

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

**DOYMAMIŞ METAL KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL BASKILANMIŞ
POLİMERLERİNİN POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : Meryem ÇITLAKOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12.07.2024

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zuhal YOLCU

**HAZİRAN 2024
GİRESUN**

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOYMAMIŞ METAL KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE METAL BASKILANMIŞ
POLİMERLERİNİN POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Meryem ÇITLAKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Bu tez 12/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Sema ÇAĞLAR

Jüri Başkanı

Doç. Dr.
Zuhal YOLCU

Üye

Prof. Dr.
Serkan DEMİR

Üye

Prof. Dr.
Birsen Ş. OKSAL

Üye

Dr. Öğr. Üyesi
Serkan GÜNEY

Üye

Prof. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Meryem ÇITLAKOĞLU

12/06/2024

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın tamamında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, değerli fikirleriyle bana yol gösteren, her zaman yanımda olduğunu bana hissettiren, bir danışmadan çok aile gibi olduğumuzu düşündüren çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zuhâl YOLCU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Laboratuvar çalışmalarımız boyunca bana hep destek olan hep yanımda olan sevgili arkadaşım Sinem YURTCAN'a, diğer çalışma arkadaşlarım Dr. Nurşen DERE ve Dr. Bengü TEMİZEL'e çok teşekkür ederim. Hepiniz iyi ki varsınız...

Sevgili annem ve babama, abime, ablama ve kardeşime çok teşekkür ediyorum bana bunca zaman sabrettikleri, tezimi bitirmemde bana her zaman maddi ve manevi yardımlarını esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunuyorum.

Hepiniz iyi ki varsınız sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ.....	X
ÖZET.....	XII
SUMMARY	XIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Kullanılan Ligantlar	6
2.2. Pb(II) Krotonat Polimerik Kompleksi.....	7
2.3. [Cu(crot) ₂ (isn) ₂ (Hcrot)]·H ₂ O Kompleksi.....	8
2.4. [Zn ₂ (μ-maa) ₃ (2-IPim) ₂]·NO ₃ Kompleksi	9
2.5. [Zn ₂ (μ-maa) ₄ (2-vpy) ₂] Kompleksi	10
2.6. [Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O Kompleksi	11
2.7. [Zn(maa) ₂ (vim) ₂] Kompleksi	13
2.8. Moleküler Baskılanmış Polimerler	14
2.9. İyon Baskılanmış Polimerler.....	15
2.10. Fonksiyonel Monomerler ve Ligantlar.....	17
2.11. Çapraz Bağlayıcı, Başlatıcı ve Porojen	17
2.12. İyon Seçici Elektrotlar (ISE).....	19
2.13. İyon Baskılanmış Polimer (IIP) Temelli İyon Seçici Elektrotlar.....	20

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	23
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	23
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Komplekslerin Sentezi	25
3.2.2. İyon Baskılanmış Polimerlerin Sentezi.....	26
3.2.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	27
3.2.4. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması	27
3.2.5. İyon Seçici Potansiyometrik Sensörlerin Çalışma Yöntemi	28
 BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	 29
4.1. Komplekslerin Karakterizasyonu.....	29
4.1.1. Elementel Analiz Çalışmaları	29
4.1.2. FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	30
4.1.3. Termik Analiz Çalışmaları.....	37
4.1.3.1. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	37
4.1.3.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	39
4.1.3.3. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	40
4.1.3.4. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	41
4.1.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	43
4.1.4.1. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksi	44
4.1.4.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ Kompleksi	47
4.1.4.3. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksi.....	50
4.1.4.4. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ Kompleksi	53
4.2. İyon Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonu	56
4.2.1. FT-IR Spektroskopi.....	56
4.2.2. Termik Analiz	59
4.2.3. SEM-EDX	63
4.3. İyon Baskılanmış Polimerlerden Hazırlanan İyon Seçici Mikrosensörlerin Potansiyometrik Davranışlarının İncelenmesi.....	67
4.3.1. Mn^{2+} -seçici Microsensörün Potansiyometrik Davranışı	68

4.3.2. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması.....	69
4.3.3. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler	69
4.3.4. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması.....	71
4.3.5. Cu^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı	71
4.3.6. Cu^{2+} -seçici/B Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması.....	73
4.3.7. Cu^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler	73
4.3.8. Cu^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması.....	74
4.3.9. Cd^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı	75
4.3.9.1. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması.....	76
4.3.9.2. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler.....	77
4.3.9.3. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması.....	78
4.3.10. Pb^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı	78
4.3.10.1. Pb^{2+} -seçici/A Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması.....	79
4.3.10.2. Pb^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler	80
4.3.10.3. Pb^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması	82
 BÖLÜM 5. SONUÇ	 83
 KAYNAKLAR	 86
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
ν	Frekans
μ	Manyetik duyarlılık
d	Yoğunluk
n	Tek elektron sayısı
λ	Dalga boyu
A	Absorbans
AIBN	Azobisisobütironitril
croH, Hcro	Krotonik asit
cro	Krotonat
DOS	Dioktilsebakat
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
E.N.	Erime Noktası
EGDMA	Etilenglikoldimetakrilat
FT-IR	Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi
g.L^{-1}	gram/litre, 1 litre çözeltide çözünen maddenin gram miktarı
HCl	Hidroklorik asit
IIP	İyon Baskılanmış Polimer
IR	Kızılötesi
ISE	İyon-seçici elektrot
IPim	İzopropilimidazol
isn	İsonikotinamidin N-piridin
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K.N.	Kaynama Noktası
KTpClPB	Potasyumtetrakis(p-kloro)fenilborat

Log K	Logaritmik seçicilik katsayısı
M veya mol.L ⁻¹	Molar derişim, 1 litre çözültide çözünen maddenin mol miktarı
MA	Molekül ağırlığı
maaH	Metakrilik asit
maa	Metakrilat
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimer
mV	milivolt
NaTFB	Sodyum tetrafenil borat
NIP	İyon Olmayan Baskılanmış Polimer
o-NPOE	o-nitrofeniloktileter
PVC	Polivinil klorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Sıcaklık, Kelvin, (0°, 273,15 K)
TA	Termik Analiz
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge
vim	1-vinilimidazol
vpy	2-vinilpiridin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Pb(II) korotonat kompleksinin atom etiketli yapısı ve polimerik zincirin bir kısmı	8
Şekil 2.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{isn})_2(\text{Hcrot})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ moleküler biriminin, H-bağlarının oluşumu (Basit kesikli çizgilerle gösterilen H-bağlarıdır). Simetri kodları: (i) $x + 1, y + 2, z + 1$; (ii) $x + 2, y + 1, z + 2$; (iii) $x + 2, y, z + 2$; (iv) $x + 1, y + 1, z + 1$; (v) $x + 2, y + 1, z + 1$	9
Şekil 2.3. $\text{Zn}_2(\mu\text{-maa})_3(2\text{-IPim})_2 \cdot \text{NO}_3$ atom etiketli moleküler görünümü [41]	10
Şekil 2.4. $[\text{Zn}_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ kompleksinin [(i) 1-x, 2-y, 1-z] atom etiketleme şemasını gösteren moleküler görünüm	11
Şekil 2.5. $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin atom etiketli yapısı [(i) $-x+1/2, -y+1, z$]	12
Şekil 2.6. $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ monomer kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	13
Şekil 2.7. Moleküler baskılamanın şematik gösterimi	15
Şekil 2.8. İki farklı yöntemle iyon baskılama tekniği	16
Şekil 2.9. Polimer sentezinde kullanılan vinil grubu içeren bazı ligantlar.....	17
Şekil 2.10. Polimer sentezinde kullanılan bazı çapraz bağlayıcı ve başlatıcıların moleküler yapısı.....	18
Şekil 3.1. İyon baskılanmış polimerlerin sentez şeması	26
Şekil 3.2. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri	28
Şekil 4.1. <i>MaaH</i> ve <i>crotH</i> ligantlarının FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.2. <i>Vim</i> ligandının FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.3. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 4.5. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.6. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.7. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri	38

Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri	39
Şekil 4.9. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri	40
Şekil 4.10. $[\text{Pb}(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	41
Şekil 4.11. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	44
Şekil 4.12. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül içi hidrojen bağları ve van der Walls ekileşimleri ile iki boyutlu yapısı	45
Şekil 4.13. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ve van der Walls ekileşimleri ile [100] yönünde istiflenmesi	46
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı ...	47
Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler arası hidrojen bağları ve van der Walls ekileşimleri ile iki boyutlu yapısı	48
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ve van der Walls ekileşimleri ile [100] yönünde istiflenmesi	49
Şekil 4.17. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	50
Şekil 4.18. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler arası hidrojen bağları ile [100] yönüne paralel iki boyutlu yapısı	51
Şekil 4.19. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ile [100] yönlü üç boyutlu istiflenme yapısı	52
Şekil 4.20. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin atom etiketli asimetrik yapısı	53
Şekil 4.21. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin seçilmiş atom etiketli moleküler yapısı	54
Şekil 4.22. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin van der Walls ekileşimleri ile tek boyutlu yapısı	54
Şekil 4.23. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin van der Walls ekileşimleri ile [100] yönünde istiflenmesi	55
Şekil 4.24. (a) Baskılama öncesi Mn(II)-IIP (b) Baskılama sonrası Mn(II)-IIP'lere FT-IR spekturumu	57
Şekil 4.25. (a) Baskılama öncesi Cu(II)-IIP (b) Baskılama sonrası Cu(II)-IIP'lerin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.26. (a) Baskılama öncesi Cd(II)-IIP (b) baskılama sonrası Cd(II)-IIP'lerin FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.27. Pb(II)-IIP baskılama öncesi (a) ve sonrası (b) FT-IR spektrumu	58

Şekil 4.28. Mn(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri.....	59
Şekil 4.29. Cu(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri.....	60
Şekil 4.30. Cd(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri.....	61
Şekil 4.31. Pb(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri.....	62
Şekil 4.32. (a, c) Metal çıkarılmamış Mn(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Mn(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri.....	63
Şekil 4.33. (a, c) Metal çıkarılmamış Cu(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Cu(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri.....	64
Şekil 4.34. (a, c) Metal çıkarılmamış Cd(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri.....	65
Şekil 4.35. (a, c) Metal çıkarılmamış Pb(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Pb(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri.....	66
Şekil 4.36. Mn ²⁺ -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı	69
Şekil 4.37. Mn ²⁺ -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği.....	70
Şekil 4.38. Cu ²⁺ -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı	73
Şekil 4.39. Cu ²⁺ -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği.....	74
Şekil 4.40. Cd ²⁺ -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı	76
Şekil 4.41. Cd ²⁺ -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği.....	77
Şekil 4.42. Pb ²⁺ -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı.....	80
Şekil 4.43. Pb ²⁺ -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği	81

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kullanılan ligantların fiziksel özellikleri	6
Tablo 4.1. Komplekslerin rengi, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri	29
Tablo 4.2. Ligantların ve komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm ⁻¹).....	32
Tablo 4.3. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termooanalitik veriler ((+):Endotermik, (-):Ekzotermik).....	42
Tablo 4.4. Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri.....	43
Tablo 4.5. [Mn(crot) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları	46
Tablo 4.6. [Cu(crot) ₂ (vim) ₂]·H ₂ O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları	49
Tablo 4.7. [Cd(crot) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları	52
Tablo 4.8. [Pb(maa) ₄ (vim) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°)	55
Tablo 4.9. Mn ²⁺ -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri	68
Tablo 4.10. Mn ²⁺ -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri	68
Tablo 4.11. Mn ²⁺ -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları	71
Tablo 4.12. Cu ²⁺ -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri	72
Tablo 4.13. Cu ²⁺ -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri	72
Tablo 4.14. Cu ²⁺ -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları	75
Tablo 4.15. Cd ²⁺ -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri	75
Tablo 4.16. Cd ²⁺ -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri	76
Tablo 4.17. Cd ²⁺ -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları	78

Tablo 4.18. Pb ²⁺ -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri	79
Tablo 4.19. Pb ²⁺ -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri	79
Tablo 4.20. Pb ²⁺ -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları	82



DOYMAMIŞ METAL KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METAL BASKILANMIŞ POLİMERLERİNİN POTANSİYOMETRİK UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada doymamış karboksilat (metakrilat (maa) ve krotonat (crot)) ligantları ve 1-vinilimidazol (vim) nötral ligantı kullanılarak Mn(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının $[Mn(crot)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (1), $[Cu(crot)_2(vim)_2] \cdot H_2O$ (2), $[Cd(crot)_2(vim)_2H_2O] \cdot H_2O$ (3) ve $[Pb_2(maa)_4(vim)_2]$ (4) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları FT-IR spektroskopisi, elementel analiz ve X-ışını tek kristal kırınım teknikleriyle aydınlatıldı. Termal davranışları TG, DTG ve DTA teknikleriyle incelendi.

FT-IR spektroskopisi incelemesi sonucunda karboksilat ligantlarının koordinasyon davranışları COO^- (karboksil grubu) titreşimlerindeki frekans değişimleri ile belirlendi. Vinil ve karboksil gruplarının karakteristik IR titreşim piklerinin literatürle uyumlu olduğu görüldü.

Krotonat ligantının 1 ve 3 komplekslerinde çift dişli, 2 kompleksinde ise tek dişli, metakrilat ligantının 4 kompleksinde çift dişli şelat ve üç dişli köprü ligant olarak davrandığı ve vim ligantının da bütün komplekslerde halka azot atomu üzerinden metale koordine olduğu tespit edilmiştir. Merkez atomunun koordinasyon geometrisinin 1 ve 3 komplekslerinde bozulmuş beşgen çift piramit, 2 kompleksinde bozulmuş kare düzlem ve 4 kompleksinde ise bozulmuş beşgen piramit olduğu X-ışını tek kristal yöntemiyle tespit edildi.

1, 2, 3, ve 4 komplekslerinin monomer olarak kullanılmasıyla çapraz bağlayıcı (etilenglikoldimetakrilat, EGDMA) ve polimer başlatıcı (2,2'-azobisisobutironitril, AIBN) varlığında iyon baskılanmış polimerler (Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP, Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP) sentezlendi. Sentezlenen IIP'lerin yapıları FT-IR, termik analiz ve SEM-EDX yöntemleri ile karakterize edildi. Bu IIP'ler yeni tip tamamen katı-hal potansiyometrik iyon-seçici mikrosensörlerin geliştirilmesinde hedef iyonla karşı polivinilklorür membran yapısında seçici bir yanıt elde etmek için iyonofor olarak kullanıldı.

İyon seçici mikrosensörlerin potansiyometrik performans özellikleri (doğrusal aralık, tayin sınırı, seçicilik, eğim, cevap süresi, pH aralığı, kullanım ömrü, sıcaklık aralığı vb.) araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Doymamış metal karboksilat kompleksleri, Krotonik asit, Metakrilik asit, 1-Vinilimidazol, X-ışınları tek kristal, İyon baskılanmış polimer, Potansiyometrik sensör.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF UNSATURATED METAL CARBOXYLATES AND POTENTIOMETRIC APPLICATIONS OF METAL IMPRINTED POLYMERS

SUMMARY

In this study, $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ (**4**) complexes of Mn(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions were synthesized using unsaturated carboxylate methacrylate (maa) or crotonate (crot) anionic ligands and 1-vinyl imidazole (vim) neutral ligand. The structures of the complexes were elucidated by FT-IR spectroscopy, elemental analysis and X-ray single crystal diffraction techniques. Their thermal behaviour was investigated by TG, DTG and DTA techniques.

As a result of FT-IR spectroscopy, the coordination behaviour of carboxylate ligands was determined by the frequency changes in COO- (carbonyl group) vibrations. It was observed that the characteristic IR vibration peaks of vinyl and carboxyl groups agreed with the literature.

It was found that crotonate ligand behaved (acted) as bidentate in complexes **1** and **3**, as monodentate in complex **2** while methacrylate ligand behaved (acted) as bidentate chelating and threedentate bridging ligands in complex **4**. Vim ligand coordinated to the metal through the ring nitrogen atom in all complexes.

The coordination geometry of the centre atom was found to be a distorted pentagonal bipyramid in complexes **1** and **3**, a distorted square plane in complex **2**, and a distorted pentagonal pyramid in complex **4** by X-ray single crystal method.

Ion imprinted polymers (Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP, Cd(II)-IIP and Pb(II)-IIP) were synthesised in the presence of crosslinker (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) and polymer initiator (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) using complexes **1**, **2**, **3**, and **4** as monomers. The structures of the synthesized IIPs were characterized by FT-IR, thermal analysis and SEM-EDX methods. These IIPs were used as ionophores in the development of a new type of all-solid-state potentiometric ion-selective microsensors to obtain a selective response to the target ion in a polyvinylchloride membrane structure.

Potentiometric performance characteristics (linear range, limit of detection, selectivity, slope, response time, pH range, lifetime, temperature range, etc.) of ion selective microsensors were investigated.

Keywords: Unsaturated metal carboxylate complexes, Crotonic acid, Methacrylic acid, 1-Vinylimidazole, X-ray single crystal, Ion imprinted polymer, Potentiometric sensor.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ağır metallerin çevresel olumsuz etkileri; madencilik ve insan faaliyetleri gibi doğal kaynakların işlenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [1,2]. Ağır metaller, insan besin zincirine ve su kaynaklarına bulaşarak insan sağlığını büyük ölçüde etkilemektedir [3]. Mangan, yer kabuğunda en bol bulunan üçüncü geçiş metalidir ve insan vücudu için gerekli bir eser elementtir [4]. İnsanların, hayvanların ve bitkilerin metabolik süreçlerinde yer alan birçok enzimin aktivasyonunda önemli bir rol oynar [5]. Mangan; piller, gübreler, seramikler ve elektrik bobinlerinde çeşitli uygulamalara sahiptir [6]. Bununla birlikte, mangan çeşitli organizmalar için gerekli bir mikro elementtir, ancak yüksek konsantrasyonları sinir ve solunum sistemlerinde sorunlara neden olabilir [7]. Bakır, yüksek seviyelerde güçlü toksisitesi nedeniyle ciddi çevresel tehlikeler oluşturmaktadır [8,9]. Bu nedenle, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda izin verilen maksimum bakır seviyesini 2,0 ppm (~31 mM) olarak belirlemiştir [8,9]. Kadmiyum, yüksek toksisitesi nedeniyle Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) birincil kirletici listesindeki 13 toksik metal türü arasında bulunan ağır metallerden biridir [10,13]. Bakır ve çinkodan farklı olarak kadmiyum, aşırı düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığına çok zararlıdır [14,15]. Kurşun, insan sağlığını etkileyen toksik ve tehlikeli metallerden biridir [16,18]. Yüksek toksisitesi nedeniyle, kurşun metali yoluyla ciddi bir ekolojik kirlilik problemi oluşturmaktadır. Ayrıca kurşun metalinin kanserojen olması ve ekolojik sağlık ile insan metabolik süreçleri üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle seçici ayrılması önemlidir [19,21]. Bazı metal iyonlarının eser miktarları bile geri dönüşü olmayan sonuçlara yol açabilmektedir, bu nedenle düşük tespit limitlerine ulaşabilen ve karmaşık matrisler durumunda bile verimli olabilen analiz yöntemlerinin geliştirilmesi çok önemlidir [22]. Sonuç olarak, çevresel numunelerde ağır metallerin belirlenmesi için hassas ve güvenilir yöntem geliştirmek önemlidir. Bugüne kadar, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Atomik Emisyon

Spektrometrisi (ICP-AES) ve Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ağır metal iyonlarının tespiti için kullanılan çeşitli yöntemlerden bazılarıdır. Ancak bu yöntemler pahalı donanım, karmaşık numune ön işleme ve son derece özel işlemler gerektirmektedir [13-23, 24]. Bu nedenle, ağır metal analizi için taşınabilir boyutta, kolay kullanımlı, düşük maliyetli, hızlı tepki veren ve yüksek hassasiyete sahip yerinde analitik bir platform önerilmelidir. Özellikle insan sağlığını ve çevreyi korumak için ağır metallerin kirliliğinin giderilmesi, hızlı ve basit tespiti çok önemlidir [25].

Geçmişte, araştırmacılar tarafından bu alanda çeşitli teknikler önerilmiş ve uygulanmıştır. Bu örneklerden biri de iyon baskılı polimerlerin (IIP'ler) farklı bilim alanlarında başarılı bir şekilde uygulanmasıdır. Baskılanmış polimerlerin farklı ortamlardaki (su, atık su, toprak ve gıda örnekleri gibi) metal iyonlarının seçici olarak ayrıştırılması ve algılanması gibi çok yönlü uygulamaları, birçok yeni bilimsel çözümün araştırılmasına olanak tanıyan yeni bir alan açmıştır [26].

IIP'ler, Sn ve Pb gibi ana grup metallerden Fe, Ir ve Pt gibi geçiş metallerine ve Eu gibi lantanitlere kadar çeşitli metal merkezleri içerebilir [27]. Genel olarak, metal kısım ya doğrudan ana zincire kovalent olarak bağlanarak ya da omurga içindeki ligantları koordine ederek polimer omurgasına dâhil edilebilmektedir [27]. Ayrıca, IIP'lerin hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, kolay depolama, yeniden kullanılabilirlik ve zorlu ortam kullanımı gibi çeşitli avantajları bulunmaktadır. IIP'lere dayalı fonksiyonel hibrit malzemeler, fotovoltaiik, kimyasal probalar ve sensörler, kataliz ve telekomünikasyon gibi çok çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir [28]. Ayrıca, biyolojik probalar, katı faz ekstraksiyonu, kromatografik analiz ve elektrokimyasal sensörler, güneş enerjisi dönüşümü ve ışık yayan diyotlar dâhil olmak üzere ışıldayan uygulamalarda yayıcı malzemeler olarak kullanım için metal iyon baskılanmış polimerler geliştirilmiştir [29].

IIP'ler; metal merkezleri organik polimerlere sentetik olarak dâhil eden, böylece hem geleneksel inorganik hem de organik malzemelerin bazı özelliklerinden yararlanan benzersiz bir hibrit malzeme sınıfı olarak gelişmektedir [28]. İyon baskılama tekniği

ile hazırlanan polimerler, baskılanmış iyon için iyi bir iyon seçici yeteneğe sahiptir. Anahtar ve kilit modeline dayanan iyon baskılama, bir 3D-polimerik ağda oldukça seçici baskılanmış boşlukların oluşumuna yol açan bir tür şablon destekli sentezlenmiş teknolojidir [30]. Hedef iyonların uzaklaştırılmasından sonra, baskılı boşluklar sadece şekil ve boyutta değil, aynı zamanda polimerizasyon işleminde üretilen fonksiyonel grupların yöneliminde de tamamlayıcıdır [31]. IIP'lerin seçici tanıma özellikleri ilk olarak katı faz ekstraksiyonu için sorbent olarak kullanılmalarına yol açar, bu da metal iyonlarının ön konsantrasyonu, türlendirilmesi ve uzaklaştırılmasını kapsayan geniş bir uygulama alanıdır [23,24-28]. Bu bağlamda, moleküler baskılı polimerlere (MIP'ler) dayanan IIP'ler, iyonlara odaklanarak iyonlarla ilgili çevresel kaygıların iyileştirilmesi için uygun bir seçenek olarak kabul edilmiştir [32]. İyon baskılama teknolojisinin elektrokimyasal algılama ile birleştirilmesi sonucunda, nispeten ucuz olan IIP modifiyeli elektrokimyasal sensörlerin (IIPECS) geliştirilmesini sağlayabilmektedir [26].

İyon seçici elektrotlar (ISE'ler), iyonik sinyali ölçülebilir bir elektronik sinyale, genellikle elektrik potansiyeline dönüştüren elektrokimyasal sensörlerdir [33]. Bir tür potansiyometrik algılama olarak ISE'ler, çeşitli kimyasal ortamlarda hedef iyonların konsantrasyonunu elektrokimyasal olarak belirlemek için tipik olarak bir referans elektrot kullanılmasını gerektirir [34]. ISE'ler, çok düşük algılama limitleri, iyi seçiciliği, geniş dinamik aralığı, düşük maliyeti ve yerinde ölçümler için taşınabilirliği nedeniyle ağır metal iyonlarını tespit etmek için ilgi çekici olmuştur [35]. İyon seçici membran elektrotlarının hazırlanması için birçok organik, inorganik, şelatlayıcı, ara katkılı ve kompozit malzeme, moleküler ve iyon baskılanmış polimerler elektroaktif malzemeler olarak incelenmiştir [36]. Bunlara karşılık, ISE'lere dayanan potansiyometrik algılama, hız ve prosedür kolaylığı, basit enstrümantasyon, nispeten hızlı tepki süresi, geniş dinamik aralık, makul seçicilik ve düşük maliyet avantajları sunmaktadır [37].

Bu çalışmada Mn(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının *maa* veya *crot* ile *vim* ligantlı dört yeni (**1**, **2**, **3** ve **4**) kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları; elementel analiz, X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ve FT-IR

spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca; komplekslerin ısı davranışları ve termik kararlılıkları termogravimetrik yöntemler (TG, DTG ve DTA) kullanılarak incelenmiştir. Kompleksler yapısında bulunan ligantların doymamış bağlar içermesi nedeniyle polimerleşmeye uygundur. Bu özellikleri IIP hazırlamada bu komplekslerin monomer olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. 1, 2, 3 ve 4 monomer komplekslerinin yanında çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP, Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP sentezlendi. IIPlerin yapıları FT-IR spektroskopisi, termik analiz ve SEM-EDX teknikleri ile aydınlatıldı. Hazırlanan IIPlerin iyon seçici elektrotların (ISE) yapımında hedef iyon karşılı polivinilklorür membran yapısında seçici bir yanıt elde etmek için iyonofor madde olarak kullanılmalarıyla potansiyometrik sensör davranışları incelendi ve her bir iyon baskılanmış polimerin iyon seçiciliği potansiyometrik teknikle araştırıldı.

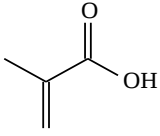
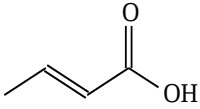
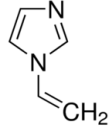
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Doymamış karboksilli asitleri içeren kompleksler; çok sayıda metal karboksilat türevleri arasında özel bir yere sahiptir. Metakrilik asit, akrilik asit, krotonik asit, oleik asit, fumarik asit, maleik asit, asetilendikarboksilik asit, vinil benzoik asit ve türevlerinin metal kompleksleri; bölünebilen çoklu bir bağa sahip olması ve molekülün organik kısmına kimyasal olarak bağlı bulunan bir metal iyonu içermesi nedeniyle metal içeren monomer olarak adlandırılmaktadır [38]. Son yıllarda bu tür monomerlerin polimerizasyonu ile ortaya çıkan ürünlerin ve bileşimlerinin önemi nedeniyle çalışmalarda dikkat çeken bir konu olmuştur. Her tekrarlanan birimin metalin bir eşdeğerini içerdiği polimerlerin özellikleri, geleneksel polimerik malzemelerin özelliklerinden önemli ölçüde farklıdır. Reaktif fonksiyonel grupların varlığı ve metalin koordinasyon ortamının çeşitliliği, yeni gelişmiş malzemelerin tasarımı için benzersiz olanaklar yaratır. Organik-inorganik hibrit nanokompozitlerin üretimi için nanoyapı elemanları olarak görev yapabilen doymamış karboksilat grupları içeren metal kompleksleri bu açıdan oldukça umut vericidir. Bunlar, nihai ürünlerde tutulan, kesin olarak tanımlanmış boyut ve şekillerde oldukça organize sistemlerdir ve bu nedenle malzemedeki homojen dağılımlarını elde etmek ve monodispers (eşit partikül boyutuna sahip) nanoyapılar elde etmek mümkündür [38].

2.1. Kullanılan Ligantlar

Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantların kapalı formülleri ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan ligantların fiziksel özellikleri

Metakrilik Asit	Krotonik Asit	1-Vinylimidazol
		
Kapalı Formül: C ₄ H ₆ O ₂ MA: 86,06 g/mol Görünüm: Renksiz sıvı d: 1,015 g/cm ³ E.N: 15 °C K.N: 161 °C Sudaki çözünürlüğü: %9 (25 °C) Buhar basıncı: 0,7 mmHg (20 °C)	Kapalı Formül: C ₄ H ₆ O ₂ MA: 86,06 g/mol Görünüm: Sarımsı beyaz katı d: 1,018 g/cm ³ E.N: 72 °C K.N: 189 °C Sudaki çözünürlüğü g/kg: 94 (25 °C) Buhar basıncı: 0,19 mmHg (20 °C)	Kapalı Formül: C ₅ H ₆ N ₂ MA: 94,12 g/mol Görünüm: Sarı saydam sıvı d: 1,039 g/cm ³ E.N: <-50 °C K.N: 192 °C Sudaki çözünürlüğü: İyi çözünür. Buhar basıncı: 0,38 mmHg (20 °C)

Metakrilik asit (*maaH*) IUPAC adıyla 2-metilpropenoik asit, krotonik asit (*crotH*) ise IUPAC adıyla (E)-but-2-enoik asit ya da beta metakrilik asit olarak adlandırılmaktadır. Karboksilli asitlerin küçük üyelerinin kendilerine özgü fiziksel özelliklerini taşıyan *maaH* oda sıcaklığında renksiz ve keskin kokulu bir sıvı iken *crotH* keskin ve boğucu kokusuyla sarımsı beyaz bir katıdır. Mono karboksilli asitlerin literatürdeki metal komplekslerinde tek dişli, çift dişli veya iki metal arasında köprü ligant olarak davrandıkları görülmüştür.

MaaH'ın sentezine en yaygın yaklaşım, aseton siyanohidrinden elde edilen metakrilamid sülfatın hidrolizidir. *MaaH* üretiminde, metakrilamid sülfat, ester oluşumu için kullanılanlara benzer koşullar altında su ile reaksiyona girer. Reaktör çıkış suyu iki faza ayrılır. Üst organik katman, saf metakrilik asit sağlamak için damıtılır. Alt tabaka, hidroliz reaktörüne geri döndürülen seyreltik sulu metakrilik asidi geri kazanmak için buharla soyulur. Atık asit akışı, esterin imalatında olduğu gibi işlenir.

MaaH polimerizasyon dışında; yapıştırıcılar ve sızdırmazlık kimyasalları, fonksiyonel akışkanlar (açık sistemler), ara ürünler, boya katkı maddelerinde ve kaplama katkı maddelerinde, ilaç ve ilaç üretiminde, ışığa duyarlı kimyasallarda ve viskozite ayarlayıcılarında kullanılır.

CrotH endüstriyel olarak, krotonaldehitin oksidasyonu ile seztezlenir. Bu sentez sonucu 2 mol *crotH* elde edilir ve peroksokrotonik asit ara ürün olarak oluşur. Bu reaksiyon düşük basınç (1-5 bar) ve 20–45°C sıcaklıkta yürütülür. Yüksek sıcaklık oksidatif ayrışmaya neden olur. İzokrotonik asit sonuç ürününden kristallendirilerek ayrıştırılır. %99,9 saflıkta elde edilir.

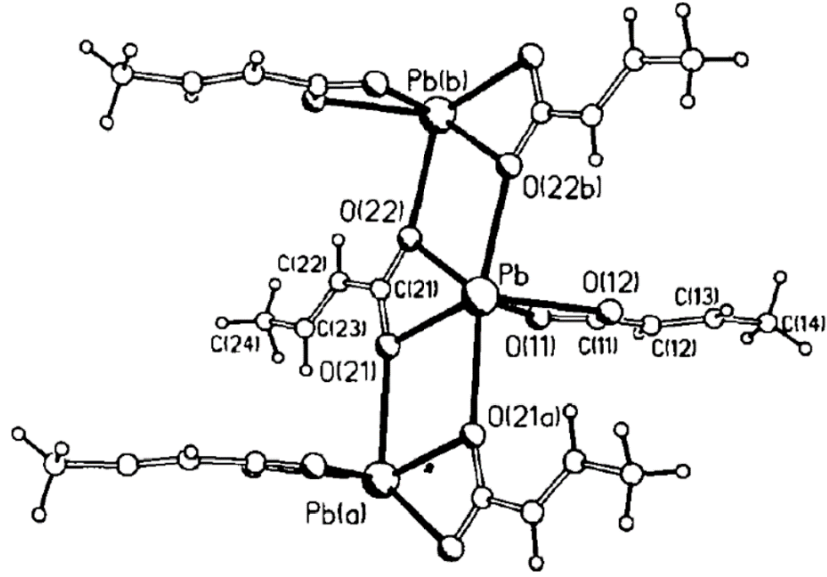
CrotH kopolimerleri geniş kullanım alanına sahiptir: Boya ve kumaş, tutkal, sıcak yapıştırma, kâğıt ve tekstil kaplama, patlayıcılar için bağlayıcı olarak, seramik eşyalarda, tarım ilaçları, sondaj katkı maddeleri.

1-Vinilimidazol (*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.

2.2. Pb(II) Krotonat Polimerik Kompleksi

Pb(*crot*)₂'nin polimerik zincir yapısında her bir Pb(II) atomu, biri büyük ölçüde asimetric bağlar oluşturan iki şelatlayıcı krotonat ligantı tarafından koordine edilmiştir (Şekil 2.1.). Daha simetrik olarak koordine olan karboksilat grubunun (O(21), O(22)) oksijen atomları çift köprü oluşturarak Pb atomlarını polimerik zincirlere bağlar. Pb(II) atomunun koordinasyon geometrisi, boş bir eksenel bölgeye sahip Ψ -beşgen çift piramit olarak tanımlanabilir.

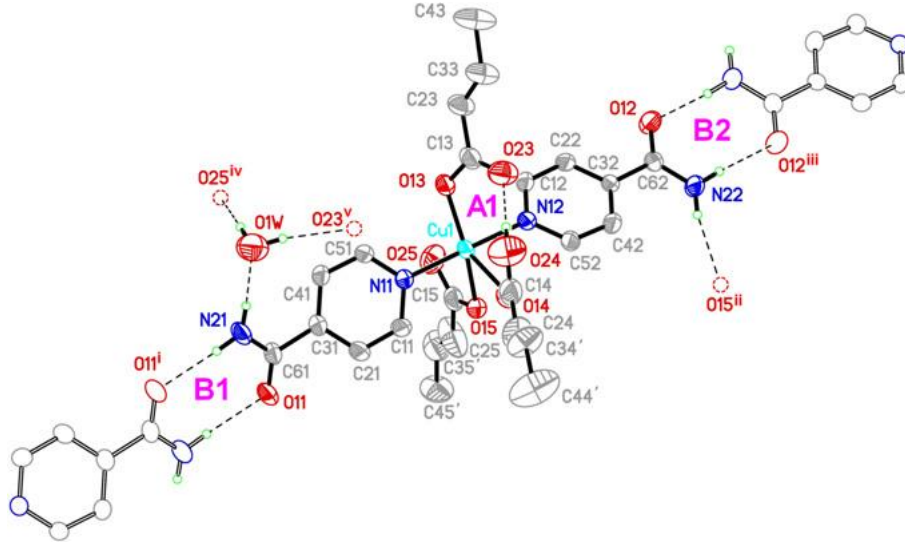


Şekil 2.1. Pb(II) korotonat kompleksinin atom etiketli yapısı ve polimerik zincirin bir kısmı [39]

Polimerik zincirin Pb_2O_2 eşkenar dörtgenleri tam ekvatorial bölgededir ve aksiyel yönde uzanır. Böylece polimer zinciri, Pb—O kenarlarını paylaşan alternatif düzlemsel Pb_2O_2 ve PbO_2C dört üyeli halkalardan oluşur, düzlemler arası açılarının tümü 10° 'nin altındadır. Pb(II) krotonatta polimerik zinciri oluşturan kenar bağlantılı dört üyeli halkaların neredeyse eş düzlemsliliği ve *crot* ligantlarının temel düzlemselliği, her zincir içinde Pb(II), C ve O atomlarının tümünün olduğu anlamına gelmektedir. Köprü oluşturan krotonat ligantlarının atomları tek bir düzleme yakın uzanmış; köprü oluşturmeyen ligantlar dönüşümlü olarak bu düzlemin üstünde ve altında yönelmiştir. Bu şekilde tek boyutlu polimerik zincir oluşmuştur [39].

2.3. $[Cu(crot)_2(isn)_2(Hcrot)] \cdot H_2O$ Kompleksi

$[Cu(crot)_2(isn)_2(Hcrot)] \cdot H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı tek dişli ve şelatlayıcı *crot* grubuna bağlı bir bakır katyonundan, iki tane tek dişli isonikotinamidin N-piridin (*isn*) biriminden ve bir tek dişli *crot* ligantından oluşmuştur. *Isn* grupları, aromatik nitrojenler (N—Cu1—N: 178,7(1)) yoluyla birbirine trans bağlanmıştır. Cu atomlarının bozulmuş oktahedral geometride olduğu ve bozulmanın yarı koordineli O25 karboksilat atomu tarafından oluşturulduğu görülmüştür.



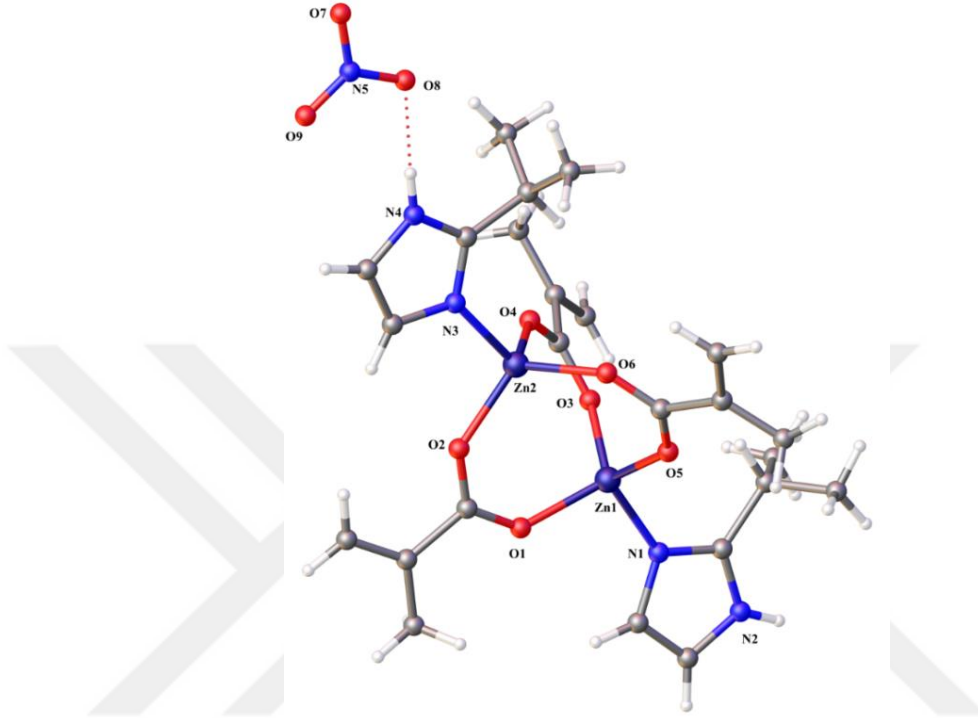
Şekil 2.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{isn})_2(\text{Hcrot})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ moleküler biriminin, Hidrojen bağlarının oluşumu (Basit kesikli çizgilerle gösterilen Hidrojen bağlarıdır). Simetri kodları: (i) $x + 1, y + 2, z + 1$; (ii) $x + 2, y + 1, z + 2$; (iii) $x + 2, y, z + 2$; (iv) $x + 1, y + 1, z + 1$; (v) $x + 2, y + 1, z + 1$ [40]

Kompleksin yapısı, asidik hidrojenin (*crotH*) dâhil olduğu ve Cu(II) katyonunu içeren bir S(7) (Şekil 2.2.) kapalı döngüsünü belirleyen güçlü bir molekül içi bağ sunmuştur. Ek olarak, *isn* grupları arasında, iki klasik $R_2^2(8)$ halkasını belirleyen iki farklı simetri merkezi etrafında inşa edilmiştir ve monomerlerin uç amid gruplarının $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ ve $\text{H} \cdots \text{O}-\text{C}$ etkileşimleri yoluyla düzlemsel bir etkileşim olduğu görülmüştür. Ortaya çıkan zincirler, karboksil O atomlarını alıcı olarak içeren H-bağları ve kalan amin $\text{N}-\text{H}$ bağı aracılığıyla, N22 doğrudan bir şekilde ve N21 için hidrasyon su molekülünün O1W'i aracılığı ile paralel olarak geniş 2D motiflere bağlanır. Bu etkileşimler bir çift sentrosimetrik halka (B3 merkezli $R_4^4(22)$ ve $R_2^2(18)$ merkezli artı bir asimetrik halka oluşturur [40].

2.4. $[\text{Zn}_2(\mu\text{-maa})_3(2\text{-IPim})_2] \cdot \text{NO}_3$ Kompleksi

Kompleks, $P2_1/n$ uzay grubu ile monoklinik olarak kristallenmiştir. Şekil 2.3.' te gösterildiği gibi, atom etiketlemeli moleküler yapı $[\text{Zn}_2(\mu\text{-maa})_3(2\text{-IPim})_2]^+$ katyonu ve bir NO_3^- anyonundan oluşmaktadır. *Maa*, çift dişli köprü ligandı olarak davranır ve pedal tipi bir yapıya sahip üç köprülü bir dimer oluşturmak için iki çinko atomunu bağlar. Tek dişli *2-IPim* ligantı çinko atomuna tersiyer nitrojen atomu üzerinden koordine olmuştur. Komplekste ki her bir Zn(II) atomu, üç maa ligantından koordine

olan üç oksijen atomu ve iki *2-IPim* ligandından koordine olan azot atomu ile tamamlanan bozulmuş tetrahedral ZnO_3N koordinasyon geometrisine sahiptir. Kristal yapıda koordine olmayan nitrat molekülü de moleküler yapının bir parçasıdır.

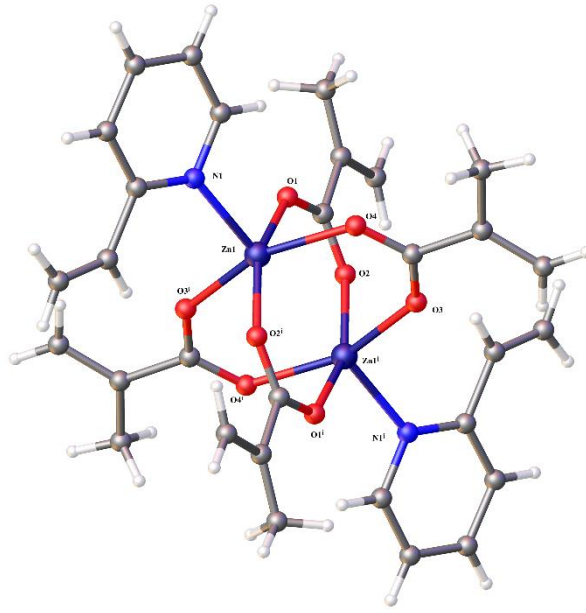


Şekil 2.3. $[Zn_2(\mu\text{-maa})_3(2\text{-IPim})_2]\cdot NO_3$ atom etiketli moleküler görünümü [41]

Zn—Zn mesafesi 3,274 Å olup kompleksin 1D kristal yapısı *2-IPim* ligandının hidrojen atomu ile nitrat anyonunun oksijen atomu arasındaki H-bağları (N4—H4···O8) tarafından oluşturulmuştur [41].

2.5. $[Zn_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ Kompleksi

X-ışını tek kristal analizi, kompleksin $P\bar{1}$ uzay grubu ile triklinik sistemde kristallendiğini göstermektedir. Şekil 2.4' te gösterildiği gibi, moleküler yapı iki Zn(II) kasyonu, dört *maa* anyonu ve iki *2-vpy* ligandından oluşmaktadır. Ekvatorial düzlemde konumlandırılan *maa* anyonları, çiftişli köprü ligand olarak görev yapar ve pedal tipi bir yapıya sahip bir dimer oluşturmak için iki çinko atomunu bağlar.



Şekil 2.4. $[Zn_2(\mu\text{-maa})_4(2\text{-vpy})_2]$ kompleksinin [(i) 1-x, 2-y, 1-z] atom etiketleme şemasını gösteren moleküler görünümü [41]

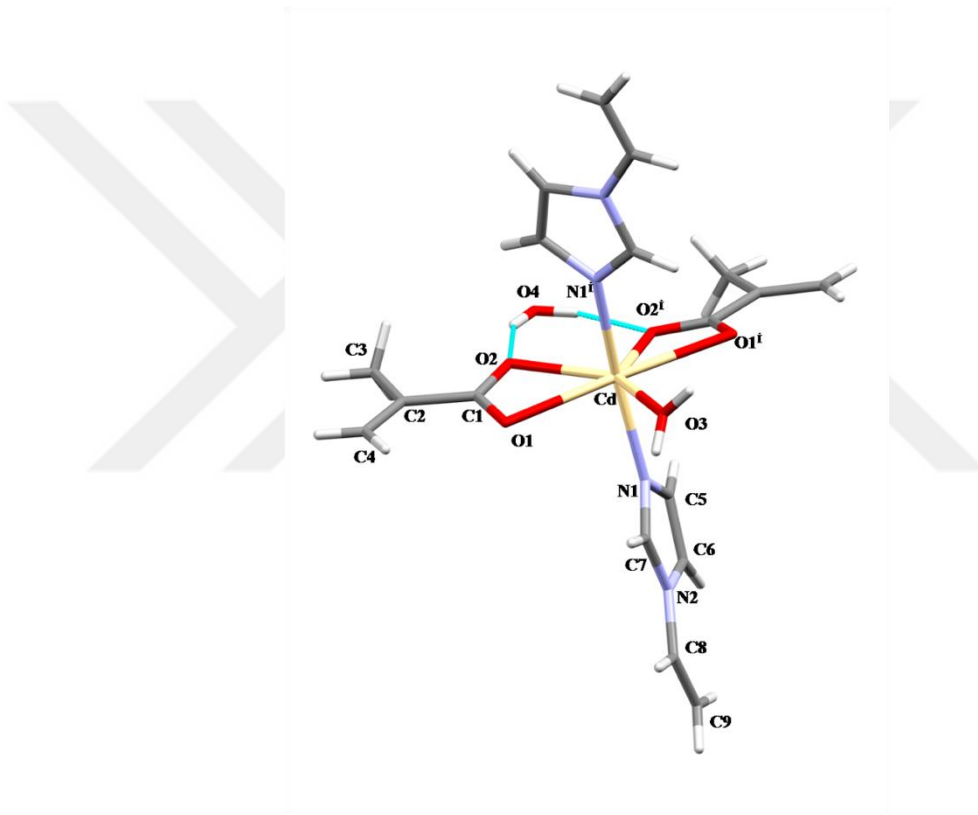
Eksenel konumlarda yer alan tek dişli 2-vpy ligantı, metale tersiyer azot atomu aracılığıyla koordine olur. Her bir Zn(II) beş koordinasyonludur ve bozulmuş bir kare piramit geometriye sahiptir. Zn1 ve Zn1ⁱ'nin τ değeri 0,0138'dir, [$\tau = 158,63-157,8)/60 = 0,0138$]. τ değerleri, Şekil 2.4' teki Zn1 atomlarının, dört maa ligantından dört karboksil oksijen atomu (O1, O2i, O3, O4i) ve 2-vpy ligantından bir azot atomu (N1) ile tamamlanan beş koordinatlı, bozulmuş kare piramidal bir ortamda olduğunu açıkça göstermektedir.

Her iki Zn(II) kompleksinin temel hal optimizasyonunu belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve komplekslerin hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları sunulmuştur. Bu komplekslerin antimikrobiyal özelliklerini incelemek için, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* ve *Candida*'ya karşı *in vitro* agar difüzyon yöntemi ile antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri araştırılmıştır. Ayrıca, komplekslerin floresans özellikleri incelenmiştir [41].

2.6. $[Cd(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi

Tek kristal X-ışını kırınım analizine göre, Şekil 2.5.'te atom etiketli moleküler yapısı gösterilen $[Cd(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksi *Pnna* uzay grubu ile ortorombik

sistemde kristallenmiştir. İki *maa* çift dişli ligant olarak koordine olurken, *vim* metale tersiyer nitrojen atomu aracılığıyla tekdişli koordine olan bir liganttır. Cd(II) iyonu, iki *vim* ligantından gelen iki azot atomu (N1 ve N1ⁱ), iki *maa*'dan gelen dört oksijen atomu (O1, O1ⁱ, O2 ve O2ⁱ) ve bir *akua* ligantından gelen bir oksijen (O3W) tarafından yedi koordinasyonlu bozulmuş beşgen bipiramit geometrisine sahiptir. Kristal yapıda, koordine olmayan bir su molekülü de birim hücrenin bir parçasıdır. Komplekste Cd(II) iyonu ile *maa* ligantının oksijen atomu arasındaki Cd1—O1 ve Cd1—O2 bağ uzunlukları 2,524(2) ve 2,373(3) Å'dir.



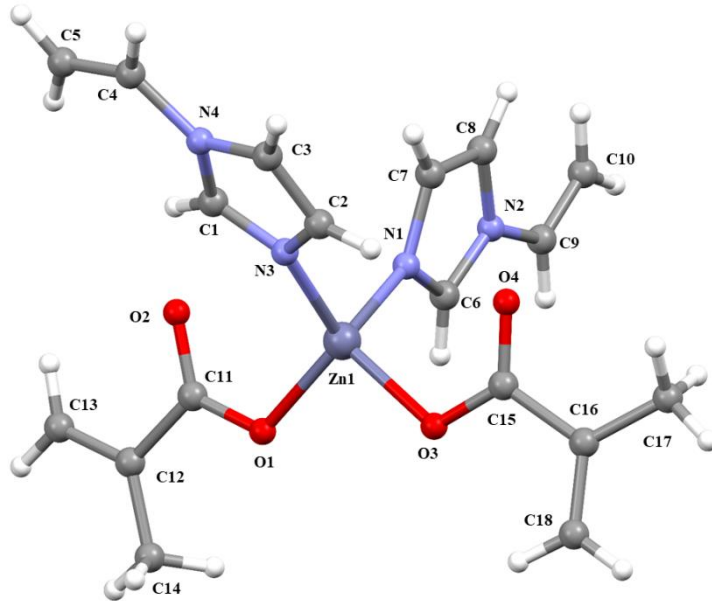
Şekil 2.5. [Cd(maa)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin atom etiketli yapısı [(i) -x+1/2, -y+1, z] [42]

Cd(II) iyonu ve *akua* ligantının oksijen atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,334(4) Å'dir ve Cd(II) iyonu ile *vim* ligantının nitrojen atomu arasındaki Cd1—N1 bağ uzunluğu 2.289(2) Å'dir. Kompleksin kristal yapısı, moleküller arası hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiştir. Hidrojen bağları etkileşimleri (suyun hidrojeni ile *maa*'nın oksijeni arasında), *vim* ligantının hidrojen atomu donörü olarak, komşu karboksilat ve su oksijenleri arasında zayıf C—H···O, O—H···O hidrojen bağları ile 2 boyutlu tabakayı oluşturur.

Bu çalışmada, Cd(II) iyon baskılı polimerin (Cd(II)-IIP) hazırlanması için $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi monomer olarak kullanılmıştır. Ardından, Cd(II)-IIP; monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak sırasıyla $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleks, EGDMA ve AIBN'nin kullanıldığı çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Cd(II)-IIP'nin adsorpsiyon performansı ve seçicilik özellikleri de incelenmiştir. Cd(II)-IIP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:6.0'da 250 mg/L başlangıç Cd(II) konsantrasyonu ile 43.0 mg/g'dır. Cd(II)-IIP'nin seçiciliğinin Cd^{2+} iyonları için rakip iyonlar olan Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir [42].

2.7. $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ Kompleksi

X-ışını tek kristal analizi $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ monomer kompleksinin monoklinik sistemde $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiğini ortaya koymaktadır. Zn(II) iyonuna *maa* anyonları hidrojenlerini kaybederek oksijen atomları üzerinden tek dişli olarak koordine olurken, nötral *vim* ligandı N (N1, N3) atomları üzerinden tek dişli koordine olmaktadır Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi, monomer kompleksinin moleküler yapısında bir Zn(II) atomu, iki farklı *vim* ligandı ve iki farklı *maa* ligandı koordine olmuştur. Zn(II) iyonunun bozulmuş bir tetrahedral geometriye sahip olduğunu bağ açılarından tespit edilmiştir.



Şekil 2.6. $[\text{Zn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2]$ monomer kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı [43]

[Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksi, Zn(II) iyon baskılı polimerin (Zn(II)-IIP) hazırlanması için monomer olarak kullanılmıştır. [Zn(maa)₂(vim)₂] kompleksi, EGDMA ve AIBN sırasıyla monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak kullanıldığı çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle Zn(II)-IIP sentezlenmiştir. Zn(II)-IIP'nin adsorpsiyon performansı ve seçicilik özellikleri incelenmiştir. Zn(II)-IIP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH: 5.0'da 32,6 mg/g olarak tayin edilmiştir [43].

2.8. Moleküler Baskılanmış Polimerler

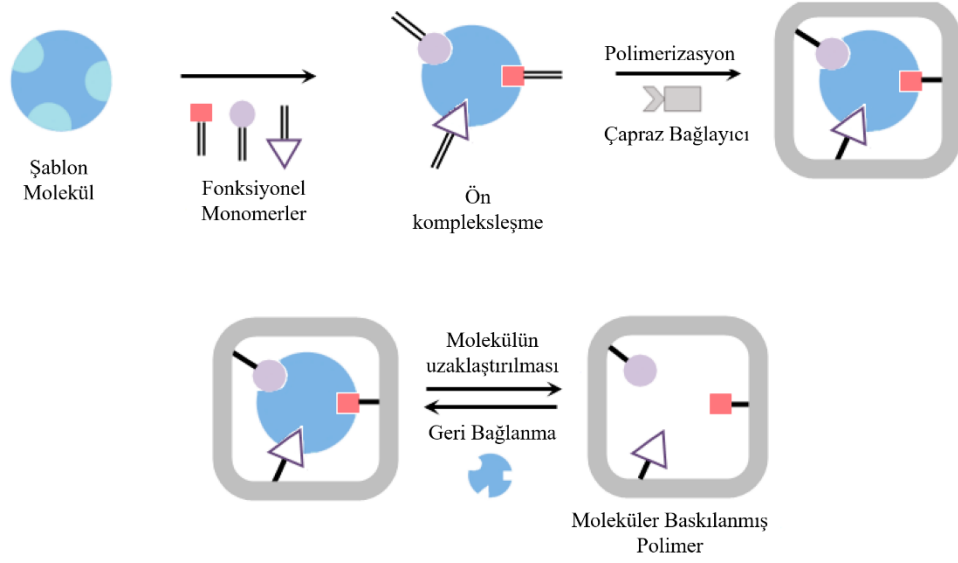
1972'deki keşiflerinden bu yana; MIP'ler, hedef tanımlama bölgelerine sahip sentetik olarak üretilmiş malzemelerin (birçok bilim insanının dikkatini çeken) yeni bir alanını temsil eder [30]. Kolay hazırlama ve uygun maliyetli olmaları dışında ayrıca hedef moleküllerin yüksek ölçüde seçici olarak tanınması, membranlar, biyosensörler, katı faz ekstraksiyonu, yüksek performanslı sıvı kromatografi vb. gibi birçok ayırma tekniklerinde artan uygulamalara yol açmıştır [44].

Uygulama ve yapı açısından, moleküler baskılanmış polimerler, hedef molekülün tanımlanmasında belirli bir işlevi olan antikora benzer. Bununla birlikte, belirgin bir fark olarak, MIP'ler birkaç yüz ila birkaç bin algılama alanına sahipken; antikolar bir veya sınırlı tanımlamaya sahiptir. Pratik olarak, baskılı bir polimer üretmek için üç adım vardır:

(I) Polimerizasyondan önce, fonksiyonel monomer ve şablon, kovalent veya kovalent olmayan bağlarla birbirine bağlanır.

(II) Daha sonra, bu kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler, polimerizasyon sırasında bozulmadan kalırken polimerize edilir.

(III) Polimerizasyondan sonra etkileşimler parçalanır ve şablon polimer ağından çıkarılır. Baskılı polimerler tarafından konuk bağlanması üzerine, aynı kovalent veya kovalent olmayan etkileşim oluşturulur [45, 46].



Şekil 2.7. Moleküler baskılamanın şematik gösterimi

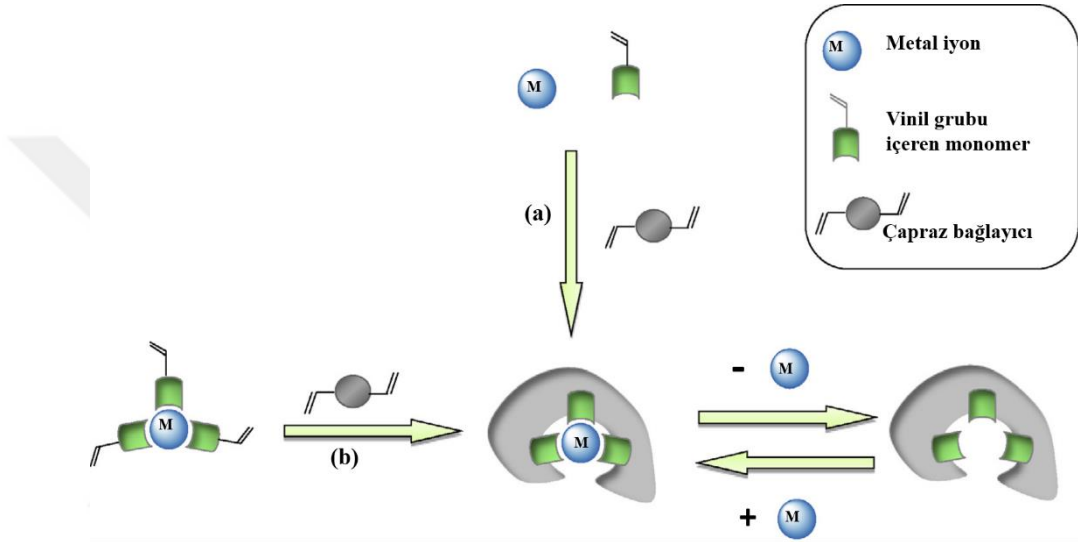
Moleküller yerine iyonlar baskılanarak sentezlenen polimerler (Şekil 2.7.), IIP'ler olarak adlandırılır, MIP'lerden türetilen IIP'ler; iyonları tanımak için yüksek bir seçicilik sunar. Analitik kimyada metal iyonlarının seçici olarak tanınmasında birtakım zorluklar yaşanmaktadır (ekstraksiyon, dedeksiyon, miktar tayini vs.). Bunun sonucu olarak metal iyonlarının seçici ayrımı büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle MIP yöntemine dayalı IIP'lerin geliştirilmesine özellikle son 20 yılda artan bir ilgi olmuştur. Benzer şekilde sentezlenen IIP'ler; MIP'lere benzer üstünlükler sergiler, tek fark, baskılama işleminden sonra inorganik iyonların ayrıcalıklı olarak tanınmasıdır [47].

2.9. İyon Baskılanmış Polimerler

Yaşam sisteminin moleküler olarak tanınması metal iyonları ile yakından ilişkili olduğundan ve doğal dünyanın çok sayıdaki bölümü sulu fazlardan meydana geldiğinden, iyon baskılama teknolojisi ve IIP'lerin gelişimi bilimsel öneme ve önemli uygulamalara sahiptir [32].

İyon baskılama, şablon iyon için olağanüstü bir tanıma kabiliyetine sahip olan polimerik malzemelerin hazırlanması için başarılı bir yöntemdir. IIP'ler ilk olarak 1976'da Nishide ve arkadaşları tarafından önerildi [44].

IIP'ler iki ana türe ayrılabilir. Birincisi, fonksiyonel/ligant monomerler ve iyonlar (baskılanan metal iyonları) arasındaki koordinasyon rolüne göre, hedef iyonlar kendi baskılarını gerçekleştirebilirler. İkincisi; fonksiyonel monomerin bir parçası olan iyonlar, makromoleküllerin (özellikle biyolojik makromoleküllerin) baskılanmasına katkıda bulunabilir, bu da makromoleküllerin sulu sistemlerde baskılanması sorununu çözebilir [47].



Şekil 2.8. İki farklı yöntemle iyon baskılama tekniği

Baskı işlemlerinin her ikisi de (Şekil 2.8.'de) genellikle benzerdir ve üç adımdan oluşur: kompleksleşme (I), polimerizasyon (II) ve uzaklaştırma (III).

(I) Uygun fonksiyonel monomerler başlangıçta baskılanacak iyonlarla kompleksler oluşturur;

(II) Monomerler üzerindeki fonksiyonel gruplar, polimerizasyon sürecinde çapraz bağlayıcı ile sabitlenir;

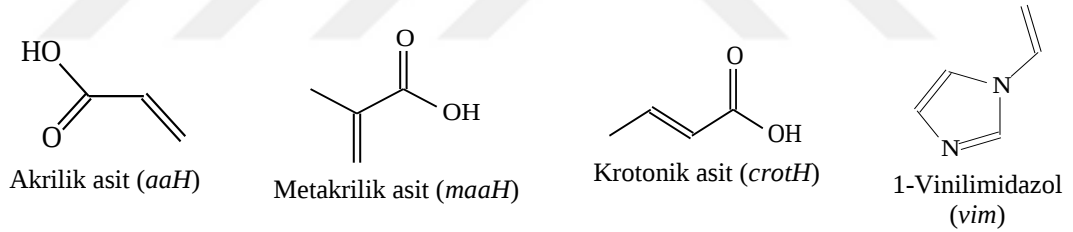
(III) Baskılanan hedef iyonun çıkarılması, boyut, şekil ve koordinasyon geometrisi açısından hedef iyonla eşleşen özel bağlanma bölgeleri bırakır [46,47].

İlk adımda çeşitli bağlama kuvvetleri temelinde, üç sentez tekniği sunulur: kovalent baskı, kovalent olmayan baskı ve yarı kovalent baskı. Mükemmel IIP'ler elde etmek için, temel olarak fonksiyonel monomer, ligant, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve porojen

(solvent, çözücü) dahil olmak üzere çeşitli bileşenler ve reaktifler optimize edilmelidir. Türleri ve stokiometrik oranları, tanıma seçiciliğini ve bağlama kapasitelerini etkileyebilir [46,47].

2.10. Fonksiyonel Monomerler ve Ligantlar

Uygun fonksiyonel monomerin seçilmesinin amacı, baskılanmış iyonlarla kovalent veya kovalent olmayan bir şekilde bağlanabilen fonksiyonel grup sağlamak ve üç boyutlu gözenek yapılı polimerleri elde etmek için çapraz bağlayıcılarla bağlanacak uç gruplara sahip olmasını sağlamaktır. Monomer ve şablon arasındaki kuvvet veya molar oran, IIP'lerin afinitesi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir ve tanıma alanlarının doğruluğunu ve seçiciliğini belirler. Akrilik asit (*aaH*), metakrilik asit (*maaH*), krotonik asit (*croth*), 2-vinil piridin (2-*vpv*), 1-vinil imidazol (*vim*) gibi birkaç tipik vinilik grup içeren fonksiyonel monomerin yapıları Şekil 2.9.'da gösterilmektedir [48].

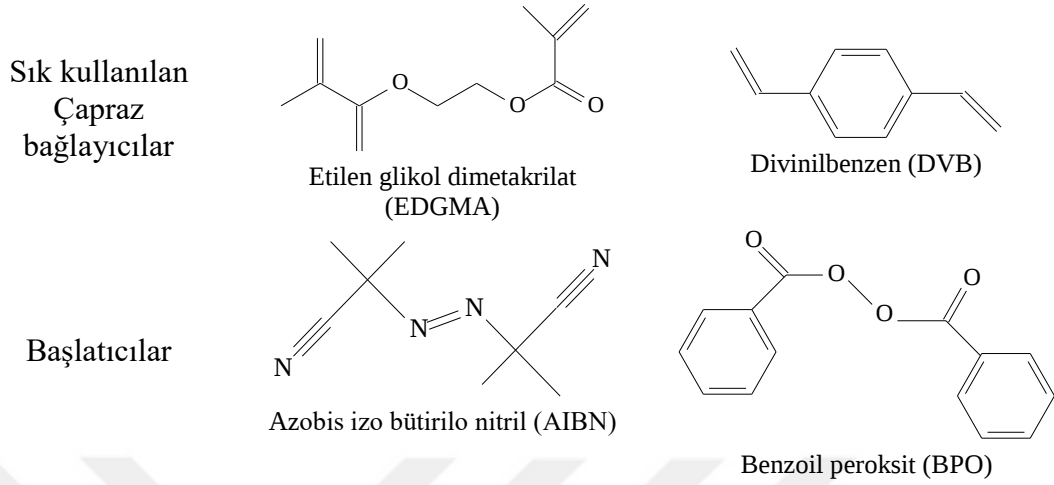


Şekil 2.9. Polimer sentezinde kullanılan vinil grubu içeren bazı ligantlar

2.11. Çapraz Bağlayıcı, Başlatıcı ve Porojen

Polimer sentezinde çapraz bağlayıcılar, moleküler tanıma bölgesini kararlı hale gelmesinin yanı sıra, mekanik kararlılık sağlamada ve polimerin gözenekliliğini kontrol etmede de önemli bir rol oynar. Bugüne kadar yaygın olarak kullanılanlardan bazı çapraz bağlayıcılar, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), divinilbenzen (DVB), tetraetoksisilan (TEOS), trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTM) ve pentaeritritol triakrilat (PETRA) olarak literatürde geçmektedir (Şekil 2.10.). Ayrıca çapraz bağlayıcının dozajı partikül boyutunu ve polimerin homojenliğini belirler. Pek çok

çalışma, polimerin özelliklerini iyileştirmek için mükemmel oranı bulmanın çok önemli olduğunu göstermiştir [45-49].



Şekil 2.10. Polimer sentezinde kullanılan bazı çapraz bağlayıcı ve başlatıcıların moleküler yapısı

Farklı polimerizasyon yöntemleri için farklı başlatıcılar kullanılmaktadır. Yağda çözünür başlatıcılar; yığın, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonu için iyi bir seçenek olabilirken, suda çözünür olan başlatıcılar, emülsiyon ve sulu çözelti polimerizasyonu için uygun olabilir. IIP'lerin hazırlanması için tipik ve yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, azobisizobütironitril (AIBN), benzoilperoksit (BPO) ve persülfat içerir. Bazı yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar ve başlatıcılar Şekil 2.10.'da gösterilmektedir [45-49].

IIP'ler için, genel polimerizasyon teknolojileri genellikle sırasıyla sol-jel işlemini kademeli polimerizasyon mekanizmasına ve zincir polimerizasyon mekanizmasına dayanan radikal polimerizasyonu içerir. Radikal polimerizasyon reaksiyonu, yığın, süspansiyon, emülsiyon ve çözelti polimerizasyonundan oluşur. Yığın polimerizasyonu, monolitik morfoloji malzemeleri sağlarken, heterojen (süspansiyon veya emülsiyon) veya homojen (çökelme, dispersiyon veya sol-jel) polimerizasyonu, düzenli şekilli polimerler üretimi için elverişlidir [45-49].

IIP'ler ve MIP'ler sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması, son yirmi yılda nanoteknoloji ve nanobilimin genişlemesinin bir örneğidir. Çeşitli elektrokimyasal sensörlerin imalatında IIP'lerin ve MIP'lerin uygulanması artan bir ilgi görmüştür.

IIP nanoparçacıklarının metal iyon seçici elektrotlarda sensör elemanları olarak uygulanması, karşılık gelen iyonlara karşı benzersiz seçiciliğe ve 10^{-8} ile 10^{-10} M arasında çok düşük algılama sınırlarına sahip yeni nesil potansiyometrik sensörlerin tasarımı yeni bir dönem başlatmıştır [45-49].

2.12. İyon Seçici Elektrotlar (ISE)

İyon seçici elektrotlar (ISE), iyonik sinyali ölçülebilir bir elektronik sinyale veya elektrik potansiyeline dönüştüren elektrokimyasal sensörlerdir [32]. Bir tür potansiyometrik algılama olarak ISE, çeşitli kimyasal ortamlarda hedef iyonların konsantrasyonunu elektrokimyasal olarak belirlemek için tipik olarak bir referans elektrot kullanılmasını gerektirir [50]. ISE, çok düşük algılama limitleri, iyi seçiciliği, geniş dinamik aralığı, düşük maliyeti ve yerinde ölçümler için kolay taşınabilirliği nedeniyle ağır metalleri tespit etmek için ilgi çekici olmuştur [51]. Ayrıca, ISE tarafından kullanılan elektrokimyasal algılama, kısa bir analitik süreye ve yüksek hassasiyete sahiptir. ISE'in hazırlanması için birçok organik, inorganik, şelatlayıcı, ara katkılı ve kompozit malzeme elektroaktif malzemeler olarak incelenmiştir. ISE'nin seçiciliği belirli bir iyonla karşı geçirgenliği olan bir zarın hazırlanmasına bağlıdır, bu da analit iyon çözeltisi ile temas halinde zarın potansiyelinin genişlemesine neden olur. Çeşitli iyonik türler için seçici elektrot sistemlerinin gelişmesi, oldukça seçici nano malzemelerin varlığı ile artmaktadır. Geleneksel ISE'lerin bu kadar popüler olmamasının ana nedenlerinden biri seçiciliğin ayarlanmasındaki zorluktur. Alternatif bir yaklaşım, hedef analitleri doğal reseptörlere eşit yakınlık ve seçicilikle bağlayabilen biyomimetik reseptör sistemlerinin kullanılmasını içerir. Baskılı polimerler (IIP ve MIP), analit moleküllerinin hassas ve seçici tespiti için kullanılan biyomimetik malzemelerdir. Konak misafir etkileşimleri sayesinde, baskılanmış polimerler genellikle antikor-antijen sistemleriyle karşılaştırılabilir tanıma yetenekleri sergiler [52,53]. Ayrıca, bunlar organik çözücülere, pH'a, yüksek sıcaklığa ve basınca karşı biyolojik muadillerine göre çok daha karardır [53,54]. Dahası, bu malzemelerin üretimi ucuzdur ve kuru halde oda sıcaklığında uzun süreler boyunca saklanabilir. Bu gibi avantajlarıyla iyon baskılama teknolojisi, sensör uygulamaları da dâhil olmak üzere çeşitli tekniklerde kendine geniş bir yer bulmuştur. Yüksek seçicilik, erişilebilir

bağlanma bölgeleri ve hızlı birleşme/ayırışma kinetiği gibi mükemmel özellikler sergiler çünkü şablon baskı bölgeleri baskılanmış polimerin yüzeyinde yer alır [53, 54].

2.13. İyon Baskılanmış Polimer (IIP) Temelli İyon Seçici Elektrotlar

Yolcu ve arkadaşlarının çalışmasında; iyon baskılı 2-vinilpiridin polimerine dayanan yeni bir potansiyometrik Cu^{2+} -seçici mikrosensör geliştirilmiştir. Polimer, sırasıyla şablon olarak Cu(II) iyonları, fonksiyonel monomerler 2- vinilpiridin, metakrilik asit ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen polimer, PVC membran yapısında Cu(II) iyonlarına karşı seçici bir potansiyometrik yanıt elde etmek için bir iyonofor olarak kullanılmıştır. Mikrosensörün tayin limiti 8.4×10^{-7} mol/L olarak belirlenmiştir ve yanıt süresi oldukça kısadır (15 saniyeden az). Hazırlanan mikro sensör, Cu(II) iyonları için 10^{-1} ila 10^{-6} mol/L konsantrasyon aralığında, iki ay boyunca (her 10^{-1} - 10^{-6} aralığında) 28,5 mV eğimle ve potansiyellerde önemli bir sapma olmaksızın Nernstian'a yakın bir davranış sergilemiştir. Mikrosensör, 4.0 ile 7.0 pH aralığında etkili bir davranış sergilemiş ve Cu(II) iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonunda bir indikatör elektrot olarak kullanılmıştır [5].

Prasad ve arkadaşlarının çalışmasında; ISE, disprosiyum (III) IIP partiküllerinin bir 2-nitrofenil oktil eter plastikleştirici içinde karıştırılması ve ardından polivinil klorür (PVC) matrisine gömülmesi ile tasarlanmıştır. ISE, disprosiyum (III) için geniş bir konsantrasyon aralığında (8.0×10^{-6} ila 1.0×10^{-1} M) her 10^{-1} M değişimde 21.7 mV'luk bir eğimle Nernstian'a uygun davranış sergilemiştir. Geliştirilen sensör çok hızlı bir cevap zamanına (~ 10 s) sahiptir ve çeşitli alkaliler, toprak alkali ve geçiş metal iyonları açısından disprosiyum (III) için geleneksel kimyasal sensörlere kıyasla yüksek seçicilik sunmaktadır. Sensör, potansiyometrik (EDTA) titrasyonla disprosiyum (III) iyonlarının belirlenmesi için kullanılmış ve gargara çözeltilisindeki florürün belirlenmesi için başarılı bir sonuç sergilemiştir [55].

Ardalini ve arkadaşlarının çalışmasında; baskılanma bileşeni olarak 2,2':6',6"-terpiridin (*terpy*) bazlı Pb^{2+} baskılı polimerik (IIP) nanopartiküller kullanılarak yeni $Pb(II)$ iyonu içeren potansiyometrik sensörlerinin üretimini rapor etmektedir. Pb^{2+} iyonları asetonitril çözeltisi içinde *terpy* ile kararlı bir 1:2 (metal-ligant) kompleksi oluşturmaktadır. Elde edilen $Pb(terpy)_2^{2+}$ kompleks iyonu daha sonra çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat ile çökeltme kopolimerizasyon yöntemi ile polimerize edilmiştir. Baskılama sonucunda, polimerin alternatif rakip iyonlara kıyasla Pb^{2+} 'ya olan seçiciliğini artırdığını göstermektedir. Böylece, seçicilik incelemeleri, Pb^{2+} iyonlarının belirlenmesi için çeşitli geçiş ve ağır metal iyonlarının ölçülebilir bir girişiminin olmadığını göstermiştir. Sentezlenen Pb^{2+} -IIP, sırasıyla $3,4 \times 10^{-10}$ ve $5,3 \times 10^{-10}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ M algılama sınırı ve doğrusal aralığı ile $Pb(II)$ 'nin nanomolar altı tayini için yüksek seçiciliğe sahip hassas potansiyometrik bir sensör olarak davrandığı söylenebilir. Tasarlanan sensörlerin maksimum hassasiyeti için optimize edilmiş pH aralığı 4.5-8.0'dir. Sensörlerin doğruluğu çeşitli su örneklerinin analizi ile araştırılmıştır. Hazırlanan sensörler, farklı gerçek sulu matrislerdeki Pb^{2+} iyonlarının miktarını tespit etmek için başarıyla uygulanmıştır [52].

Rezvani Ivani ve arkadaşlarının çalışmasında; yeni bir iyonofor olarak iyon baskılı polimere (IIP) dayanan bir kadmiyum (II) ISE hazırlanmış ve üzerinde çalışılmıştır. ISE, $Cd(II)$ -IIP partiküllerini plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktil eter içinde dağıtılması ve ardından bir polivinilklorür polimerik matris içine gömülmesi ile hazırlanmıştır. $Cd(II)$ -ISE, $2,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dinamik konsantrasyon aralığında $Cd(II)$ için her on molar değişim için 29,9 mV'luk bir eğimle Nernstian uygun davranış göstermiştir. Önerilen elektrot alkali, toprak alkali, ağır ve geçiş metalleri dahil olmak üzere çok çeşitli diğer katyonlar üzerinde iyi bir seçicilik göstermiştir [51].

Hamidi ve arkadaşlarının çalışmasında; yeni bir Ni^{2+} IIP, itakonik asit (fonksiyonel bir monomer olarak) ve etilen glikol dimetakrilat (çapraz bağlayıcı) kullanılarak çökeltme polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. NIP (kontrol polimeri), Ni^{2+} iyon seçici bir membran elektrot oluşturmak için dibütil ftalat ile plastikleştirilmiş PVC bazlı bir membran oluşturularak sentezlendi. Elektrot, $1,0 \times 10^{-5}$ ile $1,0 \times 10^{-1}$ mol

L^{-1} arasında Ni^{2+} 'ya $24,2 \pm 0,5$ mV'luk bir Nernstian'a yakın yanıt gösterdi ve $5,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} 'lik bir alt limite sahiptir. Baskılanmamış polimer (NIP) bazlı bir kontrol elektrodu da hazırlanarak değerlendirilmiş ve sulu ortamdaki analit iyonlarına karşı duyarsız olduğu görülmüştür [56].

Metilda ve arkadaşlarının çalışmasında; geleneksel iyonofor bazlı iyon seçici elektrotlar, hassasiyet ve seçicilik açısından sınırlamalara sahiptir. Uranil iyonu baskılı polimer partiküllerini PVC matrisine gömülü 2-nitrofenil oktil eter (plastikleştirici) içinde dağıtarak iyon baskılı polimer bazlı potansiyometrik bir sensör geliştirilmiştir. Sensör, $2,0 \times 10^{-8}$ ile $1,0 \times 10^{-2}$ M gibi geniş bir konsantrasyon aralığında uranil iyonuna yanıt verir. Algılama sınırı $2,0 \times 10^{-8}$ M'dir. Alkali, toprak alkali, geçiş ve ağır metal katyonları üzerinde uranil iyonu için iyi bir seçicilik göstermiştir. Sensör, musluk ve deniz suyu örneklerinde toksik uranyumun izlenmesi için başarıyla test edilmiştir [57].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde *maaH* ve *crotH*, *vim* ligantı, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, MnCO_3 , CdCO_3 ve $\text{Pb}_{(k)}$ Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Çözücü olarak Sigma Aldrich markasına ait metil alkol ve Sartorius Stedim 611 UV marka saf su cihazından alınan ultra saf su kullanıldı.

Metal iyon baskılanmış polimerlerin sentezinde çözücü olarak Sigma Aldrich markasına ait toluen ve metanol, reaksiyon başlatıcısı olarak Acros firmasınca ait 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), çapraz bağlayıcı olarak Sigma Aldrich Firmasına ait etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) kullanıldı. Polimerlerin metal iyon baskılama çalışmalarında çözeltilerin pH ayarlamalarını yapmak için Sigma Aldrich markasına ait nitrik asit (HNO_3) ve amonyak (NH_3) çözeltileri kullanıldı.

Tetrahidrofuran (THF), yüksek molekül ağırlıklı polivinilklorür (PVC), o-nitrofeniloktileter (NPOE), potasyumtetrakis(p-kloro) fenilborat (KTpClPB) ve grafit, Fluka (Bucks, Switzerland) firmasından, epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227 Victor (Italy) firmasından, sertleştirici (Desmodur RFE) ve polikarbonat blok Bayer AG (Germany) firmasından, çalışmada kullanılan diğer bütün tuzlar (alkali, toprak alkali ve geçiş metal tuzları v.b), çözücüler Sigma Aldrich ve Merck firmasından sağlandı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Elementel analiz ölçümleri ELEMENTAR marka vario MICRO CUBE

Elementel Analiz Cihazı ile sülfanilamit standart bileşiğine ait C, H, N ve S standartları kullanılarak 1150 °C’de kaydedildi.

2. Komplekslerin IR spektrumları Rize Üniversite Merkezi Araştırma Laboratuvarında Tensor 27 spektrometresiyle 4000-450 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

3. Termik analiz çalışmalarında, SII-EXTAR-6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃
Isıtma hızı	: 10 °C/dak.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Azot atmosferi
Sıcaklık aralığı	: 30-900 °C

4. X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesinde bulunan Agilent SuperNova difraktometresi ile MOK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) ışıması kullanılarak CrysAlisPro bilgisayar programı vasıtası ile toplandı ve arıtıldı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 programı ile en küçük kareler yöntemine (F²) göre arıtıldı. Moleküler grafikler Olex 1.2-3 grafik programı kullanılarak çizildi. Supramoleküler analizler ise PLATON ile yapıldı ve grafikleri çizildi.

5. Polimerlerin SEM-EDX mikrografikleri Jeol JSM- 7001F serilicihz cihazı kullanılarak Ondokuz Mayıs Üniveristesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde görüntülendi.

6. Potansiyel ölçümleri, tasarımı ve yazılımı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ömer ANDAÇ’ın desteği ve araştırma laboratuvarımız ortak projesi (Giresun Üniversitesi FEN-BAP-A-160512-36 nolu) ile tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazıyla gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı.

7. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Sartorius Stedim (Arium*611UV) marka ultra deiyonize su cihazı kullanılarak temin edildi.

8. Polimerlerin yapısından metal iyonlarının çıkarılması aşamasında Memmer (GmbH+Co.KG D.91126 Typ: WNB 14) marka çalkalayıcı kullanıldı.
9. Santrifüj işlemlerinde Kubota (Model 4200) marka santrifüj cihazı kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Komplekslerin Sentezi

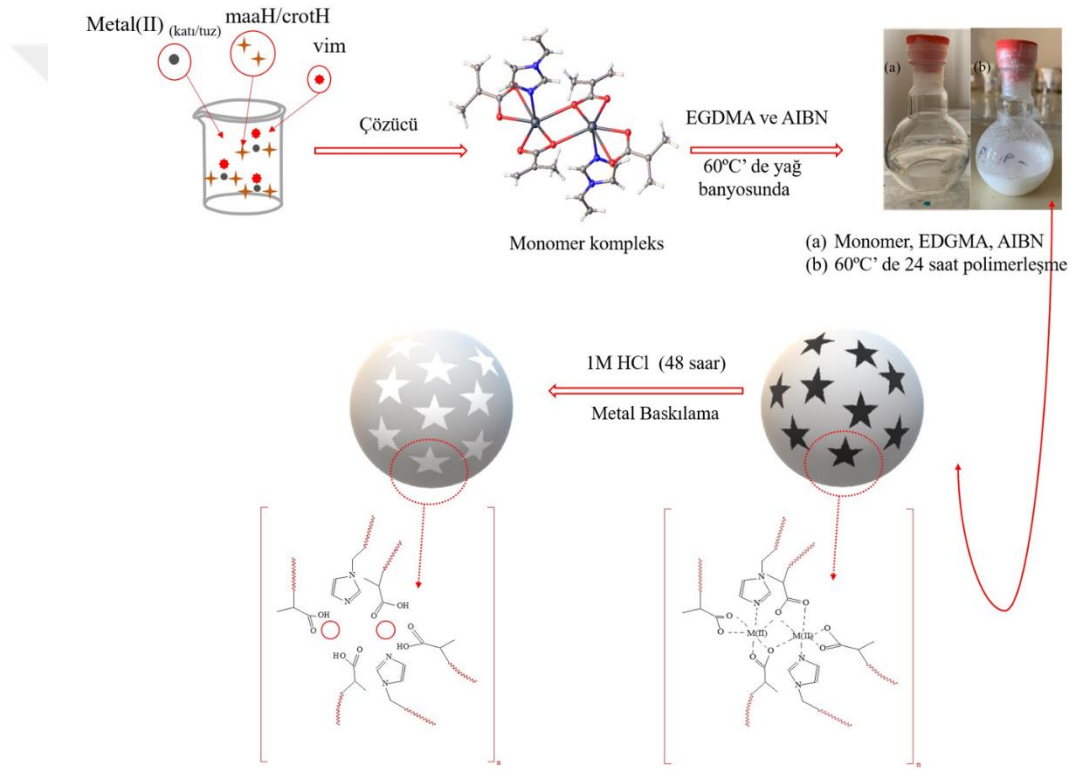
[Mn(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (2) Kompleksinin Sentezi; 1 mmol (114,95 mg) MnCO₃ tuzu 5 mL ultra saf suda çözülde, üzerine 2 mmol (172,18 mg) crotH 10 mL 1:1 (v/v) su/MetOH karışımında çözölerek ilave edildi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra 5 mL MetOH'da çözönmüş 2 mmol (182 µL) vim ligantı eklendi ve 1 saat daha karıştırıldı. Çözeltiye 20 mL aseton eklendi ve bir gece boyunca karıştırıldı. Süzülen kompleks karışımı kristallenmeye bırakıldı ve 3 hafta sonra uçuk pembe rengi blok kristaller elde edildi.

[Cu(crot)₂(vim)₂](H₂O) (1) Kompleksinin Sentezi; 1 mmol (221,12 mg) CuCO₃ · Cu(OH)₂ tuzu 5 mL ultra saf suda karıştırıldıktan sonra(10 dk) üzerine 20 mL (1:1 (v/v)) su/MetOH' da çözönmüş crotH ligantı (2 mmol (172,18 mg)) ilave edildikten sonra 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 5 mL MetOH'da çözönen 1 mmol (91 µL) vim ligantı eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat daha karıştırıldı. İki saatin sonunda çözeltiye 20 mL aseton eklendi ve bir gece boyunca karıştırılmaya devam edildi. Kompleks karışımı süzüldükten sonra kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta sonrka koyu mavi blok kristaller elde edildi.

[Cd(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (3) Kompleksinin Sentezi; CdCO₃ 1 mmol (118,95 mg) tuzu 5 mL ultra saf suda karıştırılırken 2 mmol (172,18 mg) 1:1 (v/v) 10 mL su/MetOH' da çözönmüş crotH ligantı ilave edildi ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 2 mmol (182 µL) vim ligantı 5 mL MetOH'da çözöndükten sonra ilave edildi ve 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Çözeltiye 20 mL aseton ilave edildi ve bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kristallenmek üzere süzülen kompleks karışımında; 2 hafta sonra şeffaf blok kristaller elde edildi.

[Pb₂(maa)₄(vim)₂] (4) Kompleksinin Sentezi; 30 mL bütanol içerisinde 10 mmol (0,825 mL) *maaH* ligantı ve 5 mmol (0,455 mL) *vim* ligantı çözüldü. yaklaşık 80 °C'ye kadar ısıtıldı, ısıtılan karışımın üzerine karıştırılmaya devam edilirken 5 mmol (1035,6 mg) metal tozu ilave edildi ve bir gece boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Süzülen Kompleks karışımı kristallenmeye bırakıldı ve yaklaşık 4 hafta sonra şeffaf blok kristaller elde edildi.

3.2.2. İyon Baskılanmış Polimerlerin Sentezi



Şekil 3.1. İyon baskılanmış polimerlerin sentez şeması

İyon baskılanmış polimerler; (Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP, Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP) **1**, **2**, **3** ve **4** monomer kompleksleri, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve başlatıcı olarak 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) kullanılarak sentezlendi. 50 mL'lik bir balonda, 15 mL metil alkol içinde 400 mg monomer kompleks çözüldü. Monomer kompleks çözeltisi üzerine 2 mL EGDMA ilave edildi ve monomer karışım balonun ağzı septumla kapatıldı ve çözelti balonunda 15 dk boyunca N₂ gazı geçirildi. Azot atmosferindeki monomer karışımı 60 °C'deki yağ

banyosunda 15 dk denge ısısına gelene kadar bekletildi. En son başlatıcı olarak kullanılan 50 mg AIBN 1 mL toluende çözüldükten sonra monomer karışımına ilave edildi ve karışım bir gece 60 °C yağ banyosunda polimerizasyonun tamamlanması için bırakıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için polimerler etanol/su (50/50; v/v) karışımında yıkandı. Daha sonra polimerler kurutulmaya bırakıldı. Kurutma işleminin ardından, iyon baskılama için her polimerden 100 mg alındı ve 1M HCl çözeltisinde 48 saat muamele edildi, bu işlem sonrasında metal iyonları polimerden uzaklaştırıldı ve iyon baskılanmış polimerler elde edildi (Şekil 3.1.). İyon baskılanan polimerler deiyonize su ile nötralize olana kadar yıkandı ve polimerler tekrar kurutulmaya bırakıldı.

3.2.3. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan standart katyon çözeltileri katyonların klorür ve nitrat tuzlarından hazırlandı. Bütün standart stok çözeltileri deiyonize su ile analitik saflıktaki maddelerden 0,1 M olacak şekilde hazırlandı ve istenilen derişimlere seyreltili.

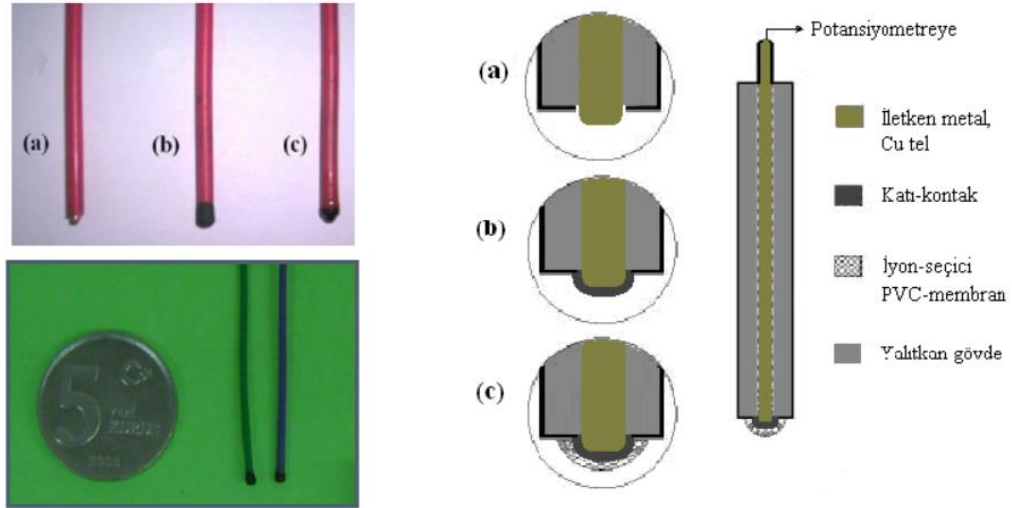
3.2.4. İyon-Seçici Mikrosensörlerin Hazırlanması

Genel olarak sensörlerin hazırlanması; alt yapıyı oluşturan katı kontak karışımının ve PVC membran kokteyllerinin hazırlanmasını ve katı kontak yüzeyine membran kokteyllinin kaplanması aşamalarını içermektedir [5].

Katı kontakların karışımının hazırlanması; Ağırlıkça %50 grafit, %35 epoksi reçinesi (Ultrapur SU 2227) ve %15 Sertleştirici (Desmadur RFE) içeren karışım THF çözücüsü içerisinde 15-20 dakika karıştırıldı ve uygun viskozite sağlandığında bir bakır tel (yaklaşık 0,4-0,5 mm çap ve 5-10 cm uzunlukta) bu karışıma 5-10 defa daldırılarak üzeri kaplandı ve oda sıcaklığında iki gece kurumaya bırakıldı [5].

PVC membran kokteyllerinin hazırlanması; Ağırlıkça %4-6 (IIP) aktif madde (iyonofor), %67-69 o-nitrofeniloktiletler (NPOE), %26 polivinilklorür (PVC), % 1 potasyumtetraakisparaklorofenilborat (KTPClPB) içeren karışımın tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde çözülmesiyle membran kokteyli hazırlandı. Kuruyan katı kontaklar

hazırlanan membran kokteyller ile kaplandı ve 24 saat kurumaya bırakıldı. Şekil 3.2.'de sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.2.'de (a): Uç kısmı kaplanmaya hazırlanmış bakır kablo, (b): Bakır yüzeyin tamamen grafit-epoksi kokteylliyle kaplandığı katı-kontak, (c): Katı kontak yüzeyinin PVC-membran kokteyli ile kaplandığı sensörün son hali görülmektedir.



Şekil 3.2. Geliştirilen sensörlerin hazırlanış safhalarındaki görüntüleri

3.2.5. İyon Seçici Potansiyometrik Sensörlerin Çalışma Yöntemi

Hazırlanan iyon-seçici sensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, seçicilikleri, cevap zamanları, kullanım ömürleri, tayin limitleri ve pH çalışma aralıkları) durgun ortamda araştırıldı. Sensörler kullanımda oldukları zaman dilimi içerisinde kuru olarak veya deiyonize su içinde saklandı. Durgun ortamda alınan ölçümlerde elektrotlardaki potansiyel değişimleri, iyon seçici sensör ve referans elektrodun bir hücrede, sabit bir hızda karıştırılan 5 mL'lik çözeltiye aynı derinlikte daldırılmasıyla yapıldı. Her ölçümden önce sensörler ve referans elektrot deiyonize su ile yıkandı. Ölçümler çoğunlukla katyonların 10^{-1} - 10^{-7} M çözeltileri kullanılarak yapıldı.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Komplekslerin Karakterizasyonu

4.1.1. Elementel Analiz Çalışmaları

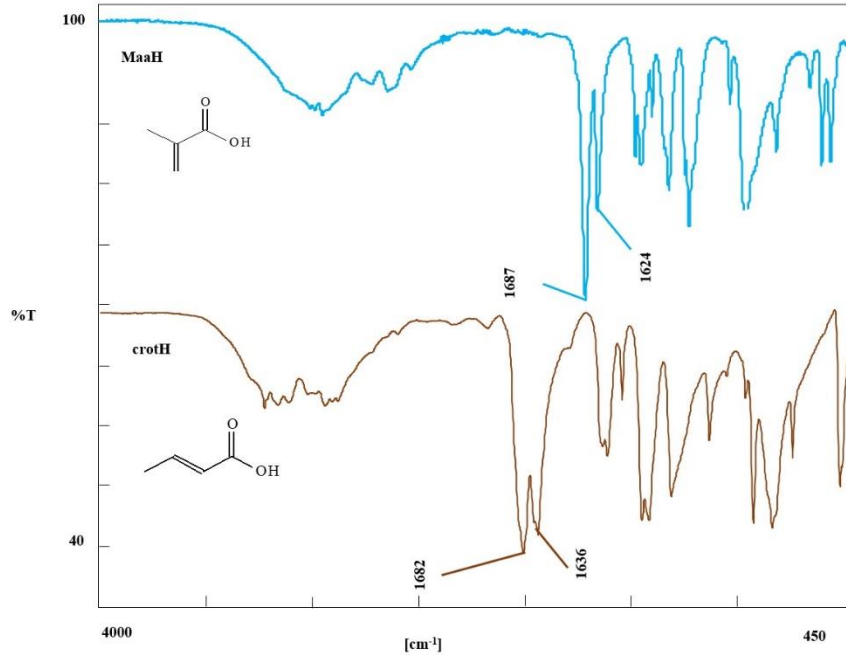
Komplekslerin rengi, molekül ağırlığı, içeriğinde bulunan C, O, ve N atomlarının yüzde ağırlığını içeren elementel analiz sonucu Tablo 4.1’de verilmiştir. Komplekslerin deneysel değerleri ile hesaplanan değerlerinin uyum içinde olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslere ait metal:karboksilat:ligant oranı sırasıyla kompleks 1 için 1:2:2; kompleks 2 için 1:2:2; kompleks 3 için 1:2:2 ve kompleks 4 için 1:2:1 olarak belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları X-Işınları tek kırınım kristal yöntemi ile desteklenmiş olup sonuçlar uyum içerisinde.

Tablo 4.1. Komplekslerin rengi, molekül ağırlığı ve elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	MA (g/mol)	% C		% N		% H	
			Den.	Hesap.	Den.	Hesap.	Den.	Hesap.
(1)	Uçuk pembe	447,35	47,8	48,3	12,1	12,5	5,5	5,4
(2)	Koyu mavi	439,95	49,2	49,1	11,9	12,7	3,62	3,4
(3)	Saydam	504,81	42,7	42,8	10,8	11,1	5,7	4,8
(4)	Saydam	942,94	32,4	33,1	5,5	5,9	3,3	3,4

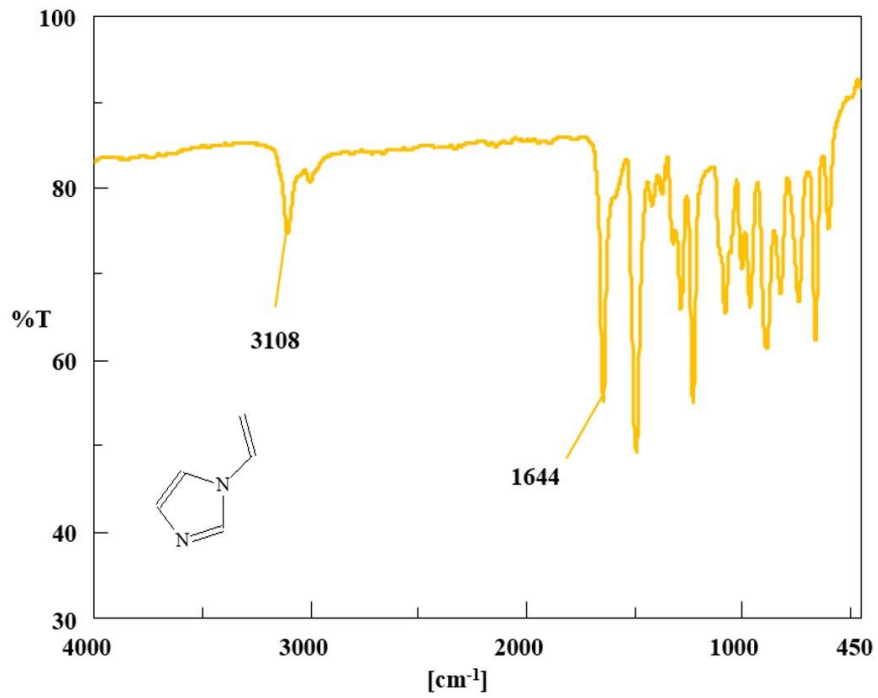
4.1.2. FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları

Kompleks sentezinde kullanılan anyonik ve nötral ligantlar ile sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarından karakteristik titreşimler belirlenerek, yapılarıyla ilişkileri incelenmiştir. *MaaH* ve *croth*'in IR spektrumunda (Şekil 4.1.), 3106-2728 cm^{-1} aralığında görülen yayvan band karboksil grubunun O-H gerilmesine aittir. *MaaH*'in IR spektrumunda 1687 cm^{-1} de karbonil gerilme titreşimine ait keskin pik olarak gözlemlendi. *Croth*'in karbonil gerilme titreşimine ait keskin pik 1682 cm^{-1} gözlemlenmiştir. Karboksilat ligantlarının; karboksilat oksijenlerinden metale koordine olup olmadığı ya da nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü) karboksilat gruplarının asimetrik (ν_{asimCOO^-}) ve simetrik (ν_{simCOO^-}) gerilme titreşimleri arasındaki fark dikkate alınarak ($\Delta\nu = \nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}$) belirlenebilmektedir [58]. Karboksilat oksijenlerinin metal atomlarına tek dişli koordine olduğunda $\Delta\nu$ değerinin 146 cm^{-1} 'den büyük olduğu, çift dişli koordine olduğunda 146 cm^{-1} 'den küçük olduğu ve yaklaşık 150 cm^{-1} ise iki metal atomu arasında köprü olarak davrandığında olduğu bilinmektedir [58].



Şekil 4.1. *MaaH* ve *croth* ligantlarının FT-IR spektrumu

Vim ligantına ait Şekil 4.2.'deki FT-IR spektrumunda 3108 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikin vinil grubunda bulunan —CH_2 grubuna ait olduğu, $3100\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki zayıf piklerin alifatik ve aromatik C—H titreşimlerine ait olduğu, 1644 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikin C=C gerilmesine ait olabileceği düşünülmektedir. Karboksilat ligantları, vim ligantı ve sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans değerleri (cm^{-1}) Tablo 4.2.'de verilmiştir.

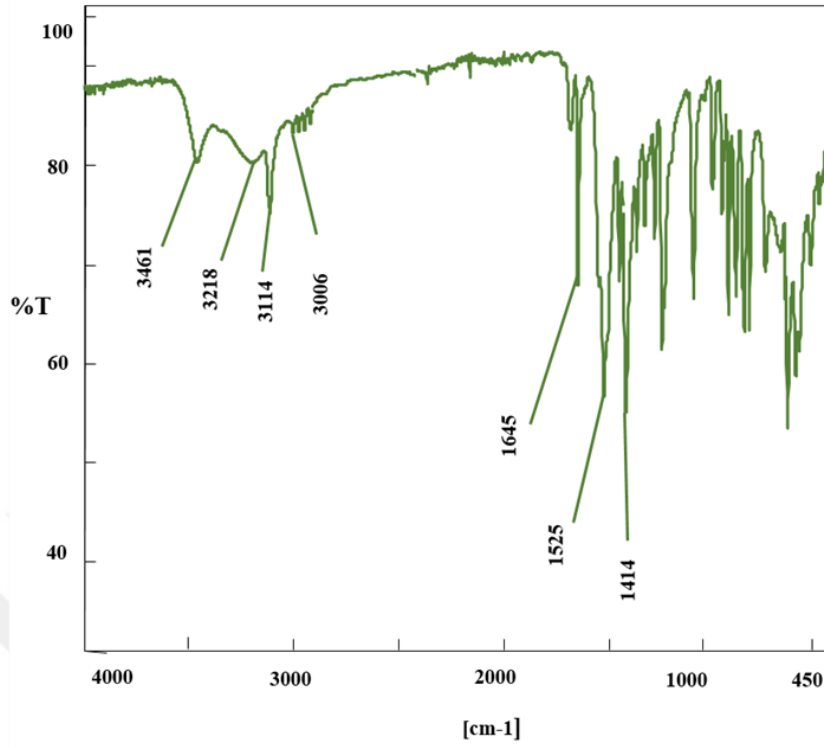


Şekil 4.2. Vim ligandının FT-IR spektrumu

Tablo 4.2. Ligantların ve komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

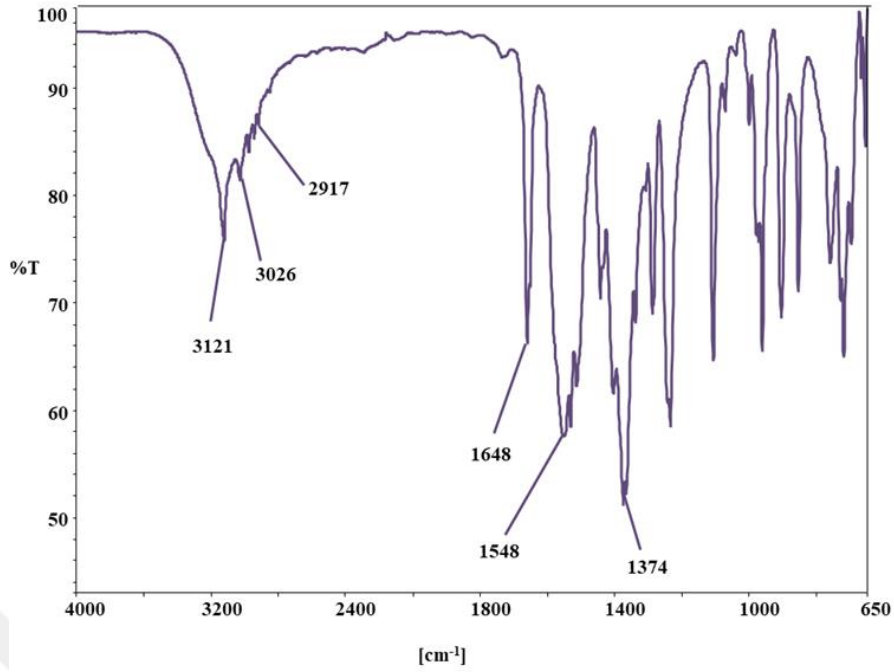
	OH	$\nu_{\text{vinil}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	C=C
MaaH	3106-2769	3100	-	2760 2615	1687			1624
CrotH	3070-2528	3008	-	2760 2615	1682			1636
Vim	-	3108	3000	2600	-	-	-	1644
Kompleks 1	3218	3144	3114 3006	2924	1525	1414	111	1645
Kompleks 2	3300-3200	3121	3121 3026	2917	1548	1374	174	1644
Kompleks 3	3487	3122	3122	2923	1526	1407	119	1649
Kompleks 4	-	3117	3004 2955	2923	1509	1361	148	1644

Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.3.-4.6.) 3487-3200 cm⁻¹ aralığındaki yayvan gerilme titreşimleri komplekslerin yapısında yer alan akua ligandı ve/veya kristal sularına, 3117-3144 cm⁻¹ aralığında gelen şiddetli titreşimlerin ise vinil gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. Vim ligantının spektrumunda var olan titreşimlerin aynı zamanda komplekslerin tümünün FT-IR spektrumunda var olması kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. 3004-2923 cm⁻¹ aralığında gelen gerilme titreşimlerinin alifatik ve aromatik C—H gerilmelerine ait olduğu düşünülmektedir. 1644-1649 cm⁻¹,de gözlemlenen şiddetli piklerin C=C gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen komplekslerde crot ve maa ligantlarına ait $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$ ve $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile düşük frekanslara kaydıkları belirlenmiştir. Kompleksin IR spektrumunda 450-750 cm⁻¹ bölgesindeki daha zayıf piklerin, M—N ve M—O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.



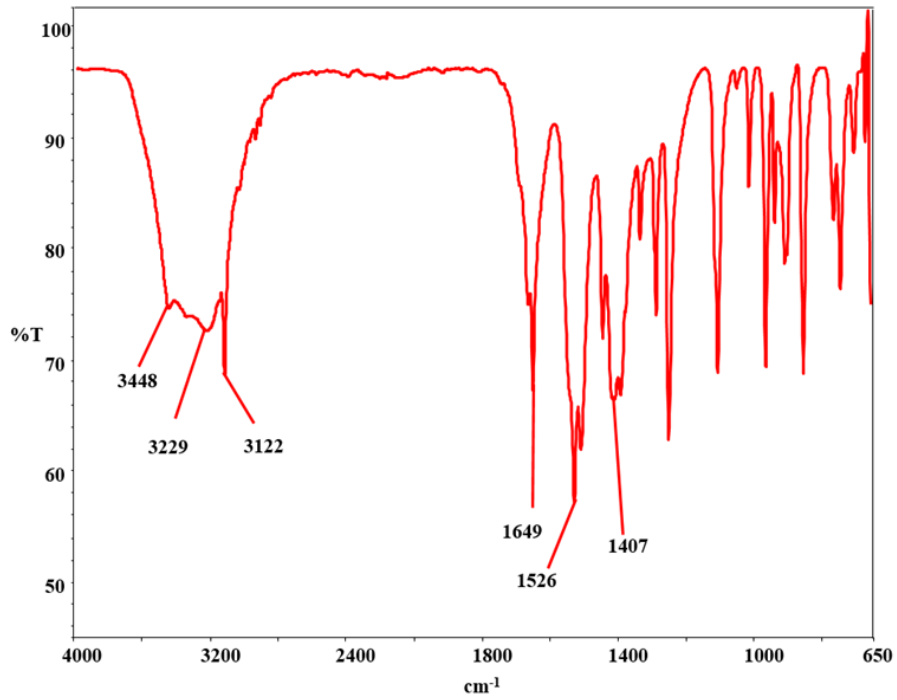
Şekil 4.3. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3200 ve 3100 cm^{-1} aralığında gelen 3218 cm^{-1} 'de tepe yapmış yayvan gerilmenin akua ligantının $-\text{OH}$ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1645 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. $\text{C}=\text{O}$ grubunun asimetrik gerilme titreşiminin 1525 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşiminin ise 1414 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenmiştir. 1242 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Parmak izi bölgesinde 645 cm^{-1} 'de gözlemlenen şiddetli pikin $\text{Mn}-\text{O}$ bağlarına ait olduğu düşünülmektedir.



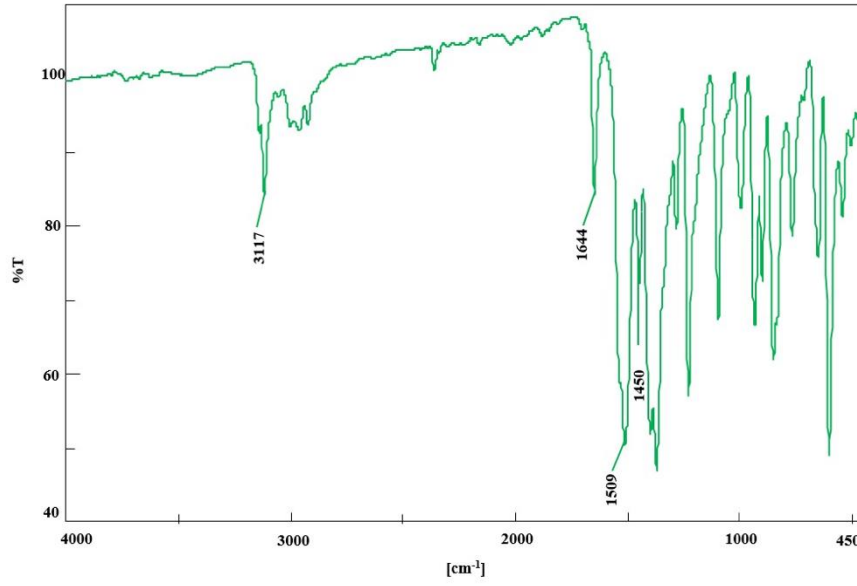
Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

2 Kompleksinin Şekil 4.4'deki FT-IR spektrumunda $3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelen yayvan pikin yapıda bulunan kristal suyuna ait olduğu düşünülmektedir. 1648 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik C=C gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. C=O grubuna ait asimetric gerilme titreşimi 1548 cm^{-1} 'de, simetric gerilme titreşimi ise 1374 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1234 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pikin C—O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Parmak izi bölgesinde gözlemlenen 719 cm^{-1} 'de pikin Cu—O bağlarına ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu

3 Kompleksine ait Şekil 4.5.'deki IR spektrumunda 3229 cm^{-1} 'de tepe yapan 3200 ve 3100 cm^{-1} aralığında gelen yayvan gerilmenin $-\text{OH}$ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1649 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. $\text{C}=\text{O}$ grubunun asimetrik gerilme titreşimi 1526 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşimi ise 1407 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1246 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pikin $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Parmak izi bölgesinde gözlemlenen 740 cm^{-1} 'de pikin $\text{Cd}-\text{O}$ bağlarına ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. $[Pb_2(maa)_4(vim)_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu

$[Pb_2(maa)_4(vim)_2]$ kompleksinin (4) IR spektrumu incelendiğinde C=O grubuna ait asimetrik gerilme titreşiminin 1509 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşiminin ise 1361 cm^{-1} 'de geldiği saptanmıştır. 1644 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik C=C gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. 1222 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pikin C—O gerilme titreşimine 605 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin ise Pb—O bağlarına ait olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak karboksilat ligantlarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin kompleks oluşumuyla daha düşük dalga boyuna kaydığı gözlemlenmiştir. 1 kompleksin $\Delta\nu=111\text{ cm}^{-1}$ değeri ile çift dişli olarak koordine olduğu, 2 kompleksinin ($\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$) $\Delta\nu=174\text{ cm}^{-1}$ değeri ile tek dişli koordine olduğu, kompleks 3 kompleksini $\Delta\nu=119\text{ cm}^{-1}$ değeri ile çift dişli olarak koordine olduğu ve 4 kompleksinin $\Delta\nu=148\text{ cm}^{-1}$ değeri ile köprü ligantı olarak davrandığı düşünülmektedir. Ligantlara ait alifatik ve aromatik C—H gerilme titreşimlerinin komplekslerde de var olduğu düşünülmektedir. Komplekslerde yer alan *vim* ligantının metal atomuna, çifte bağlı halka azotundan koordine olmalarından dolayı C=N gerilme titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve koordine olmuş karboksilat ligantlarının C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığı düşünülmektedir.

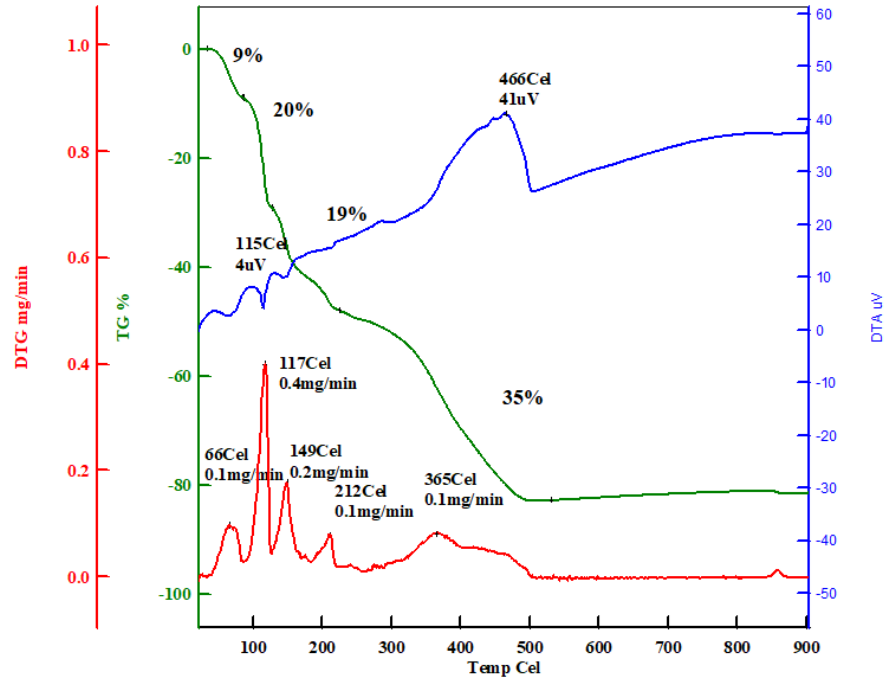
4.1.3. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.1.2.'deki şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analizinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.3.'te, termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.7.-10.'da verilmiştir.

Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, nötral ligant (*vim*) ve karboksilat ligantlarının (*maa* ve *crot*) ayrılışının farklı basamaklarla gerçekleştiği görülmektedir. Termal bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılır. Deneysel kütle kaybı değerleri hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

4.1.3.1. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri

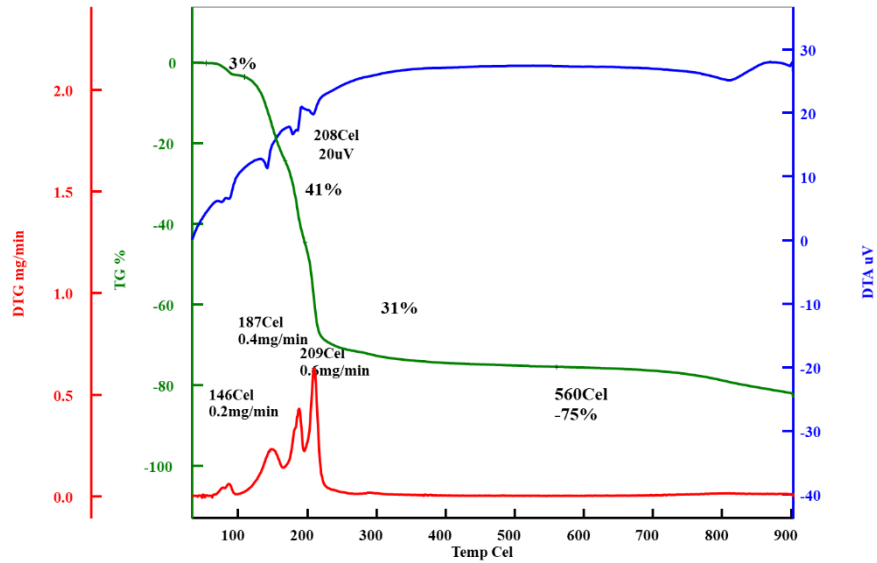
Şekil 4.7.'de $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait termik analiz bozunma eğrileri incelendiğinde kompleksin art arda gelen dört basamakta bozunduğu görülmektedir. Kompleksin 33°C'de bozunmaya başladığı, ilk basamakta (33-85 °C) 1 mol *akua* ligantı ve 1 mol koordine olmayan su molekülünün yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Endotermik olarak gerçekleşen bu olayın DTG eğrisindeki maksimumu 66 °C'ye karşılık gelmektedir (hesaplanan= %8, deneysel= %9). Art arda gerçekleşen diğer iki basamakta ise (85-215 °C sıcaklık aralığında) 2 mol *vim* ligantının yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir (hesaplanan= %42 deneysel= %39). DTG eğrisinde pik maksimumları 117, 149 ve 212 °C'ye karşılık gelen bozunmalar endotermik olarak gerçekleşmiştir ($\text{DTA}_{\text{max}}=115^\circ\text{C}$). 215-535°C sıcaklık aralığında gerçekleşen son basamakta ($\text{DTG}_{\text{max}}=365^\circ\text{C}$, $\text{DTA}_{\text{max}}=466^\circ\text{C}$) 2 mol *crot* ligantının tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır (hesaplanan= %34 deneysel= %35). Termogramdan deneysel olarak elde edilen %17'lik kalan son bozunma ürününün MnO olduğu düşünülmektedir (hesaplanan= %16, deneysel= %17). Toplam kütle kaybı %83 olup hesaplanan değerle %84 uyum içindedir.



Şekil 4.7. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

4.1.3.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri

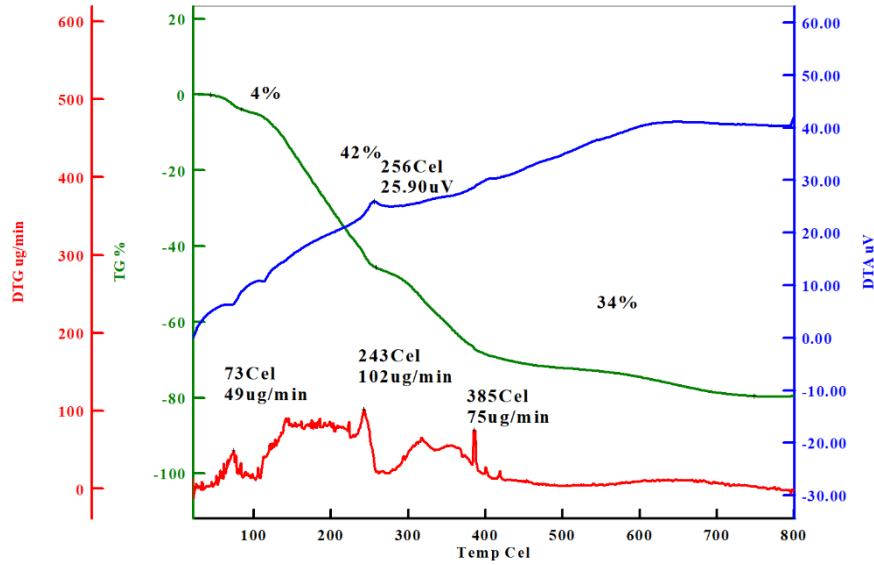
$[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmasına ait termik analiz eğrileri Şekil 4.8’de görülmektedir. Kompleks art arda gelen dört basamakta bozunmaktadır. İlk basamakta 41-109 °C aralığında 1 mol kristal suyu yapıdan endotermik olarak uzaklaşmaktadır. ($\text{DTG}_{\text{max}}=84^\circ\text{C}$, $\text{DTA}_{\text{max}}=87^\circ\text{C}$, hesaplanan= %4, deneysel=%3). Art arda gelen diğer 2 basamakta ise 109-196 °C sıcaklık aralığında vim ligantının tamamı yapıdan uzaklaşmaktadır. ($\text{DTG}_{\text{max}}=146$ ve 187°C ’ye $\text{DTA}_{\text{max}}=141$ ve 184°C karşılık gelmektedir; hesaplanan= %42 deneysel= %41). Son basamakta 196-506°C sıcaklık aralığında ($\text{DTG}_{\text{max}}=209^\circ\text{C}$, $\text{DTA}_{\text{max}}=208^\circ\text{C}$) iki mol crot ligantının yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir (hesaplanan= %32 deneysel= %31). Son bozunma ürününün CuO olduğu tahmin edilmektedir (hesaplanan= %22, deneysel= %25).



Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

4.1.3.3. [Cd(crot)₂(vim)₂ H₂O]·H₂O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri

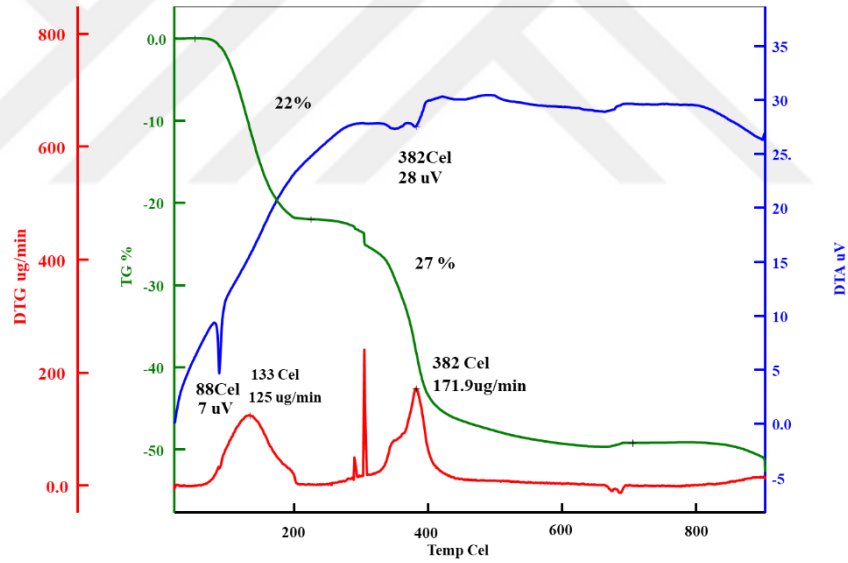
[Cd(crot)₂(vim)₂ H₂O]·H₂O kompleksine ait Şekil 4.9'daki termik analiz bozunma eğrisi incelendiğinde kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. Kompleksin 33 °C'de bozunmaya başladığı ve 33-98 °C aralığında 1 mol kristal suyunun endotermik olarak yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir (DTG_{max}= 73 °C, hesaplanan= %3,5 deneysel %4). Kompleksin ikinci bozunma basamağında (98-262 °C) 1 mol *akua* ligantı ve 2 mol *vim* ligantının yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTG eğrisinde pik maksimumları 148 ve 243 °C'ye karşılık gelmektedir (hesaplanan= %41; deneysel= %42). Son basamakta 262-749 °C sıcaklık aralığında 2 mol *crot* ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (hesaplanan= %34; deneysel= %34; DTG_{max}=385°C, DTA_{max}=256°C). Son bozunma ürününün Cd olduğu kalan ürün miktarından tahmin edilmektedir (hesaplanan= %21,5; deneysel= %20).



Şekil 4.9. [Cd(crot)₂(vim)₂ H₂O]·H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

4.1.3.4. [Pb₂(maa)₄(vim)₂] Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri

Şekil 4.10'da termik analiz eğrileri verilen [Pb(maa)₄(vim)₂] kompleksi; 88 °C de bozunmaya başlamadan önce erimiştir. Kompleks 102°C'de bozunmaya başlamıştır ve 102-233 °C aralığında iki mol vim ligantının DTG eğrisinde maksimumu 133 °C olan tek basamakta endotermik olarak bozunduğu görülmektedir (hesaplanan= %20 deneysel= %22). İkinci basamakta 233-705°C sıcaklık aralığında 4 mol maa ligantının bir kısmının yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir bu olay DTG eğrisinde 382 °C'ye (DTA_{max}=382°C) karşılık gelmektedir (hesaplanan= %33; deneysel= %27). Son bozunma ürünü PbO olarak düşünüldüğünde hesaplanan değer %47 olması kalan üründe PbO'nun yanında yanmadan kalan karbon kalıntısı olabileceğini göstermektedir (deneysel= %51). Toplam kütle kaybı %49 olup hesaplanan değerle %53 kısmen uyum içindedir.



Şekil 4.10. [Pb₂(maa)₄(vim)₂] kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 4.3. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler ((+):Endotermik, (-):Ekzotermik)

Kompleksler	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%)		Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün
				Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	
[Mn(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	1	33-85	66(+)	9	8			
	2-3	85-215	117(-),149(+), 212(+)	39	42	83	84	MnO
	4	215-535	365(+)	35	34			
[Cu(crot) ₂ (vim) ₂]·H ₂ O	1	41-109	93(+)	3	4			
	2-3	109-196	146-187(+)	41	42	75	72	CuO
	4	196-506	209	31	32			
[Cd(maa) ₂ (vim) ₂ H ₂ O]·H ₂ O	1	33-98	73(+)-	4	3,5			
	2	98-262	148-243(+)	42	41	80	78,5	Cd
	3	262-749	385(+)	34	34			
[Pb ₂ (maa) ₄ (vim) ₂]	1	105-233	133(+)	22	22			
	2	233-705	382(+)	27	33	49	53	PbO

4.1.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

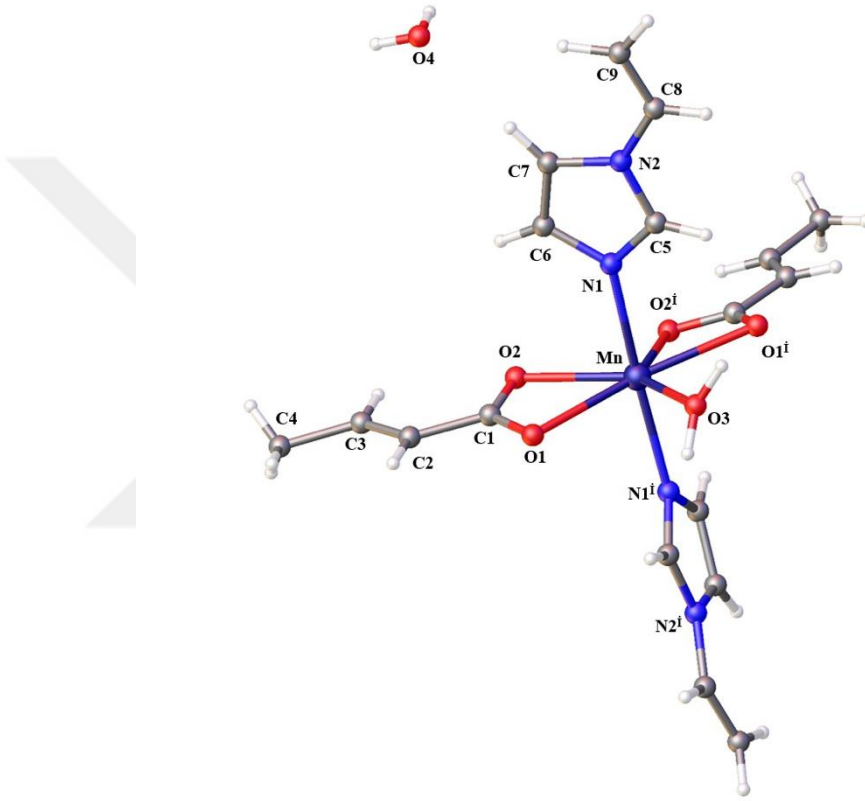
Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 4.4.'de özetlenmiştir.

Tablo 4.4. Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri

	1	2	3	4
Kimyasal Formül	$C_{18}H_{22}MnN_4O_5 \cdot H_2O$	$C_{18}H_{22}CuN_4O_4 \cdot H_2O$	$C_{18}H_{22}CdN_4O_5 \cdot H_2O$	$C_{26}H_{32}N_4O_8Pb_2$
Molekül Ağırlığı	447,35	439,95	504,81	942,93
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	I2/a	Pī	I2/a	P2 _{1/n}
a (Å)	8,4787 (2)	10,6414(5)	8,56330(10)	6,6003(2)
b (Å)	17,4469(4)	11,1482(7)	17,4316(2)	16,1954(6)
c (Å)	15,4648(4)	11,1634(5)	15,4680(2)	14,2010(5)
α (°)	90,00	63,676(5)	90,00	90,00
β (°)	97,508(3)	61,826(4)	97,4190(10)	98,690(4)
γ (°)	90,00	70,927(5)	90,00	90,00
Birim hücre hacmi (V (Å ³))	2268,05(10)	1034,75(11)	2289,61(5)	1500,58(9)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	4	2	4	4
Hesaplanan Yoğunluk (D _c (g cm ⁻³))	1,310	1,412	1,464	2,087
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	0,620	1,091	0,992	11,257
Veri Toplanan θ aralığı (°)	6,994–57,766°	7,01– 52,742°	6,974–52,736°	6,732– 52,74°
Ölçülen Yansıma Sayısı	15749	7424	27296	5196
Bağımsız Yansıma Sayısı	2799	4219	2342	3034
R _{int}	0,0399	0,0202	0,0366	0,0232
Uyum Derecesi (S)	1,048	1,046	1,117	1,067
R1/wR2	0,0383/ 0,0966	0,0419/ 0,0840	0,0181/ 0,0494	0,0367/ 0,0709
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu	0,30/ -0,18	0,29/ -0,23	0,42–0,26	1,20/ -2,00
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)				

4.1.4.1. [Mn(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

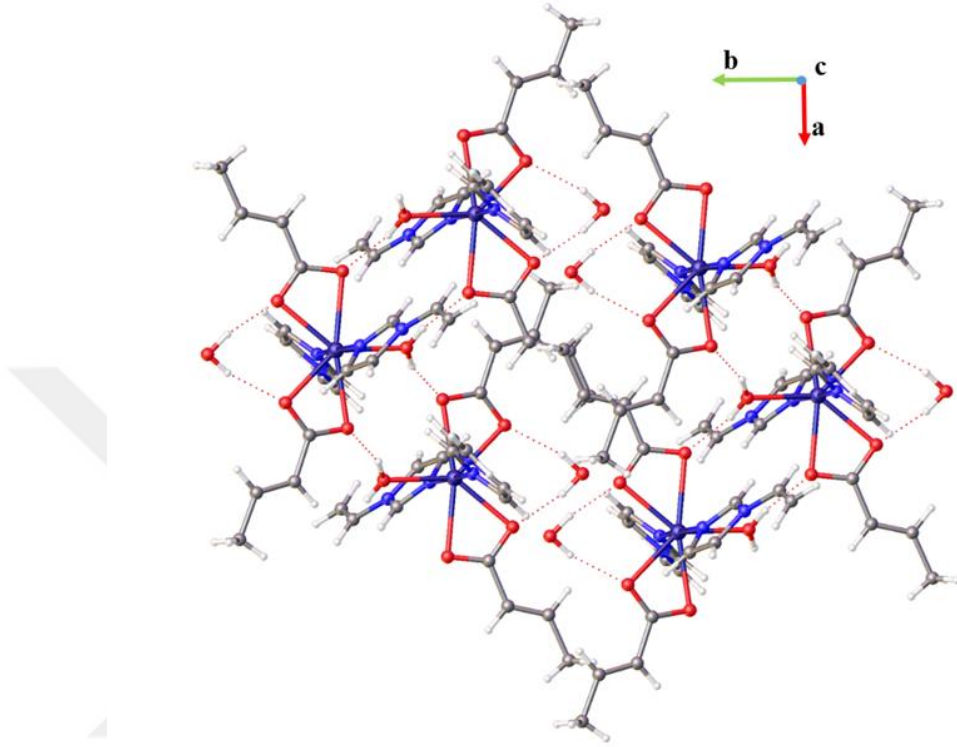
1 kompleksinin kristal verileri Tablo 4.4.'te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.5.'te verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve I2/a uzay grubunda kristallenmiştir.



Şekil 4.11. [Mn(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

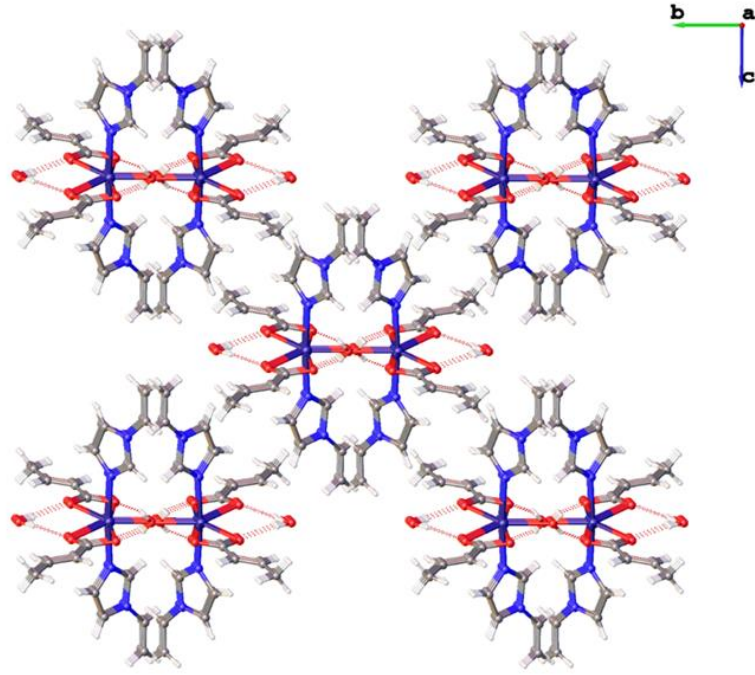
Mononükleer yapı **1** kompleksinin asimetrik birimi bir *vim* ligantı, bir *crot* ligantı yarım *akua* ligantı ve koordine olmayan yarım su molekülü içermektedir. Kompleksin moleküler yapısı incelendiğinde, Mn(II) iyonuna *vim* ligantı halka azot atomu [N1, N1ⁱ] üzerinden tek dişli olarak *crot* ligantı ise oksijen atomları [O1, O1ⁱ, O2, O2ⁱ] üzerinden çift dişli olarak koordine olmuştur. *Akua* ligantı da oksijen atomu (O3) üzerinden koordine olarak [MnO₅N₂]·konformasyonunu oluşturmaktadır. Mn(II) iyonu yedi koordinasyonlu yapısı ile bozulmuş beşgen çift piramit geometriye

sahiptir (Şekil 4.11.). Beşgen çift piramitin ekvatorial düzleminde *crot* ligantları ve *akua* ligantı koordine olurken, aksiyel pozisyonda *vim* ligantları koordine olmaktadır.



Şekil 4.12. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül içi hidrojen bağları ve van der Walls etkileşimleri ile iki boyutlu yapısı

1 Kompleksindeki Mn—N bağ uzunluğu 2,2449 (15) Å'dur. Mn—O bağ uzunluğu ise 2,3010(14)-2,3759 (14) Å aralığında değişmektedir. Literatürdeki Mn(II) kompleksindeki Mn—O bağ uzunluğu 2,164-2,238 Å aralığında olup **1** kompleksinin Mn—O bağ değerleri ile benzerdir [59]. Kompleksteki *akua* ligantı ve *crot* ligantı arasında moleküller arası O—H···O hidrojen bağları oluşumu, koordine olmayan su molekülleri ile *crot* ligantı arasında hidrojen bağları oluşumu ve moleküller arası van der Walls etkileşimleri ile yapı daha kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.12.). **1** kompleksinin O—H···O bağları ve van der Walls etkileşimleri ile [100] yönündeki istiflenmesi Şekil 4.13.'te görülmektedir.



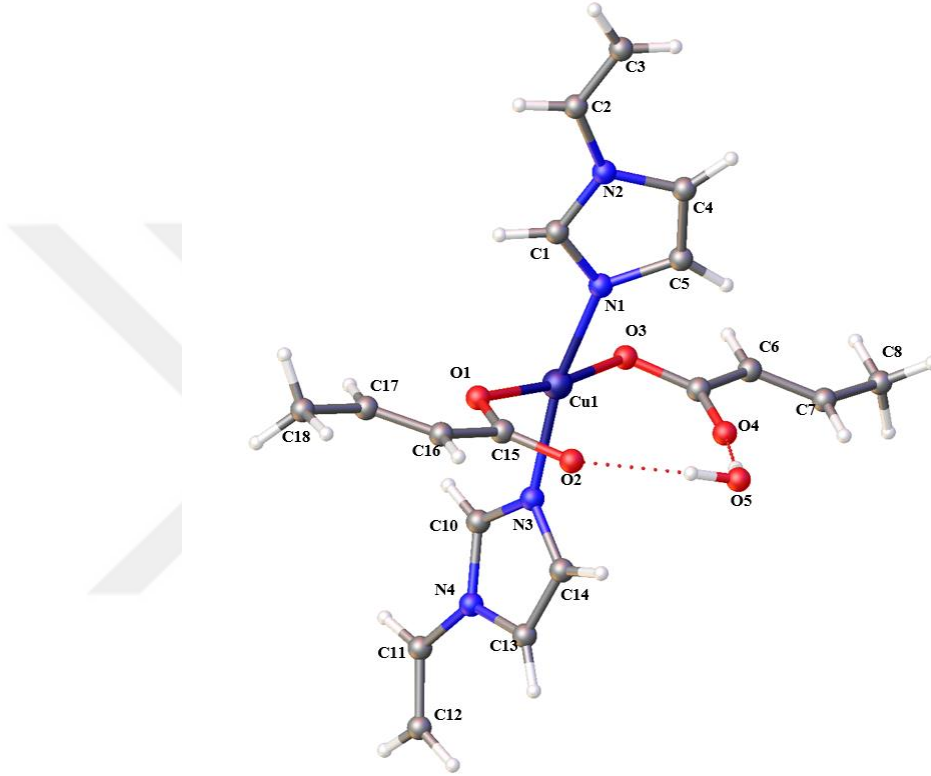
Şekil 4.13. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ve van der Walls etkileşimleri ile $[100]$ yönünde istiflenmesi

Tablo 4.5. $[\text{Mn}(\text{crot})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Mn1-O1	2,3759 (14)	Mn1-O1 ⁱ	2,3759 (14)	Mn1-O2	2,3010 (14)
Mn1-O2 ⁱ	2,3010 (14)	Mn1-O3	2,2136 (17)	Mn1-N1	2,2449 (15)
Mn1-N1 ⁱ	2,2449(15)				
Bağ Açıları					
O1 ⁱ -Mn1-O1	166,04 (6)	O2 ⁱ -Mn1-O1 ⁱ	55,23 (5)	O2 ⁱ -Mn1-O1	138,58 (5)
O2-Mn1-O1	55,23 (5)	O2-Mn1- O1 ⁱ	138,58 (5)	O2 ⁱ -Mn1-O2	84,67 (7)
N1 ⁱ -Mn1-O1 ⁱ	92,60 (5)	N1-Mn1-O1	92,60 (5)	N1-Mn1-O1 ⁱ	86,79 (5)
N1 ⁱ -Mn1-O2	86,79 (5)	N1-Mn1-O2 ⁱ	95,98 (6)	N1-Mn1-O2	95,98 (6)
N1-Mn1-O2	87,70 (5)	N1 ⁱ -Mn1-O2 ⁱ	87,70 (5)	N1 ⁱ -Mn1-N1	175,03 (7)
O3-Mn1-O1	83,02 (3)	O3-Mn1-O1 ⁱ	83,02 (3)	O3-Mn1-O2	137,67 (3)
O3-Mn1-O2 ⁱ	137,67 (3)	O3-Mn1-N1	87,52 (4)	O3-Mn1-N1 ⁱ	87,52 (4)
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
O4—H4···O2 ⁱ	0,85	1,97	2,786 (2)	161,7	
O3—H3···O2 ⁱⁱ	0,85	1,99	2.825(3)	167,3	
ⁱ 3/2-x,1/2-y,1/2-z; ⁱⁱ 1-x,1-y,1-z					

4.1.4.2. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ Kompleksi

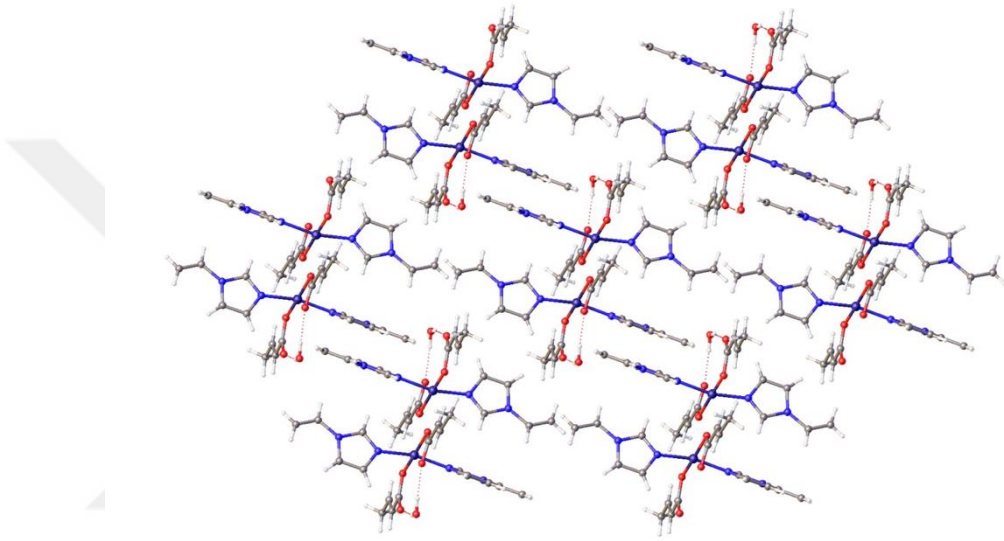
2 Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.4’te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağları Tablo 4.6.’da verilmiştir.



Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

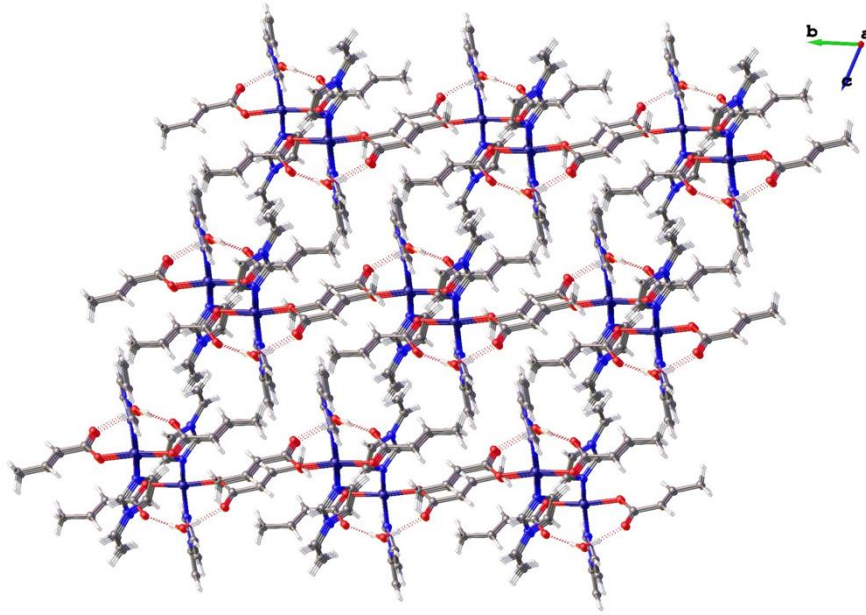
Mononükleer yapı $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (2) kompleksinin moleküler biriminde bir Cu(II) iyonu, iki *crot* ligandı, iki *vim* ligandı ve bir koordine olmayan H_2O molekülü bulunmaktadır. Şekil 4.14’ te Cu(II) iyonunun dörtlü koordinasyona sahip olduğu ve triklinik kristal sisteminde $P\bar{1}$ uzay grubunda kristallendiği görülmektedir. Merkez atomu dört koordinasyonlu olan kompleksler kare düzlem veya tetrahedral geometride olabilmektedir. Bunun belirlenebilmesi için Tau (τ) büyüklüğü geliştirilmiştir. Tau değeri kompleksin en büyük iki açısının farkının, 60° ’a bölümünden $[\tau = (360 - \beta + \alpha) / 141]$ hesaplanabilir, τ yapı faktörü 0’a yaklaştıkça yapının

tetrahedral, 1'e yaklaştıkça yapının karedüzlem geometride olduğu rapor edilmiştir [60]. CuN_2O_2 çevresine sahip dört koordinasyonlu Cu(II) iyonunun, ($\tau=(360-170,92+164,99)/141=0,17$) bozulmuş karedüzlem geometride olduğu Tablo 4.6.'daki bağ açıları ile belirlenmiştir. **2** kompleksinde Cu(II) iyonuna; *crot* ligantlarının tek dişli olarak karboksilat oksijenlerinden koordine olduğu (O1, O3), *vim* ligantlarının halka azot atomlarından (N1, N3) koordine olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler arası hidrojen bağları ve van der Walls etkileşimleri ile iki boyutlu yapısı

2 Kompleksinin Cu—N bağ uzunluğu 1,9958(18) Å'dur. Cu—O bağ uzunluğu ise 2,4753(15)-1,9451(15) Å aralığında değişmektedir. Literatürdeki $[\text{Cu}(\text{crot})(\text{im})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksindeki Cu—O bağ uzunluğu 1,988-2,198 Å aralığında olup Cu-N bağ uzunluğu 1,992 Å'dur. **2** kompleksinin Cu—O ve Cu—N bağ değerleri ile benzerdir [61]. *Crot* ligantının oksijenleri ile [O2-O4] koordine olmayan H_2O [O5(W)] molekülleri arasında moleküler arası hidrojen bağları oluşmuştur (Şekil 4.15.). Hidrojen bağları ve van der Walls etkileşimleri ile kararlı hale gelen yapı [100] yönüne paralel istiflenmektedir (Şekil 4.16).



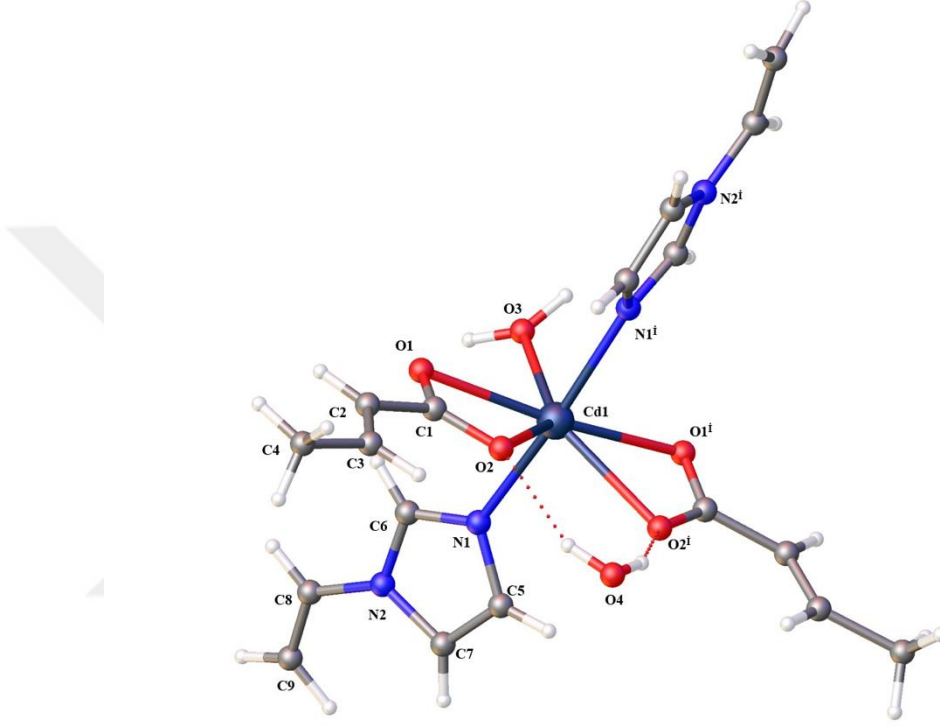
Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ve van der Walls etkileşimleri ile $[100]$ yönünde istiflenmesi

Tablo 4.6. $[\text{Cu}(\text{crot})_2(\text{vim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve açıları($^\circ$) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Cu1-O1	1,9451(15)	Cu1-O3	1,9801(15)	Cu1-N1	1,9943(18)
Cu1-N3	1,9958(18)				
Bağ Açıları					
O1-Cu1-N1	87,78(7)	O1-Cu1-N3	89,63(7)	O1-Cu1-O3	170,92(6)
O3-Cu1-N3	93,75(7)	N1-Cu1-N3	164,99(7)		
Hidrojen Bağları					
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
O5—H5...O4	0,85	1,91	2,763(3)	175,0	
O5—H5...O2	0,85	1,99	2,825(3)	167,3	

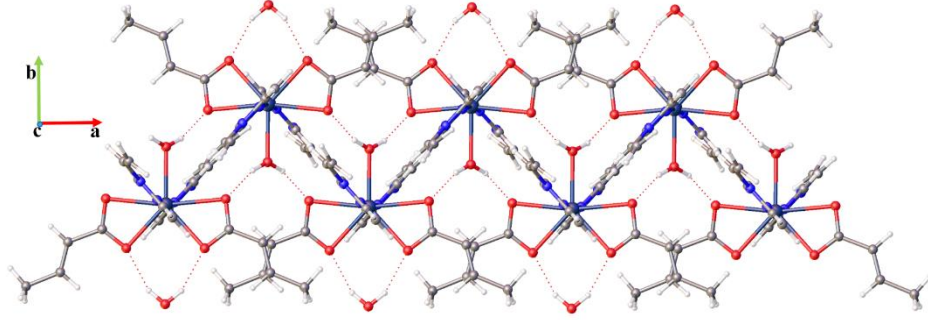
4.1.4.3. [Cd(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O Kompleksi

3 Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.4.'te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.7'de verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve I2/a uzay grubunda kristallenmiştir.



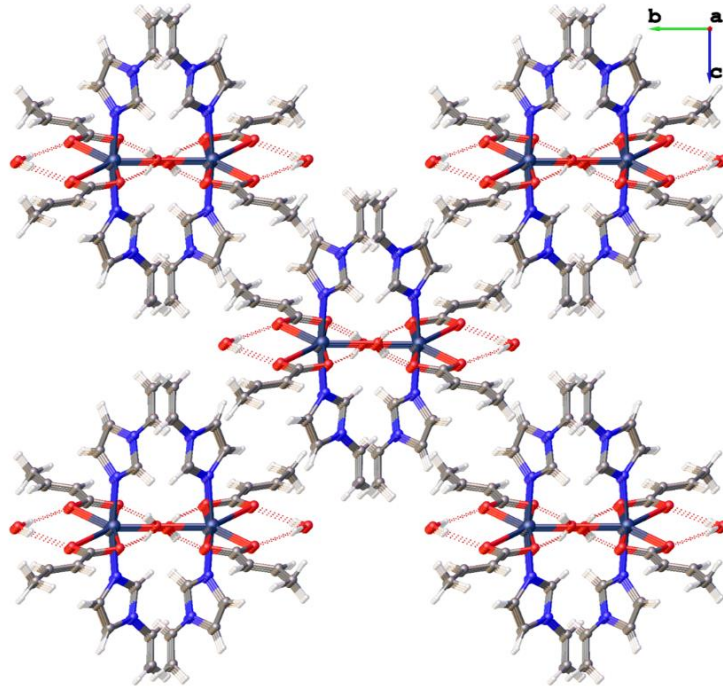
Şekil 4.17. [Cd(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

[Cd(crot)₂(vim)₂H₂O]·H₂O (**3**) kompleksinin (Şekil 4.17.) asimetrik birimi bir *vim* ligantı, bir *crot* ligantı yarım *akua* ligantı ve koordine olmayan yarım H₂O molekülü içermektedir. Cd(II) iyonuna, *vim* ligantı halka azot atomu [N1, N1ⁱ] üzerinden tek dişli olarak koordine olmuştur. *Crot* ligantı oksijen atomları [O1, O1ⁱ, O2, O2ⁱ] üzerinden çift dişli olarak ve *akua* ligantı oksijen atomu (O3(W)) üzerinden koordine olarak [CdN₂O₅] konformasyonunu oluşturmuştur. **3** kompleksinin Şekil 4.17.'deki yedi koordinasyonlu moleküler yapısının; bozulmuş beşgen çift piramit geometride olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler arası hidrojen bağları ile $[100]$ yönüne paralel iki boyutlu yapısı

3 kompleksinin Cd—N bağ uzunluğu 2.2975(15) Å'dur. Cd—O bağ uzunluğu ise 2,3411(16)–2,4556(14) Å aralığında değişmektedir. Literatürdeki $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksindeki Cd—O bağ uzunluğu 2,334–2,524 Å aralığında iken Cd—N bağ uzunluğu 2.289 Å'dur, **3** kompleksinin Cd—O ve Cd—N bağ değerleri ile benzerdir [41]. Kompleksteki *akua* ligantı ve *crot* ligantı arasında moleküller arası O—H···O hidrojen bağları Şekil 4.18'de görülmektedir ve oluşan bu hidrojen bağları ile yapı kararlı hale gelmiştir. Koordine olmayan su moleküllerinin hidrojenleri ile *crot* ligantı oksijenleri arasında hidrojen bağları oluşumu ve moleküler arası van der Waals etkileşimleri ile üç boyutlu istiflenme gerçekleşmiştir. Şekil 4.19'de **3** kompleksinin $[100]$ yönüne paralel istiflenme yapısı görülmektedir.



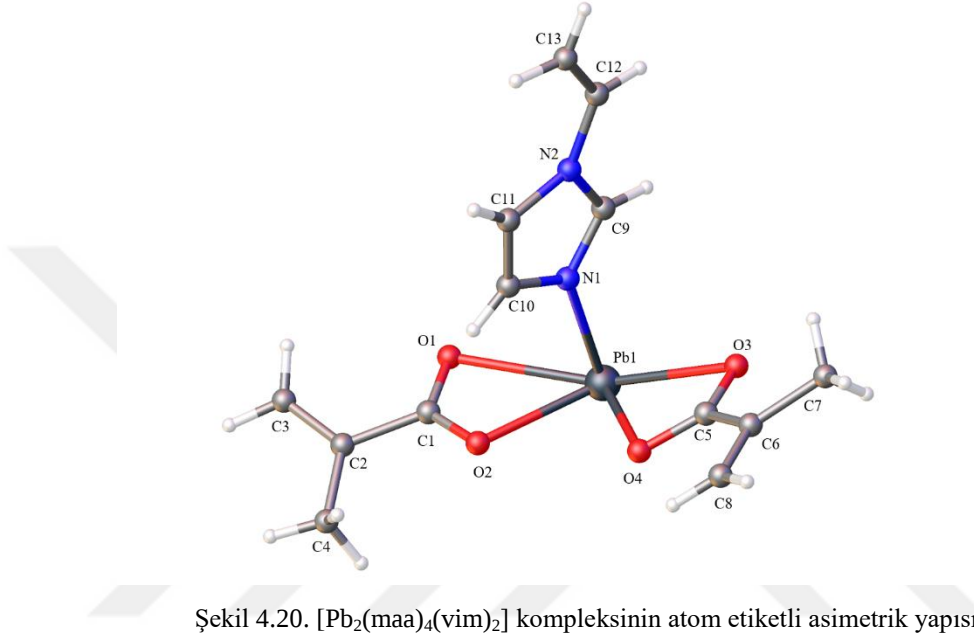
Şekil 4.19. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler içi hidrojen bağları ile $[100]$ yönlü üç boyutlu istiflenme yapısı

Tablo 4.7. $[\text{Cd}(\text{crot})_2(\text{vim})_2 \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları					
Cd1-O1	2,4556 (14)	Cd1-O1 ⁱ	2,4556 (14)	Cd1-O2	2,4107 (13)
Cd1-O2 ⁱ	2,4107 (13)	Cd1-O3	2,3411 (16)	Cd1-N1	2,2975 (15)
Cd1-N1 ⁱ	2,2975 (15)				
Bağ Açıları					
O1 ⁱ -Cd1-O1	168,86 (6)	O2 ⁱ - Cd1-O1 ⁱ	53,05 (4)	O2 ⁱ - Cd1-O1	137,97 (4)
O2- Cd1-O1	53,05 (4)	O2- Cd1- O1 ⁱ	137,97 (4)	O2 ⁱ - Cd1-O2	86,25 (6)
N1 ⁱ - Cd1-O1 ⁱ	87,27 (5)	N1- Cd1-O1	87,27 (5)	N1- Cd1-O1 ⁱ	92,03 (5)
N1- Cd1-O1 ⁱ	92,03 (5)	N1- Cd1-O2	97,16 (5)	N1 ⁱ - Cd1-O2	88,13 (5)
N1 ⁱ - Cd1-O2 ⁱ	97,16 (5)	N1- Cd1-O2 ⁱ	88,13 (5)	N1 ⁱ - Cd1-N1	172,78 (7)
O3- Cd1-O1	84,43 (3)	O3- Cd1-O1 ⁱ	84,43 (3)	O3- Cd1-O2	136,88 (3)
O3- Cd1-O2 ⁱ	136,88 (3)	O3- Cd1-N1	86,39 (3)	O3- Cd1-N1 ⁱ	86,39 (3)
Hidrojen Bağları					
D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A	
O4—H4···O2 ⁱⁱ	0,85	2,00	2,800 (2)	155,6	
O3—H3···O2 ⁱ	0,95	1,832	2.7005 (17)	161,1	
ⁱ -1/2+x,1-y,z; ⁱⁱ 1/2-x,+y,1-z					

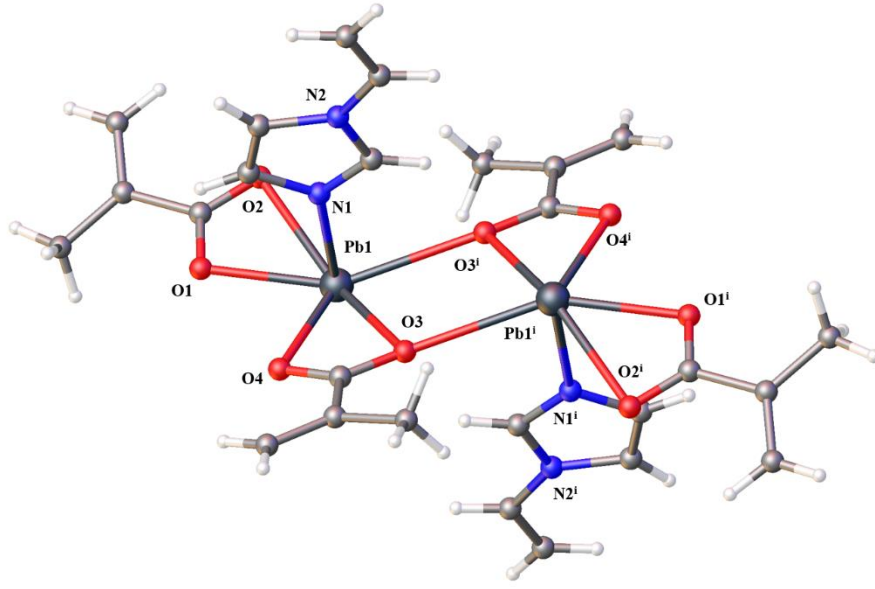
4.1.4.4. [Pb₂(maa)₄(vim)₂] Kompleksi

4 Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.4.'te, seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.8'de verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve P2_{1/n} uzay grubunda kristallenmiştir.

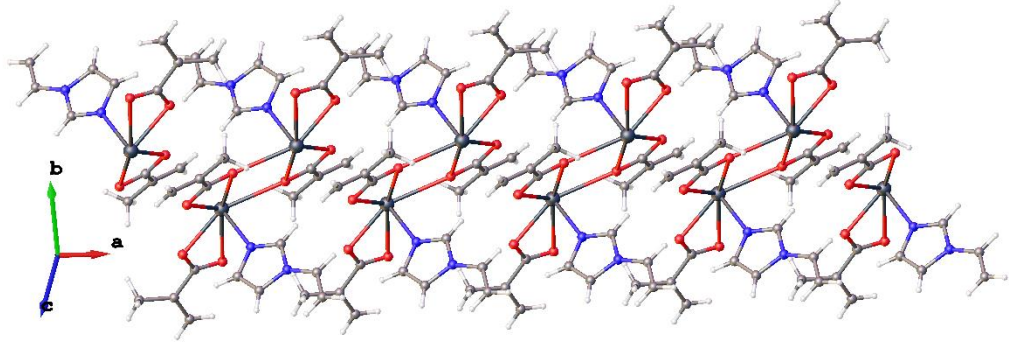


Şekil 4.20. [Pb₂(maa)₄(vim)₂] kompleksinin atom etiketli asimetrik yapısı

Şekil 4.20'de asimetrik birimi gösterilen [Pb₂(maa)₄(vim)₂] (4) kompleksinde Pb(II) iyonuna bir vim ligantı ve iki farklı bağlanma moduna sahip maa ligantları koordine olmaktadır. Şekil 4.21.'de 4 kompleksinin dinükleer yapıda olduğu, üç dişli maa ligantının O3 atomu üzerinden köprü ligant olarak iki farklı Pb(II) (Pb1, Pb1ⁱ) iyonuna, O4 atomunun ise Pb1 iyonuna koordine olduğu, diğer maa ligantının da çift dişli olarak karboksilat oksijenlerinden (O1, O2) Pb1 iyonuna koordine olduğu görülmektedir. Vim ligantının da halka azotundan (N1) metale koordine olduğu, böylece Pb(II) iyonu etrafında altı koordinasyonlu [PbNO₅] konformasyonunun oluştuğu görülmektedir. Pb(II) iyonları bozulmuş beşgen piramit yapıdadır (Şekil 4.21.).

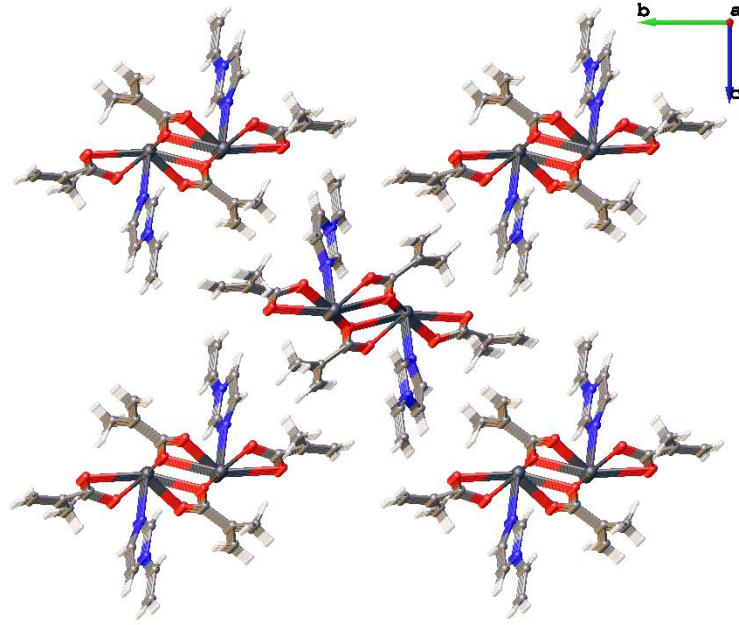


Şekil 4.21. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin seçilmiş atom etiketli moleküler yapısı



Şekil 4.22. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin van der Walls etkileşimleri ile tek boyutlu yapısı

4 Kompleksindeki Pb—N bağ uzunluğu 2,392(3) Å'dur. Pb—O bağ uzunluğu ise 2,457(3)–2,714(4) Å aralığında değişmektedir. Literatürdeki Pb(II)crotonate kompleksindeki Pb—O bağ uzunluğu 2,350–2,635 Å aralığında olup **4** kompleksinin Pb—O bağ değerleri ile benzerdir [39]. Komplekste hidrojen bağlarının olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.22.'de van der Walls etkileşimleri ile daha kararlı hale gelen yapının [100] yönünde iki boyutlu ve Şekil 4.23.'te üç boyutlu yapısı görülmektedir.



Şekil 4.23. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksinin van der Waals etkileşimleri ile $[100]$ yönünde istiflenmesi

Tablo 4.8. $[\text{Pb}_2(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları($^\circ$)

Bağ Uzunlukları					
Pb1-O1	2,714(4)	Pb1-O2	2,384(3)	Pb1-O3	2,641(3)
Pb1-O4	2,457(3)	Pb1-N1	2,392(3)	Pb1-O3 ⁱ	2,762(3)
Bağ Açıları					
O3-Pb1-O1	1,74(8)	O4-Pb1-O3	51,26(10)	O4-Pb1-O1	125,97(10)
O2-Pb1-O3	126,24(10)	O2-Pb1-O4	76,45(11)	O2-Pb1-O1	50,80(11)
O1-Pb1-O3 ⁱ	109,06(10)	O4-Pb1-O3 ⁱ	115,94(10)	O3-Pb1-O3 ⁱ	65,53(11)
O2-Pb1-O3 ⁱ	153,73(10)	O2-Pb1-N1	83,75(12)	N1-Pb1-O3 ⁱ	76,49(11)
Pb1-O3-Pb1 ⁱ	114,47(11)	N1-Pb1-O3	76,30(11)	N1-Pb1-O4	79,65(11)
N1-Pb1-O1	83,46(11)				
i:1-x,1-y,-z					

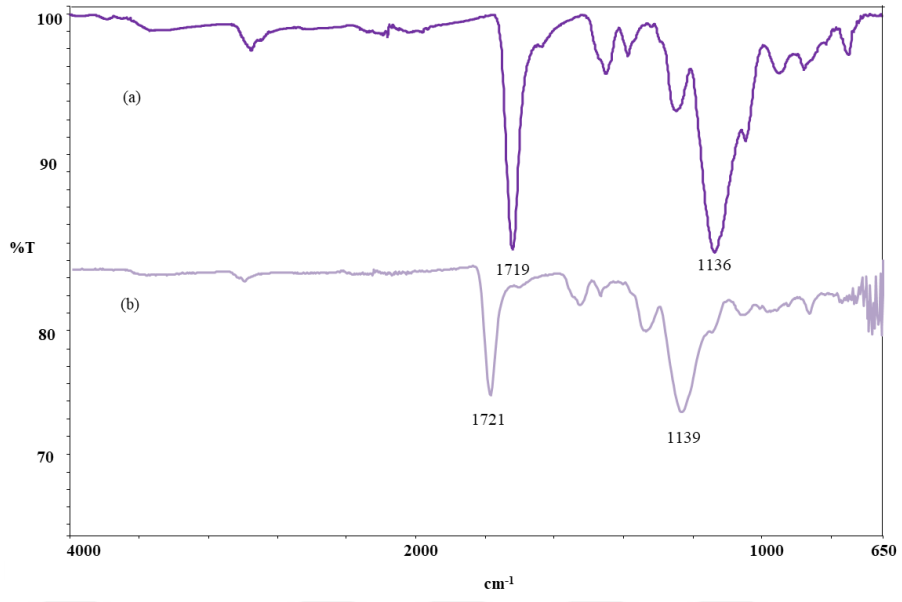
4.2. İyon Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonu

Bölüm 2’de verilen polimer sentezleme yöntemi ile sentezlenen, Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP polimerlerinin yapıları FT-IR spektroskopi, Termik Analiz, SEM görüntüleme ve EDX yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

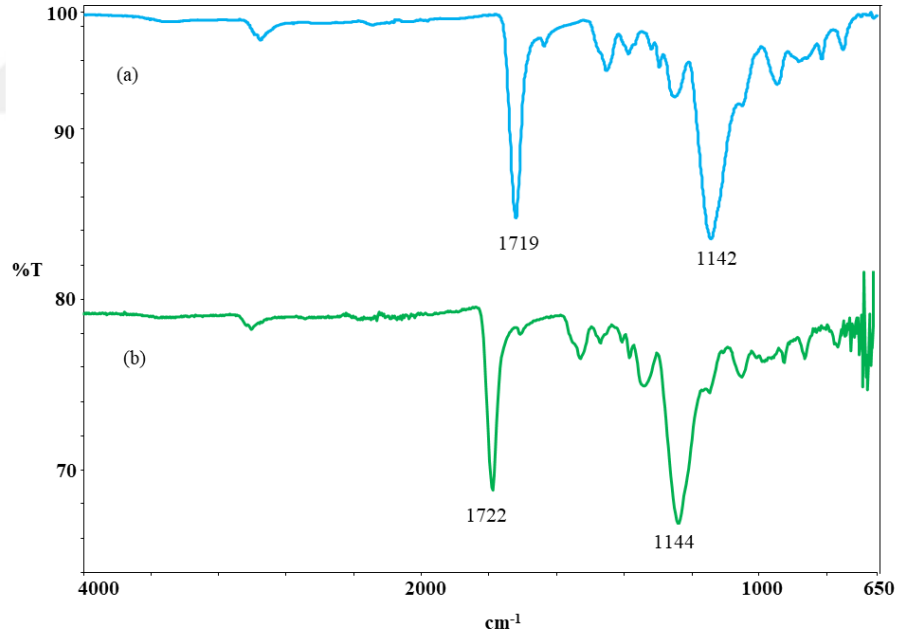
4.2.1. FT-IR Spektroskopi

Şekil 4.24.-27.’de sırası ile Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP’nin metal çıkarma öncesi ve metal çıkarma sonrası FT-IR spektrumları verilmiştir. İyon baskılanmış polimerlerin (IIP’lerin) metal çıkarma öncesi ve metal çıkarma sonrası FT-IR spektrumlarının benzer olduğu görülmektedir. Bu durum, polimerlerin asitle muamelesi sonucu ana polimer ağında bozulma olmadığını göstermektedir.

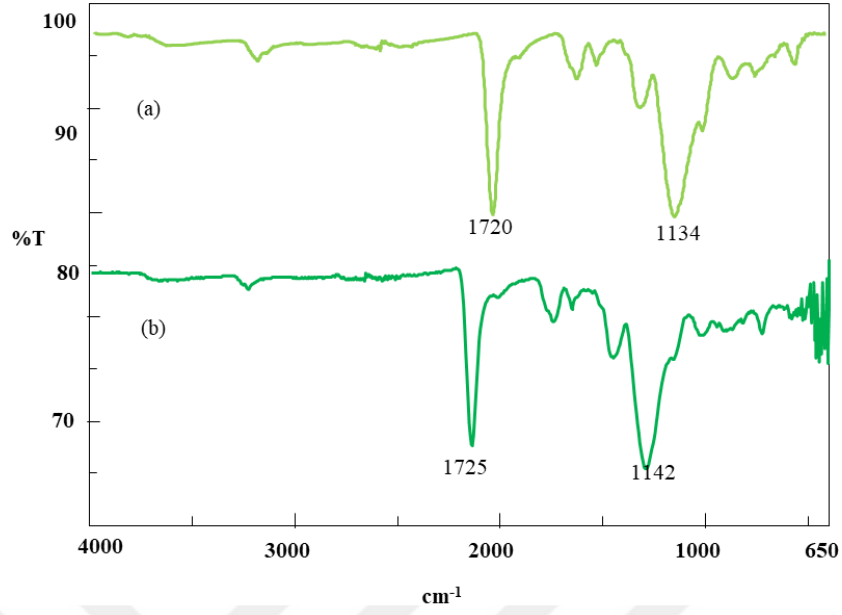
Metal çıkarma işlemi sonrasında M(II)-IIP’nin FT-IR spektrumunda C=O ve C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP, Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP için sırasıyla 1719 ve 1136; 1719 ve 1142; 1720 ve 1134; 1720 ve 1141 cm^{-1} ’dir. Metal çıkarma işleminden sonra bu pikler sırasıyla 1721 ve 1139; 1722 ve 1144; 1725 ve 1142; 1723 ve 1148 cm^{-1} ’e kaymıştır. Karbonil piklerindeki kaymanın metal iyonlarının polimer yapısından ayrılmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



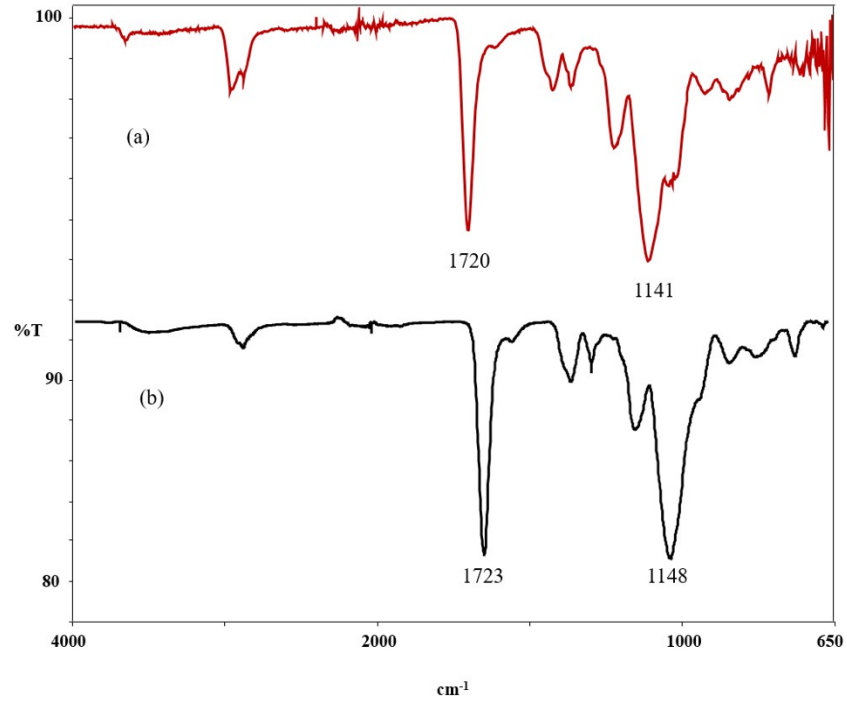
Şekil 4.24. (a) Metal çıkarma öncesi Mn(II)-IIP (b) metal çıkarma sonrası Mn(II)-IIP'lere FT-IR spekturumu



Şekil 4.25. (a) Metal çıkarma öncesi Cu(II)-IIP (b) metal çıkarma sonrası Cu(II)-IIP'lerin FT-IR spektrumu



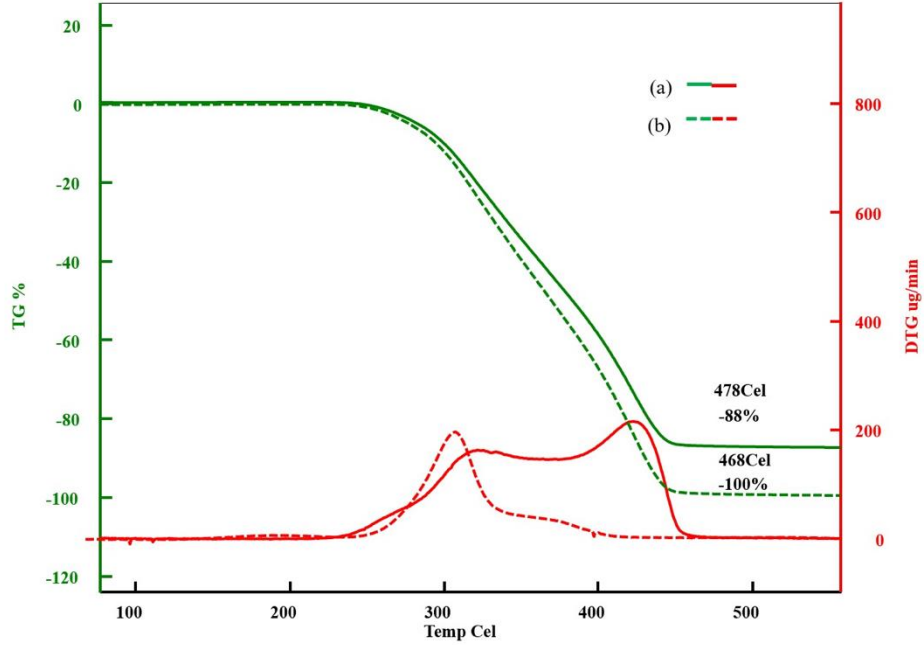
Şekil 4.26. (a) Metal çıkarma öncesi Cd(II)-IIP (b) metal çıkarma sonrası Cd(II)-IIP'lerin FT-IR spektrumu



Şekil 4.27. Pb(II)-IIP metal çıkarma öncesi (a) ve metal çıkarma sonrası (b) FT-IR spektrumu

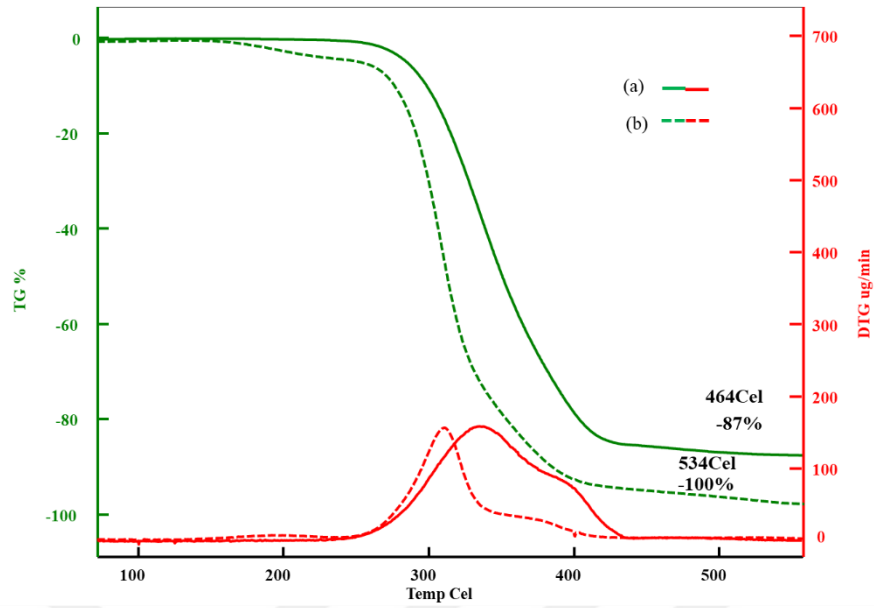
4.2.2. Termik Analiz

Bütün IIP'lerin Bölüm 3'te verilen yöntem ile 30-750 °C aralığında N₂ atmosferinde termal analizi incelenmiştir. Termal analiz eğrileri Şekil 4.28.-4.31.'de verilmiştir.



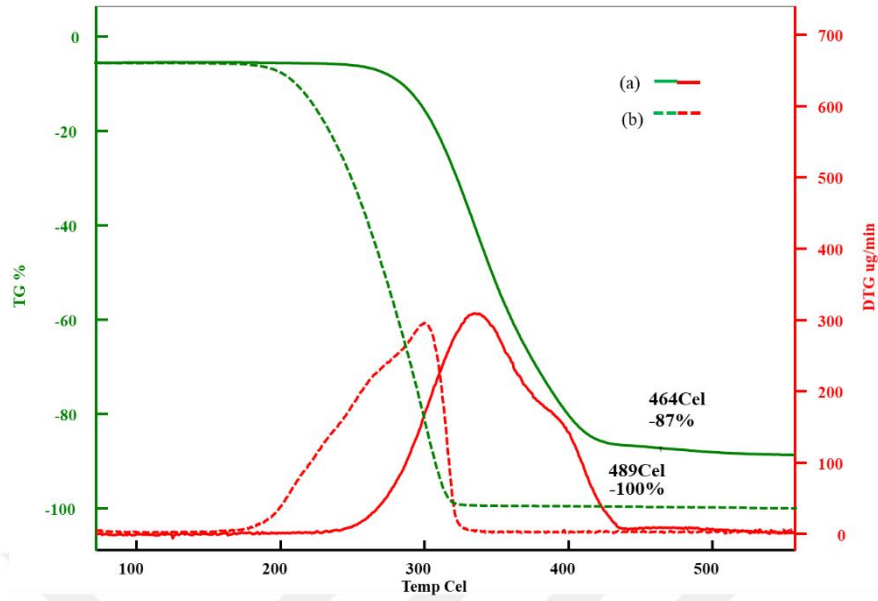
Şekil 4.28. Mn(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri

Mn(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi ve sonrası termal davranışları incelenmiştir. Şekil 4.28. (a)'da gösterilen TGA grafiğinden, metal çıkarılmamış polimerin 235-478 °C aralığında tek basamakta bozunduğu ($DTG_{max}=423$ °C) ve Mn(II)-IIP'nin %88'lik kısmının yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde TGA grafiğinden (Şekil 4.28. (b)) metal çıkarılmış Mn(II)-IIP'nin 228-468 °C aralığında ($DTG_{max}=318$ °C) tek basamakta tamamı bozunmaya uğramıştır. Metal çıkarma işlemi öncesi ve sonrası Mn(II)-IIP'nin kalan ürün oranları sırasıyla %12 ve %0'dır. Metali çıkarılmış polimerin tamamen bozunması bize Mn(II) iyonlarının yapıdan başarıyla uzaklaştırıldığını göstermektedir.



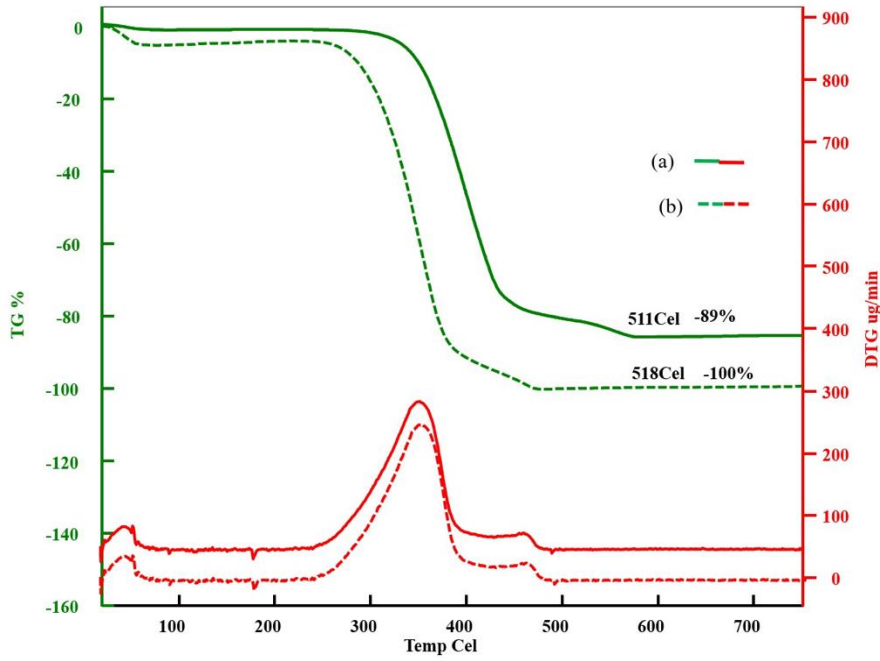
Şekil 4.29. Cu(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri

Şekil 4.29.(a) ve (b)'de sırasıyla metal çıkarma işlemi öncesi ve sonrası Cu(II)-IIP'nin termal analiz eğrileri verilmiştir. Metali çıkarılmamış Cu(II)-IIP'nin TG eğrisinden polimerin 259-464 °C aralığında ($DTG_{max}=318^{\circ}C$) tek basamakta %87'lik kısmının bozunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.29. (a)). Metali çıkarılmış olan Cu(II)-IIP ise daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamış olup, 172-534 °C aralığında ($DTG_{max}=308^{\circ}C$) tek basamakta %100'ünü kaybetmiştir (Şekil 4.29. (b)). TGA eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere, metal çıkarılmış ve metal çıkarılmamış Cu(II)-IIP'ler sırasıyla %13 ve %0 gibi farklı kalıntı oranları göstermiş olup, bu da Cu(II) iyonlarının polimerlerden tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.30. Cd(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri

Metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'nin termal davranışları incelenmiştir. Şekil 4. 30. (a)'daki TGA grafiğinde 288-464 °C aralığında metal çıkarılmamış Cd(II)-IIP'in bozunduğu belirlenmiştir. DTG_{max} değeri 336 °C olan bozunmada polimerin % 87'lik kısmı tek basamakta yapıdan uzaklaşmıştır. Şekil 4.30. (b)'deki TGA grafiğinde ise 228-489 °C aralığında metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'in tamamının bozunduğu ($DTG_{max}=308$ °C) belirlenmiştir. Metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'lerin son kalan ürün oranları sırasıyla %13 ve %0. Aradaki bu fark Cd(II) iyonlarının yapıdan başarıyla uzaklaştırıldığını göstermektedir.

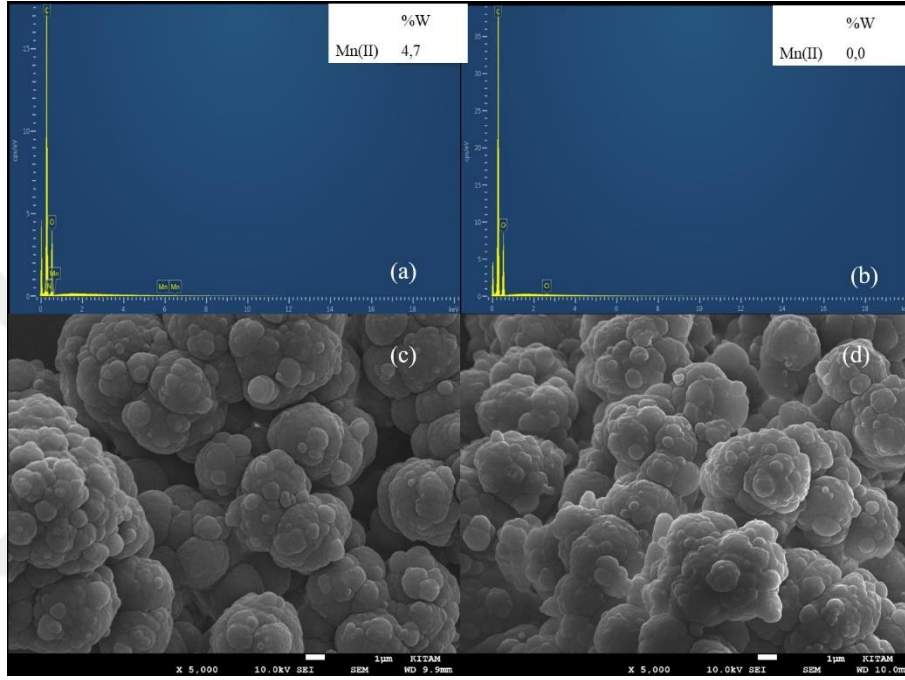


Şekil 4.31. Pb(II)-IIP'nin metal çıkarma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) termik analiz eğrileri

298 °C'ye kadar kararlı olan metal çıkarılmamış Pb(II)-IIP'nin 511 °C'de %89'luk kısmının bozunduğu Şekil 4.31. (a)'daki TGA grafiğinden görülmektedir. DTG_{max} değeri 348 °C olan bu bozunma tek basamakta gerçekleşmiştir. Metal çıkarılmış Pb(II)-IIP'nin ilk bozunma sıcaklığı ise 240 °C'dir. 240-518 °C aralığında gerçekleşen bozunma tek basamakta olup DTG_{max} değeri 350 °C'dir. Şekil 4.31. (b)'deki TG eğrisinde görüldüğü gibi 518 °C'de metali çıkarılmış Pb(II)-IIP'nin %100'ü bozunmuştur. Metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış Pb(II)-IIP'in son kalıntıların farklı olmasından (sırasıyla %11 ve %0) Pb(II) iyonlarının yapıdan başarı ile uzaklaştırıldığını söylemek mümkündür.

4.2.3.SEM-EDX

Mn(II)-IIP, Cu(II)-IIP Cd(II)-IIP ve Pb(II)-IIP'lerin yüzey şekillerini değerlendirmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ve yapısını analiz etmek için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX) kullanılmıştır.

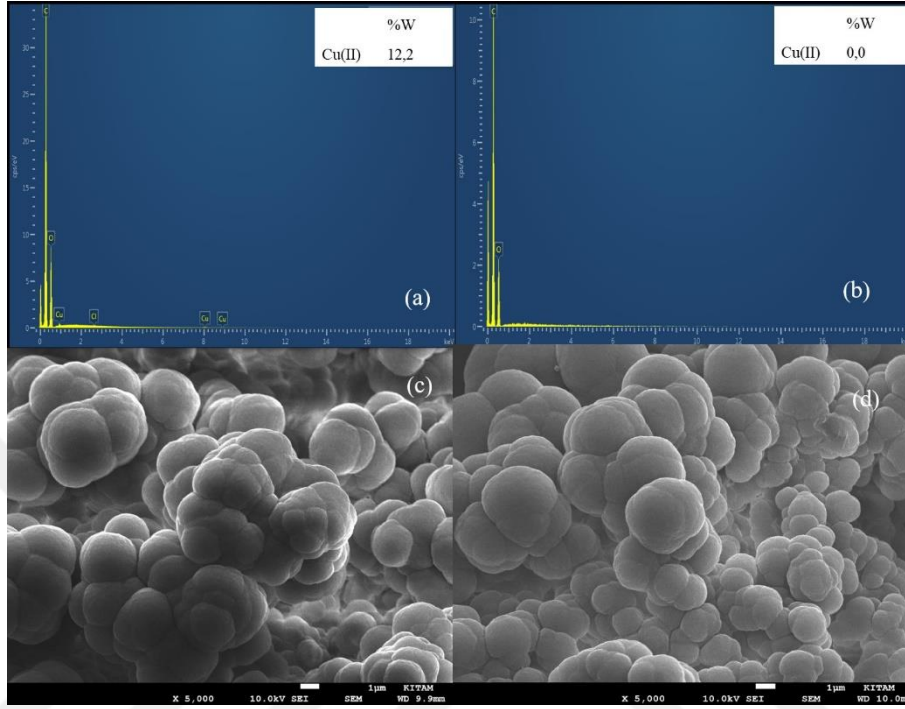


Şekil 4.32. (a, c) Metal çıkarılmamış Mn(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Mn(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.32. (a, b) sırasıyla metali çıkarılmamış ve metali çıkarılmış Mn(II)-IIP arasındaki yapısal farklılıkları göstermektedir. Şekil 4.32. (c, d)'de, sırasıyla metali çıkarılmamış ve metali çıkarılmış Mn(II)-IIP'lerin SEM görüntülerinin benzer olması, metal çıkarma işleminde asitle muamele sonucu polimer yapısının bozulmadığını ancak metali çıkarılmış Mn(II)-IIP'nin biraz daha pürüzlü bir yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir.

EDX analizine göre, metali çıkarılmamış ve metali çıkarılmış Mn(II)-IIP'lerin yüzeylerinin içeriği incelendiğinde Mn(II) iyonunun polimere başarı ile baskılandığı görülmektedir. Şekil 4.32. (a)'daki sonuçlar polimer yapısında C, O, N ve Mn'nin varlığını doğrulamaktadır. Şekil 4.32. (b)'deki sonuçlar ise metal çıkarma işleminden

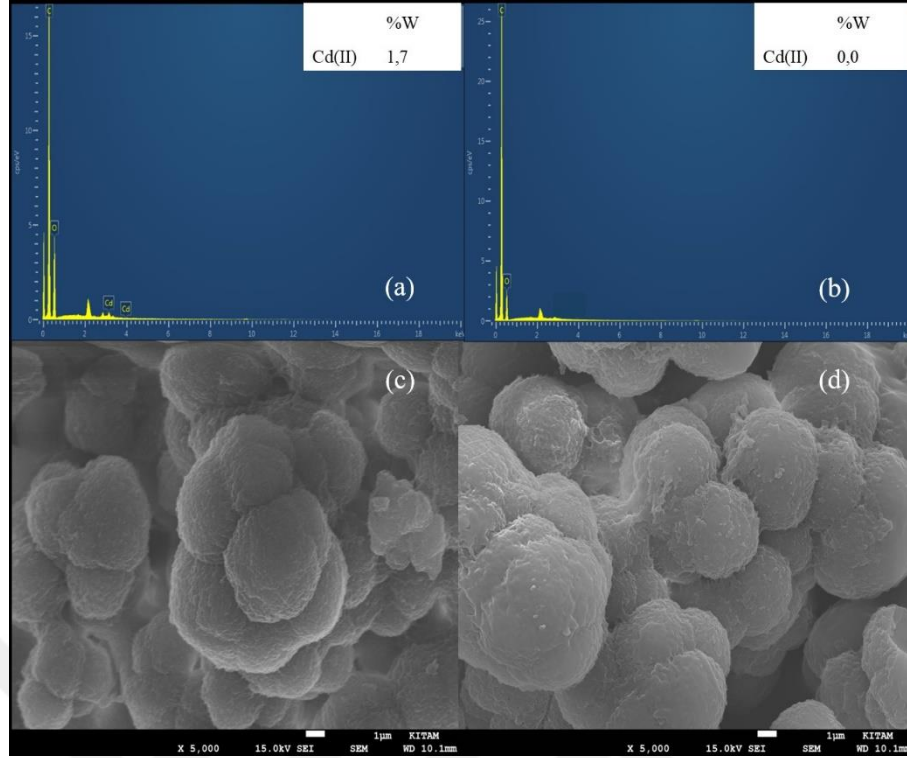
sonra Mn(II)-IIPlerin yapısından Mn(II) iyonunun başarı ile uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.33. (a, c) Metal çıkarılmamış Cu(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Cu(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri

Metali çıkarılmamış Cu(II)-IIP'lerin SEM görüntüleri ve EDX analiz grafikleri Şekil 4.33. (a, c)'de ve metali çıkarılmış Cu(II)-IIP'lerin SEM görüntüleri ve EDX analiz grafikleri ise Şekil 4.33. (b, d)'de verilmiştir. Metal çıkarılmış polimerin yüzey şekilleri incelendiğinde metal çıkarılmamış olan polimere göre biraz daha pürüzlü olduğu görülmektedir.

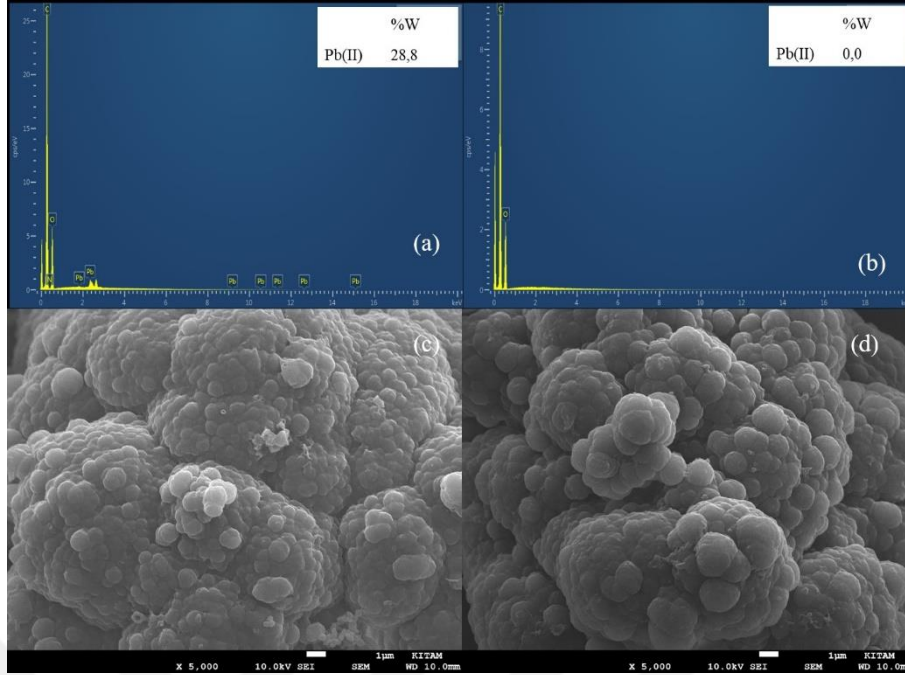
EDX analizi polimer yüzeylerinin içeriğini belirlemek ve Cu(II) iyonunun Cu(II)-IIP'den başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermek için kullanılmıştır. Şekil 4.33 (a)'daki sonuçlar polimer yapısında C, O, N ve Cu'nun varlığını doğrulamaktadır. Şekil 4.33 (b) metalin uzaklaştırılmasından sonra Cu(II)-IIP'lerin yapısında artık Cu(II) iyonu bulunmadığını göstermekte ve Cu(II) iyonunun polimer yapısından başarıyla uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.34. (a, c) Metal çıkarılmamış Cd(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri

Cd(II)-IIP'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri yüzey şekillerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Şekil 4.34. (a, b)'deki EDX analiz grafikleri sırasıyla metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış Cd(II)-IIP arasındaki yapısal farklılıkları göstermektedir. Şekil 4.34. (c, d)'deki SEM görüntülerinden, metal çıkarılmış Cd(II)-IIP'nin metal çıkarılmamış polimere göre biraz daha pürüzlü bir yüzeyi olduğu gözlenmiştir.

Metal çıkarma işlemi öncesi Şekil 4.34. (a) ve sonrası (b) Cd(II)-IIP' nin enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi polimer yüzeylerinin içeriğini ve Cd(II) iyonunun polimer yapısına başarı ile baskılandığını göstermektedir. Şekil 4.34. (a)'daki sonuçlar polimer yapısında C, O, N ve Cd'nin varlığını doğrulamaktadır. Şekil 4.34. (b)'deki sonuçlar ise yıkama işleminden sonra polimerin yapısından Cd(II) iyonlarının başarı ile uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.35. (a, c) Metal çıkarılmamış Pb(II)-IIP (b, d) Metal çıkarılmış Pb(II)-IIP'lere ait SEM-EDX görüntüleri

Metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış Pb(II)-IIP'lerin SEM-EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.35. (a, c)'de ve Şekil 4.35. (b, d)'de verilmiştir. Pb(II)-IIP'lerin SEM görüntülerinin yine benzer olduğu ve metal çıkarılmış olan polimerin daha pürüzlü yüzeye sahip olduğu söylenebilir. Pb(II)-IIP'lerin EDX analizine göre polimer yüzeylerinin içeriğini belirlendiğinde polimer yapısında C, O, N ve Pb'nin varlığı görülmektedir. Metalin çıkarılma işleminden sonra Pb(II)-IIP'lerin yapısında Pb(II) iyonunun bulunmaması (Şekil 4.35. (b)) Pb(II) iyonunun polimer yapısından başarıyla uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır.

4.3. İyon Baskılanmış Polimerlerden Hazırlanan İyon Seçici Mikrosensörlerin Potansiyometrik Davranışlarının İncelenmesi

Hazırlanan iyon-seçici mikrosensörlerin potansiyometrik davranışları (doğrusal değişim aralıkları, seçicilikleri, cevap zamanları, kullanım ömürleri, tayin limitleri ve pH çalışma aralıkları) durgun ve hareketli ortamlarda araştırıldı.

Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} -seçici mikrosensörler; M(II)-IIP' ler kullanılarak Bölüm 2'de anlatılan yöntemle hazırlandı. İyonofor çözeltiler ile birden fazla özdeş mikrosensörler hazırlandıktan sonra en iyi performansı sergileyen mikrosensör seçilerek potansiyometrik sensör davranışları incelendi. Hazırlanan mikrosensörlerin 10^{-7} - 10^{-1} mol.L⁻¹ arasında değişen standart metal çözeltileri kullanılarak potansiyometrik davranışları incelendi. Geliştirilen iyon-seçici mikrosensörlerin potansiyometrik performans davranışları özetlenmiştir.

Potansiyometrik mikrosensör için ideal membran oranı oldukça önemlidir. Membranın içerdiği türler ve mikrosensör hazırlanmasında kullanılan iyonofor maddelerin oranı ve özelliği sensör davranışını oldukça etkilemektedir. Uygun oran belirlenmediği takdirde mikrosensör beklenen performansı sergileyemeyebilir. Test edilen iyon-seçici mikrosensörün geliştirilmesi amacıyla test edilen membran bileşimleri ve bunlara ait bazı performans değerleri Tablo 4.9., 4.12., 4.15. ve 4.18.'de verilmiştir.

4.3.1. Mn^{2+} -seçici Microsensörün Potansiyometrik Davranışı

Tablo 4.9. incelendiğinde; özellikle eğim ve tayin limiti açısından NPOE ve DOS ile hazırlanan mikrosensörler arasından DOS ile hazırlanan Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün diğer mikrosensörlere göre daha iyi performans sergilediği tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 4.9. Mn^{2+} -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri

Mn^{2+} -seçici mikrosensör	Membran Bileşimi (% w/w)					Potansiyometrik Davranışı		
	PVC	NPOE	DOS	KTpClPB	Mn(II)-IIP	Eğim (mV/decade)	Doğrusal çalışma aralığı (mol.L ⁻¹)	Tayin limiti (mol.L ⁻¹)
A	26	69		1	4	26,5±3,75	10 ⁻³ –10 ⁻¹	4,6×10 ⁻⁴
B	-	-	69	1	4	36,9±5,15	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	8,7×10 ⁻⁵
C	26	67		1	6	30,8±5,4	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	1,5×10 ⁻⁴
D	-	-	67	1	6	20,5±7,2	10 ⁻³ –10 ⁻¹	2,3×10 ⁻⁴

Tablo 4.10. Mn^{2+} -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri

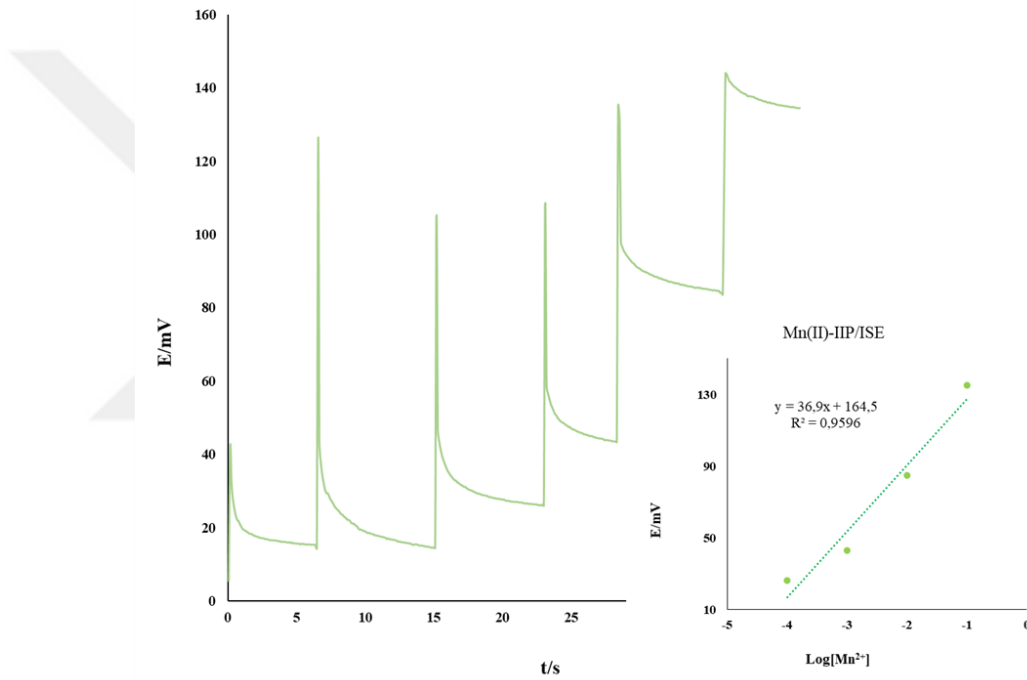
Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L ⁻¹	mV Değişimi (her 10 kat için)	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L ⁻¹	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10 ⁻⁴ -10 ⁻¹	36,8±5,15	18	8,7×10 ⁻⁵	3	3-8	10-45

Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün belirlenen tüm parametreleri Tablo 4.10.'da verilmiştir. Mikrosensörün cevap süresinin (t₉₅) 18 saniyenin altında olduğu hesaplanmıştır. Mikrosensörün yaşam ömrünü belirlemek için belirli günlerde doğrusal bir konsantrasyon aralığında potansiyometrik ölçümler alınmıştır ve kalibrasyon eğrilerinden eğim değerleri hesaplanmıştır. Özellikle üç haftadan sonra eğim değerlerindeki önemli düşüş, sensörün performansının düştüğünü göstermektedir. Mn^{2+} -seçici mikrosensörün çalışma pH aralığı 3.0-8.0 olarak belirlenmiş ve bu pH aralığında potansiyel değerlerinin büyük oranda değişmediği deneysel veriler ile tespit edilmiştir. Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün düşük

sıcaklıklarda da performansının etkilenmediği ama 45°C'nin üzerinde geri dönüşümsüz olarak deforme olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması

Şekil 4.36.'da sırasıyla 10^{-6} - 10^{-1} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Mn^{2+} çözeltilerine Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı ve kalibrasyon grafiği görölmektedir.

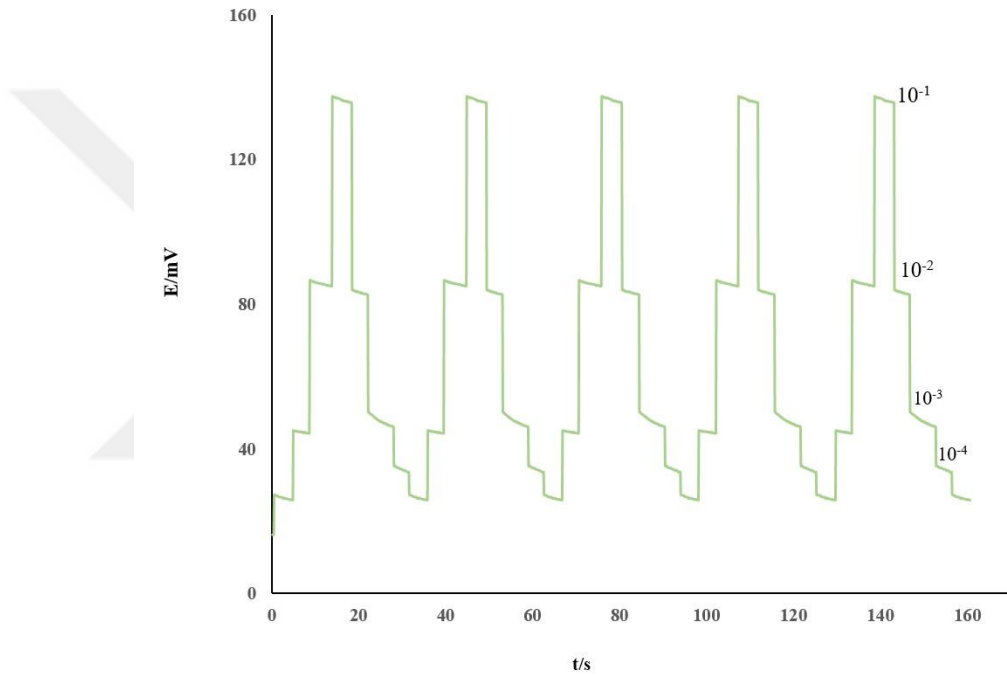


Şekil 4.36. Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı

Grafikte mikrosensörün düşük derişim aralığında ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, daha düşük Mn^{2+} derişimlerine ($\sim 10^{-5}$ M) ölçüm yapabildiği ve kısa cevap zamanına (< 18 s) sahip olduğu görölmektedir. Sensörün tayin sınırı IUPAC'a göre $8,7 \times 10^{-5}$ olduğu ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değışimi $36,8 \pm 5,15$ mV ($R^2 = 0,9622$) olduğu hesaplanmıştır [62].

4.3.3. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler

Mn^{2+} -seçici/B mikrosensrn tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla standart 10^{-4} - 10^{-1} mol.L $^{-1}$ derişim aralığındaki standart Mn^{2+} zeltelerinde dönüşümlü seri ölçümler alınmıştır. Bu amaçla düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş sırasıyla daldırılan ve 5 kez tekrarlanan Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı şekil 4.39.'da grlmektedir.



şekil 4.37. Mn^{2+} -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği

Doğrusal alışma aralığına karşılık gelen veriler incelendiğinde geliştirilen Mn^{2+} -seçici/B mikrosensörün, doğrusal çalışma aralığında birbirine yakın ölçüde tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve sensörün tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

4.3.4. Mn^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması

Mn^{2+} -seçici mikrosensörün seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [62]. $\log K_{Mn^{2+},X^{n+}}^{pot}$ Mn^{2+} iyonları için diğer katyonlara (X^{n+}) göre Tablo 4.11’de özetlenmiştir. Mikrosensörün seçicilik katsayısının logaritmik değerinin sıfırdan uzaklaştıkça daha seçici olduğu ifade edilmektedir. Tablo 4.14.’te görüleceği üzere, seçicilik katsayıları 0,0’ dan küçüktür. Dolayısıyla, Mn^{2+} -seçici mikrosensörün Mn^{2+} iyonlarına karşı, üzerinde çalışılan ve Tablo 4.11.’de listelenen tüm girişimci katyonlara göre seçici davrandığı; en çok ve en az girişim yapan türlerin sırası ile Cu^{2+} ve Li^{+} olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11. Mn^{2+} -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

İyon	$\log K_{Mn^{2+},X^{n+}}^{pot}$	İyon	$\log K_{Mn^{2+},X^{n+}}^{pot}$
Cu^{2+}	0,74757	K^{+}	0,18697
Co^{2+}	0,68697	Cd^{2+}	-0,16152
Ni^{2+}	0,68697	NH_4^{+}	-0,32818
Al^{3+}	0,41424	Na^{+}	-1,14636
Mg^{2+}	0,38393	Li^{+}	-1,96455
Zn^{2+}	0,23242		

4.3.5. Cu^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı

Yapılan çalışmalar sonrasında NPOE ve DOS ile hazırlanan Cu^{2+} -seçici mikrosensörler arasından DOS ile hazırlanan mikrosensörün özellikle eğim ve tayin limiti açısından daha iyi performans sergilediği Tablo 4.12.’den tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında Cu^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 4.12. Cu²⁺-seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri

Cu ²⁺ -seçici mikrosensör	Membran Bileşimi (% w/w)				Potansiyometrik Davranışı			
	PVC	.NPOE	DOS	KTpClPB	Cu(II)-IIP	Eğim (mV/decade)	Doğrusal çalışma aralığı (mol.L ⁻¹)	Tayin limiti (mol.L ⁻¹)
A	26	69	-	1	4	14,8±0,7	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	1,9×10 ⁻⁴
B	26	-	69	1	4	30,4±9,7	10 ⁻⁵ –10 ⁻¹	7,2×10 ⁻⁶
C	26	67		1	6	12,7±2,5	10 ⁻³ –10 ⁻¹	1,7×10 ⁻⁴
D	-26	-	67	1	6	24,3±2,8	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	3,2×10 ⁻⁵

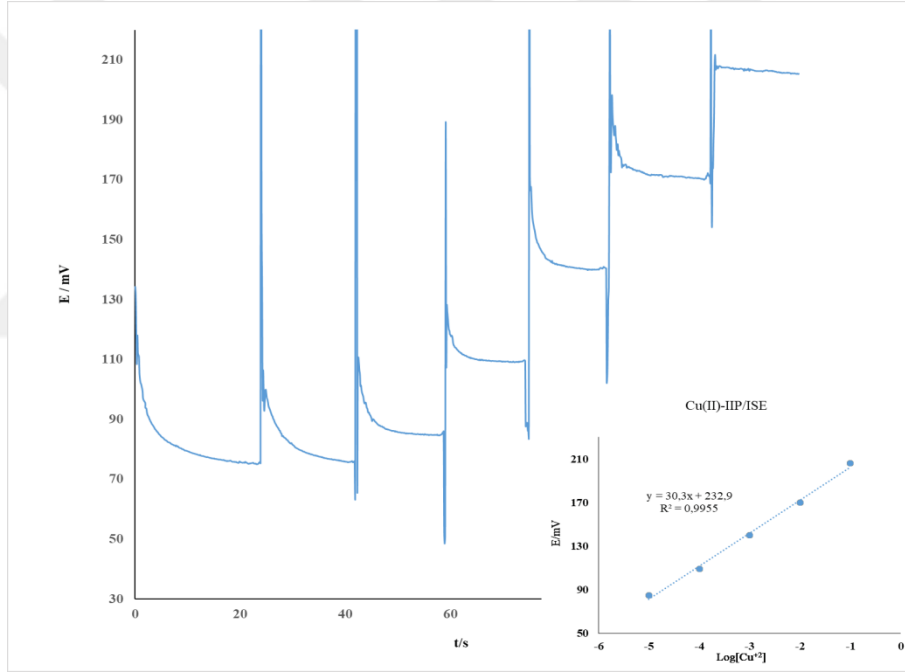
Cu²⁺-seçici/B mikrosensörün yanıt süresi (t₉₅) de 20 saniyenin altında hesaplanmıştır. Cu²⁺-seçici/B mikrosensörlerin yaşam süresini belirlemek için belirli günlerde doğrusal bir konsantrasyon aralığında potansiyometrik ölçümler alınmıştır ve kalibrasyon eğrilerinden eğim değerleri hesaplanmıştır. Belirtildiği gibi, özellikle 4 haftadan sonra eğim değerlerindeki önemli düşüş, mikrosensörün kararlılığının devam etmediğini göstermektedir. Yapılan çalışma sonucunda Cu²⁺-seçici/B Mikrosensörün kullanım ömrü 4 hafta olarak belirlenmiştir. Cu²⁺-seçici mikrosensörün çalışma pH aralığı 3.0-6.0 olarak belirlenmiş ve bu pH aralığında potansiyel değerlerinin büyük oranda değişmediği görülmüştür. Ayrıca mikrosensörün 45°C'nin üzerinde geri dönüşümsüz olarak deforme olduğu tespit edilmiştir. Mikrosensörün belirlenen tüm parametreleri Tablo 4.13.'te verilmiştir.

Tablo 4.13. Cu²⁺-seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri

Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L ⁻¹	mV Değişimi (her 10 kat için)	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L ⁻¹	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	30,43±9,65	18	7,16x10 ⁻⁶	4	4-8	15-40

4.3.6. Cu^{2+} -seçici/B Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması

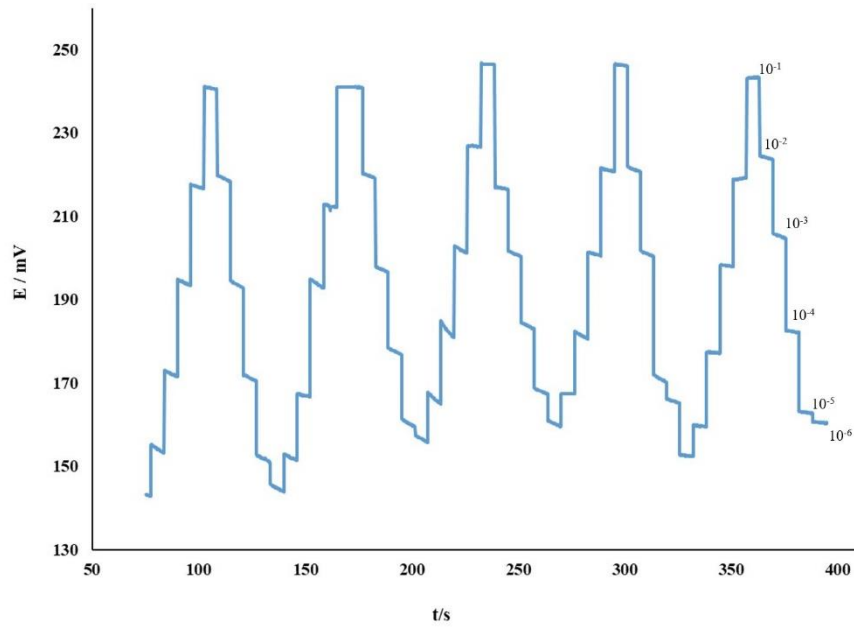
Şekil 4.38.'de sırasıyla 10^{-7} - 10^{-1} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Cu^{2+} çözeltilerine Cu^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı ve kalibrasyon grafiğı görölmektedir. Grafikte mikrosensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-1} M) doğrusal davrandığı, çok düşük Cu^{2+} derişimlerine ($\sim 10^{-7}$ M) ölçüm yapabildiğı ve kısa cevap zamanına (<20 s) sahip olduğı görölmektedir. Sensörün tayin sınırı IUPAC'a göre $7,2 \times 10^{-6}$ olduğı ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değışimi $30,4 \pm 9,7$ mV ($R^2 = 0,9955$) olduğı hesaplanmıştır [62].



Şekil 4.38. Cu^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı

4.3.7. Cu^{2+} -seçici/B Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler

Cu^{2+} -seçici/B mikrosensörün tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla standart 10^{-6} - 10^{-1} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Cu^{2+} çözeltilerinde dönüşümlü seri ölçümler alınmıştır. Bu amaçla düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş sırasıyla daldırılan ve 5 kez tekrarlanan Cu^{2+} -seçici/B mikrosensörün potansiyometrik davranışı Şekil 4.39.'da görölmektedir.



Şekil 4.39. Cu²⁺-seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği

Geliştirilen Cu²⁺-seçici/B mikrosensörün doğrusal çalışma aralığına karşılık gelen veriler incelendiğinde mikrosensörün doğrusal çalışma aralığında birbirine yakın ölçüde tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve sensörün tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

4.3.8. Cu²⁺-seçici/B Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması

Cu²⁺-seçici mikrosensörün seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [62]. Elde edilen logaritmik seçicilik katsayıları Cu²⁺ iyonları için diğer katyonlara (Xⁿ⁺) göre Tablo 4.14.'te özetlenmiştir. Mikrosensörün, seçicilik katsayısının logaritmik değerinin sıfırdan uzaklaştıkça daha seçici olduğu ifade edilmektedir. Tablo 4.14.'te görüleceği üzere, seçicilik katsayıları 0,0'dan çok daha küçüktür. Cu²⁺-seçici mikrosensörün Cu²⁺ iyonlarına karşı, üzerinde çalışılan ve Tablo 4.14.'te listelenen tüm girişimci katyonlara göre oldukça seçici davrandığı, en çok ve en az girişim yapan türlerin sırası ile Cr³⁺ ve Li⁺ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.14. Cu^{2+} -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

İyon		İyon	
Cr^{3+}	-0,14479	Zn^{2+}	-1,88437
Ba^+	-0,63437	Cd^{2+}	-1,88437
Ni^{2+}	-0,91562	Mg^{2+}	-2,13437
Al^{3+}	-1,33229	Na^+	-2,47812
Mn^{2+}	-1,75937	NH_4^+	-2,50937
Co^{2+}	-1,75937	Li^+	-9,30435
K^+	-1,79062		

4.3.9. Cd^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı

Tablo 4.15. incelendiğinde; eğim ve tayin limiti açısından NPOE ve DOS ile hazırlanan mikrosensörler arasından Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün diğerlerine göre daha iyi performansı sergilediği tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 4.15. Cd^{2+} -seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri

Cd^{2+} -seçici mikrosensör	Membran Bileşimi (% w/w)				Potansiyometrik Davranışı			
	PVC	NPOE	DOS	KTpClPB	Cd(II)-IIP	Eğim (mV/decade)	Doğrusal çalışma aralığı (mol.L ⁻¹)	Tayin limiti (mol.L ⁻¹)
A	26	69	-	1	4	20,1±4,2	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	1,3×10 ⁻⁵
B	26	-	69	1	4	14,8±3,2	10 ⁻³ –10 ⁻¹	1,4×10 ⁻⁴
C	26	67	-	1	6	11,2±5,4	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	8,7×10 ⁻⁵
D	26	-	67	1	6	19,2±7,2	10 ⁻⁴ –10 ⁻¹	1,7×10 ⁻⁴

Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün yanıt süresi (t_{95}) de 20 saniyenin altında hesaplanmıştır. Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörlerin yaşam süresini belirlemek için belirli günlerde doğrusal bir konsantrasyon aralığında potansiyometrik ölçümler alınmıştır ve kalibrasyon eğrilerinden eğim değerleri hesaplanmıştır. Belirtildiği gibi, özellikle 3 haftadan sonra eğim değerlerindeki önemli düşüş, sensörün kararlılığının bozulduğunu göstermektedir. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensörün kullanım ömrü 3 hafta olarak belirlenmiştir. Cd^{2+} -seçici mikrosensörün çalışma pH aralığı 3.0-7.0 olarak belirlenmiş ve bu pH aralığında potansiyel değerlerinin büyük oranda değişmediği

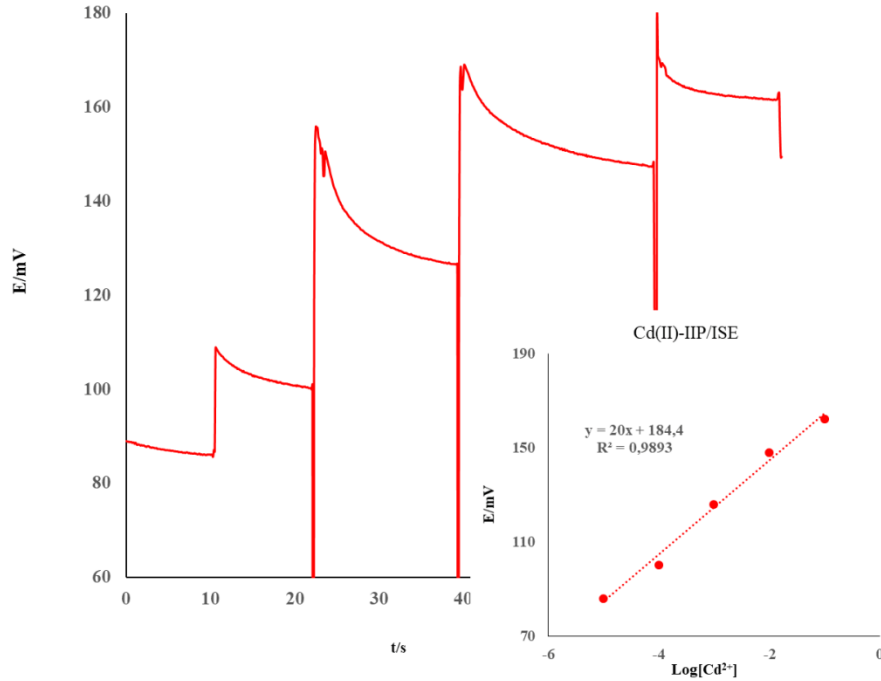
görülmüştür. Ayrıca mikrosensörün 45°C'nin üzerinde geri dönüşümsüz olarak deforme olduğu tespit edilmiştir. Mikrosensörün belirlenen tüm parametreleri Tablo 4.16.'da verilmiştir.

Tablo 4.16. Cd^{2+} -seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri

Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L^{-1}	mV Değişimi (her 10 kat için)	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L^{-1}	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10^{-4} - 10^{-1}	20,1±4,2	20	$1,3 \times 10^{-5}$	3	3-7	15-45

4.3.9.1. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması

Şekil 4.40.'da sırasıyla 10^{-5} - 10^{-1} mol.L^{-1} derişim aralığındaki standart Cd^{2+} çözeltilerine Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı ve kalibrasyon grafiğı görölmektedir. Yapılan çalışmalar sonrasında NPOE ve DOS ile hazırlanan Cd^{2+} -seçici mikrosensörler arasında NPOE ile hazırlanan mikrosensörün daha iyi performans sergilediğı tespit edilmiştir.

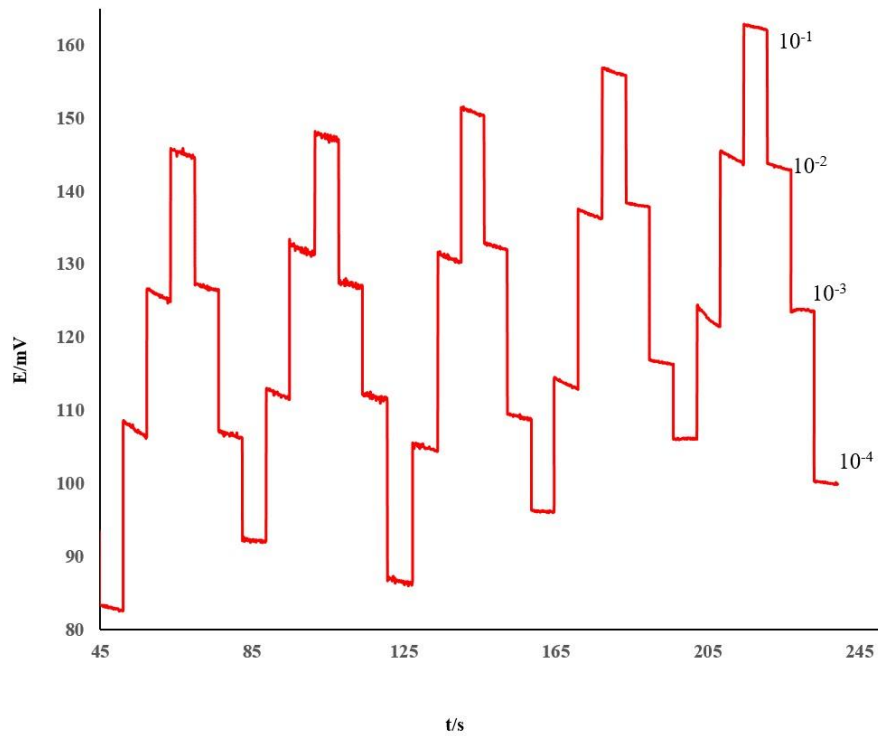


Şekil 4.40. Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı

Grafikte mikrosensörün $\sim 10^{-4}$ - 10^{-1} M aralığında doğrusal davrandığı, daha düşük Cd^{2+} derişimlerinde ($\sim 10^{-5}$ M) ölçüm yapabildiği ve kısa cevap zamanına (<20 s) sahip olduğu tespit edilmiştir. Sensörün tayin sınırı IUPAC'a göre $1,3 \times 10^{-5}$ olduğu ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $20,1 \pm 4,2$ mV ($R^2 = 0,9857$) olduğu hesaplanmıştır [62].

4.3.9.2. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler

Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla standart 10^{-4} - 10^{-1} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Cd^{2+} çözeltilerinde dönüşümlü seri ölçümler alınmıştır. Bu amaçla düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş sırasıyla daldırılan ve 5 kez tekrarlanan Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı Şekil 4.41'de görülmektedir.



Şekil 4.41. Cd^{2+} -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği

Geliştirilen Cd^{2+} -seçici/A mikrosensörün doğrusal çalışma aralığına karşılık gelen veriler incelendiğinde mikrosensörün doğrusal çalışma aralığında birbirine yakın

ölçüde tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve sensörün tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

4.3.9.3. Cd^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması

Cd^{2+} -seçici mikrosensörün seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [62]. $\log K_{\text{Cd}^{2+}, \text{X}^{n+}}^{\text{pot}}$ Cd^{2+} iyonları için diğer katyonlara (X^{n+}) göre Tablo 4.17.'de özetlenmiştir. Mikrosensörün, seçicilik katsayısının logaritmik değerinin sıfırdan uzaklaştıkça daha seçici olduğunu ifade edilmektedir. Tablo 4.17.'de görüleceği üzere, seçicilik katsayıları 0.0'dan küçüktür. Dolayısıyla, Cd^{2+} -seçici mikrosensörün Cd^{2+} iyonlarına karşı, üzerinde çalışılan ve Tablo 4.17.'de listelenen tüm girişimci katyonlara göre seçici davrandığı; en çok ve en az girişim yapan türlerin sırası ile Zn^{2+} ve Na^+ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17. Cd^{2+} -seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

İyon	$\log K_{\text{Cd}^{2+}, \text{X}^{n+}}^{\text{pot}}$	İyon	$\log K_{\text{Cd}^{2+}, \text{X}^{n+}}^{\text{pot}}$
Zn^{2+}	0,863636	Ni^{2+}	0,272727
Mn^{2+}	0,863636	Al^{3+}	0,105909
Co^{2+}	0,681818	NH_4^+	0,018182
K^+	0,472727	Mg^{2+}	-0,04545
Cu^{2+}	0,409091	Na^+	-1,03045

4.3.10. Pb^{2+} -seçici Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı

Tablo 4.18. incelendiğinde; özellikle eğim ve tayin limiti açısından Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün en iyi performansı sergilediği tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik performans özellikleri daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 4.18. Pb²⁺-seçici mikrosensörler için membran bileşimleri ve bazı performans değerleri

Pb ²⁺ -seçici mikrosensör	Membran Bileşimi (% w/w)					Potansiyometrik Davranışı		
	PVC	NPOE	DOS	KTpClPB	Pb(II)-IIP	Eğim (mV/decade)	Doğrusal çalışma aralığı (mol.L ⁻¹)	Tayin limiti (mol.L ⁻¹)
A	26	69	-	1	4	29,4±0.6	10 ⁻² -10 ⁻⁶	8.30x10 ⁻⁸
B	26	-	69	1	4	24,9±0.4	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.06x10 ⁻⁶
C	26	67	-	1	6	23,9±0.8	10 ⁻² -10 ⁻⁵	6.60x10 ⁻⁷
D	26	-	67	1	6	23,3±2.7	10 ⁻² -10 ⁻⁶	1.30x10 ⁻⁶

Pb²⁺-seçici/A mikrosensörün yanıt süresi (t₉₅) de 20 saniyenin altında hesaplanmıştır. Pb²⁺-seçici/A mikrosensörlerin yaşam süresini belirlemek için belirli günlerde doğrusal bir konsantrasyon aralığında potansiyometrik ölçümler alınmıştır ve kalibrasyon eğrilerinden eğim değerleri hesaplanmıştır. Belirtildiği gibi, özellikle 3 haftadan sonra eğim değerlerindeki önemli düşüş, sensörün kararlılığının bozulduğunu göstermektedir. Pb²⁺-seçici/A Mikrosensörün kullanım ömrü 6 hafta olarak belirlenmiştir. Pb²⁺-seçici mikrosensörün çalışma pH aralığı 3.0-7.0 olarak belirlenmiş ve bu pH aralığında potansiyel değerlerinin büyük oranda değişmediği görülmüştür. Ayrıca mikrosensörün 45°C'nin üzerinde geri dönüşümsüz olarak deforme olduğu tespit edilmiştir. Mikrosensörün belirlenen tüm parametreleri Tablo 4.19.'da verilmiştir.

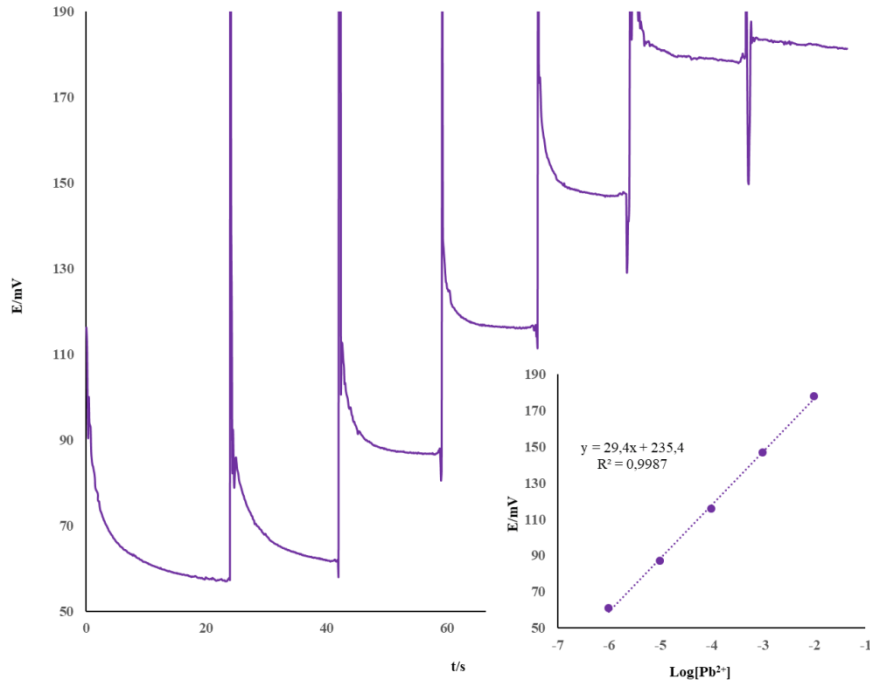
Tablo 4.19. Pb²⁺-seçici mikrosensörler için bazı performans değerleri

Doğrusal Değişim Aralığı, mol.L ⁻¹	mV Değişimi (her 10 kat için)	Cevap Zamanı, s	Tayin Limiti, mol.L ⁻¹	Kullanım ömrü, hafta	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C
10 ⁻⁶ -10 ⁻²	29,4±4,2	20	8,3×10 ⁻⁸	6	3-7	15-45

4.3.10.1. Pb²⁺-seçici/A Mikrosensörün Potansiyometrik Davranışı ve Kalibrasyon Çalışması

Şekil 4.42'de sırasıyla 10⁻⁷-10⁻¹ mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Pb²⁺ çözeltilerine Pb²⁺-seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı ve kalibrasyon grafiği görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonrasında NPOE ve DOS ile hazırlanan

Pb^{2+} -seçici mikrosensörler arasında NPOE ile hazırlanan mikrosensörün daha iyi performans sergilediği tespit edilmiştir.

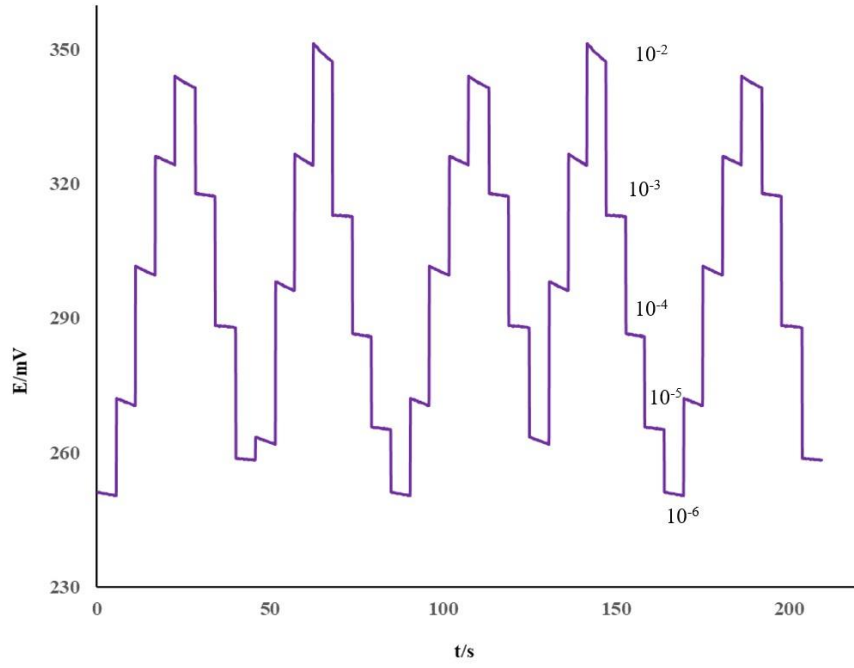


Şekil 4.42. Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı

Grafikte mikrosensörün geniş bir derişim aralığında ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-2} M) doğrusal davrandığı, çok düşük Pb^{2+} derişimlerine ($\sim 10^{-5}$ M) ölçüm yapabildiği ve kısa cevap zamanına (<20 s) sahip olduğu görülmektedir. Sensörün tayin sınırı IUPAC'a göre $1,3 \times 10^{-5}$ olduğu ve her logaritmik artışta derişim birimi için ortalama potansiyel değişimi $20,1 \pm 4,2$ mV ($R^2 = 0,9857$) olduğu hesaplanmıştır [62].

4.3.10.2. Pb^{2+} -seçici/A Mikrosensör İçin Potansiyometrik Parametreler

Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla standart 10^{-6} - 10^{-2} mol.L⁻¹ derişim aralığındaki standart Pb^{2+} çözeltilerinde dönüşümlü seri ölçümler alınmıştır. Bu amaçla düşük derişimden yüksek derişime doğru ve tekrar düşük derişime dönüş sırasıyla daldırılan ve 5 kez tekrarlanan Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün potansiyometrik davranışı Şekil 4.43.'te görülmektedir.



Şekil 4.43. Pb^{2+} -seçici/B mikrosensöre ait tekrarlanabilirlik grafiği

Geliştirilen Pb^{2+} -seçici/A mikrosensörün doğrusal çalışma aralığına karşılık gelen veriler incelendiğinde mikrosensörün doğrusal çalışma aralığında birbirine yakın ölçüde tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve sensörün tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

4.3.10.3. Pb²⁺-seçici/A Mikrosensör İçin Seçicilik Çalışması

Pb²⁺-seçici mikrosensörün seçicilik katsayıları ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [62]. Elde edilen logaritmik seçicilik katsayıları ($\log K_{Pb^{2+},X^{n+}}^{pot}$) Pb²⁺ iyonları için diğer katyonlara (Xⁿ⁺) göre Tablo 4.20’de özetlenmiştir. Mikrosensörün, seçicilik katsayısının logaritmik değerinin sıfırdan uzaklaştıkça daha seçici olduğunu ifade edilmektedir ve görüldüğü üzere değerler 0,0’ dan çok daha küçüktür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Pb²⁺-seçici mikrosensörün Pb²⁺ iyonlarına karşı, üzerinde çalışılan ve Tablo 4.20.’de listelenen tüm girişimci katyonlara göre oldukça seçici davrandığı; en çok ve en az girişim yapan türlerin sırası ile Zn²⁺ ve Na⁺ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.20. Pb²⁺-seçici mikrosensör için hesaplanan seçicilik katsayıları

İyon	$\log K_{Pb^{2+},X^{n+}}^{pot}$	İyon	$\log K_{Pb^{2+},X^{n+}}^{pot}$
Cr ³⁺	-3,44928	Mn ²⁺	-5,21739
NH ₄ ⁺	-4,13043	Cd ²⁺	-5,21739
K ⁺	-4,21739	Mg ²⁺	-5,30435
Al ³⁺	-4,44928	Ni ²⁺	-5,34783
Ca ²⁺	-4,47826	Co ²⁺	-5,34783
Zn ²⁺	-4,69565	Na ⁺	-5,65217
Cu ²⁺	-4,69565	Li ⁺	-7,43478

BÖLÜM 5. SONUÇ

Bu çalışmada *maaH* ve *crotH*'ın *vim* ligantlı literatürde bulunmayan dört yeni; $[\text{Mn}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) $[\text{Cd}(\text{maa})_2(\text{vim})_2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) ve $[\text{Pb}(\text{maa})_4(\text{vim})_2]$ (**4**) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi.

Sentezlenen komplekslerin benzer IR spektrum özelliklerine sahip oldukları gözlemlendi. FT-IR spektrumlarında metakrilik asitin ve krotonik asitin O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, metakrilik asitin ve krotonik 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. Kompleks **1**'in $\Delta\nu=111$ değeri ile kompleks **3**'ün de $\Delta\nu=119$ değeri ile karboksilat ligandının çift dişli olarak koordine olduğu, kompleks **2**'in ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$) $\Delta\nu=174$ değeri ile tek dişli koordine olduğu ve kompleks **4**'ün ise $\Delta\nu=148$ değeri ile karboksilat ligandının köprü ligantı olarak davrandığı tespit edilmiştir. FT-IR verileri X-Işınları verileri ile uyum içerisindedir.

Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri eş zamanlı olarak azot atmosferinde incelendiğinde, **1** ve **2** komplekslerin dört basamakta, **3** ve **4** komplekslerinin iki basamakta bozunduğu gözlemlendi. Yapılardan öncelikli olarak su molekülü, *akua* ve *vim* ligantının uzaklaştığı, son olarak da *maa* ve *crot* ligantının uzaklaştığı belirlendi. Kompleks **1** için nihai ürün MnO, kompleks **2** için CuO, kompleks **3** için Cd, kompleks **4** için ise PbO olduğu tespit edildi. Deneysel veriler ile teorik veriler uyum içerisindedir.

Sentezlenen komplekslerin X-ışını tek kristal verileri dikkate alındığında, merkez atomunun koordinasyon geometrisi **1** ve **3** komplekslerinde bozulmuş beşgen çiftpiramit, **2** kompleksi için bozulmuş karedüzlem, ve **4** kompleksinde ise her bir Pb(II) iyonu için bozulmuş beşgen piramit yapıda olduğu tespit edildi. **1**, **2**, **3** komplekslerinde mononükleer yapı görülürken **4** kompleksinde dinükleer yapı görülmektedir. **1** ve **3** komplekslerinde doymamış karboksilat ligantı *crot* çift dişli; **2** kompleksinde ise tek dişli olarak davranırken **4** kompleksinde doymamış karboksilat ligantı *maa*'nın çift dişli şelat ve üç dişli köprü ligantı olarak iki farklı bağlanma modu sergilediği görülmektedir. Komplekslerin tamamında nötral *vim* ligantı halka azot atomu üzerinden metale koordine olmuştur.

Sentezlenen kompleksler, metal içeren monomer olarak iyon baskılanmış polimer (IIP) sentezinde kullanıldı. Elde edilen polimerin yapıları FT-IR, termik analiz ve SEM-EDX yöntemleri ile aydınlatıldı. Yapılan analizler sonucunda metal içeren monomerlerin polimerleşerek yapıya katıldığı, baskılama öncesi ve baskılama sonrası polimerlerin benzer FT-IR spektrumu göstermesi neticesinde asitle muamelenin polimerik yapıyı bozmadığı tespit edildi.

Termik analiz verilerinden, metal çıkarma işlemi öncesi ve sonrası polimerlerin nihai ürünlerine bakıldığında metal iyonlarının başarıyla baskılandığı ve sonrasında metal iyonlarının yapıdan uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, metal çıkarma öncesi ve sonrası polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları arasında farklılık olması, metal çıkarılmamış polimerlerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlaması da metal baskılama işleminin başarıyla gerçekleştiğinin bir göstergesi olabilir.

IIP'lerin SEM-EDX verileri ile yüzey şekilleri değerlendirildi ve yapıları analiz edildi. Bütün polimerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde metal çıkarılmamış ve metal çıkarılmış IIP'lerin yüzey şekillerinin benzer olması, metal çıkarma işleminde asitle muamele sonucu polimer yapısının bozulmadığını göstermektedir. EDX verileri ise baskılama öncesi polimerlerde metal iyonlarının varlığını baskılama sonrası da yapıdan başarı ile uzaklaştığını göstermektedir.

Baskılama işlemi sonrasında baskılanan metale ait özel seçici bölgeler oluşturulması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda metal baskılanmış polimerler kullanılarak tümüyle katı-hal potansiyometrik mikrosensörler hazırlanmıştır. İyon baskılanmış polimerler iyonofor malzeme olarak potansiyometrik mikro sensör hazırlanmasında kullanılarak metal iyon seçici Mn(II)-IIP/ISE, Cu(II)-IIP/ISE, Cd(II)-IIP/ISE ve Pb(II)-IIP/ISE mikrosensörleri elde edilmiştir. Geliştirilen sensörünlerin tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı, cevap zamanı, sıcaklık çalışması, pH çalışma aralığı gibi bazı potansiyometrik performans özellikleri belirlenmiştir.

Pb(II)-IIP/ISE Pb^{2+} iyonu için geliştirilen mikrosensör literatürdeki Pb^{2+} seçici sensörlerle bazı potansiyometrik özellikleri bakımından karşılaştırılmış ve sonuç olarak yayın çalışması kapsamında sentezlenen $[Pb_2(maa)_4(vim)_2]$ (4) kompleksi ve bu kompleks kullanılarak hazırlanan Pb(II) iyon baskılanmış polimeri ve geliştirilen Pb(II)-IIP/ISE mikrosensör için hazırlanan makale Uluslararası SCI-Exp indeksinde taranan Polyhedron dergisinin Temmuz 2023 sayısında yayınlanmak üzere (DOI: 10.1016/j.poly.2023.116539) kabul edilmiş ve 7.7.2023 tarihinde yayınlanmıştır.

Mn^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için geliştirilen Mn(II)-IIP/ISE, Cu(II)-IIP/ISE ve Cd(II)-IIP/ISE mikrosensörleri literatürdeki Mn^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} seçici sensörlerle bazı potansiyometrik özellikleri bakımından karşılaştırılmış ve literatürdeki yerini alması için yayın çalışmaları devam etmektedir.

Sonuç olarak metal içeren monomer komplekslerinin sentezi ve polimerlerinin elektrokimyasal sensörlerde iyonofor malzeme olarak kullanımı koordinasyon bileşiklerinin uygulamaları için yenilikçi bir alan olarak kabul edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Findikoglu M.S., Fırat M., Chormey D.S., Turak F., C. Sahin and Bakirdere S., Water Air Soil. Pollut. 229, 37, 2018. doi:10.1007/s11270-018-3689-1.
- [2] Afkhami A., Shirzadmehr Madrakian A., T. and Bagheri H., J. Mol. Liq. 199, 108 2014. doi:10.1016/j.molliq.2014.08.027.
- [3] Bagheri H., Afkhami A., Shirzadmehr A., Khoshsafar H. and Ghaedi H., Int. J. Environ. Anal. Chem. 93, 578, 2013. doi:10.1080/03067319.2011.649741.
- [4] Wang L., Ding D., Salvi R., Roth J.A.. Nicotinamide adenine dinucleotide prevents neuroaxonal degeneration induced by manganese in cochlear organotypic cultures. NeuroToxicology 40 65–74. 2014
- [5] Kazi T.G., Afridi H.I., Kazi N., Jamali M.K., Arain M.B., Jalbani N., Kandhro G.A.. Copper, Chromium, Manganese, Iron, Nickel, and Zinc Levels in Biological Samples of Diabetes Mellitus Patients. Biol. Trace Elem. Res. 1-18, 122. 2008
- [6] Liu Y., Wu S.H., Hua C., Han X.. Effect of synergistic sorption of Cr (VI) and Mn (II) in aqueous solution using magnetic nanoparticles. Desalin. Water Treat. 52, 4183–4189. 2014
- [7] WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, Geneva, 3rd ed., 2008.
- [8] Yolcu M., Dere N., A Novel Copper Selective Sensor Based on Ion Imprinted 2-Vinylpyridine Polymer. Canadian Journal of Chemistry.2018 <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0178>
- [9] Cox P.A., The Elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment, Oxford University Press, New York, 1995.
- [10] Manahan, S. E. Environmental Chemistry, 6th ed. Lewis Publishers. Boca Raton, 1994.
- [11] Watson J. S., Separation Methods for Waste and Environmental Applications; Marcel Dekker: New York, 1999.
- [12] Lu Y. K., Yan. X.-K., An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. Anal. Chem., 76, 453-457, 2004. DOI: 10.1021/ac0347718

- [13] F. Li, H. Jiang, S. Zhang, An ion-imprinted silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a polysaccharide incorporated sol-gel process for selective separation of cadmium(II) from aqueous solution. *Talanta* 71 (4) (2007) 1487–1493, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.023>.
- [14] B. Liu, D. Wang, Y. Xu, G. Huang, Adsorption properties of Cd(II)-imprinted chitosan resin. *J. Mater. Sci.* 46 (5) (2011) 1535–1541, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4958-6>.
- [15] N. Zhang, B. Hu, Cadmium (II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta* 723 (2012) 54–60, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.027>.
- [16] R. A. Goyer and I. J. Chisolm, Lead, in *Metallic Contamination and Human Health*, Academic Press, New York, 1st ed, 1972.
- [17] Özcan A. S., Gök Ö., A. Özcan, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 161,499–509, 2009. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.002
- [18] Zhana X.-M., X. Zhao, Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research* 37, 3905–3912, 2003.
- [19] Qiu Y., Cheng H., Xu C., G. Sheng D., Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption. *Water Search* 42, 567 – 574, 2008. doi:10.1016/j.watres.2007.07.051
- [20] Issabayeva G., M. Aroua K., Sulaiman N. M., Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 155, 109–113, 2008. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.036
- [21] Luo X., Liu L., Deng F. and Luo S., Novel ion-imprinted polymer using crown ether as a functional monomer for selective removal of Pb(II) ions in real environmental water samples. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [22] Gatabi J., Sarrafi Y., M. Lakouraj M., Taghavi M., Facile and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network. *Chemosphere* 240, 124772, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124772>
- [23] Cui C., He M., Chen B., Hu B., Restricted accessed material-copper(II) ion

- imprinted polymer solid phase extraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of free Cu(II) in urine and serum samples. *Talanta*, 2013
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.027>
- [24] Masi S. D., Pennetta A., Guerreiro A., F. Canfarotta, Benedetto G. E. D., Malitesta C., Sensor based on electrosynthesis imprinted polymeric film for rapid and trace detection of copper(II) ions, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 307, 127648, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127648>
- [25] Zhua F., Li L., Xing J., Selective adsorption behavior of Cd(II) ion imprinted polymers synthesized by microwave-assisted inverse emulsion polymerization: Adsorption performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 321, 103–110, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.012>
- [26] Sala A., Brisset H., Margaillan A., Mullot J-U., Branger C., Electrochemical sensors modified with ion-imprinted polymers for metal ion detection, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* Volume 148, 116536, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116536>
- [27] Fu J., Chen L., Li J. and Zhanga Z., Current status and challenges of ion imprinting, *J. Mater. Chem. A*, 2015, DOI: 10.1039/C5TA02421H.
- [28] Ho C.-L., Wong W.-Y., Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. *Coordination Chemistry Reviews* 255 2469– 2502, 2011. doi:10.1016/j.ccr.2011.01.052
- [29] Eloi J.-C., Chabanne L., Whittell G. R., and Manners I., Metallopolymers with emerging applications. *Metarials today*, volumu 11, 4, 2008.
- [30] He H., Gan Q. and Feng C., Preparation and application of Ni(II) ion-imprinted silica gel polymer for selective separation of Ni(II) from aqueous solution, *RSC Adv.*, 7, 15102, 2017. DOI: 10.1039/c7ra00101k
- [31] Rao T. P., Kala R., Daniel S., Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta* 578 105–116, 2006.
- [32] Yusoff M. M., N. Mostapa R. N., Sarkar Md S., Biswas T. K., Rahman M. L., Arshad S. E., M. S Sarjadi Kulkarn, A. D., Synthesis of ion imprinted polymers for selective recognition and separation of rare earth metals, *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 35, No. 2, P. 177, 2017.
- [33] Guzinski M., Lisak G., Kupis J., Jasinski, A., Bochenska M., Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.044>

- [34] Tutulea-Anastasiu, M.D.; Wilson, D.; Valle, M.D.; Schreiner, C.M.; Cretescu, I. A Solid-Contact Ion Selective Electrode for Copper(II) Using a Succinimide Derivative as Ionophore. *Sensors* 13, 4367–4377, 2013.
- [35] Tang X., Wang P.-Y. and Buchter G., Ion-Selective Electrodes for Detection of Lead (II) in Drinking Water: A Mini-Review, *Environments*, 5, 95, 2018.
- [36] Kumar D. R., Dhakal G., Nguyen V. Q., Shim J.-J., Molecularly imprinted hornlike polymer@electrochemically reduced graphene oxide electrode for the highly selective determination of an antiemetic drug, *Anal. Chim. Acta* 1141, 71-82, 2021.
- [37] Ganjali H., Ganjali M.R., Alizadeh T., F. Norouzi P., Bio-Mimetic Cadmium Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Nano-Composite Sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 6085 – 6093, 2011.
- [38] Dzhardimalieva G. I., Pomogailo A. D., Macromolecular metal carboxylates, *Russian Chemical Reviews* 77 (3) 259-301, 2008.
- [39] Clegg W., Little I. R. and Straughan B. P., The Chain Polymeric Structure of Lead(II) Crotonate, *Acta Cryst. C* 42, 1319-1322, 1986.
- [40] Perec M., Baggio R. F., Pena O., Sartoris R. P., Calvo R., Synthesis and structures of four new compounds of the copper(II)–carboxylate–pyridinecarboxamide system, *Inorgan. Chim. Acta* 373, 117–123, 2011. doi:10.1016/j.ica.2011.03.065
- [41] Yolcu Z., Çıtlakoğlu M., Synthesis, Structural Characterization, Fluorescence Properties and Antimicrobial Activities of Dinuclear Zinc(II) Methacrylate Complexes with N-Donor Ligands, *Jour. of Mol. Struct. Volume* 1293, 136283, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136283>
- [42] Yolcu Z., Çıtlakoğlu M., Novel Cd(II) methacrylate monomer complex with 1-vinylimidazole: Synthesis, characterization and ion imprinted polymer applications, *Polyhedron* 205, 115322, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115322>
- [43] Çıtlakoğlu M., Yolcu Z., Synthesis and characterization of zinc(II) methacrylate monomer complex and adsorption properties of zinc(II) ion-imprinted polymer, *Volume* 555, 24 121605, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121605>
- [44] Cejner M. and Dobrowolski R., Ion-imprinted polymers: synthesis, characterization and applications, 2015
- [45] Cormack P. A.G., A. Elorza Z., Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal of Chromatography B*, 804, 173–182, .

- [46] Gatabi J., Sarrafi Y., Lakouraj M. M., Taghavi M., Facile and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network, *Chemosphere* 240, 124772, 2020.
- [47] Branger C., Meouche W., Margailan A., Recent advances on ion-imprinted polymers, *Reactive & Functional Polymers*, 2013.
- [48] Xi Y., Luo Y., J. Luo and X. Luo, Removal of Cadmium(II) from Wastewater Using Novel Cadmium Ion-Imprinted Polymers, *J. Chem. Eng. Data*, 2015.
- [49] Kusumkar V. V., Galambos M., Viglasov E., Dano M. and Smelkova J., Ion-Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization, and Adsorption of Radionuclides *Materials*, 14, 1083, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14051083>
- [50] Abu-Dalo M. A., Salam A. A., Nassory N. S., Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper(II), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 6780 – 6793, 2015.
- [51] Ivani S. A. R., Darroudi A., Zavar M. H. A., Zohuri G., Ashraf N., Ion imprinted polymer based potentiometric sensor for the trace determination of Cadmium (II) ions, *Arabian Journal of Chemistry* 10, S864–S869, 2017.
- [52] Ardalani M., Shamsipur M. and Besharati-Seidani A., A new generation of highly sensitive potentiometric sensors based on ion imprinted polymeric nanoparticles/multiwall carbon nanotubes/polyaniline/graphite electrode for subnanomolar detection of lead(II) ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114788>
- [53] Bahrami A., Besharati-Seidani A., Abbaspour A., Shamsipur M., A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads., *Electrochimica Acta* 118, 92–99, 2014.
- [54] Peshkova M. A., Mikhelson K. N., Solvent polymeric membrane ion-selective electrodes undergalvanostatic control: Powerful tool for analysis of extremely diluted samples, *Electrochimica Acta* 110, 829– 835, 2013.
- [55] Prasad K., Kala R., Rao T. P., Naidu G.R.K., Ion imprinted polymer based ion-selective electrode for the trace determination of dysprosium(III) ions, *Analytica Chimica Acta* 566, 69–74, 2006.
- [56] Hamidi N., Alizadeh T. and Madani M., A Novel Potentiometric Ni²⁺-Sensor based on a Ni²⁺ Ion-Imprinted Polymer, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, Vol. 10, No. 2, 281-291, 2018.
- [57] Metilda P., Prasad K., Kala R., Gladis J.M., Rao T. P., Naidu G.R.K., Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 582, 147–153, 2007.

- [58] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fifth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 74-77. 1997.
- [59] Clegg W., Little I. R., and Straughan B. P., Zinc Carboxylate Complexes: Structural Characterization of the Mixed-Metal Linear Trinuclear Complexes $MZn_2(\text{crot})(\text{base})$, ($M = \text{Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr}$; $\text{crot}^- = \text{Crotonate}^-$; Base = Quinoline, 6-Methylquinoline). *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1916-1923
- [60] Escrivá E., M. Sanja, J.V. Folgado and García-Lozano J., Structural, Spectroscopic and magnetic characterization of Aquabis(crotonato)bis(inidazole)Copper(II). *Polyhedron* Vol. 15. No. 19, pp. 3271-3276, 1996.
- [61] Mahapatra P., Bauza A., Frontera A., Drew M. G.B., Ghosh A., Syntheses of Four New Asymmetric Schiff Bases and Their Cu(II) Complexes: Theoretical Calculations to Rationalize the Packing of Molecules in the Crystal. *Inorganica Chimica Acta* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.035>
- [62] Buck R.P., Lindner E., IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, *Pure Appl. Chem.* 66 (12) (1994) 2527–2536, <https://doi.org/10.1351/pac199466122527>.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaokul eğitimini Giresun Kanuni İlk Öğretim okulunda tamamladı. Lise eğitimini Giresun Atatürk Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini 2009 yılında başladığı Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesinde Kimya bölümünde 2013’de tamamladı. 2014 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde başladığı Yüksek-Lisans eğitimini 2017 yılında tamamladı. 2018 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde başladığı Doktora programına devam etmektedir. 2023 Mayıs ayında Reaksiyon Kimya A.Ş’de Ar-Ge Biriminde çalışmaya başladı.