

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

VİNİLİMİDAZOL LİGANTLI BAZI METAL METAKRİLATLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE POLİMERLERİNİN METAL İYON BASKILAMA
ÖZELLİKLERİ

MERYEM ÇITLAKOĞLU

AĞUSTOS 2017

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

..../..../.....

Prof. Dr. Başak TAŞELİ

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak KİMYA Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Birsen Sengül OKSAL



Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU



Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Serkan DEMİR



Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU



Yrd. Doç. Dr. Serkan GÜNEY



ÖZET

1-VİNİLİMİDAZOL LİGANTLI BAZI METAL-METAKRİLATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE POLİMERLERİNİN METAL İYON BASKILAMA ÖZELLİKLERİ

ÇITLAKOĞLU, Meryem

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zuhal YOLCU AĞUSTOS 2017, 72 sayfa

Bu çalışmada, farklı metaller, metakrilik asit (maaH) ve 1-vinilimidazol (vim) ligantları kullanılarak $[Mn(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (1), $[Co(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (2), $[Zn(maa)_2(vim)]$ (3), $[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (4) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları, manyetik duyarlık ölçümleri, UV-VIS, IR spektroskopi ve X-ışını tek kristal teknikleriyle aydınlatıldı. Termik davranışları TG, DTG ve DTA teknikleriyle incelendi. $[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ kompleksi polimerleştirilerek metal iyon baskılama özellikleri araştırıldı.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik duyarlılıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Mn(II) ve Co(II) komplekslerin paramanyetik olduğu Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise diyamanyetik oldukları gözlemlendi.

Metakrilat ligantlarının koordinasyon davranışları COO^- titreşimlerindeki frekans değişimleri ile belirlendi.

Termik analiz verilerinden, su içeren koordinasyon bileşiklerinin ilk bozunma basamağında su ve 1-vinilimidazol ligantlarının ayrıldığı, ilerleyen basamaklarda metakrilat ligantlarının bozunarak metal veya metaloksitlerin kaldığı tespit edildi.

1 ve 3 numaralı komplekslerde metakrilat ligantlarının dianyonik halde çift dişli olarak, 2 ve 4 numaralı komplekste ise tek dişli olarak metale koordine olduğu, vim ligantının ise halka azot atomu üzerinden metale koordine olduğu gözlenmiştir. Merkez atomun koordinasyon geometrisinin $[Mn(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (1) ve $[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (4) komplekslerinde bozulmuş beşgen çift piramit olduğu, $[Co(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (2) kompleksinin yapısının bozulmuş üçgen çift piramit olduğu, $[Zn(maa)_2(vim)]$ (3) kompleksinin yapısının bozulmuş tetrahedral olduğu tespit edildi.

Cd(II) baskılanmış polimer (Cd(II)-IIP), polimerlerinin metal adsorpsiyonuna pH etkisi incelendiğinde en yüksek adsorpsiyonun Cd(II) için pH: 5,5-6 aralığında olduğu gözlemlendi. Polimerin adsorpsiyon kapasitesinin 38,08 mg/g olduğu, seçicilik davranışının baskılanan metalde daha yüksek olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Metakrilat Kompleksleri, Metakrilik Asit, 1-Vinilimidazol, X-Işınları Tek Kristal, Metal İyon Baskılama, Metal İçeren Polimer

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME METAL-METHACRYLATE WITH 1-VINYLIMIDAZOLE LIGAND AND METAL ION IMPRINTING PROPERTIES OF THEIR POLYMERS

CITLAKOGLU, Meryem

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zuhâl YOLCU

AUGUST 2017, 72 pages

In this work, $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})]$ (3), $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), complexes were synthesized by using different metals, methacrylic acid (maaH) and 1-vinylimidazole (vim) ligands. These complexes were characterized by magnetic susceptibility measurements, UV-VIS, IR spectroscopy and X-Ray single crystal technique. Thermal behaviours of the complexes were determined by TG, DTG and DTA techniques. Metal ion imprinting properties of polymerized $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex was investigated.

At room temperature spin only magnetic moments were calculated from the magnetic susceptibility measurement of complexes. Mn(II) and Co(II) complexes were found to be paramagnetic whereas Cd(II) and Zn(II) complexes were diamagnetic.

The frequency changes in COO^- vibrations of the methacrylate ligands were used to explain their coordination behaviour.

Thermal analysis data show that complexes lose aqua ligands and 1-vinylimidazole in the first stage of decomposition and in the following stages methacrylate ligands decompose to metal oxides or metal of the complexes.

In 1 and 3 complexes, the methacrylate acted as dianionic bidentate ligand bonded to the metals and in 2 and 4 complexes monodentate ligand bonded to the metals, vim ligand bonded to the metals via its ring nitrogen atoms. Coordination geometry of central atoms in the $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4) complexes were distorted pentagonal bipyramidal, $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) complexes were distorted trigonal bipyramidal and $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})]$ (3) complexes were distorted tetrahedral.

When the pH value for the metal adsorption of Cd (II) -Polymer (Cd (II) -IIP) was examined, it was observed that the maximum adsorption was in the range of pH: 5.5-6 for Cd (II). It was found that the adsorption capacity of polymer was 38.08 mg/g, and the selectivity behavior was higher in the imprinted metal.

Key Words: Methacrylate Complexes, Methacrylic Acid, 1-Vinylimidazole, X-Ray Single Crystal, Metal Ion Imprinting, Metal Containing Polymer.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın tamamında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, değerli fikirleriyle bana yol gösteren, çok değerli danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr Zuhâl YOLCU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Danışman hocamdan sonra bize her zaman destek olan laboratuvar çalışmamızda bütün imkan ve olanaklarını sağlayan sevgili hocamız Yrd. Doç. Dr. Murat YOLCU'ya teşekkür ederim.

Çalışmamıza verdikleri destek için (FEN-BAP-C-160317-04) Giresun Üniversitesi Rektörlüğü bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

Kristal verilerin toplanmasında emeği geçen Sayın Dr. Onur ŐAHİN'e teşekkür ederim.

UV-VIS Spektrumlarının ölçümleri, ICP-MS ölçümleri ve IR spektroskopisinde katkıda bulunan GRÜMLAB çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince emeği geçen Kimya Bölümü'nden diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Ve en önemlisi belki de laboratuvar çalışmamız boyunca bana hep destek olan hep yanımda olan sevgili arkadaşım Sinem YURTCAN'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ve tabi ki aileme anneme babama çok teşekkür ediyorum bu kadar sabırlı olup bu tezi bitirmemde bana hem maddi hem manevi destek sağladıkları için.

Hepiniz iyi ki varsınız sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Metakrilik Asit	2
1.1.1 Literatürdeki Bazı Metakrilat Kompleksleri	3
1.2 1-Vinilimidazol	7
1.3 Metal İçeren Polimerler.....	9
1.3.1 Metal İçeren Polimerlerin Yapısı	10
1.3.2 Metal İçeren Polimerlerin Sınıflandırılması.....	10
1.3.2.1 Koordinasyon Polimerleri	11
1.3.2.2 Metal İçeren İletken Polimerler	11
1.3.2.3 Metal(iyon) Baskılanmış Polimer (IIP).....	15
1.4 Çalışmanın Amacı.....	19
2. MATERYAL VE METOT	22
2.1 Kullanılan Kimyasallar	22
2.2 Kullanılan Cihazlar	22
2.3 Komplekslerin Sentezi	24
2.3.1 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ .H ₂ O].H ₂ O Kompleksinin Hazırlanması	24
2.3.2 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ .H ₂ O].H ₂ O Kompleksinin Hazırlanması	25
2.3.3 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] Kompleksinin Hazırlanması.....	25
2.3.4 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ .H ₂ O].H ₂ O Kompleksinin Hazırlanması	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	26
3.1 Elementel Analiz Çalışmaları	26

3.2 Manyetik Moment Ölçümleri.....	26
3.3 UV-VIS Çalışmaları.....	27
3.4 IR Spektroskopisi Çalışmaları	31
3.5 Termik Analiz Çalışmaları.....	36
3.4.1 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi.....	37
3.4.2 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi	38
3.4.3 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] Kompleksi	39
3.4.4 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi	40
3.6 X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	42
3.6.1 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O].H ₂ O Kompleksi.....	43
3.6.2 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi	47
3.6.3 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] Kompleksi	51
3.6.4 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi	54
3.7 Kadmiyum(II) İyonu İçeren Baskılanmış Polimer Çalışmaları	59
3.7.1 Cd(II) İyonu Baskılanmış Polimerin (IIP) Sentezi.....	59
3.7.2 Polimerlerden Baskılanmış İyonun Uzaklaştırılması.....	61
3.7.3 Adsorpsiyona pH' nın Etkisi.....	62
3.7.4 Başlangıç Cd(II) Derişiminin IIP Adsorpsiyonuna Etkisi	64
3.7.5 Toplam Adsorpsiyon Kapasitesi	65
3.7.6 Seçicilik Çalışması.....	65
4. TARTIŞMA-SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Metakrilik Asit'in yapısı ve genel özellikleri	2
Şekil 1.2 $[Cu_2\{CH_2C(CH_3)COO\}_4(C_5H_5N)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	3
Şekil 1.3 $[Mn(C_4H_5O_2)(H_2O)(C_{12}H_8N_2)_2][ClO_4] \cdot H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	4
Şekil 1.4 $[Zn(C_{24}H_{21}N_7)(C_4H_5O_2)][NO_3] \cdot 0.5H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	5
Şekil 1.5 $[Co(CH_2=C(CH_3)CO_2)_2(phen)(H_2O)]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	6
Şekil 1.6 $[Pb(CH_2=C(CH_3)CO_2)_2(phen)]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	7
Şekil 1.8 1-Vinylimidazolün yapısı ve genel özellikleri.....	8
Şekil 1.9 $[Cu_3(\mu-Cl)_2Cl_4(vim)_6]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	8
Şekil 1.10 Metal içeren polimerlerin oluşum şeması	10
Şekil 1.11 Metal-silam kompleksi içeren politiyofen türevi	12
Şekil 1.12 Ferrosen gruplu metalopolimer.....	12
Şekil 1.13 Diimin-metal kompleksi içeren metalopolimer	13
Şekil 1.14 III. tip metalopolimerlerin yapısı	13
Şekil 1.15 Metal içeren iletken polimerlerin bağlanma şekilleri	14
Şekil 1.16 Redoks polimerler a) $[Os(bpy)_2Cl(Poli-4-vinilpiridin)]^+$, b) Poli(vinilferrosen), c) Poli- $[Ru(4-metil-4'-vinil-2,2'-bipiridin)_3]^{2+}$	15
Şekil 1.17 IIP prosesi (a) Polimerleşebilen ligant ile metal iyonun oluşturduğu kompleks (b) Bu kompleksin polimerizasyonu (c) Polimerizasyondan sonra kalıp iyonun uzaklaştırılması	16
Şekil 1.18 Metal İyon baskılama tekniğinde kullanılan bazı monomerler.....	18
Şekil.1.19 Cd(II) içeren polimerin yığın polimerizasyonu ile elde edilmesi şeması .	19
Şekil 3.1 $[Mn(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	29
Şekil 3.2 $[Co(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	29
Şekil 3.3 $[Zn(maa)_2(vim)_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	30

Şekil 3.4 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin UV-VIS spektrumu.....	30
Şekil 3.5 Maa ligantının IR spektrumu	32
Şekil 3.6 Vim ligantının IR spektrumu	32
Şekil 3.7 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	34
Şekil 3.8 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	35
Şekil 3.9 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinin IR spektrumu.....	35
Şekil 3.10 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	36
Şekil 3.11 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	37
Şekil 3.12 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O] H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	38
Şekil 3.13 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	39
Şekil 3.14 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri	40
Şekil 3.15 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı [(i) -x+3/2, -y+1, z.]	43
Şekil 3.16 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin hidrojen bağ yapısı	44
Şekil 3.17 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin hidrojen bağ yapısının oksijen ve hidrojen atomları üzerinden gösterimi.	44
Şekil 3.18 [Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin paketlenme yapısı.	45
Şekil 3.19 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	47
(i) -x+1/2, -y+1, z.....	47
Şekil 3.20 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin hidrojen bağ yapısı	48
Şekil 3.21 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin hidrojen bağ yapısının oksijen ve hidrojen atomları üzerinden gösterimi	48
Şekil 3.22 [Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksinin paketlenme yapısı	49
Şekil 3.23 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinin moleküler yapısı.	51
Şekil 3.24 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinde C-H...O hidrojen bağlarının R ₂ ² (20) halka oluşumu	52
Şekil 3.25 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinde C-H...O hidrojen bağlarının R ₂ ² (20) halka oluşumunun atomlar üzerinden gösterimi	52

Şekil 3.26 [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] kompleksinin paketlenme yapısı.....	53
Şekil 3.27 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O].H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı.....	55
[(i) -x+1/2, -y+1, z]	55
Şekil 3.28 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O].H ₂ O kompleksinin 2 boyutlu hidrojen bağ yapısının açık hali	56
Şekil 3.29 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O].H ₂ O kompleksinin hidrojen bağ yapısının oksijen ve hidrojen atomları üzerinden gösterimi	56
Şekil 3.30 [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O].H ₂ O kompleksinin paketlenme yapısı	57
Şekil 3.31 Cd(II)-IIP baskılanmış polimerin IR spektrumu.....	60
Şekil 3.32 Cd(II)-IIP baskılanmış polimerin termik analiz eğrileri	61
Şekil 3.33 Cd(II)-IIP'nin sentezlenme ve kalıp iyonun uzaklaştırılma şeması.....	62
Şekil 3.34 Cd(II) iyonu için kalibrasyon grafiği	63
Şekil 3.35 (Cd(II)-IIP-NIP) Polimerlerine Cd(II) adsorpsiyonunun pH etkisi	63
Şekil 3.36 Cd-IIP ile Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	64

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1 Komplekslerin elementel analiz verileri	26
Tablo 3.2 Komplekslerin manyetik moment verileri.....	27
Tablo 3.3 Komplekslerin UV-VİS analiz verileri.....	28
Tablo 3.4 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri	33
Tablo 3.5 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler.	41
Tablo 3.6 Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri.....	42
Tablo 3.7 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.	46
Tablo 3.8 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.	50
Tablo 3.9 $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.....	54
Tablo 3.10 $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları	58
Tablo 3.11 polimerin toplam adsorpsiyon kapasitesi.....	65
Tablo 3.12 Polimerlerin metal iyonları adsorpsiyon değerleri.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Frekans
μ	Manyetik duyarlılık
d	Yoğunluk
n	Tek elektron sayısı
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
vim	1-vinilimidazol
BM	Bohr magnetonu
maaH	Metakrilik asit
maa	Metakrilat
phen	Fenantrolin
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimer
IIP	İyon Baskılanmış Polimer
NIP	İyon Olmayan Baskılanmış Polimer
EGDMA	Etilen Glikol Di Metakrilat
AIBN	2,2'-Azobis (2-metilpropionitril)
ICP-Ms	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Türevsel termogravimetri
E.N.	Erime noktası
IR	Kızılötesi spektroskopisi
K.N.	Kaynama noktası
MA	Molekül ağırlığı
TA	Termik Analiz
TG	Termogravimetri
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge spektroskopisi

1. GİRİŞ

Metal karboksilatlar birçok doğal nesnenin yapısında vardır ve insan aktivitelerinin çeşitli alanlarında geniş kullanım alanı bulmaktadır. Metal içeren proteinler ve diğer biyomoleküllerin bileşenleri olan bu bileşikler, canlılardaki önemli biyokimyasal işlevleri yerine getirmekte ve birçok enzim ve antikorun spesifik özelliklerini ve hücre içi ve dışı yapıların etkileşiminin spesifik özelliklerini belirlemektedirler [1-2].

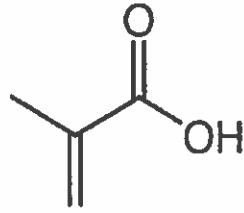
Çeşitli metal karboksilat türevleri arasında, akrilik, metakrilik, krotonik, oleik, fumarik, maleik, asetilen dikarboksilik, vinilpiridin, vinilbenzoik asit vb. doymamış karboksilik asitlerin tuzları bulunur ve bunların yapısında parçalanabilen çoklu bir bağ ve molekülün organik kısmına kimyasal olarak bağlanmış bir metal iyonu bulunduğu için tipik metal içeren monomerlerdir [1-2].

Son yıllarda, bu monomerlerin polimerizasyonu ile oluşan ürünlerin uygulama alanlarının fazla olması (depolama ve ışık yayan cihazlar, güneş pilleri eldesi, nanolitografya, fotonik kristal görüntüleri vb.) ve kolay elde edilişlerinden ötürü yoğun bir şekilde bilimsel çalışmalara konu olmuştur. Her tekrar eden birimi, eşdeğer miktarda metal içeren polimerlerin özellikleri, geleneksel polimerik malzemelerin özelliklerinden önemli ölçüde farklılık gösterir. Reaktif işlevsel grupların varlığı ve metalin koordinasyon ortamının çeşitliliği, yeni ileri malzemeler tasarlamak için benzersiz olanaklar oluşturmaktadır. Metal merkezlerin varlığı polimerin işlevselliği ile sağladığı avantajları birleştirerek yeni malzemeler elde edilmeye başlanmıştır. Organik-inorganik hibrit nanokompozit üretimi için, nano öğeleri olarak kullanılan doymamış karboksilat grupları içeren metal okso kümeleri bu konuda oldukça gelecek vaad edicidir [3]. Metal okso kümeleri, oluşan son üründe kesin olarak tanımlı boyut ve şekillere sahip, oldukça organize sistemlerdir ve bu nedenle malzemede homojen dağılımın elde edilmesi ve tek fazlı nano yapıların oluşturulması mümkündür. Metal okso kümeleri kullanılarak elde edilen polimerik filmler, mekanik, yapışkan, optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Metal

karboksilatlar, manyetik olarak aktif materyallerin, özellikle moleküler mıknatısların tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır [4-5].

Metakrilik asit (maaH) ve 1-Vinilimidazol (vim) gibi vinil grubu ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) içeren moleküller polimerizasyon işlemlerinde monomer olarak kullanılmaktadır. Bu ligantlar kullanılarak sentezlenen metal içeren monomerler kolaylıkla polimerleştirilebilmektedir. Metal içeren monomerler, hazırlanacak polimerin sentez aşamasında kullanılır.

1.1 Metakrilik Asit



Kimyasal formül:	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
Molekül ağırlığı:	86,06 g/mol
Görünüm:	Renksiz sıvı ya da katı
Yoğunluk:	1,015 g/cm ³
Erime noktası:	14 ile 15 °C (287 ile 288 K)
Kaynama noktası:	161 °C (322 F ile 434 K)
Buhar basıncı	0,7 mmHg (20 °C)

Şekil 1.1 Metakrilik Asit'in yapısı ve genel özellikleri

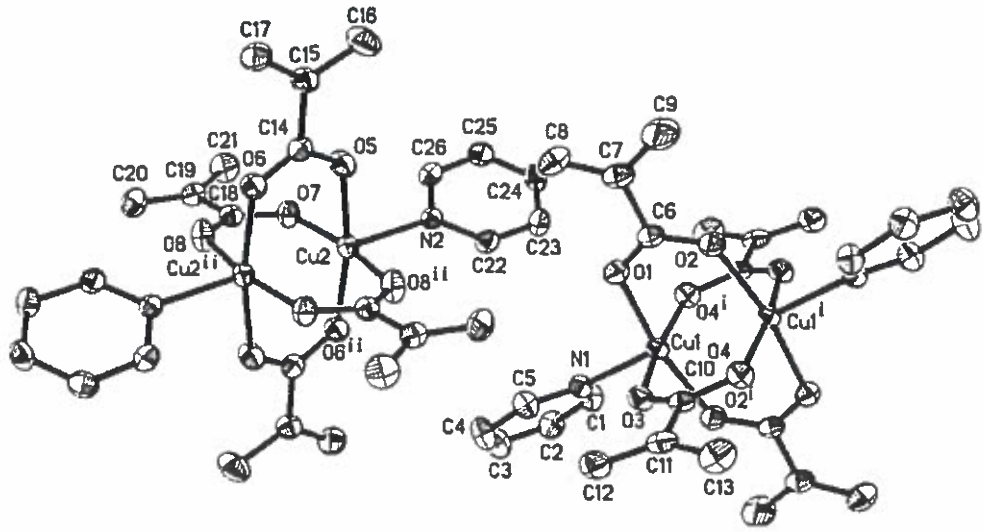
Metakrilik asit (maaH), IUPAC adıyla 2-metilpropenoik asit olarak adlandırılmaktadır. Karboksilli asitlerin küçük üyelerinin kendilerine özgü fiziksel özelliklerini taşıyan metakrilik asit oda sıcaklığında renksiz ve keskin kokulu bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü 25 °C'de 89 g/L'dir. Ayrıca alkol, eter gibi birçok organik çözücüde çözünebilmektedir. Mono karboksilli asitlerin literatürdeki metal komplekslerinde tek dişli, çift dişli veya iki metal arasında köprü ligant olarak

davrandıkları görülmüştür. Şekil 1.1’de metakrilik asitin yapısı ve özellikleri verilmiştir.

Metakrilik asit polimerleri günlük yaşamda karşımıza farklı biçimlerde çıkmaktadır. Metakrilik asit kullanılarak üretilen reçineler yüzey kaplamada kullanılır. Su geçirmez, hava koşullarına dayanıklı, yapışma gücü yüksek fakat yüzeyin nefes almasını sağlayan, uzun ömürlü ve solmaya karşı dayanıklı olma özelliklerinden dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir.

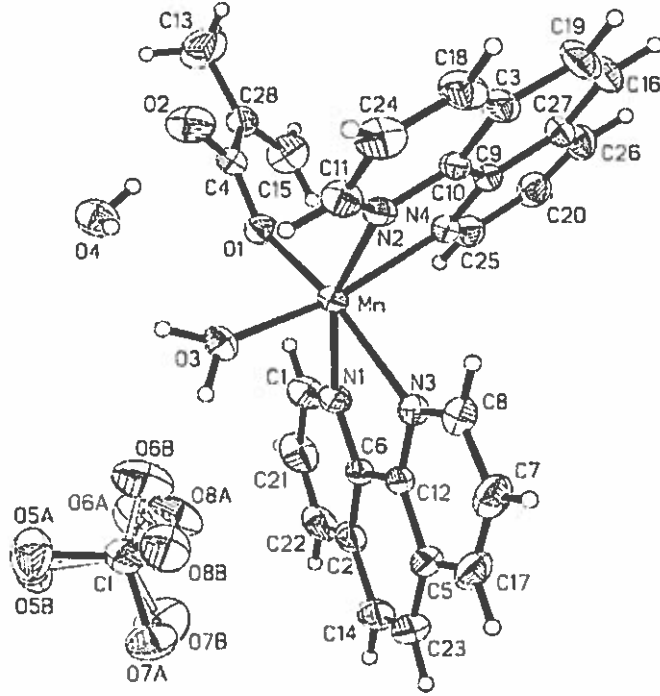
Metakrilik asit polimerleri, inşaat endüstrisinde kaplama, döşeme, yapıştırma, sudan korumada, dekoratif kaplamada, materyallerin tamiri ve korunaklı kaplama için rötuş materyalleri olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

1.1.1 Literatürdeki Bazı Metakrilat Kompleksleri



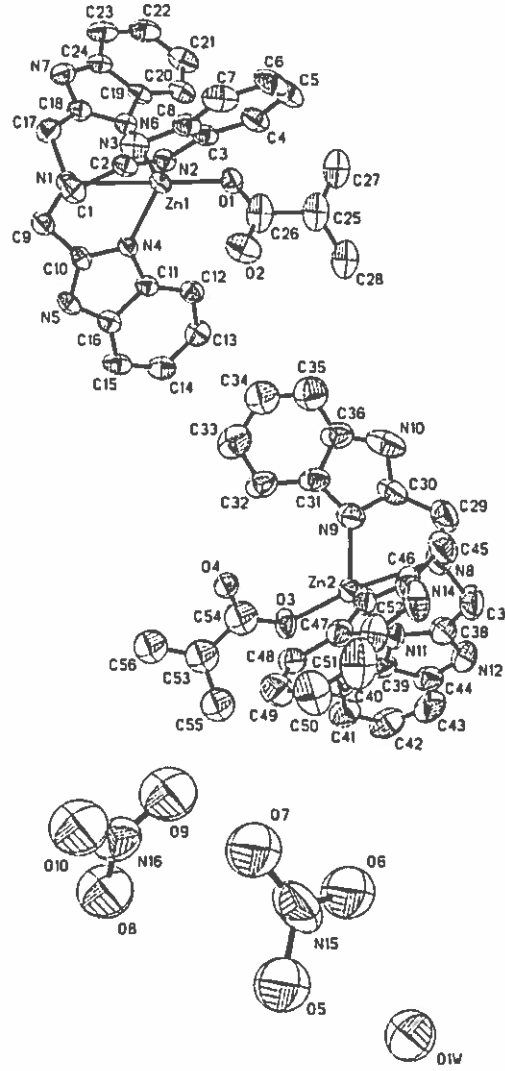
Şekil 1.2 $[Cu_2\{CH_2C(CH_3)COO\}_4(C_5H_5N)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

Şekil 1.2’de kristal yapısı verilen dimer içinde iki tane bakır atomu α -metakrilat grupları μ_2 -O:O köprüsü ile kristal kafesini oluşturmuştur, piridin ligantları ise N atomları üzerinden bakır atomlarına aksiyel pozisyonda bağlanmıştır. Komplekste merkez atomu bozulmuş kare piramit geometriye sahiptir [6].



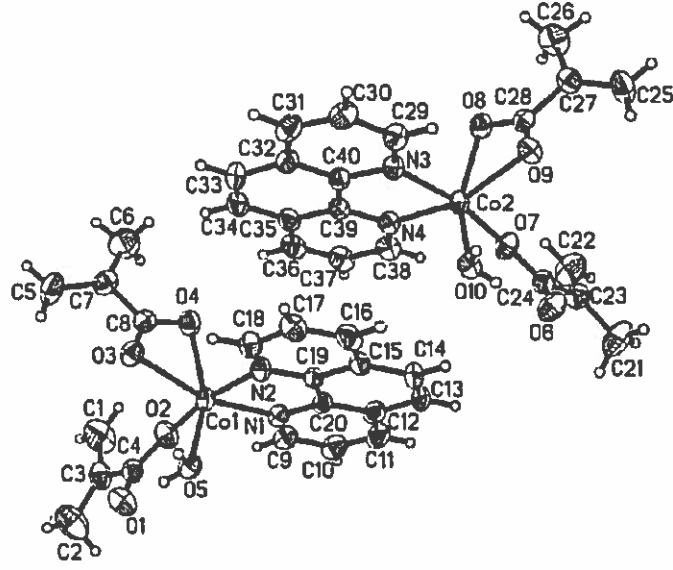
Şekil 1.3 $[Mn(C_4H_5O_2)(H_2O)(C_{12}H_8N_2)_2][ClO_4] \cdot H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı

Şekil 1.3'de yapısı verilen kompleks, $[Mn(C_4H_5O_2)(H_2O)(C_{12}H_8N_2)_2]^+$ kasyonu, perklorat anyonu ve koordine olmamış su molekülünden oluşmaktadır. Mangan atomunun bozulmuş oktahedral yapısı; biri tek dişli bir metakrilato ligantından gelen diğeri ligantından gelen iki oksijen atomu ve 1,10-fenantrolin ligantından gelen dört azot atomunun koordine olmasıyla oluşmuştur. Kristal yapı içinde hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, supramoleküler yapının oluşmasında önemli rol oynar ve kristal yapının kararlılığına katkıda bulunur. Koordine olmuş molekülleri ile perklorat anyonu ve kristal suyu arasında ayrıca metakrilato ligantının koordine olmayan oksijen atomu ile kristal suyu arasında moleküller arası güçlü hidrojen bağları mevcuttur [7].



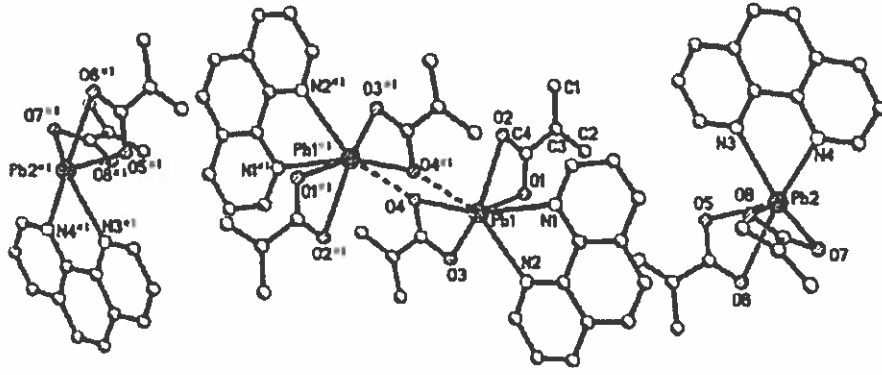
Şekil 1.4 $[Zn(C_{24}H_{21}N_7)(C_4H_5O_2)][NO_3] \cdot 0.5H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı

Tris((2-benzimidazolmetil)amin)-(2-metakrilato)-Zn(II) nitrat hemihidrat kompleksinin yapısında asimetrik birimde iki tane $[Zn(\text{tris}(2\text{-benzimidazolmetilamin})(2\text{-metakrilato}))^+]$ kationu, iki tane nitrat anyonu ve bir kristal suyu bulunur (Şekil 1.4). Üç dişli tris(2-benzimidazolmetil)amin ligandı çinko ile üçgen çift piramit yapı oluşturmuştur. Kompleksin aksiyel pozisyonu ise tek dişli 2-metakrilato ligandı tarafından işgal edilmiştir. Kristallografik olarak bağımsız fakat kimyasal olarak aynı olan iki tane $[Zn(\text{tris}(2\text{-benzimidazolmetilamin})(2\text{-metakrilato}))^+]$ kationu yapıda bulunmaktadır. Her iki kationun koordinasyon geometrisi aynı olmakla beraber bağ uzunlukları ve bağ açıları birbirinden farklıdır [8].



Şekil 1.5 $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi, kristalografik olarak farklı, kimyasal olarak aynı iki molekül içermektedir. Her bir kobalt atomu 1,10-fenantrolinin iki azot atomu, biri , üçü farklı iki metakrilato ligantından gelen dört oksijen atomu ile 6 koordinasyon sayısına sahiptir. Metakrilik asitlerden bir tanesi tek dişli diğeri çift dişli olarak kobalt atomuna bağlanmıştır. Kobalt atomunun koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral geometridir. Şekil 1.5'te verilen kristalografik olarak farklı $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ molekülleri güçlü $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile birbirine bağlıdır [9].



Şekil 1.6 $[\text{Pb}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})]$ kompleksinin moleküler yapısı

Şekil 1.6'daki kompleks kristalografik olarak bağımsız iki $[\text{Pb}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})]$ molekülünden oluşur. Pb1 1,10-fenantrolinden gelen iki azot atomu ve beş oksijen atomu ile çevrilidir. Oksijenlerden dördü iki şelat karboksilat gruplarından ve biri çift dişli köprü karboksilattan gelmektedir. $[\text{Pb}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2)_2(\text{phen})]$ molekülleri zayıf Pb-O etkileşimleri ile birbirine bağlıdır [9].

1.2 1-Vinylimidazol

1-Vinylimidazol (vim), beş üyeli doymamış halkalı yapıda bir bileşiktir. Birbirine komşu olmayan iki tane azot atomundan, birine vinil grubu bağlı olan, üç karbon atomu üyeli heterosiklik halka yapısına sahiptir.

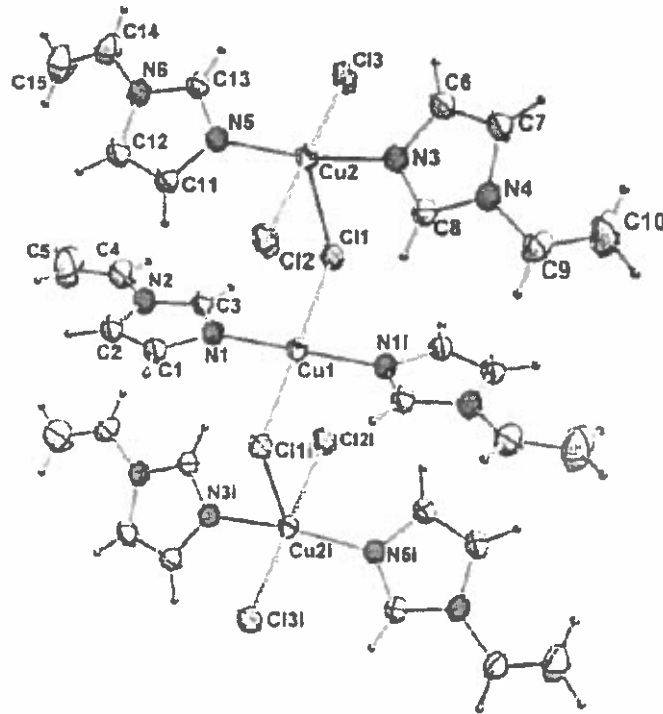
Vim ligantı moleküler iyon baskılama sentezinde monomer madde olarak, akaryakıt katkı maddeleri, boyama ve kopolimerler için bir ara ürün olarak, plastik yapımında polimerizasyon uygulamasında ve fuel oil katkı maddelerinde, iyon değişim reçinelerinde, vb. kullanılmaktadır. Şekil 1.8'de vim ligantının genel özellikleri verilmiştir.



Kimyasal formül:	$C_5H_6N_2$
Molekül ağırlığı:	94,12
Görünüm:	Sarı saydam sıvı
Yoğunluk:	1,039 g/mL 25°C'de
Kaynama noktası:	184-192 °C

Şekil 1.8 1-Vinylimidazolün yapısı ve genel özellikleri

Literatürdeki geçiş metal kompleksleri incelendiğinde vim'in metal atomuna N atomu üzerinden veya vinil grubundaki karbon atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olduğu görülmektedir.



Şekil 1.9 $[Cu_3(\mu-Cl)_2Cl_4(vim)_6]$ kompleksinin moleküler yapısı

Şekil 1.9'da verilen $[\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_4(\text{vim})_6]$ kompleksi kristal yapısı üç merkezli bir bakır kompleksidir. $[\text{Cu}_3(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_4(\text{vim})_6]$ kompleksinin asimetrik biriminde iki farklı geometrik bakır merkezi içerir, bunlardan biri bozulmuş kare piramit diğeri bozulmuş kare düzlemdir [10].

1.3 Metal İçeren Polimerler

Metal içeren polimerlerde, metal atomu bir polimerin ana zincirinin ya da yan zincirinin ayrılmaz bir bütünüdür. Metal içeren polimerler veya metalopolimerler malzeme endüstrisinde uygulama alanlarının çok geniş olmasından dolayı çok fazla ilgi çekmektedir [11].

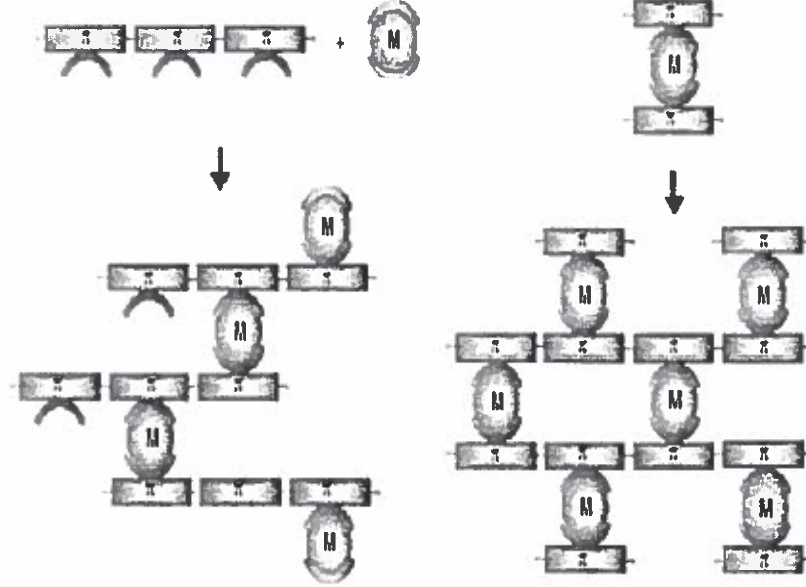
Bir polimer zincirinde geçiş metal iyonunun varlığı organik materyal ile metal kompleksin kimyasal, elektronik, manyetik, optik ve redoks özelliklerinin birleştirilmesiyle ilgi çekici bir alan oluşturmaktadır. Ligantın veya metal kompleksin yapısının değiştirilmesiyle elde edilen metal içeren polimerin elektronik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkündür [11].

Günümüzde metal içeren polimerler düşük maliyetli ve basit sentezlenme yöntemleri ile özellikle aydınlatma ve ışık depolayan sistemlerde geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Polimer malzemelerin, metaller ve inorganik yapılarla kıyaslandığında, yapı malzemelerinde kullanımları başta korozyona karşı dirençli olmaları, düşük özgül ağırlıkları ve estetik görünümleri ile daha üstündür. Ancak polimer malzemelerin metallerin sahip olmadığı dezavantajları da mevcuttur [11].

Metallere kıyasla polimerler daha düşük mekanik dayanıklılığa ve ısı kararlılığına sahiptirler. Bundan dolayı metal ve polimerlerin birleştirilmesi fikri birçok avantaja sahip olacağı için cazip gelmiştir. Bu yolla yalıtkan, yarı iletken ve hatta iletken özellikli malzemeler elde edilebilir. Bu nedenle organik ve inorganik bileşenler arasında güçlü etkileşim benzersiz fotofiziksel, elektrokimyasal ve fotokimyasal özellikler sunar ki; bu özellikler metalopolimerlerin, elektrolüminesans, güneş enerji çevrimleri, sensörler, non-lineer optikler ve fotokırınım uygulamalarında kullanımlarını mümkün kılar [11].

1.3.1 Metal İçeren Polimerlerin Yapısı

Polimer-metal kompleksleri metalin bulunduğu pozisyona göre farklı sınıflara ayrılabilirler. Buna hazırlama metodu ile karar verilir. Bu metot bir polimer matriksi ve metal iyonu arasında sıkıca bağlanan ligantın kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligantın metal iyonu ile kompleksleşmesini ve metal içeren monomerlerle olan reaksiyonunu içerir.



Şekil 1.10 Metal içeren polimerlerin oluşum şeması

Metallopolimerler çoğunlukla Şekil 1.10'da görüldüğü gibi ligant-değişim reaksiyonuyla kolayca oluşturulabileceği gibi buna alternatif olarak ligant-metal komplekslerinin polimerleştirilmesi yoluyla da hazırlanabilir.

1.3.2 Metal İçeren Polimerlerin Sınıflandırılması

1. Koordinasyon polimeri
2. Metal içeren iletken polimerler
3. Metal iyon baskılanmış polimer (IIP)

1.3.2.1 Koordinasyon Polimerleri

koordinasyon polimerleri, ligantların metal merkezlerini birbirlerine koordine kovalent bağlar aracılığıyla bağlamasıyla oluşan yapılardır. Son yıllarda koordinasyon polimerlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması konusunda, sonsuz iki ve üç boyutlu yapılarla birlikte büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu polimerlerin kataliz, gaz depolama, küçük molekül absorpsiyonu, lüminesans gibi çeşitli uygulamalardaki potansiyellerinden dolayı çalışmalar hızlandırılmıştır.

Koordinasyon polimerlerinin yapımında, organik ve inorganik yapıtaşlarının seçimi, istenen yapısal şekillerin ve özelliklerin elde edilmesinde önemli bir adımdır. Organik yapıtaşları arasında, karboksilik asitler bu amaç için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bükülebilir ligant olarak kullanılan, doymamış α , ω -dikarboksilat anyonları ve metal kationları, hidrotermal şartlar altında, polimerik koordinasyon bileşikleri verirler, ayrıca oda sıcaklığı ve biraz üstündeki sıcaklıklarda çalışıldığında 1-boyutlu polimerik zincir, 2-boyutlu tabaka ve 3-boyutlu ağlar oluşturulabilir.

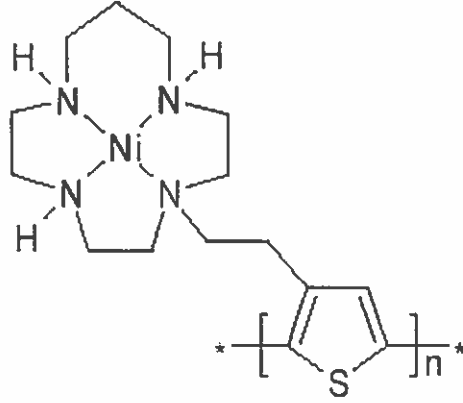
1.3.2.2 Metal İçeren İletken Polimerler

Metal içeren iletken polimerler, konjuge polimerlerin özellikleri ile metal komplekslerinin optik ve redoks özelliklerinin birleşimi olan materyallerin yeni ve ilgi çekici bir sınıfıdır. Sentezlenmiş komplekslerin elektronik, optik ve katalitik özellikleri işlevsel bir biçimde birleşmiştir. Konjuge polimer-geçiş metal mezezi olarak da bilinen metal içeren iletken polimerler 3'e ayrılır.

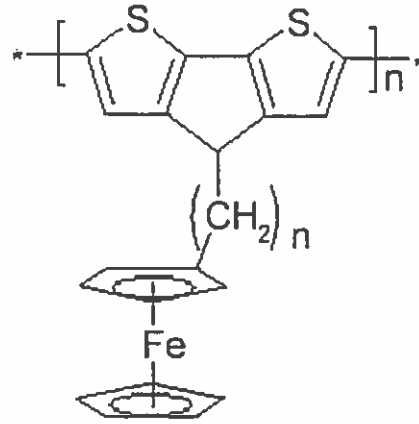
a) I. Tip Metallopolimerler

I. Tip Metallopolimerler, metal merkezinin, konjuge polimerin ana zincirine alkil grubu gibi doymuş bir bağlayıcı grup vasıtasıyla bağlanmasından oluşur (Şekil 1.11 ve 1.12). Bu durumda polimer ana zinciri başlıca iletken bir destek gibi davranır

ve metal merkezinin özellikleri iletkenliği değiştirmez. Bağlayıcı grup elektronik olarak izoledir. Bu tip polimerler çoğunlukla elektropolimerleşme ile elde edilir.



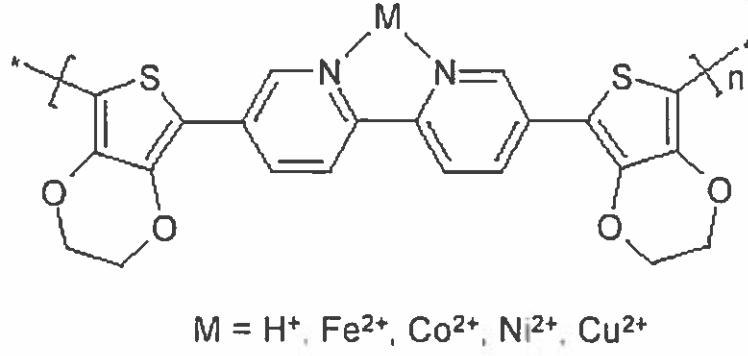
şekil 1.11 Metal-silam kompleksi içeren politiyofen türevi



şekil 1.12 Ferrosen grulu metallopolymer

b) II. Tip Metallopolymerler

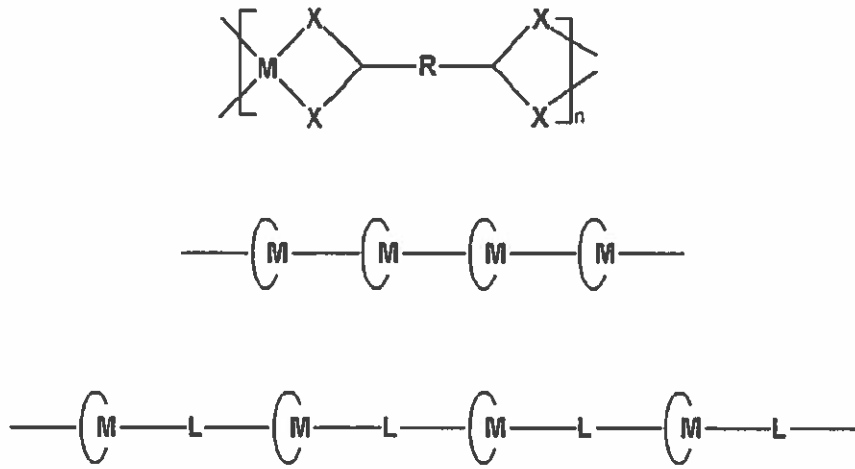
II. Tip Metallopolymerler, metal merkezi ve polimerin elektronik olarak eşleşmesinden oluşmuştur.(şekil 1.13) Metal merkezi çoğunlukla konjuge bir bağlayıcı grup vasıtasıyla veya polimer ana zincirine direk olarak koordine olmuştur. Bu durumda metal ve polimer arasındaki etkileşim gldr ve birbirinin özelliklerini direk olarak etkileyebilmektedir. II. Tip metallopolymerde en yaygın kullanılan sentez yöntemi elektropolimerleşmedir.



Şekil 1.13 Diimin-metal kompleksi içeren metallopolymer

c) III. Tip Metallopolymerler

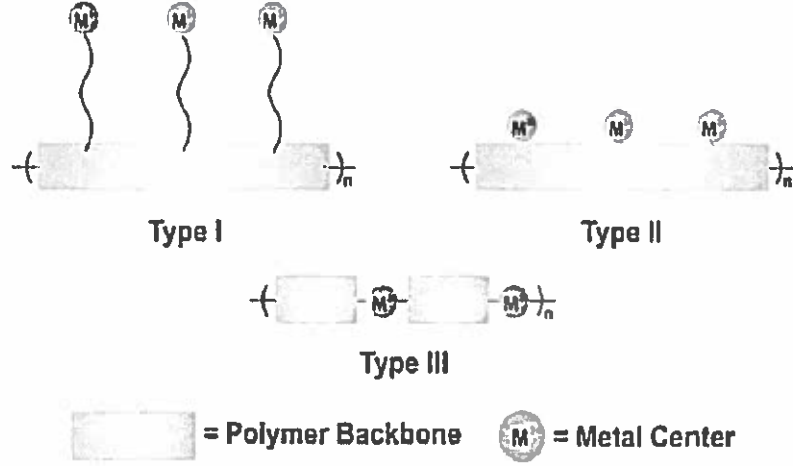
III. Tip Metallopolymerlerde, metal merkezleri direk olarak konjuge polimer içine yerleşmiştir. Bu biçimdeki düzenlenmede metal merkezi ve organik köprü arasında çok güçlü bir etkileşim mümkündür. Bu tip polimerlerin en önemli özelliği, metalin konjuge polimer zincirine bağlanmasıyla yük transfer oranının artmasıdır.



Şekil 1.14 III. tip metallopolymerlerin yapısı

III. tip metallopolymerlerin üç ana türü vardır. Şekil 1.14-1.15'te metallopolymerlerin yapıları ve bağlanma şekilleri gösterilmiştir. Bunlar çizgisel veya 3 boyutlu olabilirler. Polimer zinciri direk metal-metal bağlarından veya ligant-

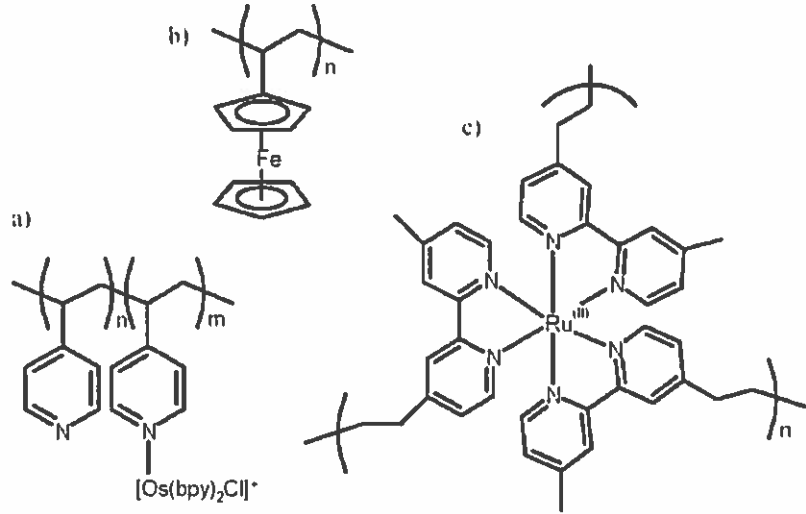
metal etkileşiminden oluşmuş olabilir. Bu sistemlerin iletkenliği yarı iletkenlikten (10^{-1} Sm^{-1}) yüksek iletkenlik (10^5 Sm^{-1}) seviyesine çıkmıştır.



Şekil 1.15 Metal içeren iletken polimerlerin bağlanma şekilleri

d) Redoks Polimerler

Redoks polimerler elektrokimyasal olarak aktif olmayan polimer ana zincirine redoks aktif gruplar bağlı olan sınırlı hal iletkenleridir. Redoks aktif gruplar genellikle kovalent veya koordinasyon bağlarıyla bağlıdır. Bu materyallerde elektron taşınması komşu redoks grupları arasında ardışık olarak elektron değiş tokuşu yoluyla meydana gelir. Bu yöntem elektron zıplaması olarak tanımlanmıştır. Şekil 1.16'da iyi bilinen 3 redoks polimer gösterilmiştir.



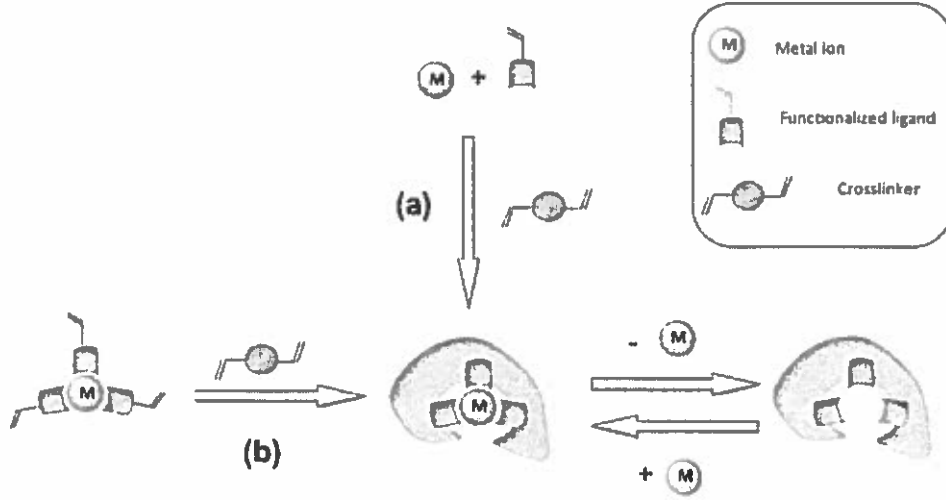
Şekil 1.16 Redoks polimerler a) [Os(bpy)₂Cl(Poli-4-vinilpiridin)]⁺, b) Poli(vinilferrosen), c) Poli-[Ru(4-metil-4'-vinil-2,2'-bipiridin)₃]²⁺

1.3.2.3 Metal(iyon) Baskılanmış Polimer (IIP)

IIP'ler ilk kez (1976) metal iyon varlığında poli(4-vinilpiridin)in 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlanması sonucu elde edilmiştir. Baskılama tekniği son yıllarda önem kazanan polimer matrisi içinde belirli bir moleküle veya iyonla karşı özel seçici bağlanma yerlerine sahip, o iyonla veya moleküle özgü boşluk oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, "baskılanmış molekül ya da kalıp iyon" kullanılarak oluşturulan, seçici bağlanma yerleri bulunduran sentetik polimerler hazırlamaya olanak sağlar.

MIP eldesinden farklı olarak kalıp molekül yerini metal iyonu almıştır. Ayrıca MIP'te kalıp molekül, klasik fonksiyonel monomerlerle (aa, maa, vim veya vpy gibi) Van der Waals etkileşimleri veya hidrojen bağları yoluyla bağ yaparken IIP'e olduğunda işin içine koordinasyon kimyası girmektedir. IIP'lerin hazırlanmasında metal iyonuyla kompleks oluşturması için bir ligant gerekmektedir. Çünkü ligant, metalin yıkanıp uzaklaştırılmasından sonra burada seçici bölgeler oluşmaktadır.

IIP'nin sentezlenmesi, metal-ligant kompleksinin hazırlanması ve polimerik yapı içinde üç boyutlu seçici bölgeleri oluşturmak için bu kompleksin çapraz bağlayıcı ile polimerizasyon tepkimesi sonucu oluşur.



Şekil 1.17 IIP prosesi (a) Polimerleşebilen ligant ile metal iyonun oluşturduğu kompleks (b) Bu kompleksin polimerizasyonu (c) Polimerizasyondan sonra kalıp iyonun uzaklaştırılması

Şekil 1.17'de metal iyon baskılama polimerizasyonu şeması verilmiştir. Reaksiyon serbest radikal üzerinden yürümekte ve vinil grupları kullanılmaktadır. Literatürde ligantlar genellikle bifonksiyonel reaktif olarak geçer. Çünkü fonksiyonelliği metalin aynı zamanda vinil grubu sayesinde polimerleşebilmesinden gelmektedir. Metal iyon baskılama işlemi için polimerizasyon koşulları bileşenlere zarar vermediği müddetçe bütün polimerizasyon teknikleri kullanılabilir [12].

IIP'lerin özellikleri, elde edilme yöntemleri sonucunda oluşan hatırlama etkisinden dolayı hedef iyonla karşı yüksek seçicilik gösterdiğinden oldukça ilgi çekicidir [12].

Bu yüksek seçicilik için iki faktör söz konusudur:

- 1) Kullanılan ligantın metal iyonuna olan bağlantı kurma eğilimi
- 2) Hedef iyon-ligant kompleksinden sonra monomerin çapraz bağlanması ve metal iyonunun uzaklaştırılmasıyla elde edilen seçicilik bölgelerinin bu çapraz

bağlanmayla sabit hale gelişi ve böylece hedef iyonun yük, boyut ve koordinasyon sayısına göre tekrar geri bağlanabilmesinin sağlanması [12-13].

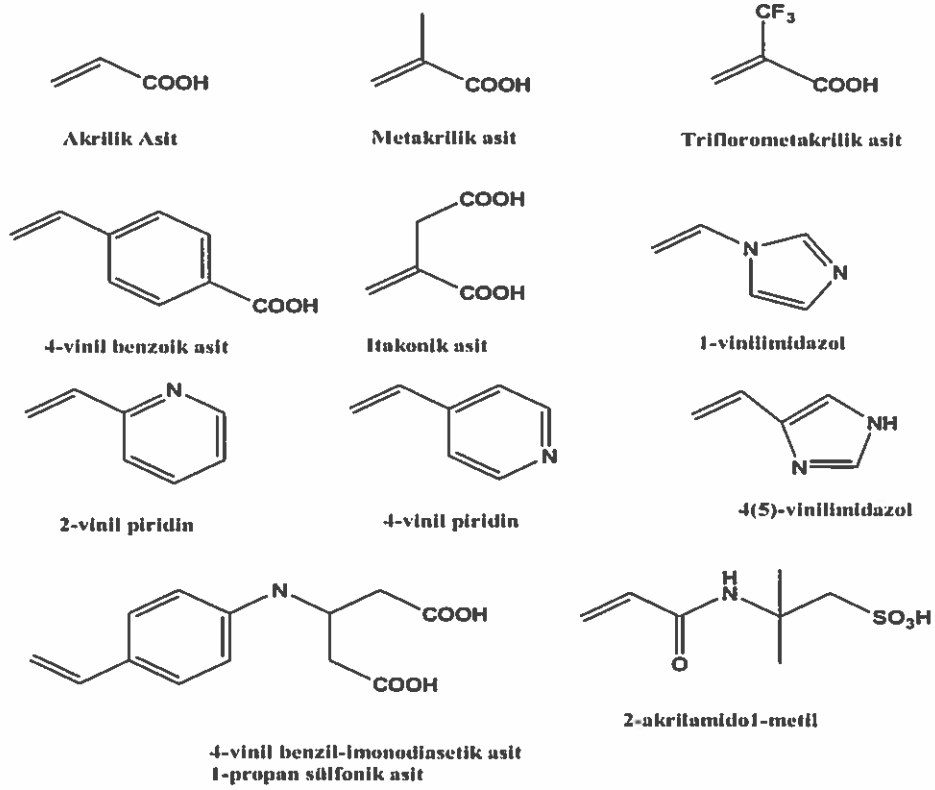
İyon baskılama yönteminde, polimerik adsorbentin seçiciliği iyonların koordinasyon sayısı, koordinasyon geometrisi, yükü ve boyutuna bağlıdır. Biyolojik sistemlere göre sağlamlığı, kolay hazırlanması ve düşük maliyetli avantajdır. Polimerler yüksek oranda çapraz bağ içermesinden dolayı dayanıklıdır, raf ömrü uzundur ve önemli aktivite azalması olmadan tekrar kullanılabilirler.

Metal iyon baskılama sentezinde iki temel maddeye ihtiyaç vardır.

1) Hedef metal iyon,

2) Hedef metal iyonla etkileşebilecek işlevsel bir monomerdur. Metal ve monomer hariç çapraz bağlayıcı, çözücü ve başlatıcı gibi yan reaktiflere de ihtiyaç vardır.

İşlevsel Monomerler: Metal iyon baskılamada monomerler, baskılanan metal iyonla göre termodinamik eğilimleri temel alınarak seçilir. Seçilen ligantın termodinamik eğilimi baskılanan metal iyonla maksimum, baskılanan iyonla rakip olan diğer metal iyonlarına minimum olmalıdır. Metakrilik asit en sık kullanılan monomerlerdir. Kovalent olmayan baskılamada, uygun işlevsel gruplara bağlı vinil monomerleri kullanılır [14]. Şekil 1.18'de polimerleştirmede kullanılan bazı monomerler verilmiştir.



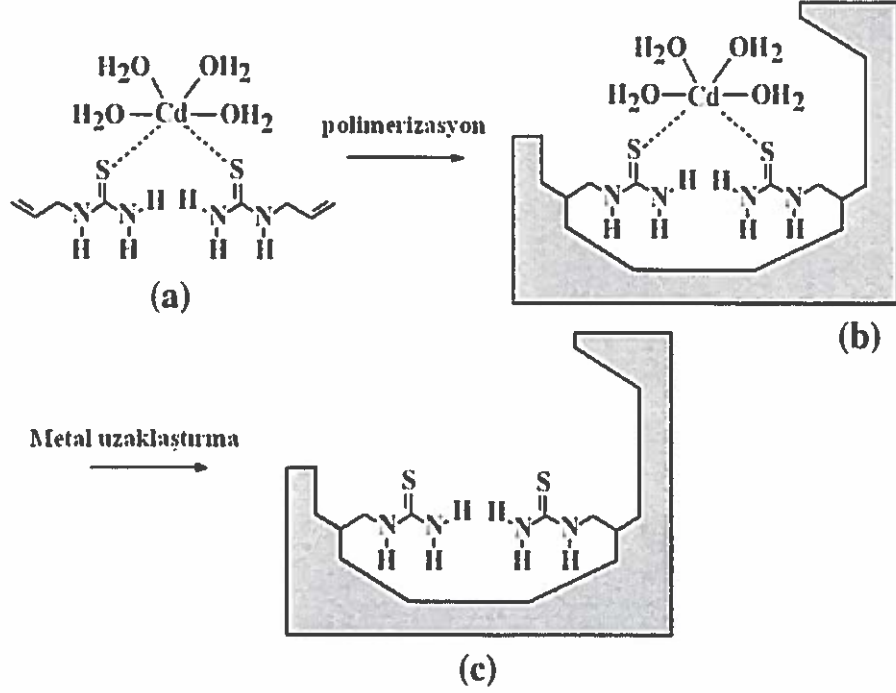
Şekil 1.18 Metal İyon baskılama tekniğinde kullanılan bazı monomerler

Çapraz Bağlayıcılar: Divinilbenzen (DVB) ve Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bunların baskılamadaki temel amacı kalıp iyon çevresinde sabit yapı oluşturmaktır ve baskılanmış polimerlerin çözücüde çözünmemesini sağlamaktır.

Çözücüler: Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olur. Çözücünün etkisi polimerizasyon sırasında reaksiyon ısısını eşit olarak yaymaktır. Polimerizasyon aşamasında çözücülerin diğer bir etkisi baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve baskılanan molekülün bağlanma hızını artırır.

Başlatıcılar: Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) (ADVN) kullanılır. Başlatıcılar radikallerin hızı, ilerleyişi, bozunma reaksiyonları ısı-ışık kimyasal ve termokimyasal yolla tepkimenin kimyasal doğasına bağlı olarak çeşitli şekillerde tepkimeyi kontrol

ederler. Örneğin; bozunma veya termoliz reaksiyonlarında başlatıcı olarak AIBN kullanmak uygun olabilir.



Şekil.1.19 Cd(II) içeren polimerin yığın polimerizasyonu ile elde edilmesi şeması

Şekil 1.20'de Cd(II)-IIP'nin yığın polimerizasyonu ile elde edilmesinin şeması gösterilmiştir. Öncelikli olarak Cd(II) içeren monomer sentezlenmiş (a) ve klasik polimerizasyonda kullanılan (akrilamit, 1-Vinilimidazol, AIBN, EDGMA,) malzemeler ile polimer sentezlenmiştir (b). Ardından kalıp iyon uzaklaştırılmıştır (c) [15].

1.4 Çalışmanın Amacı

Bu tezde; öncelikli olarak vinil grubu içeren metakrilik asit ve 1-Vinilimidazol gibi polimerleştirilmesi uygun ligantlar kullanılarak geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi ile literatüre yeni komplekslerin kazandırılması, sentezlenen komplekslerin manyetik ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi, yapılarının X-ışını tek kristal kırınımı tekniği ile aydınlatılması, komplekslerin

bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi için termal davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Geçiş metalleri, geçiş metal kompleksleri, geçiş metal komplekslerinin polimerleri ve metal iyon baskılanmış polimerler katalizör olarak kullanılabilir. Metakrilat temelli baskılanmış polimerler, yüksek seçiciliklerinden dolayı sensörlerde analit belirleyici bileşen olarak kullanılan en yaygın polimerlerdir. Çevre örneklerinin analizinde, gıda analizlerinde, kirlilik görüntüleme, kimyasal silah ajanlarının tespiti, yasa dışı ilaçların tespiti gibi önemli alanlarda potansiyel uygulamalarından dolayı IIP'nin de içinde olduğu kimyasal ve biyosensörlere yoğun bir ilgi vardır.

Kadmiyum (II) iyonu Çevre Koruma Ajansı (EPA) listesinde 13 toksik metal arasında ilk sıralarda yer almakta olup, gizli bir kanser ajanıdır. Solunum yolu ile veya sindirim yolu ile organizmaya nüfuz eder. Ancak, çevresel ve jeolojik düzeyde kadmiyum miktarı düşüktür. Kadmiyum, insan için önemli bir eser element değildir aksine bakır ve çinko gibi ağır metallere farklı olarak kadmiyum metali çok düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığına zarar vermektedir. Kadmiyum içeriği kirli olmayan tatlı sularda $1\mu\text{g/L}$ 'den az iken Dünya Sağlık Örgütü içme suları için sınırı $10\mu\text{g/L}$ belirlemiştir. Bu nedenle, atık sulardan kadmiyum iyonunun seçici olarak ayrılması büyük önem taşımaktadır. Atık sulardaki kadmiyum(II) iyonunu ayırmak için fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ve kimyasal çöktürme dahil geniş bir yelpazenin kullanılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır [16].

Kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak, numuneyi saflaştırmak veya analiti ön deriştirmek için killere, mineraller, kalkerli topraklar, zeolit, modifiye yün vb. bir takım sorbentler kullanılmıştır. Ancak bu materyallerin yüksek bağlama kapasiteleri olmasına karşı seçicilikleri yetersiz ve pratik uygulamaları sınırlıdır. Bu nedenle yüksek seçiciliğe sahip yeni materyallerin geliştirilmesi gereklidir. Bu amaçla son 20 yıldır moleküler baskılama prensibine dayalı iyon-baskılanmış polimerler (IIPs) geliştirilmektedir. Baskılanmış polimerler, analit (template) moleküllerin hassas ve seçici olarak belirlenmesi için kullanılan biyomimetik materyallerdir [16].

Bu özellikler dikkate alınarak sentezlenen kompleksler arasından Cd(II) iyonu içeren $[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ kompleksi çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle polimerleştirilerek yeni bir iyon baskılanmış polimer sentezlendi. Elde edilen bu polimerin sulu ortamdan Cd(II) iyonunu seçici olarak adsorplamada kullanılabilirliği araştırıldı.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde maa ligantı(Sigma Aldrich) ve vim ligantı (Sigma Aldrich) kullanıldı. Metal olarak kadmiyum karbonat (Sigma Aldrich), kobalt karbonat (Sigma Aldrich), mangan karbonat (Sigma Aldrich) ve çinko tozu (Sigma Aldrich) kullanıldı. Çözücü olarak Sigma Aldrich marka metil alkol ve Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı kullanıldı.

Metal iyon baskılanmış polimerlerin sentezinde çözücü olarak toluen, metanol (Sigma Aldrich), reaksiyon başlatıcısı olarak 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) (Acros), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) (Sigma Aldrich) kullanıldı. Polimerlerin metal iyon baskılama çalışmalarında çözeltilerin pH ayarlamaları için nitrik asit (HNO₃) ve amonyak (NH₃) kullanıldı. Adsorpsiyon ve pH çalışmalarında Cd(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) iyonları için SPC SCIENCE marka standartlar kullanıldı.

2.2 Kullanılan Cihazlar

1. Elementel analiz ölçümleri Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile BBOT (C=%72,53 N=%6,51 H=%6,09 S=%7,44) standardı kullanılarak 1020 °C'de kaydedildi.

2. Manyetik ölçümler Sherwood Scientific Cambridge, UK manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_o)}{10^9 m}$$

- X_g : gram duyarlık (C.G.S.)
 l : numunenin uzunluğu (cm)
 m : numunenin ağırlığı (g)
 R_o : boş tüp için okunan değer
 R : numune doldurulduktan sonra okunan değer
 C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter}=0,924$)

$$X_m = X_g M_A$$

- M_A : numunenin molekül ağırlığı
 X_m : molar duyarlık

$$\mu_s = 2,828 \sqrt{X_m T}$$

- μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)
 T : mutlak sıcaklık (K)

Spin manyetik moment hesaplamaları aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad n: \text{tek elektron sayısı}$$

Referans madde olarak $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu=4,95$ BM) ve $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu=2,89$ BM) kullanıldı.

3. Komplekslerin metil alkol içerisinde hazırlanmış $10^{-3}M$ 'lık çözeltilerinin UV-VIS spektrumları, Thermo Scientific Evulation Array Uv-Vis Spektrofotometresinde 250-900 nm aralığında kaydedildi.

4. Komplekslerin IR spektrumları FT/IR-6600typeA spektrometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

5. Termik analiz çalışmalarında, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans	: Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Azot atmosferi
Sıcaklık aralığı	: 30-900 $^{\circ}\text{C}$

6. X-ışınları tek kristal verileri Sinop Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında grafit monokromatörlü ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$)D8-QUEST difraktometresi ile 296 K'de toplandı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 programı ile en küçük kareler yöntemine (F^2) göre arıtıldı. Moleküler grafikler Mercury 3.8 grafik programı kullanılarak çizildi.

7. Polimerin pH çalışması, adsorbsiyon çalışması ve seçicilik çalışması için BRUKER marka 820 MS ICP Mass Spektrometre kullandı.

2.3 Komplekslerin Sentezi

2.3.1 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Hazırlanması

4 mmol (459,2 mg) MnCO_3 10 ml saf suda yarım saat karıştırıldı. Üzerine 10 ml su ve 10 ml metil alkolde çözülen 8 mmol (0,676 ml) maa ligantı ilave edilip 1 saat karıştırıldı. Üzerine 5 ml metil alkolde çözülen 4 mmol(0,364 ml) vim ligantı ilave edildi ve bir saat daha karıştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 22 gün sonra şeffaf çubuk kristaller elde edildi.

2.3.2 [Co(maa)₂(vim)₂ H₂O]·H₂O Kompleksinin Hazırlanması

4 mmol (0,475 mg) CoCO₃ 10 ml saf suda yarım saat karıştırıldı. Üzerine 5 ml metil alkolde çözülen 8 mmol(0,728 ml) vim ligantı ilave edildi 70 °C' ye ısıtıldı ve bir saat daha karıştırıldı. 10 ml su ve 10 ml metil alkolde çözülen 8 mmol (0,676 ml) maa ligantı ilave edilip 1 saat karıştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 15 gün sonra koyu mor çubuk kristaller elde edildi.

2.3.3 [Zn(maa)₂(vim)₂] Kompleksinin Hazırlanması

10 mmol (0,910 ml) vim ligantı ve 20 mmol (1,69 ml) maa ligantı 100 ml metil alkolde çözüldü ve 80 °C'ye ısıtıldı bir saat karıştırıldı. 10 mmol (0,6537 g) çinko tozu ilave edilip 80 °C'ye ısıtılıp tekrar bir saat karıştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 20 gün sonra şeffaf çubuk kristaller elde edildi.

2.3.4 [Cd(maa)₂(vim)₂ H₂O]·H₂O Kompleksinin Hazırlanması

4 mmol (0,472 mg) CdCO₃ 10 ml saf suda yarım saat karıştırıldı. üzerine 10 ml su ve 10 ml metil alkolde çözülen 8 mmol (0,676 ml) maa ligantı ilave edilip 1 saat karıştırıldı. Üzerine 5 ml metil alkolde çözülen 4 mmol (0,364 ml) vim ligantı ilave edildi ve bir saat daha karıştırıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 3 gün sonra şeffaf çubuk kristaller elde edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1 Elementel Analiz Çalışmaları

Komplekslerin molekül ağırlığı, rengi, yüzde C, N, H hesabı ve elementel analizlerin sonucu Tablo 3.1’ de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Sonuçlar önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin tamamında metal:maa:vim oranı sırasıyla kompleks 1 için 1:2:2; kompleks 2 için 1:2:2; kompleks 3 için 1:2:2, kompleks 4 için 1:2:2 olarak belirlenmiştir

Tablo 3.1 Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		%N		%H	
			Den.	Hesap.	Den.	Hesap.	Den.	Hesap.
[Mn(maa) ₂ (vim) ₂ . H ₂ O]·H ₂ O	Şeffaf sarı	449,37	48,41	52,3	12,38	13,55	5,48	5,33
[Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	Koyu mor	453,33	48,19	51,8	13,00	13,42	4,76	5,32
[Zn(maa) ₂ (vim) ₂]	Şeffaf	423,76	51,11	51,01	12,90	13,22	4,86	5,24
[Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	Şeffaf	506,83	42,86	45,9	10,86	11,9	4,55	4,71

3.2 Manyetik Moment Ölçümleri

Komplekslerin Bohr Magnetonu (BM) cinsinden değerlendirilen manyetik moment ölçüm verileri Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleksler	d elektronu sayısı	n tek e ⁻ sayısı	μ_s , hesaplanan (BM)	μ_r , deneysel (BM)
[Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	d ⁵	5	5,92	5,66
[Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	d ⁷	3	3,87	4,01
[Zn(maa) ₂ (vim) ₂]	d ¹⁰	0	Dia	Dia
[Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	d ¹⁰	0	Dia	Dia

Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısıdır. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d⁷ yapılı Co(II), ve d⁵ yapılı Mn(II), komplekslerinin paramanyetik olduğu, d¹⁰ yapılı Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin ise beklendiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Tablo 3.2’de, [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O gözlemlenen fark bu komplekste orbital katkısının olduğunu göstermektedir. Bu değer üç tek elektrona karşılık gelmesi, bu kompleksin yüksek spin kompleksi olduğunu göstermiştir. Orbital katkısının bulunmadığı d⁵ yapılı beş tek elektrona sahip [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin hesaplanan ve deneysel manyetik moment değerleri birbirine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

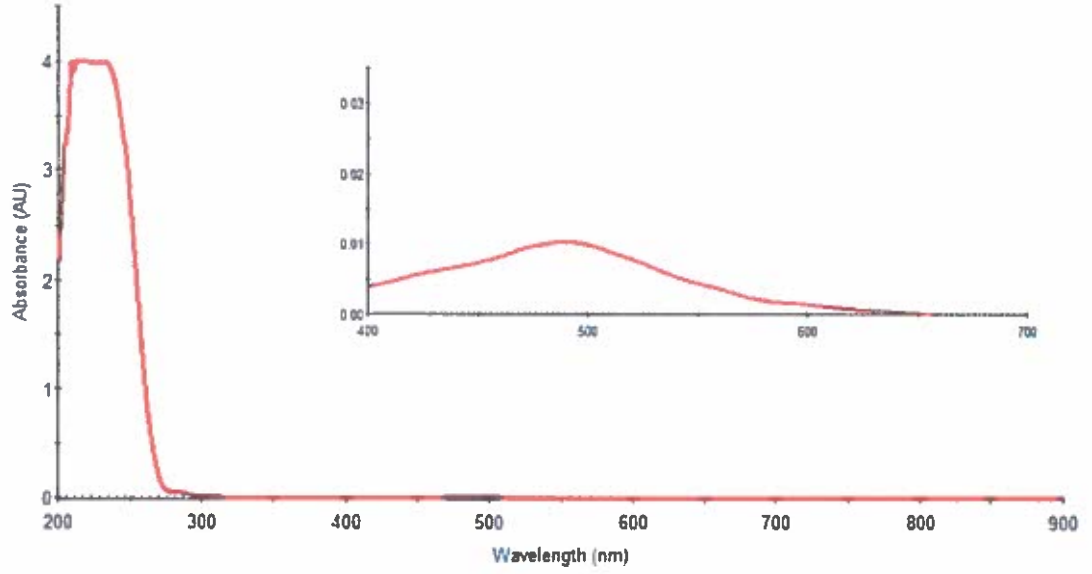
3.3 UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O, [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O, [Zn(maa)₂(vim)₂] ve [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O komplekslerinin UV-VIS spektrumları metanol ile çözülerek 1x10⁻³ M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin UV-VIS spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 3.3’de özetlenmiştir. Ayrıca UV-VIS spektrumları Şekil 3.1-3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.3 Komplekslerin UV-VİS analiz verileri

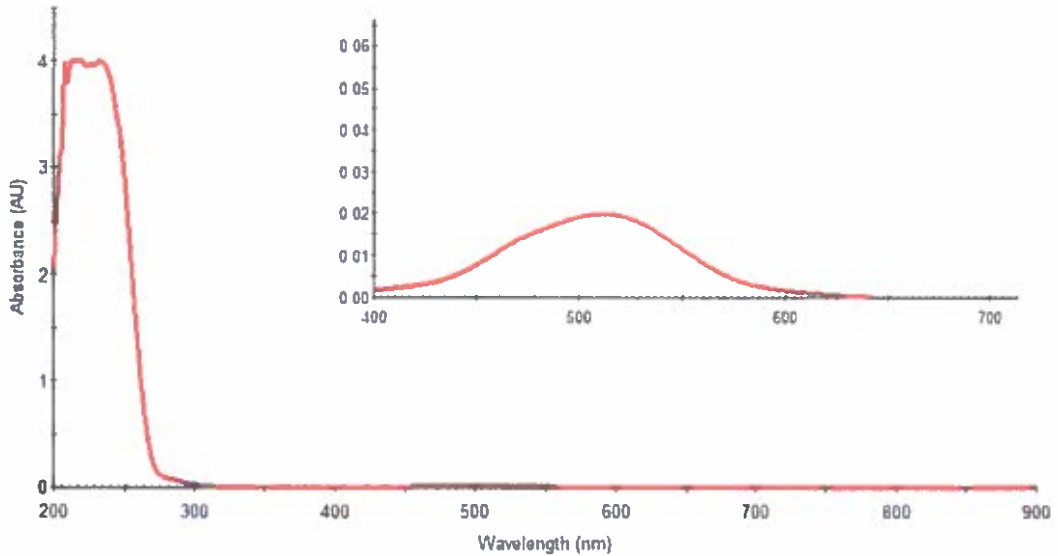
Kompleksler	λ_{\max} (nm); ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a		
	Ligant	d-d	d-d geçişleri
[Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	227	490(10,3)	$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2$
[Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O] H ₂ O	232	512(19)	$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2$
[Zn(maa) ₂ (vim) ₂]	218		
[Cd(maa)(vim) ₂ H ₂ O] H ₂ O	225		

Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 218-232 nm aralığında maa ve vim ligantına ait yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 490-512 nm aralığında metalin d-d geçişlerine ait pikler görülmektedir. İkili ligant içeren komplekslerin UV bölgesindeki pikleri çoğu zaman iç içe geçmiş şekildedir. Bu nedenle Tablo 3.3'te verilen 240 nm civarındaki yüksek şiddetli pikler her iki ligantı da temsil etmektedir.



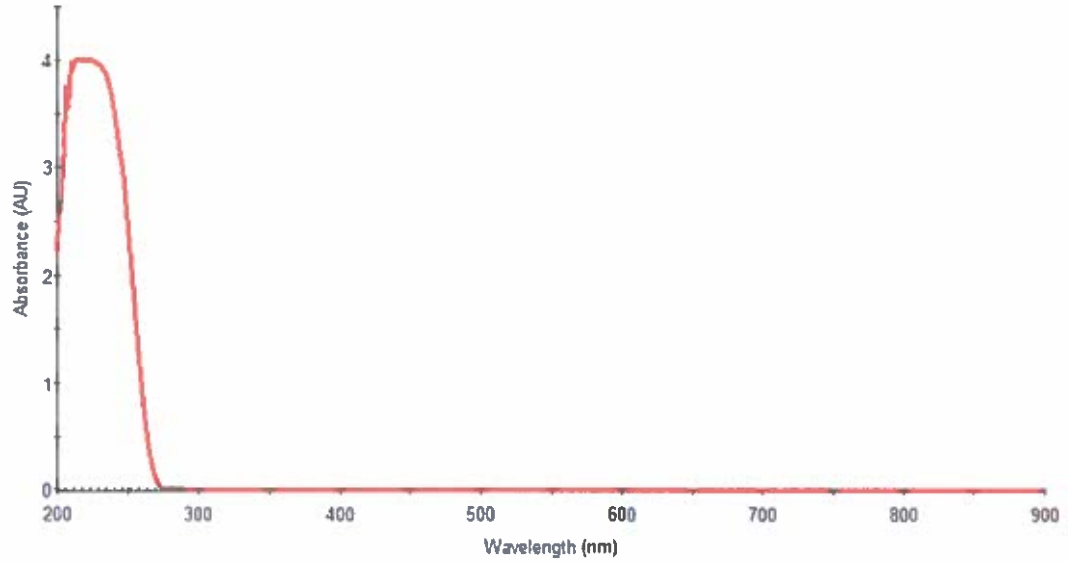
Şekil 3.1 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-VIS spektrumu

$[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi d^5 elektronik yapılı, bozulmuş beşgen çiftpiramit geometrilidir. Yüksek spinli Mn(II) komplekslerinde d-d geçişleri spin yasaklı olduğundan bu kompleksler çok soluk renklidir. Beşgen çiftpiramit geometrilili komplekslerin kristal alan yarılması incelendiğinde $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ve $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2$ geçişlerinin mümkün olduğu görülmektedir. Bu komplekse ait d-d geçişi UV-VIS spektrumunda 490 nm'de ($\epsilon=10,3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmiştir.

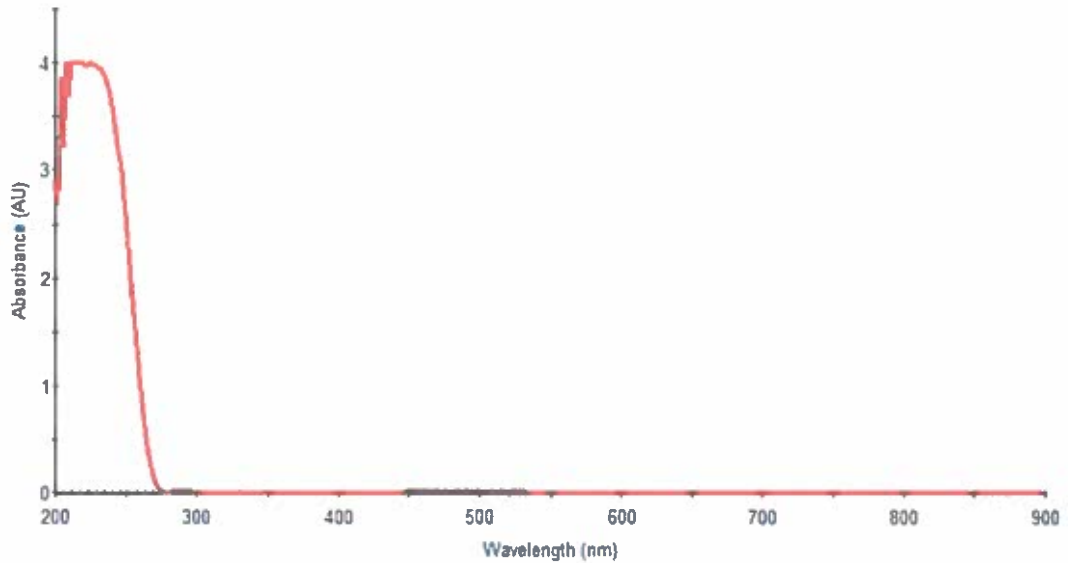


Şekil 3.2 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-VIS spektrumu

[Co(maa)₂(vim)₂H₂O] H₂O kompleksi d⁷ yapılı bozulmuş üçgen çiftpiramit geometridir. Üçgen çiftpiramit geometrili d⁷ yapılı kobalt(II) kompleksinin UV-VIS spektrumunda d_{xz}, d_{yz} → d_{xy}, d_{x²-y²} ve d_{xz}, d_{yz} → d_{z²} olmak üzere iki geçiş ihtimali vardır. [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin UV-VIS spektrumu incelendiğinde d-d geçişine ait pik 512 nm' de (ε=19 Lmol⁻¹cm⁻¹) gözlenmiştir.



Şekil 3.3 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin UV-VIS spektrumu



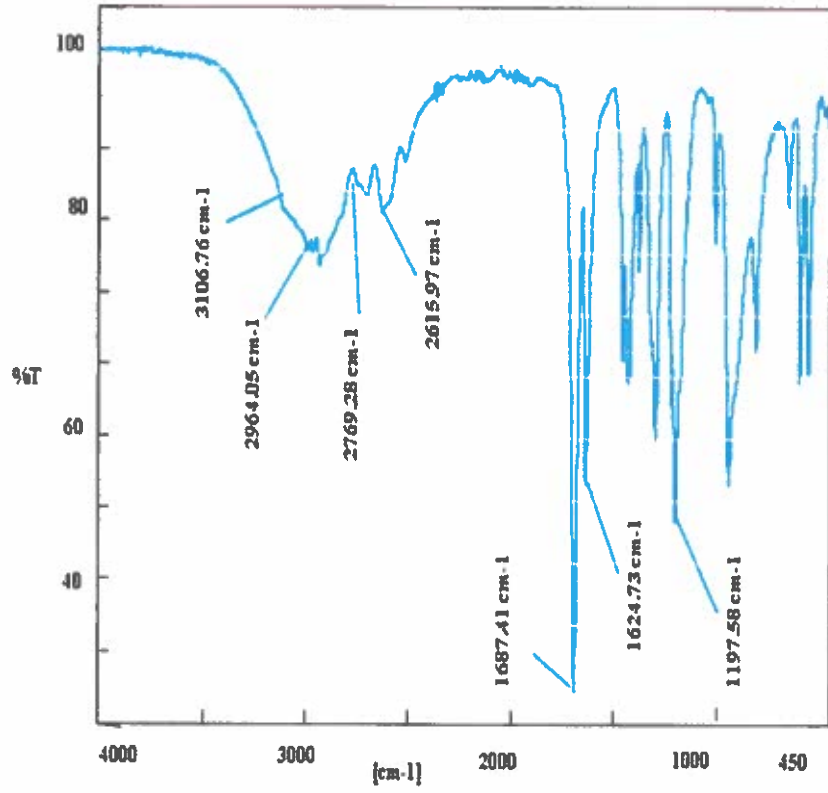
Şekil 3.4 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin UV-VIS spektrumu

Şekil 3.3-3.4'te d^{10} yapılı Zn(II) ve Cd(II) komplekslerine ait UV-VIS spektrumu verilmiştir. Metallerine ait pik gözlenmemiştir. 240 nm civarındaki pikler ligant geçişlerine aittir.

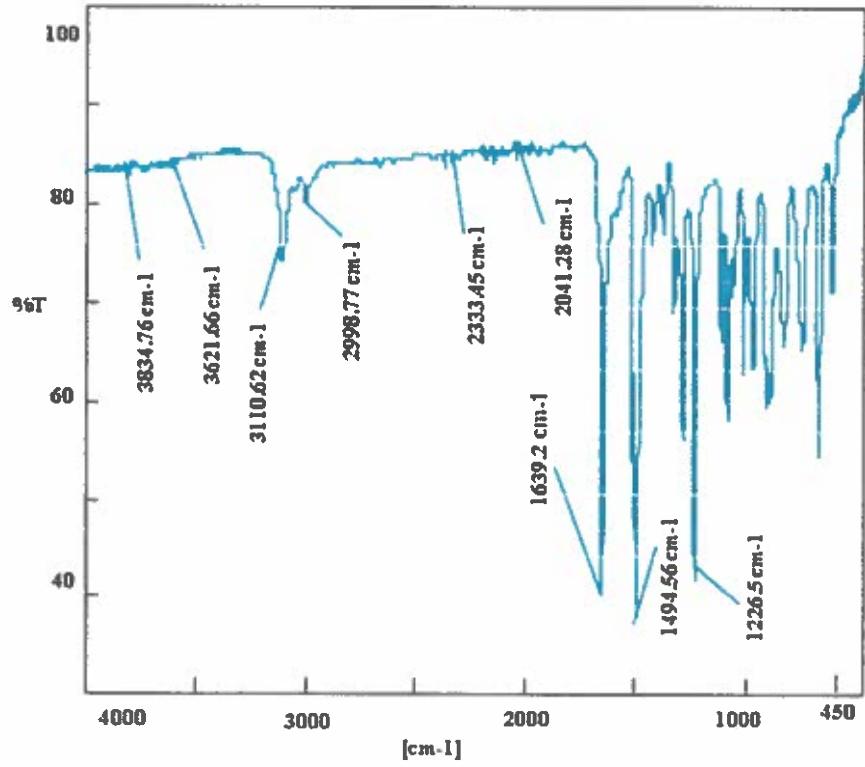
3.4 IR Spektroskopisi Çalışmaları

İnfrared spektroskopisi, belirli dalga boyunda örnek hücreğine giren ve çıkan ışınların şiddetlerinin karşılaştırılması ve dalga boylarına göre grafiğe geçirilmesine dayanır. İnfrared ışık soğurulması bir molekülün titreşim ve dönüş enerji düzeylerinde değişiklikler meydana getirir. İnfrared spektroskopisi yöntemi ile organik bir bileşiğin yapı tayini, yapısının aydınlatılması, hidrojen bağlarının bulunması, bağ açılarının ve bağ uzunluklarının bulunması mümkündür. İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ve mikrodalga arasındaki infrared bölgede elektromanyetik dalganın kimyasal gruplar veya moleküler gruplar tarafından soğurulmasını inceler.

Şekil 3.5'te maa ligantının IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilme titreşimine ait 2964,05'te şiddetli olan 3106-2769 cm^{-1} 'de aralığında gelen yayvan pik görülmektedir. Komplekslerin IR spektrumlarında 2964,05'te şiddetli 3106-2769 cm^{-1} 'deki yayvan pikin kaybolması, kompleks oluşumuyla ligantın yapısındaki karboksil hidrojeninin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Spektrumun en şiddetli piki 1687 cm^{-1} 'de C=O asimetrik gerilme titreşimine aittir. C=O gerilme titreşimlerine ait piklerin, tüm komplekslerde daha düşük enerjiye kayması, maa ligantının metal atomlarına karboksil oksijenlerinden koordine olduğunu göstermektedir. 1624 cm^{-1} 'de ise C=C gerilme titreşimine ait pik gözlenmiştir.



Şekil 3.5 Maa ligantının IR spektrumu



Şekil 3.6 Vim ligantının IR spektrumu

İmidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler spektrumun 3400-3115 cm^{-1} aralığında, C=N gerilme titreşimlerine ait pikler ise 1650-1630 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Şekil 3.6'de vim ligantının IR spektrumu verilmiştir.

Tablo 3.4 Ligantların ve komplekslerin IR spektrum verileri

	OH _(yayvan)	OH _(keskin)	NH-imd	ν_{arom} (CH)	ν_{alifa} (CH)	ν_{asym} (COO)	ν_{sym} (COO)	C=C
maa	2964		-		2769- 2615	1687,4		1624
vim			3106	2630	3005			
Kompleks 1	3218,6	3461,6	3461,6	3114,4	3006,4 2942,5	1525,4	1414,5	1645
Kompleks 2	3206	3469,31	3469,3	3121,2	3006,4	1525,4	1413,5	1649,4
Kompleks 3			3110,6	2958,2	2352,7	1572,6	1515,7	1648,8
Kompleks 4	3225,6	3464,49	3464,4	3113,5	3011 2923	1527,3	1416,4	1647,8

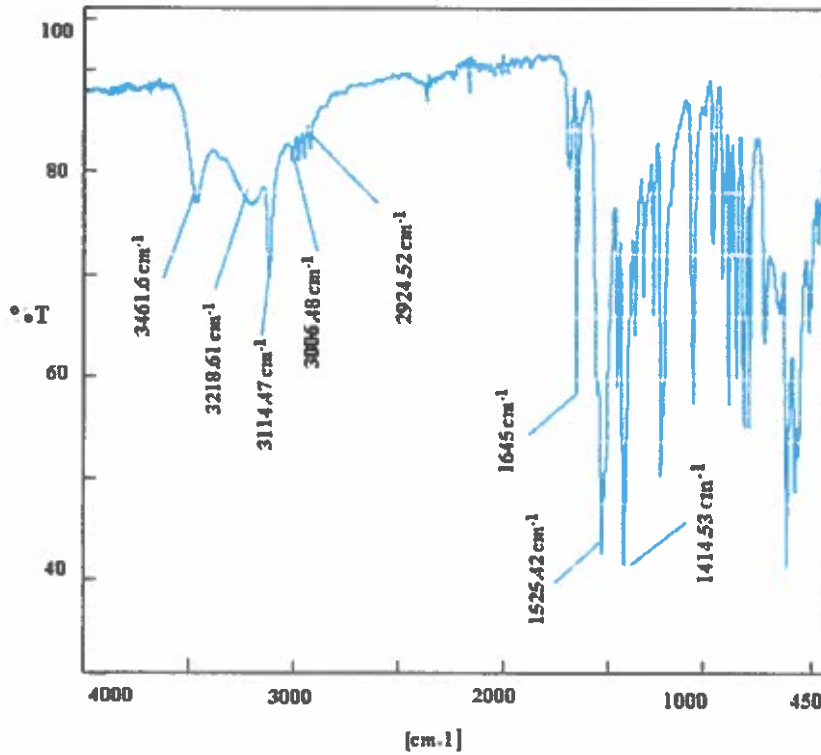
Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maa ligantının 3000 cm^{-1} 'de gözlenen O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, komplekslerde maa'nın kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını göstermektedir. Sentezlenen komplekslerde de maa ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlenmiştir.

Kompleksleşme esnasında imidazol türevi ligantların metal atomuna, azot atomundan koordine olmaları nedeni ile C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve metal atomuna bağlanan maa ligantlarının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı tahmin edilmektedir.

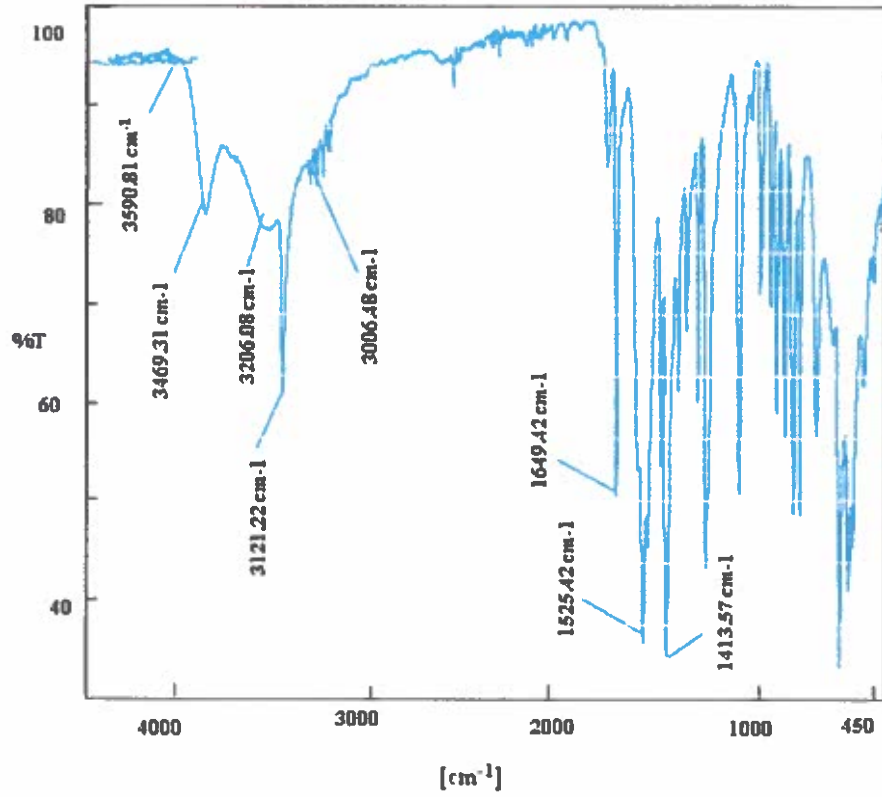
[Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (1) (Şekil 3.7'de), [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (2) (Şekil 3.8'de) ve [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (4) (Şekil 3.10'da) komplekslerinin IR spektrumunda 3200 cm⁻¹ civarında gözlenen yayvan pik komplekslerde bulunan OH'a aittir. 3460 civarında gözlenen keskin pik ise koordine olmayan H₂O'ya aittir. [Zn(maa)₂(vim)₂] (3) (Şekil 3.9'da) kompleksinin IR spektrumunda 3100 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik ise vim ligantının N-H grubunun hidrojen bağına katılmasından ileri gelmektedir.

Tüm komplekslerde 3004-2952 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H gerilme titreşimleri ile imidazol türevi ligantların N-H gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenmektedir. Alifatik C-H titreşimleri ise 3005-2874 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

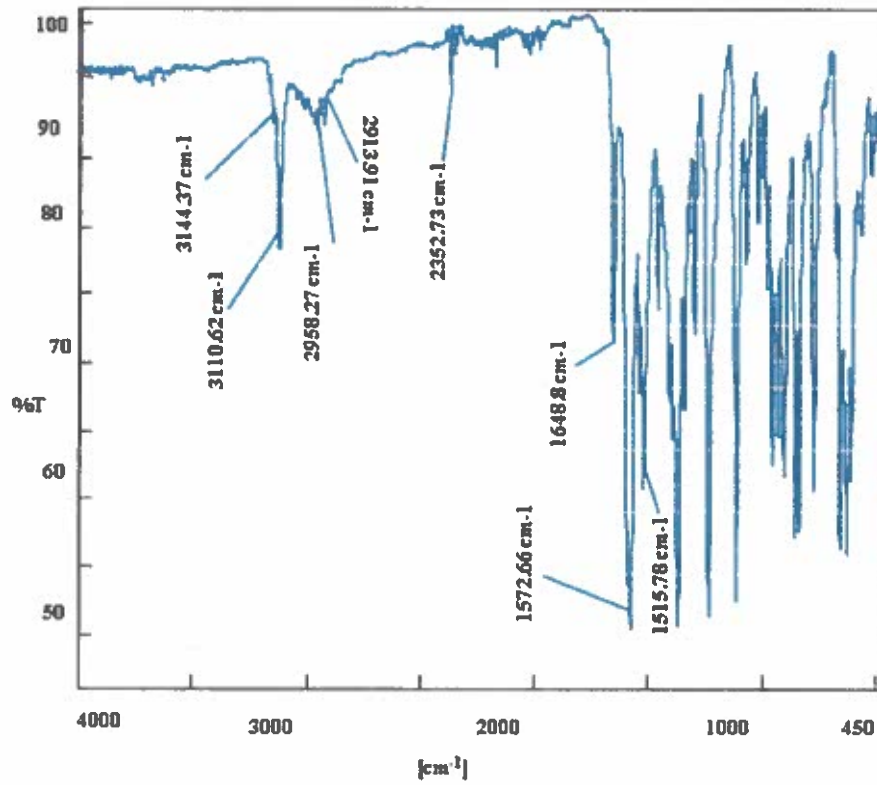
Komplekslerdeki 450-650 cm⁻¹ bölgesindeki daha zayıf piklerin, M-N ve M-O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. Gerekli olan pikler Tablo 3.4'te özetlenmiştir.



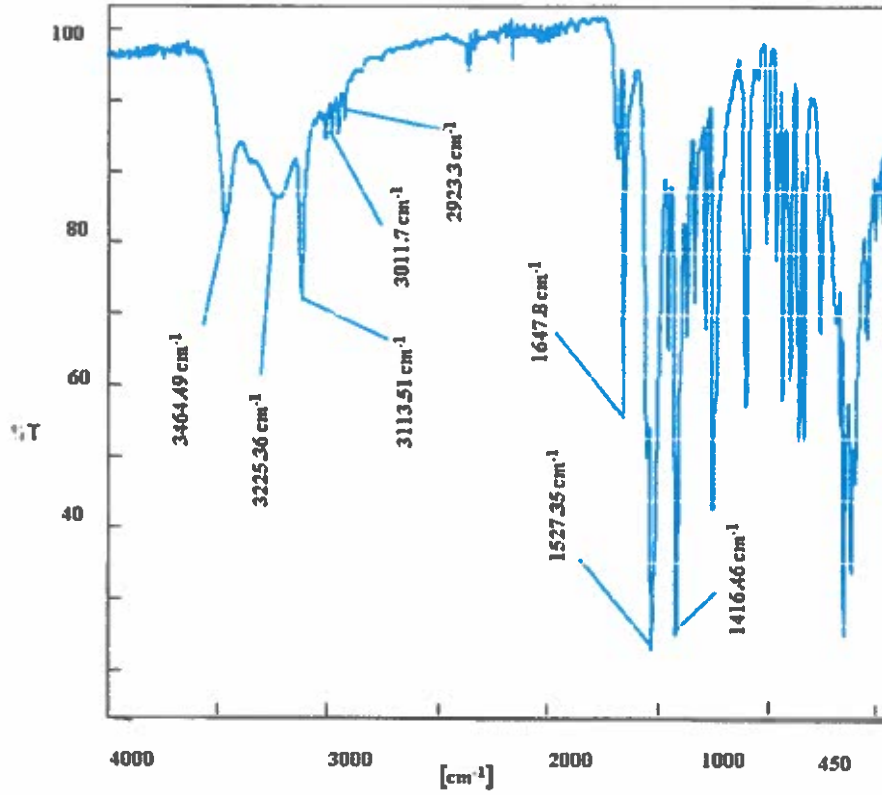
Şekil 3.7 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.8 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.9 $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.10 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin IR spektrumu

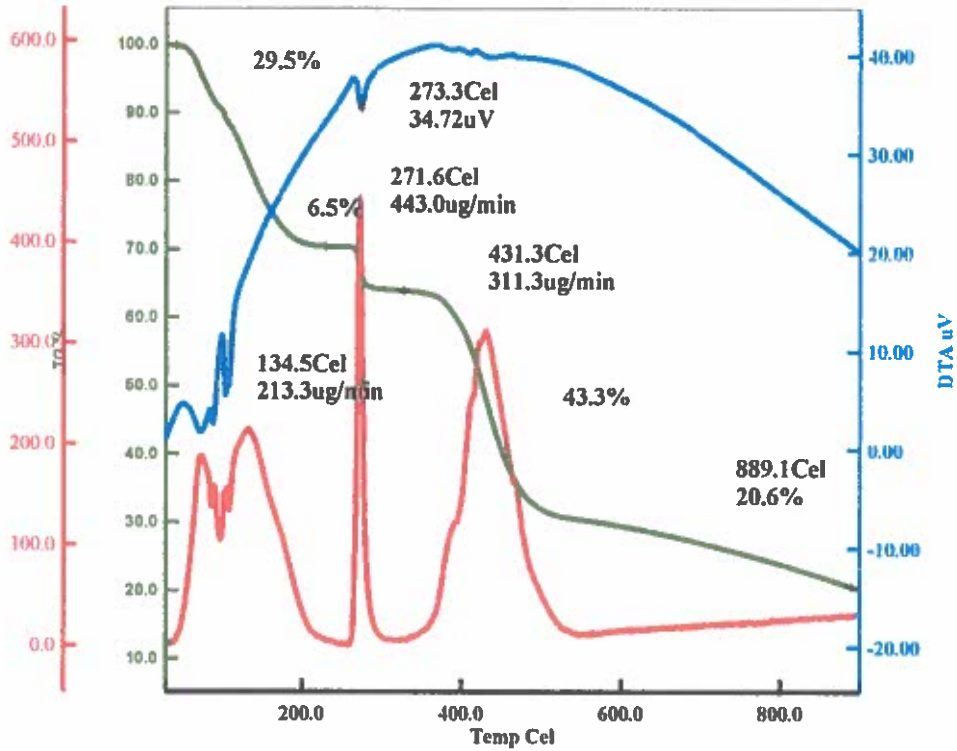
3.5 Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen metal-maa-vim komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.2'deki şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analizinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir.

Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.11-14'de verilmiştir. Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, nötral ligantlar (vim) ve maa ligantlarının ayrılışı farklı basamaklarla gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybı hesaplanan değerlerle uyumludur. Termik bozunmasıyla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılmıştır.

3.4.1 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

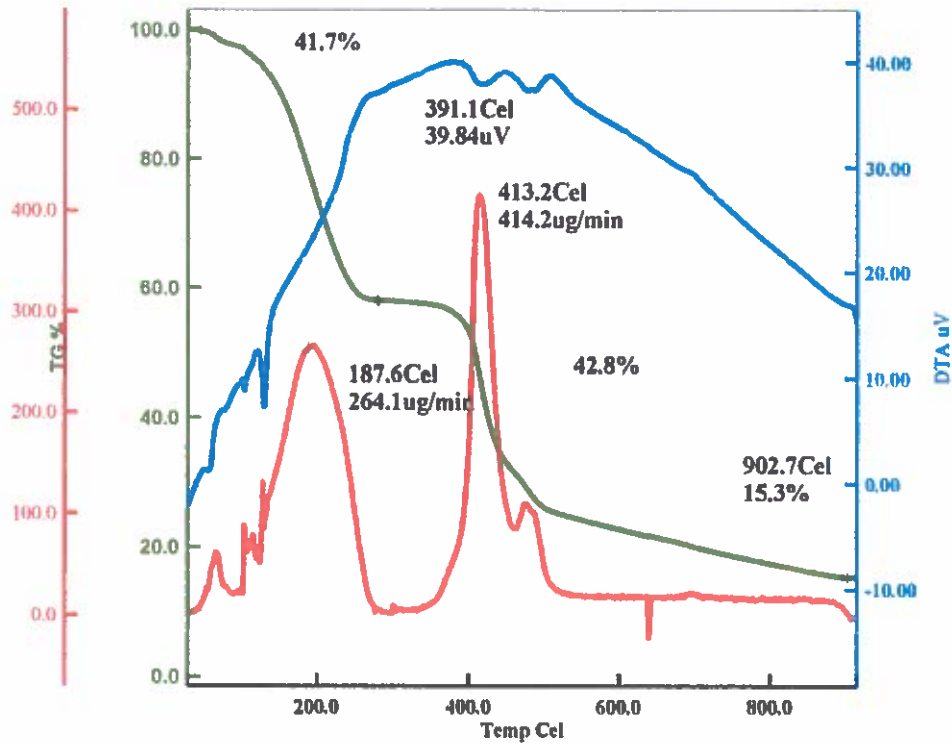
[Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin bozunması Şekil 3.11'de termik analiz eğrilerinden görüldüğü gibi dört basamakta gerçekleşmektedir. Kompleks 41,2 °C'de bozunmaya başlamıştır. Art arda gelen ilk iki basamakta 41,2-229,5 °C aralığında bir mol kristal suyu, bir mol ligandı ve vim ligantının bir molü yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 134,5 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik= % 28,9, deneysel= % 29,5). Üçüncü basamakta ise 229,5-327,4 °C sıcaklık aralığında vim ligantının bir kısmı yapıdan uzaklaşmaktadır. Dördüncü basamakta 327,4-889 °C sıcaklık aralığında vim ligantının geri kalanı ve 2 mol maa ligandı oksijenini mangan metaline bırakarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 271,6 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik= % 51,7 deneysel= % 49,8). Bu olay endotermik olarak gerçekleşmiştir ve son bozunma ürünü MnO'dur (teorik= % 19,3, deneysel= % 20,6). Toplam kütle kaybı % 79,4 olup teorik değerle % 80,7 uyum içindedir.



Şekil 3.11 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.2 [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

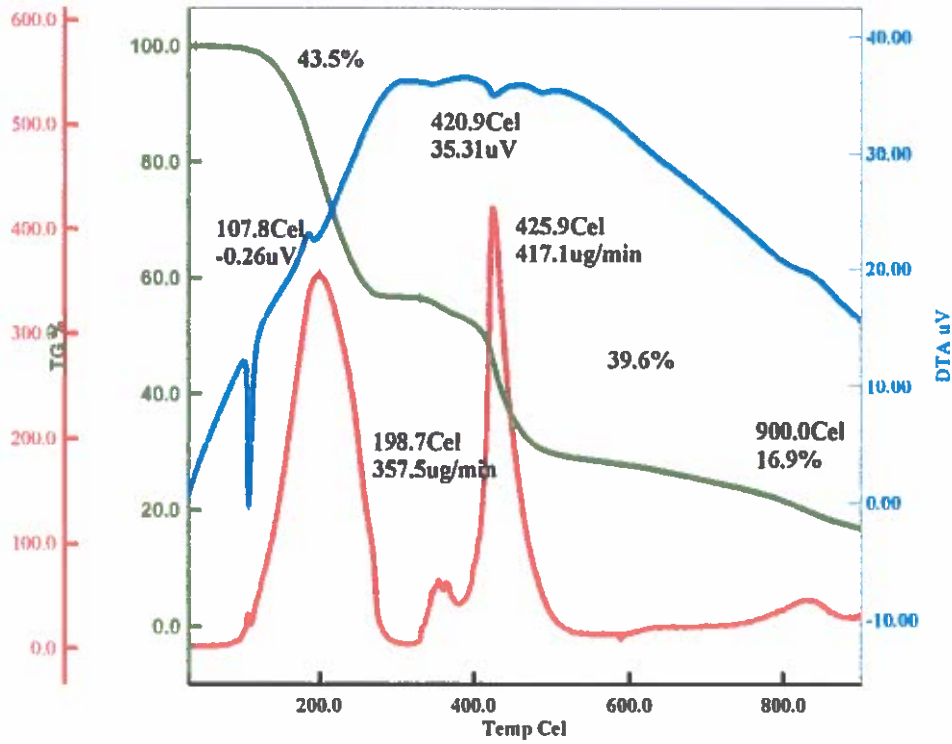
Şekil 3.12'de [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin iki basamakta bozunduğu termik analiz eğrilerinde gözlenmiştir. Kompleks 45,5 °C'de bozunmaya başlamış, ilk basamakta 45,5-278,9 °C aralığında vim ligantının tamamı, molekülü ve bir mol kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 187,6 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik= % 38,9, deneysel= % 41,7). İkinci basamakta ise 278,97-902,7 °C sıcaklık aralığında maa ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 44,16, deneysel= % 42,8). Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 413,2 °C'ye karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü CoO'dir (teorik değer % 16,5 deneysel= % 15,3). Toplam kütle kaybı % 83,5 olup teorik değerle % 84 uyum içindedir.



Şekil 3.12 [Co(maa)₂(vim)₂H₂O] H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.3 [Zn(maa)₂(vim)₂] Kompleksi

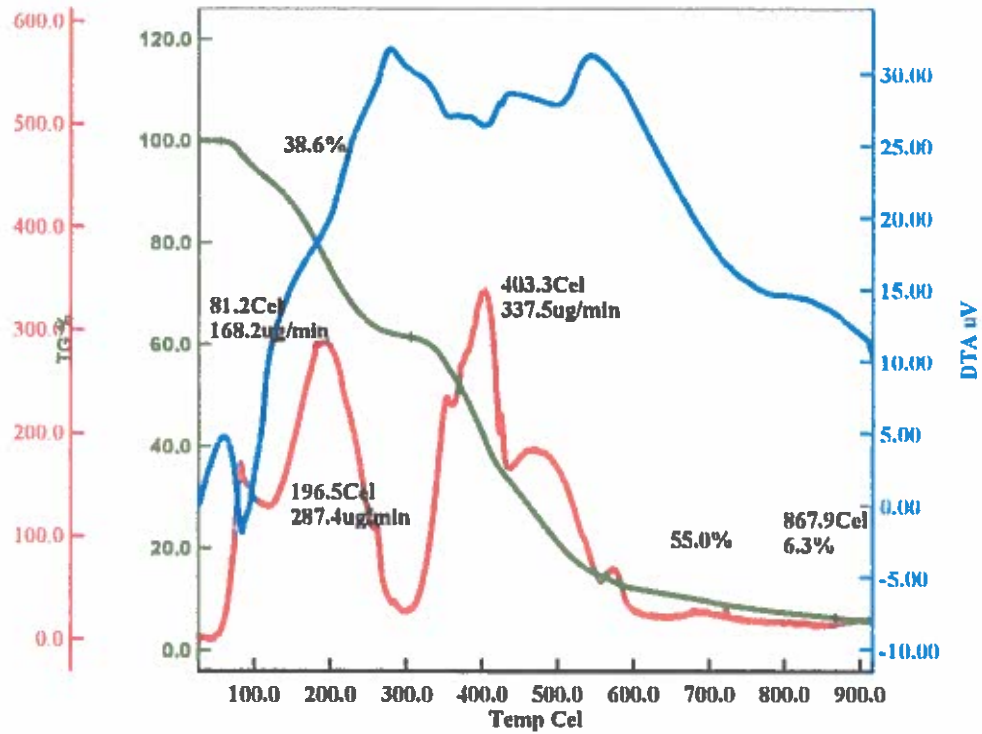
[Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 3.13’de görüldüğü gibidir. kompleks iki basamakta bozunmuştur. 45.2 °C’ de bozunmaya başlayan kompleksin ilk basamağında 45,2-331,4 °C aralığında vim ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 198,7 °C’ye karşılık gelmektedir (teorik= % 44,4, deneysel= % 43,5). İkinci basamakta ise 331,4-900 °C sıcaklık aralığında maa ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 40,15, deneysel= % 39,6). Bu olay endotermik olarak gerçekleşmiştir ve DTG_{max} eğrisinde 425,9°C’ye karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü Zn metalidir. (teorik değer= % 15,4, deneysel= % 16,9). Toplam kütle kaybı % 80,4 olup teorik değerle % 81,6 uyum içindedir.



Şekil 3.13 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

3.4.4 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

Şekil 3.14'de [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin bozunması termik analiz eğrileri görüldüğü gibidir. İki basamakta gerçekleşen bozunmada ilk basamakta 52-331,81 °C aralığında vim liganının bir kısmı liganı ve bir mol mol kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 82,1 ve 188 °C'ye karşılık gelmektedir (teorik= % 34,7, deneysel=% 38,6). İkinci basamakta ise 318-598 °C sıcaklık aralığında 2 mol maa ve vim liganının geri kalanı yapıdan uzaklaşmaktadır (teorik= % 43,6, deneysel= % 55). Bu olay endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 403,2 °C'ye karşılık gelmektedir. (Cd metali literatür bilgisine göre 320,9 °C'de erimektedir, 765 °C'de kaynamaktadır). Son bozunma ürünü ise yanmadan kalan organik kalıntıdır.



Şekil 3.14 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 3.5 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler.

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	
[Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]H ₂ O	1-2	41,5-327,4	271,6(+)	29,5	28,9	79,4	80,7	MnO
	3-4	327,4-889		49,8	51,7			
[Co(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]H ₂ O	1	39,5-328,7	416,1(+)	41,7	38,9	84,7	83,5	CoO
	2	328,7-904,7		42,8	44,6			
[Zn(maa) ₂ (vim) ₂]	1	45,2-331,4	420,9(+)	43,5	44,4	83,1	84,6	ZnO
	2	331,4-900		39,6	40,15			
[Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]H ₂ O	1	52-331,81	386,8(+)	38,6	34,7	80,4	93,7	Organik kalıntı
	2	331,81-598		55	43,6			

3.6 X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

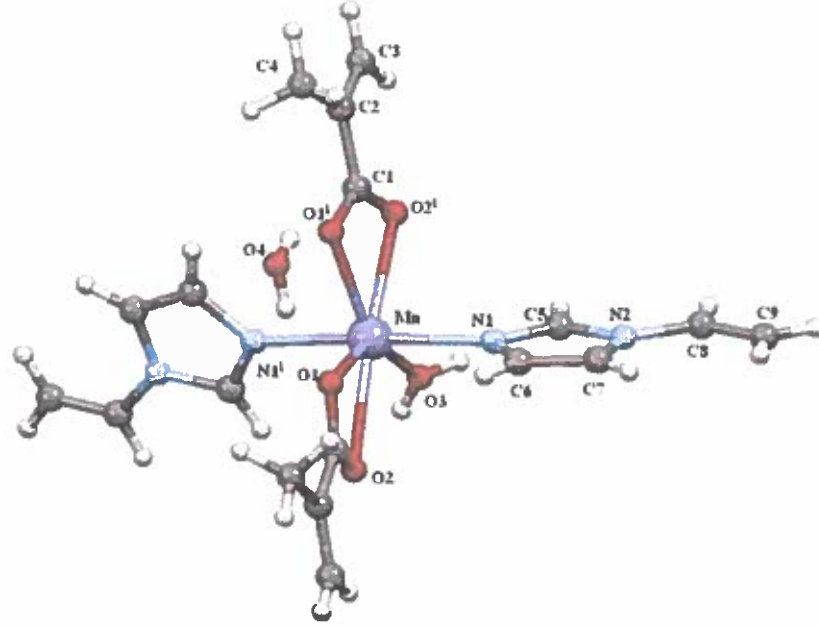
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri

	1	2	3	4
Kimyasal Formül	$C_{18}H_{24}MnN_4O_5 \cdot H_2O$	$C_{18}H_{24}CoN_4O_5 \cdot H_2O$	$C_{18}H_{22}N_4O_4Zn$	$C_{18}H_{24}CdN_4O_5 \cdot H_2O$
Molekül Ağırlığı	449,37	453,36	423,76	506,83
Kristal Sistemi	Ortorombik	Ortorombik	Monoklinik	Ortorombik
Uzay Grubu	Pnna	Pnna	$P2_1/c$	Pnna
a (Å)	8,7574 (4)	7,3394 (7)	14,196 (5)	13,7467 (12)
b (Å)	15,1862 (8)	7,5374 (8)	7,391 (2)	7,7239 (6)
c (Å)	17,1113 (9)	10,7551 (11)	21,784 (8)	21,6814 (19)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	90,00	90,00	104,995 (3)	90,00
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
Birim hücre hacmi (V (Å ³))	2275,7(2)	2242,0(2)	2089,0(4)	2089,0(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	4	4	4	4
Hesaplanan Yoğunluk (D_c (g cm ⁻³))	1,312	1,343	1,464	1,576
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	0,62	0,80	1,20	0,99
Veri Toplanan θ aralığı (°)	3,6–27,8°	3,6–28,1°	3,2–28,0°	3,6–28,1°
Ölçülen Yansıma Sayısı	40975	41464	61084	47097
Bağımsız Yansıma Sayısı	2831	2788	5203	2859
R_{int}	0,054	0,053	0,059	0,055
Uyum Derecesi (S)	1,13	1,16	1,09	1,31
R1/wR2	0,043/0,113	0,047/0,124	0,052/0,159	0,046/0,082
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu	0,30–0,27	0,50–0,39	1,18–1,04	0,41–0,51
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)				

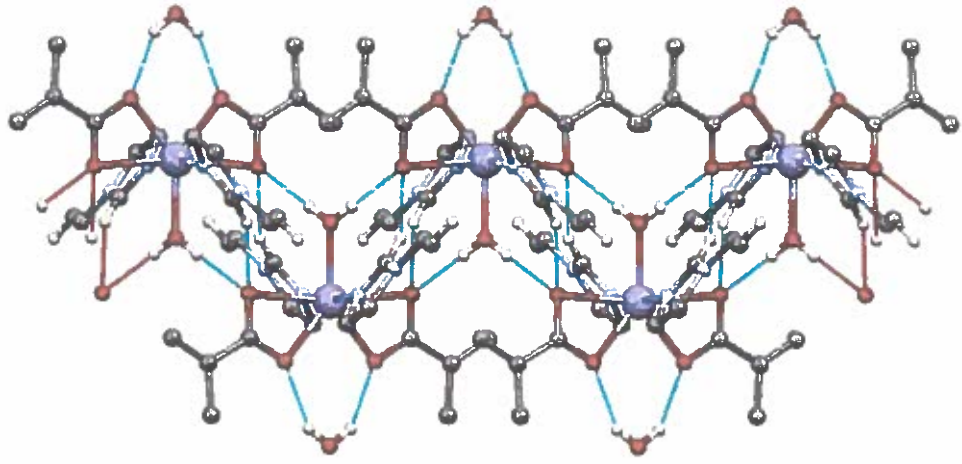
3.6.1 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O].H₂O Kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6'da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.7'de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.15'de, iki boyutlu yapısı ve hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.16-17'de verilmiştir.

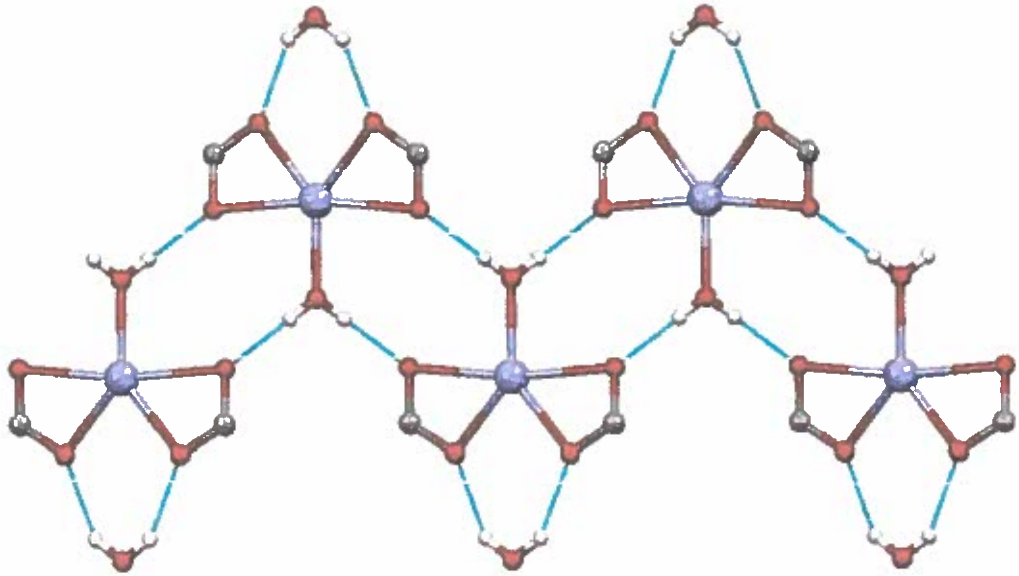


Şekil 3.15 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O].H₂O kompleksinin moleküler yapısı
[(i) -x+3/2, -y+1, z]

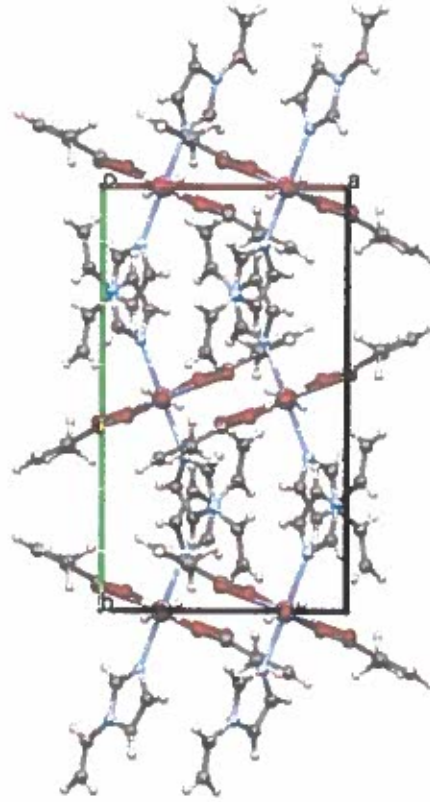
[Mn(maa)₂(vim)₂H₂O].H₂O kompleksinin asimetric birimi iki vim ligandı, iki maa ligandı, bir, ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir. Mn(II) iyonunun, iki azot atomu [N1-N1ⁱ] ve beş oksijen atomu [O1-O1ⁱ, O2-O2ⁱ, O3] tarafından koordine olmasıyla bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Mn-N bağ uzunluğu 2,241(2) Å'dur. Mn-O bağ uzunluğu ise 2,198(2)-2,4719(16) Å aralığında değişmektedir. Maa ligantının oksijenleri [O1-O1ⁱ, O2-O2ⁱ] ile koordine olmayan su molekülüleri arasında molekül içi ve ligandı ile komşu moleküldeki metakrilat oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur.



Şekil 3.16 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin iki boyutlu yapısı



Şekil 3.17 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları



Şekil 3.18 $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenmesi

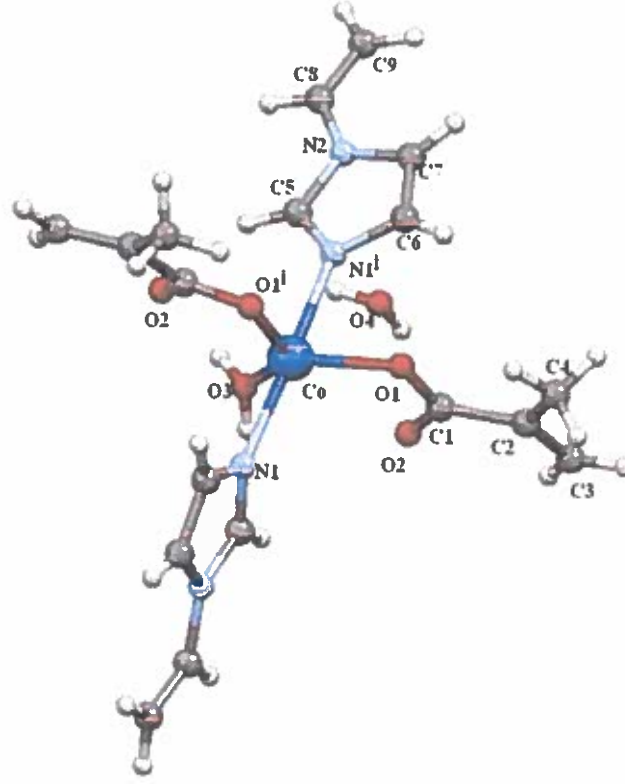
Kompleksin 3 boyutlu kristal yapısı H-bağları ve Van der Waals etkileşimleri ile oluşmaktadır. Şekil 3.18'de kompleksin b eksenine boyunca paketlenmesi verilmiştir.

Tablo 3.7 [Mn(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.

Bağ Uzunlukları					
N1-Mn1	2,241(2)	O1-Mn1	2,2503(17)	O2-Mn1	2,4719(16)
Mn1-O3	2,198 (2)	Mn1-N1 ⁱ	2,241 (2)	Mn1-O1 ⁱ	2,2502(17)
Mn1-O2 ⁱ	2,4719(16)				
O3-Mn1-N1	85,91(5)	O3-Mn1-O1	139,32(4)	N1-Mn1-O1	88,06(7)
O3-Mn1-O2	85,37(4)	O1-Mn1-O2	54,46(5)	N1-Mn1-O2	90,43(7)
O3-Mn1-N1 ⁱ	85,91(5)	N1-Mn1-N1 ⁱ	171,81(10)	O3-Mn1-O1 ⁱ	139,32(4)
N1-Mn1-O1 ⁱ	98,17(7)	N1 ⁱ -Mn1-O1 ⁱ	88,06(7)	N1 ⁱ -Mn1-O1	98,17(7)
O1 ⁱ -Mn1-O1	81,36(9)	O1 ⁱ -Mn1-O2	134,73(6)	O3-Mn1-O2 ⁱ	85,37(4)
N1 ⁱ -Mn1-O2 ⁱ	90,43(7)	O1 ⁱ -Mn1-O2 ⁱ	54,46(5)	O1-Mn1-O2 ⁱ	134,73(6)
O2-Mn1-O2 ⁱ	170,73(7)				
(i) 1.5-x, 1-y, -z					
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C5—H5···O2 ⁱⁱ	0,95	2,33	3,224(3)	156	
O3—H3···O2 ⁱⁱ	0,81(2)	1,92(2)	2,730(2)	177(3)	
O4—H4···O1	0,84(2)	2,04(2)	2,795(3)	149(3)	
(ii) x+1/2, y, -z+1.					

3.6.2 [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6'da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.8'de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.19'da, iki boyutlu yapısı ve hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.20-21'de gösterilmiştir.

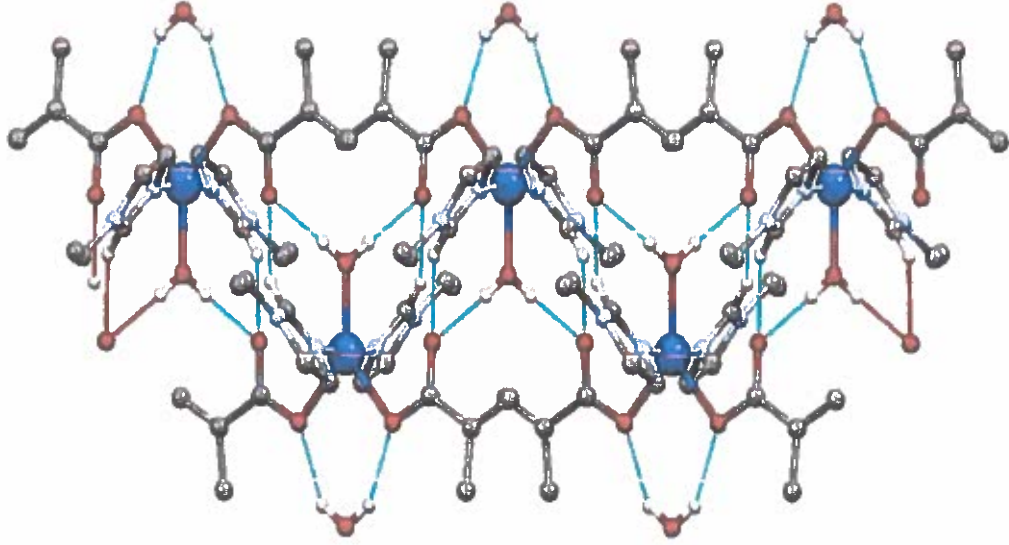


Şekil 3.19 [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin moleküler yapısı

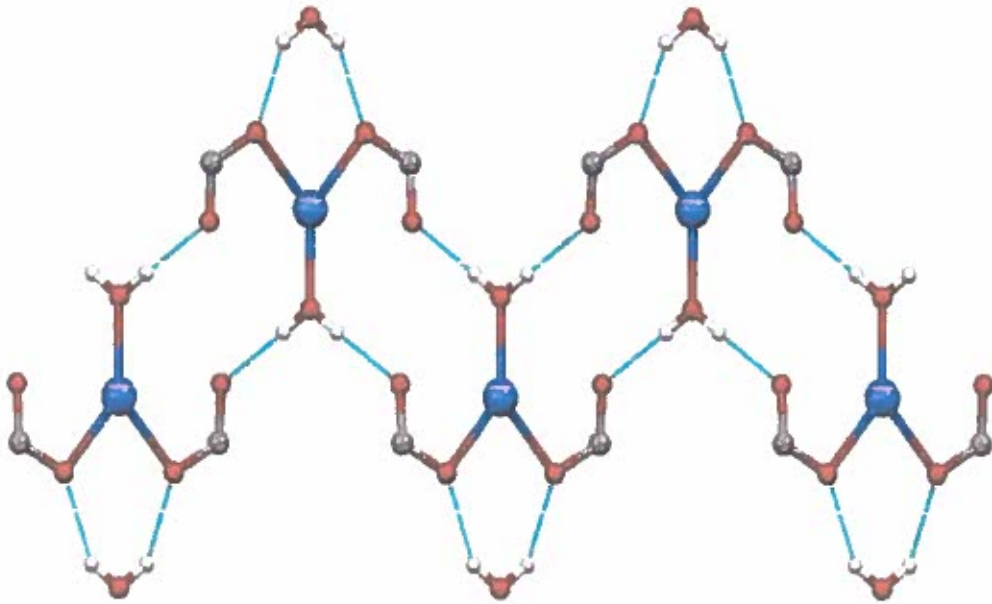
(i) $-x+1/2, -y+1, z$.

[Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin asimetrik birimi iki vim ligandı, bir ligandı, iki maa ligandı ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir. Co(II) iyonunun, iki azot atomu [N1] ve üç oksijen atomu [O1, O2, O3] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş üçgen çift piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Co-N bağ uzunluğu 2.241 (2) Å'dur. Co-O bağ uzunluğu ise 2,095(3) - 2,143(2) Å aralığında değişmektedir. Maa ligantının oksijenleri [O1,O1¹], ligandı [O3] ve koordine olmayan su molekülleri [O4] arasında molekül içi ve ligandı ile

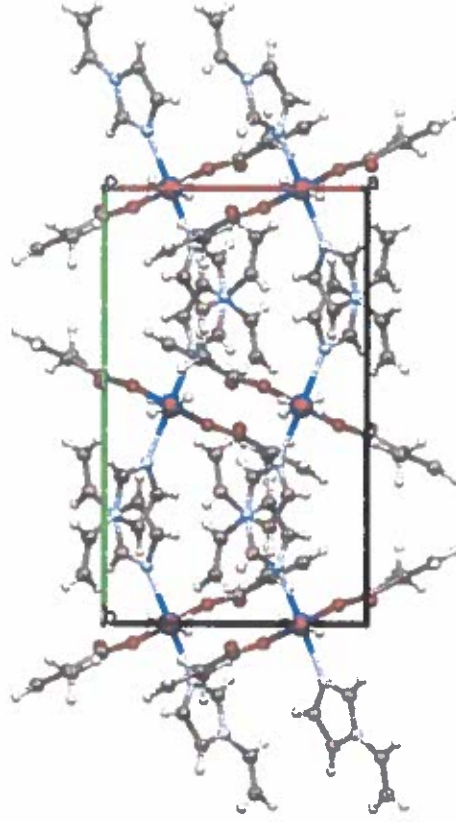
komşu moleküldeki metakrilat oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur.



Şekil 3.20 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ yapısı



Şekil 3.21 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ yapısının oksijen ve hidrojen atomları üzerinden gösterimi



Şekil 3.22 $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenme yapısı

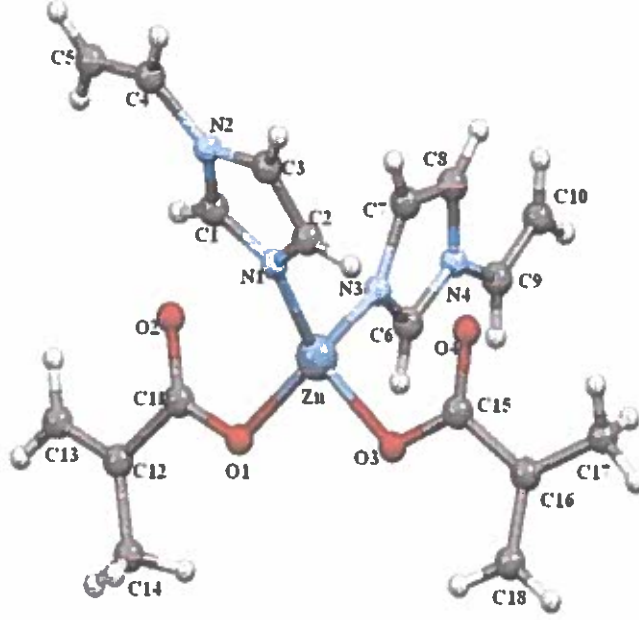
Kompleksin 3 boyutlu kristal yapısı H-bağları ve Van der Waals etkileşimleri ile oluşmaktadır. Şekil 3.22'de kompleksin b eksebi boyunca paketlenmesi verilmiştir.

Tablo 3.8 [Co(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(^o) ve hidrojen bağları.

Bağ Uzunlukları					
N1-Co1	2,132(2)	O1-Co1	2,143(2)	Co1-O3	2,095(3)
Co1-N1 ⁱ	2.132 (2)	Co1-O1 ⁱ	2.143 (2)		
O3-Co1-N1	87,09(5)	O3-Co1-O1	138,37(5)	N1-Co1-O1	96,39(8)
O3-Co1-N1 ⁱ	87,09 (5)	N1-Co1-N1 ⁱ	174,17(11)	O3-Co1-O1 ⁱ	138,37(5)
N1-Co1-O1 ⁱ	87,98 (8)	N1 ⁱ -Co1-O1 ⁱ	96,39 (8)		
(i) $-x+1/2, -y+1, z$.					
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C5—H5···O2 ⁱⁱ	0,93	2,31	3,169(3)	154	
O3—H3···O2 ⁱⁱⁱ	0,82(2)	1,90(2)	2,718(2)	177(3)	
O4—H4···O1	0,83(2)	2,07(3)	2,810(3)	148(4)	
(ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x-1/2, y, -z+1$.					

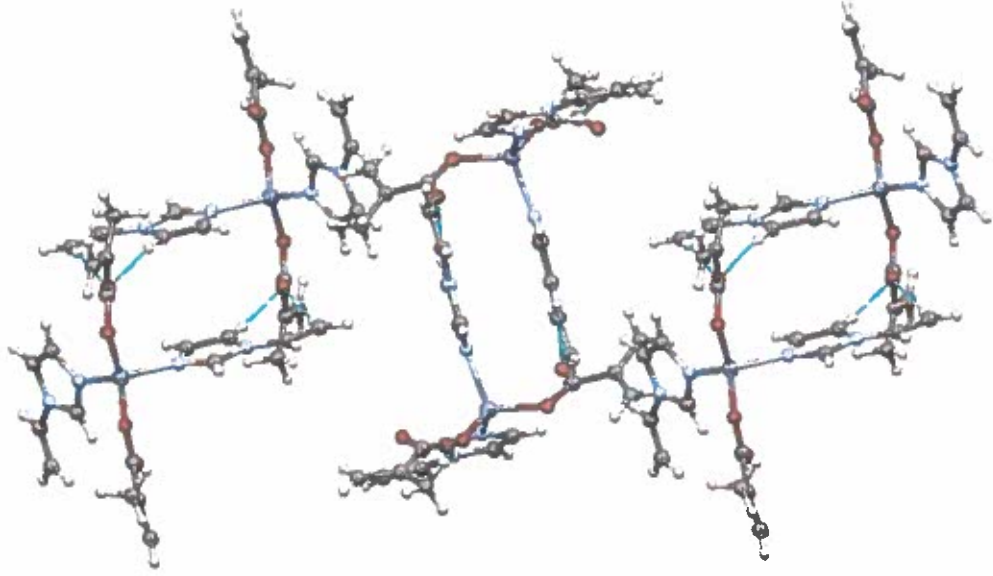
3.6.3 [Zn(maa)₂(vim)₂] Kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6'da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.9'da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.23'te, iki boyutlu yapısı ve hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.24-25'te gösterilmiştir.

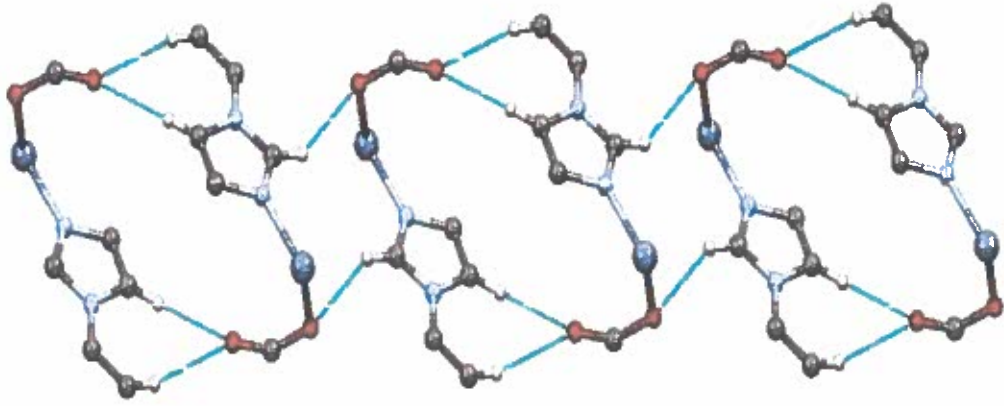


Şekil 3.23 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin moleküler yapısı.

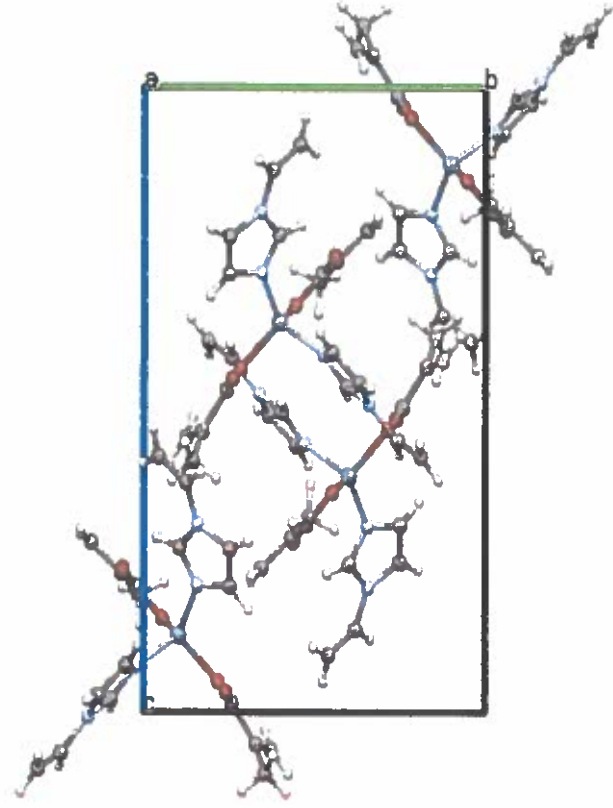
[Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin asimetric birimi iki vim ligandı ve iki maa ligandı içermektedir. Zn(II) iyonunun, iki azot atomu [N1, N3] ve iki oksijen atomu [O1, O3] tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Zn-N bağ uzunluğu 2,015(3) ve 2,014(3) Å aralığında değişmektedir. Zn-O bağ uzunluğu ise 1,947(2) ve 1,968(2) Å'dur. Komplekste C-H...O hidrojen bağlarının kombinasyonu ile 20 üyeli R₂² halka yapısını oluşturmaktadır (Şekil 3.23). Şekil 3'26'da kompleksin paketlenmesi b-c eksenini köşegeni boyunca olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.24 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinde C-H...O hidrojen bağlarının R₂²(20) halka oluşumu



Şekil 3.25 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinde C-H...O hidrojen bağlarının R₂²(20) halka oluşumunun atomlar üzerinden gösterimi



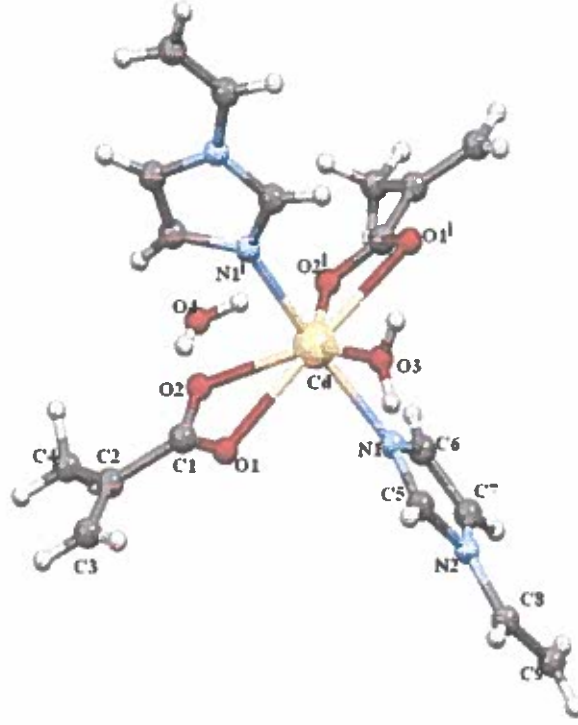
Şekil 3.26 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksinin paketlenme yapısı

Tablo 3.9 [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları.

Bağ Uzunlukları					
N1-Zn1	2,015(3)	N3-Zn1	2,014(3)	O1-Zn1	1,947(2)
O3-Zn1	1,968(2)				
O1-Zn1-O3	98,36(10)	O1-Zn1-N3	109,65(11)	O3-Zn1-N3	106,84(11)
O1-Zn1-N1	117,92(11)	O3-Zn1-N1	116,17(11)	N3-Zn1-N1	107,26(11)
Hidrojen Bağları					
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
C1—H1...O2 ⁱ	0,93	2,37	3,054 (4)	131	
C2—H2...O4	0,93	2,58	3,134 (5)	119	
C3—H3...O2 ⁱ	0,93	2,45	3,361 (5)	165	
C6—H6...O3 ⁱⁱ	0,93	2,53	3,336 (4)	146	
C8—H8...O3 ⁱⁱⁱ	0,93	2,32	3,233 (4)	167	
(i) -x, y-1/2, -z+1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z+1.					

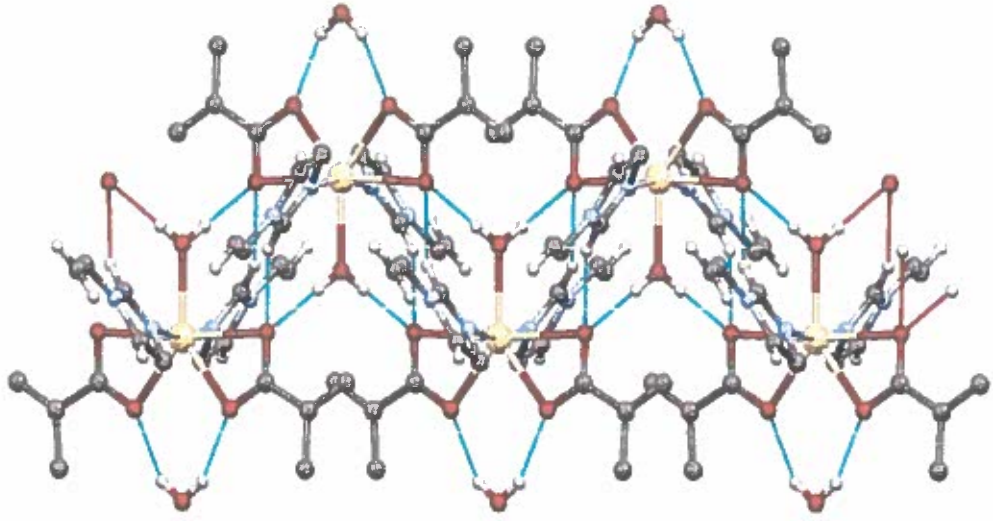
3.6.4 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

Kompleksin kristal verileri Tablo 3.6'da, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 3.10'de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.27'de, iki boyutlu yapısı ve hidrojen bağları sırasıyla Şekil 3.28-3.29'da gösterilmiştir.

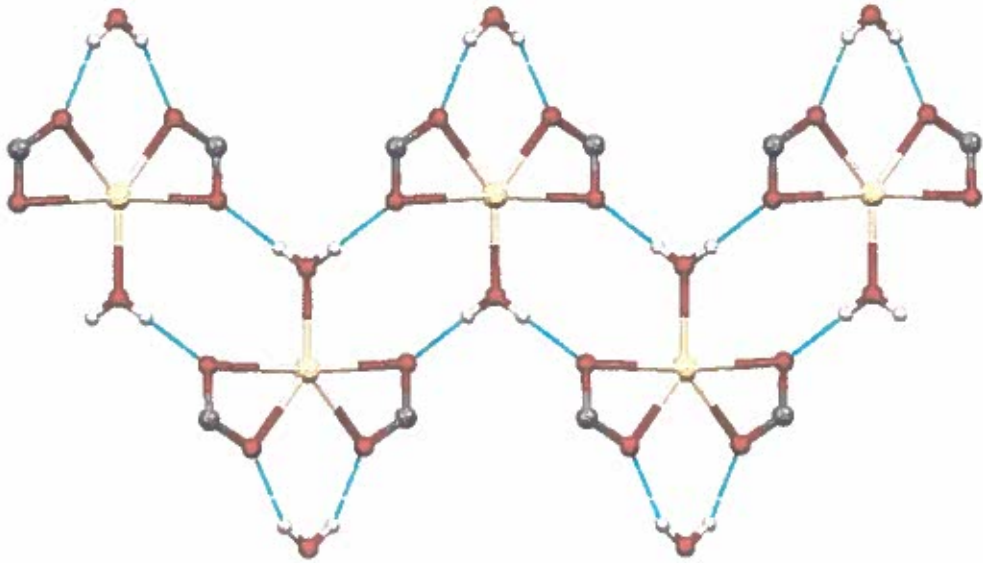


Şekil 3.27 $[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O].H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı
 $[(i) -x+1/2, -y+1, z]$

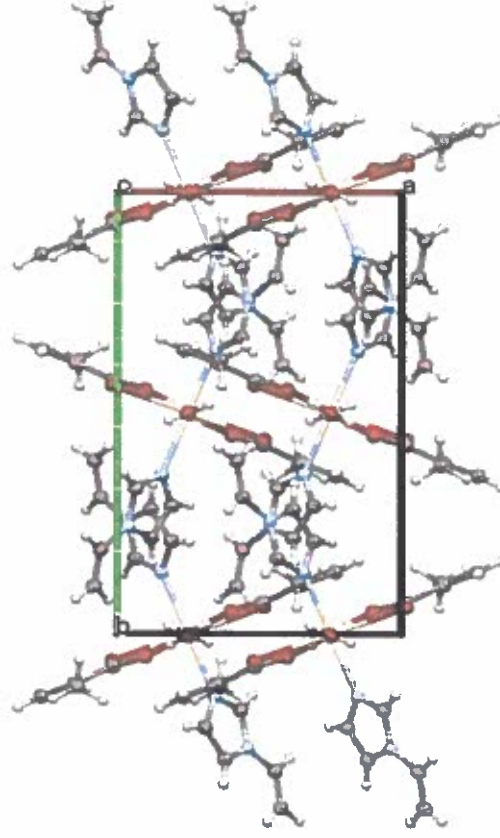
$[Cd(maa)_2(vim)_2H_2O].H_2O$ kompleksinin asimetric birimi iki vim ligandı, iki maa ligandı, bir akua ligandı ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir. Cd(II) iyonunun, iki azot atomu $[N1-N1^1]$ ve beş oksijen atomu $[O1-O1^1, O2-O2^1, O3]$ tarafından koordine edilmesiyle bozulmuş beşgen çift piramit geometriye sahip olduğu görülmüştür. Kompleksteki Cd-N bağ uzunluğu 2,289 (2) Å'dur. Cd-O bağ uzunluğu ise 2,334(4)-2,524(2) Å aralığında değişmektedir. Maa ligantının oksijenleri $[O1-O1^1, O2-O2^1]$ ile koordine olmayan su molekülleri arasında molekül içi ve ligandı ile komşu moleküldeki metakrilat oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağları oluşmuştur.



Şekil 3.28 $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin 2 boyutlu hidrojen bağ yapısının açık hali



Şekil 3.29 $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağ yapısının oksijen ve hidrojen atomları üzerinden gösterimi



Şekil 3.30 $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin paketlenme yapısı

Kompleksin 3 boyutlu kristal yapısı H-bağları ve Van der Waals etkileşimleri ile oluşmaktadır. Şekil 3.30'da kompleksin b eksebi boyunca paketlenme yapısı verilmiştir.

Tablo 3.10 [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
N1-Cd1	2,289 (3)	O1-Cd1	2,524(2)	O2-Cd1	2,373(3)
Cd-O3	2,334(4)	Cd1-N1 ⁱ	2,289 (3)	Cd1-O2 ⁱ	2,373 (3)
Cd1—O1i	2,524 (2)				
N1-Cd1-O3	84,89(7)	N1-Cd1-O2	100,15(11)	N1-Cd1-O1	89,92 (10)
O3-Cd1-O2	139,35(6)	O3-Cd1-O1	87,39 (5)	O2-Cd1-O1	52,60(8)
N1 ⁱ -Cd1-O3	84,89(7)	N1 ⁱ -Cd1-O2	87,65 (11)	N1-Cd1-O2 ⁱ	87,66(11)
N1 ⁱ -Cd1-O2 ⁱ	100,15(11)	N1-Cd1-N1 ⁱ	169,77 (14)	N1 ⁱ -Cd1-O2 ⁱ	100,15(11)
O3-Cd1-O2 ⁱ	139,35(6)	O2-Cd1-O2 ⁱ	81,30(12)	N1 ⁱ -Cd1-O1	89,61(10)
O2 ⁱ -Cd1-O1	132,56(8)	N1-Cd1-O1 ⁱ	89,61(10)	N1 ⁱ -Cd1-O1 ⁱ	89,92(10)
O3-Cd1-O1 ⁱ	87,39(5)	O2-Cd1-O1 ⁱ	132,56(8)	O2 ⁱ -Cd1-O1 ⁱ	52,60(8)
(i)-x+1/2,-y+1,z					
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
C5—H5···O1 ⁱⁱ	0,93	2,39	3,260 (4)	157	
O3—H3···O1 ⁱⁱⁱ	0,82 (2)	1,91(2)	2,732 (2)	179(4)	
O4—H4···O4 ⁱ	0,84 (2)	2,01 (2)	2,787 (4)	154(4)	
(i)-x+1/2,-y+1,z; (ii)-x+1,-y+1,-z+1;(iii) x-1/2, y,-z+1.					

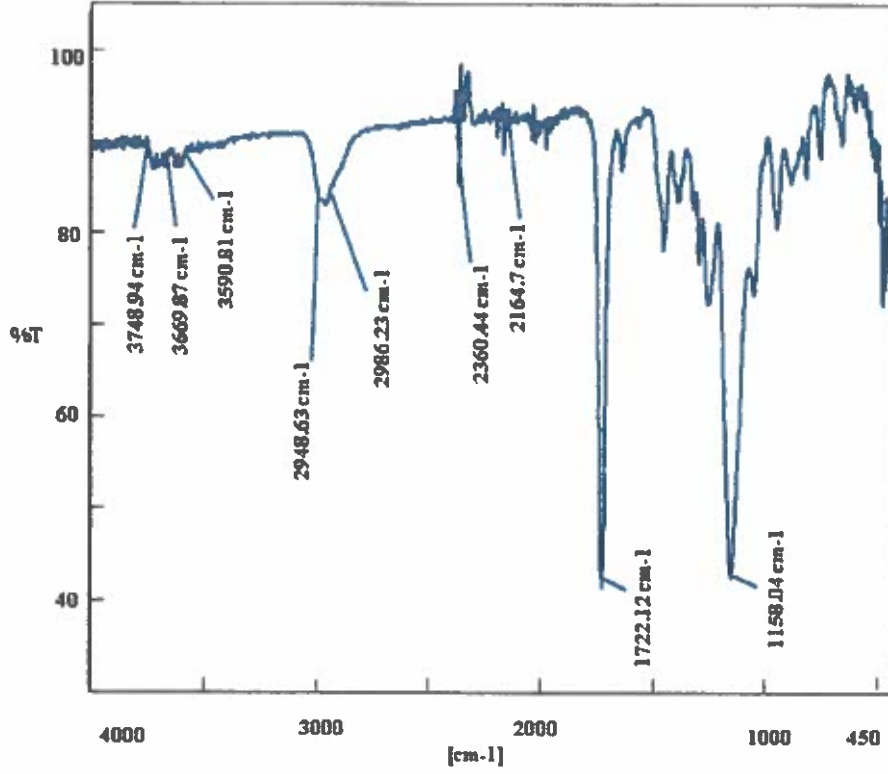
3.7 Kadmiyum(II) İyonu İçeren Baskılanmış Polimer Çalışmaları

3.7.1 Cd(II) İyonu Baskılanmış Polimerin (IIP) Sentezi

[Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksi ve etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) kullanılarak, Cd(II) baskılanmış polimer (Cd(II)-IIP) sentezlendi. 50 mL' lik bir balonda, 15 mL metil alkolden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. Metil alkol içeren balon, manyetik karıştırıcı üzerinde termostatik ayarlı yağ banyosunda 60 °C' ye kadar ısıtıldı. 125 mg metal kompleksi 50 mL' lik başka bir balona alınarak 2-4 mL metanolde çözüldü. Metal kompleks çözeltisi üzerine, 3 mL toluende çözülen 2 mL EGDMA ilave edildi. Elde edilen monomer karışımında 0,02 g AIBN çözüldükten sonra balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözülden 15 dakika N₂ gazı geçirildi. Metil alkol bulunan balonun içerisine N₂ gazı geçirilen monomer karışımı ilave edilerek bir gece boyunca yağ banyosunda polimerleşmenin tamamlanması için karıştırıldı. Beyaz renkli kadmiyum polimeri elde edildi. Reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için polimerler etanol/su (50/50;v/v) karışımında yıkandı

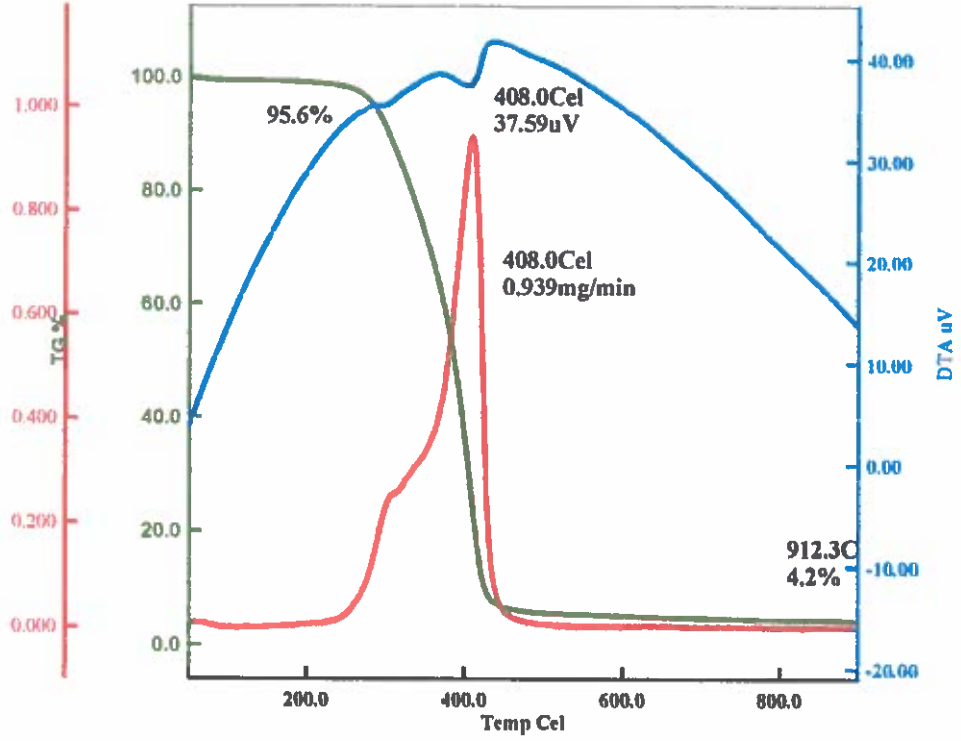
Baskılanmamış kontrol polimeri kompleks yapı olmadan sadece maaH ve vim ligantı kullanılarak sentezlenmiş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Şekil 3.31'de elde edilen Cd(II)-IIP'e ait IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 1722,12 cm⁻¹'de maa ligantından gelen C=O piki, 3748,94 -3590,80 cm⁻¹'de beklenen vinil grubu pikleri ve 2948,63-2986,63 cm⁻¹'de C-H pikleri gözlenmektedir.



Şekil 3.31 Cd(II)-IIP baskılanmış polimerin IR spektrumu

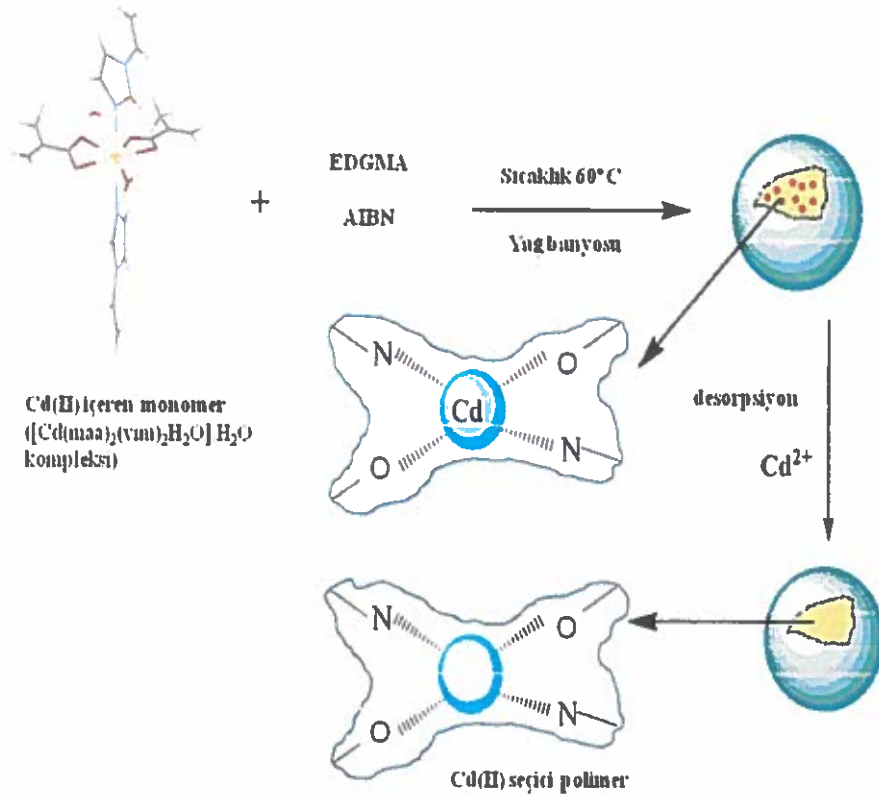
Cd(II) Baskılanmış polimerin bozunması termik analiz eğrilerinden Şekil 3.32'de görüldüğü gibi tek basamakta gerçekleşmektedir. Bozunma aşamasında 57-900 °C aralığında polimerin %95,6'sı bozunmuştur. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG_{max} eğrisinde 408 °C'ye karşılık gelmektedir. Cd metali literatüre göre 320,9 °C'de erimekte, 765 °C'de kaynamaktadır. Kalan ürün %4,2'dir ve yanmadan kalan karbon kalıntısıdır. Organik madde ve metalin tamamı tek basamakta bozunmaya uğramıştır.



Şekil 3.32 Cd(II)-IIP baskılanmış polimerin termik analiz eğrileri

3.7.2 Polimerlerden Baskılanmış İyonun Uzaklaştırılması

Cd(II)-IIP polimerlerinden Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması için (Şekil 3.33'te), bütün polimer 20 ml 0,5 M HCl çözeltisi ile çalkalayıcı kullanılarak 24 saat etkileştirildi. Metal iyonların tamamının çıkarılması için işlem on iki defa tekrar edildi. Cd(II) baskılanmış polimerimiz beyaz renkli olduğu için herhangi bir renk değişimi gözlemlenmedi. Polimerler, pH'sı nötral olan süzüntü elde edilene kadar deiyonize su ile yıkandıktan sonra pH, adsorpsiyon ve seçicilik çalışmalarında kullanıldı.

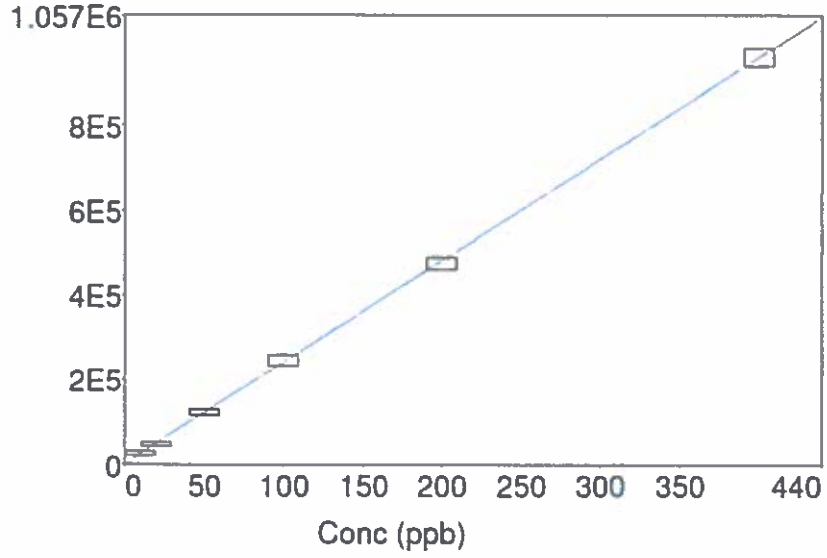


Şekil 3.33 Cd(II)-IIP'nin sentezlenme ve kalıp iyonun uzaklaştırılma şeması

3.7.3 Adsorpsiyona pH' nın Etkisi

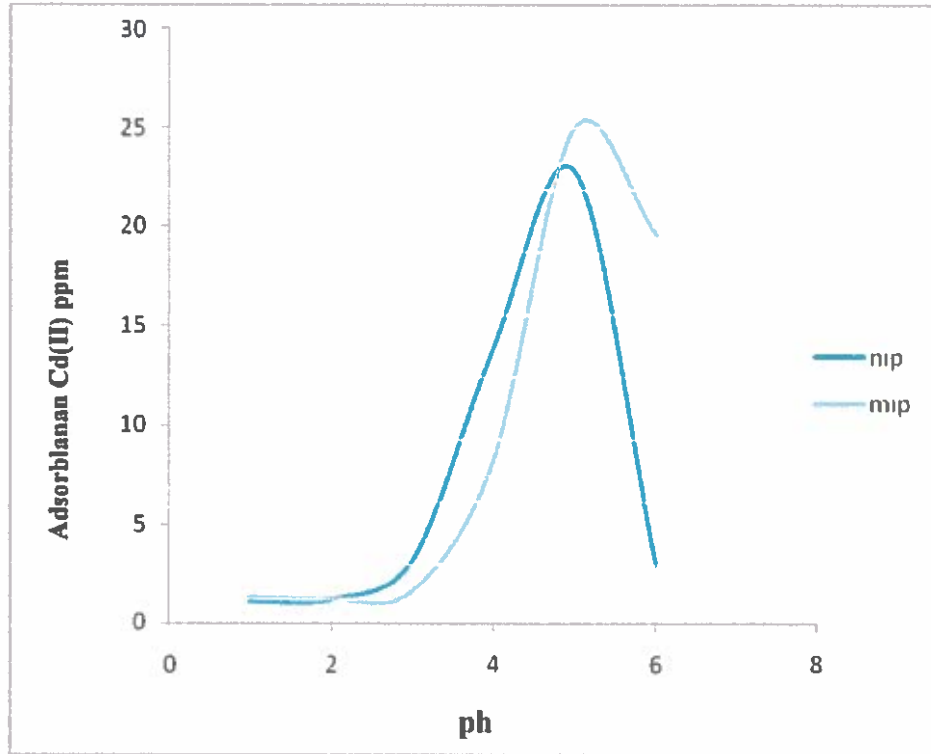
Cd(II) baskılanmış polimerlere Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu için optimum pH, çalkalama yöntemi kullanılarak belirlendi. Bu amaçla, pH'sı 2-7 aralığında HCl ve NH_3 ile ayarlanan 20 ml'lik 50 mg/L Cd(II) çözeltisi kullanıldı. Her bir çözelti 50'şer mg polimer ile 24 saat çalkalayıcıda etkileştirildi. Polimer ile çözelti santrifüj ile ayrıldı ve çözeltinin metal içeriği ICP-MS cihazı ile tayin edildi. Süzüntüde kalan kadmiyum miktarına göre polimerin ne kadar Cd(II) adsorpladığı hesaplandı.

Cd(II) iyonlarının tayini için, önce derişimi 50-300 mg/L aralığında değişen çözeltileri hazırlandı ve adsorpladığı miktarları ICP-MS'de ölçüldü. Metal iyonu derişimine karşı adsorbanın değişimini ifade eden kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Elde edilen kalibrasyon grafikleri Cd(II) için Şekil 3.34'te verilmiştir.



Şekil 3.34 Cd(II) iyonu için kalibrasyon grafiği

Cd(II) baskılanmış polimerler için Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 3.35'te verilmiştir.

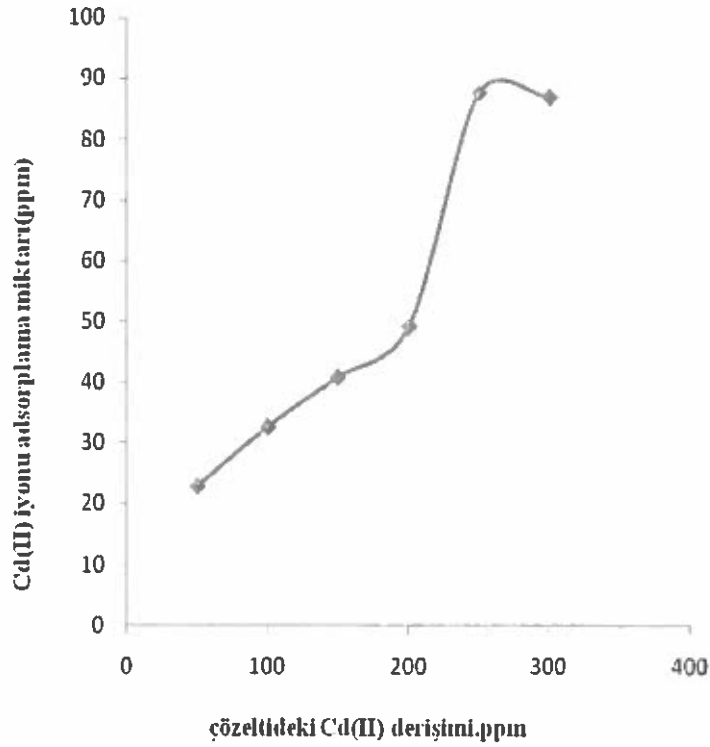


Şekil 3.35 (Cd(II)-IIP-NIP) Polimerlerine Cd(II) adsorpsiyonunun pH etkisi

Elde edilen sonuçlara göre bütün pH değerlerinde adsorpsiyonu gerçekleştiği, fakat en yüksek adsorpsiyonun Cd(II)-IIP polimerlerinde Cd(II) iyonu için pH: 5,5- 6 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle diğer parametreler incelenirken çözeltilerin pH' ları yaklaşık 5,5- 6 arasında ayarlandı.

3.7.4 Başlangıç Cd(II) Derişiminin IIP Adsorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç kadmiyum iyonu derişiminin IIP-Cg(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bunun için 20 mL hacimli 50-300 mg/mL farklı derişimlerdeki Cd(II) sulu çözeltileri ile 50 mg IIP polimeri 24 saat çözelti ile etkileştirilerek sonundaki adsorpsiyonları ICP-MS analizlerinden elde edilmiştir.



Şekil 3.36 Cd-IIP ile Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 3.36'da başlangıç derişimine göre Cd(II)-IIP'nin adsorplamış olduğu metal miktarı maksimumuna ulaştıktan sonra sabitlenmiştir.

3.7.5 Toplam Adsorpsiyon Kapasitesi

Toplam adsorpsiyon kapasitesi, 1 g polimerin adsorpladığı metal iyonunun milimol sayısı veya miligramı olarak ifade edilmektedir. Polimerlerin toplam adsorpsiyon kapasitesi çalkalama yöntemi kullanılarak belirlendi. Bu amaçla, NH₃ ve HCl ile (pH=5,5-6 arası) hazırlanmış 250 mg/L derişiminde 20 mL metal iyonu çözeltisi falkon tüpüne alındı ve 50 mg polimer ile 24 saat etkileştirildi. Süzüntünün absorbansı ICP de ölçüldü ve süzüntüde kalan kadmiyum miktarına göre polimerin ne kadar metal iyonu adsorpladığı hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre polimerlerin Cd(II) için hesaplanan toplam adsorpsiyon kapasitesi $\mu\text{mol/g}$ ve mg/g olarak tablo 3.11' de verilmiştir. Literatürde bulunan Cd(II) baskılanmış polimerler incelendiğinde adsorpsiyon kapasiteleri 38,30 mg/g , 13,21 mg/g , 22,3 mg/g , 0,27 mg/g , 44,7 mg/g olarak verilmiştir[17].

Tablo 3.11 polimerin toplam adsorpsiyon kapasitesi

Polimerler	Adsorpsiyon Kapasitesi	
	mmol/g	mg/g
Cd(II)-IIP	0,311	35,08

3.7.6 Seçicilik Çalışması

Metal iyonu baskılanmış polimerlere çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonu incelendi. Literatür araştırmalarına göre Cd(II) iyonu ile girişim yapan metaller tespit edildi. Buna göre Pb(II), Zn(II), Ni(II) iyonlarının Cd(II) iyonuna yarıçap olarak daha yakın olduğu için seçicilik çalışmalarında kullanıldı. Daha önce yaptığımız maksimum adsorpsiyon kapasitesi çalışmasına göre her birinin derişimi 100 mg/L olan Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının tamamını içeren 20 mL'lik çözelti hazırlandı. 50 mg'lık IIP ve NIP polimerler ile 24 saat etkileştirildi. Süzüntüde kalan Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Ni(II) derişimine göre ICP-MS cihazında ölçüm yapıldı ve süzüntüde kalan metal iyonu miktarlarına göre polimerin ne kadar metal iyonu adsorpladığı hesaplandı. Polimerlerin metal iyonu adsorpsiyon değerleri tablo 3.12'de verilmiştir.

Tablo 3.12 Polimerlerin metal iyonları adsorpsiyon değerleri

Polimerler	Adsorpsiyon ($\mu\text{g/g}$)			
	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
Cd(II)-IIP	164,3	163,5	179,8	165,7
NIP	176,6	176,6	168,6	290,0

Polimerlere baskılanan iyonların diğer iyonlar yanında daha seçici davrandığı gözlenmiştir. Cd(II) ($r=1,41\text{ \AA}$) iyonu baskılanmış polimerlere, iyonik yarıçapı en yakın olan Pb(II) ($r= 1,47\text{ \AA}$) iyonu, Ni(II) ($r=1,15\text{ \AA}$) ve Zn(II) ($r=1,25\text{ \AA}$) iyonundan daha fazla girişim yapmıştır. Metal olmayan baskılanmış polimerde ise en fazla Pb(II) iyonu adsoplanmıştır.

4. TARTIŞMA-SONUÇ

Bu çalışmada metakrilik asitin literatürde bulunmayan dört yeni $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ (3) ve $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksleri sentezlendi, yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi.

Komplekslerin oda sıcaklığında manyetik momentleri ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Sentezlenen (1) ve (2) numaralı komplekslerin paramanyetik olduğu, (3) ve (4) numaralı komplekslerin ise diyamanyetik oldukları belirlendi. $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinden bu kompleksin yüksek spin (zayıf alan) kompleksi olduğu belirlendi.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 271-287 nm aralığında ligantların yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler, 559-728 nm aralığında ise metalin d-d geçişine ait pikler gözlemlendi. $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}, d_x^2 - y^2$ ve $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2$ geçişlerinin mümkün olduğu görülmektedir. $[\text{Co}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}, d_x^2 - y^2$ ve $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_z^2$ olmak üzere iki geçiş ihtimali vardır. $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ ve $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerine ait UV-VIS spektrumunda matellere ait pik gözlenmemiştir.

Sentezlenen komplekslerin benzer IR spektrum özelliklerine sahip oldukları gözlemlendi. IR spektrumlarında metakrilik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, metakrilik asitin kompleksleşme esnasında asidik protonunu kaybettiğini ve komplekslerde anyonik olarak yer aldığını gösterdi.

Sentezlenen komplekslerde metakrilat ligantına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO})$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları gözlemlendi ve elde edilen piklerin literatürle uyumlu olduğu belirlendi.

Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri eş zamanlı olarak azot atmosferinde incelendiğinde, (1)'inci kompleksin dört basamakta, (2), (3) ve (4) komplekslerinin iki basamakta bozunduğu gözlemlendi. Yapılardan öncelikle endotermik olarak akua ve vim ligantının uzaklaştığı, son olarakta metakrilat ligantının (1), (2), (3) ve (4) komplekslerinde ise endotermik olarak uzaklaştığı belirlendi. Kompleks (1) için kalan ürün MnO, kompleks (2) için CoO, kompleks(3) için ZnO, kompleks (4) için ise Cd metali olduğu tespit edildi.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisi $[Mn(maa)_2(vim)_2.H_2O].H_2O$ (1), ve $[Cd(maa)_2(vim)_2.H_2O].H_2O$ (4) komplekslerinde bozulmuş beşgen çiftpiramit, $[Co(maa)_2(vim)_2.H_2O].H_2O$ (2) kompleksinde bozulmuş üçgen çiftpiramit, $[Zn(maa)_2(vim)_2]$ (3) kompleksinde ise bozulmuş tetrahedral olduğu tespit edildi.

Komplekslerde vim ligantı C=N halka azot atomu ile metale koordine olurken, maa ligantları ise (1) ve (4) komplekslerde dianyonik halde çift dişli olarak, (2) ve (3) komplekslerde ise tek dişli olarak davranmaktadır.

$[Cd(maa)_2(vim)_2.H_2O].H_2O$ kompleksi kullanılarak, Cd (II)-IIP polimeri sentezlendi. Elde edilen polimerin metal iyon baskılama özellikleri araştırıldı. Cd(II)-IIP polimerlerinde Cd(II) iyonu için pH: 5,5- 6 aralığında olduğu gözlenmiştir. İyon baskılanmış polimerik sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 38,08 mg/g olarak bulunmuştur. Cd-IIP için kadmiyum seçicilik adsorpsiyonunun kontrol polimerine göre yüksek oluşu baskılama etkisinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Edward M. Driggers, Ho S. Cho, Corey W. Liu, Catherine P. Katzka, Andrew C. Braisted, Helle D. Ulrich, David E. Wemmer and Peter G. Schultz. 1998. Mechanistic Studies of an Antibody-Catalyzed Pericyclic Rearrangement. *American Chemical Society* 120(9): 1946-1948
2. Wolfgang Rüttinger and G. Charles Dismukes. 1997. Synthetic Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation. *Chemical Reviews* 97(1): 1-23
3. Laurence Rozes, Nathalie Steunou, Giulia Fornasieri, and Clement Sanchez. 2006. Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials *Monatshefte für Chemie* 137, 501–528
4. G I Dzhardimalieva, A D Pomogailo. 2008. Macromolecular metal carboxylates. *Russian Chemical Reviews* 77 (3): 259-301
5. Jean-Charles Eloi, Laurent Chabanne, George R. Whittell, and Ian Manners. 2008. Metallopolymers with emerging applications. *Materials Today* 11(4): 28-36
6. Bin Wu and Guocheng Wang. 2004. Tetra-*l*-methacrylato- μ_8 O:O00-bis[(pyridine-*k*N)-copper(II)]. *Acta Crystallographica Section 60*: 1764-1765
7. Tie-Jun Cai, Wen-Jun Jiang, Qian Deng, Zhen-Shan Peng, Yun-Fei Long and Chang-E Liu. 2007. Crystal structure of aqua-methylacrylato-bis(1,10-phenanthroline)-manganese(II) perchlorate monohydrate, [Mn(H₂O)(C₄H₅O₂)(C₁₂H₈N₂)₂][ClO₄] H₂O. *Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structure* 222: 33-35
8. Hui-Lu Wu and Xing-Ke Ma. 2007. Crystal structure of tris((2-benzimidazolyl)methyl)amine-(2-methacrylato)-zinc(II) nitrate hemihydrate,

[Zn(C₂₄H₂₁N₇)(C₄H₅O₂)] [NO₃] 0.5H₂O. *Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structure* 222: 33-42

9. Tie-Jun Cai, Wen-Jun Jiang, Qian Deng, Zhen-Shan Peng, Yun-Fei Long, Hong Liu and Mei-Ling Liu. 2008. Syntheses, characterizations and crystal structures of two new complexes, [Co₂(CH₂=C(CH₃)CO₂)₄(phen)₂(H₂O)₂] and [Pb₂(CH₂=C(CH₃)CO₂)₄(phen)₂]. *Journal of Coordination Chemistry* 61(20): 3245–3252
10. Yolcu, Z., Demir, S., Andaç, Ö., and Büyüküngör, O. 2016. Synthesis, Characterization and DFT-Based Investigation a Novel Trinuclear Singly-Chloro-Bridged Copper(II)-1-Vinylimidazole Complex. *Acta Chimica Slovaca* 63: 646-653
11. Cheuk-Lam Ho, Wai-Yeung Wong. 2011. Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. *Journal of Elsevier Coordination Chemistry Reviews* 255: 2469–2502
12. Lopes Pinheiro, S.C., Descalzo, A.B.; Raimundo Jr., I.M.; Orellana, G.; Moreno-Bondi, M.C. 2012. Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402: 3253-3260
13. Andaç, M.; Özyapı, E.; Şenel, S.; Say, R.; Denizli, A. 2006. Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45: 1780-1786
14. Bzhelyansky, A. Jenkins, A.L., Uy, O.M., Murray, G.M., 1997. Molecularly Imprinted Polymers for the Selective Sequestering and Sensing of Ions. *John Hopkins APL Digest* 1: 464-472
15. Piotr Lulinski, Piotr Kalny, Joanna Giebultowicz, Dorota Maciejewska, Piotr Wroczynski. 2014. Synthesis and characterization of cadmium(II)- imprinted poly(1-allyl-2-thiourea-co-ethylene glycol dimethacrylate) particles for selective separation. *Journal of Springer Polymer Bulletin* 71: 1727-1741

16. Yu Xi, Yiting Luo, Jinming Luo, and Xubiao Luo. 2015. Removal of Cadmium(II) from Wastewater Using Novel Cadmium Ion-Imprinted Polymers. *Journal of Chemical & Engineering Data*.

17. Min Li, Changgen Feng, Mingyu Li, Qingxuan Zeng, Qiang Gan, Haiyan Yang. 2015. Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II)ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion from aqueous solution. *Journal of Elsevier Applied Surface Science* 332: 463-472.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Giresun Merkez’de doğdu. İlk ve orta okul eğitimini Giresun Kanuni İlk Öğretim okulunda tamamladı. Lise eğitimini Giresun Atatürk Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini 2009 yılında başladığı Samsun On dokuz Mayıs Üniversitesinde Kimya bölümünde Haziran 2013’de tamamladı 2014 yılı bahar dönemi Şubat ayında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek-Lisans eğitimine başladı.