

**1,10-FENANTROLİN VE ETİLENDİAMİN
İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI BAZI GEÇİŞ
METAL-SÜKSİNATO KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SELÇUK DEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,10-FENANTROLİN VE ETİLENDİAMİN İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI BAZI
GEÇİŞ METAL-SÜKSİNATO KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SELÇUK DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. VEYSEL T. YILMAZ

SAMSUN-2001

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

105758

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 03/09/2001 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : *Prof. Dr. Veysel F. Yılmaz*
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Üye : *Doç. Dr. Ahmet Bulut*

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Ömer ANDAÇ*

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

A. Nur Onar
17/10/2001

Prof. Dr. A. Nur ONAR
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**1,10-FENANTROLİN VE ETİLENDİAMİN İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI
BAZI GEÇİŞ METAL-SÜKSİNATO KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ÖZET

Süksinik asitin iyonlaşmasıyla oluşan süksinat (suc) anyonunun, 1,10-fenantrolin (phen) ve etilendiamin (en) içeren karışık ligantlı Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenerek, spektroskopik ve termik özellikleri incelendi.

Metal kompleksleri, metal süksinatlar ve amin ligantlarını içeren çözeltilerin karıştırılmasıyla hazırlandı. Komplekslerin manyetik duyarlıkları ölçülerek spin manyetik momentleri hesaplandı. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik, Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin ise beklenildiği gibi diyamanyetik olduğu belirlendi. Komplekslerin elementel analiz, IR ve UV-VIS çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar sonucunda Co(II) ve Ni(II)-phen kompleksleri ile Cu(II) ve Zn(II)-en komplekslerinin oktahedral, diğerlerinin ise tetrahedral geometriye sahip oldukları önerildi. Komplekslerde Metal:suc oranı 1:1'dir. M-phen oranının Co(II) ve Ni(II) kompleksi için 1:2, diğerleri için 1:1 olduğu belirlendi. en kompleksleri için M-en oranının Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde 1:2, Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise 1:1 olduğu tespit edildi.

Komplekslerin IR spektrumlarında, suc ligantına ait olan asimetric ve simetric karboksilat gerilme frekansları arasındaki farka bakılarak ligantın metale kaç dişli olarak bağlandığı açıklandı.

Komplekslerin termik davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Bu çalışmalar sonucunda, hidrat veya ligant suyu içeren komplekslerin öncelikle sularını kaybettikleri, daha sonra da amin ligantlarının ayrılmasıyla kararlı metal-süksinat ara ürününün oluştuğu belirlendi. Bu ara ürünlerin de daha yüksek sıcaklıklarda, karşılık gelen metal oksitleri oluşturmak üzere bozunduğu belirlendi.

Elde edilen kristallerden aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 hidrat. monobütanol; $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ kompleksinin yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı. Çözücü olarak kullanılan bütanol

moleküllerinden bir tanesinin de kompleksin yapısına dahil olarak kristali hidrojen bağlarıyla kararlı kıldığı görüldü. Bu komplekste Co(II) iyonu bir su, bir suc ve iki phen ligantı içeren bozulmuş oktahedronun merkezindedir. suc ligantı negatif yüklü oksijen atomlarından birini kullanarak metale tek dişli olarak bağlanmıştır. phen ise N atomlarından iki dişli olarak metali koordine etmiştir. Yapıda kristal suları da bulunmaktadır.

Ayrıca tetraaquabis(1,10-fenantrolin)-di- μ -süksinato-di-mangan(II) dihidrat kristalinin yapısı da tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı. Bu kompleks dimerik olarak kristallenmektedir. suc ligantları ise şelatlayıcı ve köprü olarak metal iyonunu negatif yüklü oksijen atomları üzerinden koordine etmiştir. Molekül geometrisi aşırı bozulmuş oktahedrondur.

Anahtar kelimeler: süksinat kompleksleri, süksinato, metal süksinatlar, 1,10-fenantrolin ve etilendiamin kompleksleri .

**SYNTHESIS, SPECTROSKOPIC EXAMINATION AND THERMAL
BEHAVIOUR OF SOME MIXED LIGAND METAL-SUCCINATO
COMPLEXES WITH 1,10-PHENANTHROLINE AND ETHYLENDIAMINE**

ABSTRACT

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes of succinate (suc) with 1,10-phenanthroline (phen) and ethylenediamine (en) have been prepared and characterized by means of spectroscopic and thermal methods.

Metal complexes have been prepared by mixing the metal-succinates and amine ligands. Spin-only magnetic moments of the complexes were calculated by measuring their magnetic susceptibility. The Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes found to be paramagnetic while the Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes were diamagnetic, as expected. Elemental analysis, IR and UV-VIS studies of the complexes were carried out. From these observation it was suggested that the Ni(II), Co(II) complexes with phen and Cu(II) and Zn(II) complexes with en have octahedral geometry while the others have tetrahedral. Metal-suc ratio were 1:1 for all complexes. M-phen ratio were 1:2 for Co(II) and Ni(II) complexes, but 1:1 for the others. M-en ratio were found 1:2 for Cu(II) and Zn(II) complexes, but 1:1 for Ni(II), Cd(II) and Hg(II) complexes.

The frequency changes of COO⁻ vibrations of the suc ligand were used to explain its coordination behaviour.

Thermal behaviour of the complexes were studied by TG, DTG and DTA techniques in static air atmosphere. The thermal decomposition behaviour of the complexes may be summarized as follows. They lose their lattice and/or ligand water molecules in the first stage of decomposition. At the next stage, complexes form stable metal(II)-sucs after elimination of amin ligands. Finally, the decompositions come to end to give the respective metal oxides.

The structure of [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1.5H₂O.C₄H₁₀O complex was determined by single crystal X-ray diffraction method. It crystallizes as a monobutanol solvate. In the complex, the cobalt ion lies on the centre and shows a distorted octahedral coordination with one aqua, one suc and two phen ligands. The suc acts as a monodentate ligand through one of the negatively charged O atoms, while phen behaves

as N-donor bidentate ligand. The crystal also contains disordered lattice water molecules and the structure is stabilized by extensive hydrogen bonding to form a three-dimensional infinite network.

And also crystal structure of tetraaquabis(1,10-phenanthroline)-di- μ -succinato-di-manganese(II) dihydrate complex was determined by single crystal X-ray diffraction method. It crystallizes in a dimeric form and the suc ligands behave as chelating and bridging by using their negatively charged O atoms. The coordination geometry is found as a hardly distorted octahedron.

Keywords: succinate complexes, succinato, metal succinates, ethylenediamine and 1,10-phenanthroline complexes.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bilgi, tecrübe ve mesaisini benimle paylaşan, maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen, ayrıca bilimsel çalışma disiplini kazanmamı sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Kristal yapının aydınlatılmasındaki özel katkısından dolayı sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer ANDAÇ' a ve kristal verilerini toplayarak yapının aydınlatılmasına yardımcı olan sayın Dr. William T.A. HARRISON' a teşekkür ederim.

Katkı ve desteklerinden dolayı araştırma görevlileri Yıldırım TOPCU, Fatih YILMAZ ve Ahmet KARADAĞ' a ayrıca tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan ve çalışmalarım sırasında ilgi ve desteklerini esirgemeyen tüm aileme teşekkür ederim.

19 Mayıs Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına bu çalışmaya verdiği destek için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
1.1. Süksinik Asit Sentez Yöntemleri	5
1.2. Asitlik.....	7
1.3. Süksinik Asitin Ligant Davranışı	8
1.4. Literatürde Süksinik Asit-Metal Kompleksleri	8
1.5. Çalışmanın Amacı	14
2. MATERYAL VE METOT	15
2.1. Materyal	15
2.2. Metot.....	15
2.2.1. Metal-Süksinat Komplekslerinin Hazırlanması.....	15
2.2.2. Karışık Liganthlı Komplekslerin Hazırlanması.....	15
2.3. Kullanılan Cihazlar	16
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	18
3.1. Sentez ve Özellikler	18
3.2. Manyetik Çalışmalar.....	20
3.3. UV-VIS Çalışmaları	21
3.4. İnfrared (IR) Çalışmaları.....	28
3.5. Kristal Çalışmaları.....	39
3.5.1. Aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 hidrat monobütanol Kristalinin Yapısı	39
3.5.2. Tetraaquabis(1,10-fenantrolin)-di- μ -süksinato-di-mangan(II) dihidrat Kristalinin Yapısı.....	45
3.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar	48

3.7. Termik Analiz Çalışmaları.....	51
3.7.1. Metal-phen-suc Komplekslerinin Termik Özellikleri.....	52
3.7.2. Metal-en-suc Komplekslerinin Termik Özellikleri.....	58
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
5. KAYNAKLAR.....	68
6. ÖZGEÇMİŞ.....	73



SİMGE VE KISALTMALAR

asim	:	Asimetrik
bipy	:	2,2'-Bipiridin
DTA	:	Türevsel Termik Analiz
DTG	:	Türevsel Termogravimetri
en	:	Etilendiamin
KoA	:	Koenzim A
ORTEP	:	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program (Kristal yapısı çizim programı)
phen	:	1,10-Fenantrolin
sim	:	Simetrik
suc	:	Süksinat ($C_4H_4O_4^{-2}$)
TCA	:	Trikarboksilik Asit Döngüsü
TG	:	Termogravimetri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Sitrik Asit Devri Reaksiyonları.....	4
Şekil 1.2 Sitrik Asit Devrinin Biyosentetik Rollerini	5
Şekil 1.3. Alkollerin ve Karboksilik Asitlerin Ayrışma Reaksiyonları	7
Şekil 3.1. Sodyum Süksinat Hekza Hidrat Tuzunun UV-VIS Spektrumu.....	22
Şekil 3.2. Etilendiamin Ligantının UV-VIS Spektrumu	23
Şekil 3.3. 1,10-Fenantrolin Ligantının UV-VIS Spektrumu	23
Şekil 3.4 [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu..	24
Şekil 3.5. [Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu....	24
Şekil 3.6. [Cu(suc)(phen)] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu.....	25
Şekil 3.7. [Ni(suc)(en)].2H ₂ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	25
Şekil 3.8. [Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu	26
Şekil 3.9. [Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu.....	26
Şekil 3.10. [Cd(suc)(en)].H ₂ O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu.....	27
Şekil 3.11. Süksinik Asitin IR Spektrumu.	31
Şekil 3.12. Sodyum Süksinat Tuzunun IR Spektrumu.....	31
Şekil 3.13. [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	32
Şekil 3.14. [Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksinin IR Spektrumu	32
Şekil 3.15. [Cu(suc)(phen)] Kompleksinin IR Spektrumu.....	33
Şekil 3.16. [Zn(suc)(phen)] Kompleksinin IR Spektrumu	33
Şekil 3.17. [Cd(suc)(phen)].H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu	34
Şekil 3.18. [Hg(suc)(phen)].2H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.19. [Ni(suc)(en)].2H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.20. [Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.21. [Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.22. [Cd(suc)(en)].H ₂ O Kompleksinin IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.23. [Hg(suc)(en)] Kompleksinin IR Spektrumu	37
Şekil 3.24. Aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 su monobütanol Kompleksinin ORTEP Diyagramı	44
Şekil 3.25. Tetraaquabis(1,10-fenantrolin)di-μ-süksinato-dimangan(II) dihidrat Kristalinin ORTEP Diyagramı.....	47

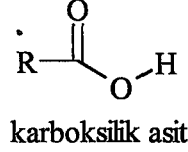
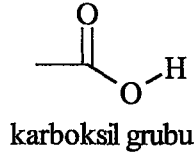
Şekil 3.26. [Cu(phen)(suc)] Kompleksi İçin Önerilen Yapılar.....	48
Şekil 3.27. [M(phen)(suc)] Kompleksleri İçin Önerilen Yapı.....	49
Şekil 3.28. [Ni(en)(suc)] Kompleksi İçin Önerilen Yapılar	49
Şekil 3.29. [Cu(en) ₂ (suc)] Kompleksi İçin Önerilen Yapılar	49
Şekil 3.30. [Zn(en) ₂ (suc)] Kompleksi İçin Önerilen Yapılar	50
Şekil 3.31. [Cd(en)(suc)] Kompleksi İçin Önerilen Yapılar	50
Şekil 3.32. Süksinik Asitin Termal Bozunması.....	51
Şekil 3.33. Süksinik Asitin Termik Analiz Eğrileri	52
Şekil 3.34. [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O ' in Termik Analiz Eğrileri	53
Şekil 3.35. [Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O ' in Termik Analiz Eğrileri.....	54
Şekil 3.36. [Cu(suc)(phen)] Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	55
Şekil 3.37. [Zn(suc)(phen)] Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	56
Şekil 3.38. [Cd(suc)(phen)].H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	57
Şekil 3.39. [Hg(suc)(phen)].2H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	58
Şekil 3.40. [Ni(suc)(en)].2H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri.....	59
Şekil 3.41. [Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	60
Şekil 3.42. [Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	61
Şekil 3.43. [Cd(suc)(en)].H ₂ O Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	62
Şekil 3.44. [Hg(suc)(en)] Kompleksinin Termik Analiz Eğrileri	62

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo.1. Bazı Dikarboksilik Asitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kullanım Alanları	2
Tablo 3.1. <i>phen</i> ve <i>en</i> İçeren Karışık Liganlı Metal-Süksinat Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları.....	19
Tablo 3.2. <i>phen</i> ve <i>en</i> İçeren Metal-Süksinat Komplekslerinin Manyetik Özellikleri.	20
Tablo 3.3. Çalışmada Kullanılan Ligantlar ve Sentezlenen Komplekslerdeki Elektronik Geçişler	22
Tablo 3.4. <i>phen</i> ve <i>en</i> İçeren Karışık Liganlı Metal-Süksinat Komplekslerinin IR Verileri	38
Tablo 3.5. [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O İçin Kristalografik Veriler.....	41
Tablo 3.6. [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksi İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açılımları (°)	42
Tablo 3.7. [Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O Kompleksi İçin Hidrojen Bağları.	43
Tablo 3. 8. <i>phen</i> ve <i>en</i> İçeren Metal-Süksinat Komplekslerinin Bozunma Sıcaklıkları	63
Tablo 3. 9. <i>phen</i> İçeren Metal-Süksinat Komplekslerinin Statik Oksijen Atmosferinde Bozunmaları İçin Elde Edilen Termoanalitik Veriler.....	64
Tablo 3.10. <i>en</i> İçeren Metal-Süksinat Komplekslerinin Statik Oksijen Atmosferinde Bozunmaları İçin Elde Edilen Termoanalitik Veriler.....	65

1. GİRİŞ

Karboksil grubu içeren ve belirli ölçüde asidik özellik gösteren bileşikler karboksilik asitler olarak adlandırılır.



Dikarboksilik asitler ise (bazen diasit olarak adlandırılır) iki karboksil grubu içeren bileşiklerdir. İsimlendirmede, sistematik adlarından daha çok yaygın adları tercih edilir. Önemlileri okzalik, malonik, süksinik, glutarik, adipik ve pimelik asittir. Bazı dikarboksilik asitlerin adları, fiziksel özellikleri ve kullanım alanları Tablo 1.1’de verilmiştir.

Süksinik asit, (HOOC-(CH₂)₂-COOH) iki karboksil grubu içermekte olup IUPAC Sistemine göre adı *bütandioik asit*dir. Adını elde edildiği “succinium” “amber” den alır. Amber, ağaçlar tarafından hastalıklara ve böcek istilasına karşı üretilen bir çeşit reçine olup uzun yıllar yeraltında katılaşmış ve kuvvetlenmiştir. Çoğu zaman değerli mücevher zannedilmesine rağmen gerçekte fosilleşmiş, diğer maddelere göre yapısı çok az değişen organik bir maddedir. Yoğun ıslak tabakalarda, özellikle nehir deltalarındaki kum tabakalarının altında bulunur. Yeryüzünde yüzlerce amber madeni olmasına rağmen sadece yirmi tanesi ticari öneme haizdir.

Süksinik asit katı, renksiz kristaller halinde olup erime noktası 185°C’dir ve 235°C’de kaynar. Çeşitli fosil reçinelerinde, linyitlerde, su yosunları, mantarlar, likenler, ruhubarb, olgunlaşmamış üzüm ve domates gibi bitkilerde ve canlıların vücut sıvılarında bulunur. 100 g suda 6 g süksinik asit çözünmektedir. Alkolde daha iyi çözünür. Organik setezlerde, ilaç ve parfüm üretiminde ayrıca yükseltgenmeye karşı dayanıklı olduklarından lak ve boya imalinde kullanılmaktadır (1-5).

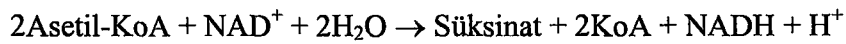
Tablo 1.1. Bazı dikarboksilik asitlerin fiziksel özellikleri ve kullanım alanları

İsim	Formül	Erime Noktası (°C)	Asitlik Sabiti (25°C)		Çözünürlük (g/100 g H ₂ O)	Ticari kullanım alanı
			$K_1 \times 10^3$	$K_2 \times 10^3$		
<i>Asetik asit</i> *	CH ₃ COOH	16,6	1,8			
Okzalik (Etandioik) asit	HOOC-COOH	189	3500	5,3	9	Analitik, indirgeyici ve ağartıcı (pas, boya, vernik ve mürekkep temizleyici)
Malonik (Propandioik) asit	HOOC-CH ₂ -COOH	136 boz.	171	0,22	74	Karboksilik asit ve barbitüratların sentezinde etil esteri şeklinde
Süksinik (Butandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	185	6,6	0,25	6	Lak ve boya imalinde
Glutarik (pentandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	98	4,7	0,29	64	
Adipik (Hegzandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	152	3,7	0,24	2	Kondenzasyon polimerizasyonunda (özellikle naylon 66 ve polietilen köpük),
Pimelik (Heptandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	105	3,4	0,26	5	
Suberik (Oktandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	142	3,0	0,30≡		
Azelaik (Dekandioik) asit	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	106	2,5	0,30≡		
Maleik (cis-2-butendioik) asit	$\begin{matrix} H & H \\ & \\ HOOC-C=C-COOH \end{matrix}$	130	1170	0,026	79	Diels-Alder dien sentezinde anhidritleri şeklinde
Fumarik (trans-2-butendioik) asit	$\begin{matrix} H & & H \\ & & \\ HOOC-C=C-COOH \\ H \end{matrix}$	Süb. 200	93	2,9	0,7	

* Karşılaştırma amacıyla verilmiştir

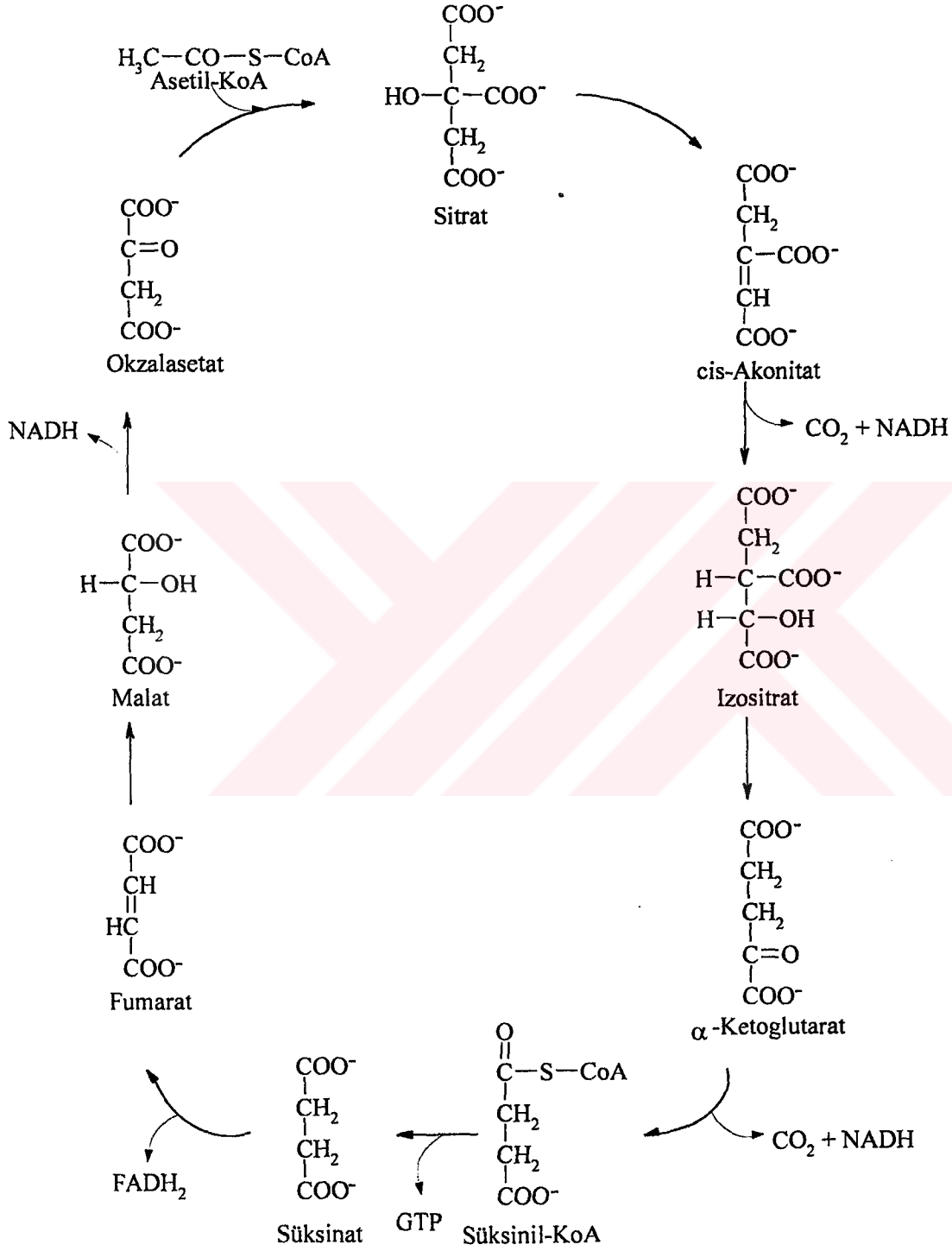
Süksinik asit canlı vücudunda süksinat anyonu, ($C_4H_4O_4^{2-}$), halinde bulunmaktadır. Özellikle sitrik asit döngüsü'nde [Krebs döngüsü, TCA (trikarboksilik asit döngüsü)] yer alır. Sitrik asit döngüsünün temel fonksiyonu karbonhidrat, lipid ve protein gibi yakıt bileşiklerini oksidasyonunun en son ortak yolu olmasıdır. Bunun nedeni, glukoz, yağ asitleri ve birçok amino asidin asetil-KoA'ya ya da döngünün ara ürünlerinden birine metabolize olmalarıdır. TCA devri biyosentezde kullanılan ara bileşiklerini sağladığı gibi glukoneogenez, transaminasyon, deaminasyon ve lipogenez'de de önemli rol oynar. Bu olayların bazıları birçok dokuda gerçekleşir; ancak karaciğer dokusu, olayların hepsinin önemli derecede geliştiği tek dokudur. Şekil 1.1'de Sitrik asit devri reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir. TCA devrinin biyosenteze sağladığı ara ürünlere örnek olarak porfirinlerdeki karbon atomları verilebilir. Bu karbon atomlarının çoğu Asetil-KoA'dan gelmektedir. Amino asitlerin bir çoğu α -ketoglutarattan ve okzalasetattan türetilir. Bu arada sitrik asit devrinin biyosentez olaylarında kullanılan ara bileşiklerinin telafi edilmesi gerekir. Aksi takdirde TCA devri devam etmez. Mesela, okzalasetat protein sentezinde kullanılmak üzere amino asitlere çevrildiği zaman, eğer yeniden okzalasetat üretilmezse TCA devri durur. Memelilerde asetil-KoA'dan okzalasetat ve diğer TCA devri ara bileşiklerini sentezleyecek enzimler yoktur. Bunun yerine pirüvat, pirüvat karboksilaz enzimi katalizörlüğü ile okzalasetata çevrilir. Şekil 1.2 ise Sitrik asit devrinin biyosentetik görevlerini göstermektedir.

Gliksalat döngüsünde de süksinat yer almaktadır. Bu döngüde iki asetil-KoA kullanılır ve biyosentetik yolda [özellikle glukoneogenezde (karbonhidrat olmayan maddelerin, glikoz veya glikojene çevrilmesinden sorumlu olan mekanizmalar) ön bileşik olarak] kullanılacak bir süksinat ve oksidatif fosforilasyon ile ADP'nin fosforilasyonu ile sonuçlanacak elektron taşıyıcı bir NADH meydana gelir.

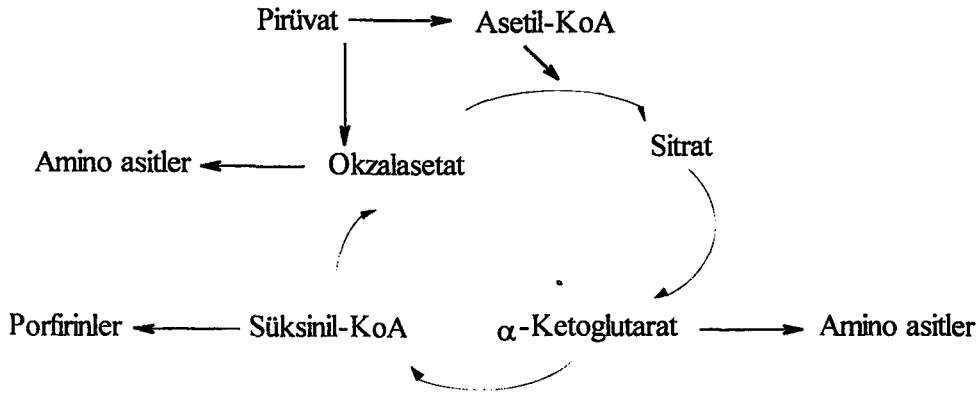


Gliksalat döngüsü hücreye hem enerji hem de dört karbonlu bir biyosentetik ara bileşik olan süksinatı sağlar. Gliksalat döngüsüne hayvan organizmalarında rastlanılmamasına rağmen, yüksek bitki tohumlarında çok rastlanır. Bu tohumlarda trigliserid depolarındaki yağ asitlerinden türetilen asetil birimleri, süksinat yoluyla

karbonhidratlara çevrilir (6,7).



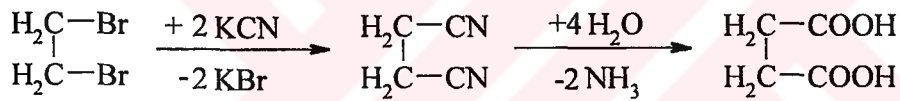
Şekil 1.1. Sitririk asit devri reaksiyonları



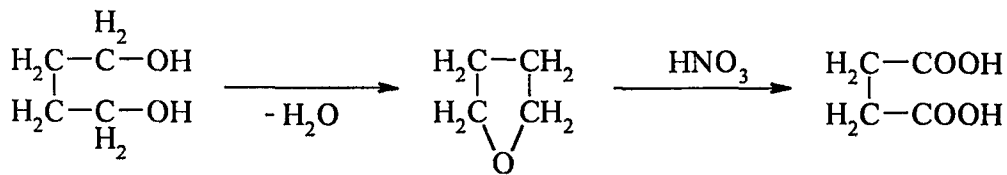
Şekil 1.2 Sitrik asit devrinin biosentetik rolleri

1.1. Süksinik Asit Sentez Yöntemleri

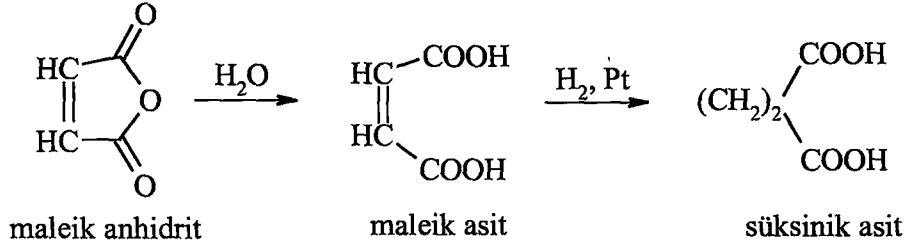
Süksinik asit, etilen dibromür ve potasyum siyanürün etkileştirilmesiyle oluşan süksinonitrilin asit hidroliziyle elde edilebilir.



Bütan-1,4-diol veya anhidritinin (tetrahidrofuran, THF) nitrik asitle yükseltgenmesi sonucu yine süksinik asit ele geçer.



Endüstriyel olarak süksinik asit, n-bütanın maleik anhidrite oksitlendiği hidrokarbonlara dayalı bir yöntemle elde edilmektedir. Daha sonra maleik anhidrit hidratlanarak maleik asit elde edilmekte, en son basamakta ise hidrojenlenerek süksinik asite dönüştürülmektedir (5). Maleik asit laboratuvar şartlarında da süksinik asite dönüştürülebilir.



Mısır şurubundan elde edilen glukoz kullanılarak da fermantasyonla süksinik asit elde edilmesine rağmen ticari olarak ekonomik değildir. Amerikan Enerji Bölümü (DOE), kimya endüstrisi ile tarımsal toplum arasında birleştirici rol oynayarak (AF) *alternatif besin stokları* projesini başlatmıştır. Projenin amacı yenilenebilir kaynaklardan yararlanarak ucuz ve endüstriyel öneme haiz biyoteknolojik üretim gerçekleştirebilmektir. Bu amaç için beş üyeli bir konsorsiyum kurulmuş olup üyelerinden “Argone” firması uygun genetik teknikler kullanarak, daha fazla süksinik asit üretebilecek organizmalar geliştirmektedir. Elektrodializ teknikleri, ürünün ayrıştırılmasında kullanılmakta olup uygun dönüşümlerle düşük maliyetli ve yüksek kaliteli ara ürün sentezi için geliştirilmiştir. Argone şirketi yeni, düşük ağırlıklı poliester türevleri de üretmektedir. Böylece süksinik asit pazarı büyük oranda artacaktır.

Geleneksel teknolojiye saflaştırmanın ilk basamağında kalsiyum süksinat içeren fermantasyon şurubuna sülfürik asit eklenmektedir. Bu basamakta çok fazla miktarda kalsiyum sülfat ele geçer. Bu atık ürün aynı zamanda endüstriyel ölçekli bir problemdir. Diğer yeni teknolojiler de çeşitli türde atık ürünler vermektedir. Buna karşılık Argone şirketinin kullandığı özel saflaştırma yöntemi, süksinik asiti etkili ve ekonomik olarak saflaştırmakta, ayrıca atık madde de üretmemektedir. Ekonomik yönden olaya bakıldığında, bu saflaştırma yönteminin üretim maliyetini 6 sent/lb düşürdüğü görülmektedir. Uygulanabilir ikinci saflaştırma metotları üzerinde çalışmalar devam etmekte olup süksinik asitin biyolojik katalizörler kullanılarak üretimi, yeni biyokatalizörlerin geliştirilmesine öncülük etmektedir.

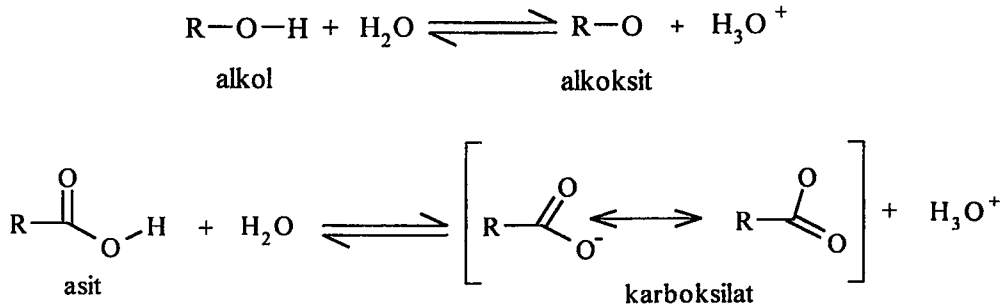
Şirket karbonhidratları süksinik asite ve oradan da 1,4-bütandiole dönüştürecek komplike sistemler için çalışmalarını sürdürmektedir (8).

1.2. Asitlik

Basit karboksilik asitlerin pKa değerleri yaklaşık 5 ($K_a = 10^{-5}$) civarındadır. Örneğin zayıf bir asit olan asetik asit için pKa 4,7 ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) gibi düşük bir değerdir.

Dikarboksilli asitlerden ilk ikisi olan oksalik ve malonik asit, asetik asitten daha kuvvetlidir. İkinci karboksil grubu birinciye komşu ya da yakın ise birincinin elektronlarını çeker. İndüktif etki denen bu olay karboksil grupları birbirinden uzaklaştıkça (araya giren metilen grubu sayısı arttıkça) zayıflar. Elektron çekici karboksil grubu, elektronunu çektiği grubu pozitifleştirir ve iyonlaşmasını kolaylaştırır. Birinci karboksil grubu iyonlaştıktan sonra ikincinin iyonlaşması zorlaşır. Çünkü birincinin iyonlaşmasıyla oluşan negatif yük ikinci hidrojenin uzaklaşmasını engelleyici yönde etki yapar. Bu nedenle ikinci iyonlaşma sabiti (K_2) birinciden (K_1) çok daha küçüktür.

Karboksilik asitler, HCl, HNO₃, ve H₂SO₄ gibi mineral asitler kadar asidik olmasalar da nötral fonksiyonel grup içeren diğer moleküllere göre çok daha fazla asidiktir. Örneğin alkollerin pKa değerleri 16 ile 18 arasındadır. Bu değere göre asetik asit (pKa 4,7) en asidik alkollerden de daha fazla asidiktir. Gerçekte derişik asetik asit bile deriye temas ettiğinde ciddi yanıklara neden olmaktadır. Bir karboksilik asit veya alkolün asitliği O – H bağının kırılması ve sonuçta proton salınımıyla gerçekleşir. Fakat karboksilik asitin ayrışmasıyla oluşan karboksilat iyonundaki negatif yük iki oksijen arasında eşit şekilde dağılırken alkoksit iyonunda bu gerçekleşmez. Karboksilat iyonunun delokalize olabilme yeteneği onu alkoksitten daha kararlı yapar (Şekil 1.3). Bu yüzden karboksilik asitin karboksilat iyonu vermek üzere iyonlaşması alkoksit oluşmasından daha az endotermiktir (4).



Şekil 1.3. Alkollerin ve karboksilik asitlerin ayrışma reaksiyonları

1.3. Süksinik Asitin Ligant Davranışı

Süksinik asitin iyonlaşmasıyla oluşan suc anyonu çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metalleri koordine edebilir. Bağlanma modu IR spektrumlarında, karboksilat anyonunun serbest ve metale bağlı olduğu hallerdeki asimetric ve simetric karbonil titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) kullanılarak tahmin edilmeye çalışılmaktadır. $\Delta\nu$ 'ye ilişkin değerlendirmeler Bölüm 3.4'de verilmektedir.

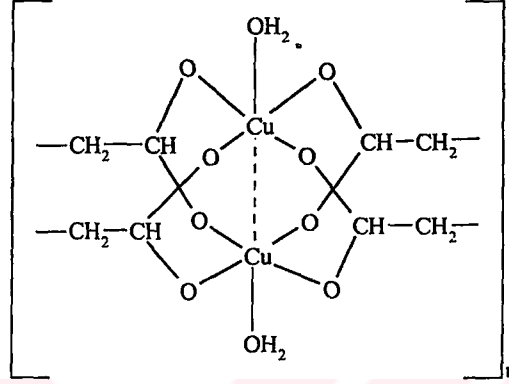
1.4. Literatürde Süksinik Asit-Metal Kompleksleri

Süksinik asitin kristal yapısı ve alkali metallerle verdiği tuzların kristal yapıları üzerinde çok çalışılmıştır. Örneğin, Kalsbeek (9) kısmen dötörolanmış Na ve Rb hidrojen süksinatları, Leviel ve Auvert (10) ise süksinik asitin 300 K ve 77 K'de nötron difraksiyonu ve hidrojen bağlarını çalışmışlardır. Bunların yanında Fonseca ve arkadaşları (11) ile Montserrat ve arkadaşları (12) $2\text{Na}^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kutzke ve arkadaşları (13) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, Karipides ve Reed (14) $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fonseca ve arkadaşları (15) $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve Klapper ile Küppers (16) $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ bileşiğinin yapısını X-ışınları tek kristal metoduyla aydınlatmışlardır.

Süksinik asitin Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri 1900' lü yılların başında sentezlenmiş olup $\text{MC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilmişlerdir (17-19). Komplekslerdeki n'nin sayısal değeri sentez şartlarına göre değişebilmektedir.

Cu(II)-suc yeşil-mavi toz olarak sentezlenmiştir. Susuz $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ suda az çözünmekte olup 473 K'e kadar dayanıklıdır. Amonyak ile genel formülü $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot n\text{NH}_3$ (n=1-6) olan kompleksler vermektedir. Ayrıca formülü $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ olan piridin kompleksi de sentezlenmiştir. Anyonik komplekslerinin ise kararsız olduğu bilinmektedir. Bunlara örnek olarak $\text{K}_4[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ verilebilir (17,20). 1965 yılında ise O'Conner ve Maslen (21) Cu(II)-suc dihidrat kristalini sentezleyerek yapısını X-ışınları tek kristal metoduyla aydınlatmışlar ve manyetik moment sonuçlarıyla dikarboksilik asit-Cu komplekslerinin yapıları arasında ilişki kurmuşlardır. Bu komplekste bakırın koordinasyon sayısı altıdır. Bir bakır etrafında beş oksijen atomu bulunmakta olup

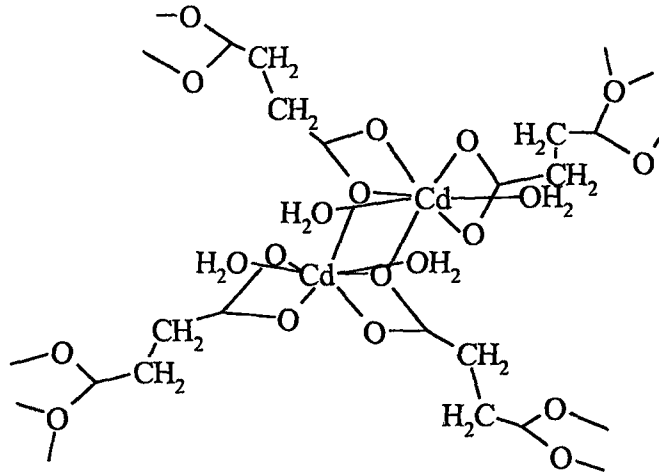
oksijenlerin dördü süksinatlardan, biri ise sudan karşılanmaktadır. Manyetik moment sonuçları ($\mu=1,36$ BM) spin-spin etkileşimini göstermesine rağmen kristal parametrelerinden iki bakır arasındaki uzaklığın bağ derecesinin biraz üzerinde olduğu görülmektedir.



$[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristalinin yapısı Fleck ve arkadaşları (22) tarafından aydınlatılmıştır.

$\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ve $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ susuz olarak da sentezlenmiştir. Cd'un sulu kompleksleri bilinirken çinkonun sadece $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi kristal suyu içermektedir. Ayrıca $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_4$, NH_3 ile $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksi vermektedir (17).

Griffith ve arkadaşları (23) 2,5 hidrat suyu içeren $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ kristalini, Fleck ve arkadaşları (24) ise iki sulu $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristalini hazırlayarak yapısını incelemişlerdir. İki komplekste de molekül geometrisi bozulmuş pentagonal bipiramittir.



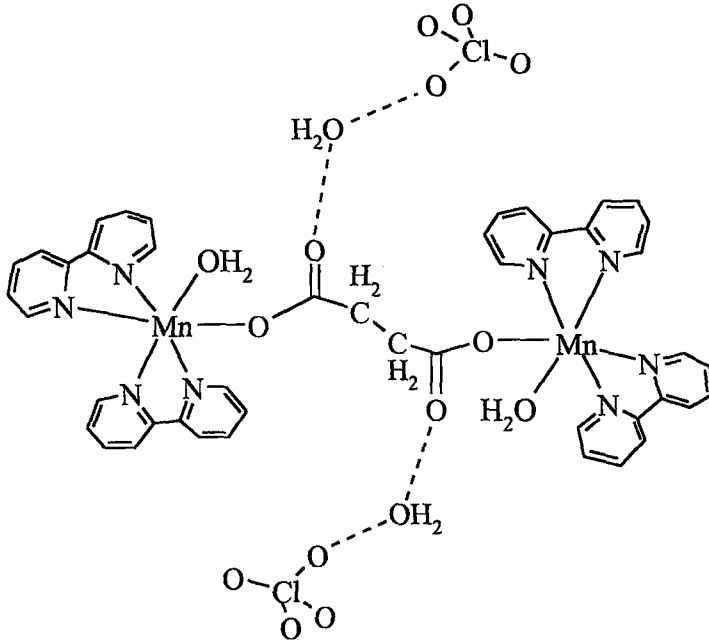
Birinci sıra geçiş metal-suc kompleksleri daha sonraki yıllarda da sentezlenmiş olup spektroskopik, termal ve manyetik özellikleri değişik çalışmacılar tarafından incelenmiştir (25,26).

Randhawa ve Sandhu (27) alkali metal-suc tuzlarını sentezleyerek termik özelliklerini aydınlatmışlardır.

Abd El-Salaam ve arkadaşları (28) Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)-suc komplekslerinin azot atmosferindeki bozunma kinetiklerini inceleyerek E, ΔH ve ΔS değerlerini hesaplamışlardır.

Venkataraman ve arkadaşları (29) $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksini sentezleyerek termal bozunması sonucu teyp kasetlerinde manyetik kaydedici olarak büyük miktarlarda kullanılan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elde etmişlerdir. Ayrıca azot atmosferinde yapılan çalışmada kromatografik yöntemle, bozunma ürünleri olarak CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 'nın büyük oranda, C_4H_{10} ve C_5H_{12} 'nin ise küçük miktarlarda oluştuğunu rapor etmişlerdir.

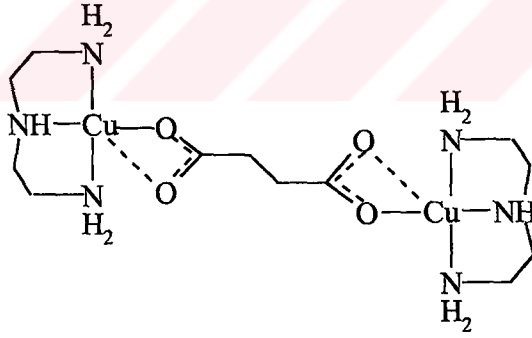
Xiang ve arkadaşları tarafından 1998 yılında $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi sentezlenerek X-ışınları tek kristal yöntemiyle yapısı aydınlatılmıştır (30). Bu komplekste Mn(II) iyonları suc iyonunun negatif yüklü oksijen atomları tarafından birbirine bağlanmış olup süksinat ligantı köprü konumundadır. Kompleks piridin içinde katalaz enzimi gibi aktivite göstermektedir.



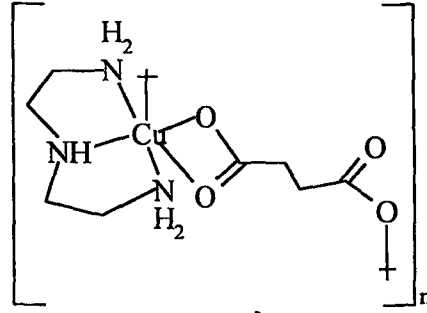
Allan ve arkadaşları (31) Co(II), Ni(II) ve Cu(II)- suc'ın polistiren için renklendirici özelliklerini incelemişlerdir. Co(II) ve Cu(II)-suc hava şartlarına 15 gün dayanabilirken Ni(II) süksinatın 90 gün dayanıklı olduğu görülmüştür. Buna karşın bu bileşikler su, alkali ve asitlere karşı dayanıklıdır. Fakat Co(II) ve Cu(II)-suc'ların polistirene dağılması zor olduğundan renklendirici olarak kullanılmalarının uygun olmadığı belirtilmiştir.

Seik-Weng ve arkadaşları (32-35) bir seri.suc kompleksi sentezlemişlerdir. Bunun için önce bis(trifeniltin)süksinat sentezlenerek daha sonra hidrojen bağı verebilecek ligantlar eklenmiştir. Oluşan kompleksler X-ışınları tek kristal yöntemiyle incelenerek yapıları aydınlatılmıştır. Kullanılan ligantlar etanol, DMF, DMSO, sikloheksilamonyum, hekzametilfosforamit ve 2-piridil-1,3,5-triazin'dir. Komplekslerde suc bir önceki sayfadaki Mn kristalinde görüldüğü gibi Sn atomlarına koordine olmuştur.

Subramanian ve arkadaşları (36) 1998 yılında değişik sayıda karbon zinciri içeren alifatik ve aromatik dikarboksilik asitlerin köprü durumunda olduğu Cu(II)dietilentriamin perklorato kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu dikarboksilik asitler arasında süksinik asit de bulunmaktadır. Komplekslerin genel formülü $[(\text{dien})\text{CuL}\text{Cu}(\text{dien})](\text{ClO}_4)$ şeklinde (dien=dietilentriamin) olup suc içeren kompleksin yapısı aşağıda görülmektedir.

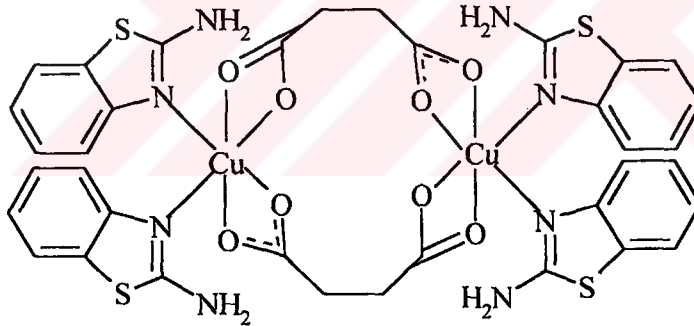


Pajunen ve arkadaşları (37) yine Cu(II)-dien ile katena-Poli[[Cu(II)]- μ -süksinato] kompleksinin kristal yapısını aydınlatmışlardır. Kompleks polimerik olup merkezde bulunan Cu atomu dien'den gelen 3 N atomu, süksinik asitten iki oksijen atomu ve komşu kompleksten süksinatın bir oksijen atomu ile koordine olmuştur. Bakır çevresindeki koordinasyon aşırı bozulmuş oktahedrondur. Yapı aşağıda görülmektedir.



Rastsvetaeva ve arkadaşları (38) 1996 yılında doğada bulunan azurit mineralini süksinik asit içeren deterjanlarla yıkadıklarında çözülden elde ettikleri Cu kristallerini incelemiş ve yapının $[H_2O.Cu]^{+2}(C_4H_4O_4)^{-2}$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Kristal gerçekte süksinik asitin hidratlanmış Cu(II) tuzudur.

Sieron, ve Strzyewska (39) Bis(μ -süksinato-O,O',O'',O''')bis[bis(2-amino-1,3-benzotiazol-N³)bakır(II)] kompleksinin yapısını tek kristal X-ışınları yöntemiyle aydınlatmışlardır. Bu dimerik Cu kompleksinde suc ligantının tüm oksijenleri koordinasyonda kullanılmıştır.



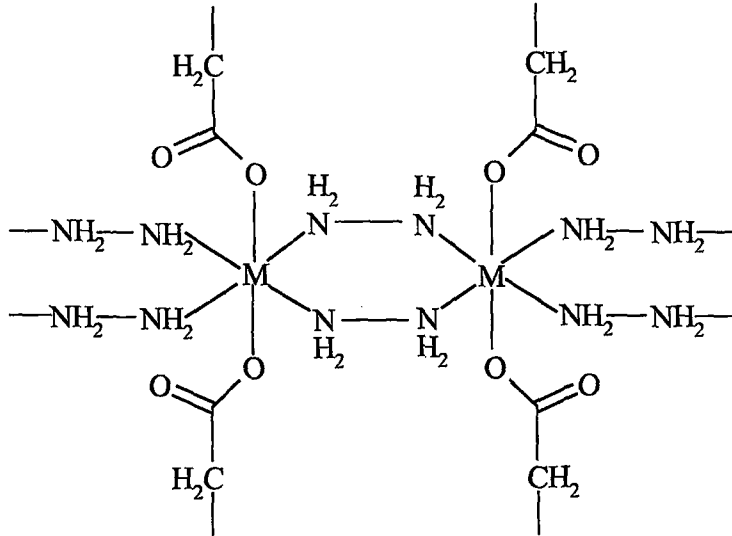
Abd Alla ve Abdel-Hamid (40) bazı Ni(II)-karboksilat-imidazol komplekslerinin bozunma mekanizmalarını ve kinetiklerini azot atmosferinde inceleyerek çeşitli termodinamik parametreleri hesaplamışlardır.

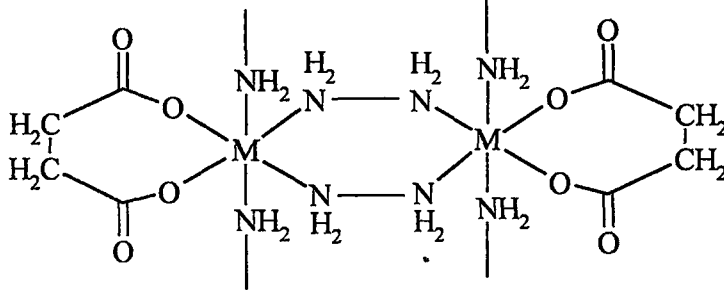
1999 yılında Livage ve arkadaşları (41) $(Co_4(OH)_2(H_2O)_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$ kristalini 180°C'de hidrotermal olarak 1:1,5:4:120 oranlarında karıştırılan $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, süksinik asit, KOH ve su çözeltisinden hazırlayarak yapısını tek kristal X-ışınları yöntemiyle aydınlatmışlardır. Kompleks 14-üyelidir ve halka kanalları içermektedir.

Yine 1999'da Ferey ve Serpaggi (42) $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksini, süksinik asit ve PrCl_2 'ü 1:1 oranında karıştırarak 180°C 'de hidrotermal olarak 3 günde sentezlemiş ve yapısını tek kristal X-ışınları yöntemiyle aydınlatmışlardır. Burada Prosedmiyum çevresi $\text{PrO}_8(\text{H}_2\text{O})$ şeklindedir.

2000 yılında Wang ve arkadaşları (43) alifatik dikarboksilik asitlerle Lantanit(III) komplekslerinin spektroskopik çalışmalarını gerçekleştirmişler ve kompleksleşme sabitlerini lüminesans ve UV çalışmalarıyla belirlemişlerdir. Kullanılan dikarboksilik asitler malonik, süksinik, glutarik ve adipik asittir. Sonuçlar ML ve ML_2 komplekslerinin oluştuğunu ve bunların kararlılık sabitleri ile koordinasyon küresinin içindeki su ligantlarının sayısının malonik asitten adipik asite doğru azaldığını göstermektedir. Buradan karbon zinciri arttıkça şelat kompleks oluşumundan çok karboksilat gruplarının tek dişli olarak metali koordine ettiği sonucuna varılmıştır.

Hidrazin içeren karışık ligantlı metal-suc kompleksleri Sivasankar ve Govinderajan (44) tarafından sentezlenmiş ve spektroskopik çalışmalarıyla birlikte termik analiz sonuçları da verilmiştir. Komplekslerin genel formülü $\text{M}_2\text{H}_4\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ şeklinde olup kullanılan metaller Co, Ni, Zn ve Cd'dur. Hidrazin ve suc ligantlarının çift dişli olarak bağlandığı kompleksler yüksek spinli olup oktahedral geometridirler. Kompleksler için iki farklı yapı önerilmiş olup bunlar aşağıda görülmektedir.





1.5. Çalışmanın amacı

Bu çalışmada, öncelikle dikarboksilik asit içeren karışık ligantlı geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırması sonucu az sayıda karbon zinciri içeren dikarboksilik asitlerle daha fazla çalışma yapıldığı görülmüştür. Fakat süksinik asitle yapılan çalışmalar az olup karışık ligantlı kompleksleri alanında boşluk mevcuttur. Bu yüzden çalışmada süksinik asit tercih edilmiş ve ikincil ligant olarak phen ve en kullanılmıştır.

İlk olarak Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II)-suc'ların hazırlanması daha sonra ise ikincil ligantlar kullanılarak karışık ligantlı metal-suc komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Yeni metal komplekslerinin yapıları ve özellikleri, elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR ve UV-VIS spektroskopik teknikleri, DTA, TG ve DTG gibi termik analiz yöntemleri ve uygun kristaller için X-ışınları tek kristal metoduyla aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca metal komplekslerinin termik bozunma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka metal tuzları, phen monohidrat ve en ile Aldrich marka süksinik asit, çözücü olarak Carlo Erba marka bütanol, yerli etanol ve saf su kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Metal-Süksinat Komplekslerinin Hazırlanması

Metal-suc'ların hazırlanmasında yeni çöktürülmüş metal karbonatlar kullanıldı. Yaklaşık 0,03 mol metal karbonat 40°C civarında, 150 ml 0,2 M süksinik asit çözeltisinde çözüldü ve çözünmeyen kısım süzme işlemi ile uzaklaştırıldı. Daha sonra süzüntü kristallenmeye bırakıldı ve oluşan kristaller suyla yıkanarak oda sıcaklığında sabit ağırlığa kadar kurutuldu. Cu(II)-suc ise 0,2 M bakır(II)nitrat ve 0,2 M sodyum-suc çözeltileri 1:1 oranında karıştırılarak hazırlandı.

2.2.2. Karışık Ligantlı Komplekslerin Hazırlanması

Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-suc'lardan 1,0 mmol alınarak 70°C' lik bir su banyosunda 20 ml su içerisinde çözüldükten sonra üzerlerine 2,0 mmol phen içeren 10 ml etanol çözeltisi eklendi. Co(II) ve Ni(II)-phen kompleksleri ile bütün en kompleksleri ise su yerine n-bütanol kullanılarak aynı yöntemle etil alkole gerek kalmaksızın hazırlandı. Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-phen kompleksleri ile Zn(II) ve Cd(II)-en kompleksleri, amin ligantlarının eklenmesiyle hemen çökmektedir. Sentezlenen kompleksler su ve alkolle yıkanarak sabit ağırlığa kadar kurutuldu.

[Hg(en)(suc)] kompleksi hazırlanırken 20 ml %65'lik etil alkol içindeki 1,0 mmol Hg(II)-suc üzerine 70°C'de 2,0 mmol en eklendi. Oluşan berrak çözeltiden elde edilen kristaller su ve asetonla yıkanarak kurutuldu.

2.3. Kullanılan Cihazlar

1. Ligant ve komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' nde yapıldı.
2. Ligant ve komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak MATTSON 1000 FTIR spektrometresiyle 4000-200 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
3. Ligant ve komplekslerin UV-VIS *spektrumları UNICAM UV2 UV/VIS spektrometresinde alındı. Çözücü olarak phen ligantı için etil alkol, diğerler ligant ve kompleksler için su kullanıldı.
4. Kristal verileri 293 ± 2 K'de, Bruker SMART 1000 CCD alan dedektörü ile Mo-K_{α} ışınları ($\lambda = 0,71069$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. θ değeri maksimum $27,055^{\circ}$ olarak ayarlanmış ve moleküler yapıyı çizmek için ORTEP programı kullanılmıştır.
5. Manyetik ölçümler MXI Model SHERWOOD SCIENTIFIC manyetik duyarlık terazisiyle yapıldı. Numune homojen olarak 1,5-2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı:

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

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin yüksekliği (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C=0,924$)

$$X_M = X_g M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_M : molar duyarlık

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

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle hesaplandı.

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

6. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marķa TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şarlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleřmiř α -Al₂O₃

Isıtma hızı : 10 °C/dak.

Kroze : Platin kroze

Atmosfer : Statik hava atmosferi

Gaz akış hızı : 80 ml/dak

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : 20-1000 °C

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Sentez ve Özellikler

Komplekslerin renk, verim ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Kompleksler yüksek verimlerle elde edilmiş olup deneysel elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle oldukça iyi bir uyum içindedir.

Komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre metal-süksinat oranının tüm komplekslerde 1:1 olduğu bulundu. phen içeren komplekslerde M-phen oranının Co(II) ve Ni(II) kompleksi için 1:2, Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) için 1:1 olduğu belirlendi. en kompleksleri için M-en oranının Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde 1:2, Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise 1:1 olduğu tespit edildi. Ayrıca elementel analiz sonuçlarının spektroskopik, termik ve kristallografik verilerle birlikte değerlendirilmesiyle Cu(II)-phen, Zn(II)-phen ve Hg(II)-en kompleksleri hariç diğerlerinin değişik sayıda su molekülü içerdikleri, Co(II)-phen ve Ni(II)-phen komplekslerinde ise çözücü olarak kullanılan n-bütanolün de kristal örgüde yer aldığı tespit edildi.

Bütün metal kompleksleri, Zn(II)-en hariç, nem çekici olmayıp kararlıdırlar. Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-phen ile Hg(II)-en kompleksleri yaygın çözücülerde çözünmezken Cu(II)-phen ile Cd(II) ve Zn(II)-en kompleksleri sıcak suda az çözünmektedirler.

Literatürde süksinat ve etilendiamin ligantı içeren Co(III) kompleksleri mevcut olup optikçe aktiflikleri nedeniyle çalışılmışlardır. Bu kompleksler diklorobisetilendiaminler, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$, ve süksinatobisetilendiaminler, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)].\text{X}.\text{nH}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$; $\text{n} = 2:2:4$) şeklinde özetlenebilir. Kompleksler kahverengi taneli veya amorf toz halinde elde edilmiştir. Co(II) iyonu içeren en kompleksine ise rastlanmamıştır (45,46). Sentez çalışmaları sırasında oluşan kahverengi çökelekten Co(II) iyonunun Co(III)’e yükseltgendiği düşünülmektedir. n-Bütanol içerisinde sentezlenebilen kompleksin nem çekiciliği çok yüksek olduğundan fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmemiştir.

Tablo 3.1. *phen* ve *en* içeren karışık ligantlı metal-süksinat komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı	Bileşim [%C, %H, %N]	Teorik (Deneysel) [%C, %H, %N]	Verim (%)	
[Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	Turuncu	280	654,57	58,7 (58,0)	5,4 (5,2)	8,6 (8,6)	40
C ₃₂ H ₃₅ N ₄ O _{7,5} Co							
[Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	Mavi	317	663,35	57,9 (58,0)	5,8 (5,6)	8,5 (8,9)	64
C ₃₂ H ₃₆ N ₄ O ₈ Ni							
[Cu(suc)(phen)]	Soluk mavi	251	359,83	53,4 (53,1)	3,3 (3,1)	7,8 (7,7)	66
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Cu							
[Zn(suc)(phen)]	Beyaz	300	361,67	53,1 (52,6)	3,3 (3,3)	7,7 (7,3)	63
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Zn							
[Cd(suc)(phen)].H ₂ O	Beyaz	350	426,71	45,0 (45,3)	3,3 (3,2)	6,6 (6,4)	84
C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ Cd							
[Hg(suc)(phen)].2H ₂ O	Beyaz	185	532,90	36,1 (35,7)	3,0 (2,9)	5,3 (5,2)	62
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₆ Hg							
[Ni(suc)(en)].2H ₂ O	Mavi	160	270,89	26,6 (26,4)	6,0 (6,4)	10,3 (10,5)	58
C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₆ Ni							
[Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O	Koyu mavi	147	335,85	27,9 (28,4)	7,3 (7,2)	16,5 (16,3)	36
C ₈ H ₂₄ N ₄ O ₆ Cu							
[Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O	Beyaz	120	355,67	27,0 (27,4)	7,4 (7,5)	15,8 (16,3)	58
C ₈ H ₂₆ N ₄ O ₇ Zn							
[Cd(suc)(en)].H ₂ O	Beyaz	162	306,57	23,5 (23,9)	4,6 (5,0)	9,1 (9,3)	69
C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ Cd							
[Hg(suc)(en)]	Beyaz	185	376,76	19,1 (19,5)	3,2 (3,5)	7,4 (7,2)	68
HgC ₆ H ₁₂ O ₄ N ₂							

3.2. Manyetik Çalışmalar

Sentezlenen komplekslere ait deneysel manyetik momentler Bölüm 2'de anlatıldığı şekilde hesaplanmış olup Bohr Magnetonu (BM) cinsinden Tablo 3.2' de verilmiştir. Hesaplanan değerler ile deneysel değerler uyum içerisindedir.

Manyetik moment ölçümlerinden Co(II), Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu anlaşıldı. Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise metal d^{10} yapısında olduğundan beklenildiği gibi diyamanyetik özellik gözlemlendi. Hesaplanan manyetik momentler spin manyetik momentleridir ve bu değerlerde orbital katkısı ihmal edilmektedir. Bu yüzden komplekslerin deneysel manyetik momentleri hesaplanan değerlerden küçük farklılıklar göstermektedir.

Tablo 3.2. *phen* ve *en* içeren metal-süksinat komplekslerinin manyetik özellikleri

Bileşikler	d elektronu n sayısı	n	μ_s (hesaplanan) (B.M.)	μ_s (bulunan) (B.M.)
[Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	d^7	3	3,83	4.23
[Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	d^8	2	2,87	2.75
[Cu(suc)(phen)]	d^9	1	1,73	1.64
[Zn(suc)(phen)]	d^{10}	-	-	Diamanyetik
[Cd(suc)(phen)].H ₂ O	d^{10}	-	-	Diamanyetik
[Hg(suc)(phen)].2H ₂ O	d^{10}	-	-	Diamanyetik
[Ni(suc)(en)].2H ₂ O	d^8	2	2,87	2.80
[Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O	d^9	1	1,73	1.54
[Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O	d^{10}	-	-	Diamanyetik
[Cd(suc)(en)].H ₂ O	d^{10}	-	-	Diamanyetik
[Hg(suc)(en)]	d^{10}	-	-	Diamanyetik

n: tek elektron sayısı

Referans: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O $\mu = 4,95$ B.M.

3.3. UV-VIS Çalışmaları

Sodyumsüksinat (Şekil 3.1) ve en (Şekil 3.2) elektronik spektrumu saf su; phen'in (Şekil 3.3) ise etil alkol içinde alınmıştır. Sodyumsüksinat için 347 nm'de tek bir karakteristik pik mevcutken, en ve phen için ise 300 nm'nin altında birden fazla pik gözlenmektedir. Bunların önemlileri, en için 228 ve 263 nm, phen için 226, 236, 283 ve 299 nm'dir.

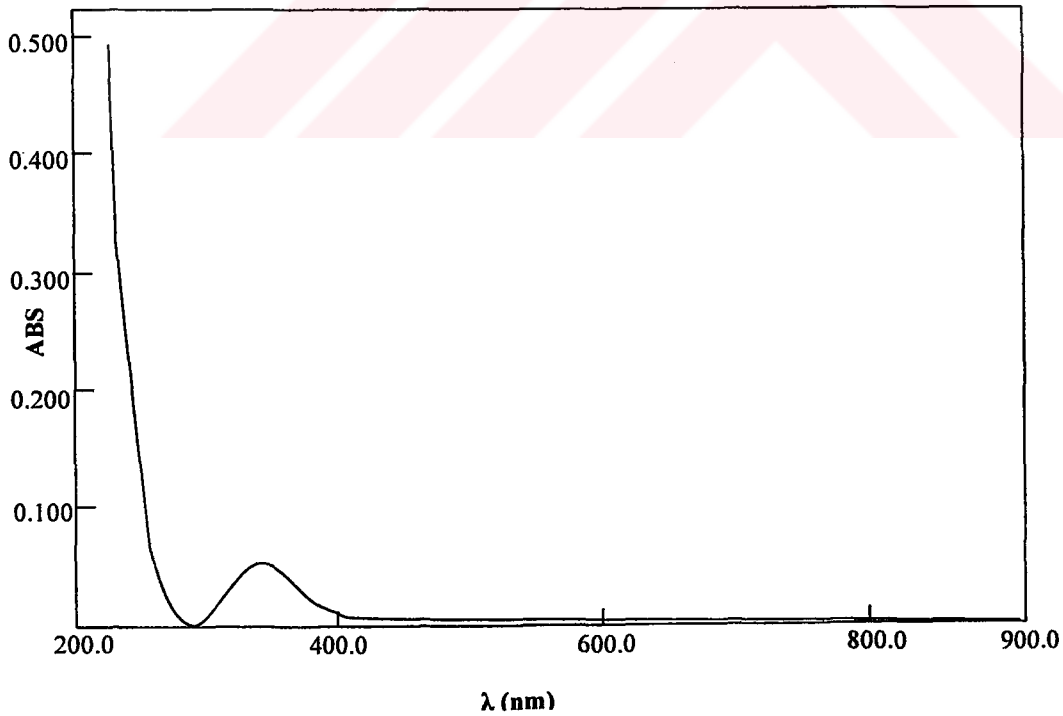
Suda çözünür komplekslerin UV spektrumlarında yaklaşık 350 nm'deki bant suc ligantından, 300 nm altındaki pikler ise amin ligantlarındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. 500-700 nm bölgesindeki yayvan bantlar ise d-d geçişlerine atfedilmiştir.

[Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kompleksi (Şekil 3.4) ligant piklerinin yanında 628 nm'de d-d geçişini vermektedir. [Ni(suc)(H₂O)(phen)₂].2H₂O.C₄H₁₀O kompleksinde ise (Şekil 3.5) ligantlardan kaynaklanan geçişler yanında 560 nm ve yaklaşık 900 nm'de iki d-d geçişi gözlenmektedir. d⁷ ve d⁸ yapılı oktahedral ile tetrahedral komplekslerde teorik olarak 3 geçiş bulunmalıdır. Fakat çoğu zaman bu geçişlerin hepsi gözlenemez. Çünkü bu piklerden biri UV, diğeri IR bölgesine kayar. Kompleksin spektrumunda UV bölgede kalan d-d geçişi ligant piklerinin altında kaldığından gözlenememiştir. [Cu(suc)(phen)] kompleksinde (Şekil 3.6) tek d-d geçişi mevcut olup 657 nm'dedir.

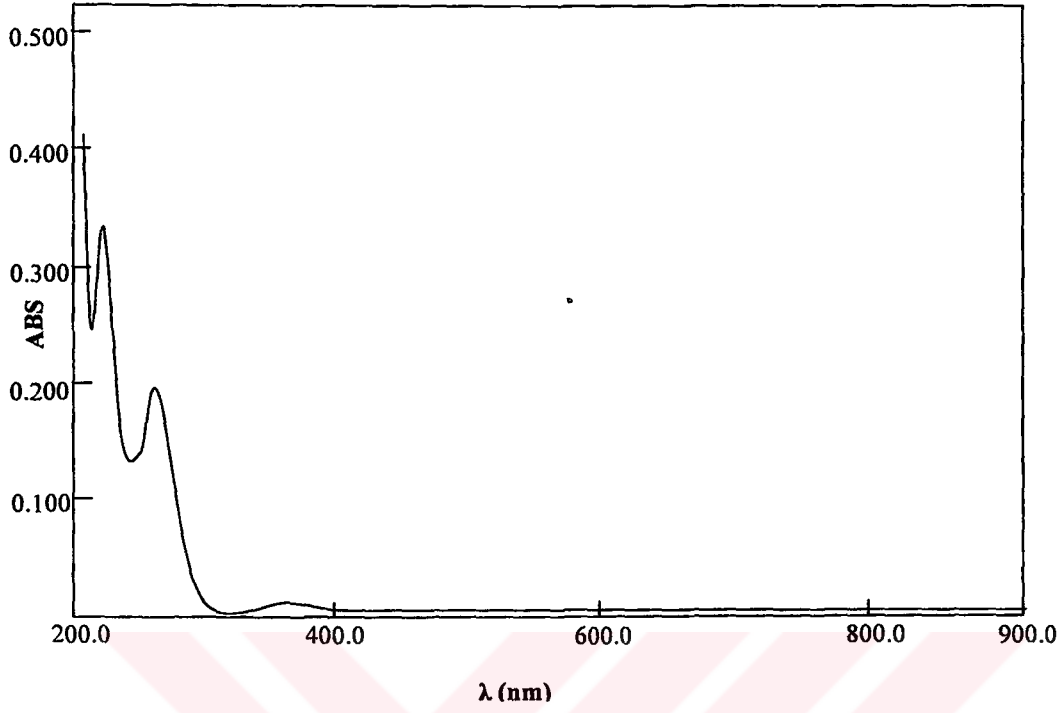
[Ni(suc)(en)].2H₂O kompleksinde (Şekil 3.7) en'e ait pikler birleşerek 268 nm'de tek bir pik olarak gözlenmiştir. suc pikinin ise 370 nm'deki d-d geçişinin altında kaldığı düşünülmektedir. d-d geçişleri sırasıyla 370 nm, 613 nm ve yaklaşık 900 nm şeklindedir. Bu kompleks için IR bölgedeki pikin maksimum değeri kesin olarak okunamasa da üç pik açık olarak görülmektedir. [Cu(suc)(en)₂].2,5H₂O (Şekil 3.8) kompleksi için tek d-d geçişi 548 nm'dedir. [Zn(suc)(en)₂].3H₂O (Şekil 3.9) ve [Cd(suc)(en)].H₂O (Şekil 3.10) komplekslerinde ise sadece ligantlardan gelen absorpsiyon pikleri mevcut olup bunlar sırasıyla 244, 349 nm ve 259, 349 nm şeklindedir. Diğer kompleksler su, alkol, DMF ve DMSO gibi çözücülerde de çözünmediğinden UV spektrumları alınamamıştır. Tablo 3.3'te metal komplekslerine ait elektronik geçişler toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Çalışmada kullanılan ligantlar ve sentezlenen komplekslerdeki elektronik geçişler

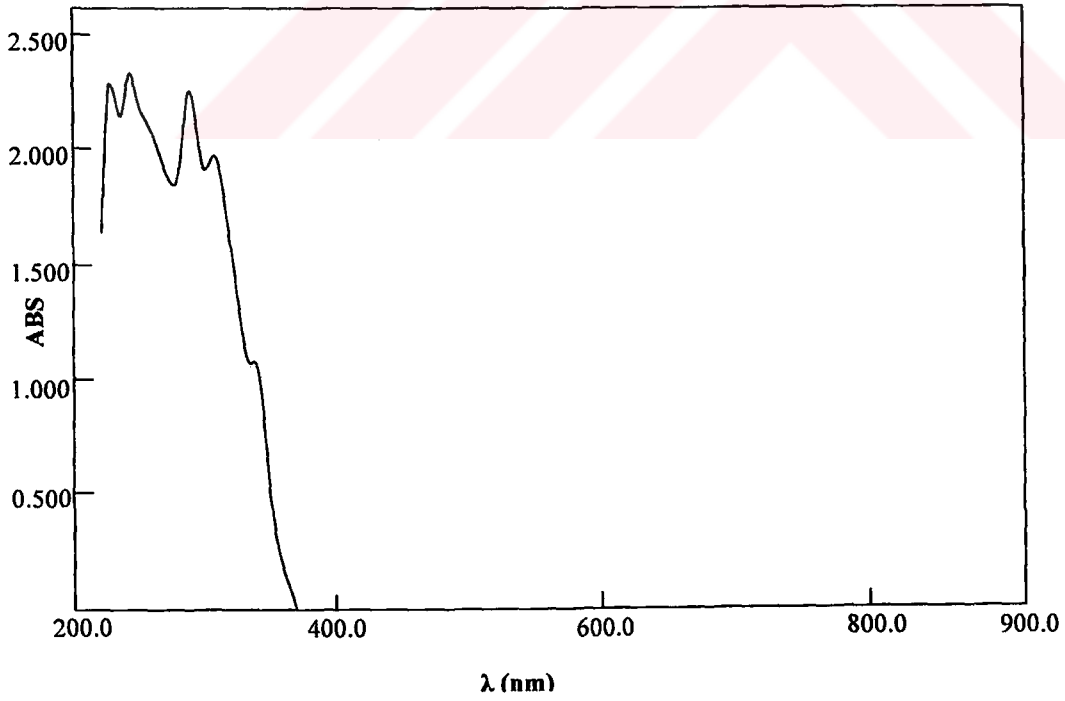
Bileşik	$\lambda_{maks.}$ (nm)			
	en	phen	suc	d-d
Sodyumsüksinat heksahidrat	-	-	347	-
Etilendiamin	228, 263	-	-	-
1,10-Fenantrolin	-	236, 283	-	-
[Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	-	247, 289	350	628
[Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	-	234, 279	342	560, ~900
[Cu(suc)(phen)]	-	235, 280	315	657
[Ni(suc)(en)].2H ₂ O	268	-	-	370, 613, ~900
[Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O	229	-	280	548
[Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O	244	-	349	-
[Cd(suc)(en)].H ₂ O	259	-	349	-



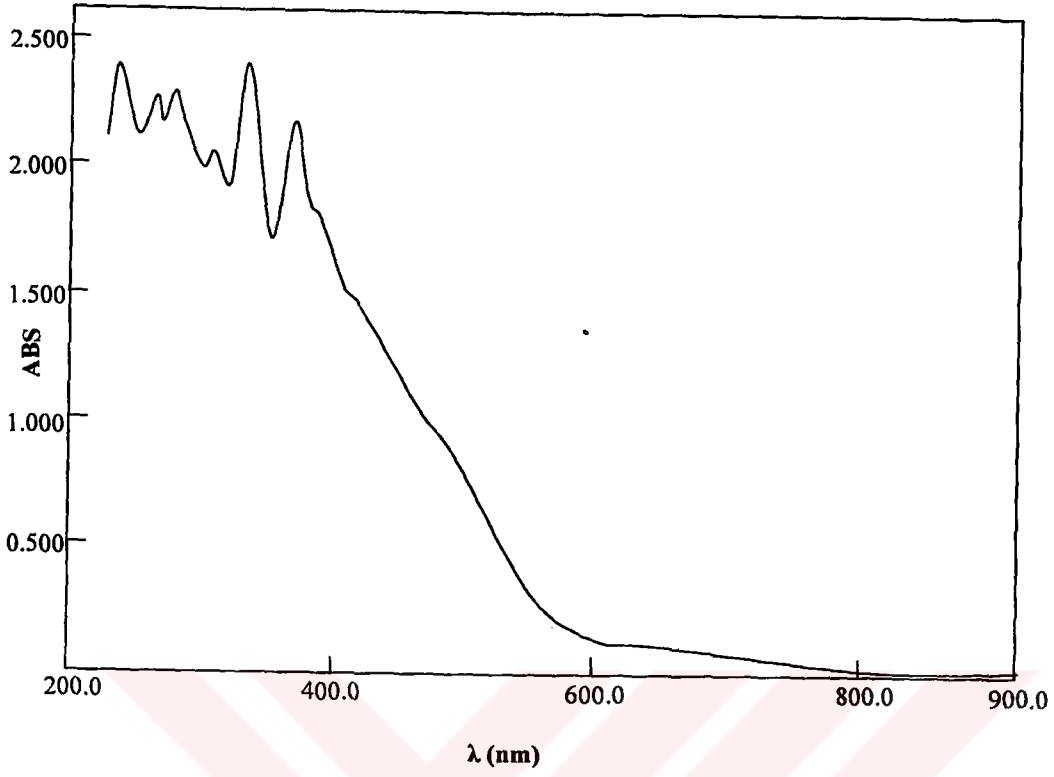
Şekil 3.1. Sodyumsüksinat heksahidrat Tuzunun UV-VIS Spektrumu



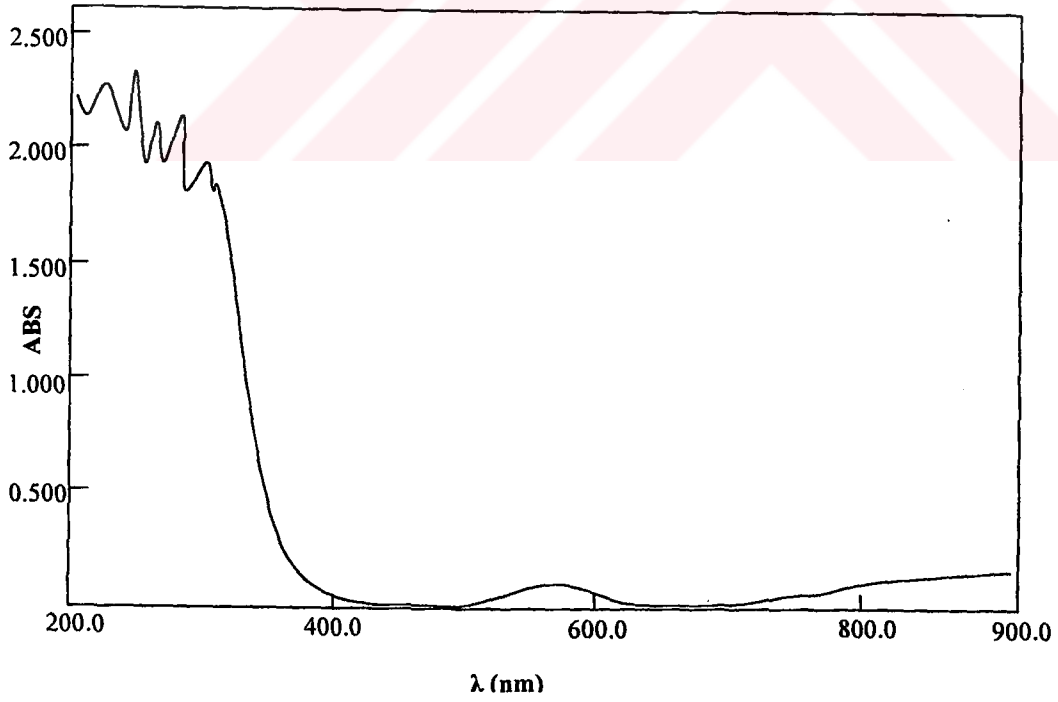
Şekil 3.2. Etilendiamin Ligantının UV-VIS Spektrumu



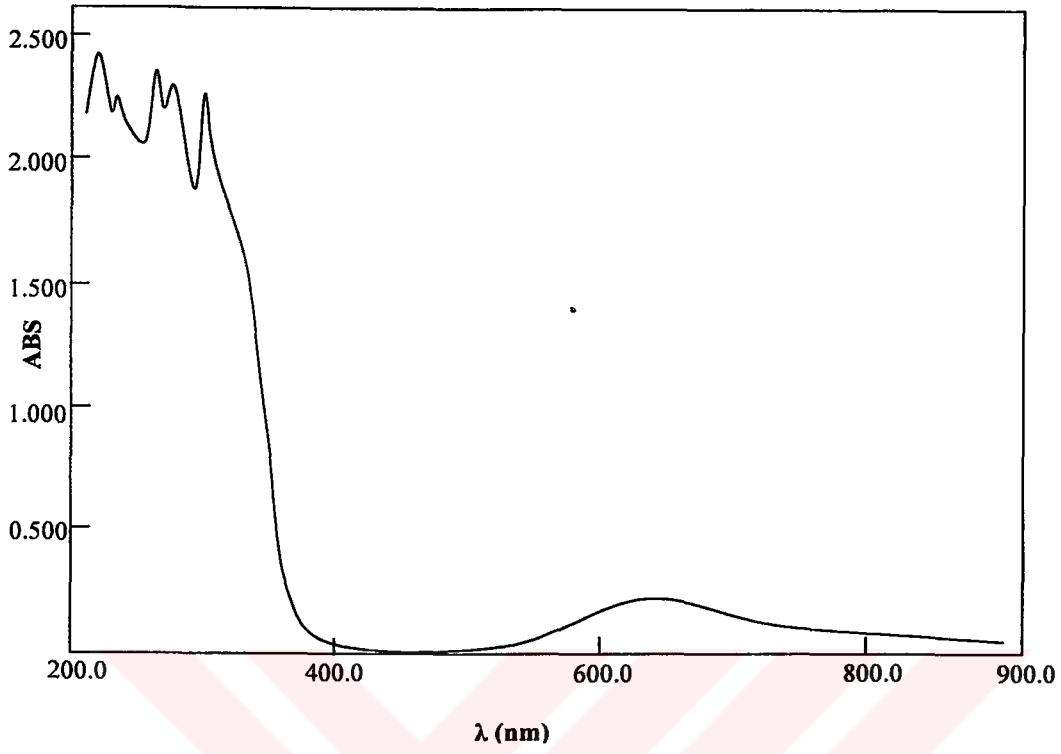
Şekil 3.3. 1,10-Fenantrolin Ligantının UV-VIS Spektrumu



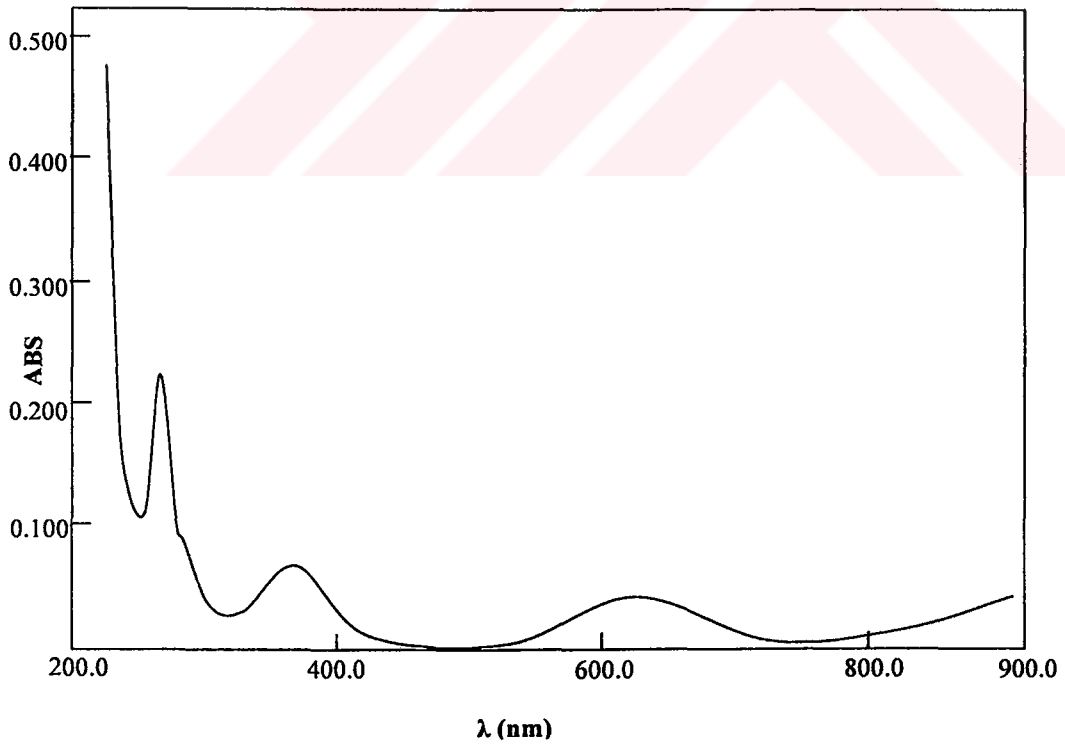
Şekil 3.4 [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



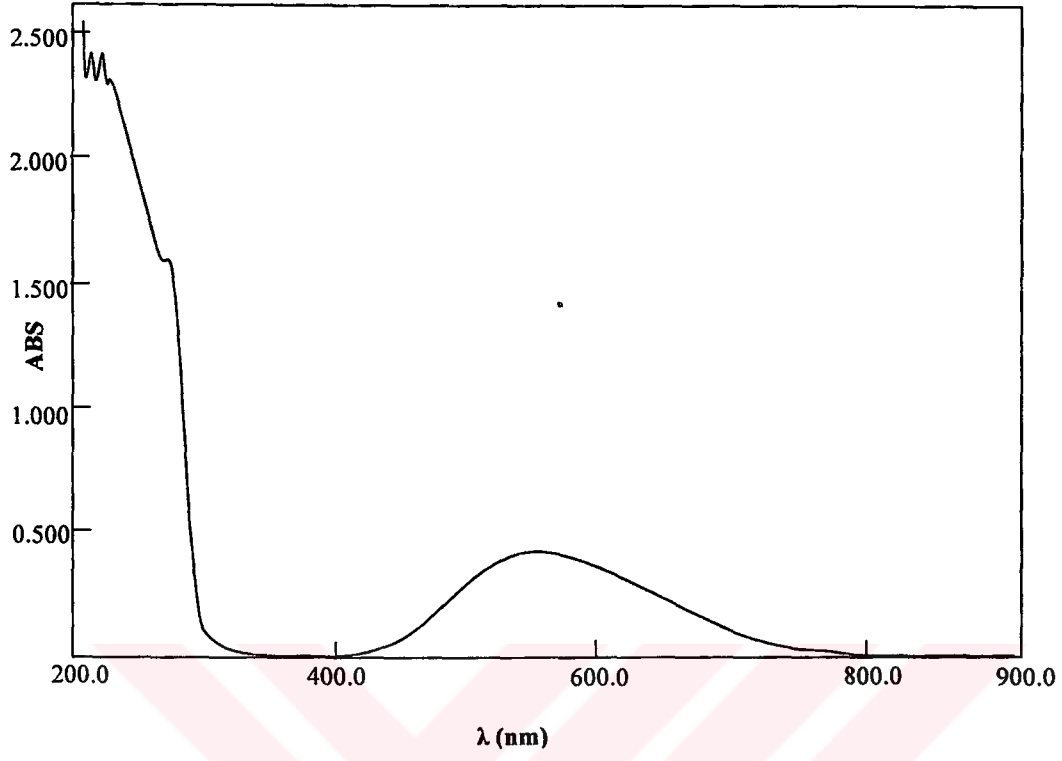
Şekil 3.5. [Ni(suc)(H₂O)(phen)₂].2H₂O.C₄H₁₀O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



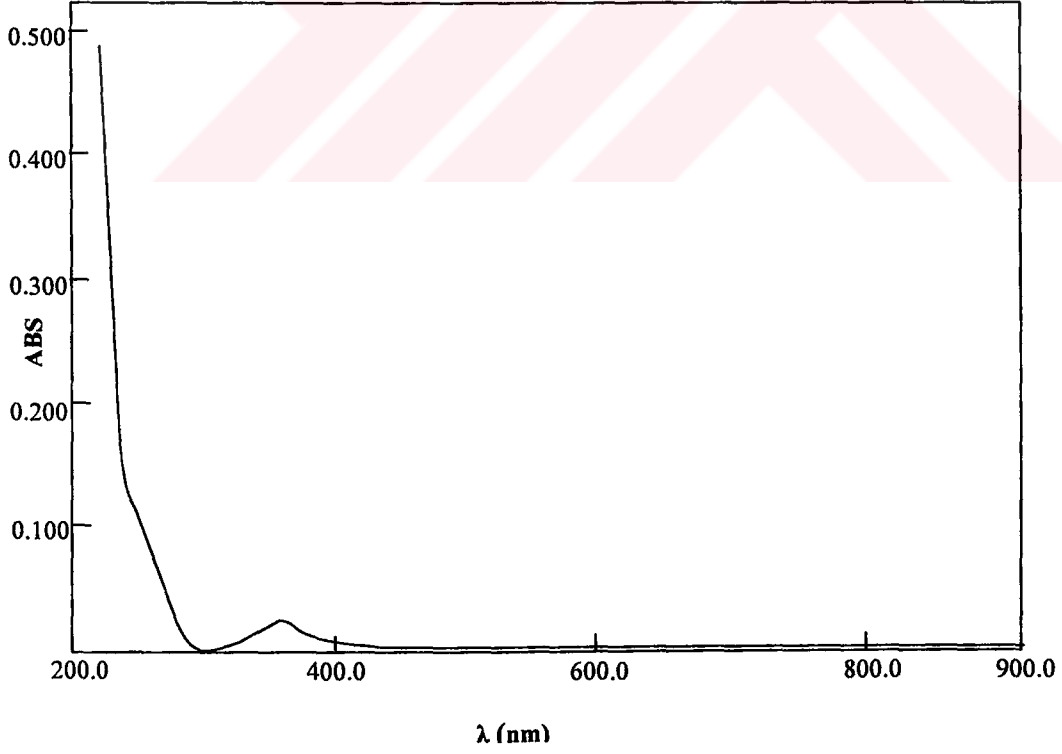
Şekil 3.6. [Cu(suc)(phen)] Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



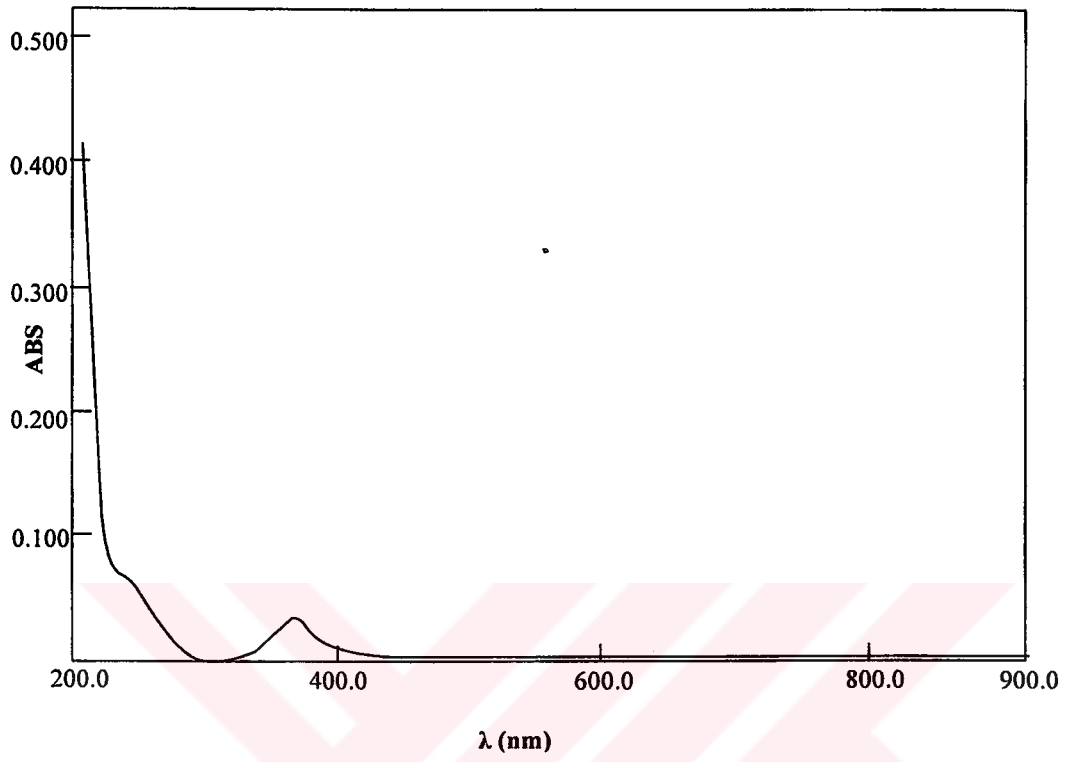
Şekil 3.7. [Ni(suc)(en)].2H₂O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



Şekil 3.8. [Cu(suc)(en)₂].2,5H₂O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



Şekil 3.9. [Zn(suc)(en)₂].3H₂O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu



Şekil 3.10. [Cd(suc)(en)].H₂O Kompleksinin UV-VIS Spektrumu

3.4. İnfrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen karışık ligantlı metal-suc komplekslerinin IR spektrumlarından yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Süksinik asit ve sodyum-suc ile sentezlenen komplekslerin IR spektrumları Şekil 3.11-23'de verilmiş ve karakteristik titreşim frekansları da Tablo 3.4'de özetlenmiştir.

Karboksilik asit monomerleri birbirleriyle hidrojen bağı yaptıklarından $\sim 3520 \text{ cm}^{-1}$, de görülmesi gereken serbest hidroksil gerilme titreşimi süksinik asitin IR spektrumunda gözlenememiştir. Bu pik sadece çok seyreltik çözeltiler ve apolar çözücülerde veya buhar fazında görülebilmektedir (47).

Hidrojen bağı içeren süksinik asit, 2500 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli ve çok geniş bir O – H gerilme bandı vermektedir. Daha zayıf C – H gerilme titreşimleri ise geniş O – H bandının altında kalır. C = O gerilme titreşimi, süksinik asit için 1700 cm^{-1} bölgesindedir.

Karboksilik asit spektrumlarında ~ 1300 - 1210 ve 1440 - 1395 cm^{-1} , de görülen iki bant C – O gerilme ve O – H eğilme titreşimlerine aittir. Her iki bant da bir miktar C – O gerilme ve düzlem içi C – O – H eğilme içermektedir. 1315 - 1280 cm^{-1} bölgesindeki daha kuvvetli bant ise dimerler için C – O gerilme bandıdır ve uzun zincirli yağ asitlerinde bir dublet olarak görülür (47).

C – O – H eğilme bandı yaklaşık 1440 - 1395 cm^{-1} , de orta şiddette olup karbonile komşu metil grubunun CH_2 makaslama pikiyle çakışmaktadır (47).

Karboksilik asitlerin spektrumunda 920 cm^{-1} , de görülen bant ise O – H düzlem dışı eğilmesini gösterir. Orta şiddette olup yayvan ve karakteristiktir (47) (Şekil 4.11).

Karboksilat anyonu, kuvveti C = O ile C – O bağlarının arasında olan iki C \equiv O bağına sahiptir. Karboksilat iyonu 1650 - 1550 cm^{-1} , de kuvvetli bir asimetric gerilme ve 1400 cm^{-1} , de ise daha zayıf simetric gerilme olmak üzere iki bant vermektedir (47). Karboksilik asitin tuzuna çevrilmesi asit yapısının teyidi için önemli bir delil olarak kullanılabilir. Elde edilen anyon iki tane karakteristik karbonil absorpsiyonu gösterir. Sodyum-suc spektrumu buna örnektir (Şekil 3.12). Ayrıca O – H gerilme bandı yapıda su yoksa kaybolur.

Komplekslerin IR spektrumlarında görülen yaklaşık 3300-3400 cm^{-1} merkezli yayvan ve kuvvetli bant O-H gerilme titreşimlerini göstermekte olup yapıda su bulunduğunu belirtir. Bu bölgede zayıf pik bulunduran Cu-suc-phen, Zn-suc-phen ve Hg-suc-en komplekslerinde su bulunmadığı elementel ve termik analiz sonuçlarıyla doğrulanmıştır. $\nu(\text{OH})$ bölgesindeki bu pikin sulu KBr'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

phen komplekslerinde 3050 cm^{-1} civarında aromatik C-H gerilme pikleri, 850 ve 730 cm^{-1} civarında ise C-H sallanma titreşimleri mevcuttur (48). Ayrıca tüm komplekslerde 3000 cm^{-1} bölgesinde süksinat ligantından kaynaklanan alifatik C-H gerilmeleri görülmektedir.

phen içeren metal-suc komplekslerinde 1520-1590 cm^{-1} bölgesinde ikiye yarılmış kuvvetli bir pik mevcut olup asimetric karboksilat, $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$, gerilmesine atfedilmiştir. Yaklaşık 1420 cm^{-1} 'deki kuvvetli pikin ise simetric karboksilat, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir.

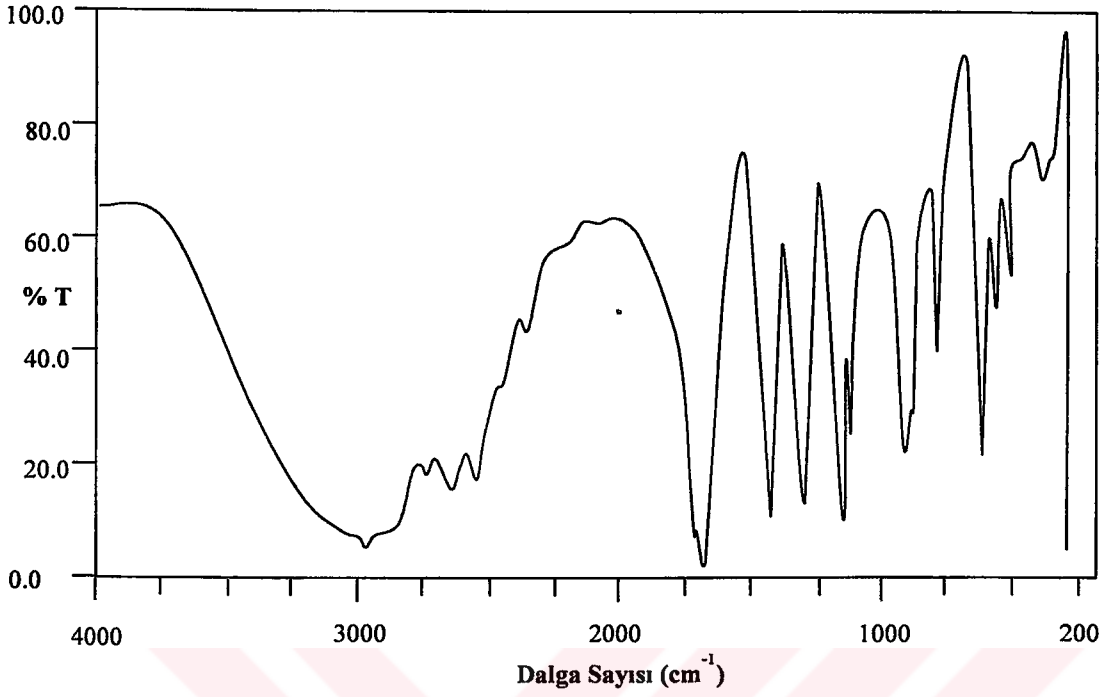
3220-3265 cm^{-1} 'deki iki farklı bant en içeren komplekslerde mevcut olup N-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca 1620 cm^{-1} bölgesinde orta şiddetli NH_2 eğilme piki mevcuttur.

en kompleksleri 1560 ve 1405 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli birer bant vermekte olup sırasıyla bunlar asimetric ve simetric karboksilat gerilme titreşimlerine atfedilmiştir.

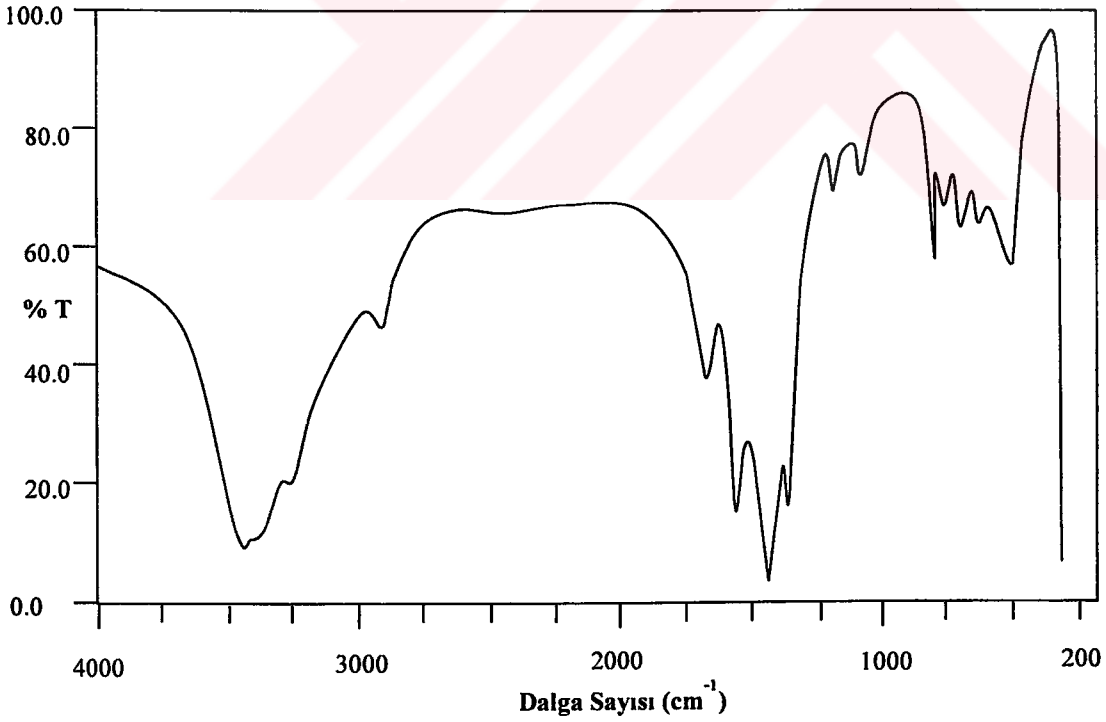
Süksinik asitte 1700 cm^{-1} 'de görülen karbonil gerilme titreşiminin komplekslerde görülmemesi ve daha düşük bölgeye kayması iyonlaşmamış asidik hidrojen bulunmadığını, dolayısıyla koordinasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Asıl sorun bu negatif yüklü oksijen atomlarının metali nasıl koordine ettiğini belirlemektir. Literatürde bağlanma şeklinin tahmininde en çok karboksilat anyonunun asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) kullanılmaktadır [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$] (25,36,49-52). Kompleksler için elde edilen $\Delta\nu$ değeri ile serbest veya Na (K)-karboksilatın $\Delta\nu$ değeri karşılaştırılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmakla birlikte kesin sonuçlar için X-ışınları tek kristal çalışmasının gerektiği bildirilmektedir. Na-suc için $\Delta\nu = 108 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu değer Co(II) ve Ni(II)-phen kompleksleri için yaklaşık 108 cm^{-1} ; diğer komplekslerde ise 140-200 cm^{-1} arasındadır. Monokarboksilik asitlerle yapılan çalışmalarda $\Delta\nu$ sodyum

tuzuna yakın olduğunda karboksilik asitin iki oksijeni üzerinden farklı iki metale koordine olduğu ve köprü olarak davrandığı belirtilmiştir. Tek dişli koordinasyonda (bir çeşit ester oluşumu) $\Delta\nu$, iyonik değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Karboksilat grubunun iki oksijeni de aynı metali koordine ettiğinde (şelat oluşumu) ise daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin gözlemlendiği rapor edilmiştir. (49). Deacon ve Philips ise iyonik değerlerden daha düşük $\Delta\nu$ değerlerinin şelatlayıcı ve/veya köprü bağlanmayı gösterdiğini belirtmektedir (50). Bu çalışmalar dikarboksilik asitler için genelleştirilecek olursa negatif yüklü oksijenler üzerinden yapılacak bağlanmalarda (şelat veya köprü oluşumu) iyonik değerlerden büyük $\Delta\nu$ beklenmelidir. Aynı karboksilat grubundaki iki oksijen de bağlanmaya katıldığında küçük $\Delta\nu$ değerleri ele geçecektir. $\Delta\nu$ iyonik değere yakın çıktığında ise bağlanmanın tek dişli olduğu aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) ile aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatonikel(II) komplekslerinin kristal yapılarından görülmüştür.

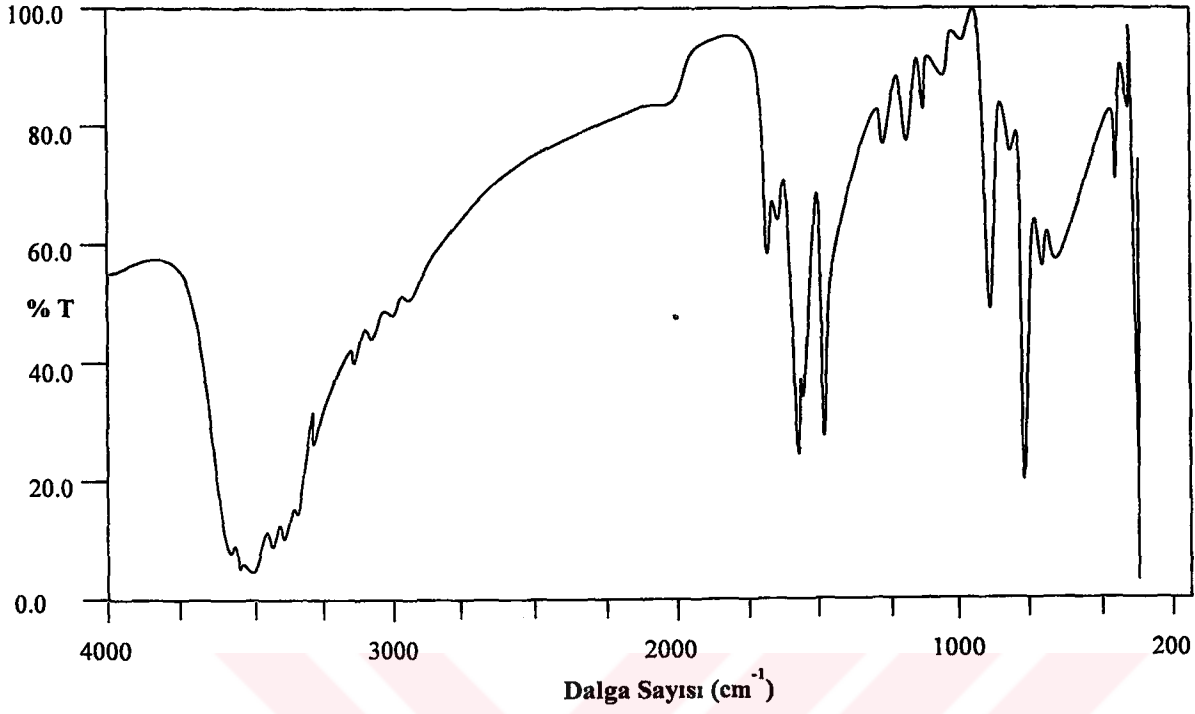
2,2'-Bipiridin, (bipy), ve phen, içeren metal komplekslerinin IR spektrumları çok çalışılmıştır. Genelde yüksek frekans bölgesindeki bantlar metale duyarlı olmayıp liganttaki heterosiklik veya aromatik halkadan kaynaklanır. Bu yüzden çalışmalar $\nu(MN)$ ve diğer metal duyarlı titreşimlerin gözlemlendiği düşük frekans bölgesi üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Fakat M-N titreşimleriyle aynı bölgede ligant pikleri de mevcut olduğundan daha ayrıntılı teknikler kullanılmalıdır. Metal izotop tekniği kullanılarak birinci sıra geçiş metal kompleksleri için $\nu(MN)$ yaklaşık $300-400\text{ cm}^{-1}$ civarında bulunmuştur (49). en kompleksleri için de yaklaşık aynı sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlediğimiz komplekslerde $400-600\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki daha zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Bu titreşimler Nakamoto tarafından verilen titreşimlere göre bir miktar fazla olsa da benzer değerler literatürde mevcuttur (51).



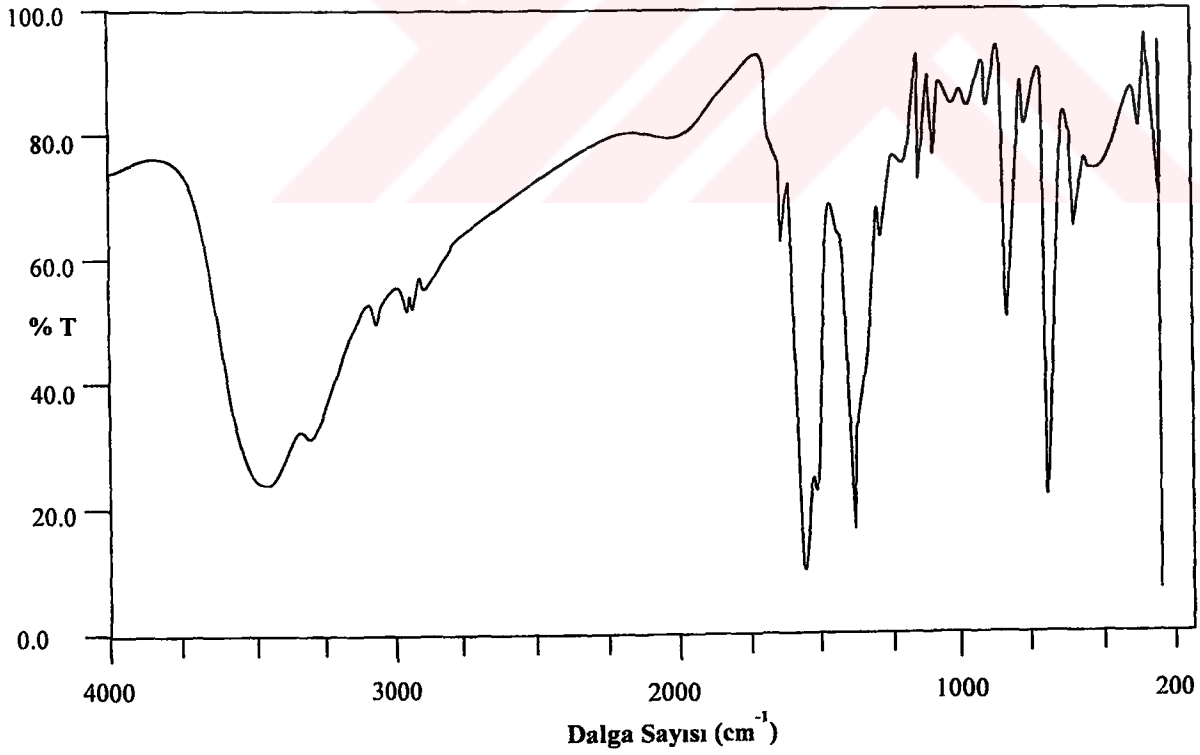
Şekil 3.11. Süksinik Asitin IR Spektrumu.



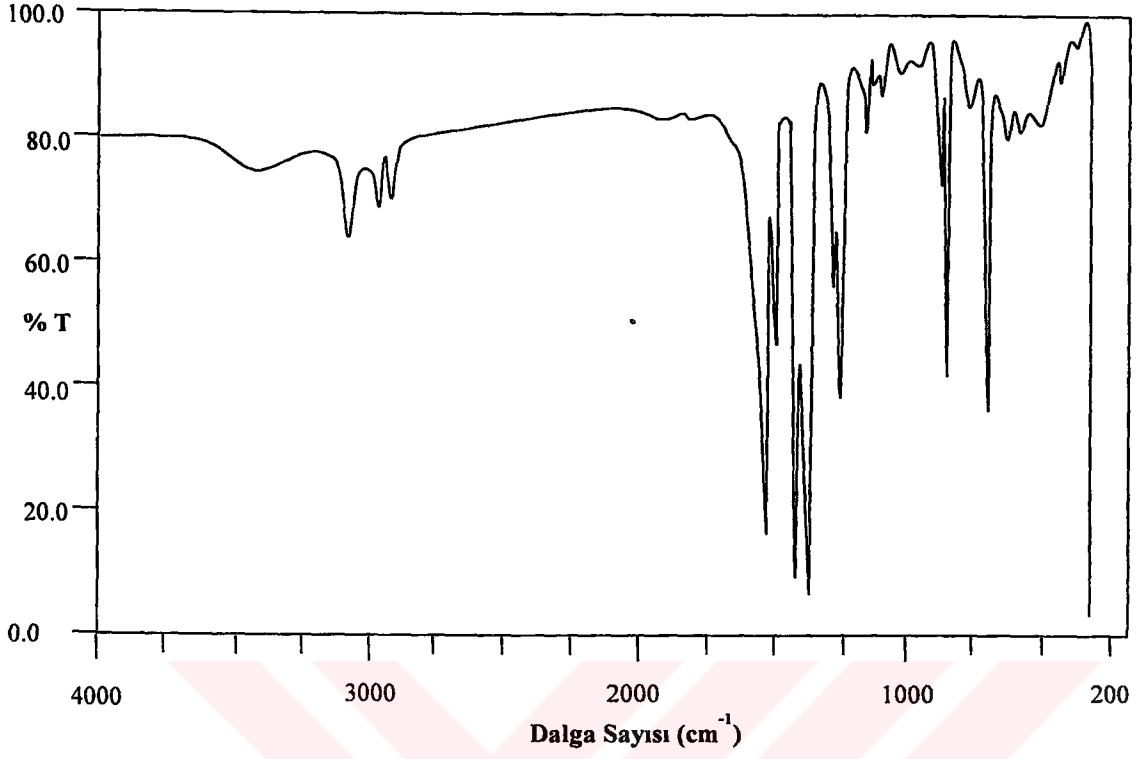
Şekil 3.12. Sodyum Süksinatın IR Spektrumu.



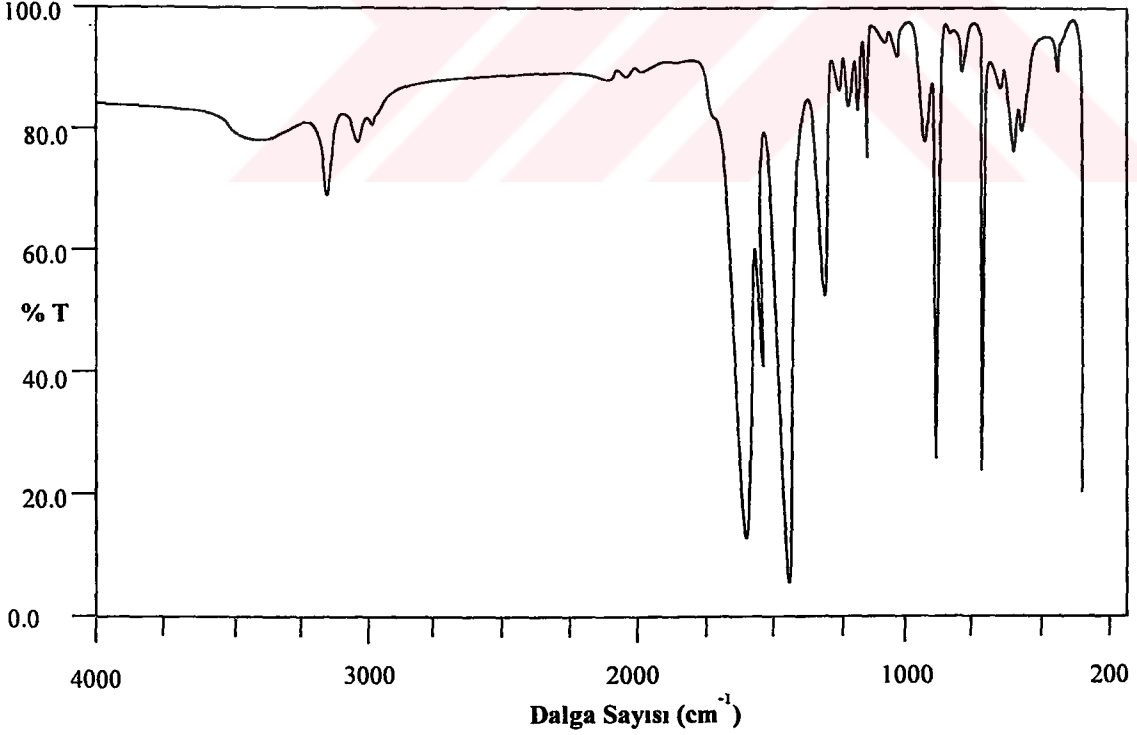
Şekil 3.13. [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O Kompleksinin IR Spektrumu



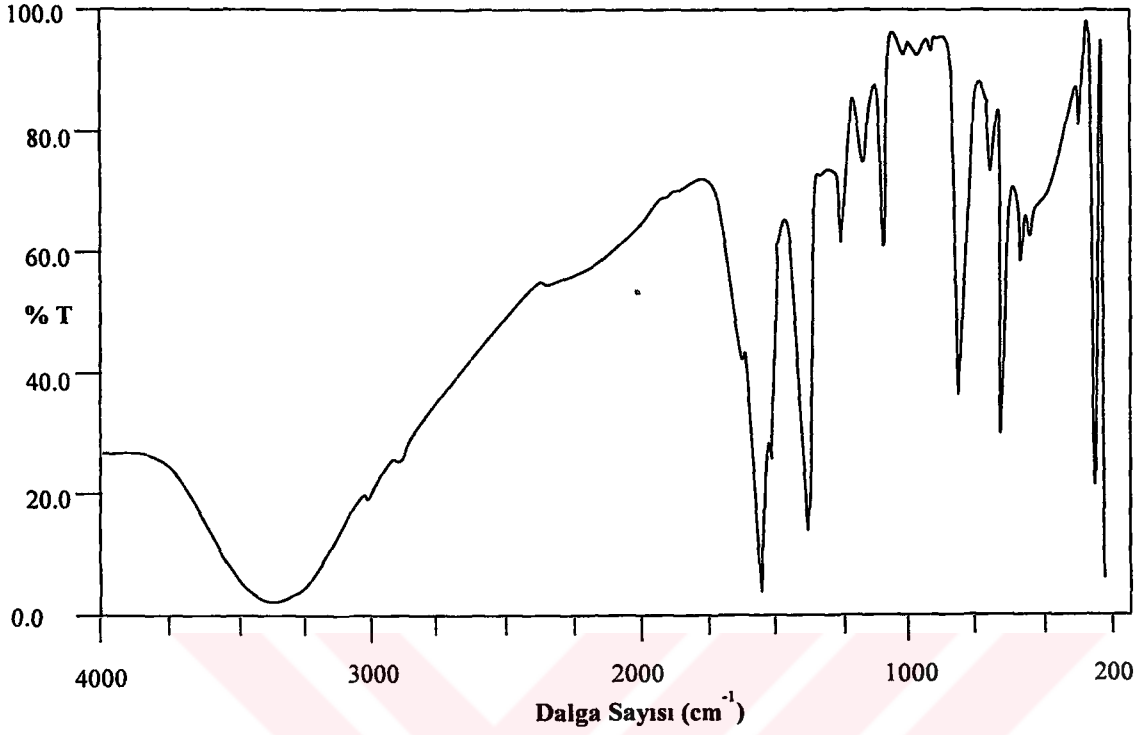
Şekil 3.14. [Ni(suc)(H₂O)(phen)₂].2H₂O.C₄H₁₀O Kompleksinin IR Spektrumu



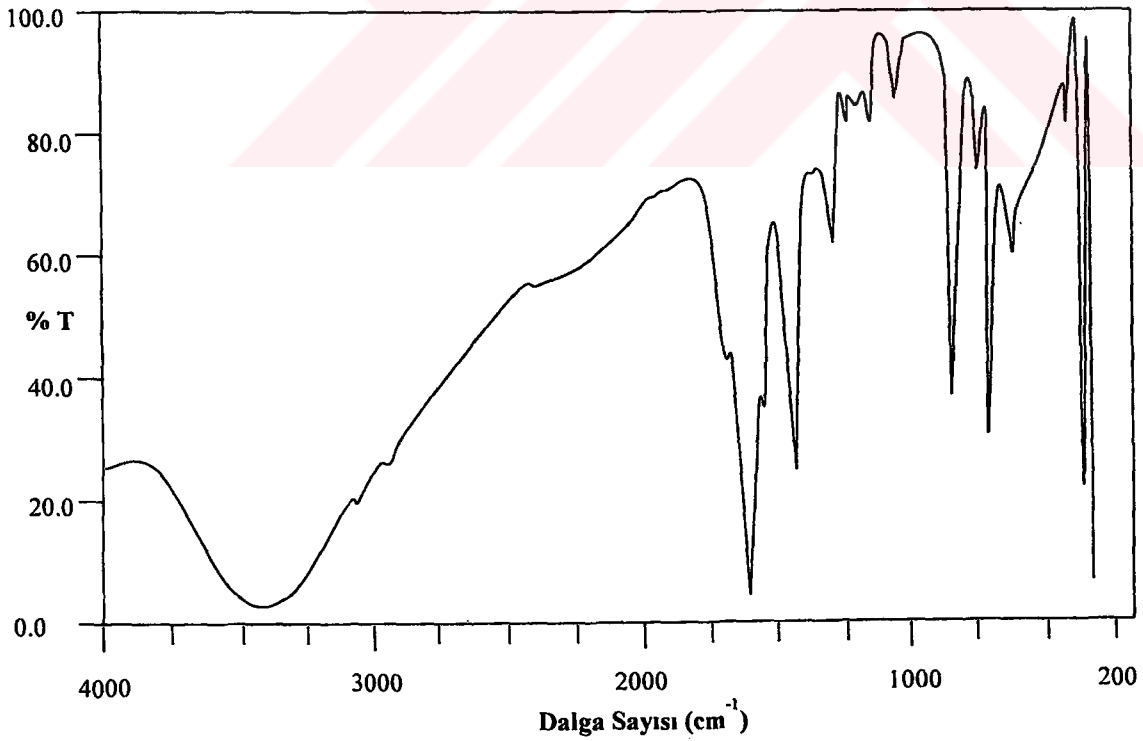
Şekil 3.15. [Cu(suc)(phen)] Kompleksinin IR Spektrumu



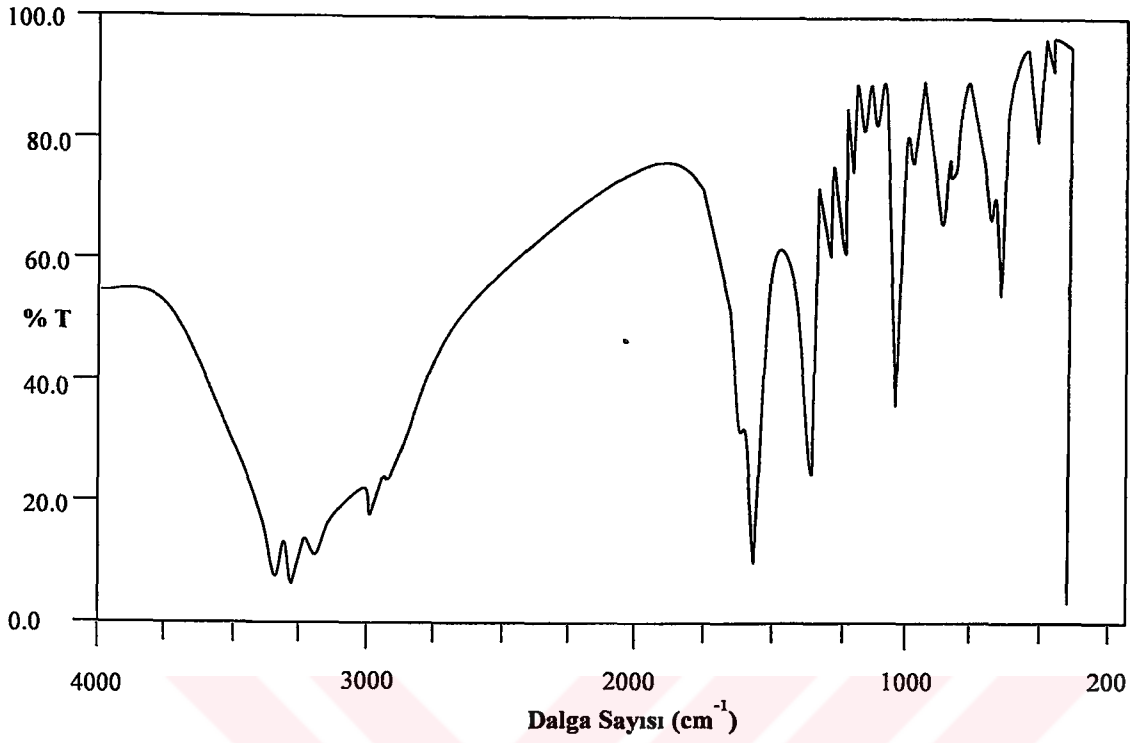
Şekil 3.16. [Zn(suc)(phen)] Kompleksinin IR Spektrumu



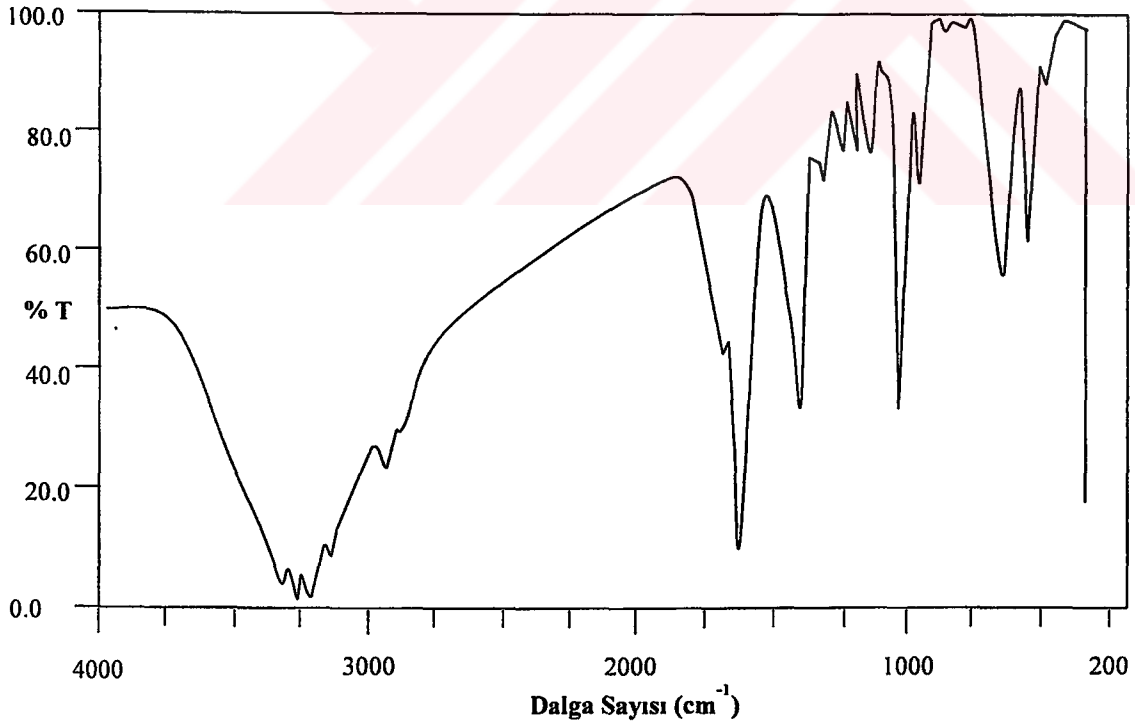
Şekil 3.17. [Cd(suc)(phen)].H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



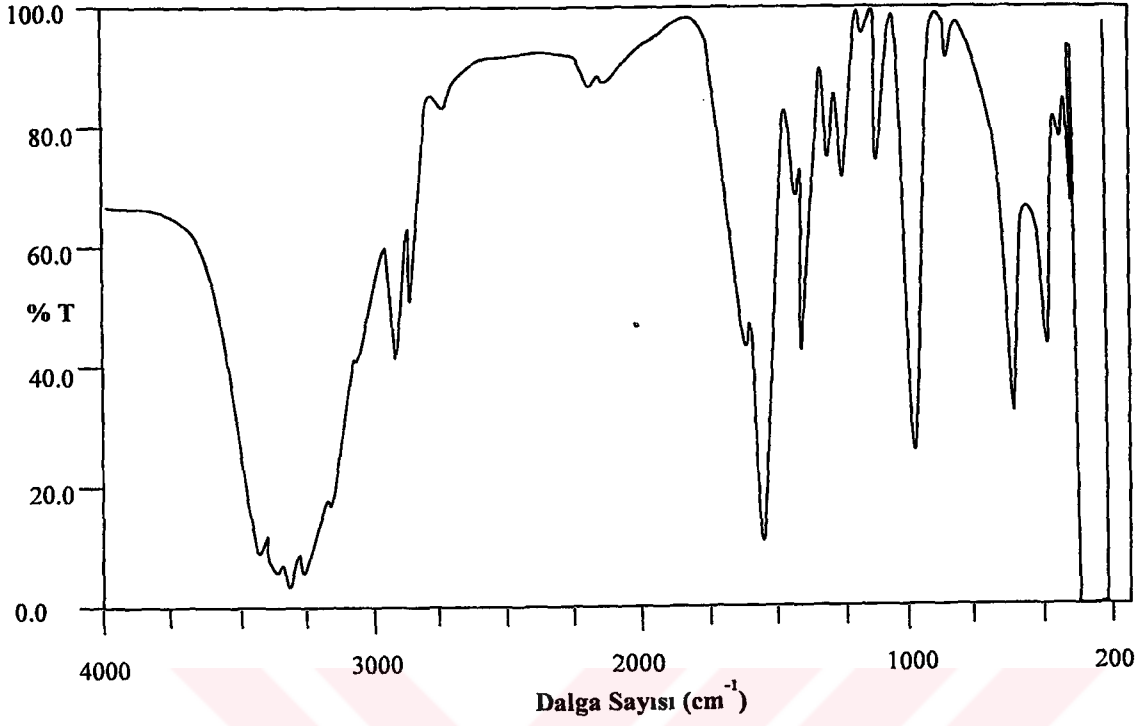
Şekil 3.18. [Hg(suc)(phen)].2H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



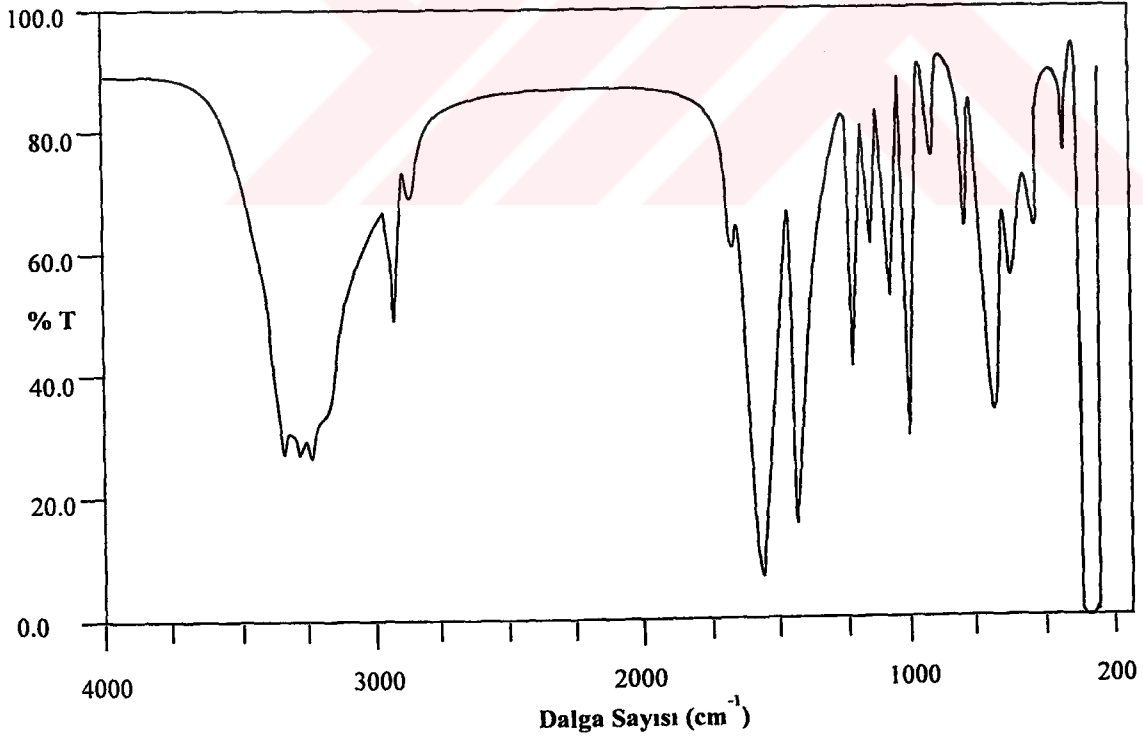
Şekil 3.19. [Ni(suc)(en)].2H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



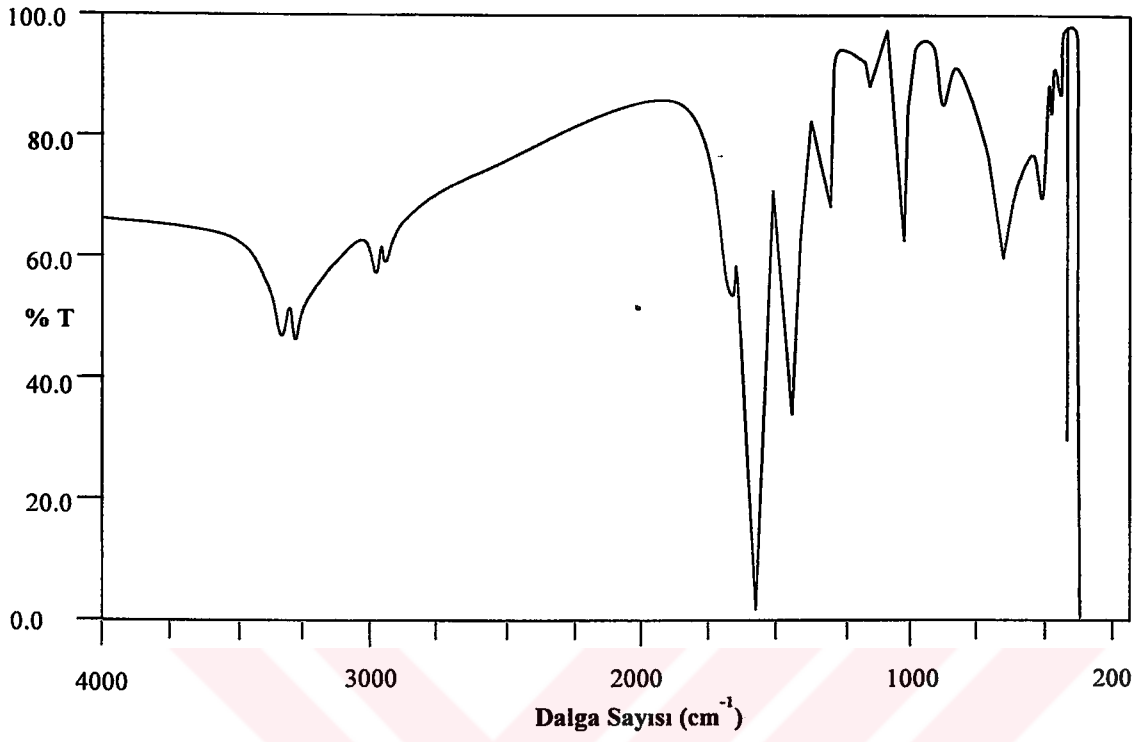
Şekil 3.20. [Cu(suc)(en)₂].2.5H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.21. [Zn(suc)(en)₂].3H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.22. [Cd(suc)(en)].H₂O Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.23. [Hg(suc)(en)] Kompleksinin IR Spektrumu

Tablo 3.4. phen ve en içeren karışık ligantlı metal-süksinat komplekslerinin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu^a$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$
[Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	3381yk	-	1554çk, 1520k	1428çk	109	590z	421z
[Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	3390yk	-	1553 çk, 1522 k	1432çk	106	579z	427z
[Cu(suc)(phen)]	-	-	1581çk, 1519k	1399çk	151	526z	433z
[Zn(suc)(phen)]	-	-	1573çk, 1522çk	1425çk	123	581z	428z
[Cd(suc)(phen)].H ₂ O	3407yk	-	1570çk, 1518k	1422çk	122	579z	420z
[Hg(suc)(phen)].2H ₂ O	3400yk	-	1564çk, 1516k	1416çk	124	537z	421z
[Ni(suc)(en)].2H ₂ O	3365yk	3310o, 3168o	1556çk	1399çk	157	502z	419z
[Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O	3370yk	3315o, 3224o	1580çk	1405k	175	530z	489z
[Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O	3337yk	3294o, 3250o	1566çk	1407k	159	552z	420z
[Cd(suc)(en)].H ₂ O	3320yk	3279o, 3243o	1560çk	1416çk	144	509z	452z
[Hg(suc)(en)]	-	3324k, 3264o	1566çk	1399çk	167	499z	419z

^a phen kompleksleri için $\Delta\nu$ değerlerinin hesaplanmasında $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$ titreşimlerinin ortalaması kullanılmıştır.
k : kuvvetli, çk : çok kuvvetli, yk : yayvan ve kuvvetli, o : orta şiddette, z : zayıf

3.5. Kristal Çalışmaları

Kristal verileri 293 ± 2 K'de, Bruker SMART 1000 CCD alan dedektörü ile Mo- K_{α} ışınları ($\lambda = 0,71069$) kullanılarak elde edilmiştir. Yapı direkt yöntemlerle çözülmüş (53) ve artırılmıştır (54). Hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak artırıldı. Su ve hidroksil gruplarının hidrojenleri fark haritalarından bulunarak ve diğer hidrojenler ise geometriksel olarak yerleştirilmiştir.

3.5.1. Aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 su monobütanol kristalinin yapısı

Elde edilen kristallerden aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 hidrat monobütanol, $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal çalışmasıyla aydınlatıldı. Kompleksin kristallografik verileri Tablo 3.5'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 3.6'da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 3.24'de görülmektedir.

Bu bileşik $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]$ kompleksine bağlı bir tane *n*-bütanol ve 1,5 mol su içermektedir. Fakat örgü sularından biri, phen ve bütanol molekülleri bir miktar düzensizlik oluşturmaktadır. Bu düzensizlik sürekli olarak tekrarlandığından *n*-bütanol birim hücredeki yerine yaklaşık olarak yerleştirilmiştir. Bu komplekste Co(II) iyonu bir su, bir süksinat ve iki phen ligandı ile koordine olmuştur ve koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedrondur. Dikarboksilat iyonları, genellikle iki dişli olarak metalleri koordine etmelerine rağmen, burada süksinato ligandı negatif yüklü oksijen atomlarından birini kullanarak metale tek dişli olarak bağlanmıştır. Süksinat anyonunun bu bağlanma şekli nadiren gözlenir (55). Diğer negatif oksijen ise kompleksleşmeye katılmamıştır.

phen molekülleri ise çift dişli davranarak Co(II) iyonuna N atomları üzerinden oktahedronun *cis* pozisyonunda koordine olmuşlardır. Her iki phen ligandı da $0,021 \text{ \AA}$ 'luk r.m.s. sapmasıyla birlikte düzlemseldir. İki phen şelat halka düzlemleri hemen hemen birbirlerine dik olup ilgili düzlemler arasındaki açı $86,94(05)^\circ$ 'dir. Co- N_{phen} bağ uzunluğu $2,133(2)$ ile $2,154(2) \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Co- O_{suc} ve Co- O_{su} bağ uzunlukları ise sırasıyla $2,101(5) \text{ \AA}$ ve $2,089(2) \text{ \AA}$ 'dur. Bir birim hücre sonsuz uzunlukta zincir oluşturacak

şekilde hidrojen bağlarıyla bağlanmış iki bütanol molekülü içermektedir. *n*-bütanol moleküllerinin yapıya dahil olması bu kompleksin kristal yapısında çözücü kabul edebilecek boşluklara sahip olduğunu göstermektedir. Birim hücredeki boşlukların toplam hacmi PLATON (56) programıyla hesaplanmış ve 309 \AA^3 olarak bulunmuştur.

Yapı çok fazla sayıda hidrojen bağı içermekte olup detaylar Tablo 3.7'de verilmiştir. Koordine olmuş su molekülleri (O1W) süksinat ligantının oksijen atomlarıyla molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları yapmaktadır. Kompleks iyonlar bağı su molekülleri (O1W-H2) ve komşu kompleks iyonun koordinasyona katılmamış süksinat ligantına ait oksijen atomu (O4) ile hidrojen bağları oluşturarak birbirlerine bağlanmışlardır. Örgü suları (O2W ve O3W) da suc ligantı, bağı su ve *n*-bütanol molekülleriyle hidrojen bağları vermektedir. phen ligantının hidrojenleri bile örgü sularının oksijenleri ve komşu moleküllerin suc'larıyla zayıf moleküller arası hidrojen bağları yapmaktadır. Kristal yapı katı halde üç boyutlu örgü oluşturacak şekilde çok fazla sayıdaki hidrojen bağlarıyla kararlı kılınmıştır.

phen içeren Ni(II) kompleksinin yapısı da çalışılmıştır. Sonuçlar kompleks iyonun $[\text{Ni}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Su ve bütanol molekülleri aşırı şekilde düzensizliğe neden olduklarından arıtma ve yapının çizilmesi mümkün olmamıştır.

Tablo 3.5. [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kompleksi için kristalografik veriler

Basit formül	C ₃₂ H ₃₅ N ₄ O _{7,5} Co
M _A	654,57
Sıcaklık (K)	293(2)
Işıma	Mo K _α , 0,71069 Å
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	10,2329(5)
<i>b</i> (Å)	11,5435(5)
<i>c</i> (Å)	12,9602(6)
α (°)	94,1020(10)
β (°)	100,3680(10)
γ (°)	94,4190(10)
<i>V</i> (Å ³)	1495,73(12)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{hesap} (g cm ⁻³)	1,453
θ aralığı (°)	2,03 – 27,55
İndeks aralığı	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -16 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Toplanan yansıma sayısı	11322
Bağımsız yansımalar	6827 [R(int) = 0,0244]
Gözlenen yansımalar (>2σ)	4878
Uyum derecesi (GOOF)	0,955
Son R indisleri [I>2σ(I)]	R1 = 0,0482, wR2 = 0,1199
R indisleri (tüm veriler)	R1 = 0,0708, wR2 = 0,1319

Tablo 3.6. [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<i>Bağ Uzunlukları</i>			
Co1-N1	2,133(2)	C7-C11	1,399(3)
Co1-N2	2,151(2)	C7-C8	1,400(4)
Co1-N3	2,154(2)	C8-C9	1,360(4)
Co1-N4	2,153(2)	C9-C10	1,397(4)
Co1-O1	2,101(5)	C10-N2	1,334(3)
Co1-O1W	2,089(2)	C11-N2	1,359(3)
N1-C1	1,334(3)	C12-N1	1,351(3)
C1-C2	1,396(4)	C11-C12	1,440(3)
C2-C3	1,357(5)	C25-O1	1,259(6)
C3-C4	1,407(4)	C25-O2	1,252(6)
C4-C12	1,404(3)	C25-C26	1,524(5)
C4-C5	1,421(4)	C26-C27	1,497(5)
C5-C6	1,338(4)	C28-O3	1,242(6)
C6-C7	1,443(4)	C28-O4	1,263(7)
<i>Bağ açıları</i>			
N1-Co1-N2	77,60(7)	N2-Co1-N3	92,16(8)
N1-Co1-O1	92,60(3)	N2-Co1-N4	98,85(7)
N1-Co1-O1W	97,29(7)	N2-Co1-O1W	84,88(7)
N1-Co1-N3	94,87(9)	O1-Co1-O1W	89,24(18)
N1-Co1-N4	170,98(8)	N2-Co1-O1	167,8(3)
N3-Co1-O1W	166,56(8)		

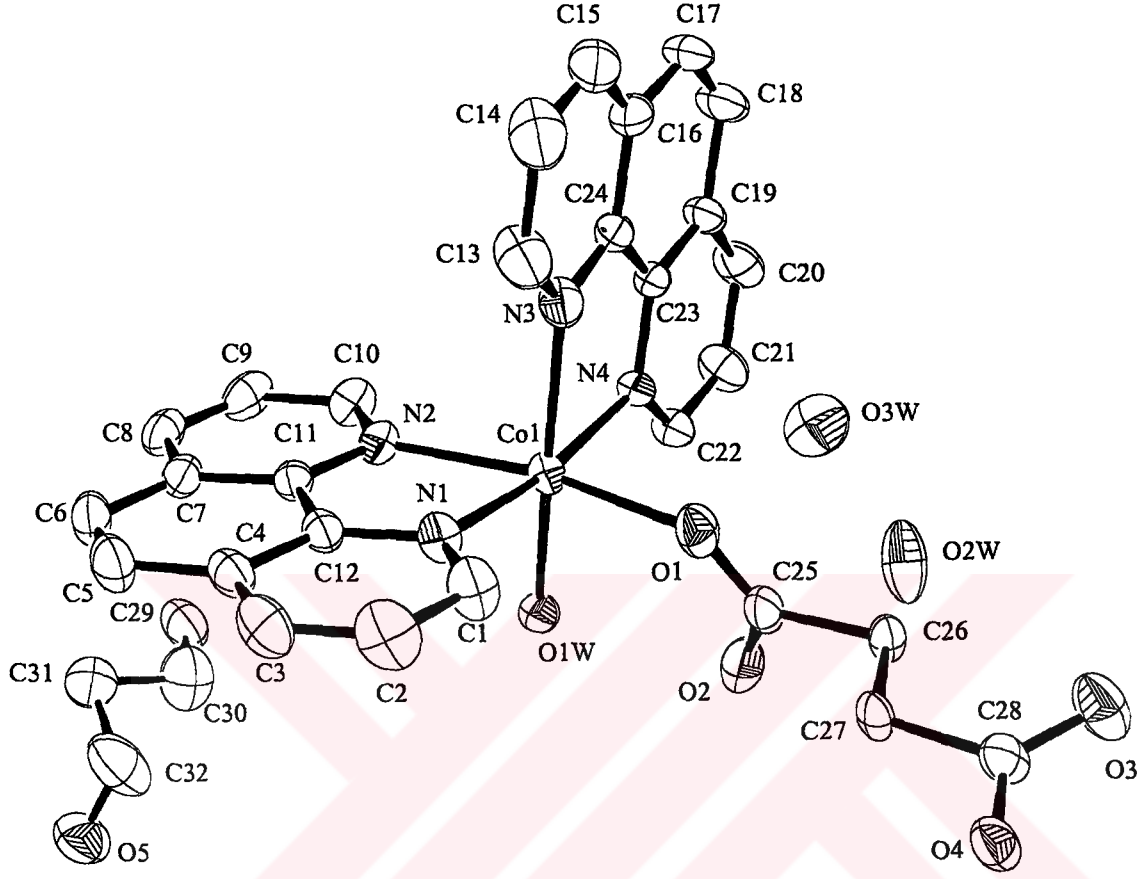
Tablo 3.7. [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O^a kompleksi için hidrojen bağları

	D-H	H...A	D...A	<(DHA)
O1W-H1...O2	0,81	1,80	2,592(6)	165,5
O1W-H2...O4#1	0,80	1,68	2,473(9)	175,9
O2W-H1...O2#2	0,85	1,91	2,75(3)	169,8
O2W-H2...O1W	0,88	2,10	2,97(3)	174,1
O3W-H1...O5#3	0,82	2,31	3,020(15)	145,2
O3W-H2...O1#4	0,82	2,54	3,353(12)	173,8
O5-H5...O3#2	0,83	1,61	2,42(3)	169,7
C5-H5...O3#5	0,93	2,40	3,22(3)	146,8
C6-H6...O2W#6	0,93	2,37	3,279(17)	166,8
C18-H18...O3W#7	0,93	2,47	3,345(9)	156,5

^a Eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri:

#1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x, -y+1,-z+1; #3 x,y-1,z; #4 x-1,y,z;

#5 x,y,z-1; #6 -x,-y+1,-z; #7 -x,-y,-z+1



Şekil 3.24. Aquabis(1,10-fenantrolin)süksinatokobalt(II) 1,5 su monobütanol kompleksinin ORTEP diyagramı

3.5.2. Tetraaquabis(1,10-fenantrolin)-di- μ -süksinato-di-mangan(II) dihidrat Kompleksinin yapısı

Bu kompleksin kristal yapısı yayına sunulmak üzere iken, Zheng ve arkadaşları (57) tarafından Mayıs 2001'de Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie adlı dergide yayınlandığı görülmüştür. Bu nedenle kompleksle ilgili veriler tezdin çıkarılmasına rağmen, harcanan emeğin bir karşılığı olarak, burada özetlenmiştir.

$[\text{Mn}_2(\mu\text{-suc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi, 20 cm^3 suda çözülen 1,0 mmol $\text{Mn}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_4$ üzerine 70°C 'de 1,0 mmol phen içeren 5 cm^3 etanol çözeltisinin eklenmesiyle hazırlandı. Elementel analiz sonuçları hesaplanan %C 47,4, %H 4,5, %N 6,9; bulunan %C 48,2, %H 4,9, %N 6,7 şeklinde olup $\nu_{\text{asim}}\text{COO}^-$, 1575 cm^{-1} ve $\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-$, 1376 cm^{-1} 'de görülmektedir ($\Delta\nu=199\text{ cm}^{-1}$). Aynı kompleks Zhenq ve arkadaşları tarafından phen monohidrat, sodyum-suc heksahidrat ve $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın metanol/su çözeltisinde karıştırılmasıyla sentez edilmiştir (57).

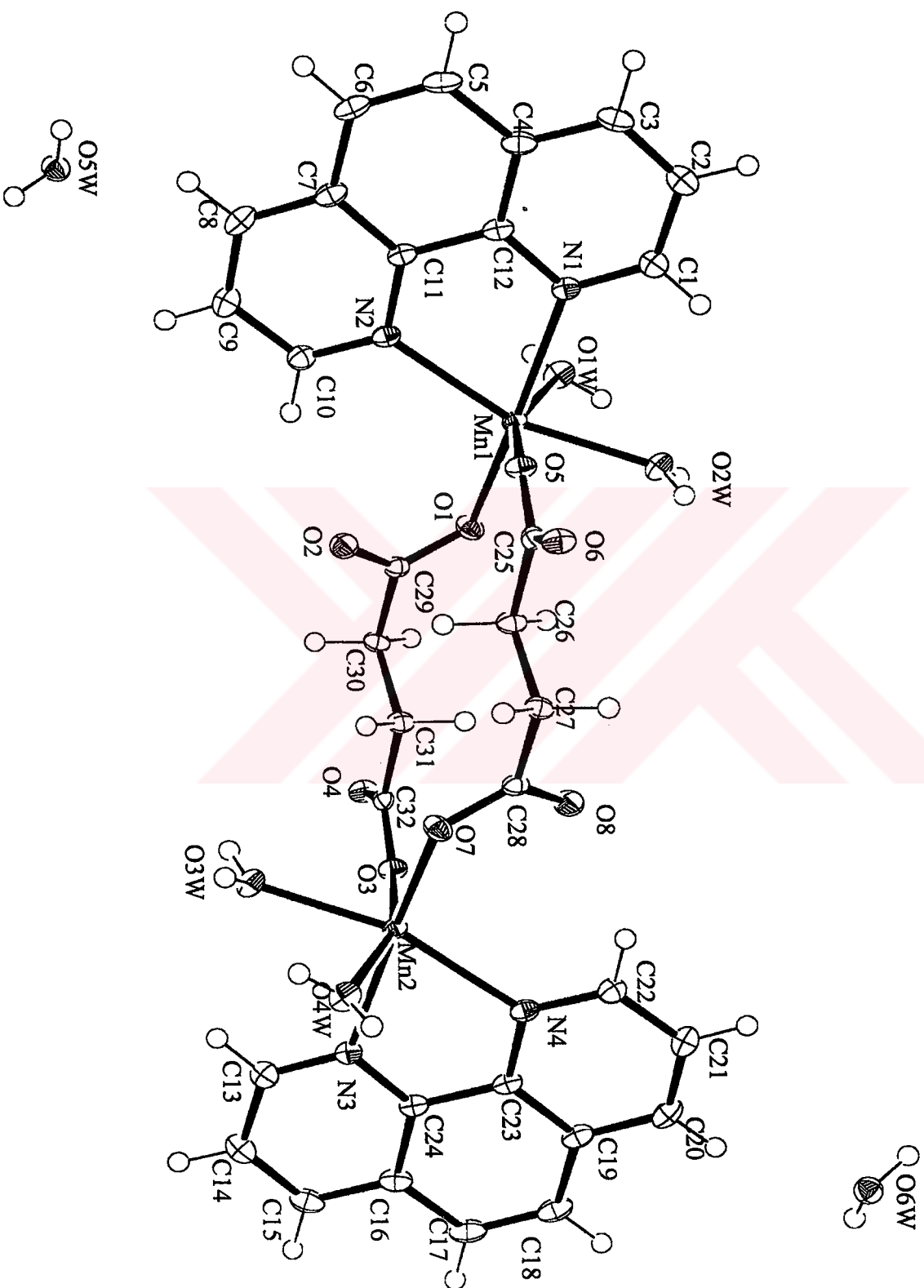
Kompleksin kristal verileri $133\pm 2\text{ K}$ 'de, STOE-Siemens-Huber dedektörü ile $\text{Mo-K}\alpha$ ışınları ($\lambda = 0,71073$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. θ değeri maksimum $27,65^\circ$ olarak ayarlanmıştır. Yapı direkt yöntemlerle çözülmüş ve artırılmıştır. Hidrojen dışındaki tüm atomlar anizotropik olarak artırılmış iken su ve hidroksil gruplarının hidrojenleri fark haritalarından bulunarak yerleştirilmiştir. Diğer hidrojenler ise geometriksel olarak yerleştirilmiştir. Molekül yapısı ORTEPIII (58) programı kullanılarak çizilmiştir.

Kompleksin molekül ağırlığı $810,34\text{ g/mol}$ olup kristal sistemi triklinik ve uzay grubu P-1 'dir . Birim hücredeki molekül sayısı (Z) 1, hücre hacmi (V) $805,4(2)\text{ \AA}^3$ 'dür. Hücre boyutları ve açıları sırasıyla $a = 8,2180(10)\text{ \AA}$, $b = 8,362(2)\text{ \AA}$, $c = 12,833(2)\text{ (\AA)}$, $\alpha = 95,670(10)^\circ$, $\beta = 104,130(10)^\circ$ ve $\gamma = 106,710(10)^\circ$ şeklindedir. R indisleri $R1 = 0,0281$, $wR2 = 0,0707$, $[I>2\sigma(I)]$ ise $R1 = 0,0263$, $wR2 = 0,0698$ 'dir.

Bu kompleks köprü pozisyonunda iki suc ligantı içermektedir ve binükleerdir. Her iki Mn(II) iyonu da bozulmuş oktahedral geometriye sahip olup phen molekülünden gelen iki azot, ligant sularından iki oksijen ve *cis* pozisyonunda bulunan köprü durumundaki iki suc ligantının karboksilat uçlarından birer oksijen olmak üzere MnN_2O_4 çevresine sahiptir. İki Mn(II) iyonu, çift dişli iki suc ligantı tarafında 14 üyeli düzlemsel olmayan makrosiklik

yapı oluşturmak üzere birleştirilmiştir. suc ligantlarının karboksilat grupları Mn(II) iyonlarını tek dişli olarak, phen'ler ise iki N atomları üzerinden çift dişli olarak koordine etmişlerdir. *Trans* açıları 160,51-164,58 Å iken *cis* açıları 72,18-106,56 Å arasında değişmektedir. Bu değerlerden Mn(II) etrafındaki oktahedral geometrinin aşırı şekilde bozulduğu anlaşılmaktadır. M-N bağ uzunluğu 2,3061 Å, M-O (suc) bağ uzunluğu ise 2,1570 Å'dur.

Dr. YUSUF ERGÜN
MÜHÜR
MÜHÜR

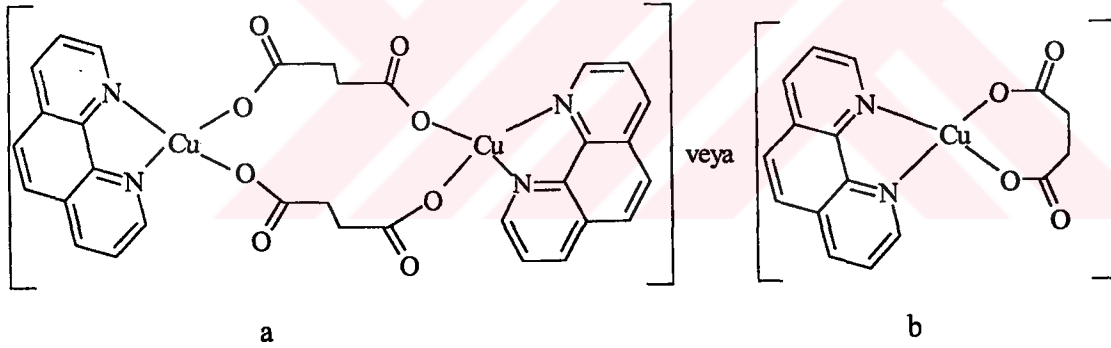


Şekil 3.25. Tetraaquabis(1,10-fenantrolin)-di- μ -süksinato-di-Mangan(II) dihidrat kristalinin ORTEP diyagramı

3.6. Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

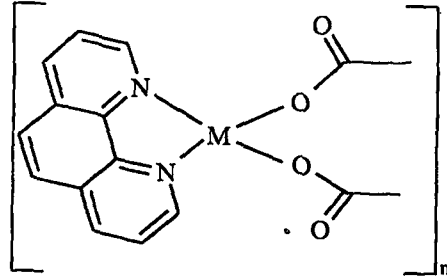
$[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ve $[\text{Ni}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ komplekslerinin yapısı Şekil 3.24'de görüldüğü gibi oktahedraldir ve suc ligantı tek dişli olarak davranmaktadır.

Cu(II)-phen kompleksi için önerilen iki farklı yapı Şekil 3.26- a ve b' de görülmekte olup suc ligantı şelatlayıcı/köprü pozisyonundadır. Suc'un, phen ve Cu(II) ile dimerik kompleks verdiğini Zheng ve arkadaşları daha önceden rapor etmişlerdir (59). Tek kristal X-ışınları tekniğiyle yapısı aydınlatılan bu komplekste suc, çift dişli ve köprü olarak davranmaktadır. Kompleks üçgen çift piramit geometriye sahip olup $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ şeklinde formüle edilmiştir. Çalışmalarımızda sentezlenen $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{suc})]$ kompleksinin öncekinden farkı su ve süksinik asit içermemesidir. Buna göre a yapısının olma ihtimalinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Kompleksin geometrisi tetrahedraldir.



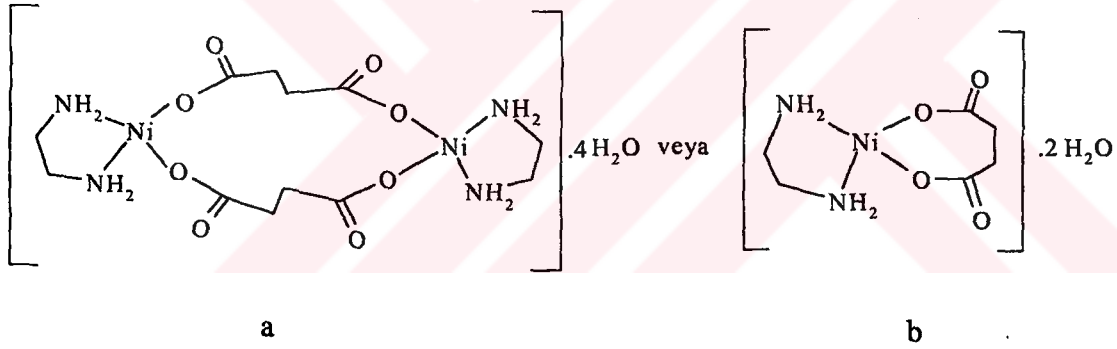
Şekil 3.26. $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{suc})]$ kompleksi için önerilen yapılar

Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)-phen ile Hg(II)-en kompleksleri için önerilen yapı Şekil 3.27'de görülmektedir. Bu komplekslerde suc ligantının köprü ve şelatlayıcı olarak davranıp polimerik yapılar oluşturduğu düşünülmektedir. $[\text{Hg}(\text{en})(\text{suc})]$ kompleksinde phen yerine en'in olduğu hatırlanmalıdır. Ayrıca Cd(II) ve Hg(II)-phen komplekslerinde hidrat suyu bulunmaktadır.

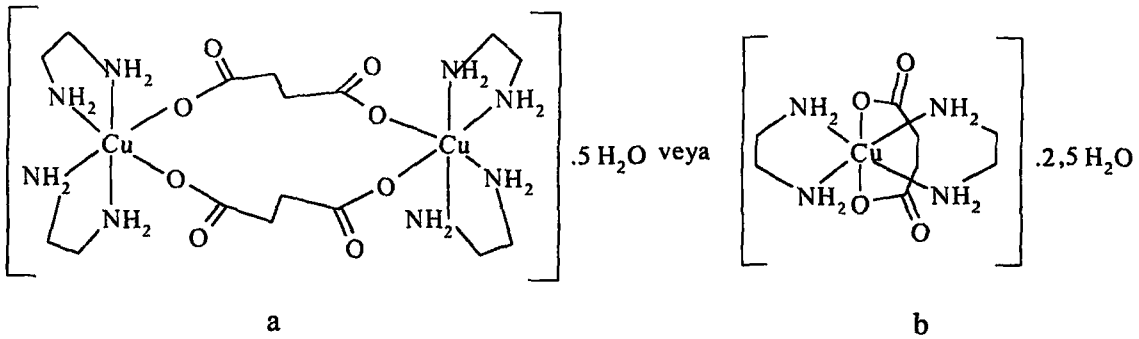


Şekil 3.27. $[M(\text{phen})(\text{suc})]$ kompleksleri için önerilen yapı

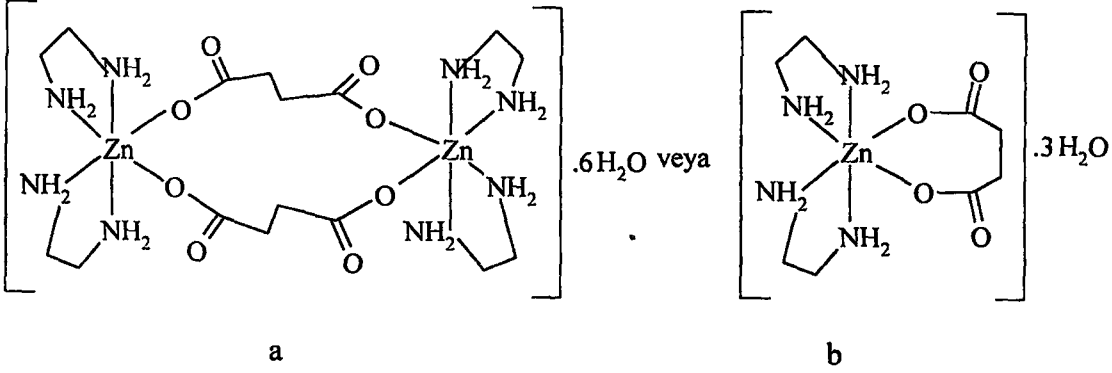
Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)-en kompleksleri için iki muhtemel yapı önerilmiş olup spektroskopik veriler ve süksinatın nispeten uzun karbon zinciri düşünüldüğünde köprü pozisyonundaki komplekslerin olma ihtimali daha yüksek gözükmemektedir (Şekil 3.28-31).



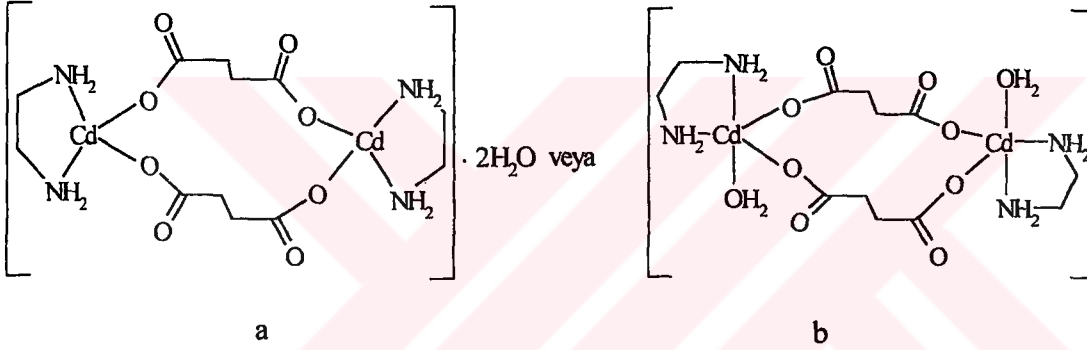
Şekil 3.28. $[\text{Ni}(\text{en})(\text{suc})]$ kompleksi için önerilen yapılar



Şekil 3.29. $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{suc})]$ kompleksi için önerilen yapılar



Şekil 3.30. $[Zn(en)_2(suc)]$ kompleksi için önerilen yapılar



Şekil 3.31. $[Cd(en)(suc)]$ kompleksi için önerilen yapılar

$[Cd(en)(suc)].H_2O$ kompleksi için önerilen iki yapının olma ihtimalinin eşit olduğu düşünülmektedir.

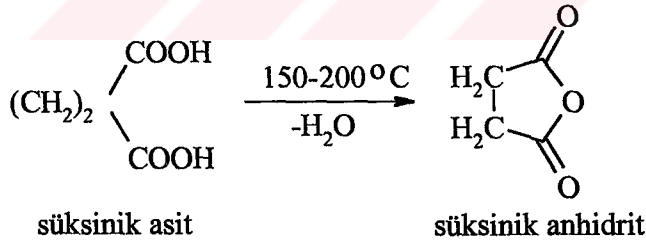
Bu yapılar, komplekslerin spektroskopik ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak önerilmiştir. Komplekslerin yapıları uygun tek kristallerinin elde edilmesiyle kesin olarak belirlenebilir.

3.7. Termik Analiz Çalışmaları

phen ve en içeren metal-suc komplekslerinin eş zamanlı termik analiz eğrileri Bölüm 2’de belirtilen şartlarda kaydedilerek termik bozunma tepkimeleri hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Ayrıca komplekslerin yapıları ve içerdikleri su miktarlarının önerilen yapılarla uygunluğu araştırıldı. Termik analiz çalışması yapılırken, aşırı ekzotermik olarak gerçekleşen Co(II), Ni(II) ve Cu(II)’nin bozunma reaksiyonlarında, yanmayı yavaşlatmak için Al₂O₃ katkı maddesi olarak kullanıldı.

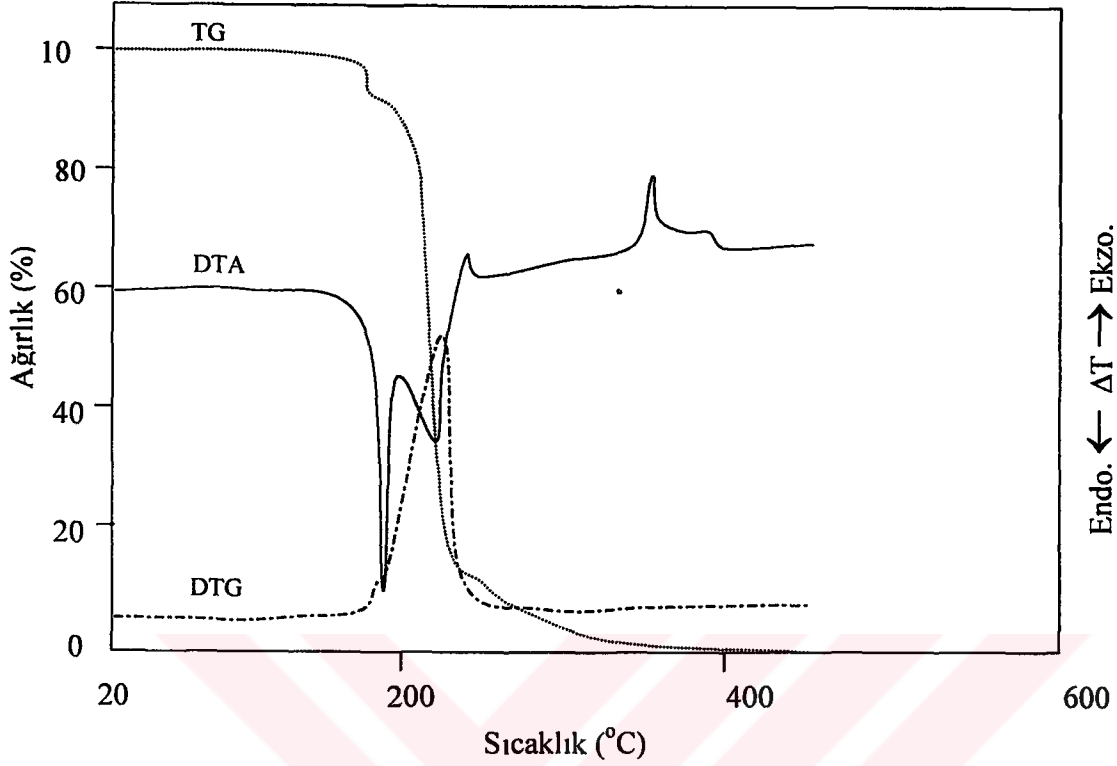
Süksinik asit ve komplekslere ait termik analiz eğrileri Şekil 3.32-44’de görülmektedir. phen komplekslerinin termik analiz verileri, önerilen termik bozunma ürünleriyle birlikte Tablo 3.9’da, en komplekslerinin ise Tablo 3.10’da verilmektedir. Sonuçlara göre komplekslerin erime noktasına sahip olmadıkları ve su veya suların yapıdan uzaklaşmasını takiben bozdukları anlaşılmıştır. Bozunma sonucunda Hg(II) komplekslerinde hiçbir kalıntı kalmazken, diğerlerinde karşılık gelen metal oksitler ele geçmektedir. Metal iyonlarının, oksijen ihtiyaçlarını havadan değil suc ligantından karşıladıkları görülmüştür.

Süksinik asit, ısıtıldığında beş üyeli, halkalı bir anhidrit, süksinik anhidrit, oluşturur (Şekil 3.32) (2-3,5).



Şekil 3.32. Süksinik asitin termal bozunması

Saf süksinik asitin termik analiz eğrilerinden (Şekil 3.33), 150°C ile 200°C arasında %6’lık kütle kaybı olduğu görülmektedir. Süksinik asitten bir mol su ayrılarak anhidrit oluşmasına dair teorik kütle kaybı %15,25 olup dehidrasyonun bu sıcaklık aralığında kısmen gerçekleştiği sonucuna varılabilir (1). Kısmi dehidrasyonu takip eden bozunma 200°C’den sonra başlamakta ve 430°C’de son bulmaktadır.



Şekil 3.33. Süksinik asitin termik analiz eğrileri

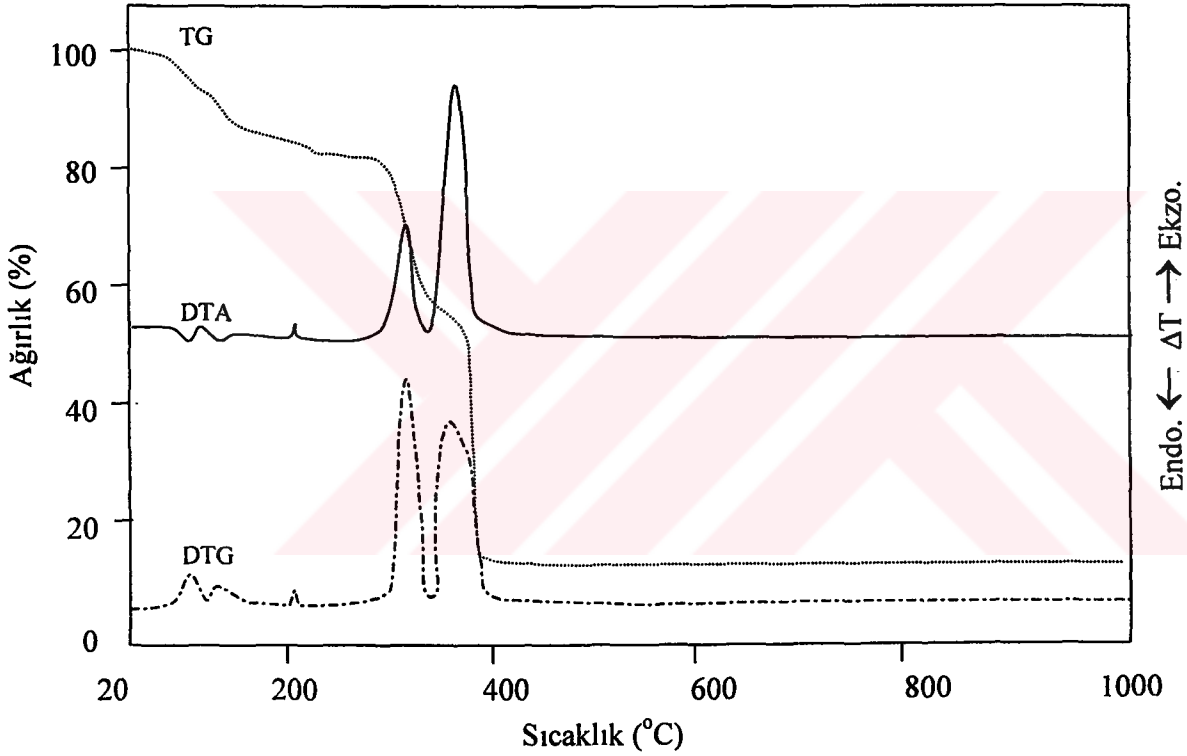
3.7.1. Metal-phen-suc Komplekslerinin Termik Özellikleri

Şekil 3.34'de verilen $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrilerinde, 35-220°C aralığında görülen %17,7'lik ağırlık azalması örgü suları ve bütanole karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı %18,2).

Bu kompleksin kristal yapısı aydınlatılmadan önce, yapıda çözücü bulunup bulunmadığını belirlemek için elementel analiz yöntemine baş vuruldu. Bu amaçla bir miktar kompleks, 220°C etüvde iki saat bekletilerek elementel analize gönderildi. Sonuçlara göre, bu sıcaklıkta $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ kompleksinden 2,5 mol su ve 1 mol bütanol uzaklaşmasıyla $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{suc})]$ ara ürününün oluştuğu belirlendi. $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{suc})]$ kompleksine ait elementel analiz sonuçları teorik %C 62,8, %H 3,8 ve %N 10,5; deneysel %C 62,2, %H 3,7 ve %N 10,2 şeklindedir.

Takip eden basamak 280-332°C aralığında gerçekleşmekte olup gözlenen

%27,1'luk kütle kaybı, bir mol phen'in yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (teorik kütle kaybı %27,5). Bu basamak ekzotermik olup DTG maksimumu 322°C'dir. DTG maksimumu 350(-)°C* olan son bozunma basamağında, gözlenen kütle kaybı %41,6'dır. Bu değer bozunmayla oluşan [Co(suc)(phen)] kompleksinden, phen ve suc'ın uzaklaştığını göstermektedir (teorik %42,0). Geride kalan %13,6'luk kütleden son ürünün Co₂O₃ olduğu belirlenmiştir (teorik %12,7). Co₂O₃ oluşum sıcaklığı 400°C'dir. 207°C'de bulunan ekzotermik basamağın hangi ürüne ait olduğu ise tespit edilememiştir (TG%2).

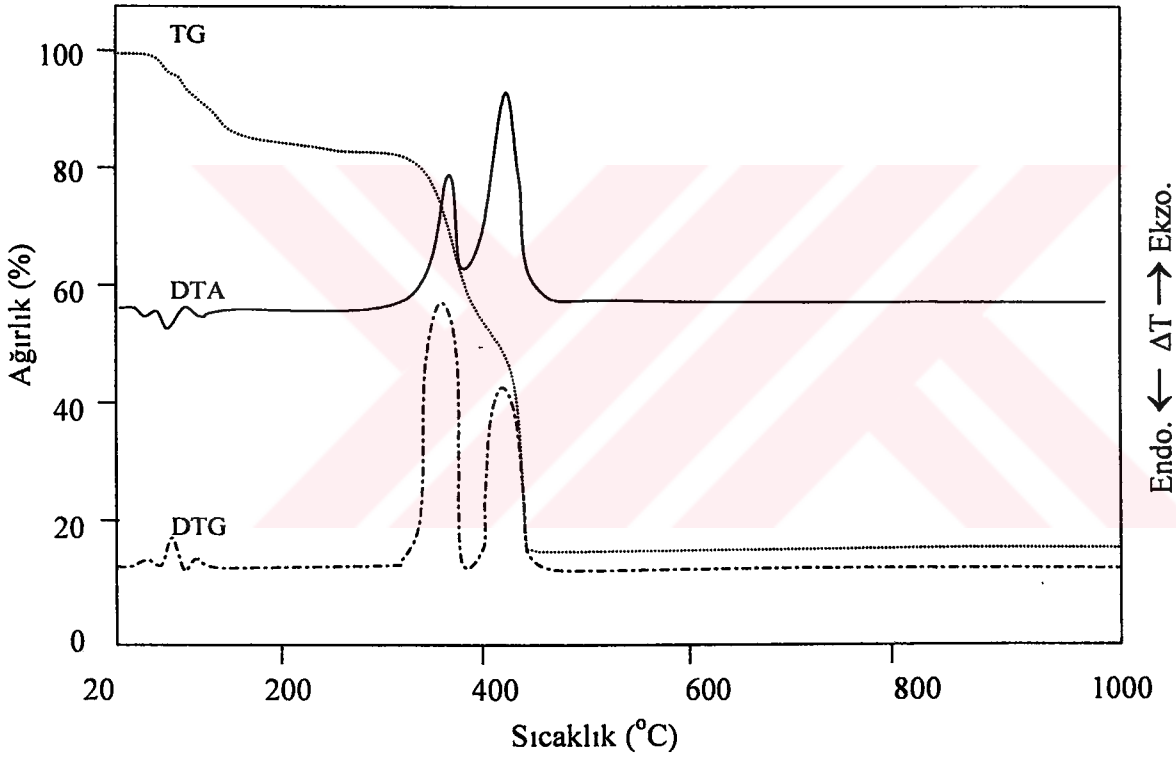


Şekil 3.34. [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 3.35'de verilen [Ni(suc)(H₂O)(phen)₂].2H₂O.C₄H₁₀O kompleksi de [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kompleksine benzer şekilde bozunmaktadır. Kompleksin termik analiz eğrilerinde, 37-220°C aralığında görülen ve DTG maksimumları 79(+) ile 111(+)-°C'ye denk gelen %18,9'luk ağırlık azalması örgü suları ve bütanole karşılık gelmektedir (teorik kütle kaybı %19,3). Takip eden basamak 317-396°C aralığında

* DTG verilerinde parantez içindeki - ve + işaretleri, bu sıcaklıktaki bozunma basamağının sırasıyla ekzotermik ve endotermik olduğunu göstermektedir.

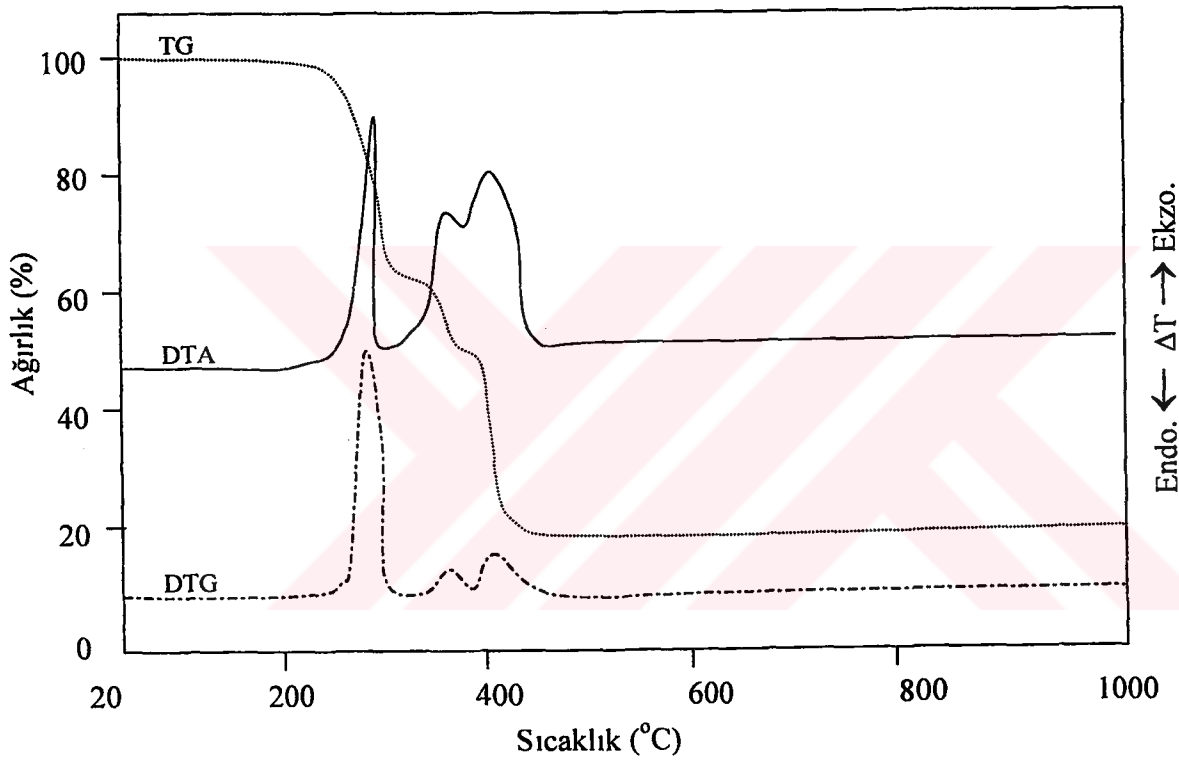
gerçekleşmekte olup gözlenen %26,6'luk kütle kaybı, bir mol phen'in yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (teorik kütle kaybı %27,1). Bu basamak ekzotermik olup DTG maksimumu 345°C'dir. DTG maksimumu 431(-)°C olan son bozunma basamağında, gözlenen kütle kaybı %42,5'dur. Bu değer bozunmayla oluşan [Ni(suc)(phen)] kompleksinden, phen ve suc'ın uzaklaştığını göstermektedir (teorik %42,2). Geride kalan %12,0'luk kütleden, son ürünün NiO olduğu belirlenmiştir (teorik %11,4). NiO oluşum sıcaklığı 450°C'dir. Co(II)-phen kompleksinde 207°C'de gözlenen keskin ekzotermik basamak bu komplekste mevcut değildir.



Şekil 3.35. [Ni(suc)(H₂O)(phen)₂].2H₂O.C₄H₁₀O kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 3.36.'da verilen [Cu(suc)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrilerinde, 251 °C'ye kadar herhangi bir değişikliğin olmamasından kompleksin su içermediği anlaşılmaktadır. İlk basamakta gözlenen kütle kaybı %50,0'dir. Bu azalma phen molekülünün uzaklaşmasını göstermektedir (teorik kütle kaybı %50,0). Phen, 251-394°C

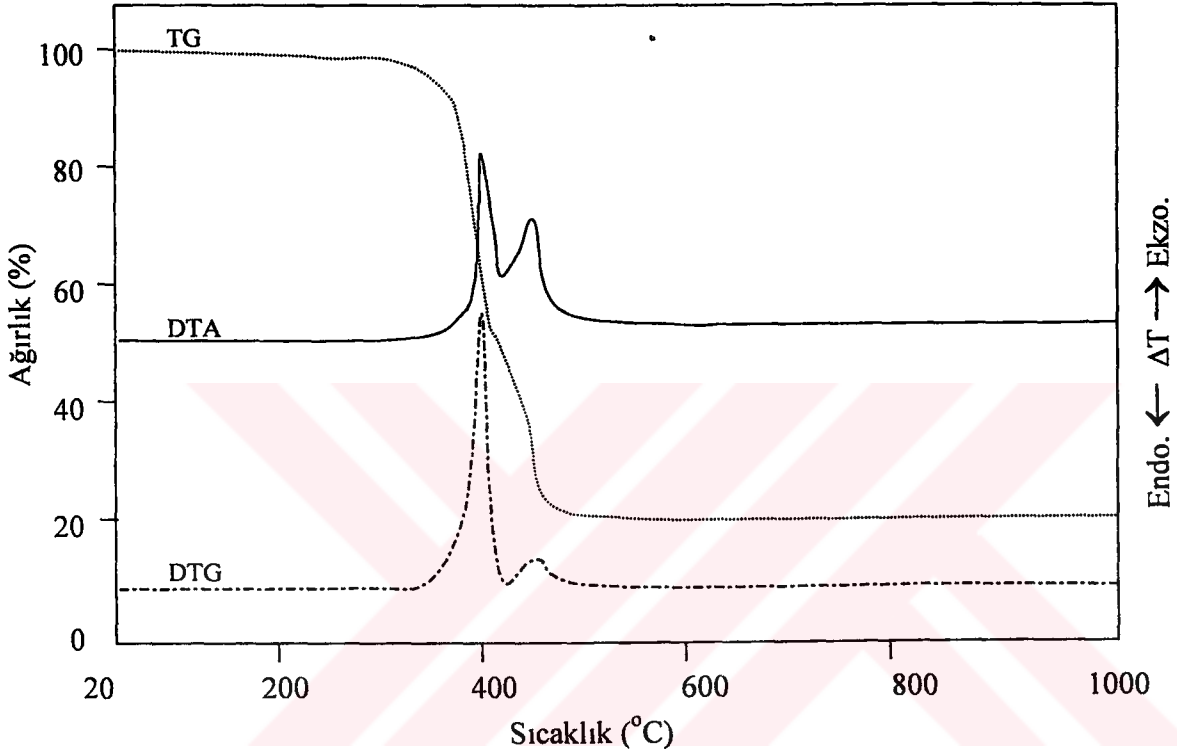
aralığında iki basamakta yapıdan ayrılmaktadır. DTG maksimumları ise 281(-), 381(-) °C şeklindedir. phen'in uzaklaşmasıyla ara ürün olarak Cu-suc oluşmaktadır. 394-450°C aralığında, DTG maksimumu 423(-)°C olan son basamaktaki kütle kaybı %28,0 olup süksinatın bozunmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyumaktadır (%27,8). Analiz sonunda ele geçen %22'lik kütle CuO'e karşılık gelmektedir (teorik (%22,2)). CuO oluşum sıcaklığı 450°C'dir.



Şekil 3.36. [Cu(suc)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrileri

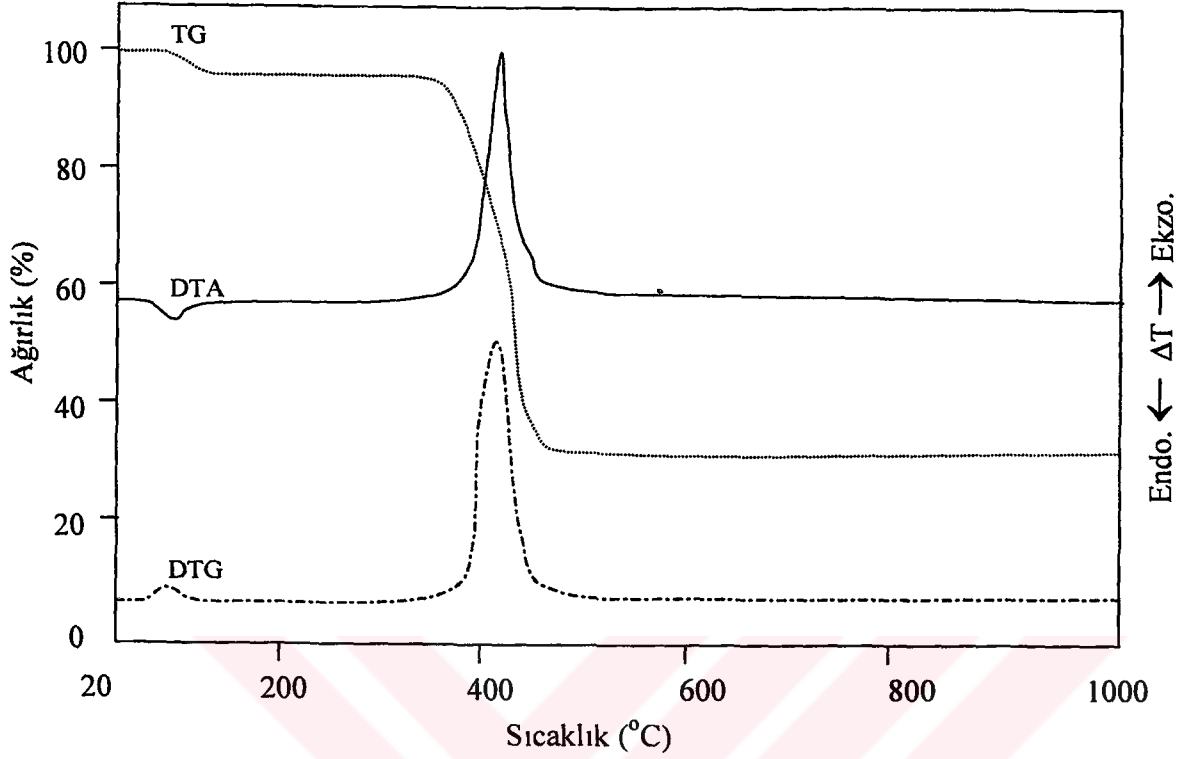
Şekil 3.37.'de verilen [Zn(suc)(phen)] kompleksinin bozunması [Cu(suc)(phen)] kompleksi ile aynıdır. Kompleksin termik analiz eğrilerinde 300 °C'ye kadar herhangi bir değişikliğin olmamasından su içermediği anlaşılmaktadır. İlk basamakta gözlenen kütle kaybı %50,8 olup phen molekülünün uzaklaştığını göstermektedir (teorik kütle kaybı %49,8). phen uzaklaşma aralığı 300-411°C'dir. DTG maksimumu 408(-)°C olup phen'in uzaklaşmasıyla ara ürün olarak Zn-suc oluşmaktadır. 411-536°C aralığında, DTG

maksimumu 454(-)°C olan son basamaktaki kütle kaybı %28,0'dir. Bu değer suc'un bozunmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyusmaktadır (%27,8). Analiz sonunda ele geçen %21,2'lik kütle ZnO'e karşılık gelmektedir (teorik (%22,4). ZnO oluşum sıcaklığı 536°C'dir.



Şekil 3.37. [Zn(suc)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrileri

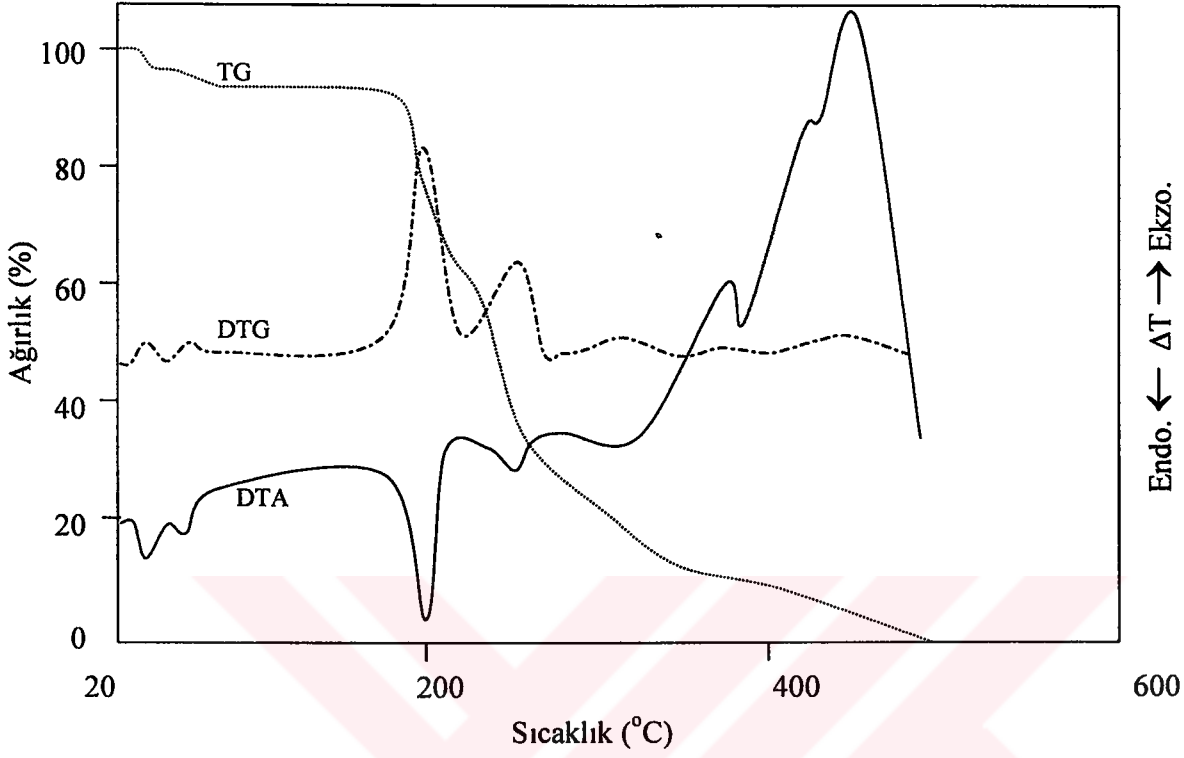
[Cd(suc)(phen)].H₂O kompleksi iki basamakta bozunmaktadır (Şekil 3.38). İlk basamakta gözlenen ağırlık azalması %4,2'dir. Bu azalma 40-135°C aralığında yapıdan bir mol su ayrıldığını göstermektedir (teorik kütle kaybı %4,2). DTG maksimumu 72(+)°C'dir. Oluşan susuz kompleks 350°C'ye kadar ısıl kararlılık göstermektedir. phen ve suc ligantları 350-481 °C aralığında, ekzotermik olarak, tek basamakta uzaklaşmaktadır. Bu basamakta gözlenen kütle kaybı %66,6, DTG maksimumu ise 439(-)°C'dir (teorik kütle kaybı %65,7). Son basamakta ele geçen %33,4'lük kütle CdO'e karşılık gelmektedir (teorik %34,3). CdO oluşum sıcaklığı 481°C'dir.



Şekil 3.38. [Cd(suc)(phen)].H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

[Hg(suc)(phen)].2H₂O kompleksi (Şekil 3.39), 30-90°C arasında, endotermik olarak sularını iki basamakta kaybetmektedir. Birinci basamak 30-49°C ve ikinci basamak için 49-90°C arasında gerçekleşmektedir. DTG maksimumları 40 ve 58°C şeklinde olup bu iki basamak için deneysel kütle kaybı %6,4 bulunmuştur (teorik %6,8). 185-229°C arasındaki ikinci endotermik basamaktaki kütle kaybı %33,6 olup bir mol phen'in uzaklaştığını göstermektedir (teorik kütle kaybı %33,8). Bu basamağın DTG maksimumu 199°C'dir. Ara ürün olarak oluşan Hg(II)-suc 232-500°C aralığında, üç basamakta bozunmakta ve bozunma, süblimleşmeyle hiçbir kalıntı bırakmayacak şekilde tamamlanmaktadır. Bu basamaklar için DTG maksimum değerleri 255(+), 320(+) ve 448(-) °C şeklindedir.

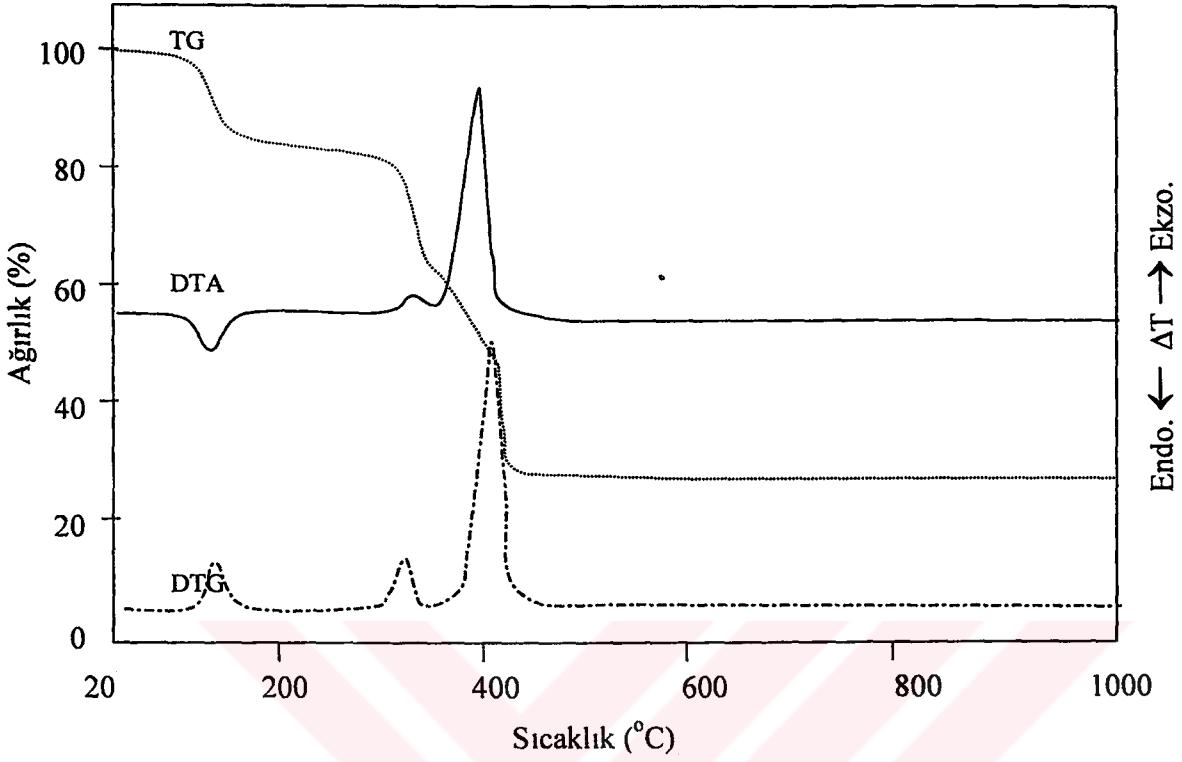
Hg(II)-suc saf halde 230°C'de tamamen süblimleşirken, phen yapıyı yaklaşık 250°C kadar daha kararlı kılmıştır.



Şekil 3.39. [Hg(suc)(phen)].2H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

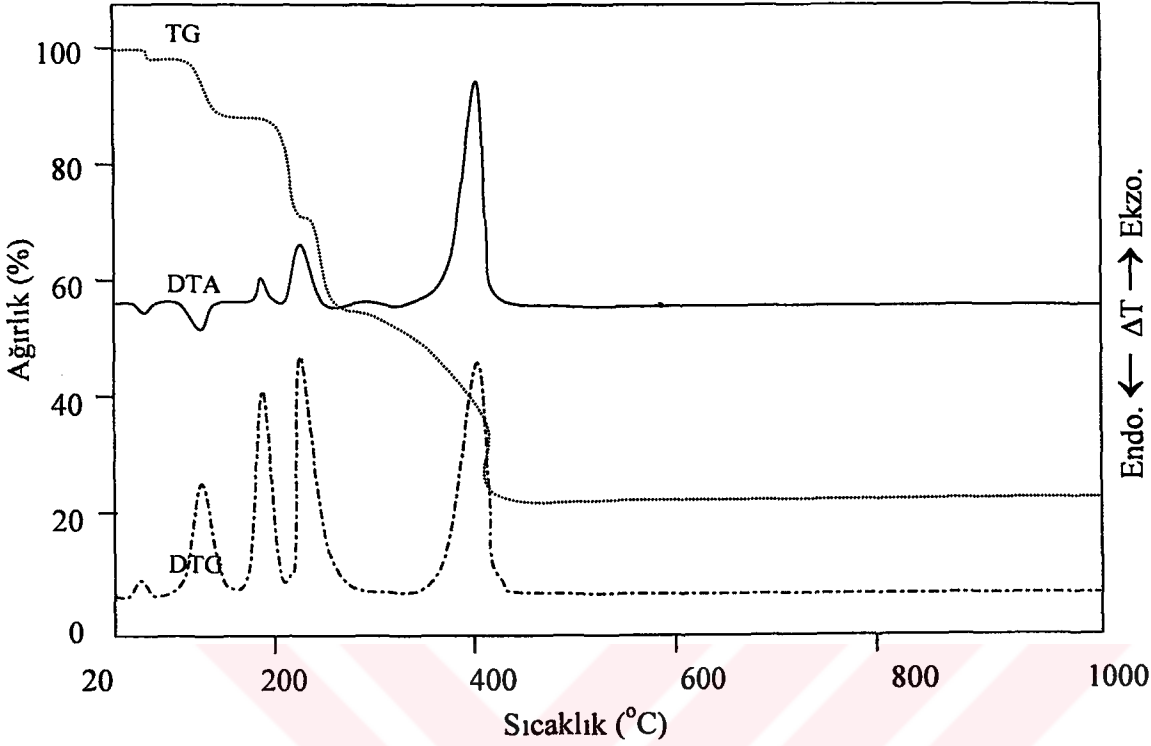
3.7.2. Metal-en-suc Kompleklerinin Termik Özellikleri

Şekil 3.40'ta [Ni(suc)(en)].2H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri verilmiştir. Bu kompleks 89-159°C aralığında, tek basamakta sularını kaybetmektedir. Gözlenen kütle kaybı %13,4 olup DTG maksimumu 148(+)^oC'dir (teorik kütle kaybı %13,3). Susuz kompleks daha sonra iki basamakta bozunmasını tamamlamaktadır. 200-351°C aralığında, DTG maksimumu 323(-)^oC olan basamak için deneysel kütle kaybı %21,8 bulunmuş olup, bir mol en uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyumaktadır (%22,2). Oluşan Ni(II)-suc ara ürünü 351-429°C aralığında, NiO oluşturacak şekilde bozunmaktadır. DTG maksimumu 400(-)^oC olup, gözlenen kütle kaybı %36,1 teorik sonuçla uyum içindedir (%36,9). Ele geçen %28,7'lik kütle NiO oluşumunu doğrulamaktadır (teorik %27,6). NiO oluşum sıcaklığı 429^oC'dir.



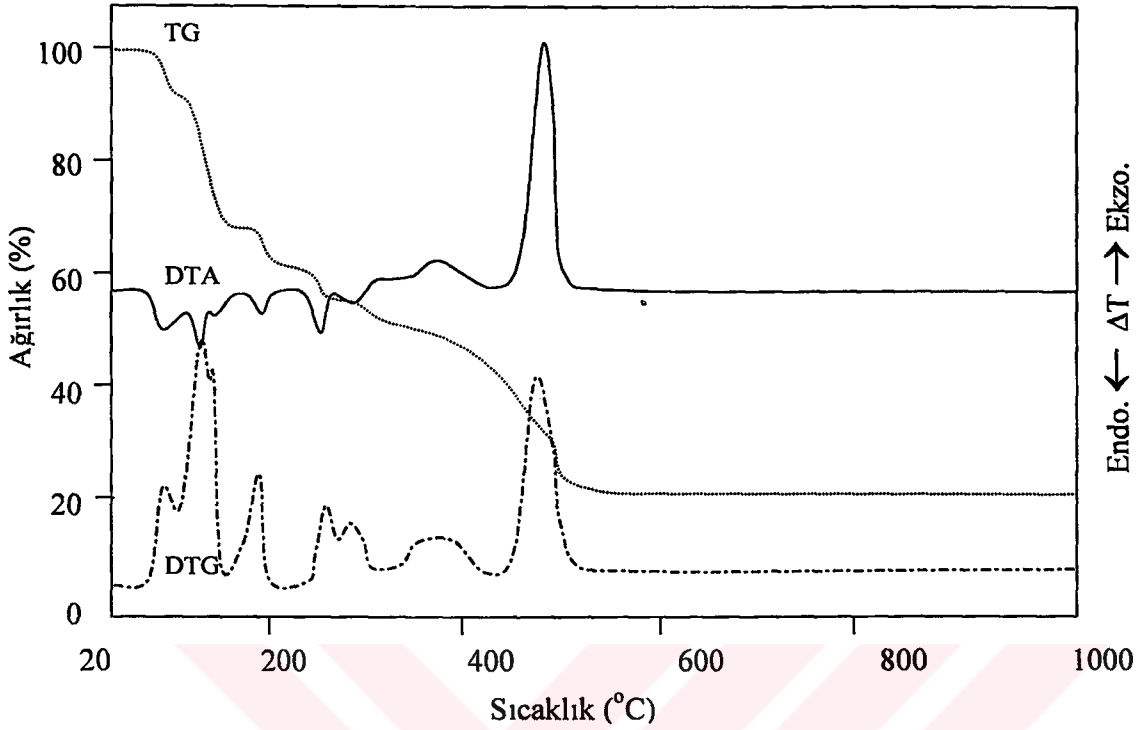
Şekil 3.40. $[\text{Ni}(\text{suc})(\text{en})].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Cu}(\text{suc})(\text{en})_2].2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi (Şekil 3.41), 40-125°C aralığında, iki basamakta dehidrasyona uğramaktadır. Dehidrasyonun ilk basamağı 40-82°C aralığında %2,51'lik, diğeri ise 86-125°C aralığında %10,5'lük kütle kaybı ile endotermik olarak gerçekleşmektedir. Sırasıyla, DTG maksimumu 63(+)^oC (teorik kütle kaybı %2,7) olan pik 0,5 mol suya, 114(+)^oC'deki pik (teorik kütle kaybı %10,7) ise iki mol suya karşılık gelmektedir. en ligantlarının uzaklaşması ekzotermik olarak, 147-287°C aralığında iki basamakta gerçekleşmektedir. DTG maksimumları 186(-) ve 225(-)^oC'dir. Bu iki basamak için deneysel kütle kaybı %34,9 olup teorik kütle kaybı ile uyuşmaktadır (%34,8). Ara ürün olarak Cu-suc oluşuktan sonra bozunma, 287-433°C aralığında CuO kalacak şekilde %28,7'lik ağırlık azalmasıyla tamamlanmaktadır (teorik kütle kaybı %29,0). DTG maksimumu 417(-)^oC'dir. Ele geçen %23,4'lük kütle CuO oluşumunu doğrulamaktadır (teorik %22,8). CuO oluşum sıcaklığı 433°C'dir.



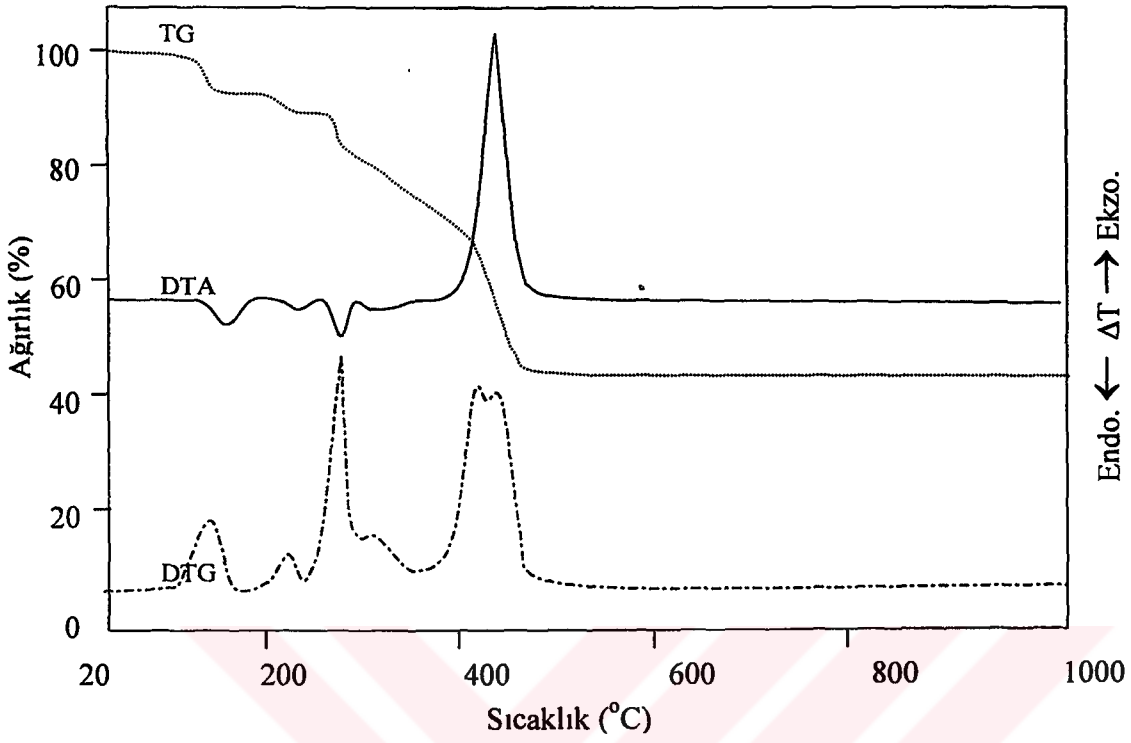
Şekil 3.41. $[\text{Cu}(\text{suc})(\text{en})_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Zn}(\text{suc})(\text{en})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde (Şekil 3.42), dehidrasyon $38-98^\circ\text{C}$ arasında kısmen gerçekleşmektedir. DTG maksimumu $82(+)^{\circ}\text{C}$ 'ye denk gelen ilk basamaktan elde edilen deneysel kütle kaybı $\%9,6$ (teorik $\%10,1$) iki mol suya karşılık gelmektedir. Diğer su ve bir en ligantının yapıdan uzaklaşması birbiriyle çakıştığından basamaklar net olarak ayırt edilememiştir. Bu basamak için bozunma aralığı $98-145^\circ\text{C}$ olup, deneysel kütle kaybı $\%21,5$ ve DTG maksimumları $114(+)$ ve $124(+)^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir (teorik kütle kaybı $\%21,9$). Geride kalan en, DTG maksimumları $184(+)$, $234(+)$ ve $263(+)^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde, üç basamakta uzaklaşmaktadır. $155-304^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşen basamaktaki deneysel ağırlık azalması $\%17,6$ olup teorik ile uyumaktadır ($\%16,9$). Son basamakta, ara ürün olarak oluşan $\text{Zn}(\text{II})\text{-suc}$, ZnO oluşturacak şekilde iki DTG maksimumu ($362(-)$, $474(-)^{\circ}\text{C}$) ile bozunmaktadır. Bu basamaktaki deneysel kütle kaybı $\%28,2$ olarak belirlenmiştir (teorik kütle kaybı $\%28,1$). ZnO oluşumuna ait deneysel kütle $\%23,3$ olup teorik sonuçla uyum içinde olduğu görülmektedir ($\%23,0$). ZnO oluşum sıcaklığı 510°C 'dir.

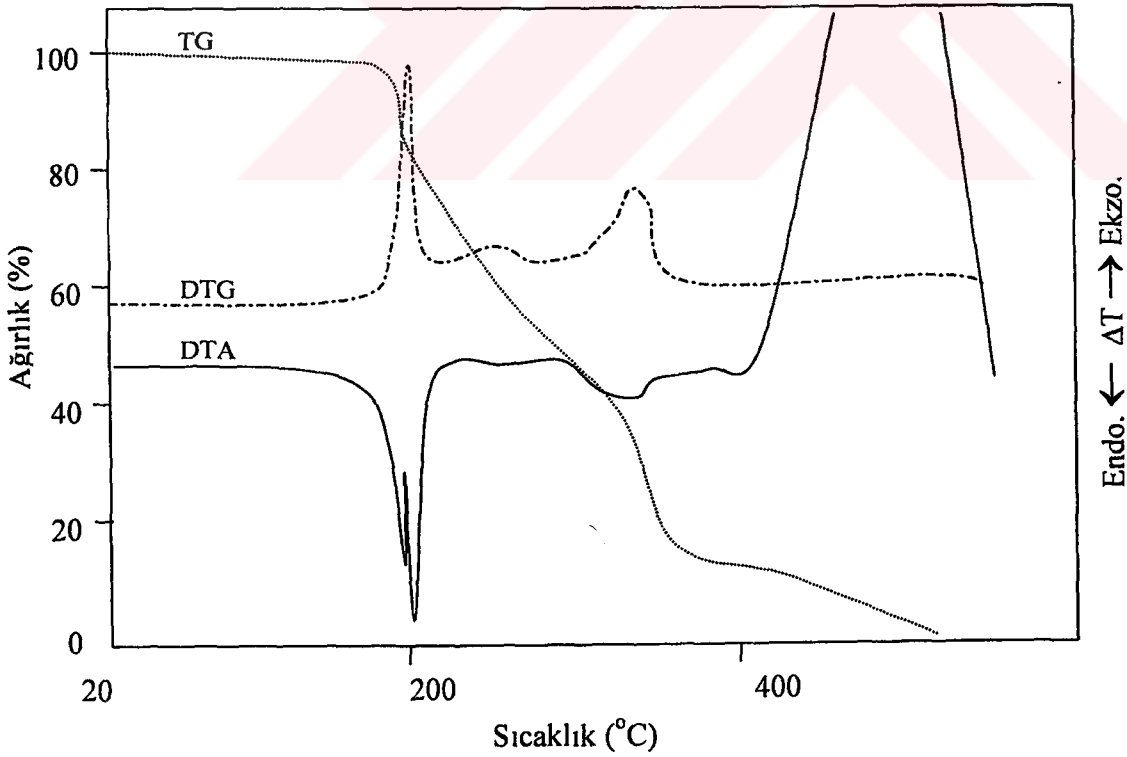


Şekil 3.42. $[Zn(suc)(en)_2].3H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrileri

$[Cd(suc)(en)].H_2O$ kompleksinin termik analiz eğrilerine (Şekil 3.43) bakıldığında, 98-162°C aralığında, tek basamakta suyunu kaybettiği görülmektedir. Bu basamak için DTG maksimumu 136(+)^oC olup deneysel kütle kaybı %5,9 olarak bulunmuştur (teorik %5,9). Susuz kompleks daha sonra üç basamakta bozunmasını tamamlamaktadır. 162-323°C aralığında bir mol en, üç basamakta uzaklaşmaktadır. DTG maksimumları 219(+), 262(+)^oC ve 300(+)^oC olan bu basamaklardaki deneysel kütle kaybı %19,9 bulunmuş olup ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum sağlamaktadır (%19,6). Oluşan Cd(II)-suc ara ürünü, 323-500°C aralığında CdO oluşturacak şekilde bozunmaktadır. %31,7'lik ağırlık azalmasının gözlemlendiği bu basamakta 428(-) ve 446(-)^oC'de iki DTG maksimumu mevcuttur (teorik kütle kaybı %32,6). CdO oluşumuna ait deneysel kütle %42,5 olup teorik sonuçla uyum içinde olduğu görülmektedir (%41,9). CdO oluşum sıcaklığı 486°C'dir.



Şekil 3.43. $[\text{Cd}(\text{suc})(\text{en})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri



Şekil 3.44. $[\text{Hg}(\text{suc})(\text{en})]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

[Hg(suc)(en)] kompleksi (Şekil 3.44), 180°C'ye kadar kararlıdır. Bu bölgede gözlenen düz plato kompleksin su içermediğini açıkça göstermektedir. Kompleks ilk basamakta, 180-207°C aralığında, bir mol en ligantını kaybetmektedir. DTG maksimumunun 200(+)^oC olduğu bu basamaktaki deneysel kütle kaybı %15,9 olup teorik sonuç ile uyusmaktadır (%16,0). Ara ürün olarak oluşan Hg(II)-suc, iki basamakta bozunmayla birlikte süblimleşerek kalıntı bırakmamaktadır.

Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da metal komplekslerinin termal bozunma ürünleri için verilen deneysel ve teorik değerler birbirleriyle uyum içindedir. Komplekslerin termal bozunma davranışları şöyle özetlenebilir: phen ve en içeren suc kompleksleri, ilk basamakta varsa hidrat ve/veya ligant sularını kaybetmektedirler. Amin ligantlarının uzaklaşması ikinci basamakta gerçekleşmekte ve M(II)-suc ara ürünü oluşmaktadır. Bu ara ürün daha sonra üçüncü basamakta metal oksit oluşturacak şekilde bozunmaktadır. Geçiş metal-süksinatların son ürün olarak metal oksit oluşturdukları daha önceden de rapor edilmiştir (26-27, 31).

Termal kararlılığın belirlenmesinde bileşiklerin bozunmaya başlama sıcaklıkları sıkça kullanılmaktadır. Yaptığımız çalışmada, bozunma sıcaklıkları ile metal iyonları arasında doğrudan bir ilişki gözlenmemiştir. Ancak ligantlar açısından bakıldığında phen komplekslerinin en komplekslerine göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu görülmektedir (Tablo 3.8). Bu fark phen ve en ligantlarının M(II) iyonuna bağlanma kuvvetlerinden ve phen ligantının bir miktar kalıp etkisine sahip olmasından kaynaklanabilir.

Tablo 3.8. phen ve en içeren Metal-suc kompleksleri için bozunma sıcaklıkları

Metal iyonu	Bozunmaya sıcaklığı (°C)	
	phen	en
Co(II)	280	-
Ni(II)	317	159
Cu(II)	251	147
Zn(II)	300	120
Cd(II)	350	162
Hg(II)	185	180

Tablo 3. 9. phen içeren metal-süksinato komplekslerinin statik oksijen atmosferinde bozunmalarında elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Bozunma basamağı	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG _{maksimum} (°C) ^a	Kitle kaybı (%) Den. / Teo.	Katı bozunma ürünleri	Renk
[Co(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].1,5H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	1	35-120	57(+), 93(+)	17.7	18.2	[Co(suc)(phen) ₂]
	2	280-332	322(-)	26.9	27.5	[Co(suc)(phen)]
	3	332-400	350(-)	41.6	42.0	Co ₂ O ₃
[Ni(suc)(H ₂ O)(phen) ₂].2H ₂ O.C ₄ H ₁₀ O	1	37-220	79(+), 111(+)	18.9	19.3	[Ni(suc)(phen) ₂]
	2	317-396	345(-)	26.6	27.1	[Ni(suc)(phen)]
	3	396-450	431(-)	42.5	42.2	NiO
[Cu(suc)(phen)]	1	251-394	281(-), 381(-)	50.0	50.0	[Cu(suc)]
	2	394-450	423(-)	28.0	27.8	CuO
[Zn(suc)(phen)]	1	300-411	408(-)	50.8	49.8	[Zn(suc)]
	2	411-536	454(-)	28.0	27.8	ZnO
[Cd(suc)(phen)].H ₂ O	1	35-135	72(+)	4.2	4.2	[Cd(suc)(phen)]
	2	350-481	411(-), 448(-)	66.6	65.7	CdO
[Hg(suc)(phen)].2H ₂ O	1	30-90	40(+), 58(+)	6.4	6.8	[Hg(suc)(phen)]
	2	185-229	199(+)	33.6	33.8	[Hg(suc)]
	3	232-500	255(+), 320(+)	-	-	-

^a(+): Endotermik, (-): Ekzotermik

Tablo 3. 10. en içeren metal-süksinato komplekslerinin statik oksijen atmosferinde bozunmalarında elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Bozunma basamağı	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG _{maksimum} (°C) ^a	Kitle kaybı (%) Den. / Teo.	Katı bozunma ürünleri	Renk
[Ni(suc)(en)].2H ₂ O	1	89-159	148(+)	13,4	[Ni(suc)(en)]	
	2	159-351	323(-)	21,8	[Ni(suc)]	
	3	351-429	400(-)	36,1	NiO	Siyah-Yeşil
[Cu(suc)(en) ₂].2,5H ₂ O	1	40-125	63(+), 114(+)	13,0	[Cu(suc)(en) ₂]	
	2	147-287	186(-), 225(-)	34,9	[Cu(suc)]	
	3	287-433	417(-)	28,7	CuO	Siyah
[Zn(suc)(en) ₂].3H ₂ O	1	38-98	82(+),	9,6	[Zn(suc)(en) ₂].H ₂ O	
	2	98-145	114(+), 124(+)	21,3	[Zn(suc)(en)]	
	3	155-304	184(+), 234(+), 263(+)	17,6	[Zn(suc)]	
	4	320-510	362(-), 474(-)	28,2	ZnO	Beyaz
[Cd(suc)(en)].H ₂ O	1	98-162	136(+)	5,9	[Cd(suc)(en)]	
	2	162-323	219(-), 262(-)	19,9	[Cd(suc)]	
	3	323-486	428(-), 446(-)	31,7	CdO	Beyaz
[Hg(suc)(en)]	1	180-207	200(+)	15,54	[Hg(suc)]	
	2	207-510	259(+), 331(+)	-	-	-

^a(+):Endotermik, (-):Ekzotermik

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre metal-suc oranının tüm komplekslerde 1:1 olduğu bulundu. phen içeren komplekslerde M-phen oranının Co(II) ve Ni(II) kompleksi için 1:2, Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) için 1:1 olduğu belirlendi. en kompleksleri için M-en oranının Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde 1:2, Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise 1:1 olduğu tespit edildi. Ayrıca elementel analiz sonuçlarının spektroskopik, termik ve kristalografik verilerle birlikte değerlendirilmesiyle Cu(II), Zn(II)-phen ve Hg(II)-en kompleksleri hariç diğerlerinin değişik sayıda su molekülü içerdikleri, Co(II) ve Ni(II)-phen komplekslerinde ise çözücü olarak kullanılan bütanolün de kristal örgüde yer aldığı tespit edildi.
2. Komplekslerin manyetik duyarlık çalışmaları yapılarak spin manyetik momentleri hesaplandı. Zn, Cd ve Hg kompleksleri hariç diğerlerinin paramanyetik ve yüksek spinli oldukları anlaşıldı.
3. Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları kaydedilerek karakteristik grupların titreşim frekansları tespit edildi. Asimetrik ve simetrik karboksilat gerilmeleri kullanılarak suc ligantının koordinasyon özellikleri aydınlatılmaya çalışıldı.
4. UV-VIS spektrumlarının, komplekslerin teorik elektronik yapılarıyla uyum içinde olduğu görüldü. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde VIS bölgede karakteristik d-d geçişleri yanında UV bölgede ligant pikleri de mevcutken d^{10} yapılı çözücü Zn(II), Cd(II) etilendiamin komplekslerinde ise sadece karakteristik ligant geçişleri vardır.
5. Komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleriyle incelenerek bozunma mekanizmaları aydınlatıldı. Komplekslerin erime noktasına sahip olmadıkları gözlemlendi. Komplekslerde önce kristal sularının uzaklaştığı, ardından amin ligantı veya ligantlarının ayrılmasıyla kararlı M-süksinat ara ürününün oluştuğu ve bozunmanın metal oksit oluşumuyla sonuçlandığı belirlendi. Oksit oluşumu sırasında M(II) iyonlarının oksijen ihtiyaçlarını suc ligantından karşıladıkları gözlemlendi.
6. Uygun kristaller veren $[\text{Co}(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ve $[\text{Mn}_2(\mu\text{-suc})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri X-ışını tek kristal difraksiyonu tekniğiyle

incelenerek yapıları tamamen aydınlatıldı. Kristal yapıya ilişkin parametreler (a, b, c, α , β , γ , uzay grubu vb.) tespit edildi. Her iki kompleksin de triklinik sistemde kristallendiği bulundu.

7. Elementel analiz, manyetik ölçümler, spektroskopik veriler, termoanalitik sonuçlar ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla literatür bilgileri birlikte değerlendirilerek Co(II), ve Ni(II)-phen ile Cu(II) ve Zn(II)-en komplekslerinin oktahedral, diğerlerinin ise tetrahedral olduğu ayrıca Cd(II)-en kompleksinin tetrahedral veya üçgen çift piramit yapılarından birine sahip olabileceği önerildi.
8. Komplekslerin elementel analiz, manyetik ölçümler, spektroskopik ve termoanalitik sonuçları, [Co(suc)(H₂O)(phen)₂].1,5H₂O.C₄H₁₀O kristal yapısıyla birlikte derlenerek hazırlanan makale Journal of Coordination Chemistry adlı bilimsel dergide yayına kabul edildi (60).
9. [Mn₂(μ -suc)₂(phen)₂(H₂O)₄].2H₂O kompleksinin X-ışını tek kristal difraksiyonu ile belirlenen yapısı ve spektroskopik ve termoanalitik özellikleri makale haline getirildiği sırada aynı çalışmanın başka araştırmacılar tarafından yayımlatıldığı görüldüğünden yayına gönderilmesinden vazgeçildi (57).
10. Sentezlenen komplekslerin biyolojik ve tıbbi özellikleri araştırılabilir. Örneğin [Mn₂(bipy)₄(suc)(H₂O)₂](ClO₄)₂.2H₂O kompleksinin piridin içinde katalaz enzimi gibi aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (30).
11. Diğer geçiş metal-suc'ların phen ve en içeren kompleksleri sentezlenip özellikleri araştırılabileceği gibi farklı ligantlar kullanılarak da çalışılabilir. Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir. Ayrıca daha uzun karbon zinciri içeren dikarboksilik asitler kullanılarak da çalışmaya devam edilecektir.

5. KAYNAKLAR

1. **Morris, C., 1991.** Academic Press Dictionary of Science and Technology, Academic Press, San Diego, 2127.
2. **Roberts, J.D. and Caserro M.C., 1965.** Basic Principles of Organic Chemistry, W.A.Benjamin, Inc., New York, 551.
3. **Uyar T., 1983.** Modern Organik Kimya, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd., Ankara, 225.
4. **Wade, L.G., 1987.** Organic Chemistry , Prentice-Hall Inc., New Jersey, 972.
5. **Beyer, H., 1963.** Organic Chemistry, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 241.
6. **Murray, R.K. vd., Harper'ın Biyokimyası, 1993.** Barış Kitabevi, İstanbul, 196.
7. **Keha, E. ve Küfrevioğlu, İ., 1993.** Biyokimya, Derya Kitabevi, Trabzon, 283.
8. <http://www.es.anl.gov/htmls/renewable.html>
9. **Kalsbeek, N., 1992.** Structures of Partially Deuterated Sodium Hydrogen Succinate at 295 and 120 K and Rubidium Hydrogen Succinate at 120 K, Acta Cryst. C48, 1389-1394.
10. **Leviel, J.L. and Auvert, G., 1981.** Hydrogen Bond Studies. A Neutron Diffraction Study of the Structures of Succinic Acid at 300 and 77 K, Acta Cryst., B37, 2185-2189.
11. **Fonseca, I. vd., 1986.** Structure of Sodium Succinate Hexahydrate, Acta Cryst. C42, 1123-1125.
12. **Montserrat, N. vd., 1998.** A new phase of sodium succinate hexahydrate, Acta Cryst. C54, 578-580.
13. **Kutzke, H., Wiehl, L. and Klapper, H., 1994.** Crystal structure of diammonium succinate $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, Zeitschrift für Kristallographie, 209, 256-259.
14. **Karipides, A. and Reed, A.T., 1980.** The Structure of Diaquasuccinatocalcium(II) Monohydrate, Acta Cryst., B36, 1377-1381.
15. **Fonseca, I. vd., 1985.** Crystal structure of potassium succinate trihydrate, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Zeitschrift für Kristallographie, 172, 245-250.
16. **Klapper, V.H. and Küppers, H., 1973.** Die Kristallstruktur des Lithium-Succinats, Acta Cryst., B29, 21-26

17. Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 1920, C-2, Verlag Chemie GMBH., Berlin, 601.
18. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1965, C-34, B-2, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Berlin, 267.
19. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1959, C-33, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Berlin, 338.
20. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1961, C-60, B-2, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Berlin, 740.
21. O'Connor, B.H. and Maslen, E.N., 1966. The Crystal Structure of Cu(II) Succinate Dihydrate, *Acta Cryst.*, 20, 824-835.
22. Fleck, M., Tillmanns, E. and Bohathy, L., 2000. Crystal structure of tetraaquamanganase succinate, *Z. Kristallogr.*, 215, 429-430.
23. Griffith, E.A., Charles, N.G. and Amma, E.L., 1982. Structure of diaquasuccinatocadmium(II) hemihydrate, *Acta Cryst. B*38, 262-264.
24. Fleck, M., Tillmanns, E. and Bohathy, L., 2000. Crystal structure of diaquacadmium succinate, *Z. Kristallogr.*, 215, 619-620.
25. Brzyska, W. and Galkowska, B., 1998. Synthesis, properties and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) succinates, *Polish Journal of Chemistry*, 72, 498-503.
26. Allan J.R. and Carson, B.R., 1990. The thermal, spectral and magnetic studies of succinic acid compounds of some transition metal ions, *Thermochimica Acta*, 158, 91-97.
27. Randhawa, B.S. and Sandhu, H.K., 1988. Comparative study of thermal analysis of alkali metal succinates, *Thermochimica Acta*, 132, 229-233.
28. Abd El-Salaam, K.M., Halawani, K.H. and Fakiha, S.A., 1992. Kinetic analysis of non-isothermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) succinate complexes in a nitrogen atmosphere, *Thermochimica Acta*, 204, 311-320.
29. Venkataraman, A. vd., 1987. Synthesis of γ -Fe₂O₃ by thermal decomposition of FeC₄H₄O₄.4H₂O, *Thermochimica Acta*, 112, 231-243.

30. **Xiang, D.F., Xiang, S.T. vd., 1998.** Synthesis, crystal structure and properties of a new dinuclear manganese(II) complex bridged by butane 1,4-dicarboxylic acid : $[\text{Mn}_2(\text{BIPY})_4(\text{BTD})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*, 17(8), 1375-1380.
31. **Allan J.R., Carson, B.R., Gerrard, D.L. and Birnie, J., 1990.** The performance of some transition metal complexes of succinic and adipic acids as colouring materials for polystyrene, *Eur. Polym. J.*, 26 (11), 1153-1155.
32. **Seik Weng, N.G., 1998.** Outer-Sphere Coordination of a Multidentate N-Heterocycle to Tin Through Water: Monoclinic and Triclinic Modifications of μ -Succinato-bis(aquatriphenyltin)-2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (1/2), *Acta Cryst. C54*, 1386-1389.
33. **Seik Weng, N.G., 1998.** Bis(triphenyltin)succinate and its Complex with Dimethyl Sulfoxide and Ethanol, and its Complex with Hexamethylphosphoramide, *Acta Cryst. C54*, 745-750.
34. **Seik Weng, N.G. and Holecek, J., 1998.** $2[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2]^+[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)-(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^{1/2}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, an organostannate consisting of linear polyanionic tributyl(succinato)stannate chains hydrogen bonded into layers by a [Tetrakis(dicyclohexylammonium)Succinate Dihydrate] dicationic network, *Acta Cryst. C54*, 750-752.
35. **Seik Weng, N.G., 1993.** Structure of Bis(triphenyltin) Succinate-[Bis(triphenyltin) Succinate Bis(N,N-dimethylformamide)](1/1). *Acta Cryst. C49*, 754-756.
36. **Subramanian, P.S., Dave P.C. vd., 1998.** Copper(II) diethylenetriamine perchlorato complexes bridged through varying length dicarboxylate spacer : synthesis characterisation and EPR studies, *Polyhedron*, 17(4), 443-448.
37. **Pajunen, A., Pajunen, S. vd., 1996.** Catena-Poly[[[(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II)]- μ -succinato-O,O':O'']], *Acta Cryst.*, C52, 2689-2691.
38. **Rastsvetaeva, R.K., Pushcharovsky, D.Y. and Furmanova, N.G., 1996.** Crystal and molecular structure of Cu(II) succinate monohydrate, *Z. Kristallogr.*, 211, 808-811.
39. **Sieron, L. and Strzyzewska, M.B., 2000.** Bis(μ -succinato- O,O':O'',O''')bis-[bis(2-amino-1,3-benzothiazole- N^3)copper(II)], *Acta Cryst.*, C56, 19-21.

40. **Abd Alla, E.M. and Abdel-Hamid, M.I., 2000.** Kinetics and Mechanism of the non-Isothermal Decomposition Some Ni(II)-karboxylate-imidazole ternary complexes, *J. Therm. Anal. Cal.*, 62, 769-780.
41. **Livage, C. vd., 1999.** Hybrid open networks (MIL 16): Synthesis, Crystal Structure and Ferrimagnetism of $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a New Layered Cobalt(II) Carboxylate with 14-Membered Ring Channels, *Chem. Mater.*, 11, 1546-1550
42. **Serpaggi, F. and Ferey, G., 1999.** Hybrid open frameworks (MIL-n): synthesis and crystal structure of MIL-17 – a rare-earth dicarboxylate with a relatively open framework, $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 311-318.
43. **Wang, Z.M. vd., 2000.** Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, 310, 248-256.
44. **Sivasankar, B.N. and Govinderajan, S., 1994.** Studies on bis(hydrazine) metal malonates and succinates, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 24(9), 1573-1582.
45. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 1930, C-58, B, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Berlin, 293.
46. **Mellor, J.W., 1952.** *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. XIV, bölüm III, Logmans, Green and Co., London. , 700.
47. **Silverstein, R.M. and Webster, F.X., 1998.** *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 95.
48. **Su, C.C. vd., 1999.** Spectroscopic and electronic properties of mixed ligand aminoacidatocopper(II) complexes. Molecular structure of $[\text{Cu}(4,7\text{-dimethyl-1,10-phenanthroline})(\text{L-phenylalaninato})](\text{ClO}_4)$, *Polyhedron*, 18, 2361-2368.
49. **Nakamoto K., 1978.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 230-237.
50. **Deacon, G.B. and Phillips, R.J., 1980.** Relationship between the Carbon-Oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination, *Coordination Chemistry Reviews*, 33, 227-250.

51. **Brzyska, W. and Ozga, W., 2000.** Spectral and thermal studies of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 3-methylglutaric acid, *J. Therm. Anal. Cal.*, 61, 135-142.
52. **Brzyska, W. and Ozga, W., 2000.** Spectral and thermal studies of rare earth element 3-methylglutarates, *J. Therm. Anal. Cal.*, 60, 123-130.
53. **Altomare, A. vd., 1999.** Sir-97, A Package for Crystal Structure Solution by Direct Method and Refinement, *J. Appl. Cryst.*, 32, 115-119.
54. **Sheldrick, G.M., 1997.** SHELXL-97, A Program for Refining Crystal Structures, Univ. of Gottingen, Germany.
55. **Liu, Y. vd., 2001.** Synthesis and crystal structure of a succinatomanganese(II) complex with phenantroline, *J. Coord. Chem.*, 53, 47.
56. **Spek, A.L., 1990.** PLATON, A Multipurpose Crystallographic Toll, *Acta Cryst. A* , C-34, 46.
57. **Zheng, Y.Q., Lin, J.L. and Sun, J., 2 May 2001.** Crystal Structures of $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 627 (5), 1059-1065.
58. **Farrugia, L.J., 1997.** ORTEPIII for windows, *J. App. Cryst*, 30, 565.
59. **Zheng, Y.Q., Lin, J.L. and Sun, J., 2000.** A Zipper-like supramolecular Double-Chain based on 1 D π - π Stacking Interactions: Synthesis and Crystal Structures of $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 626 (7), 1501-1504.
60. **Yılmaz, V.T., Demir, S., Andaç, Ö. ve Harrison, W.T. A., 2001.** Mixed-ligand metal succinate complexes with 1,10-phenanthroline and ethylenediamine: synthesis, characterization, spectroscopic and thermal studies. Crystal structure of succinatocobalt(II) complex with phenanthroline, *J. Coord. Chem.*, basımda.

6. ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Artvin'nin Şavşat ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi İstanbul'da bulunan Mehmet Yarangümeli İlköğretim Okulu'nda, lise tahsilimi ise Ziya Kalkavan Anadolu Denizcilik Meslek Lisesi'nde tamamladım. 1994 yılında Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yerleştirildim. 1995'te 19 Mayıs Üniversitesine yatay geçiş yaptım ve zorunlu olarak bir yıl eğitime ara verdikten sonra 1999 senesinde Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. Aynı sene 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansa eğitime başladım ve Fen Bilimleri Enstitüsü kadrosundan araştırma görevlisi olarak atandım. Halen bu görevime devam etmekteyim.

1995-1996 YILI
DOKÜMANLAMA MERKEZİ