorbanlar % 60'ın üzerinde adsorbsiyon yüzdesine sahiptir. D1 ve D2 adsorbanları tiyol süstitüe adsorbanlar içerisinde oldukça yüksek adsorbsiyona (% 84,30 ve % 86,36) sahiptir. Ancak glikol ihtiva eden adsorbanlar genel olarak % 81'in üzerinde (D4 hariç D4: %74,11) adsorpsiyona sahiptir. ÇDKNT-COOH bileşiği ise % 65 adsorbsiyon oranına ve ÇDKNT bileşiği de % 72,72 adsorpsiyon oranına sahiptir (Tablo 7.24).

Adsorbatlar üzerinden tüm adsorbanların adsorbsiyon çalışmaları genel olarak incelendiğinde en çok adsorbsiyonu demir (III) iyonu gösterirken ikinci olarak krom (III) iyonu yüksek adsorbsiyon göstermiştir. Adsorbatların içerisinde en seçici adsorbat gümüş (I) iyonu olup tiyol süstitüe adsorbanlara daha yüksek adsorpsiyonla bağlanmıştır. Elde edilen adsorbanların alkali ve toprak alkali metal iyonlarına, canlı organizmasında önemli enzimatik ve biyoorganik işlevlere sahip çinko (II) iyonuna, mangan (II) iyonuna ilgi duymaması oldukça önemlidir.

Adsorbsiyon kapasitesi, q_e arttıkça adsorbsiyon oranı artmaktadır. D1 adsorbanı metal tuzları karışımından en çok demir (III) iyonu adsorplamıştır (D1 bileşiği için q_e : $1,50 \times 10^{-2}$). D1 adsorban bileşiği için adsorbsiyon oranı belirlenmeye çalışılan adsorbatlar adsorpsiyon kapasitelerine göre Tablo 7.25 kullanılarak büyükten küçüğe sıralanırsa $Fe^{3+} > Ag^+ > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} \gg K^+ > Na^+ > Mn^{2+} > Co^{2+} \geq Zn^{2+} \geq Ca^{2+} \geq Mg^{2+}$ şeklindedir. D2 adsorban bileşiği için bu sıralama $Fe^{3+} > Ag^+ > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} \gg Mg^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} \geq K^+ \geq Ca^{2+} \geq Na^+ \geq Zn^{2+}$ şeklindedir. D3 bileşiği için $Fe^{3+} > Ag^+ > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} \gg Mg^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} \geq Na^+ \geq K^+ = Mn^{2+}$ şeklindedir. D4 bileşiğinin adsorpsiyon sıralaması $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Ag^+ > Pb^{2+} > Cu^{2+} \gg Mg^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} \geq K^+ \geq Na^+$ şeklindedir. D5 adsorban bileşiği için adsorbsiyon sıralaması $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+ \gg Mg^{2+} > Mn^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Co^{2+} > K^+ > Zn^{2+}$ şeklindedir. D6 bileşiğinin adsorbsiyon yüzdesine göre sıralaması $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} \gg Mg^{2+} > Na^+ > Mn^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Co^{2+} > Zn^{2+}$ şeklindedir. Sentezlenen adsorbanlardan D7 ise şu şekilde adsorbsiyona sahiptir; $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+ \gg Mg^{2+} > Mn^{2+} > Na^+ > K^+ > Co^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+}$. ÇDKNT-COOH bileşiğinin ilgili adsorbatlara karşı adsorbsiyon yüzdesi büyükten küçüğe şu şekildedir; $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} \gg Mg^{2+} > Na^+ > Mn^{2+} > Co^{2+} > K^+ > Ag^+ > Ca^{2+} > Zn^{2+}$. Son olarak başlangıç bileşiği olan ÇDKNT bileşiğinin metal iyonlarına karşı adsorpsiyon yüzdesi büyükten küçüğe şu şekildedir; $Fe^{3+} > Ag^+ > K^+ > Cr^{3+} \gg Co^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$.

Doğal pH'ta (pH: 3,37), sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, karıştırma süresinin sabit tutularak D3 adsorban miktarı 5-10-15-20 mg olarak değiştirilmiş ve adsorban miktarının adsorbsiyona etkisi incelenmiştir. Şekil 5.79 incelendiğinde Ag^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Pb^{2+} adsorpsiyonunun adsorbat iyonlarının adsorban miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum “*Standart Adsorbsiyon Yöntemi*” kullanıldığında ortamda adsorblanmamış metal iyonlarının kaldığını, adsorban miktarının artmasıyla bu iyonların süstitüe edilmiş ÇDKNT'lerin serbest uçlarına bağlandığını göstermektedir.

Doğal pH'ta (pH: 3,36), sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, D3 adsorban miktarının, sabit tutularak karıştırma süresinin 1-2-3-4-5 saat olarak değiştirilmesiyle adsorban karıştırma süresinin adsorbsiyona etkisi incelenmiştir. Şekil 5.80 incelendiğinde çalkalama süresinin adsorbsiyon yüzdesi üzerine önemli bir etkisinin olduğu gözlenmemiştir. Ancak Ag^+ iyonunun karıştırma süresiyle doğru orantılı olarak adsorpsiyon yüzdesi arttığı gözlenmiştir. Co^{2+} iyonun adsorbsiyon yüzdesi standart adsorbsiyon prosedüründekinin

aksine 1-3-4-5 saat çalkalama sürelerinde arttığı gözlenmiştir.

Benzer şekilde doğal pH'ta (pH: 3,35), adsorbat konsantrasyonunun, D3 adsorban miktarının, karıştırma süresinin sabit tutulduğu, sıcaklığın, 25-35-45 °C olarak değiştirilmesiyle sıcaklığın adsorbisyona etkisi incelenmiştir. Şekil 5.82 incelendiğinde sıcaklığın adsorbisyon yüzdesi üzerine önemli bir etkisinin olduğu gözlenmemiştir. Gümüş iyonunun sıcaklığın artmasıyla adsorbisyonu % 1 oranında, kobalt (II) iyonunun adsorbisyonu ise % 2 oranında sıcaklık değişimi ile artmıştır. Potasyum, mangan (II), magnezyum, sodyum, kalsiyum ve çinko iyonlarının adsorbisyonu için sıcaklık değişimi adsorbisyon yüzdesini çok az değiştirmiştir. Ancak adsorbisyon yüzdesini % 1'in üstüne çıkmasını sağlayamamıştır. Sıcaklığın artması, krom iyonunun adsorbisyonunu yaklaşık % 3 oranında artırmıştır. Bakır iyonunun adsorbisyonuna sıcaklığın herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Krom (III) iyonunun sıcaklık arttıkça adsorbisyonu yaklaşık % 5 oranında artmıştır. Tüm adsorbatlar içerisinde demir (III) iyonunun adsorbisyonu % 26 oranla sıcaklığın artmasıyla artmıştır.

Son olarak ilave edilen tuz hacminin artmasının adsorbisyon yüzdesine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Doğal pH'ta (pH: 3,35), D3 adsorban miktarının, karıştırma süresinin sabit tutulduğu çalışmada kullanılan tuz çözeltisinin hacminin artmasıyla (Şekil 5.81), gümüş (I), krom (III), bakır (II), demir(III), kurşun (II) adsorbisyonunun azaldığı tespit edilmiştir.

Seçimli adsorbisyon çalışmalarında, oda sıcaklığında ve 2,81-3,55 pH aralığında, 12 metal tuzunun yarışmalı adsorbisyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında standart adsorbisyon metodu kullanılarak adsorbisyon türünün belirlenmesi, serbest Gibbs enerjisinin hesaplanması amacıyla adsorbisyon izotermi çizilmiş, adsorbisyon izotermi incelenmiştir. Seçimli adsorbisyon çalışmalarında en çok adsorbisyon gösteren Fe^{3+} , Cr^{3+} iyonları ve seçimli adsorbisyon gösteren Ag^+ iyonları seçilerek yeni bir çözelti karışımı oluşturulmuştur. İzoterm çalışmalarında doğal pH'ta, sıcaklığın, adsorban miktarının, karıştırma süresinin sabit tutularak $0,5 \times 10^{-4}$ – 1×10^{-4} – 5×10^{-4} – 10×10^{-4} – 20×10^{-4} M çözeltilerinden 20 ml kullanılarak adsorbisyonun adsorbat konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan ve daha az sayıda adsorbat türü içeren çalışmada Tablo 7.26'de verildiği üzere adsorbisyonun düşük konsantrasyonlarda daha yüksek olduğu yüksek konsantrasyonlarda da azaldığı tespit edilmiştir.

Adsorbsiyon türünün belirlenmesi amacıyla Tablo 7.27, Tablo 7.28 ve Tablo 7.29'de yer alan veriler kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi amacıyla Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG°) hesaplanmıştır. Eğer adsorbsiyon kendiliğinden gerçekleşiyorsa ΔG° değerleri negatiftir. ΔG° değerlerinin hesaplanması amacıyla denge sabiti (K_c) belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen K_c değerlerinin başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonuna karşı çizilen grafiğinin kayım değeri adsorbsiyonun genel denge sabiti'ni (K_c°) vermiştir (gümüş adsorbatı için Şekil 7.97-7.103; krom adsorbatı için Şekil 7.118-7.124; demir adsorbatı için Şekil 7.139-7.145). Gibbs eşitliği kullanılarak her bir adsorbanın her bir adsorbatı adsorbsiyonu için ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Serbest enerjinin negatif olması adsorbsiyonun kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini, pozitif olması ise gerçekleşmesi için enerjiye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

D1 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için -1791,04 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 2417,55 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -2797,29 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla demir (III) ve gümüş iyonlarının D1 adsorbanıyla adsorpsiyonu serbest enerjinin negatif olması sebebiyle istemlidir. Ancak krom (III) iyonunun adsorbsiyonu istemsizdir. Sıcaklık ile adsorpsiyon miktarının belirlenmesi çalışmasında da krom (III) iyonunun sıcaklık arttıkça daha çok adsorplanması bu durumu desteklemektedir. D2 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için -5462,95 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 4515,70 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -3291,54 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D2 adsorbanı için demir (III) ve gümüş iyonlarının adsorpsiyonu istemlidir. D3 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için 183,00 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 2538,15 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -1091,56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D4 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için 2884,96 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 1344,91 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -2823,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D5 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için 5043,39 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 1488,85 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -2947,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D6 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için 2584,78 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 1063,87 kJ/mol ve demir (III) iyonu için -3314,40 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. D7 adsorbanının ΔG° değeri incelendiğinde gümüş iyonunu adsorbsiyonu için 5941,21 kJ/mol, krom (III) iyonunu adsorbsiyonu için 1152,60 kJ/mol ve demir (III)

iyonu için -2742,62 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre D3-D4-D5-D6-D7 adsorbanları için sadece demir (III) iyonunun adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşmektedir (Tablo 7.27-Tablo 7.29).

Bir adsorpsiyonun hangi izoterme göre gerçekleştiği Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinin korelasyon sabitlerinin (R^2 değerleri) büyüklüğüne göre belirlenir. En büyük korelasyon sabitine sahip olan izoterme göre adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Her bir adsorbanın her bir metal iyonuna karşı adsorpsiyon izoterm türü, R^2 değerleri kıyaslanarak belirlenmiştir. D1, D2, D3, D4, D5, D6 ve D7 bileşiklerinin gümüş, krom (III) ve demir (III) iyonlarıyla adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri en küçük kareler yöntemi ile çizilmiş olup Şekil 7.83-7.96, Şekil 7.104-7.117 ve Şekil 7.125-7.138'de verilmiştir. Tiyol sübtitüe ÇDKNT'lerin (D1-D3) izoterm sabitleri Tablo 7.30'da ve glikol sübtitüe ÇDKNT'lerin (D4-D7) izoterm sabitleri de Tablo 7.31'de verilmiştir. Tiyol sübtitüe ÇDKNT'lerin R^2 değerleri (Tablo 7.30) incelendiğinde D1 bileşiğinin gümüş ve krom (III) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine (gümüş için $0,9150 > 0,0739$; krom (III) için $0,8652 > 0,0302$), demir (III) ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermine ($0,9713 > 0,8599$) uyum sağladığı söylenebilir. D2 bileşiği hem gümüş hem demir (III) iyonuyla Freundlich izotermine uygun adsorpsiyon (gümüş için $0,9607 > 0,7731$; demir (III) için $0,9458 > 0,6473$), krom (III) için Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon ($0,9744 > 0,3980$) göstermiştir. D3 bileşiğinin ise her bir iyon ile Freundlich izotermine uygun adsorpsiyon gösterdiği gözlenmiştir (gümüş için $0,9851 > 0,8685$; krom (III) için $0,9667 > 0,6705$ ve demir (III) için $0,9965 > 0,9583$).

Benzer şekilde glikol içeren ÇDKNT'lerin adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen R^2 değerleri en uygun izoterm türünün belirlenmesi amacıyla incelenmiştir (Tablo 7.31). D4 bileşiğinin krom (III) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine ($0,9468 > 0,7901$), demir (III) ile adsorpsiyonunun Freundlich izotermine ($0,9908 > 0,9078$) ve gümüş ile adsorpsiyonunun ise hem Langmuir hem de Freundlich izotermine ($0,9603 \geq 0,9513$) uyum sağladığı söylenebilir. D5 bileşiğinin hem gümüş hem krom (III) hem de demir (III) iyonuyla Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon göstermiştir (gümüş için $0,9521 > 0,6669$; krom (III) için $0,9772 > 0,0322$ ve demir (III) için $0,9958 > 0,8610$). D6 bileşiğinin hem krom (III) hem de demir (III) iyonları için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisine de uyum gösterdiği tespit edilmiştir (krom (III) için $0,9454 \geq 0,9446$ ve demir (III) için $0,9915 \geq 0,9734$). Ancak D6 bileşiğinin gümüş iyonuyla adsorpsiyonunun Langmuir

izotermine uygun olduğu görülmektedir ($0,9615 > 0,0362$). D7 bileşiğinin ise her bir iyon ile Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon gösterdiği gözlenmiştir (gümüş için $0,9291 > 0,7679$; krom (III) için $0,9314 > 0,0213$ ve demir (III) için $0,9993 > 0,9511$).

Ayrıca Langmuir izoterminden elde edilen adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) değerlerinin pozitif değerlere sahip olması çizilen Langmuir izotermelerinin uygunluğunu göstermektedir. Adsorbent maksimum adsorplama kapasitesinin artması adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir. Ayrıca pozitif değerler adsorbent-adsorbat kompleksleri için Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. D1 bileşiğinin demir iyonu ile adsorpsiyonuna ait q_{max} değerinin nispeten diğer metallere göre yaklaşık 10 kat büyük olması (54,64) demir (III) iyonunun karışımdan uzaklaştırılabilmesi için iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir. Benzer durum D2 adsorbanı için de geçerli olmasına rağmen D2 adsorbanının gümüş iyonunu adsorpsiyonu nispeten demir (III) iyonunu adsorblamasından yaklaşık 5-6 kat daha büyüktür ($q_{max} = 344,83$). Bu D2 bileşiğinin gümüş iyonunun seçimli adsorpsiyonu için çok iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir. D3, tiyol süstitüe ÇDKNT bileşiğinin ise D1 ve D2 bileşiğinin aksine demir (III) iyonunu çok adsorplamadığını göstermektedir. D3 nispeten krom (III) iyonunu demir (III) iyonuna kıyasla yaklaşık 20 kat iyi adsorplarken gümüşü de krom (III) iyonuna göre yaklaşık 3 kat daha iyi adsorplamaktadır (Tablo 7.30). Genel olarak tiyol grupları içeren bileşiklerle modifiye ÇDKNT'lerin gümüş iyonunun uzaklaştırılması için iyi bir adsorbandır. Ancak adsorpsiyonun yarışmalı olması sadece tek parametreye bakılarak adsorpsiyonun elverişliliğinin ortaya çıkması için yeterli değildir.

Langmuir ve Freundlich izotermelerinden hangisinin adsorpsiyon için belirlenmesinin arkasından Langmuir izotermine uygun olanların adsorpsiyonunun elverişliliğinin belirlenmesi amacıyla boyutsuz dağılma sabiti (R_L) hesaplanmıştır. Tablo 7.30 ve Tablo 7.31 incelendiğinde D1 bileşiğinin gümüş ve krom (III) iyonuna ait R_L değerinin $0 < 0,0021 < 1$ olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu, D2 bileşiğinin gümüş ve krom (III) iyonu ile adsorpsiyon izotermine R_L değerinin $0 < 0,0108$ ve $0,0047 < 1$ olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu, D3 bileşiğinin gümüş, krom (III) ve demir (III) iyonları için R_L değerinin $0 < R_L < 1$ olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Glikol içeren modifiye edilmiş ÇDKNT türevlerinin Langmuir izotermine elverişliliği incelendiğinde; D4 ve D6 bileşiklerinin gümüş, demir (III) ve krom (III) iyonlarını adsorpsiyonu için $0 < R_L < 1$ olduğundan elverişlidir. Ancak D5 bileşiğinin Langmuir izotermine göre tersinmez olduğu

($R_L=0$) gözlenmiştir. Son olarak D7 bileşiğinin ise gümüş ve demir (III) iyonlarının Langmuir izotermine elverişliliği durumunu sağladığı ($0 < R_L < 1$) gözlenmiştir.

Diğer taraftan, Langmuir izoterminden elde edilen K_L sabitlerinin de büyüklüğü adsorpsiyon için istenilen bir durumdur. Ancak Tablo 7.30 ve Tablo 7.31 incelendiğinde D1-D7 bileşiklerinin-metal kompleksleşmeleri için K_L sabitlerinin 0,15 den küçük olması (D5 adsorbanı-demir iyonu adsorpsiyonu için K_L sabiti 10,9478 olarak tespit edilmiştir.) bileşiklerin iyi birer adsorban olmadığını göstermektedir.

Freundlich izotermine elverişliliği izoterm grafiğinden elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu değerinin birden büyük olması ($n > 1$) adsorpsiyonun elverişliliğini ve fiziksel oluşunu, $n < 1$ olması ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir. Bu değer adsorban yüzeylerindeki bağlanmaların gerçekleşebileceği aktif yerlerin bir ölçüsüdür. Buna göre D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7 bileşiklerinin Tablo 7.30 ve Tablo 7.31’da yer alan n değerleri incelendiğinde tüm n değerlerinin 1’den küçük olması bileşiklerin Freundlich izotermine göre iyi birer adsorban olmadıklarını göstermektedir. Adsorpsiyon ise Freundlich izotermine göre istemsiz ve kimyasaldır. Diğer taraftan Freundlich izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi K_F sabitinin göreceli büyüklüğü iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir. Yani bu sabitin büyük olması istenilen bir durumdur. D1 bileşiğinin gümüş adsorpsiyonu için K_F sabitinin 282,3828 olması gümüş için iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir. Ancak D1 bileşiği-krom (III) iyonu kompleksi için K_F sabiti 28 kat daha düşüktür. Krom (III) iyonu için iyi bir adsorban olmasına rağmen gümüşten daha iyi bir seçiciliğe sahip değildir. D2 bileşiği 6,2806 ile D2 bileşiğinin en iyi adsorbanı olduğu adsorbat olan krom (III) iyonuna aittir. D3 ve D4 bileşiklerinin verilen konsantrasyonlarda seçiciliğinden bahsetmek pek mümkün değildir ($K_F < 1,5$). D5 ve D7 bileşiklerinin krom (III) iyonu ile adsorpsiyonu Freundlich izoterminden elde edilen K_F sabiti göz önüne alındığında çok iyi birer adsorban oldukları gözlenebilir (sırasıyla 25,9522 ve 19,8159). Ancak D6 bileşiğinin gümüş iyonuna ait K_F sabitinin 29,6909 olması iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

D3 bileşiğinin kükürt donor atomları (-S-) içermesi daha yumuşak karakterli bir konjuge asit olan Ag^+ iyonu ile kompleksleşme yapmasını sağlamaktadır. İyon-dipol etkileşimlerinin baskın olduğu demir-glikol kompleksi, toplam yük miktarının fazla olması sebebiyle en çok oluşan komplekstir. Krom (III) iyonunun adsorpsiyonunda, oktahedral kompleks yapısının oluşması artan çap sebebiyle demir (III) iyonu kadar adsorpsiyona sahip değildir.

Bu veriler ışığında ÇDKNT-COOH, D1-D7 bileşiklerine çoklu element içeren ortamlardan seçimli adsorpsiyon uygulanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesi verilerine göre D1, D2 ve D3 tiyol modifiye ÇDKNT bileşiklerinin çoklu element içeren matrikslerden demir (III) iyonunu en çok adsorbe ettiği gözlenmiştir. Ayrıca krom (III) iyonunu da makul değerlerde adsorbe etmiştir. Yapılan çalışmada tiyol süstitüe ÇDKNT bileşikleri gümüş iyonunu yüksek oranlarda adsorplayan moleküllerdir. ÇDKNT-COOH ve glikol süstitüe ÇDKNT bileşikleri ise gümüş iyonuna ilgi göstermemiştir. Daha çok demir (III) iyonu, krom (III) iyonuna ilgi göstermişlerdir. Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, izoterm eğrileri ve sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun doğasının belirlenmesi, adsorpsiyonun fiziksel mi kimyasal mı olduğunun belirlenmesi, çok tabakalı mı yoksa tek tabakalı mı olduğunun belirlenmesi, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin belirlenmesi, adsorpsiyonun elverişliliğinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve birçok parametre açısından izoterm adsorpsiyona uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen veriler arasında çoklu metal ortamlarından adsorpsiyon gerçekleştirildiğinden ve adsorpsiyonun yarışmalı olması sebebiyle bazı farklılıklar mevcuttur. Buna göre gerçekleştirilen adsorpsiyonların Langmuir ve Freundlich izotermine tamamen elverişli olduklarını söylemek mümkün değildir. Ancak R^2 değerlerinin oldukça büyük olması adsorpsiyonun gerçekleştiğinin ve adsorpsiyon işleminin tutarlı olduğunu göstermektedir. ÇDKNT-COOH ve D1-D7 bileşiklerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde tiyol (-SH) grubu içeren bileşiklerin gümüş için seçici olmakla birlikte demir (III) ve krom (III) iyonlarını, glikol (-OH) içeren bileşiklerin (sert bazlar) demir (III) ve krom (III) iyonlarının (sert asit) seçimli adsorpsiyonu için uygulanabilir. Yumuşak baz olan R-SH bileşiklerinin (D1-D3), yumuşak asit olan Ag^+ iyonunu seçici olarak yüksek oranda adsorplamıştır. Bu sonuçlar, bileşiklerin atık suların, çevre ve yüzey sularından, çeşme sularından demir (III) ve krom (III) iyonunun seçimli adsorpsiyonu için çok iyi bir adsorban oldukları ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Ayrıca ÇDKNT, D3 ve D6 bileşikleriyle yapılan tekli adsorpsiyon çalışmalarında, seçiciliği en yüksek gümüş iyonu, en yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip demir (III) iyonu ve adsorbanlara hiç adsorpsiyon göstermeyen potasyum iyonunun tekli metal adsorpsiyonları incelenmiştir. Şekil 7.146 ve Tablo 7.32 incelendiğinde, gümüş iyonunun tek iyon içeren çözelti ortamında D3 tiyol süstitüe ÇDKNT bileşiği tarafından çok yüksek oranlarla adsorplandığı gözlenmiştir. Herhangi bir süstitüsyon içermeyen ÇDKNT bileşiğinin Ag^+

adsorpsiyonu bir önceki aşamada yıkama amaçlı HCl çözeltisi kullanıldığından net olarak hesaplanamamıştır. D6 glikol süstitüe ÇDKNT bileşiği de çoklu element içeren çözelti ortamına göre tekli çözelti ortamından gümüş iyonunu % 28,92 adsorpsiyon yüzdesi ile adsorplamıştır. Demir (III) iyonunun hem D3 hem de D6 bileşikleri tarafından yüksek adsorpsiyon oranlarıyla adsorplandığı görülmektedir (sırasıyla % 66,59 ve % 74,56). Ancak ÇDKNT % 28'den daha az adsorpsiyonla demir (III) iyonunu adsorplamıştır. Potasyum iyonu hem serbest hidroksi (-OH) hem de serbest tiyol (-SH) grubu içeren bileşiklerde çoklu çözelti ortamından neredeyse hiç adsorplanamamasına rağmen tiyol grubu içeren tekli sulu çözelti ortamından D3 bileşiği tarafından % 5,57 adsorpsiyon yüzdesiyle adsorplanarak izole edilmiştir. ÇDKNT ise % 2,91 adsorpsiyon yüzdesiyle potasyum iyonunu uzaklaştırmıştır. Serbest Gibbs enerjilerine göre ÇDKNT bileşiğinin Ag⁺ iyonuyla, D3 bileşiğinin gümüş iyonuyla ve demir (III) iyonuyla, D6 bileşiğinin demir (III) iyonuyla adsorpsiyonu egzotermik olup kendiğilinden gerçekleşmektedir. Ancak diğer metal iyonlarıyla endotermik olup dışardan ısıya ihtiyaç duymaktadır.

Suzuki coupling reaksiyonuyla elde edilen aril süstitüe ÇDKNT bileşiklerin optik özelliklerinin belirlenmesi için fotoluminesans özellikleri belirlenmiştir. 25 °C'de genel dalga boyu taramaları yapılmış ve maksimum lüminesans gösterdikleri dalgaboyları belirlenmiştir. Şekil 7.147 incelendiğinde herhangi bir süstitüsyon içermeyen ÇDKNT bileşiğinin 525 nm dalgaboyunda $5,6 \times 10^2$ lüminesans şiddetine sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.148'de D16, D17, D18 ve D19 bileşiklerine ait dalgaboyu ve fotoluminesans şiddeti taramaları verilmiştir. En yüksek fotoluminesans şiddeti D19 bileşiğinde (~450 nm'de 5×10^5 a.u.) gözlenmiştir. İkinci en yüksek fotoluminesans şiddeti D18 bileşiğinde (~450 nm'de 5×10^4 a.u.), üçüncü en yüksek fotoluminesans şiddeti D17 bileşiğinde (480 nm'de 5×10^3 a.u.) ve en düşük fotoluminesans şiddeti (500 nm'de 1×10^3 a.u.) D16 bileşiğinde gözlenmiştir. D16 bileşiği fenil süstitüe ÇDKNT, D17 bileşiği α -naftil süstitüe ÇDKNT, D18 bileşiği β -naftil süstitüe ÇDKNT ve D19 bileşiği 1-pirenil süstitüe ÇDKNT bileşiklerini simgelemektedir. Bu verilere göre her eklenen aromatik benzen halkası fotoluminesans şiddetini 10 kat artırmıştır. Ayrıca eklenen benzen halkaları daha kısa dalga boylarına, maviye kaymaya sebep olmuştur. α -naftil ve β -naftil süstitüe ÇDKNT'lerin fotoluminesans eğrileri incelendiğinde α -naftil bileşiğinin daha yüksek fotoluminesansa sahip olduğu gözlenmiştir. Herbir bileşiğin spektrumunda geniş bantlar olması geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve/veya $n \rightarrow \pi^*$ olduğunu göstermektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri konjuge π bağı içeren sistemlerde gerçekleşirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise molekölün heteroatom içermesi durumunda

gözlenir. D16, D17, D18, D19 bileşiklerinin konjuge π bağları içermesi sebebiyle fotoluminesans geçişlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu söylenebilir. Diğer taraftan maksimum fotoluminesansa sahip dalgalı boyları kıyaslandığında $\text{ÇDKNT} > \text{D16} > \text{D17} > \text{D18} > \text{D19}$ şeklindedir ($525 \text{ nm} > 500 \text{ nm} > 480 \text{ nm} > 450 \text{ nm} \geq 450 \text{ nm}$).

ÇDKNT, D3, D16, D18, D19 bileşiklerinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 77 K ve 0-9,0 MPa basınç altında hidrojen depolama özellikleri belirlenmiştir (Şekil 7.149-Şekil 7.154). Şekil 7.149 incelendiğinde ÇDKNT bileşiğinin hidrojen gazı adsorpsiyonunun 0-9 MPa basınç aralığında yaklaşık 2 MPa basınca kadar % 0,4 civarında gözlenmiştir. Artan basınçla azalma göstermesine rağmen yüksek basınçlarda artan trende sahip olması sebebiyle, hidrojen depolama için daha yüksek basınçlarda daha yüksek performans göstereceği düşünülebilir. Şekil 7.150'de D3 bileşiğinin hidrojen depolama izotermi verilmiştir. Yüksek basınçlarda, basıncın artmasına bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Örneğin D3 molekülünün yüksek basınçlarda daha yüksek adsorpsiyon göstereceği grafikteki eğimden anlaşılmaktadır. Şekil 7.151'de verilen D16 bileşiğinin hidrojen depolama izotermi incelendiğinde yüksek basınçlarda artan eğimde bir hidrojen adsorpsiyonuna sahiptir. Ayrıca 9 MPa basınca kadar % 0,6 hidrojen gazı adsorpsiyonuna sahiptir. D18 bileşiğinin hidrojen gazı adsorpsiyon izotermi Şekil 7.152'da verilmiştir. Artan basınçla pozitif bir eğime sahip olması sayesinde, yüksek basınçlarda yüksek hidrojen depolama kapasitesine ulaşılması muhtemeldir. Son olarak D19 bileşiğinin Şekil 7.153'de verilen hidrojen adsorpsiyon izotermi incelendiğinde 9 MPa basınca ulaşmadan % 0,7 adsorpsiyon yüzdesine sahip olduğu gözlenmiştir. Son olarak Şekil 7.154'de ÇDKNT, D3, D18, D19, D16 bileşiklerinin 0-9 MPa basınç altında ve $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu izotermi verilmiştir. D16 ve D19 bileşiklerinin artan basınçla beraber hep artan bir hidrojen gazı adsorpsiyon izotermine sahip olması ve yüksek basınçlarda artan eğimde hidrojen gazı adsorpsiyon izotermine sahip olması sebebiyle hidrojen depolama için oldukça ümit vaat edici bileşiklerdir. Yüksek basınçlarda, piren halkası içeren D19 bileşiğinin, benzen halkası içeren D16 bileşiğinden daha yüksek eğime sahip olduğu gözlenmektedir. D19 bileşiğinin diğer bileşiklerden daha fazla hidrojen depolayabilmesinin sebebinin daha büyük alana sahip (4 adet iç içe geçmiş benzen halkası) piren halkasının boşluklar oluşturarak hidrojenin depolanabileceği daha fazla alan oluşturması olduğu söylenebilir. ÇDKNT ve D3 bileşiği karşılaştırıldığında, D3 bileşiğinin yüksek basınçlarda elde edilen adsorpsiyon izotermine eğiminin daha yüksek olması yüksek basınçlarda daha çok hidrojen tutabileceğini göstermektedir.

9. KAYNAKLAR

- [1] J. Liu *et al.*, “Fullerene Pipes,” *Science*, vol. 280, no. 5367, pp. 1253–1256, 1998.
- [2] S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, and S. Iijima, “Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 328, no. 4–6, pp. 374–380, 2000.
- [3] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, “Storage of hydrogen in sinle-walled carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 386, pp. 377–379, 1997.
- [4] M. J. O’Connell *et al.*, “Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 297, no. 5581, pp. 593–596, 2002.
- [5] J. Yadav, “Fullerene : Properties , Synthesis and Application,” *Res. Rev. J. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–6, 2017.
- [6] J. Wang, X. Ma, G. Fang, M. Pan, X. Ye, and S. Wang, “Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1985–1992, 2011.
- [7] T. Lin, A. Vardhan Bajpai, A. A. Tao Ji, and L. A. Dai, “Chemistry of Carbon Nanotubes,” *Aust. J. Chem*, vol. 56, pp. 635–651, 2003.
- [8] J. J. Miller, *The Handbook of Nanotechnology.*, (John) Wiley (& Sons, Inc.) Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [9] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, 1st edition. Berlin, Germany: Springer, 2004.
- [10] B. O. Küçükyıldırım and A. A. Eker, “Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanlari,” *Mühendis ve Makina*, vol. 53, no. 630, pp. 34–44, 2012.
- [11] Y. Gogotsi, J. A. Libera, and M. Yoshimura, “Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 12, pp. 2591–2594, 2000.
- [12] N. I. Alekseev *et al.*, “Formation of Carbon Nanostructures in Electrolytic Production of Alkali Metals,” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 12, pp. 1944–1947, 2005.
- [13] M. B. KOÇ, “Nanotüpler,” Lisans Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2003.
- [14] C. Y. Hong, Y. Z. You, and C. Y. Pan, “Synthesis of water-soluble multiwalled carbon nanotubes with grafted temperature-responsive shells by surface RAFT polymerization,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 2247–2254, 2005.

- [15] M. Hadavifar, N. Bahramifar, H. Younesi, and Q. Li, "Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups," *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 217–228, 2014.
- [16] W. Mormann, Y. Lu, X. Zou, and R. Berger, "Modification and Grafting of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Bisphenol-A- polycarbonate," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 209, pp. 2113–2121, 2008.
- [17] Z. Li *et al.*, "Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions," *Anal. Chim. Acta*, vol. 632, no. 2, pp. 272–277, 2009.
- [18] Y. Wang, Z. Iqbal, and S. V Malhotra, "Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, pp. 96–101, 2005.
- [19] N. Karousis, N. Tagmatarchis, and D. Tasis, "Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 9, pp. 5366–5397, 2010.
- [20] S. W. Kim *et al.*, "Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 1, pp. 3–33, 2012.
- [21] L. Xing and T. Imae, "Size-controlled in situ synthesis of metal nanoparticles on dendrimer-modified carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 6, pp. 2416–2420, 2007.
- [22] K. C. Hwang, "Efficient cleavage of carbon graphene layers by oxidants," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 04, no. 2, pp. 173–174, 1995.
- [23] S. C. S. Tsang, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide," *Nature*, vol. 362, no. 6420, pp. 520–522, 1993.
- [24] H. Hiura, T. W. Ebbesen, and K. Tanigaki, "Opening and Purification of Carbon Nanotubes in High Yields," *Adv. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 275–276, 1995.
- [25] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, and M. J. Heben, "A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube (SWNT) Materials.," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 16, pp. 1354–1358, 1999.
- [26] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M. J. Treacy, "Purification of single-shell nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 611–613, 1998.
- [27] Z. Liu, Z. Yuan, W. Zhou, L. Peng, and Z. Xu, "Co / carbon-nanotube monometallic system : the effects of oxidation by nitric acid," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 12, pp. 2518–2521, 2001.

- [28] A. M. Da Silva, H. F. Dos Santos, and P. Giannozzi, "Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 582, pp. 123–128, 2013.
- [29] C.-M. Yang *et al.*, "Selective Removal of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Diameters by Using Nitric and Sulfuric Acids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19242–19248, Oct. 2005.
- [30] K. H. An *et al.*, "A diameter-selective chiral separation of single-wall carbon nanotubes using nitronium ions," *J. Electron. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 235–242, 2006.
- [31] I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso, "Interaction of narrow carbon nanotubes with nitronium tetrafluoroborate salts," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 21, pp. 1–9, 2008.
- [32] K. H. An *et al.*, "A Diameter-Selective Attack of Metallic Carbon Nanotubes by Nitronium Ions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 14, pp. 5196–5203, Apr. 2005.
- [33] W. Xue and P. Li, "Dielectrophoretic Deposition and Alignment of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, D. S. Yellampalli, Ed. Intech, 2011, pp. 171–190.
- [34] J. Chen *et al.*, "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science.*, vol. 282, no. 5386, pp. 95–98, 1998.
- [35] M. A. Hamon *et al.*, "Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 834–840, 1999.
- [36] B. Pan, D. Cui, R. He, F. Gao, and Y. Zhang, "Covalent attachment of quantum dot on carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 417, no. 4–6, pp. 419–424, 2006.
- [37] E. Zeynalov *et al.*, "The peculiar behavior of functionalized carbon nanotubes in hydrocarbons and polymeric oxidation environments," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 9, pp. 988–1006, 2017.
- [38] S. Zdanowska *et al.*, "Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells," *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 22–26, 2016.
- [39] J. F. Colomer, R. Marega, H. Traboulsi, M. Meneghetti, G. Van Tendeloo, and D. Bonifazi, "Microwave-assisted bromination of double-walled carbon nanotubes," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 20, pp. 4747–4749, 2009.
- [40] L. G. Bulusheva *et al.*, "Bromination of double-walled carbon nanotubes," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 14, pp. 2708–2715, 2012.

- [41] I. Mazov *et al.*, “Direct vapor-phase bromination of multiwall carbon nanotubes,” *J. Nanotechnol.*, vol. 2012, 2012.
- [42] S. L. Avilés-Barreto and D. Suleiman, “Effect of single-walled carbon nanotubes on the transport properties of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 474, pp. 92–102, 2015.
- [43] R. Afrin, N. A. Shah, M. Abbas, M. Amin, and A. S. Bhatti, “Sensors and Actuators A : Physical Design and analysis of functional multiwalled carbon nanotubes for infrared sensors,” *Sensors Actuators A 203*, vol. 203, pp. 142–148, 2013.
- [44] G. Jiang, L. Wang, C. Chen, X. Dong, T. Chen, and H. Yu, “Study on attachment of highly branched molecules onto multiwalled carbon nanotubes,” *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 2085–2089, 2005.
- [45] T. Wu and Y. J. Yuan, “Alkynylation of carbon nanotube by a peptide bond,” *Mater. Lett.*, vol. 133, pp. 64–66, 2014.
- [46] A. Profumo *et al.*, “Multiwalled carbon nanotube chemically modified gold electrode for inorganic as speciation and Bi(III) determination,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 12, pp. 4194–4199, 2006.
- [47] J. K. Lim *et al.*, “Selective thiolation of single-walled carbon nanotubes,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 2, pp. 521–527, 2003.
- [48] Y. Lin, B. Zhou, K. A. S. Fernando, P. Liu, L. F. Allard, and Y. P. Sun, “Polymeric carbon nanocomposites from carbon nanotubes functionalized with matrix polymer,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 19, pp. 7199–7204, 2003.
- [49] J. S. Jeong *et al.*, “Fabrication of MWNTs / nylon conductive composite nanofibers by electrospinning,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, pp. 1839–1843, 2006.
- [50] L. Qiu, Y. Chen, Y. Yang, L. Xu, and X. Liu, “A Study of Surface Modifications of Carbon Nanotubes on the Properties of Polyamide 66 / Multiwalled Carbon Nanotube Composites,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [51] J. Xu, P. Yao, X. Li, and F. He, “Synthesis and characterization of water-soluble and conducting sulfonated polyaniline / para -phenylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes nano-composite,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 151, pp. 210–219, 2008.
- [52] R. Li *et al.*, “Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples,” *Microchim. Acta*, vol. 172, no. 3–4, pp. 269–276, 2011.
- [53] Z. Zang, Z. Hu, Z. Li, Q. He, and X. Chang, “Synthesis, characterization and

- application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 958–963, 2009.
- [54] P. Santhosh, K. M. Manesh, A. Gopalan, and K. P. Lee, “Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine-Fabrication and performance,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 125, no. 1, pp. 92–99, 2007.
- [55] C. Te Hsieh, H. Teng, W. Y. Chen, and Y. S. Cheng, “Synthesis, characterization, and electrochemical capacitance of amino-functionalized carbon nanotube/carbon paper electrodes,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4219–4229, 2010.
- [56] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, and S. S. Wong, “Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 17–29, 2005.
- [57] G. Gabriel *et al.*, “Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 10, pp. 1891–1897, 2006.
- [58] S. Caddick and R. Fitzmaurice, “Microwave enhanced synthesis,” *Tetrahedron*, vol. 65, no. 17, pp. 3325–3355, 2009.
- [59] I. J. Cutress, F. Marken, and R. G. Compton, “Microwave-assisted electroanalysis: A review,” *Electroanalysis*, vol. 21, no. 2, pp. 113–123, 2009.
- [60] S. C. Motshekga, S. K. Pillai, S. Sinha Ray, K. Jalama, and R. W. M. Krause, “Recent trends in the microwave-assisted synthesis of metal oxide nanoparticles supported on carbon nanotubes and their applications,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [61] P. Benito *et al.*, “Production of carbon nanotubes from methane Use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 149, no. 1–3, pp. 455–462, Jul. 2009.
- [62] J. Wang, “Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review,” *Electroanalysis*, vol. 17, no. 1, pp. 7–14, 2005.
- [63] P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, and P. M. Ajayan, “Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine,” *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, vol. 41, no. 1, pp. 121–125, 1996.
- [64] A. Merkoci, Y. Lin, M. Musameh, and J. Wang, “Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes,” *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 10, pp. 743–746, 2002.
- [65] R. G. Compton, G. G. Wildgoose, and E. L. S. Wong, “Carbon Nanotube-Based Sensors and Biosensors,” 1st ed., A. Merkoçi, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp.

1–37.

- [66] S. Shahrokhian and L. Fotouhi, “Carbon paste electrode incorporating multi-walled carbon nanotube/cobalt salophen for sensitive voltammetric determination of tryptophan,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 123, no. 2, pp. 942–949, 2007.
- [67] S. Shahrokhian and H. R. Zare-Mehrjardi, “Simultaneous voltammetric determination of uric acid and ascorbic acid using a carbon-paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes/nafion and cobalt(II)-nitrosalophen,” *Electroanalysis*, vol. 19, no. 21, pp. 2234–2242, 2007.
- [68] S. Shahrokhian and H. R. Zare-Mehrjardi, “Application of thionine-nafion supported on multi-walled carbon nanotube for preparation of a modified electrode in simultaneous voltammetric detection of dopamine and ascorbic acid,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 22, pp. 6310–6317, 2007.
- [69] Y. C. Tsai, J. M. Chen, and F. Marken, “Simple cast-deposited multi-walled carbon nanotube/Nafion™ thin film electrodes for electrochemical stripping analysis,” *Microchim. Acta*, vol. 150, no. 3–4, pp. 269–276, 2005.
- [70] L. Xiao, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton, “Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 620, no. 1–2, pp. 44–49, 2008.
- [71] M. Pandurangappa and G. K. Raghu, “Chemically Modified Carbon Nanotubes: Derivatization and their Applications,” *Carbon Nanotub. Appl. Electron Devices*, 2008.
- [72] B. Neises and W. Steglich, “Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 17, no. 7, pp. 522–524, 1978.
- [73] V. Gilles *et al.*, “A New, Simple and Efficient Method of Steglich Esterification of Juglone with Long-Chain Fatty Acids: Synthesis of a New Class of Non-Polymeric Wax Deposition Inhibitors for Crude Oil,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, pp. 74–83, 2015.
- [74] S. R. Chemler, D. Trauner, and S. J. Danishefsky, “The B-alkyl Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction: Mechanistic Study, and Applications in Natural Product Synthesis,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 40, no. 24, pp. 4544–4568, 2001.
- [75] M. Çağlı, “Süstitüe Karbazollerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Hesapsal Çalışmaları,” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2014.
- [76] N. Miyaura and A. Suzuki, “Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 7, pp. 2457–2483, Nov. 1995.

- [77] T. L. Libraries, "Suzuki-Miyaura Coupling," *Department of Education Open Textbook Pilot Project, the UC Davis Office of the Provost, the UC Davis Library, the California State University Affordable Learning Solutions Program, and Merlot.* [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Catalysis/Catalyst_Examples/Suzuki-Miyaura_Coupling](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Catalysis/Catalyst_Examples/Suzuki-Miyaura_Coupling). [Accessed: 16-Dec-2019].
- [78] C. A. Dyke and J. M. Tour, "Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 5, pp. 1156–1157, 2003.
- [79] F. Cheng and A. Adronov, "Suzuki coupling reactions for the surface functionalization of single-walled carbon nanotubes," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 5389–5391, 2006.
- [80] J.-X. Wang, Z. L. Y. Hu, B. Wei, and L. Bai, "Microwave-promoted palladium catalysed Heck cross coupling reaction in water," *J. Chem. Res.*, vol. 2000, no. 10, pp. 484–485, 2009.
- [81] B. Višić *et al.*, "Direct Synthesis of Palladium Catalyst on Supporting WS₂ Nanotubes and its Reactivity in Cross-Coupling Reactions," *Chem. - An Asian J.*, vol. 10, no. 10, pp. 2234–2239, 2015.
- [82] A. M. P. Salvo, V. La Parola, L. F. Liotta, F. Giacalone, and M. Gruttadauria, "Highly Loaded Multi-Walled Carbon Nanotubes Non-Covalently Modified with a Bis-Imidazolium Salt and their Use as Catalyst Supports," *Chempluschem*, vol. 81, no. 5, pp. 471–476, 2016.
- [83] A. R. Hajipour and Z. Khorsandi, "Immobilized Pd on (S)-methyl histidinate-modified multi-walled carbon nanotubes: A powerful and recyclable catalyst for Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reactions in green solvents and under mild conditions," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 30, no. 5, pp. 256–261, 2016.
- [84] A. Ben-Yahia, M. Naas, N. El Brahmi, S. El Kazzouli, J.-P. Majoral, and E. M. E. and G. Guillaumet, "Microwave-assisted Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of Free (NH) 3-Bromindazoles," *Current Organic Chemistry*, vol. 17, no. 3. pp. 304–309, 2013.
- [85] F. Yang *et al.*, "Pd/PdO nanoparticles supported on carbon nanotubes: A highly effective catalyst for promoting Suzuki reaction in water," *Catal. Today*, vol. 256, pp. 186–192, 2015.

- [86] D. V. Jawale *et al.*, “Room temperature Suzuki coupling of aryl iodides, bromides, and chlorides using a heterogeneous carbon nanotube-palladium nanohybrid catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 2388–2392, 2015.
- [87] S. Kayacan, “Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2007.
- [88] A. Elmas, “Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014.
- [89] M. Demir, “Deniz Ve Tatlı Su Makrofitleri Üzerine Etidyum Bromür’ün Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2014.
- [90] A. Balcı, “Astrazon Kırmızısı Ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 2018.
- [91] A. Şahan, “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
- [92] İlkün Orbak, “Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi,” Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [93] S. Kumar, S. N. Upadhyay, and Y. D. Upadhyay, “Removal of Copper by Adsorption on Fly Ash,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 37, no. 4, pp. 281–290, 1987.
- [94] B. Dai *et al.*, “Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 219–220, pp. 103–110, 2012.
- [95] B. Çiçek and Ü. Çalışır, “Bazı karbazol schiff bazlarının katyon bağlama özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi,” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 19, no. 2, pp. 246–256, 2017.
- [96] M. Czikkely, E. Neubauer, I. Fekete, P. Ymeri, and C. Fogarassy, “Review of heavy metal adsorption processes by several organic matters from wastewaters,” *Water (Switzerland)*, vol. 10, no. 10, pp. 1–15, 2018.
- [97] J. Ali *et al.*, “Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 332, no. September 2017, pp. 387–397, 2018.
- [98] D. T. Sun *et al.*, “Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal-Organic Framework/Polydopamine Composite,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp.

- 349–356, 2018.
- [99] K. Tizaoui, B. Benguella, and B. Makhoukhi, “Selective adsorption of heavy metals (Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺) from aqueous solutions onto natural marne clay,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 142, pp. 252–259, 2019.
- [100] Z. Aksu and D. Akpinar, “Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 7, no. 3, pp. 183–193, 2001.
- [101] D. Kara, “Removal of Boron from Aqueous Solution by 2,3-Dihydroxybenzaldehyde Modified Silica Gel,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 226, no. 7, 2015.
- [102] Y. Turhan, P. Turan, M. Doğan, M. Alkan, H. Namli, and Ö. Demirbaş, “Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 6, pp. 1883–1895, 2008.
- [103] M. Doğan, A. Türkyılmaz, M. Alkan, and Ö. Demirbaş, “Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties,” *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 257–270, 2009.
- [104] A. Duran, M. Tuzen, and M. Soylak, “Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 466–471, 2009.
- [105] İ. I. Gürten, “Çay Atığından Adsorbent Üretimi Ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [106] A. Dabrowski, “Adsorption - from theory to practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [107] M. Alkan, B. Kalay, M. Doğan, and Ö. Demirbaş, “Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 867–876, 2008.
- [108] M. L. Menezes, J. C. Moreira, and J. T. S. Campos, “Adsorption of Various Ions from Acetone and Ethanol on Silica Gel Modified with 2-, 3-, and 4-Aminobenzoate,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 179, no. 204, pp. 207–210, 1996.
- [109] A. Maquleira, H. A. M. Elmahadi, and R. Puchades, “Immobilized Cyaaobacteria for On-Line Trace Metal Enrichment by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 66, no. 21, pp. 3632–3638, 1994.
- [110] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, and M. Mer’eb, “Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 6, pp. 533–540, 2002.

- [111] J. de P. Peter Atkins, *Atkins' Physical Chemistry*, Ninth Edit. New York: Oxford University Press, 2010.
- [112] H. Swenson and N. P. Stadie, "Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review," *Langmuir*, vol. 35, no. 16, pp. 5409–5426, 2019.
- [113] I. Langmuir, "The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I. Solids.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, Nov. 1916.
- [114] F. Tümsük and B. Karabacakoğlu, "Nikel (II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu," *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.*, vol. 14, no. 2, pp. 1–6, 2012.
- [115] M. Alkan and M. Dogan, "Adsorption of Copper (II) onto Perlite," *J. Colloid Interface Sci.* 243, vol. 243, pp. 280–291, 2001.
- [116] M. Teker, M. Imamoğlu, and Ö. Saltabaş, "Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls," *Turkish J. Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 185–191, 1999.
- [117] Anonim, "Aktif Karbon Filtreler Ve Özellikleri," *Kmc Arıtma Sistemleri San. Ve Tic. Ltd. Şti.*, 2013. [Online]. Available: <http://www.kmcsuaritmasistemleri.com/aktif-karbon-filtre-ozellikleri,2,683,1>. [Accessed: 09-Dec-2019].
- [118] L. Li, Y. Huang, Y. Wang, and W. Wang, "Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 631, no. 2, pp. 182–188, 2015.
- [119] M. Tuzen, K. O. Saygi, and M. Soylak, "Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 2, pp. 632–639, 2008.
- [120] S. Vellaichamy and K. Palanivelu, "Preconcentration and separation of copper , nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1131–1139, 2011.
- [121] X. Zhao, N. Song, and Q. Jia, "Determination of Cu , Zn , Mn , and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry," *Microchim. Acta*, vol. 166, pp. 329–335, 2009.
- [122] Y. F. Yin, T. Mays, and B. McEnaney, "Molecular simulations of hydrogen storage in carbon nanotube arrays," *Langmuir*, vol. 16, no. 26, pp. 10521–10527, 2000.
- [123] G. E. Froudakis, "Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures," *Mater. Today*, vol. 14, no. 7–8, pp. 324–328, 2011.

- [124] Y. E. Saribuğa, “Hidrojen Üretimi ve Depolanması Nanoteknoloji ile Artık Daha Kolay,” *Elektrik Port*, 2013. [Online]. Available: <https://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/hidrojen-uretimi-ve-depolanmasi-nanoteknoloji-ile-artik-daha-kolay/8457#ad-image-0>. [Accessed: 12-Dec-2019].
- [125] S. Embed and L. Public, “Alternatif Enerji Kaynağı Hidrojen ve Hidrojen Depolama Sistemleri,” pp. 1–10, 2016.
- [126] G. E. Froudakis, “Hydrogen interaction with carbon nanotubes: A review of ab initio studies,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 17, pp. 453–465, 2002.
- [127] A. C. Dillon *et al.*, “Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes,” in *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 2009, pp. 1–18.
- [128] A. Hosseini, A. A. Ghoreyshi, K. Pirzadeh, and M. Mohammadi, “Enhancement of hydrogen storage on multi-walled carbon nanotube through KOH activation and nickel nanoparticle deposition,” *Trans. C Chem. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 3, pp. 1230–1240, 2017.
- [129] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, “High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures,” *Science.*, vol. 285, no. 5424, pp. 91–93, 1999.
- [130] R. T. Yang, “Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes – revisited,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 2, pp. 623–626, 2000.
- [131] Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., and Dresselhaus M. S., “Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature,” *Science.*, vol. 286, no. 5442, pp. 1127–1129, 1999.
- [132] M. G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, “Hydrogen storage using physisorption –materials demands,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 72, pp. 619–623, 2001.
- [133] M. Ritschel *et al.*, “Hydrogen storage in different carbon nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 2985–2987, 2002.
- [134] H. Kajiura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata, and Y. Murakami, “Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 7, pp. 1105–1107, 2003.
- [135] C. Liu, Y. Chen, C. Z. Wu, S. T. Xu, and H. M. Cheng, “Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 2, pp. 452–455, 2010.
- [136] F. Zhai *et al.*, “Significantly improved dehydrogenation of LiAlH₄ destabilized by

- MnFe₂O₄ nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 22, pp. 11939–11945, 2012.
- [137] Q. Wan, P. Li, Z. Li, F. Zhai, X. Qu, and A. A. Volinsky, “Improved Hydrogen Storage Performance of MgH₂ – LiAlH₄ Composite by Addition of MnFe₂O₄,” *J. Phys. Chem.*, vol. 117, no. 51, pp. 26940–26947, 2013.
- [138] M. Ismail, “Influence of different amounts of FeCl₃ on decomposition and hydrogen sorption kinetics of MgH₂,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 6, pp. 2567–2574, 2013.
- [139] M. Ismail, N. Juahir, and N. S. Mustafa, “Improved Hydrogen Storage Properties of MgH₂ Co-Doped with FeCl₃ and Carbon Nanotubes,” *J. ph*, vol. 118, no. 33, pp. 18878–18883, 2014.
- [140] G. E. Froudakis *et al.*, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 1. 2007.
- [141] F. Clabau *et al.*, “Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 3904–3912, Jul. 2005.
- [142] O. Poleshchuk, “Characterization Of A New Plastic Scintillation Material And Comparison With Liquid Bc-501a Scintillator,” University Of Jyväskylä, 2015.
- [143] R. K. Tamrakar, D. P. Bisen, C. S. Robinson, I. P. Sahu, and N. Brahme, “Ytterbium Doped Gadolinium Oxide (Gd₂O₃: Yb³⁺) Phosphor: Topology , Morphology , and Luminescence Behaviour,” *Indian J. Mater. Sci.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [144] J. Liqiang *et al.*, “Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 12, pp. 1773–1787, 2006.
- [145] B. Çiçek, Ü. Çalışır, M. Tavashlı, R. Tülek, and A. Teke, “Synthesis and optical characterization of novel carbazole Schiff bases,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1153, pp. 42–47, 2018.
- [146] T. Okazaki *et al.*, “Photoluminescence quenching in peapod-derived double-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 15, p. 153404, 2006.
- [147] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, “Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 298, no. 5602, pp. 2361–2366, 2002.
- [148] J. Chen *et al.*, “Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes,” *Science*, vol. 310, pp. 1171–1174, 2005.
- [149] R. B. Weisman and S. Subramoney, “Carbon nanotubes,” *Electrochem. Soc.*

- Interface*, vol. Summer, pp. 42–46, 2006.
- [150] Y. Kim and H. Kim, “Structural modifications of multiwalled carbon nanotubes and their effects on optical properties,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 1, p. 2169, 2013.
- [151] T. Hertel *et al.*, “Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 511–514, 2005.
- [152] S. Yang, A. N. Parks, S. A. Saba, P. L. Ferguson, and J. Liu, “Photoluminescence from Inner Walls in Double-Walled Carbon Nanotubes: Some Do, Some Do Not,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4405–4410, Oct. 2011.
- [153] J. Li, T. Tang, X. Zhang, S. Li, and M. Li, “Dissolution, characterization and photofunctionalization of carbon nanotubes,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 22, pp. 4351–4353, 2007.
- [154] B.-Z. Yu, Z. Yang, Y.-J. Su, and H.-L. Li, “Photoluminescence and electronic interaction of multi-walled carbon nanotubes conjugated with oxadiazole materials,” *Mater. Electron. Eng.*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [155] G. Prabhavathi, M. Arjun, and R. Yamuna, “Synthesis, characterization and photoluminescence properties of tetra(aminophenyl) porphyrin covalently linked to multi-walled carbon nanotubes,” *J. Chem. Sci.*, vol. 129, no. 6, pp. 699–706, 2017.
- [156] L. Carson *et al.*, “Synthesis and characterization of chitosan-carbon nanotube composites,” *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 6–7, pp. 617–620, 2009.
- [157] P. X. Hou, S. Bai, Q. H. Yang, C. Liu, and H. M. Cheng, “Multi-step purification of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 1, pp. 81–85, 2002.
- [158] Z. Öztürk, D. A. Köse, B. Öztürk, and A. Asan, “Bazı metal organik kafes yapılı bileşiklerin hidrojen depolama performanslarının incelenmesi,” *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.*, vol. 28, no. 2, pp. 233–238, 2013.
- [159] J. F. Friedrich *et al.*, “Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 13, pp. 3884–3894, 2010.

EKLER

EK A: ÇDKNT bileşiminin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen

Pressure (mbar)	Pressure (MPa)	Excess Adsorption (μmol)	Excess Adsorption (%)
-0,35	0,00	,00	0,000
23,56	0,00	9,48	0,013
166,38	0,02	44,31	0,063
448,01	0,04	87,40	0,124
823,09	0,08	123,55	0,176
1247,39	0,12	149,60	0,213
1706,99	0,17	170,32	0,242
2349,67	0,23	191,96	0,273
3108,22	0,31	210,01	0,298
3949,63	0,39	225,59	0,320
4845,62	0,48	238,59	0,339
5771,49	0,58	249,17	0,354
6722,48	0,67	258,04	0,367
7681,81	0,77	266,38	0,378
8988,83	0,90	273,88	0,389
10516,28	1,05	281,30	0,400
12196,00	1,22	285,68	0,406
13968,89	1,40	288,16	0,409
15820,11	1,58	288,97	0,411
18667,12	1,87	283,88	0,403
22194,29	2,22	274,13	0,389
26177,69	2,62	258,72	0,368
30467,63	3,05	232,61	0,330
34968,65	3,50	208,11	0,296
39620,58	3,96	174,70	0,248
44382,80	4,44	148,05	0,210
49222,33	4,92	127,24	0,181
54133,38	5,41	106,85	0,152
59101,70	5,91	80,79	0,115
64102,29	6,41	76,91	0,109
69139,09	6,91	70,71	0,100
74219,30	7,42	75,49	0,107
79326,09	7,93	78,99	0,112
84452,15	8,45	88,69	0,126
89592,38	8,96	106,92	0,152

EK B: D3 bileşiminin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler

Pressure (mbar)	Pressure (MPa)	Excess Adsorption (μmol)	Excess Adsorption (%)
-2,72	0,00	,00	0,000
30,07	0,00	6,50	0,009
66,90	0,01	10,69	0,015
413,85	0,04	32,85	0,046
820,15	0,08	48,69	0,068
1262,49	0,13	61,57	0,086
1725,11	0,17	72,51	0,101
2365,22	0,24	86,20	0,120
3132,57	0,31	97,11	0,136
3972,92	0,40	108,54	0,152
4862,67	0,49	117,12	0,164
5792,91	0,58	125,30	0,175
6739,95	0,67	131,85	0,184
7703,35	0,77	138,21	0,193
8992,75	0,90	144,68	0,202
10516,60	1,05	148,64	0,208
12188,87	1,22	153,36	0,214
13971,86	1,40	155,51	0,217
15820,75	1,58	153,90	0,215
18673,46	1,87	147,82	0,207
22201,74	2,22	137,41	0,192
26182,20	2,62	119,90	0,168
30473,03	3,05	93,67	0,131
34974,97	3,50	68,87	0,096
39627,40	3,96	39,42	0,055
44379,38	4,44	12,45	0,017
49227,90	4,92	-9,42	-0,013
54137,52	5,41	-29,54	-0,041
59104,10	5,91	-41,83	-0,058
64099,50	6,41	-51,19	-0,072
69149,69	6,91	-54,69	-0,076
74225,72	7,42	-53,88	-0,075
79319,45	7,93	-43,72	-0,061
84435,23	8,44	-28,86	-0,040
89572,58	8,96	-12,04	-0,017

EK C: D16 bileşiminin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler

Pressure (mbar)	Pressure (MPa)	Excess Adsorption (μmol)	Excess Adsorption (%)
-3,06	0,00	0,00	0,000
25,21	0,00	6,47	0,010
217,60	0,02	27,05	0,041
522,18	0,05	48,30	0,073
895,73	0,09	66,09	0,100
1314,09	0,13	80,11	0,121
1763,03	0,18	93,19	0,141
2393,92	0,24	108,61	0,164
3144,06	0,31	122,06	0,184
3979,19	0,40	135,54	0,204
4863,83	0,49	147,87	0,223
5787,46	0,58	159,66	0,241
6736,46	0,67	168,66	0,254
7699,77	0,77	179,73	0,271
8994,38	0,90	190,68	0,287
10512,25	1,05	201,80	0,304
12188,24	1,22	212,11	0,320
13961,21	1,40	220,83	0,333
15799,02	1,58	229,14	0,345
18636,75	1,86	235,60	0,355
22152,61	2,22	240,42	0,363
26116,21	2,61	240,89	0,363
30390,19	3,04	234,06	0,353
34874,88	3,49	230,24	0,347
39519,93	3,95	222,24	0,335
44272,04	4,43	217,47	0,328
49105,03	4,91	216,19	0,326
54006,40	5,40	214,38	0,323
58967,56	5,90	226,39	0,341
63963,82	6,40	238,55	0,360
69000,68	6,90	260,55	0,393
74070,09	7,41	289,52	0,437
79176,10	7,92	318,82	0,481
84301,59	8,43	351,72	0,530
89440,14	8,94	398,29	0,601

EK D: D18 bileşğinin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler

Pressure (mbar)	Pressure (MPa)	Excess Adsorption (μmol)	Excess Adsorption (%)
-9,91	0,00	,00	0,000
22,92	0,00	9,12	0,021
209,56	0,02	23,27	0,054
518,20	0,05	37,65	0,088
897,15	0,09	49,99	0,117
1321,55	0,13	60,07	0,140
1771,28	0,18	69,48	0,162
2390,47	0,24	79,16	0,185
3148,96	0,31	87,33	0,204
3985,70	0,40	95,99	0,224
4875,04	0,49	102,72	0,240
5797,43	0,58	108,10	0,253
6745,43	0,67	112,03	0,262
7704,83	0,77	115,66	0,270
8992,74	0,90	118,58	0,277
10512,33	1,05	120,68	0,282
12187,13	1,22	120,40	0,281
13960,33	1,40	117,64	0,275
15806,11	1,58	114,15	0,267
18643,50	1,86	103,65	0,242
22161,03	2,22	89,22	0,208
26127,02	2,61	65,71	0,154
30406,23	3,04	33,44	0,078
34895,71	3,49	2,04	0,005
39547,20	3,95	-30,19	-0,071
44302,55	4,43	-65,16	-0,152
49145,75	4,91	-90,58	-0,212
54046,92	5,40	-117,61	-0,275
59005,30	5,90	-138,07	-0,323
64007,21	6,40	-152,32	-0,356
69046,42	6,90	-156,68	-0,366
74116,20	7,41	-156,33	-0,365
79211,75	7,92	-143,63	-0,336
84329,52	8,43	-131,03	-0,306
89469,33	8,95	-111,25	-0,260

EK E: D19 bileşiminin hidrojen depolama kapasitesinin belirlenmesi için elde edilen veriler

Pressure (mbar)	Pressure (MPa)	Excess Adsorption (μmol)	Excess Adsorption (%)
11,04	0,00	,00	0,000
39,25	0,00	-,20	0,000
231,14	0,02	15,46	0,024
535,88	0,05	31,02	0,049
913,92	0,09	44,95	0,071
1334,70	0,13	56,64	0,089
1780,74	0,18	69,23	0,109
2408,29	0,24	82,57	0,130
3153,31	0,32	95,64	0,151
3986,15	0,40	109,81	0,173
4871,49	0,49	122,15	0,192
5791,46	0,58	134,52	0,212
6739,00	0,67	144,78	0,228
7703,19	0,77	155,25	0,244
9001,78	0,90	167,08	0,263
10523,46	1,05	178,28	0,281
12192,58	1,22	190,45	0,300
13971,29	1,40	199,38	0,314
15815,54	1,58	209,03	0,329
18661,39	1,87	216,73	0,341
22177,18	2,22	224,65	0,354
26147,19	2,61	227,48	0,358
30432,74	3,04	224,55	0,353
34920,54	3,49	224,39	0,353
39568,95	3,96	219,79	0,346
44321,77	4,43	220,90	0,348
49156,74	4,92	223,13	0,351
54062,78	5,41	227,94	0,359
59021,93	5,90	242,53	0,382
64015,65	6,40	264,49	0,416
69052,41	6,91	289,66	0,456
74120,97	7,41	319,69	0,503
79221,50	7,92	363,70	0,572
84342,45	8,43	403,96	0,636
89479,04	8,95	447,44	0,704

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ümit ÇALIŞIR
Doğum tarihi ve yeri : 02.03.1989 - Nazilli
e-posta : umitcalisirr@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Anabilim Dalı	2011-2014
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fen Edebiyat Fakültesi/Kimya Anabilim Dalı	2007-2011
Lise	Bozdoğan Çok Programlı Lisesi	2003-2007

Yayın Listesi

Yayınlar:

- [1] B. Çiçek, Ü. Çalışır, M. Tavaslı, R. Tülek, A. Teke, “Synthesis and optical characterization of novel carbazole Schiff bases”, *Journal of Molecular Structure*, 1153, 42-47, (2018), Doi: 10.1016/j.molstruc.2017.09.109.
- [2] E. Akkemik, B. Cicek, Y. Camadan, U. Calisir, Z. Onbasioglu, “The determination of the carbonic anhydrases activators in vitro effect of mixed donor crown ethers”, *J Biochem Mol Toxicol.*, (2018), 32:e22032. <https://doi.org/10.1002/jbt.22032>
- [3] Ü. Çalışır, B. Çiçek, “Comparison of classic and microwave-assisted synthesis of benzo-thio crown esters, and investigation of ir ion pair extractions”, *Journal of Molecular Structure*, 1148, 505-511, (2017), Doi: 10.1016/j.molstruc.2017.07.081.
- [4] B.Çiçek, Ü. Çalışır, “The Investigation of Complexation Properties and Hard Soft Acid Base Relationship Between Thiocrown Esters and Metal Ions”, *Letters In Organic Chemistry*, 13 (8), 572-577, (2016), Doi: 10.2174/1570178613666160906105300.

- [5] E. Akkemik, **Ü. Çalışır**, B. Çiçek, “İnsan karbonik anhidraz I,II izoenzim aktiviteleri üzerine bazı tiyocrown eterlerin etkisi”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19 (2), 192-199, (2017), Doi: 10.25092/baunfbed.340617.
- [6] B. Çiçek, **Ü. Çalışır**, “Bazı karbazol schiff bazlarının katyon bağlama özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi”, *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 19 (2), 246-255, (2017), Doi: 10.25092/baunfbed.342381.
- [7] B. Çiçek, **Ü. Çalışır**, “Taç eterlerin metal iyonları ile kompleksleşmesinin kondüktometriye Job’s Plot yönteminin uygulanması ile belirlenmesi” *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 21(2), 840-854, (2019), DOI:10.25092/baunfbed.654501.

Sunumlar:

- [1] **Ü. Çalışır**, B. Çiçek, “Synthesis of Thiol Substituted Multi Walled Carbon Nanotubes with Microwave Assisted Synthesis and Characterization by TEM Technique”, Oral Presentation-Full Text, 48, 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-15), 03-06 November 2019, Antalya-Turkey. [**Tezden türetilmiştir**]
- [2] **B. Çiçek**, **Ü. Çalışır**, “The Synthesis of Substituted Multi Walled Carbon Nanotubes with Microwave Assisted and Characterizations”, Oral Presentation-Full Text, 177, 15th Nanoscience And Nanotechnology Conference (NanoTR-15), 03-06 November 2019, Antalya-Turkey. [**Tezden türetilmiştir**]
- [3] **Ü. Çalışır**, B. Çiçek, “Determination of Complexation and Selectivity Properties Between Thiol Substituted Multi Walled Carbon Nanotubes and Metal Salts”, Poster Presentation-Abstract, 177, 15th Nanoscience And Nanotechnology Conference (NanoTR-15), 03-06 November 2019, Antalya-Turkey. [**Tezden türetilmiştir**]
- [4] **B. Çiçek**, **Ü. Çalışır**, “Investigation of Affinity Between Substituted Multi Walled Carbon Nanotubes and Metal Salts”, Poster Presentation-Abstract, 179, 15th Nanoscience And Nanotechnology Conference (NanoTR-15), 03-06 November 2019, Antalya-Turkey. [**Tezden türetilmiştir**]
- [5] B. Çiçek, **H. Albayrak**, **Ü. Çalışır**, “Kompleks Determination of the Complexing Capabilities of Some Benzo-thio and Benzo Crown Ethers by Conductometry”. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018) 26-27 April 2018, Ankara, Turkey, www.EurasianBioChem.org, 1388 (Abstract / Poster) (Publication Number: 4616778)
- [6] B. Çiçek, **M. Canbolat**, **Ü. Çalışır**, “Determination of Complexing Properties of Crown Ethers Containing Aromatic Thiadiazole by Conductometric Method”.

- INTERNATIONAL EURASIAN CONFERENCE ON BIOLOGICAL AND CHEMICAL SCIENCES, 26 - 27 April 2018 Ankara / Turkey (EurasianBioChem 2018), 1383 (Abstract Paper / Poster) (Publication No: 4616749)
- [7] B. Çiçek, Ü. Çalışır, Investigation of Metal Removal from Tap Water by Conductometry of Some Synthesized Original Thio Crown Ether ". International Water and Environment Congress 2018 BURSA (PB662), 60 (Abstract / Poster) (Publication Number: 4616856)
- [8] B. Çiçek, Ü. Çalışır, Investigation of Metal Removal from Fountain Waters by Liquid Liquid Ion Pairs Extraction of Synthesized Original Thio Crown Ether.. International Water and Environment Congress, 2018 BURSA (PB662), 60 (Full text / Oral Presentation)
- [9] B. Çiçek, Ü. Çalışır, A. ŞAŞMAZ, "Synthesis of Benzo-Aza Crown Ethers by Microwave Method and Characterizations", (Full text / Oral Presentation), The 3rd International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering (ICACChE), 11-15 September 2019, Skopje, North Macedonia.
- [10] B. Çiçek, Ü. Çalışır, E. ALTUN, "Mineral analysis of cancerous and non-cancerous prostate tissue samples", (Full text / Oral Presentation), The 3rd International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering (ICACChE), 11-15 September 2019, Skopje, North Macedonia.
- [11] B. Çiçek, Ü. Çalışır, A. Azizoğlu, "Experimental and Theoretical Studies on The FT-IR Spectra Benzo-Thio Crown Ers". INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLICATION IN CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING (ICACCHE) 11-15 October 2017, Sarajevo, 67 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
- [12] B. Çiçek, Ü. Çalışır, "Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Benzo-Thio Crown Ers". INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLICATION IN CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING (ICACCHE) 11-15 October 2017, Sarajevo, 66 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
- [13] E. Akkemik, Ü. Çalışır, B. Çiçek, Effect of some oxocrown ers on human erythrocyte Carbonic Anhydrase I-II isozymes activities. 3RD Satellite Meeting on Carbonic Anhydrase New Trends in Carbonic Anhydrases Research 22-27 May 2017, Montecatini Terme, (Özet Bildiri/Poster).
- [14] B. Çiçek, Ü. Çalışır, "Microwave-Assisted Synthesis and Characterizations of Bismithiol Crown Ers and Investigation of Ion Pair Extractions". III

INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING AND NATURAL SCIENCES (ICENS) 3-7 May 2017, Budapest, 671 (Özet Bildiri/Poster).

- [15] **B. Çiçek, Ü. Çalışır, Ü. Çakır**, “Conductometric Studies Original Carbazole Schiff bases.” III INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING AND NATURAL SCIENCES (ICENS) 3-7 May 2017, Budapest, 593 (Özet Bildiri/Poster).
- [16] **Y. Camadan, B. Çiçek, Ü. Çalışır, E. Akkemik**, “Investigation of inhibitory effects some Schiff bases on isozymes hCA I and hCA II purified from human erythrocytes.” 4th International Bahçeşehir University (BAU) Drug Design Congress, 2016, (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
- [17] **E. Akkemik, Y. Camadan, B. Çiçek, Ü. Çalışır, Z. Onbaşıoğlu**, “The determination of carbonic anhydrases activators.” 41st FEBS Congress, (2016), 283, 127-427., Doi: 10.1111/febs.13808 (Özet Bildiri/Poster).
- [18] **B. Çiçek, Ü. Çalışır**, "Synthesis and Characterization of Some Novel Carbazole Schiff Bases (OLED)" ICMCE 2015: International Conference on Materials and Chemical Engineering, 13 (01), 2095, 27 Jan. 2015, Jeddah, (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
- [19] **B. Çiçek, Ü. Çalışır, Ü. Çakır**, “Synthesis Of Macrocyclic BenzoThio-Oxo-Crown Ethers and Investigation of Physical-Organic” Doğunun Batısı Batının Doğusu Uluslararası Balkanlar Konferansı, Prizren/KOSOVA, 5-8 Haziran 2013, 146, (Özet Bildiri/Poster).
- [20] **B. ÇİÇEK, Ü. ÇALIŞIR, Gülfinaz KURTULUŞ, Ümit ÇAKIR**; “Makrohalkalı Tiyo-Crown Eterlerin Ekstraktif Metal Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi” III. Fiziksel Kimya Günleri, Burhaniye/Balıkesir, Temmuz 2012 (Özet Bildiri/Poster).
- [21] **Ü. ÇALIŞIR, B. ÇİÇEK, Z. Onbaşıoğlu**, “Makrohalkalı Benzo-Tiyo-OksoCrown Eterlerin Sentezi ve Fizikselorganik İncelemeleri”, IV. Fiziksel Kimya Günleri, Denizli, 5-8 Haziran 2014 (Özet Bildiri/Poster).
- [22] **Ü. ÇALIŞIR, B. ÇİÇEK, G. KURTULUŞ**, Bazı karbazol schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, 2. ULUSAL ORGANİK KİMYA KONGRESİ, Bilkent Üniversitesi – Ankara, 24 - 26 Eylül 2014 (Özet Bildiri/Poster).

Projeler:

- [1] Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Organo Nanotubes Modified by Microwave Synthesis Method, Balıkesir University Scientific Research Projects Unit, Project No: 2019/045, (2019), (Researcher) (continues).

- [2] Synthesis and Characterization of Organo-Modified Carbon Nanotubes, Balıkesir University Scientific Research Projects Unit, Project No: 2017/80, (2017), (Researcher), (continues).
- [3] Synthesis and Characterization of Benzo thio azo Crown Ethers by Microwave Synthesis Method, Balıkesir University Scientific Research Projects Unit, Project No: 2017/181, (2017-2019), (Researcher).
- [4] Relationship between tissue metal concentrations and laboratory findings in benign and malignant prostate tissues, Balıkesir University Scientific Research Projects Unit, Project No: 2017/200, (2017-2019), (Researcher).
- [5] Synthesis of Benzo Thio-Crown Ethers and Investigation of Extractive Properties, Balıkesir University Scientific Research Projects Unit, Project No: 2012/10, (2012-2014), (Researcher).