

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GEÇİŞ METAL-KARBOKSİLAT POLİMERLERİNİN
SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİ**

Günay KAYA

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Selçuk DEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

RİZE, 2010

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

BAZI GEÇİŞ METAL-KARBOKSİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Günay KAYA

YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25/08/2010

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 15/09/2010



Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Selçuk DEMİR

Jüri Üyesi : Doç Dr. Fatih YILMAZ

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Yıldırım TOPCU

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Kerim SERBEST

RİZE, 2010

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında yapılmıştır.

Tez çalışmalarım boyunca bana her türlü imkân ve desteği veren saygıdeğer hocam, Yrd. Doç. Dr. Selçuk DEMİR'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR'a, Dr. İbrahim DÜZGÜN'e ve üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım bütün hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksinin kristalografik verilerinin toplanmasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e ve $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ ve $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ komplekslerinin kristalografik verilerinin toplanmasındaki yardımlarından dolayı Qiaowei Li' ye teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2010.102.02.2 numaralı proje olarak destekleyen Rize Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca benden desteklerini esirgemeyen babam Bahri KAYA' ya ve annem Zekiye KAYA' ya teşekkür ederim.

Günay KAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
EK ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Karboksilli Asitler.....	1
1.1.1. Karboksilli Asitlerin Yapısı.....	1
1.1.2.Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri.....	3
1.1.3.Karboksilli Asitlerin Eldesi.....	4
1.1.4.Karboksilli Asitlerin Bazlarla Tepkimesi.....	4
1.1.5.Karboksilat İyonunda Rezonans.....	6
1.1.6.Monokarboksilli Asitler.....	6
1.1.7.Dikarboksilli Asitler.....	7
1.2. Karboksilatlar.....	9
1.2.1. Monokarboksilatlar.....	9
1.2.2. Okzalatlara.....	9
1.2.3. Diğer Dikarboksilatlar.....	9
1.3.Metal Karboksilatların Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi.....	10
1.3.1.Formik asit-Metal Kompleksleri:.....	13
1.3.2.Süksinik asit-Metal Kompleksleri:.....	14
1.4. Hidrotermik Yöntem.....	15
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	17
2.1 Kimyasallar.....	17
2.2.Kullanılan Cihazlar.....	17
2.3.X-Işını Kırınımı.....	18
2.4.Deneyler.....	21
2.4.1. Birinci Bölüm.....	21
2.4.1.1. [Ni(apy) ₂ (H ₂ O) ₂ (μ-suc)] _n (1) Kompleksinin Hazırlanması.....	21
2.4.1.2. [Co(apy) ₂ (H ₂ O) ₂ (μ-suc)] _n (2) Kompleksinin Hazırlanması.....	21

2.4.1.3. [Cu(apy) ₂ (H ₂ O)(suc)] (3) Kompleksinin Hazırlanması.....	21
2.4.1.4. [Zn(apy) ₂ (H ₂ O)(suc)] (4) Kompleksinin Hazırlanması	22
2.4.2. İkinci Bölüm.....	22
2.4.2.1. [Co(C ₄ H ₄ O ₄)] _n (5) Kompleksinin Hazırlanması	22
2.4.2.2. [Co(C ₃ H ₄ N ₂)·(C ₄ H ₄ O ₄) _{1/2}] _n (6) Kompleksinin Hazırlanması	22
2.4.2.3. [Co(HCOO) ₂ ·2H ₂ O] _n (7) Kompleksinin Hazırlanması	22
3.BULGULAR	23
4.TARTIŞMA	25
4.1. İnfrared (IR) Çalışmaları	25
4.2. Tek Kristal Çalışmaları	27
4.2.1. [Ni(apy) ₂ (H ₂ O) ₂ (μ-suc)] _n Kompleksi	27
4.2.2. [Co(C ₄ H ₄ O ₄)] _n , [Co(C ₃ H ₄ N ₂)·(C ₄ H ₄ O ₄) _{1/2}] _n , [Co(HCOO) ₂ ·2H ₂ O] _n Kompleksleri ...	30
4.3. Termik Analiz Çalışmaları	37
4.4. Adsorbsiyon Özellikleri.....	41
4.5. Fotoluminesans çalışmaları	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	48
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÖZET

Bu tez iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde 4-aminopiridin (apy) içeren dört adet metal(II) süksinato koordinasyon polimeri; $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Co}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Cu}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ ve $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$, ikinci bölümde ise $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\cdot(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ ve $[\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ koordinasyon polimerleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz ve uygun kristaller için X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Bileşiklerin katı faz floresans spektrumları incelendi.

Tüm bileşiklerin termik davranışları TG-DTA teknikleri ile statik hava atmosferinde incelendi. Komplekslerde son ürün metal oksittir. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ ve $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\cdot(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ bileşikleri yüksek termal kararlılığa sahip olup bozunma sıcaklıkları sırasıyla 425 °C ve 376 °C' dir .

180 °C de dehidrate edilmiş $[\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ bileşiğinin su ve bazı organik çözücülerini adsorpsiyonu araştırıldı. Aktive $[\text{Co}(\text{HCOO})_2]_n$ bileşiğinin su moleküllerine karşı seçici olduğu ve bir çözücü/su karışımı içine konulduğu zaman dehidrasyon ajanı olarak kullanılabileceği belirlendi.

$[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ polimeri 310 nm ve 350 nm'de uyarıldığında sırasıyla 380 nm ve 418 nm de şiddetli floresans ışımaya yaymaktadır. Bu özelliği sayesinde fotoaktif malzeme olarak kullanılabilecek özelliktedir.

Anahtar Kelimeler: Metal-Karboksilat; Süksinat Kompleksleri; Format Kompleksleri; 4-aminopiridin; Floresans; Termik Analiz.

SUMMARY

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL, AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME TRANSITION METAL-CARBOXYLATE POLYMERS

This thesis consists of two sections. In the first section four metal(II)-succinato coordination polymers which containing 4-aminopyridine (apy); $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Co}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Cu}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ and $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$, in the second section $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ and $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ coordination polymers were synthesized. The structures of synthesized compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, thermal analysis, and X-ray single crystal crystallography methods. The solid state fluorescent properties were also investigated.

The thermal properties of all compounds were determined under a static air atmosphere with TG-DTA techniques. All compounds give proper metal(II)oxide as a final product. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ and $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ compounds have high thermal stabilities and the decomposition temperatures are 425 °C and 376 °C, respectively.

The $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ compound was dehydrated at 180 °C and the adsorption properties were determined for water and some organic solvents. Activated $[\text{Co}(\text{HCOO})_2]_n$ compound has sensitivity to water molecules and it may be used as a dehydrogenation agent in a water/solvents mixture.

When $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ polymer is excited at 310 and 350 nm it emits fluorescent at 380 nm and intense violet at 418 nm, respectively. Due to this property, it may be used as a photoactive material.

Keywords: Metal-Carboxylate; Succinate Complexes; Formate Complexes; 4-aminopyridine; Fluorescent; Thermal Analysis.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Hidrotermik yöntemle madde sentezi için kullanıldığımız reaktör.....	16
Şekil 2. $Ni(apy)_2(H_2O)_2(\mu\text{-suc})_n$ kristalinin yapısı	29
Şekil 3. $[Ni(apy)_2(H_2O)_2(\mu\text{-suc})_n]$ kristalinin istif şekli (a) <i>a</i> ekseninden görünüm (b) <i>b</i> ekseninden görünüm (c) <i>c</i> ekseninden görünüm	30
Şekil 4. $[Co(C_4H_4O_4)]_n$ kristalinin yapısı.....	32
Şekil 5. $[Co(C_4H_4O_4)]_n$ kristalinin istif şekli	32
Şekil 6. $[Co(C_3H_4N_2).(C_4H_4O_4)_{1/2}]_n$ kristalinin yapısı.....	34
Şekil 7. $[Co(C_3H_4N_2).(C_4H_4O_4)_{1/2}]_n$ kristalinin istif şekli (b düzlemi).....	34
Şekil 8. $[Co(HCOO)_2.2H_2O]_n$ kristalinin yapısı	36
Şekil 9. $[Co(HCOO)_2.2H_2O]_n$ kristalinin istif şekli.....	37
Şekil 10. $[Ni(apy)_2(H_2O)_2(\mu\text{-suc})_n]$ (1) ve $[Co(apy)_2(H_2O)_2(\mu\text{-suc})_n]$ (2) bileşiklerinin termik analiz eğrileri	38
Şekil 11. $[Cu(apy)_2(H_2O)(suc)]$ (3) ve $[Zn(apy)_2(H_2O)(suc)]$ (4) bileşiklerinin termik analiz eğrileri.....	39
Şekil 12. $[Co(C_4H_4O_4)]_n$ (5) bileşiğinin termik analiz eğrileri	40
Şekil 13. $[Co(C_3H_4N_2).(C_4H_4O_4)_{1/2}]_n$ (6) bileşiğinin termik analiz eğrileri.....	41
Şekil 14. $[Co(HCOO)_2.2H_2O]_n$ bileşiğinin çözücülerdeki adsorpsiyonu	42
Şekil 15. Süksinik asit (H_2suc), 4-aminopiridin (<i>apy</i>) ve $[Zn(apy)_2(H_2O)(suc)]$ (4) katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=310$ nm).....	43
Şekil 16. Süksinik asit (H_2suc), 4-aminopiridin (<i>apy</i>) ve $[Zn(apy)_2(H_2O)(suc)]$ (4) katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=350$ nm).....	44
Şekil 17. İmidazol (<i>im</i>) ve $[Co(C_3H_4N_2).(C_4H_4O_4)_{1/2}]_n$ katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=360$ nm).	45

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

Ek Şekil 1. 4-Aminopiridin ligandının IR (KBr) spektrumu.....	53
Ek Şekil 2. İmidazol Ligandı'nın IR (KBr) spektrumu.....	54
Ek Şekil 3. Süksinat Ligandı'nın IR (KBr) spektrumu	55
Ek Şekil 4. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu	56
Ek Şekil 5. $[\text{Co}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	57
Ek Şekil 6. $[\text{Cu}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu	58
Ek Şekil 7. $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu.....	59
Ek Şekil 8. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu	60
Ek Şekil 9. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ kompleksinin IR (ATR) spektrumu	61
Ek Şekil 10. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrum	62
Ek Şekil 11. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksinin IR (ATR) spektrum	63
Ek Şekil 12. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2.2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrumu	64

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. İlk on karboksilli asidin genel adları	3
Tablo 2. Karboksilli asitlerin sentezleri	5
Tablo 3. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için kristalografik veriler	19
Tablo 4. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\cdot(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$, $[\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksleri için kristalografik veriler	20
Tablo 5. Komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları.....	24
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm^{-1})	26
Tablo 7. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları	28
Tablo 8. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için hidrojen bağları	29
Tablo 9. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)....	31
Tablo 10. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\cdot(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	33
Tablo 11. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	35
Tablo 12. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksi için hidrojen bağları.....	36

1.GENEL BİLGİLER

Koordinasyon polimerleri son yıllarda yoğun şekilde çalışılan bir konudur. Koordinasyon polimeri üretim yollarından biri metal iyonları ile dikarboksilatların birleştirilmesidir. Süksinik asit, H_2suc , $C_4H_6O_4$, α,ω -alkan-dikarboksilik asit ailesinin bir üyesi ve pek çok endüstriyel öneme sahip kimyasal için başlangıç maddesidir. Antibiyotik ve ilaç gibi sağlıkla ilgili ürünlerde kullanılır (Sauer ve ark., 2008; Zeikus ve ark., 1999). Dahası süksinat dianyonu iyi bir konformasyonel serbestliğe sahiptir ve diğer dikarboksilatlar gibi çok yönlü bir ligandır. Genellikle, süksinatın köprülü yapıları, çift dişli şelatları ve polimerik yapıları (Liu ve ark., 2001; Yılmaz ve ark., 2002) tek dişli konformasyonu ile karşılaştırıldığında daha yaygındır. Süksinatın, fenantrolin, bipiridin ve türevi ligandlarla sentezlenen koordinasyon polimerleri de yaygındır. Diğer yandan, nadirde olsa aminopridin gibi ligandlarla yapılan metal kompleksleri de vardır.

4-aminopridin bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Judge ve Bever, 2009; Strupp ve ark., 2004). Dahası 4-aminopridin metal iyonlarına koordine olabilecek iki tane elektron verici azot atomuna sahiptir.

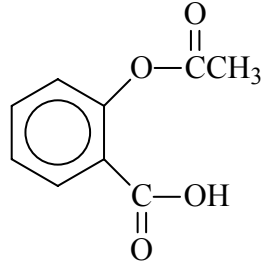
Son zamanlarda, bakır(II) iyonu içeren bazı α,ω -alifatik-dikarboksilik asitlerin 3-aminopridin ile verdikleri komplekslere literatürde rastlanmaktadır (Lah ve Clerac, 2009). Bazı medikal ajanlar ve karboksilik asit içeren koordinasyon bileşikleri ilginç özellikler gösterebilmektedir. Örneğin, nikotinamid (B3 vitamini), süksinik asit ve kobalt(II) iyonları kullanılarak sentezlenen tek boyutlu koordinasyon polimeri, önemli oranda antifungal özelliğe sahip bir bileşiktir.

Bazı mono ve dikarboksilli asitlerinin geçiş metal karboksilatları biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda büyük öneme sahiptir. Bu tip anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine neden olmuştur (Yıldız, 2007).

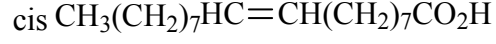
1.1. Karboksilli Asitler

1.1.1. Karboksilli Asitlerin Yapısı

Karboksilli asitler karboksil grubu $-CO_2H$ içeren organik bileşiklerdir. Karboksil grubu bir karbonil grubu ve bir hidroksil grubu taşır. Bu iki grubun ilişkisi, karboksilli asitlere özgü kimyasal etkinliği verir. Karboksilli asitler hem biyolojik hem de ticari bakımdan önemlidirler. Aspirin, tıpkı oleik asit ve prostaglandinler gibi bir karboksilli asittir (Yıldız, 2007).

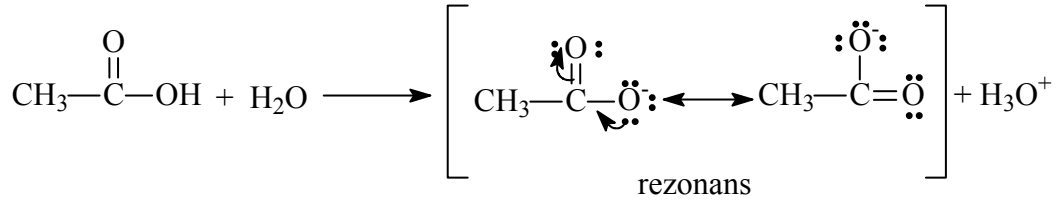


Asetil salisilik asit
(aspirin)



Oleik Asit (yağların bir bileşeni)

Karboksil grubu polar olduğundan ve sterik engeli olmadığından, molekülün geriye kalan kısmı tepkimelerini fazla etkilemez. Bu yüzden aspirin, oleik asit ve diğer karboksilli asitlerin karboksil grupları benzer tepkimeler verirler. Karboksilli asitlerin en önemli kimyasal özelliği asitlikleridir. Bunlar HNO_3 gibi mineral asitlerine (pKa değerleri 1 ya da daha küçüktür) göre zayıf asitlerdir (pKa değerleri 5 dolayındadır). Bununla birlikte karboksilli asitler alkollerden ve fenollerden daha kuvvetli asitlerdir. Çünkü karboksilat iyonları, RCO_2^- , rezonansla kararlı olur (Yıldız, 2007) .



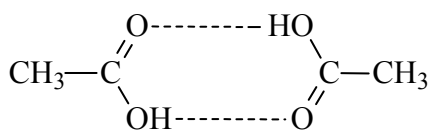
İlk dört karboksilli asidin genel adı IUPAC adından daha çok kullanılır (**Tablo 1**). Formik asit adı *formica* sözcüğünden gelir. Orta çağlarda simyacılar formik asidi kırmızı karıncaları damıtarak elde ederlerdi. Asetik asit adı Latince *acetum* “sirke” sözcüğünden türemiştir. Saf asetik aside buzlu asetik asit denir. Buzlu denmesinin nedeni, saf asetik asidin viskoz bir sıvı olması ve oda sıcaklığının altında katılaşarak buz görünüşü almasıdır. Propiyonik asit “ilk yağ” anlamındadır. Bu asit, yağ asitlerinin bazı özelliklerini gösteren ilk karboksilli asittir (en küçük molekül ağırlıklı yağ asidi) ve yağların ilk hidrolizinden elde edilmiştir. Butirik asit ise kokuşmuş tereyağında bulunur (Yıldız, 2007).

Tablo 1. İlk on karboksilli asidin genel adları

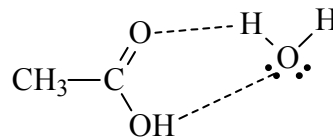
Karbon sayısı	Yapısı	Genel Adı	Kaynağı ve Türediği Ad
1	HCO ₂ H	Formik	Karınca
2	CH ₃ CO ₂ H	Asetik	Sirke
3	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propiyonik	Süt, tereyağ ve peynir
4	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Bütirik	Tereyağ
5	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Valerik	Kediotu kökü
6	CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Kaproik	Keçi
7	CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	Enantik	Enantik
8	CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Kaprilik	Keçi
9	CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	Polargonik	Palergonium roseum da
10	CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Kaprik	Keçi

1.1.2. Karboksilli Asitlerin Fiziksel Özellikleri

Karboksil gruplarının yapıları iki hidrojen bağı oluşumu için çok uygundur. Hidrojen bağı yapmış karboksilli asit molekül çiftine karboksilli asit dimeri denir. Karboksilli asitler bu hidrojen bağlarının kuvvetinden (iki hidrojen bağı toplam 10 kcal/mol) dolayı gaz fazında bile, bir dereceye kadar dimer halinde bulunurlar.



karboksilik asit dimeri



H₂O ile hidrojen bağları

Karboksilli asitlerin fiziksel özelliklerini, belirleyen en büyük etken, molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır. Örneğin, erime ve kaynama noktalarının göreceli yüksek olması bundan ileri gelir. Küçük molekülü karboksilli asitler, organik çözücülerde olduğu kadar, suda da çözünürler. Küçük molekülü karboksilli asitlerin önemli bir özelliği de (fiziksel değil, fizyolojik) kokulu olmalarıdır.

Formik ve asetik asitler keskin ve yakıcı bir kokuya sahiptirler. Propiyonik asidin keskin kokusu, kokuşmuş tereyağınkine benzese de kokuşmuş tereyağının kokusu kısmen

bütirik asitten ileri gelir. Kaproik asit keçi gibi kokar. Valerik asit ise kokuşmuş tereyağı ile keçi teri arasında bir kokuya sahiptir. Köpekler, insanları birbirinden terlerinde bulunan karboksilli asitlerin farklı olmasından yararlanarak ayırt ederler. On ve daha çok karbon içeren asitlerin kokuları, belki de uçuculuklarının azalmasından dolayı azalır (Yıldız, 2007).

1.1.3.Karboksilli Asitlerin Eldesi

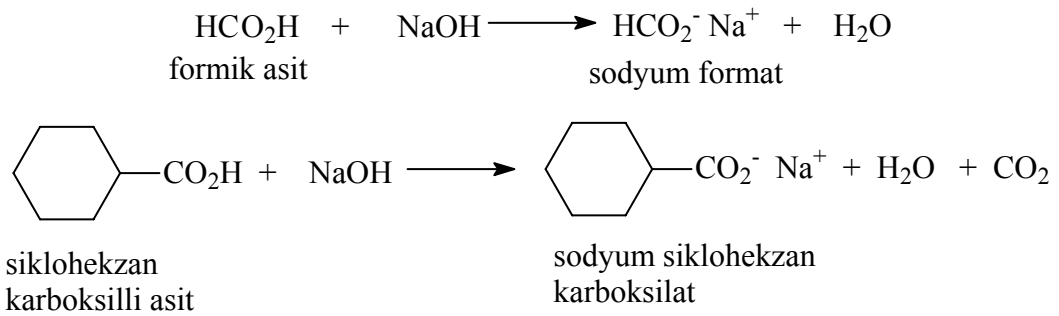
Karboksilli asitlerin eldesi için sayısız yöntemler varsa da, bunları üçe ayırmak mümkündür.

1. Karboksilli asit türevlerinin hidrolizi
2. Yükseltgenme tepkimeleri
3. Grignard tepkimeleri

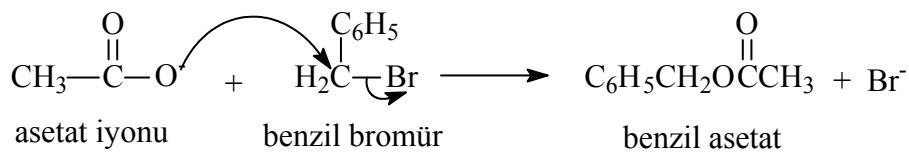
Bu tepkimeler **Tablo 2**'de kısaca özetlenmiştir.

1.1.4.Karboksilli Asitlerin Bazlarla Tepkimesi

Karboksilli asitler bazlarla tepkimeye girerek tuzları verirler. Organik tuzlar da inorganik tuzların özelliklerini taşırlar. Bunlar tıpkı NaCl ve KNO₃ gibi suda çözünebilirler, kokusuzdurlar ve erime noktaları yüksektir.



Karboksilat iyonu zayıf bir baz olup nükleofil olarak etkileyebilir. Örneğin esterler, alkil halojenürler ve karboksilatlardan elde edilebilirler

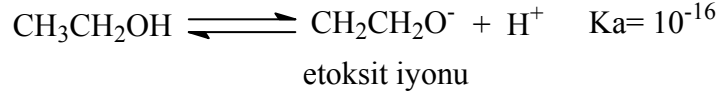


Tablo 2. Karboksilli asitlerin sentezleri

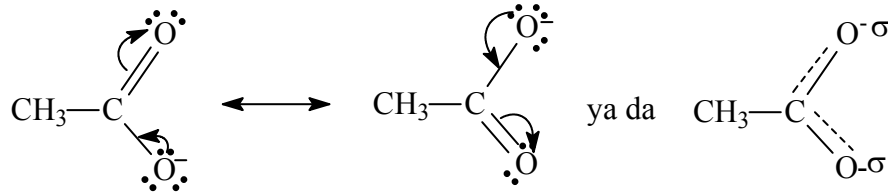
Ester	$\text{RC}(=\text{O})\text{OR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HOR}'$
Amit	$\text{RC}(=\text{O})\text{NR}_2' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HNR}_2'$
Anhidrit	$\text{RC}(=\text{O})\text{OCR}' + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{CR}'$
Asit halojenür	$\text{RC}(=\text{O})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{X}^-$
Nitril	$\text{RC}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{ veya } \text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{NH}_3$
Yükseltgenme	
Alkol	$\text{RCH}_2\text{OH} + [\text{O}]^b \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$
Aldehit	$\text{RCH}(\text{O}) + [\text{O}] \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H}$
Alken	$\text{RCH}=\text{CR}_2 + [\text{O}] \longrightarrow \text{RCO}_2\text{H} + \text{R}_2\text{C}=\text{O}$
Alkilaren	$\text{Ar}-\text{R} + [\text{O}] \longrightarrow \text{ArCO}_2\text{H}$
Metil keton	$\text{RC}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{RCO}_2\text{H} + \text{CHX}_3$
Grignard tepkimesi:	$\text{RX} \xrightarrow[\text{(3) H}_2\text{O, H}^+]{\text{(1) Mg, Eter; (2) CO}_2} \text{RCO}_2\text{H}$
<p>^aBazık çözeltilerde karboksilat elde edilir. Bunun asitlendirilmesi karboksilli asidi verir.</p> <p>^bTipik yükseltgenler KMnO_4 ya da H_2CrO_4 çözeltilisidir.</p>	

1.1.5.Karboksilat İyonunda Rezonans

Karboksilli asitler, alkoller ve fenollerden daha kuvvetli asittirler. Çünkü asitlikte hidroksil grubundan bir H⁺ iyonunun kolay ayrılmasının yanında oluşan anyondaki yükün delokalize olması da önemlidir.



Etoksit iyonunda yük tek bir oksijen atomu üzerinde lokalize olmuştur. Asetat iyonunda ise, negatif yük rezonansla delokalize olmaktadır.

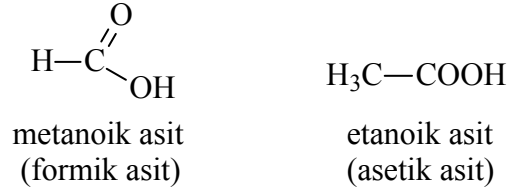


Negatif yük iki oksijen atomu üzerinde eşit dağılmıştır. Yani negatif yükün sanki yarısı bir oksijene diğer yarısı da diğer oksijene ait gibidir. Bu durum asetat iyonunu etoksit iyonuna göre kararlı kılar. Sonuç olarak asetik asitten etanole göre, daha fazla H⁺ iyonu oluşur ve bu da asetik asidin etanolden daha kuvvetli bir asit olduğunu gösterir (Uyar T., 1998).

Karboksilik asitlerin en basit dizisi alkanolik asitlerdir, R-COOH formülüyle gösterilirler, R bir hidrojen atomu veya bir alkil grubuna karşılık gelir. Bileşiklerde birden fazla karboksilik asit grubu bulunabilir (Yıldız, 2007).

1.1.6.Monokarboksilli Asitler

Yapılarında bir tane —COOH grubu taşıyan asitlere monokarboksilli asitler denir. Monokarboksilli asitlerin genel formülü C_nH_{2n}O₂ şeklindedir. Karboksilli asitler, IUPAC sistemine göre türedikleri alkan adının sonuna -oik asit eki getirilerek adlandırılırlar. Ana zincir, karboksil karbonundan başlanarak numaralandırılır ve varsa bağlı grupların yerleri belirtilir.



Formik asit: HCOOH, tek karbonlu karboksilik asittir. Metanoik asit olarak da bilinir. Formik asit, karbonil karbonuna bağlı alkil grubu içermemesiyle en basit karboksilli asit özelliği taşır. Doğada ilk olarak karıncaların salgılarında rastlanmış ve buradan çekilerek elde edildiğinden buna karınca asidi de denmiştir. Bal arılarının yaşamını ve üremesini etkileyen bir parazit türü *varroa* ile en etkili şekilde mücadele etme yöntemlerinden birisi de kolonilere formik asit uygulamasıdır. Formik asit organik asittir. Özellikle arıcılığı gelişmiş ülkelerde organik bal üreticileri tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. İlbaharda nektar akımı döneminden en az 15 gün önce ve sonbaharda bal hasatından sonra belirtilen şekilde kullanıldığında bal ve bal mumunda kalıntı bırakmadığı araştırmalar sonucu belirlenmiştir. Kullanımı arıcı için tehlikeli olabileceğinden Kanada ve Avrupa'da jel haline kullanılmaya başlanmıştır. Trake akarına karşı mücadele yöntemi olarak da kullanılmaktadır.

Kimyasal indirgen özellik de gösterir. Formik asit, renksiz, keskin kokulu bir sıvı olup, yoğunluğu 1,22 gr/cm³dür. 100,7°C de kaynar, 8,4°C'de donar. Suda, alkolde ve eterde her oranda çözünür. Deri ile temas ettiğinde yakar. 160°C'ye kadar ısıtılırsa, karbondioksit ve hidrojene ayrışır. Tabiatıta, odun katranında ve ısırğan otunda, karıncalarda, terde, idrarda ve et suyunda serbest olarak bulunur (URL-1).

1.1.7. Dikarboksilli Asitler

$\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2$ genel formülünde olan dikarboksilli asitler iki karboksil grubu içerirler. Karboksil grubunun birbirine göre durumu, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Dikarboksilli asitler, monokarboksilli asitlerin bilinen kimyasal davranışlarını gösterirler. Bir veya iki karboksil grubunda türevler oluştururlar ve α -karbon atomlarında halojenlendirilebilirler.

Polimerik yapıdaki çift karbon sayılı zincire sahip asitler, bir düzlem içinde bulunurlar. Fakat tek karbon sayılı zincire sahip asitlere, aynı düzlem içindeki uygun komşu zincirindeki karboksil gruplarını kuvvetlendirmek için bükülmüşlerdir. Metilen gruplarının zigzag yapıda düzenlenmesi dikarboksilli asitlerdeki karboksil gruplarının

farklı açılarda yer almasına neden olur.

Böylece tek karbon sayılı asitler, düşük erime noktasına ve yüksek enerjiye sahiptirler. Dikarboksilli asitler katıdır ve suda aynı sayıda karbon içeren monokarboksilli asitlerden daha çok çözünürler. Serinin düşük karbon sayılı üyeleri suda çözünürler, organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır ve seride ilerledikçe çözünürlük azalır. Bir karboksil grubunun indüktif etkisi diğer karboksil grubunun asitlik kuvvetini artırır. Karboksil grupları birbirine yakın olduğunda asitlik kuvveti başlangıçtaki dissosiasyon ile ölçülür. Birinci asitlik sabiti büyük ikincisi küçüktür. Karboksil grupları birbirinden uzaklaştıkça birinci asitlik sabiti küçülür (Yıldız, 2007).

Süksinik Asit: 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. Yükseltgenmeye karşı dayanıklı olduklarından endüstriyel olarak lak ve boya imalinde kullanılmaktadır. Ayrıca organik setezlerde, ilaç ve parfüm üretiminde de kullanılmaktadır. 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 bileşikler oksidasyonunun en son ortak yolu olmasıdır. TCA devri biyosentezde kullanılan ara bileşikler sağladığı gibi glukoneogenez, transaminasyon, deaminasyon ve lipogenez'de de önemli rol oynar. Bu olayların bazıları birçok dokuda gerçekleşir; ancak karaciğer, olayların hepsinin önemli derecede geliştiği tek dokudur (Demir, 2001).

Süksinik Asitin Ligant Davranışı: Süksinik asit çok sayıda elektron verici oksijen atomuna sahip olduğundan tek dişli, çift dişli, çok dişli veya köprü oluşturacak şekilde metalleri koordine edebilir. Bağlanma modu X- ışınları tek kristal verileri elde yoksa IR spektrumlarından tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Tahminde, en çok karboksilat anyonunun serbest ve metale bağlı olduğu hallerdeki asimetric ve simetric karbonil titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) kullanılmaktadır (Demir, 2001).

1.2. Karboksilatlar

Birçok bileşik $[\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}]^{-2}$ iyonlarını kullanarak sentezlenip karakterize edilmektedir. Bu dikarboksilatlar metal oksit dimerleri (0 boyutlu), zincirler (1 boyutlu), ya da tabakalı (2 boyutlu) yapıya sahiptirler (Rao ve ark., 2004).

1.2.1. Monokarboksilatlar

Metal karboksilatlar değişik boyutlarda polimerler ve geniş kafesler oluşturabilir. Monokarboksilat birimlerinden oluşan açık kafes yapılarının sistematik araştırmaları oldukça sınırlıdır. Örneğin bakır format tetra hidrat molekülünde bakır format katmanları su molekülleri tarafından ayrılarak iki boyutlu (2D) yapı gösterirken, bizmut format tek boyutlu (1D) zincir yapıya sahiptir.

Alkali metallerin monokarboksilatları birkaç polimorfik modifikasyon ile oluşur. Metal karboksilatlar dimerleşmeye meyillidir. Buna örnek olarak bakır diasetatın oluşumu verilebilir (Rao ve ark., 2004).

1.2.2. Okzalatlara

Okzalata iyonu iki dişli sert bir liganttır ve metal merkezlerle köprüler kurarak geniş yapıların oluşumuna imkân sağlar. Doğal olarak meydana gelen mineralleri içeren birçok metal okzalata yapısı literatürde belirtilmiştir (Rao ve ark., 2004).

Okzalata iyonlarının bir özelliği de paramanyetik metal iyonları arasında elektronik etki yapmalarıdır. Okzalata bölümü, boyutları 1–3 arasında değişen açık yapılar oluşturmak için metal merkezler arasında bağlayıcı olarak rol oynar. İki boyutlu (2D) petek yapısı Okzalatlara için en yaygın yapıdır. Bu yapı gözenek fonksiyonunda ve molekülün tipinde büyük değişikliklere izin verir. Bu oluşum metal merkezler arasındaki kısa bağlardan dolayı bis-şelatlaşma verir (Rao ve ark., 2004).

1.2.3. Diğer Dikarboksilatlar

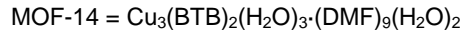
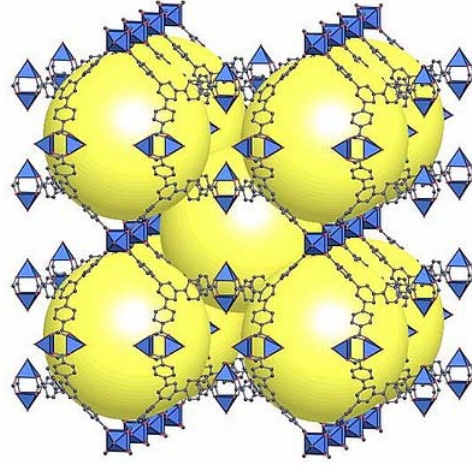
Alifatik dikarboksilatlar yeni elde edilen kafeslerle, değişik bağlantı türlerinde konformasyonel özgürlüğe sahiptirler. Alifatik dikarboksilatlar genel olarak aşağıdaki özellikleri gösterirler:

İki dişli ve tek dişli ligant olarak davranabilme, *cis-cis*, *trans-trans*, ya da *cis-trans* olarak yönelebilmeye, üç dişli olarak davranabilme, tabaka ve örgüleri birleştirme, ikincil yapı birimleri (SBUs) oluşturabilmedir.

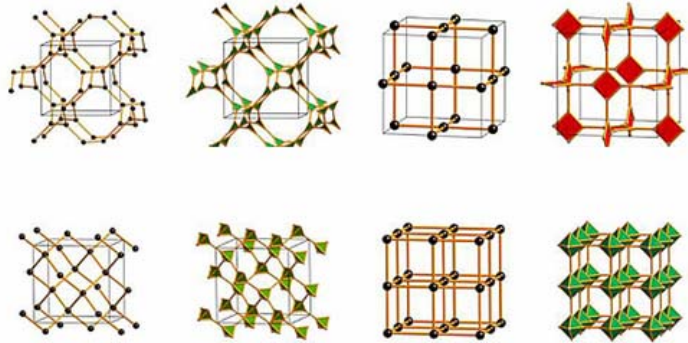
1.3.Metal Karboksilatların Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi

Metal karboksilatlar genel olarak metal tuzlarının uygun çözümlerle çözülerek çeşitli karboksilli asitlerle uygun sentez şartlarında birleştirilmesiyle sentezlenir. Mono ve dikarboksilli asitlerin geçiş metal karboksilatları biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda çok büyük öneme sahiptir. Metal karboksilatların diğerlerinden ayıran ilginç bir özelliği, açık kafes yapıları (metal organik kafes yapılar) oluşurken, karboksilat gruplarının anorganik kısımlar arasında bağlayıcı bir grup gibi davranmasıdır (Rao ve ark., 2004).

Metal oksitlerin, uzun, sert organik gruplarla birbirine bağlandığı mikro gözenekli malzemelere Metal-Organik Kafesler (Metal-Organic Frameworks, MOFs) denir.

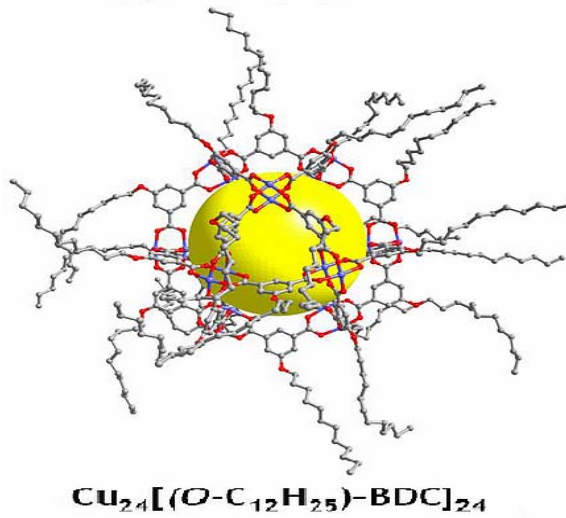


Metal organik kafes yapılar; moleküle sağlamlık veren güçlü bağlar, organik sentezlerle değiştirilebilen bağlayıcı birimler ve (bağ açıları, bağ uzunlukları, bağlanma şekilleri...gibi) iyi açıklanmış yapılar anlamına gelir.

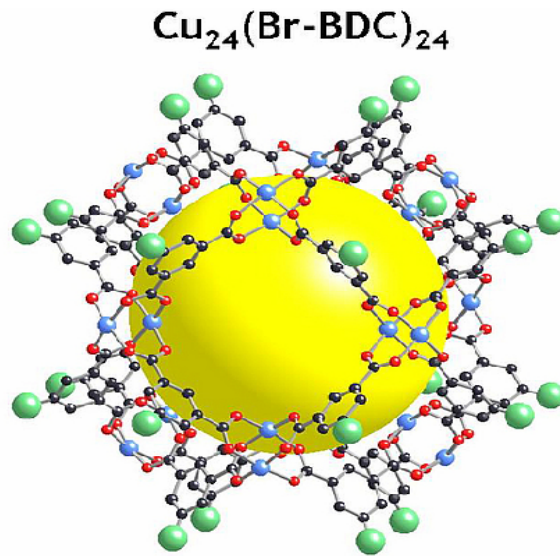


İnorganik ve organik gözenekli malzemelerin özelliklerini birleştirmek için gözenekli hibrit malzemeler (MOFs) sentezlenebilir. Bu malzemeler kararlıdır, düzenlidir ve yüksek yüzey alanına sahiptirler. MOF'lardan yada herhangi bir malzemeden konuk moleküllerin uzaklaştırılmasıyla ele geçen boşluklara gözenek denir.

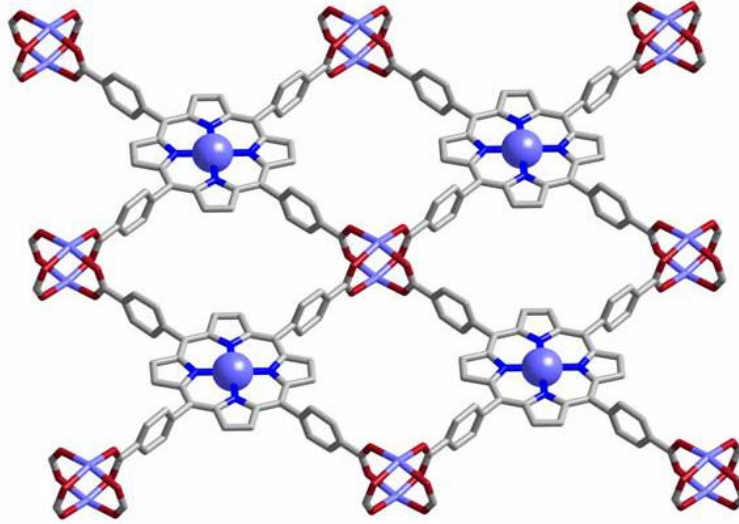
Genellikle geniş gözenekler kataliz gibi konuk-evsahibi ilişkili işlemlerde istenen bir durumdur. Bu yüzden mezo gözenekli (20-5000 Å arası) ya da makro gözenekli (>5000 Å) materyaller kataliz amacıyla kullanılmaktadır.



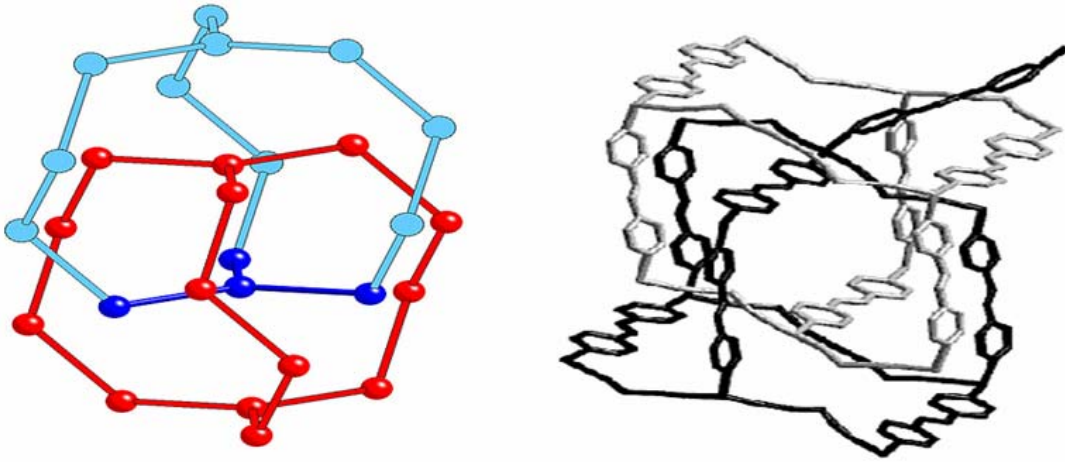
Mikro gözenekli malzemeler 20 Å dan küçük gözeneklere sahiptirler. Böylece gaz molekülleri ve gözenek duvarları arasındaki etkileşim bu malzemeleri gaz depolama ve gaz saflaştırma uygulamalarında kullanışlı hale getirir.



Yapı taşlarının konformasyon ve fonksiyonelliğini koruyacak sentez şartlarının belirlenmesi ve bileşiğin sentezlenmesi için büyük gayret sarf edilir. Gerekli yapı taşları reaksiyon sırasında da oluşturulabilir.



MOF sentezinde asıl amaç yapı analizleri için yüksek kalitede tek kristal elde etmektir. MOF'lar zeolitlere benzer şekilde hidrotermik ve solvotermik yöntemlerle sentezlenebilir. Hidrotermik ve solvotermik yöntemlerle ilgili geniş bilgi bölüm 1.4' de verilmiştir. MOF'lar büyük gözenek oluşturabilecek ligandlardan elde edilse bile kafes yapılar istiflenmeyi artıracak şekilde sıklıkla birbiri içine geçer ve gözenek boyutları büyük oranda düşer.



Hidrojen, karbondioksit ve diğer gazları depolama, saflaştırma, gaz ve sıvıları birbirinden ayırma gibi enerji ve çevre sorunlarında kilit özelliğe sahip olacağı düşünülen bu malzemelerin diğer kullanım alanları ise, şekil ve boyut seçici kataliz, ilaç depolama ve taşıma, lüminesans ve manyetik algılayıcı v.b. şeklinde özetlenebilir.

1.3.1. Formik asit-Metal Kompleksleri:

Formik asitin geçiş metalleri ile verdiği kompleksler 1900'lü yılların başında sentezlenmiş olup $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilmiştir (Stoilova, 2006).

$M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) genel formülüne sahip metal format bileşiklerinin termogravimetri ile termal davranışları incelenmiştir (Dollimore ve Tonge, 1967; Masuda ve Shishido, 1979; Arie ve Kishi, 1999; Baraldi ve Manfredini, 1990). Susuz bakır format bileşiğinin kristal yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiş, bakır iyonlarının bozulmuş oktahedral geometride olduğu ve 10-300K aralığında da paramanyetik özellik gösterdiği bulunmuştur (Burger ve Fuess, 1980). $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerini (Matsuura ve ark., 1970), $[\text{Cu}(\text{dpyam})(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\text{OH}_2)]_n(\text{NO}_3)_n$ bileşiğini elde edip, kristal yapısını ve manyetik özelliklerini aydınlatmışlardır (Youngme, 2005).

1997 yılında Dibaryum bakır format dihidrat bileşiğinin, 2000 yılında ise $\text{Mg}(\text{HCOO})_2\text{-Cu}(\text{HCOO})_2\text{-H}_2\text{O}$ bileşiğinin IR spektrum çalışmaları yapılmıştır (D. Stoilova, V. Koleva, 1997; Stoilova, Koleva, 2000). Aynı çalışma grubunun 2001 yılında $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}_x\text{Co}(\text{Ni})_{1-x}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal karışımların IR spektroskopisi ile format grupları ve su moleküllerinin davranışlarını incelenmiş, karışık kristallerin spektrum analizlerinden kobalt ve nikel iyonlarının, $(\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ve $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bakır iyonları (Cu^{+2}) ile yer değiştirdiğini belirlemişlerdir (Stoilova ve Koleva, 2001).

Barquín ve arkadaşları 2006 yılında $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HCOO})_4(\text{PhNHpy})_2]$ ve $[\text{Cu}_2(\mu\text{-HCOO})_4(\text{MeNHpy})_2]$ bileşiklerini, 2009 yılında ise $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(2\text{-amp})$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(2\text{-amp})_{1/2}$ ve $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(2\text{-amp})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiklerini elde ederek bu bileşiklerin kristal yapılarını ve manyetik özelliklerini aydınlattılar (Barquín ve ark., 2006; Barquín ve ark., 2009).

$\{[\text{Co}(\text{OOCH})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (phen = 1,10-fenantrolin) bileşiği solvotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Tek kristal X-ışınları kırınım analizi bu bileşiğin tek boyutlu

format köprülü koordinasyon polimeri olduğunu göstermiştir. 2-300K aralığında ferrimanyetik özellik gösterdiği bulunmuştur (Yuan ve ark., 2008).

$Ba_2M(HCOO)_6(H_2O)_4$ (M=Co, Ni, Cu, Zn) bileşiklerinin kristal yapıları ve hidrojen bağı sistemleri belirlenmiştir (Baggio ve ark., 2004). $Co(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ bileşiği (Kaufman ve ark., 1993) ve [bis(dimetilformamid)tetrakis(μ -formato)dibakır(II)] bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapısı belirlenmiştir (Cejudo ve ark., 2002). Kristal yapı merkezi simetrik dimer $[Cu_2(HCOO)_4(DMF)_2]$ den oluşur. Formato anyonları metal atomları arasında köprü oluşturmuştur. Manyetik ölçüm sonuçlarından bakır atomunun antiferromanyetik olduğu anlaşılmıştır.

1.3.2.Süksinik asit-Metal Kompleksleri:

Süksinik asitin (H_2suc) Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Cd(II) ve Hg(II) kompleksleri 1900' lü yılların başında sentezlenmiş olup $MC_4H_4O_4 \cdot nH_2O$ şeklinde formüle edilmiştir. Komplekslerdeki n'nin sayısal değeri sentez şartlarına göre değişebilmektedir (Demir, 2001).

Literatürde süksinik asitin kristal yapısı ve alkali metallerle verdiği tuzların kristal yapıları üzerinde birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, N. Kalsbeek kısmen döterolanmış Na ve Rb hidrojen süksinatları, J.L. Leviel ve G. Auvert ise H_2suc 'in 300 K ve 77 K'de nötron difraksiyonu ve hidrojen bağlarını çalışmıştır. I. Fonseca ve arkadaşları ile N. Montserrat ve arkadaşları $2Na^+ \cdot C_4H_4O_4^{2-} \cdot 6H_2O$, H. Kutzke ve arkadaşları $(NH_4)_2C_4H_4O_4$, A.T. Reed ve A. Karipides $[Ca(C_4H_4O_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, I. Fonseca ve arkadaşları $K_2C_4H_4O_4 \cdot 3H_2O$ ve V.H. Klapper ile H. Küppers $Li_2C_4H_4O_4$ bileşiğinin yapısını X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatmıştır (Demir, 2001).

Cu(II) süksinat yeşil-mavi toz olarak sentezlenmiştir. Susuz $CuC_4H_4O_4$ suda az çözünmekte olup 473 K'e kadar dayanıklıdır. Amonyak ile genel formülü $CuC_4H_4O_4 \cdot nNH_3$ (n=1-6) olan kompleksler vermektedir. Ayrıca formülü $[Cu(py)_2C_4H_4O_4] \cdot H_2O$ olan piridin kompleksi de sentezlenmiştir. 1965 yılında ise B.H. O'Conner ve E.N. Maslen Cu(II)süksinat dihidrat kristalini sentezleyerek yapısını X-ışınları tek kristal metoduyla aydınlatmışlar ve manyetik moment sonuçlarıyla dikarboksilik asit-Cu komplekslerinin yapıları arasında ilişki kurmuşlardır. Bu komplekste bakır'ın koordinasyon sayısı altıdır (Demir, 2001).

1998 yılında, Xiang ve arkadaşları $[Mn_2(bipy)_4(suc)(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ bileşiğini, 1999 yılında, G. Ferey ve arkadaşları $(Co_4(OH)_2(H_2O)_2(C_4H_4O_4)_3 \cdot 2H_2O$ kristalini 180°C'de

hidrotermal olarak sentezlemiştir. N.G. Seik-Weng ve arkadaşları ise bir seri süksinik asit kompleksini aynı yöntemle elde etmişlerdir. Oluşan kompleksler X-ışınları tek kristal yöntemiyle incelenerek yapıları aydınlatılmıştır (Demir, 2001).

Süksinatın (suc) koordinasyon modları arasında iki dişli şelat ve köprü şeklinde bağlanmalar, tek dişli koordinasyona göre daha yaygındır. Son zamanlarda süksinatı, tamamlayıcı iyon olarak içeren kompleksler de literatürde rapor edilmiştir. Bazı kompleksler süksinatı hem ligant hem de tamamlayıcı iyon olarak bulundurabilmektedir. Bazı komplekslerde ise suc, ligant olarak davranırken H_2suc molekülü de yapıya dahil olmaktadır. Diğer taraftan koordinasyon küresi dışında hem süksinat anyonu hem de süksinik asit molekülü içeren bileşikler nadir de olsa vardır (Demir ve ark., 2010a).

Co(II) ve Zn(II) metalleri ile nikotinamid ve süksinik asit kullanılarak elde edilen $\{[Co(\mu-suc)(H_2O)_2(nia)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ ve $\{[Zn(\mu-suc)(H_2O)_2(nia)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ bileşiklerinin yapılarını elementel analiz, manyetik moment, IR ve TG-DTA verileri ile aydınlatılmıştır. X-ışınları analizleri bu bileşiklerin eş yapılı olduğunu göstermiştir. Kompleksler tek boyutlu (1D) koordinasyon polimeridirler ve metal(II) iyonları iki süksinato, iki nikotinamid ve iki su gruplarıyla oktahedral geometriye sahiptirler. Bu iki molekülde polimerik zincirler arasındaki hidrojen bağları nedeniyle üç boyutlu bir yapı oluşmuştur. Bu yapıların nikotinamid molekülünden kaynaklanan floresans etkiye sahip oldukları bulunmuştur (Demir ve ark., 2009). Nikotinamid ve süksinik asit ile iki değerlikli bazı geçiş metalleri kullanılarak $\{[M(\mu-suc)(H_2O)_2(nia)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ [$M = Mn, Ni$], $[Cu(suc)(nia)_2]$ ve $[Ni(H_2O)_4(nia)_2](suc) \cdot (H_2suc)$ bileşikleri sentezlenip IR, TG-DTA ve elementel analiz verileri ile karakterize edilmiştir. $[Ni(H_2O)_4(nia)_2](suc) \cdot (H_2suc)$ kompleksi hem süksinik asitin hem de süksinat anyonunun koordinasyona dahil olmadığı nadir örneklerden biridir (Demir ve ark., 2010a). $[Co(H_2O)_4(nia)_2](suc) \cdot (H_2suc)$ kompleksi süksinik asitin ve süksinat anyonunun koordinasyona dahil olmadığı diğer bir örnektir. Süksinat anyonu ise komplekste tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. Aynı zamanda kompleksin üç boyutlu yapısının O-H...O ve N-H...O atomları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklandığı belirlenmiştir (Demir ve ark., 2010b).

1.4. Hidrotermik Yöntem

Hidrotermik yöntemler, katılar arasındaki tepkimeleri hızlandırmak için normal kaynama noktasının üzerinde ve basınç altındaki suyu kullanır. Eğer sudan başka çözücü kullanılmış ise yöntem bu defa solvotermik olarak tanımlanmalıdır. Hidrotermik yöntemde

kullanılan suyun iki rolü vardır:

1) Sıvı veya buhar fazdaki su, basınç taşıyıcı ve çözelti oluşturmaktadır.

2) Ek olarak tepkimeye girenlerin tamamı veya bir kısmı, basınç altında suda kısmen çözünür ve böylece tepkimenin sıvı veya buhar fazda gerçekleşmesini sağlar.

Bu şartlar altında, su olmadan tepkimeler çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu yüzden hidrotermik yöntem, özellikle yüksek sıcaklıklarda kararsız olan fazların sentezinde uygundur. Ayrıca kristal büyütme için de bu yöntem uygundur. Çünkü uygun sıcaklık farkı tepkime kabında sağlanırsa, sıcakta başlangıç maddesi çözünür ve soğukta tekrar kristallenir. Hidrotermik sentezlerde, normal şartlarda çözünmeyen maddeler, yüksek sıcaklık ve basınç altında, çözücü veya mineralleştiricilerin yardımıyla çözünür hale getirilerek tekrar kristallendirilir. Sentezler orta kararlı katı faz ürününün çözünmesi sonucu “kendiliğinden birleşme” prensibince gerçekleşmektedir. Tepkimeler paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Asit ve bazlara karşı dayanıklı olmaları için içleri genellikle teflon ile kaplı olur. Hidrotermik kaplar temelde bir ucu kapalı, diğer ucu ise vidalı bir kapak olan çelik kaplardır (Demir, 2005). Tepkime karışımı ve uygun miktardaki su ve ya çözücüler, kaba koyularak ağzı kapatılır ve gerekli sıcaklıktaki etüve yerleştirilir. Şekil 1’de bu amaçla kullandığımız reaktör görülmektedir.



Şekil 1. Hidrotermik yöntemle madde sentezi için kullandığımız reaktör

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1 Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde Merck marka metal tuzları, 4-aminopiridin ile Aldrich marka imidazol (im) ve süksinik asit, çözücü olarak; 2-propanol, DMF ve saf su kullanıldı.

2.2.Kullanılan Cihazlar

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) İnönü Üniversitesi ve Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nde yaptırıldı.

2. Ligant ve komplekslerin IR spektrumları PERKIN ELMER 100 FTIR spektrofotometresinde KBr disk kullanılarak 4000-450 cm^{-1} de kaydedildi.

3. Termik analiz çalışmalarında Seiko Exstar 6200 TG/DTA termal analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans	: Sinterleşmiş α - Al_2O_3
Isıtma hızı	: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$.
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Statik hava atmosferi
Numune miktarı	: 5-10 mg
Sıcaklık aralığı	: 30-1000 $^{\circ}\text{C}$

4. Katı numunelerin floresans spektrumları oda sıcaklığında Molecular Devices Spectra M5 cihazı kullanılarak elde edildi.

2.3.X-Işını Kırınımı

Kristal verileri $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ için 296 ± 2 K'de Mo- K_α ışınları ($\lambda = 0,71073$ Å) kullanılarak, Rigaku R-AXIS RAPID-S iki boyutlu IP difraktometresiyle; $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ ve $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ 100 ± 2 K'de Mo- K_α ($\lambda = 0,71073$ Å) ışınları kullanılarak ve $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ 100 ± 2 K'de Cu- K_α ışınları ($\lambda = 1,5418$ Å) kullanılarak SMART APEXII CCD alan dedektörlü tek kristal X-ışını difraktometreleriyle toplanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları direkt yöntemlerle, kompleks **1** için SHELXS-97 (G.M. Sheldrick, 1997); kompleks **5**, **6**, **7** için SIR97 (A. Altomare ve ark., 1999) programları kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 (G.M. Sheldrick, 1997) ile doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerde H dışındaki bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır. Bütün su, karbon ve azot H atomları değişik fark haritalarından bulunup yerleştirilmiş olup serbest olarak arıtılmışlardır. Moleküler yapıyı çizmek için Mercury2.3 programı kullanılmıştır. Kristalografik veriler $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için Tablo 3'de, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ ve $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksleri için Tablo-4'de özetlenmiştir.

Tablo 3. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için kristalografik veriler

	$[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$
Basit formül	$\text{C}_{14} \text{H}_{20} \text{N}_4 \text{Ni} \text{O}_6$
M_A (g/mol)	399,05
Sıcaklık (K)	296
Işıma	Mo K_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pcab</i>
Hücre boyutları	
a (Å)	8,944(5)
b (Å)	11,528(5)
c (Å)	16,815(5)
α (°)	90,000
β (°)	90,000
γ (°)	90,000
V (Å ³)	1733,7(13)
Z	4
D_{hesap} (g cm ⁻³)	1,529
θ aralığı (°)	2,42 – 26,45
İndeks aralığı	-9 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21
Toplanan yansıma sayısı	33367
Bağımsız yansımalar	1780
Gözlenen yansımalar (>2σ)	1531
Uyum derecesi (GOOF)	1,091
R [$I > 2\sigma(I)$]	0,0383
wR(F ²)	0,0954

Tablo 4. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$, $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksleri için kristalografik veriler

	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ (5)	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ (6)	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (7)
Basit formül	$\text{C}_4\text{H}_4\text{CoO}_4$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{CoO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{CoO}_6$
M_A (g/mol)	174,94	183,97	184,95
Sıcaklık (K)	296	296	296
Işıma	Mo K_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	Mo K_{α} , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	Cu K_{α} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$
Kristal sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik
Uzay grubu	$C2$	$F2dd$	$P21/c$
Birim Hücre Boyutları			
a (Å)	7,600(5)	10,387(5)	8,657(5)
b (Å)	5,959(5)	13,188(5)	7,109(5)
c (Å)	6,238(5)	18,467(5)	9,291(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	108,551(5)	90	97,565(5)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	267,8(4)	2529,7(17)	566,8(6)
Z	2	16	4 ^a
D_{hesap} (g cm ⁻³)	2,170	1,933	2,15 ^a
θ aralığı (°)	5,61 – 26,99	4,15 – 25,99	2,02 – 58,6 ^a
İndeks aralığı	-9 ≤ h ≤ 9 -7 ≤ k ≤ 7 -7 ≤ l ≤ 7	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22	0 ≤ h ≤ 11 ^a 0 ≤ k ≤ 9 ^a -12 ≤ l ≤ 12 ^a
Toplanan yansımalar sayısı	921	4520	1588 ^a
Bağımsız yansımalar	292	652	1282 ^a
Gözlenen yansımalar (>2σ)	283	648	155 ^a
Uyum derecesi (GOOF)	1,130	1,121	1,41 ^a
R [$I > 2\sigma(I)$]	0,0999	0,0564	0,038 ^a
wR(F ²)	0,2393	0,1469	-

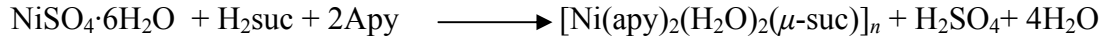
a : Kaufman ve arkadaşları, 1993

2.4. Deneyler

2.4.1. Birinci Bölüm

2.4.1.1. [Ni(ap_y)₂(H₂O)₂(μ-suc)]_n (1) Kompleksinin Hazırlanması

NiSO₄·6H₂O (1 mmol, 0,263 g)'ın 5 mL sulu çözeltisi H₂suc (1,0 mmol, 0,12 g)'un 10 mL sulu çözeltisi ile karıştırıldı. 4-aminopiridin (2,0 mmol, 0,19 g) 5mL suda çözülerek oda sıcaklığında hazırlanan karışımın üzerine damla damla ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü ve süzüntü oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Oluşan yeşil kristaller su ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu. Verim: %45. Sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi verilebilir.



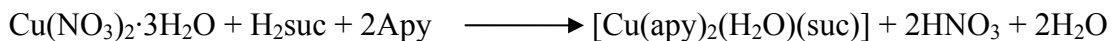
2.4.1.2. [Co(ap_y)₂(H₂O)₂(μ-suc)]_n (2) Kompleksinin Hazırlanması

15 mL su/DMF çözücü karışımında (1:2), Co(CH₃COO)₂·4H₂O (1 mmol, 0,25 g) ve H₂suc (1,0 mmol, 0,12 g) kullanılarak hazırlanan karışıma 4-aminopiridin (2,0 mmol, 0,19 g) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında kristalendirmeye bırakıldı. Oluşan turuncu kristaller su ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu. Verim %24. Sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi verilebilir.



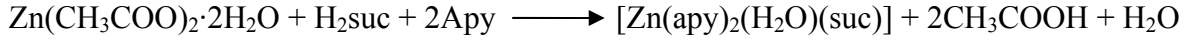
2.4.1.3. [Cu(ap_y)₂(H₂O)(suc)] (3) Kompleksinin Hazırlanması

H₂suc (1,0 mmol, 0,12 g) ve Cu(NO₃)₂·3H₂O (1,0 mmol, 0,26 g) 5 mL DMF'de çözüldü. Bu karışımın üzerine 4-aminopridinin (6,0 mmol, 0,56 g) 10 ml metanoldeki çözeltisi 60 °C' de damla damla ilave edildi. 30 dakika sonra oluşan ürün süzülerek su ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. Verim %88. Sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi verilebilir.



2.4.1.4. [Zn(apy)₂(H₂O)(suc)] (4) Kompleksinin Hazırlanması

15 mL DMF çözeltilisinde kompleks 2'ye benzer yolla Co(CH₃COO)₂·4H₂O yerine Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (1 mmol, 0,22 g) kullanılarak hazırlandı. Verim %21. Sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi verilebilir.



2.4.2. İkinci Bölüm

2.4.2.1. [Co(C₄H₄O₄)_n] (5) Kompleksinin Hazırlanması

ZnSO₄·7H₂O (0,29g / 1 mmol), H₂suc (0,06g / 0,5 mmol) ve CoSO₄·7H₂O (0,28g/1 mmol) 2-propanol (5 mL), saf su (5 mL) ve DMF (0,5 mL) den oluşan çözücü karışımı ile 23 mL hacme sahip olan reaktöre konularak 140 °C deki etüve yerleştirildi. 48 saat sonunda etüv oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu. Mor kristaller 5, süzülerek alındı ve az miktarda etanol ve su ile yıkandı. Verim: %29

2.4.2.2. [Co(C₃H₄N₂)·(C₄H₄O₄)_{1/2}]_n (6) Kompleksinin Hazırlanması

ZnSO₄·7H₂O (0,29g / 1 mmol), H₂suc (0,06g / 0,5 mmol), CoSO₄·7H₂O (0,28g/1 mmol) ve imidazol (im) (0,07g/1 mmol) 2-propanol (5 mL), saf su (5 mL) ve DMF (0,5 mL) den oluşan çözücü karışımı ile 23 mL hacme sahip olan reaktöre konularak 140 °C deki etüve yerleştirildi. 48 saat sonunda etüv oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu. Oluşan mor kristaller süzülerek alındı. Az miktarda etanol ve su ile yıkandı. Verim: %38

2.4.2.3. [Co(HCOO)₂·2H₂O]_n (7) Kompleksinin Hazırlanması

Bu bileşiğin hazırlanışı literatürde daha önce rapor edilmiştir. Ancak burada alternatif bir sentez yöntemi ortaya konuldu. Bu kompleks, 6'ya benzer yolla hazırlandı. Bu sentez için su (10 mL) ve DMF (0.5 mL)'den oluşan bir çözücü sistemi kullanıldı. Reaktör 140 °C'de 48 saat boyunca kapalı tutulduktan sonra oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutuldu. 48 saatin sonunda kabın içinden çıkarılan çözelti oda sıcaklığında kristalendirmeye bırakıldı ve turuncu kristaller elde edildi. Kristaller az miktarda etanolle yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Reaksiyon sırasında suyun ve sıcaklığın etkisiyle DMF bozunmakta ve bozunma sonucu oluşan formik asit (HCOOH) metal ile reaksiyona girmektedir. Verim %99.

3.BULGULAR

Bu çalışmada literatürde var olmayan 5 yeni bileşik sentezlendi. Literatürde bulunan bir bileşik 7 için ise alternatif sentez yöntemi belirlendi ve bu bileşiğin adsorpsiyon özellikleri incelendi. 6 numaralı bileşiğin ise kristal parametrelerinin daha önce rapor edilen bileşikten bir miktar farklı olduğu belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, TG-DTA, elemental analiz ve uygun kristaller için X-ışınları yöntemi ile karakterize edildi ve floresans özellikleri incelendi. Komplekslerin fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR spektroskopisi verileri Tablo 6’ da, elde edilen dört bileşiğin kristalografik verileri Tablo 3-4’de özetlenmiştir.

Tablo 5. Komplekslerinin fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları

Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı g/mol	Bileşim [Teorik (Deneysel)]			Verim (%)
				%C	%H,	%N	
[Ni(apy) ₂ (H ₂ O) ₂ (μ -suc)] _n C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₆ Ni	Yeşil	479	399,05	42,00 (40,96)	5,00 (5,06)	14,00 (13,32)	45
[Co(apy) ₂ (H ₂ O) ₂ (μ -suc)] _n C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₆ Co	Turuncu	446	399,27	42,02 (41,90)	5,00 (4,86)	14,01 (13,14)	24
[Cu(apy) ₂ (H ₂ O)(suc)] C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₅ Cu	Lacivert	560	385,55	43,58 (43,04)	4,67 (4,82)	14,53 (14,36)	88
[Zn(apy) ₂ (H ₂ O)(suc)] C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₅ Zn	Beyaz	512	387,39	43,36 (42,98)	4,65 (4,61)	14,46 (14,27)	21
[Co(C ₄ H ₄ O ₄)] _n C ₄ H ₄ CoO ₄	Mor	513	174,94	27,44 (27,40)	2,30 (2,70)	-	29
[Co(C ₃ H ₄ N ₂)·(C ₄ H ₄ O ₄) _{1/2}] _n C ₅ H ₅ N ₂ CoO ₂	Mor	535	183,97	32,63 (32,15)	2,74 (2,72)	15,22 (15,13)	38
[Co(HCOO) ₂ ·2H ₂ O] _n C ₂ H ₆ CoO ₆	Turuncu	231	184,95	12,97 (11,41)	3,27 (3,12)	-	99

4.TARTIŞMA

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde karışık ligantlı metal-süksinat komplekslerinin sentezi (**1, 2, 3, 4**), ikinci bölümde ise iki yeni kobalt süksinat kompleksleri (**5, 6**) ve daha önceden sentezlenmiş olan **7** bileşiğinin alternatif bir sentez yöntemi olarak hidrotermal sentezi çalışılmıştır. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları IR, TG-DTA, elementel analiz, floresans spektrumu ve uygun kristaller için X-ışınları verileri ile karakterize edilmiştir.

4.1. İnfrared (IR) Çalışmaları

Ligantların ve elde edilen komplekslerin karakteristik IR spektrumları Ek Şekil 1-10'da verilmiştir. **1-4** bileşiklerinin IR spektrumu süksinat (suc) ve 4-aminopiridinin (apy) karakteristik absorpsiyon bantlarını içerir ve bu Tablo 6'da verilmiştir. Serbest apy de amin grubunun NH absorpsiyon bandı 3436 cm^{-1} ve 3302 cm^{-1} de görülmektedir. Komplekslerdeki bu NH bantları 3430 ve 3332 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. $2940, 3080 \text{ cm}^{-1}$ band grubu aromatik ve alifatik CH gerilimleri ile ilgilidir. Serbest aminopiridindeki amino grubunun eğilme bandı 1648 cm^{-1} 'e gelmektedir. Bu bant **1-4** komplekslerinde hidrojen bağlarından dolayı sırasıyla $1659, 1658, 1659$ ve 1654 cm^{-1} de görülmektedir.

Komplekslerde, serbest apy'den daha yüksek dalga sayısı olması amino azotu ile metal atomu arasında bir koordinasyon olmadığını gösterir. Halkadaki azot atomunun koordinasyonu ile apy'nin halka gerilme bantları ($1601, 1557, 1507, 1435$ ve 1333 cm^{-1}) daha yüksek dalga sayısına kaymaktadır (Akyüz, 1999). Süksinik asidin COOH grubunun $\nu(\text{C}=\text{O})$ 'a ait 1704 cm^{-1} de kuvvetli pikin olmaması suc'ın her iki karboksil grubunun da deprotonasyona uğradığını göstermektedir (Demir, 2010c). $1568 - 1395 \text{ cm}^{-1}$, $1567- 1402 \text{ cm}^{-1}$, $1586-1393 \text{ cm}^{-1}$ ve $1587-1407 \text{ cm}^{-1}$ deki kuvvetli absorpsiyonlar **1-4** deki komplekslerdeki karboksilat gruplarının simetrik (ν_s) ve asimetrik (ν_{as}) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. **1-4** komplekslerinin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki farklar $\Delta\nu$ ($\nu_{as}-\nu_s$) sırasıyla $173, 165, 193$ ve 180 cm^{-1} dir. Bu yüksek $\Delta\nu$ değerleri Na, K karboksilatlar ile karşılaştırıldığında her bir grubun tek dişli olduğunu gösterir [Nakamoto, 1997]. $\Delta\nu$ değerleri $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{nia})_2(\mu\text{-suc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Co(II), Ni(II) ve Zn(II), nia=nikotinamid) komplekslerindeki değerlerle uyum halindedir (Demir, 2010a). Kompleksler için $\Delta\nu$ değerleri yaklaşık olarak 200 cm^{-1} dir. Koordine olmamış apy deki IR

spektrumunda halka esneme bandı 991 cm^{-1} de görülürken Co, Ni, Zn, Cu kompleksleri için sırasıyla 1013, 1016, 1020, 1024 cm^{-1} de görülmektedir. Bu değer piridin halkasındaki azot atomunun koordinasyonu için çok hassastır ve koordinasyon kuvveti arttıkça değerler artar [Akyüz, 1999]. Bu nedenle komplekslerdeki apy ligandının kuvvetlilik sırasının $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ şeklinde olduğu görülür. Apy ligandının koordinasyon kuvveti TG-DTA eğrilerinden de doğrulanmaktadır. Dehidrasyondan sonra komplekslerin bozunma noktaları aynı sırayı takip etmektedir. Bozunma noktaları $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ kompleksleri için sırasıyla 231, 202, 180 ve 166 $^{\circ}\text{C}$ dir.

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR bandları (cm^{-1})

	Apy (Akyüz, 1999)	apy	1	2	3	4	5	6	7
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3434çk	3436çk	3430k	3430k	3406k	3407k	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3300çk	3302k	3355k	3355k	3351k	3332k	-	-	-
$\nu(\text{OH})$	-	-	3251k	3250k	3219k	3207k	-	-	3352
$\delta(\text{NH}_2)$	1648çk	1648k	1659k	1658k	1659k	1654çk	-	-	-
ν_{halka}	1602çk	1601çk	1626çk	1624çk	1626çk	1620çk	-	497o	-
ν_{halka}	1556k	1557k	1555o	1555o	-	-	-	549o	-
ν_{halka}	1506k	1507k	1518çk	1518çk	1522w	1523çk	-	607o	-
ν_{halka}	1440w	1435o	1453k	1451k	1454w	1461w	-	666o	-
ν_{halka}	1333k	1333o	1347o	1348o	-	1390o	-	748k	-
Halka esneme	991k	991k	1016o	1013k	1024o	1020k	-	194o	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	-	1568çk	1567çk	1586çk	1587çk	1536	1542	1578çk
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	-	1395k	1402k	1393k	1407çk	1445	1464	1397çk
$\Delta\nu$	-	-	173	165	193	180	91	78	181

çk: çok kuvvetli, k: kuvvetli, o: orta, ν_{as} : asimetric titreşim ν_{s} : simetrik titreşim

5-7 bileşiklerinin IR spektrumları da karboksilat gruplarının karakteristik absorpsiyon bantlarını içerir (Tablo 6). 3300 cm^{-1} 'deki geniş keskin pik 7'deki su moleküllerinin $\nu(\text{OH})$ titreşimlerini gösterir. Suc ligandının karboksilat grubunun komplekslerdeki asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) titreşimleri 5. bileşik için 1536 cm^{-1} and 1445 cm^{-1} , 6. bileşik için 1542 ve 1464 cm^{-1} dir. $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) değerleri 5 ve 6 için 91 ve 78 cm^{-1} dir. Bu küçük $\Delta\nu$ değerleri karboksilat koordinasyonunun çok dişli olduğu görülmektedir (Zelenak ve ark., 2007). Kompleks 7'de karboksilat grubunun ν_{as} bandı 1578 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}} + \delta_{\text{as}}$ H - C - O bantları ise 1397, 1378 ve 1354 cm^{-1} görülmektedir.

4.2. Tek Kristal Çalışmaları

4.2.1. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ Kompleksi

Kompleks 1, (μ -süksinato)diakuabis(4-aminopiridin)nikel(II), ortorombik uzay grubunda kristallenmektedir. Şekil 2'de Ni(II) iyonu aksiyel pozisyonlarda iki apy ligantından iki tane azot atomu, ekvatoryal pozisyonlarda iki tane köprü süksinat dianyonlarının iki oksijen atomu ve iki tane koordine olmuş su molekülünün iki oksijen atomu ile bozulmuş oktahedral koordinasyona sahiptir. Apy sadece azot atomları üzerinden nikel iyonlarına koordine olurken, suc iki uçtan tek dişli köprü ligandı olarak metale bağlanmaktadır. Suc ligandı $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{nia})_2(\mu\text{-suc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Demir ve ark., 2010c) ve $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{suc})]_n$ (Zheng ve ark., 2000) bileşiklerdekine benzer olarak iki protonuz oksijen atomuyla nikel atomları arasında köprü oluşturur. Zincirler arası süksinatlarla ayrılmış Ni-Ni mesafesi literatürde verilen (Demir ve ark., 2010c) ve (Zheng ve ark., 2000)'deki bileşiklerden daha kısadır. Ni- O_{suc} ve Ni- O_{su} [2,057(2) ve 2,094(2) Å] mesafeleri literatürde rapor edilen (Zheng ve ark., 2000; Forster ve Cheetham, 2002; Zhou ve ark., 2005; Montney ve ark., 2007) bileşiklerdekine benzerdir. Ni-N arası mesafesi 2,113 (2) Å literatürde rapor edilen (Fun, 2008) bileşik ile benzerdir. Suc'un koordine olmuş ve koordine olmamış C-O bağ uzunlukları oksijenler üzerindeki elektronların delokalizasyonundan dolayı hemen hemen aynıdır (1,259-1,256 Å). C-C bağ uzunluğu 1,516 – 1,543 Å' den fazladır (Tablo 7). C-C-C açısı 109,4°dir. Bu açı $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{nia})_2(\mu\text{-suc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (110,2°) bileşiği ile $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{suc})]_n$ (112,7 – 113,5°) bileşiğinden daha küçüktür. Kompleks 1' deki küçük C-C-C bağ açısının zincirler arası Ni-Ni mesafesinin en küçük olmasının nedenlerinden biri olduğu düşünülmektedir.

Suc dianyonunun alifatik karbon iskeleti 180°C'lik bir dönme açısıyla bir anti-konformasyon göstermektedir. Köprü suc ligandının geometrisi zincirlerin oluşumunu zorunlu kılmaktadır. Zincirler, karboksilat grubu ve su hidrojenleri arasında oluşan O–H···O hidrojen bağları ile birbirine bağlanarak ab kristalografik düzleme paralel olacak şekilde iki boyuta taşınır. (Şekil 3). Piridinlerin amino hidrojenleri de su (-x, -y+1/2, z+1/2) ve karboksilat (x+1/2, -y, -z+1/2) oksijeni ile hidrojen bağları oluşturur. Tek boyutlu zincir düzlemleri boyunca piridinler, komşu zincirlerdeki piridin düzlemleriyle zayıf kenar-yüzey π - π etkileşimleri oluşturmaktadır. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksinin 3 boyutlu O–H···O ve N–H···O hidrojen bağları (Tablo 8) kararlı kılmaktadır.

Tablo 7. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)

Ni–N1	2,1127(18)
Ni–O2	2,0568(19)
Ni–O3	2,0937(17)
O2–C6	1,259(3)
O1–C6	1,256(3)

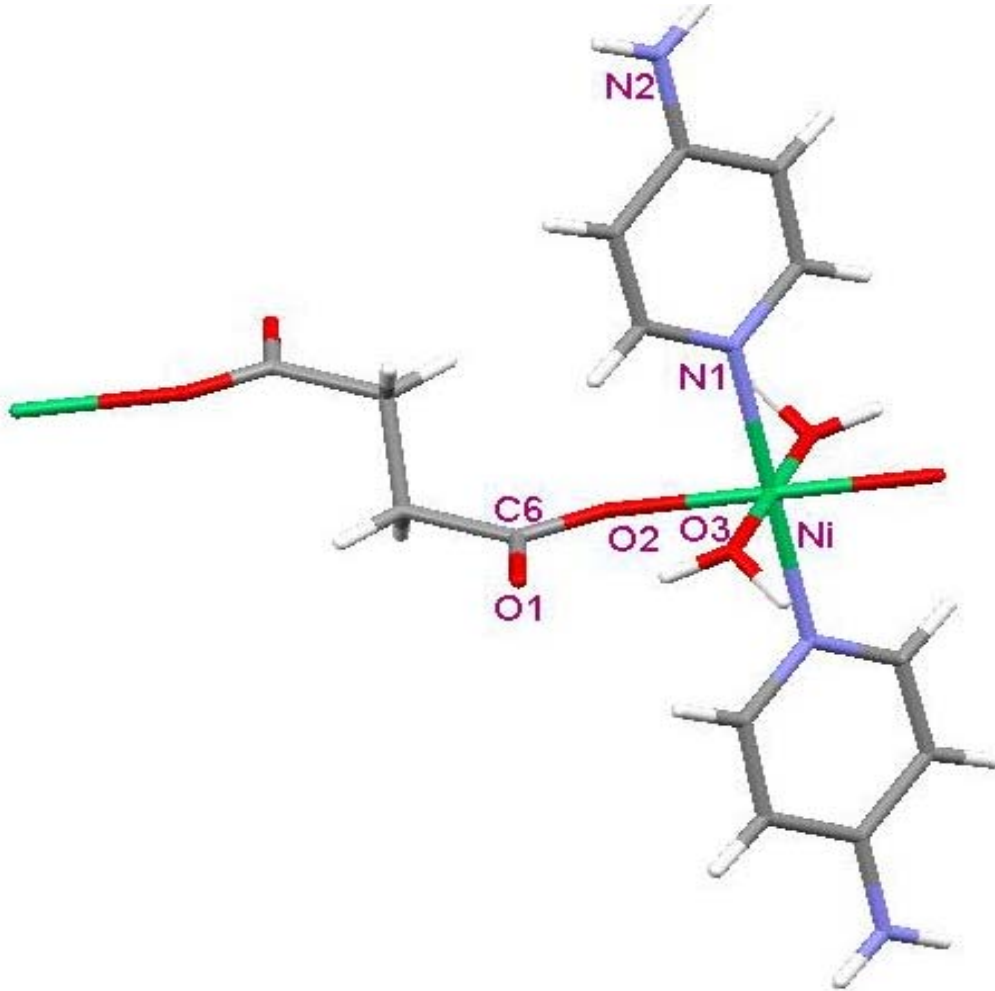
Bağ açıları (°)

O2–Ni–N1	89,48(7)
O2 ⁱ –Ni–N1	90,52(7)
O3–Ni–N1	91,05(7)
O3 ⁱ –Ni–N1	88,95(7)
O2–Ni–O3	92,21(5)
O2 ⁱ –Ni–O3	87,79(5)

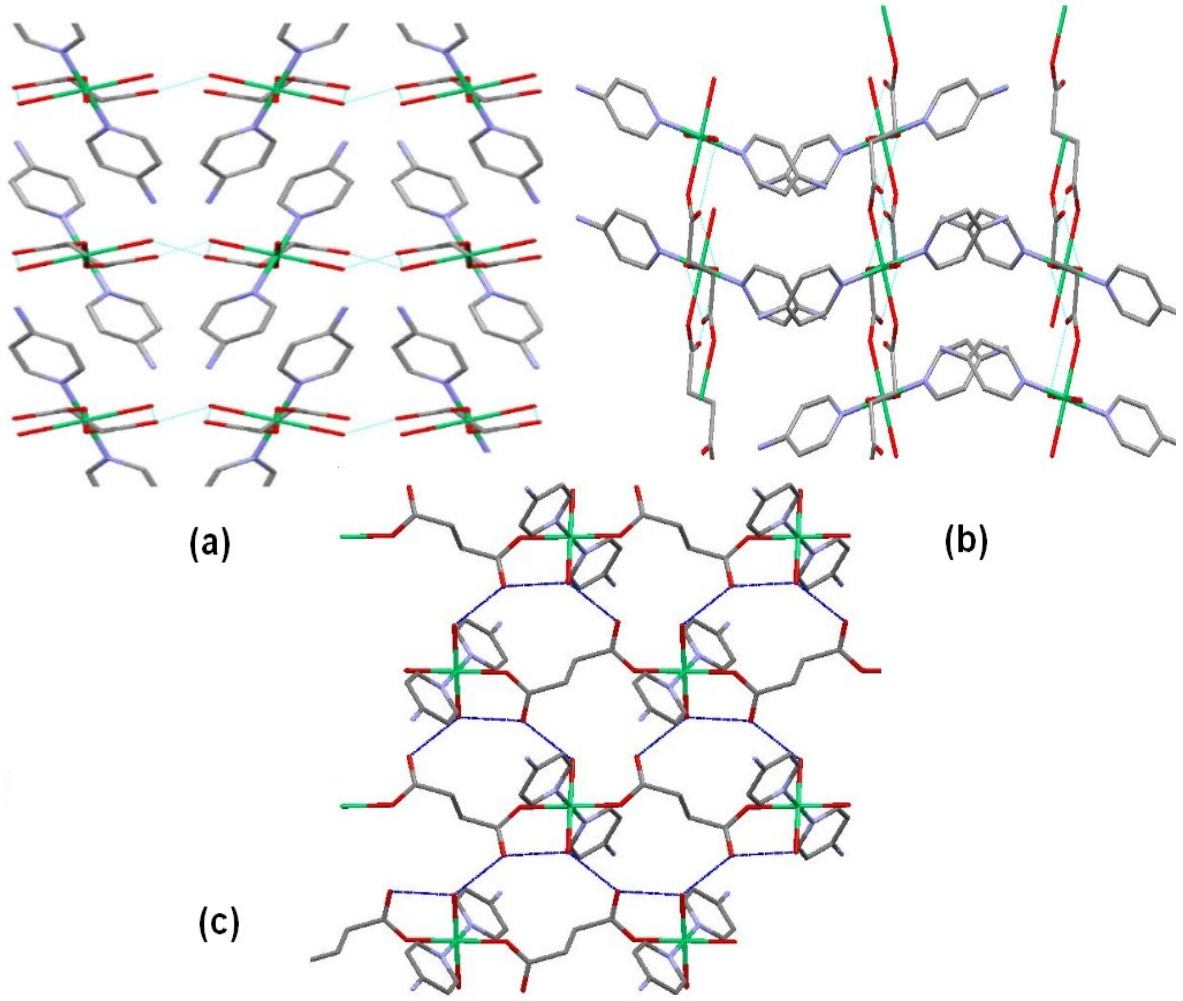
Tablo 8. Ni(apy)₂(H₂O)₂(μ -suc)]_n kompleksi için hidrojen bağları

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N(2)-H(2A)...O(2) ⁱⁱ	0,86	2,39	3,077(3)	137,4
N(2)-H(2B)...O(3) ⁱⁱⁱ	0,86	2,31	3,104(3)	153,3
O(3)-H(4O)...O(1) ^{iv}	0,96	1,74	2,703(2)	177
O(3)-H(3O)...O(1)	0,86	1,84	2,653(3)	158

Eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri: (i) -x, -y, -z; (ii) x+1/2, -y, -z+1/2; (iii) -x, -y+1/2, z+1/2; (iv) x-1/2, -y-1/2, z



Şekil 2. Ni(apy)₂(H₂O)₂(μ -suc)]_n kristalinin yapısı



Şekil 3. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ kristalinin istif şekli (a) a ekseninden görünüm (b) b ekseninden görünüm (c) c ekseninden görünüm

4.2.2. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$, $[\text{Co}(\text{HCOO})_2.2\text{H}_2\text{O}]_n$ Kompleksleri

5, 6 ve 7 numaralı maddelerin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 9-11'de verilmiştir. Kompleksler sırasıyla $C2$, $F2dd$, $P21/c$ uzay grubunda kristallenmektedir.

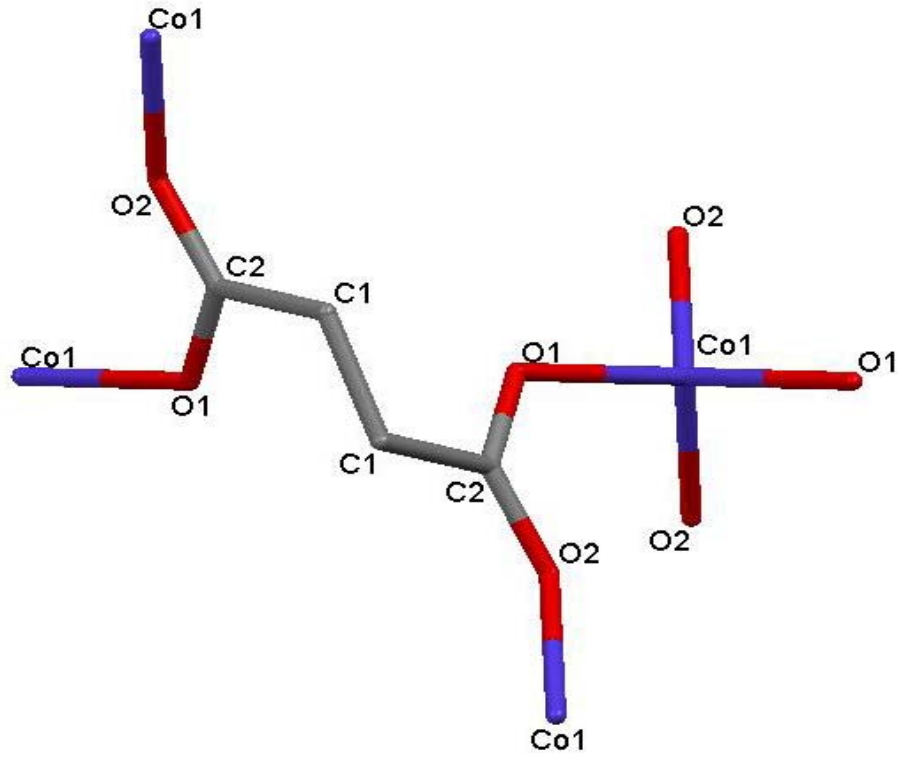
$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ bileşiğinin birim hücre boyutları $a = 7,600(5)$, $b = 5,959(5)$, $c = 6,238(5)$, $\beta = 108,551(5)^\circ$ $V = 267,8(4)$, $Z = 2$ 'dir. Bu bileşik simetrik olmayan üç boyutlu yapıya sahiptir (Şekil 4) ve daha önce literatürde rapor edilen çinko kompleksi $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$ ile eşyapılıdır (Bowden ve ark., 2003). Molekülün üç boyutlu istif yapısı şekil 5'de görülmektedir. Uzay grubu polar ve kiral yapı gerektirir. Komplekste her bir süksinat anyonu dört dişli ligant gibi davranır ve dört farklı Co(II) iyonu ile koordine olmaktadır (Şekil 4). Diğer yandan her bir Co(II) iyonu farklı suc dianyonlarının dört tane O atomu ile

koordine olarak bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir [Co – O 1,915 – 1,959 Å, O – Co – O 114,5; 108,65; 103,15; 107,56°]. Süksinat ligantlarının ayırdığı zincir içi Co–Co mesafesi 6,866; 6,238; 8,155 Å'dur. Bu uzaklık süksinatın anti-anti bağlanma modu görülen {[Co(H₂O)₂(nia)₂(μ-suc)]·2H₂O}_n kompleksi için 9,439 Å (Demir ve ark., 2009), gauche formunda bağlandığı [Co(4,4'-bipiridin)(suc)(H₂O)₂]_n·2nH₂O bileşiğinde ise 7,26 Å'dur (Zhang ve ark., 2005). Diğer yandan aynı karboksilat grubuyla bağlandığında mesafe 4,829 Å'dur. Kompleks 5'de suc ligantları 69,39°'lik bir dönme açısına sahiptir. Literatürde rapor edilen kadmiyum kompleksinde bu değer 60,8° (Mao ve ark., 2004), [Co(4,4'-bipiridin)(suc)(H₂O)₂]_n·2nH₂O kompleksinde ise 69,82° dir (Zhang ve ark., 2005). Suc'un koordine olmuş ve koordine olmamış C-O bağ uzunlukları oksijenler üzerindeki elektronların delokalizasyonundan dolayı hemen hemen aynıdır (1,272-1,289 Å).

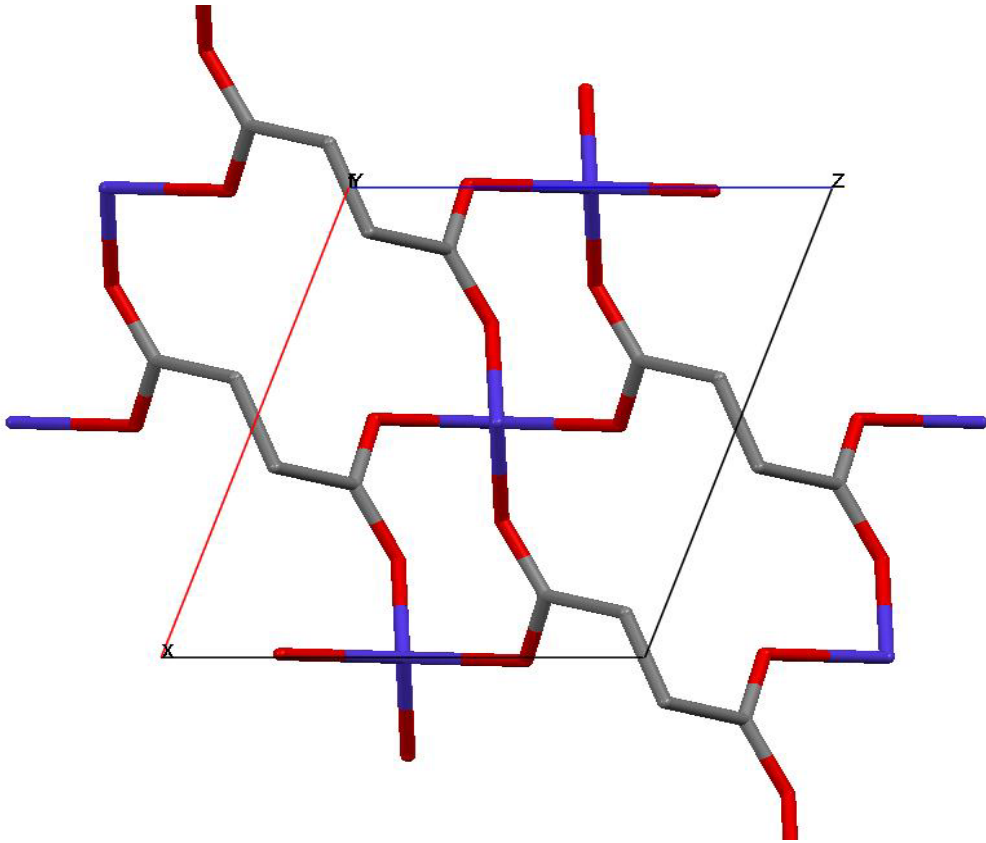
Tablo 9. [Co(C₄H₄O₄)_n] kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<i>Bağ Uzunlukları (Å)</i>			
Co – O1	1,948(15)	Co – O2 ⁱⁱ	1,960(13)
Co – O1 ⁱ	1,948(15)	Co – O2 ⁱⁱⁱ	1,960(13)
Co – O2 ^{iv}	1,960(13)		
O2 – C1	1,32(3)	O1 – C1	1,273(19)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
O1 – Co – O1 ⁱ	102,6(8)	O1 – Co – O2 ⁱⁱ	114,9(5)
O1 – Co – O2 ⁱⁱⁱ	108,6(5)	O2 ⁱⁱ – Co – O2 ⁱⁱⁱ	107,4(7)
O1 – C1 – O2	119(2)		

Eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri: (i) -x+2, y, -z+2; (ii) -x+5/2, y-1/2, -z+2; (iii) x-1/2, y-1/2, z; (iv) x+1/2, y+1/2, z



Şekil 4. [Co(C₄H₄O₄)]_n kristalinin yapısı



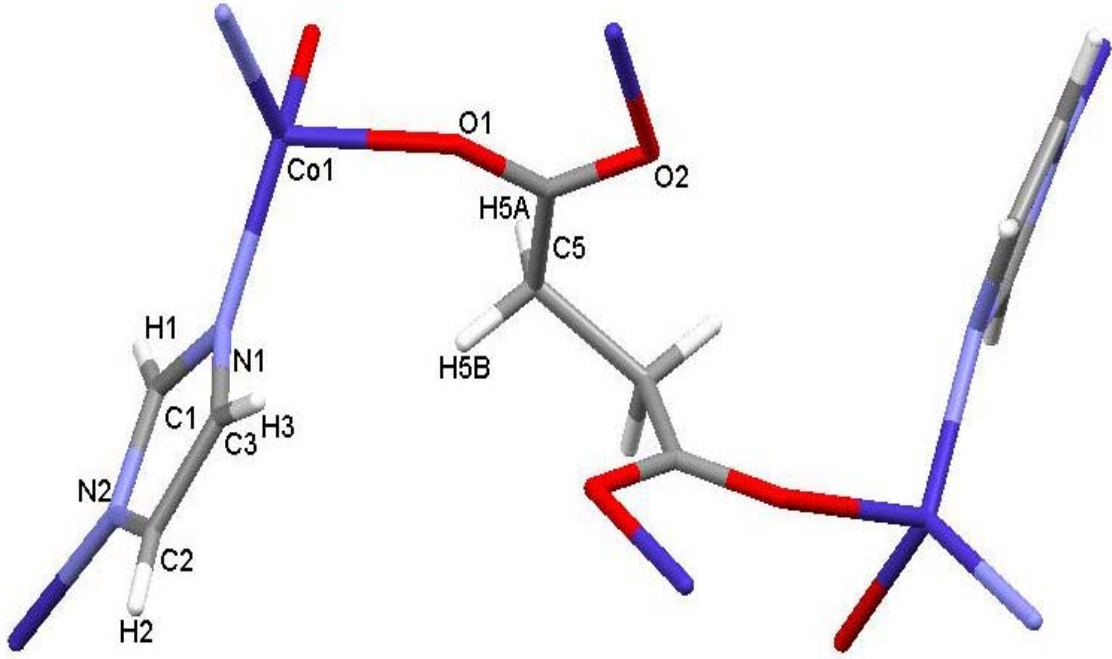
Şekil 5. [Co(C₄H₄O₄)]_n kristalinin istif şekli

$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ bileşiği ortorombik kristal sisteminde $F2dd$ uzay grubunda kristallenmektedir. Birim hücre parametreleri daha önce rapor edilenden çok az farklı olarak $a = 10,387(5)$; $b = 13,188(5)$; $c = 18,467(5)$; $V = 2529,7(17)$; $Z = 16$ 'dır. Gong ve arkadaşlarının daha önce rapor ettikleri çalışmalarında hücre boyutları $a = 13,373(3)$; $b = 18,373(4)$; $c = 10,515(2)$; $V = 2583,7(10)$; $Z = 16$ 'dır. (Gong ve ark., 2006). Kompleks **5**'de olduğu gibi kompleks **6**'da her bir süksinat anyonu dört dişli ligant gibi davranır ve dört farklı Co(II) iyonu koordine olmaktadır(Şekil 6). Diğer yandan her bir Co(II) iyonu farklı imidazol (im) ligantlarının iki N atomu ve farklı suc anyonlarının iki O atomu ile tetrahedral olarak koordine olmaktadır [Co – O 1,998 – 2,029 Å; Co – N 1,975 – 1,983 Å; O – Co – O 93,2; O – Co – N 117,8; N – Co – O 100,3 – 118,7°] (Tablo 10). Kompleks oluşumundan sonra imidazolün N –H hidrojeni uzaklaştığından Co – N bağ uzunlukları birbirine eşdeğerdir [1,983 ve 1,975 Å]. Molekülün istif şekli Şekil 7'de görülmektedir.

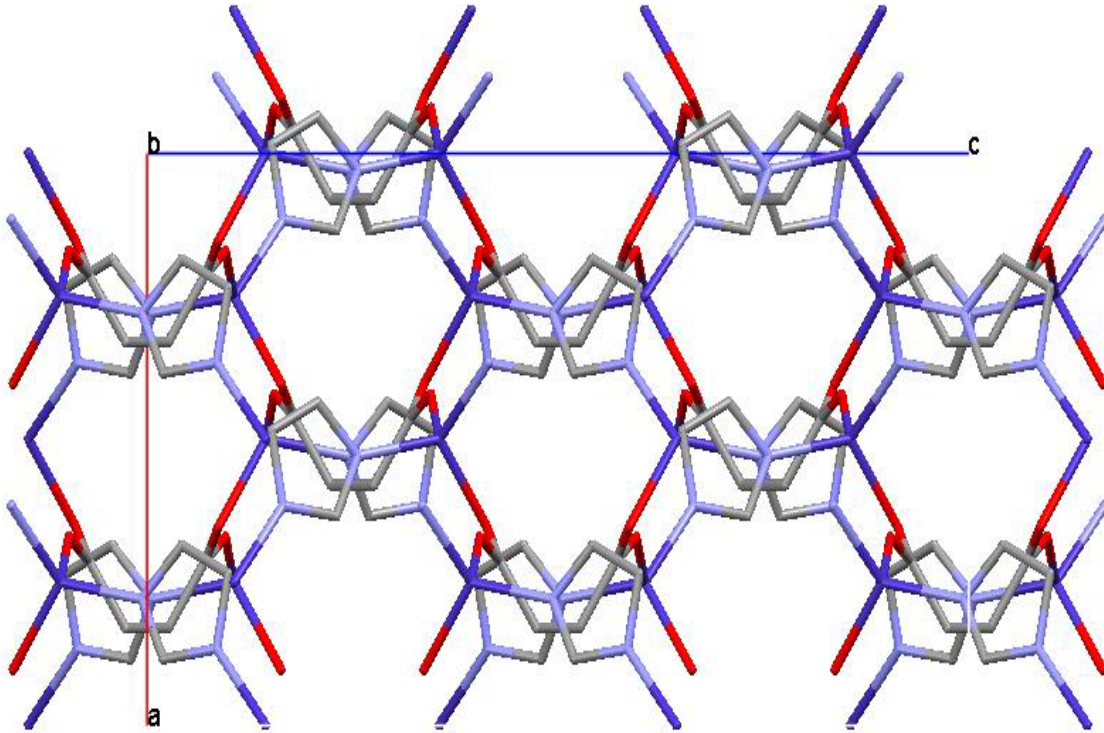
Tablo 10. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<i>Bağ Uzunlukları (Å)</i>			
Co – N1	1,983(8)	Co – N2 ⁱ	1,975(8)
Co – O2	1,998(7)	Co – O3 ⁱⁱ	2,029(9)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
N2 ⁱ – Co – O2	100,3(3)	N1 – Co – O3 ⁱⁱ	118,7(3)
N2 ⁱ – Co – O3 ⁱⁱ	114,1(3)	O2 – Co – O3 ⁱⁱ	93,2(3)
N1 – Co – O2	106,9(3)	N1 – Co – N2 ⁱ	117,8(3)

Eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri: (i) $x+1/4, -y+1/4, z+1/4$; (ii) $x-1/4, y+1/4, -z+3/4$



Şekil 6. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kristalinin yapısı



Şekil 7. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kristalinin istif şekli (b düzlemi)

[Co(HCOO)₂.2H₂O]_n bileşiği monoklinik kristal sisteminde *P21/c* uzay grubunda kristallenmektedir. Birim hücre boyutları $a = 8,657(5)$; $b = 7,109(5)$; $c = 9,291(5)$; $\beta=97,565(5)$; $V = 566,8(6)$ olarak belirlenmiştir. Daha önce yapısı belirlenen bir bileşik olduğu için toplanan veriler artırılmamıştır. Birim hücrenin boyutları daha önce rapor edilen yapı ile benzerdir. Örneğin $a = 8,680(2)$; $b = 7,160(2)$; $c = 9,272(2)$; $\beta=97,43(2)$; $V = 571,4(3)$ (Kaufman, va ark., 1993; Antsyshkina va ark., 1967)

Hidrotermal olarak sentezlenen 7 bileşiğinin yapısı diğer metal format bileşiklerine benzemektedir. Asimetrik birim farklı pozisyonlarda iki tane $\frac{1}{2}$ Co(II) iyonu, iki format anyonu ve iki su molekülü içermektedir (Şekil 8). Birinci merkez atomu farklı format anyonlarına ait 6 O atomu tarafından koordine edilmiştir. Diğer merkez atomu ise dört akua ligantına ait 4 O ve 2 format anyonuna ait 2 O atomu tarafından koordine edilmiştir. Her iki merkez Co(II) iyonu da oktahedral geometriye sahiptir. Co – O bağ uzunlukları 2,047 – 2,143 Å arasında değişmektedir [Kaufman ve ark, 1993]. Bütün format anyonları her iki O atomlarını Co(II) iyonlarına koordine olmak için kullanmakta ve merkez metal katyonları arasında köprü olarak davranmaktadır (Şekil 8). Bütün format oksijenleri akua ligantlarının hidrojenleriyle hidrojen bağı oluşturmaktadır [Kaufman ve ark, 1993]. Oluşan 3 boyutlu polimerik yapı Şekil 9’ da görülmektedir.

Tablo 11. [Co(HCOO)₂.2H₂O]_n kompleksi için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

<i>Bağ Uzunlukları (Å)</i>					
Metal Koordinasyonu		Format		Su	
Co(1)-O(2)	2,138(1)	C(2)-O(3)	1,247(3)	O(W5)-H(51)	0,85(3)
Co(1)-O(3)	2,065(2)	C(2)-O(4)	1,243(3)	O(W5)-H(52)	0,95(4)
Co(1)-O(4)	2,095(2)	C(2)-H(2)	1,11(3)	O(W6)-H(61)	1,02(3)
Co(2)-O(1)	2,143(2)	C(1)-O(1)	1,254(3)	O(W6)-H(62)	0,84(5)
Co(2)-O(W5)	2,121(1)	C(1)-O(2)	1,249(3)		
Co(2)-O(W6)	2,047(2)	C(1)-H(1)	0,93(3)		

Kaufman ve arkadaşları, 1993

Bağ Açılıarı (°)

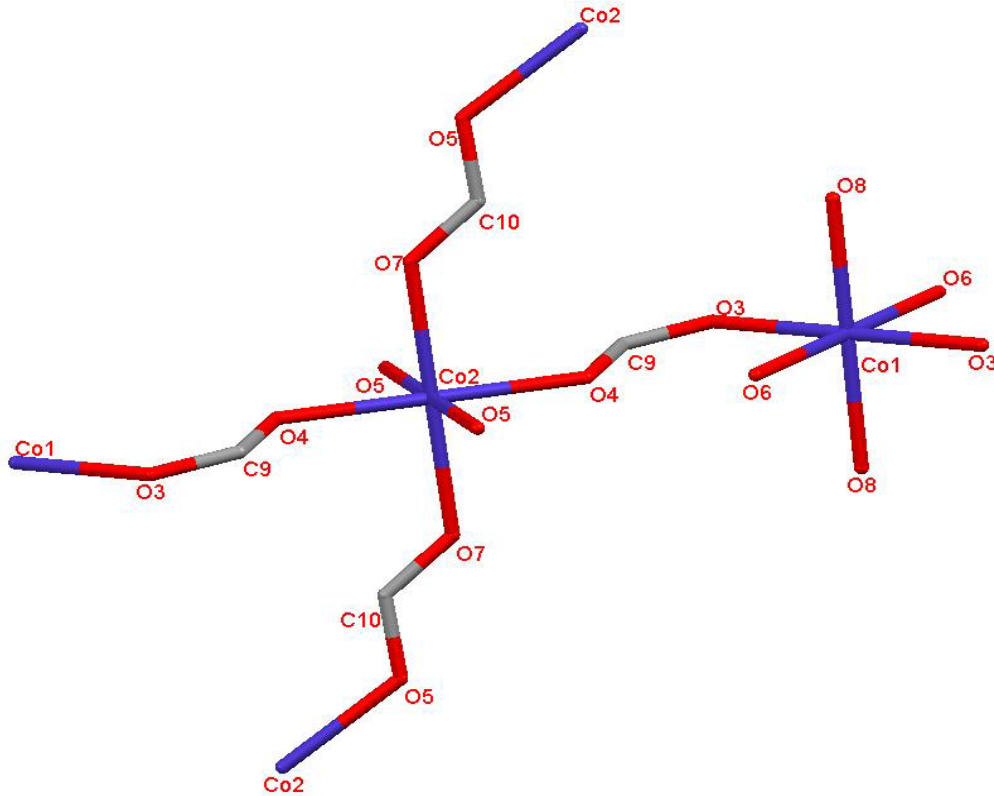
Metal Koordinasyonu		Format		Su	
O(2)-Co(1)-O(3)	87,23(6)	O(2)-C(1)-O(1)	125,7(2)	H(51)-O(W5)-H(52)	108(3)
O(2)-Co(1)-O(4)	93,25(6)	C(1)-O(2)-Co(1)	126,9(1)	H(61)-O(W6)-H(62)	93(3)
O(3)-Co(1)-O(4)	89,46(6)	C(1)-O(1)-Co(2)	134,1(1)		
O(1)-Co(2)-O(W5)	88,52(6)	O(3)-C(2)-O(4)	124,9(2)		
O(1)-Co(2)-O(W6)	90,49(7)				
O(W5)-Co(2)-O(W6)	89,32(6)				

Kaufman ve arkadaşları, 1993

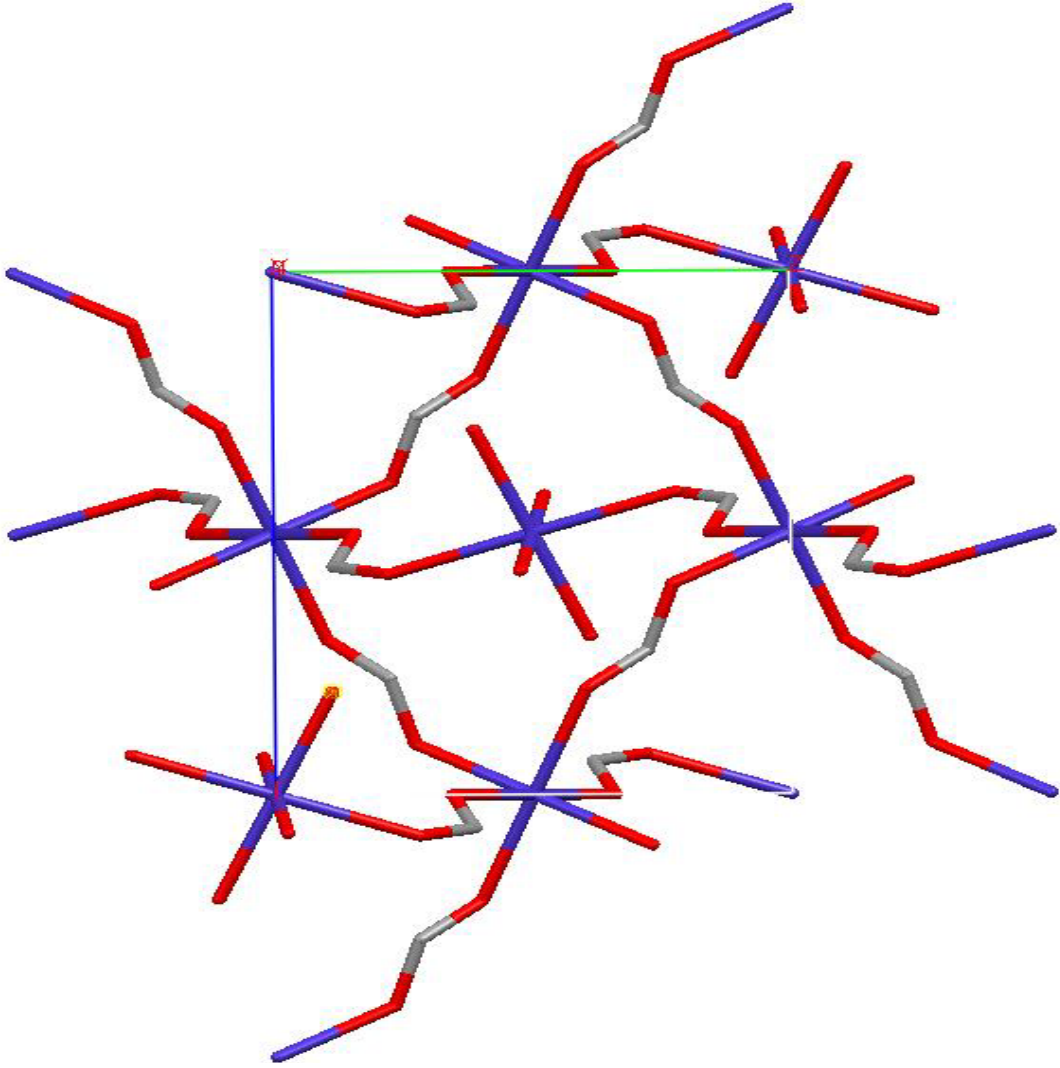
Tablo 12. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kompleksi için hidrojen bağları

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(W5)-H(51)...O(3)	0,85(3)	1,94(3)	2,785(2)	175(3)
O(W5)-H(52)...O(2)	0,95(3)	1,85(4)	2,754(2)	158(3)
O(W6)-H(61)...O(4)	1,02(3)	1,75(3)	2,769(2)	176(2)
O(W6)-H(62)...O(1)	0,84(5)	2,00(4)	2,744(2)	148(4)

Kaufman ve arkadaşları, 1993



Şekil 8. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kristalinin yapısı



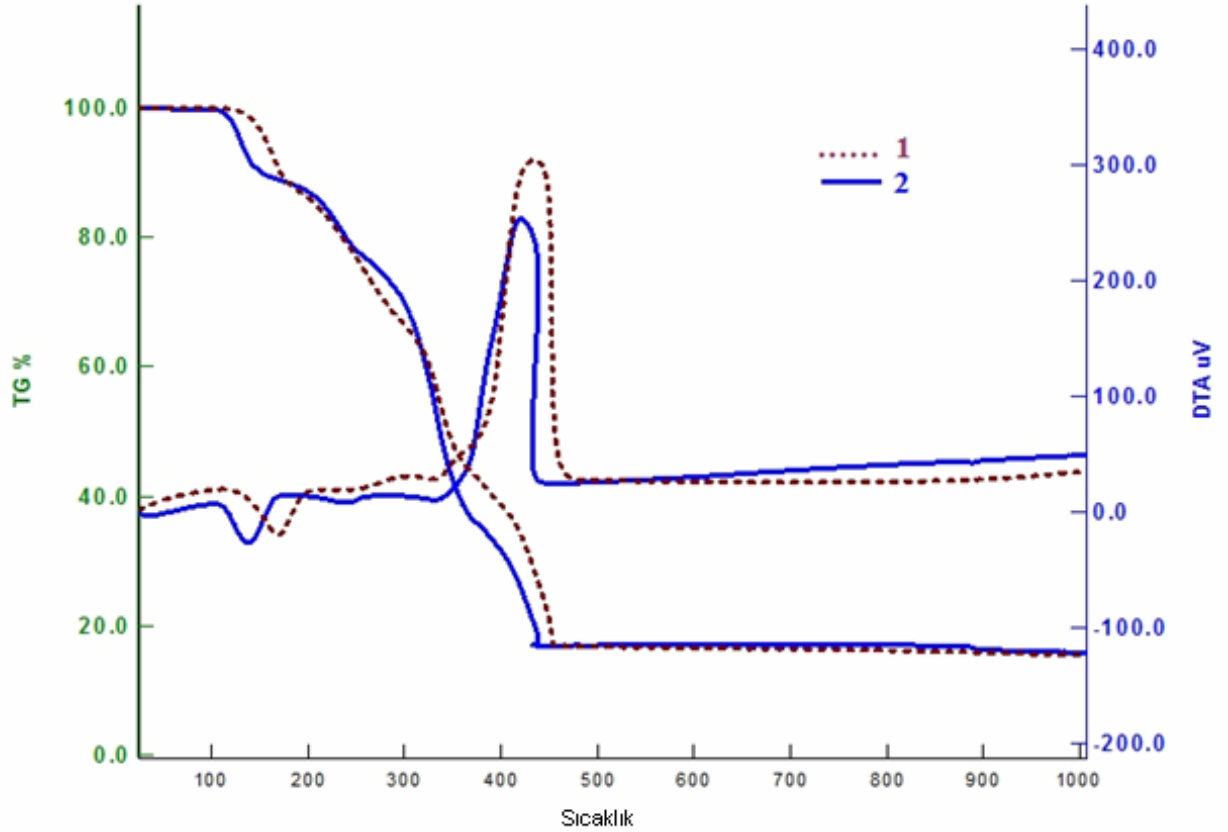
Şekil 9. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ kristalinin istif şekli

4.3. Termik Analiz Çalışmaları

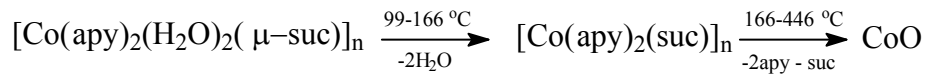
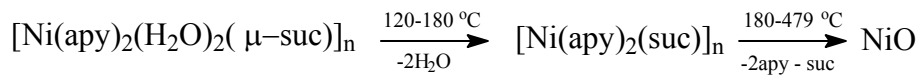
Sentezlenen bileşiklerin eş zamanlı termik analiz eğrileri bölüm 2.2’de belirtilen şartlarda kaydedilerek termik bozunma tepkimeleri hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Ayrıca bileşiklerin yapıları ve içerdiği su miktarının önerilen yapıyla uygunluğu incelendi. Komplekslere ait termik analiz eğrileri Şekil 10-13’de görülmektedir.

Kompleks 1 için yapıdaki suyun uzaklaşması 120–180 °C arasında tek basamakta gerçekleşir. Deneysel kütle kaybı değeri %10,4 ile hesaplanan değerler %9,0 yaklaşık olarak birbirine uymaktadır. Oluşan $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{suc})]$ ara ürününün bozunması 180-479 °C aralığında gerçekleşir. Son bozunma ürünü metal oksittir. Bulunan toplam kütle kaybı %83,3 iken hesaplanan değer ise %81,3 tür.

Kompleks 2' nin TG-DTA eğrileri 1' e benzerdir. Kompleks 2 de, iki tane koordine olmuş su molekülünün ayrılması 99 – 166 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir [Bulunan, %10,6; hesaplanan, %9,0]. Apy ve suc ligandlarının yapıdan uzaklaşması daha yüksek sıcaklıklarda 166 – 446 °C aralığında olur. Son bozunma ürünü metal oksittir. Toplam deneysel kütle kaybı %83,1 iken hesaplanan değer ise %81,2 dir.



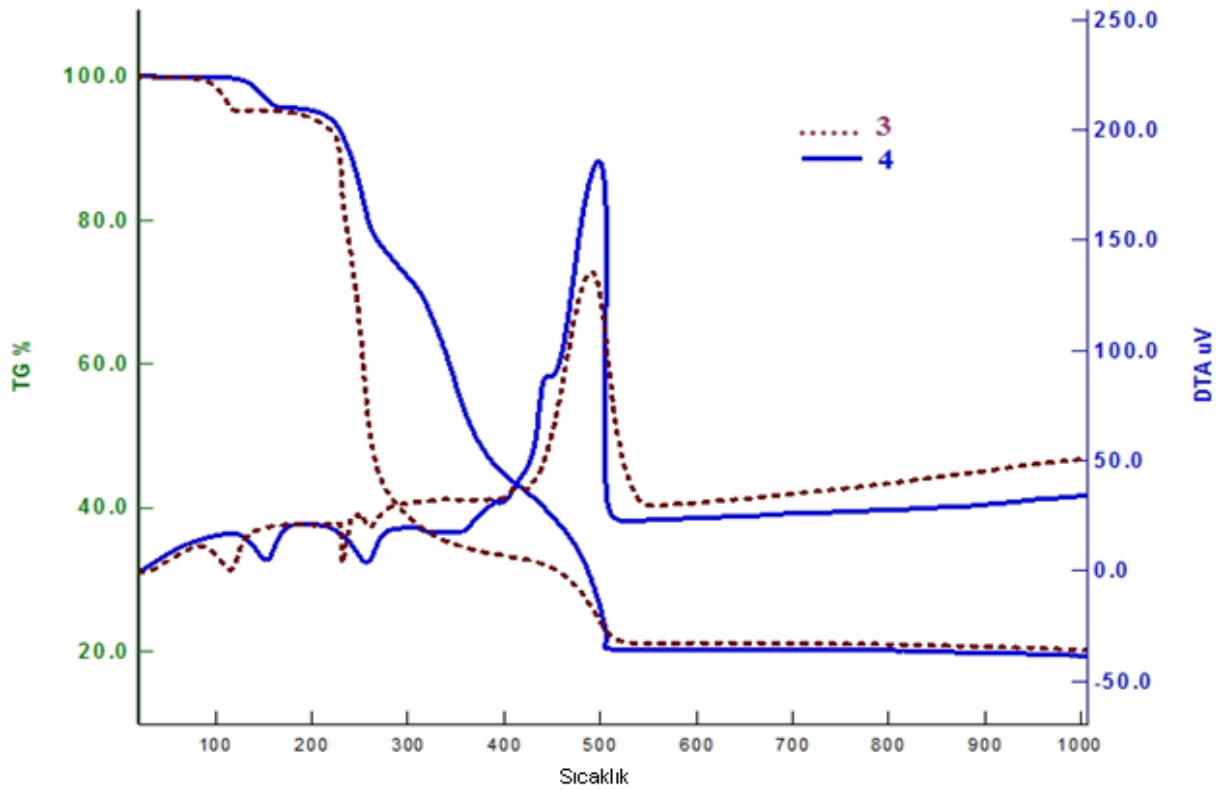
Şekil 10. $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ (1) ve $[\text{Co}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$ (2) bileşiklerinin termik analiz eğrileri



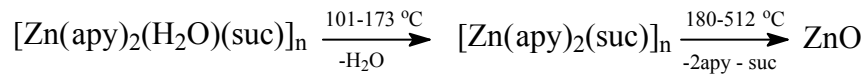
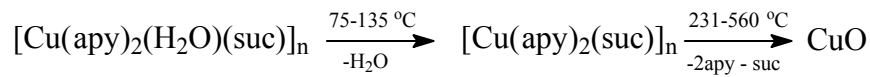
Kompleks 3' ün termik analiz eğrilerinden suyun 75–135 °C aralığında tek basamakta uzaklaştığı görülmektedir. Deneysel kütle kaybı %4,7 iken hesaplanan değer uyumlu olarak %4,6'dır. Dehidrasyonla oluşan ara ürünün erime sıcaklığı 231 °C dir.

Erimeyle birlikte ara ürün 231-560 °C aralığında CuO vererek bozunmaktadır. Hesaplanan kütle kaybı %74,7 dir. Bu değer hesaplanan değerle uyumdur (%75,2) ve bir suc anyonuna ve iki tane apy ligandının kaybına eşittir.

Kompleks 4'ün termik analiz bozunma eğrileri 3'e benzemektedir (Şekil 11). Kompleksin dehidrasyonu 101-173 °C sıcaklık aralığında olmaktadır. Deneysel kütle kaybı %4,3, teorik %4,6 dır. Dehidrate ürün 180 °C den 512 °C ye kadar sürekli bir kütle kaybına uğramaktadır. Bu yüzden her basamak için kütle kayıplarının ayrı ayrı hesaplanması mümkün olmamaktadır. Toplam deneysel kütle kaybı %75,5 olup hesaplanan değerle (%74,4) uyum içindedir.

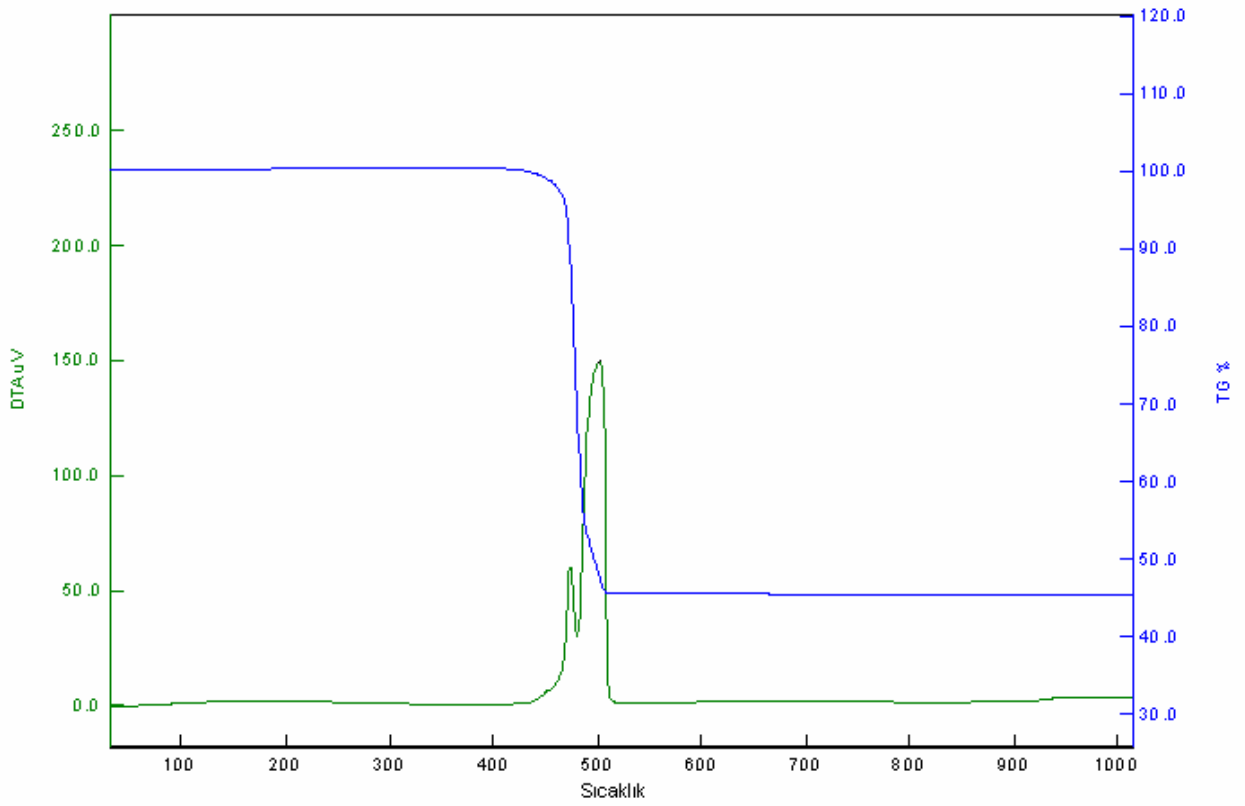


Şekil 11. $[\text{Cu}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]_n$ (3) ve $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]_n$ (4) bileşiklerinin termik analiz eğrileri

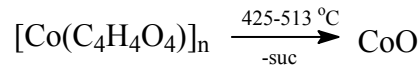


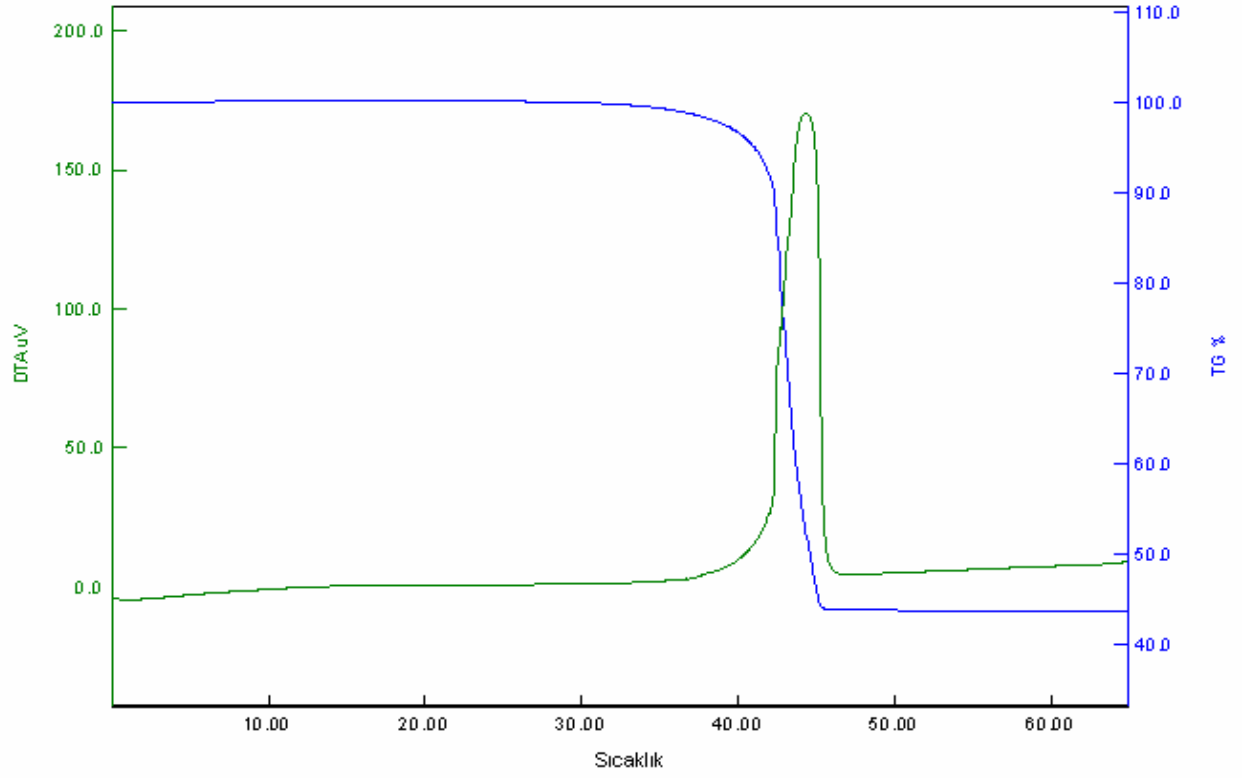
Kompleks **5** yüksek termal kararlılığa sahiptir (Şekil 12). Çünkü 425 °C'ye kadar eğrilerde bir değişiklik gözlenmemektedir. Buradan kristalin elemental analiz sonucuna uygun olarak örgü ya da kristal suyu içermediği doğrulanmaktadır. [Co(suc)] kompleksi 425–513 °C sıcaklık aralığında tek basamakta bozunmaktadır. Kütle kaybı %54,4 dür ve hesaplanan değerle deneysel değer %57,2 uyumludur. Son bozunma ürünü metal oksittir.

Kompleks **6**'nin TG eğrileri **5**. Kompleksinin eğrilerine benzemektedir. 376-535 °C aralığında tek basamaklı bir bozunma göstermektedir. Son bozunma ürünü metal oksittir ve toplam deneysel kütle kaybı %56,1; hesaplanan %59,3 uyum içindedir.

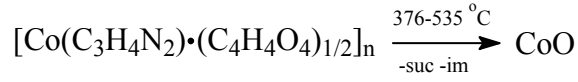


Şekil 12. [Co(C₄H₄O₄)_n] (**5**) bileşiğinin termik analiz eğrileri



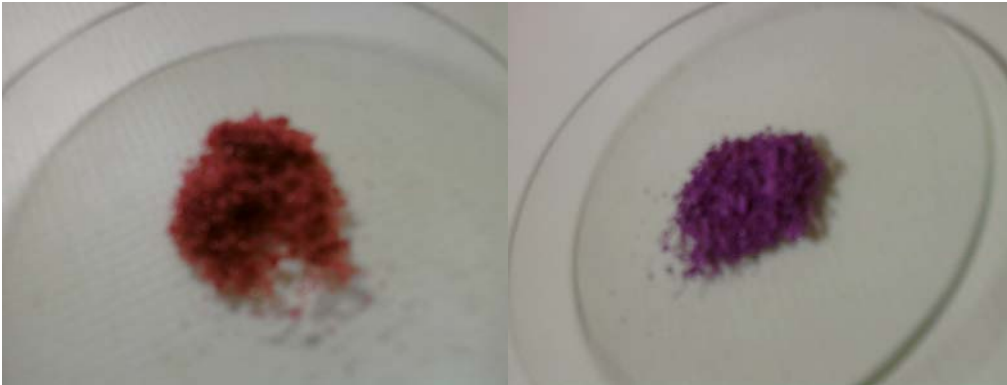


Şekil 13. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ (6) bileşiğinin termik analiz eğrileri



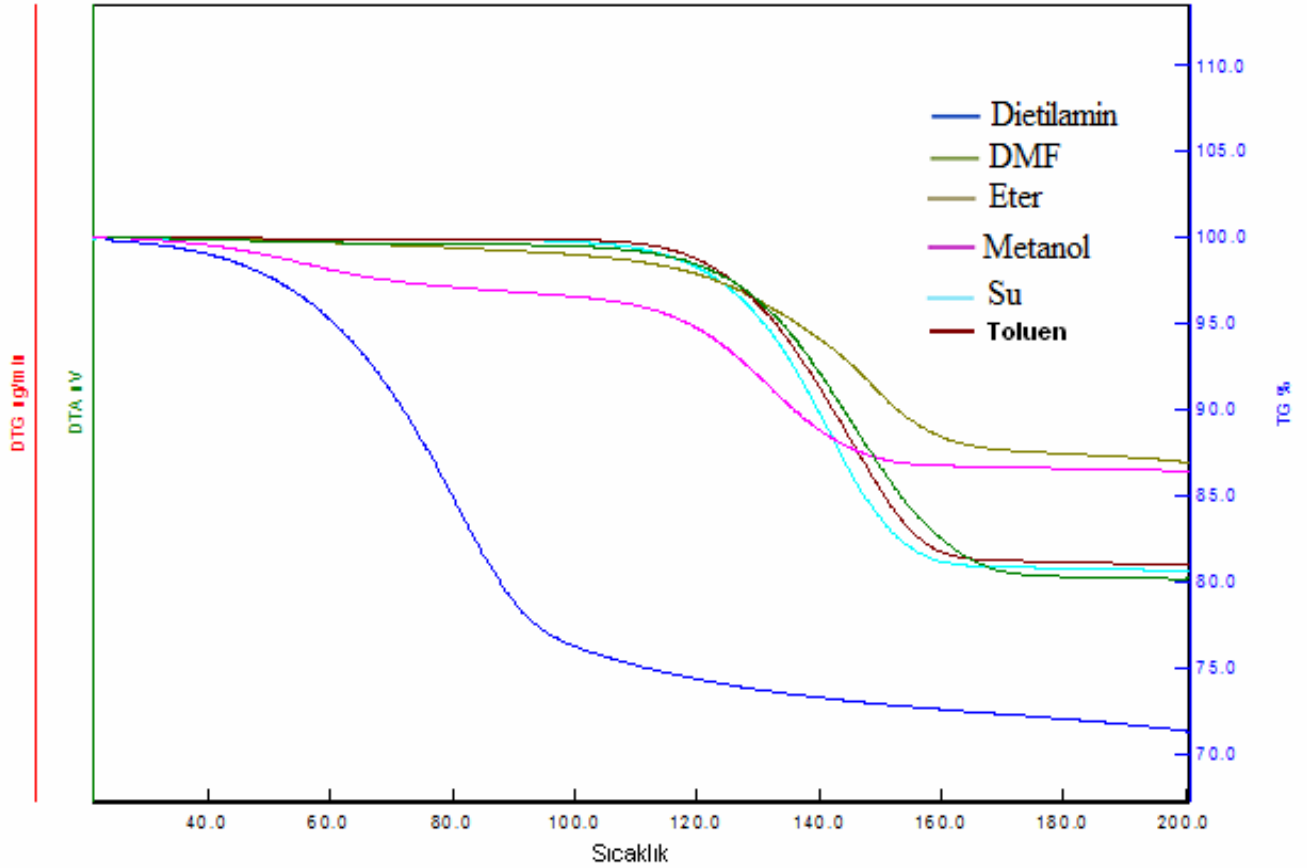
4.4. Adsorbsiyon Özellikleri

Kompleks 7'de koordine edilmiş su moleküllerinin kaybı bileşiğin renginde turuncudan mora doğru bir değişime neden olmaktadır.



Bu renk değişimi bizi bileşiğin adsorbsiyon özelliklerini araştırmaya yönlendirdi. Bu amaçla bileşik 180 °C de dehidrasyona uğratıldıktan sonra aktive edilmiş numune de suyun tekrar adsorbsiyonu ve bazı organik çözücülerin adsorbsiyonu üzerine çalışıldı.

Aktive edilmiş kompleks havadan tekrar su adsorbe etmektedir ve dört çevrimden sonra bile kompleksin TG eğrileri aynı çıkmaktadır. Termogravimetrik analiz, eğrileri yapı bozunmaksızın hidrasyon suyunun, metanolün vb. organik çözücülerin tamamının uzaklaştığını göstermektedir. (Şekil 14).

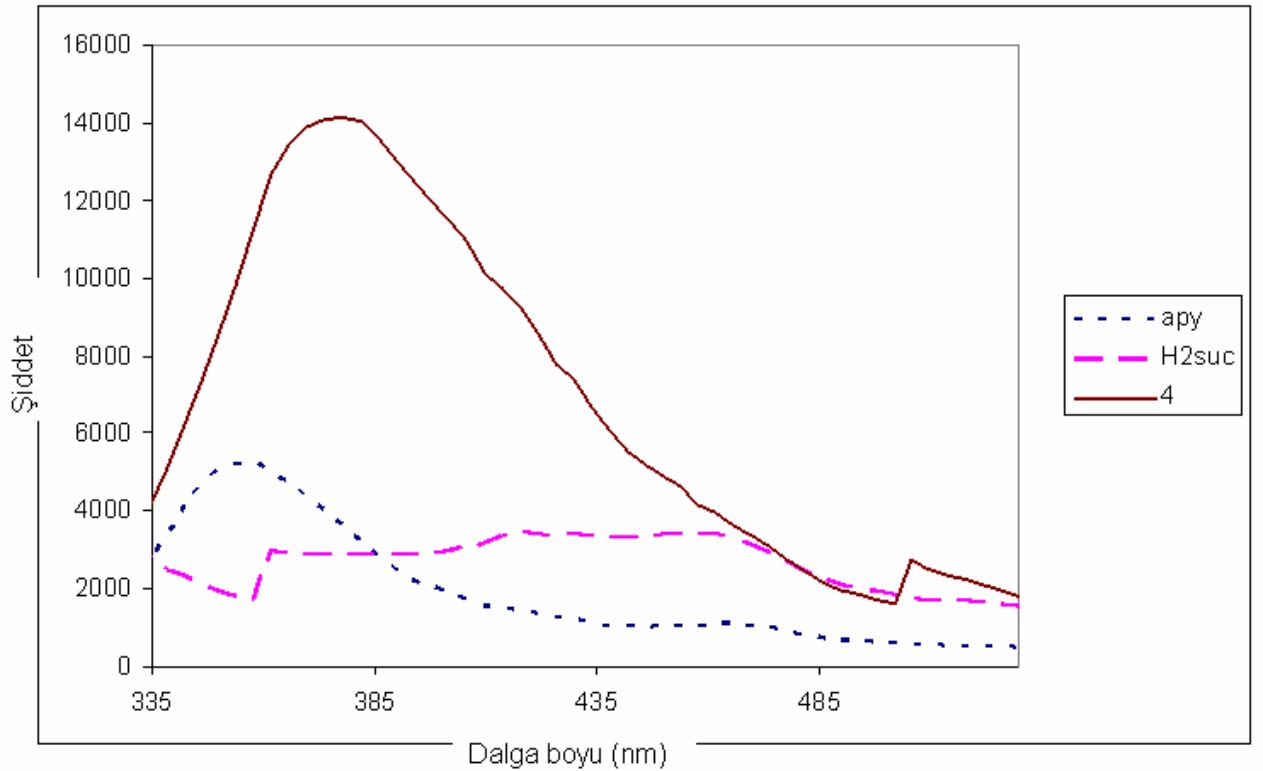


Şekil 14. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ bileşiğinin çözücülerdeki adsorpsiyonu

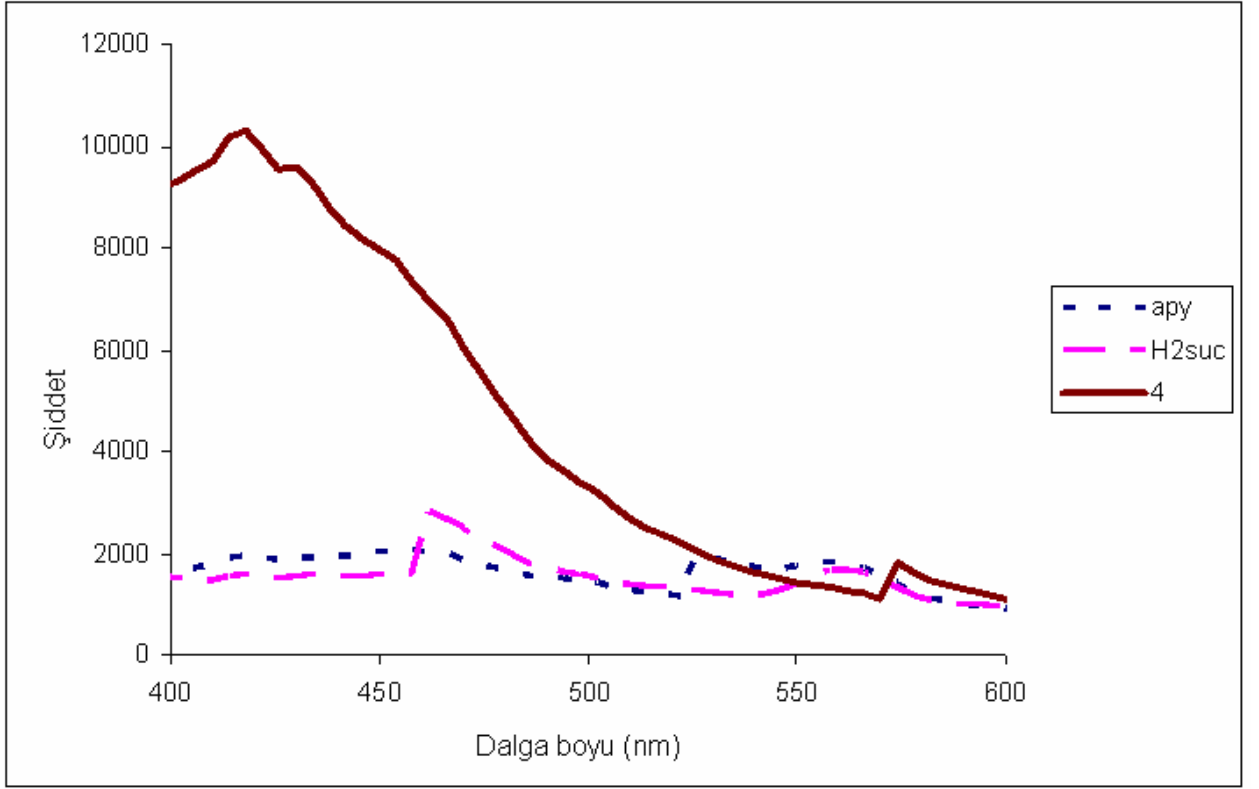
Aktive edilmiş bileşik metanol, DMF adsorbe etmektedir. Kütle kayıp oranları elementel analiz ve TGA (Şekil 14) verileri ile doğrulanmıştır. Desolvasyonu takiben, çözücüsü uzaklaştırılmış numuneler su adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Rehidratasyonda aynı rengi kazanma ve tekrar su tutmuş numunenin TGA eğrilerinin kütle kayıp oranları ve sıcaklıkları aynı çıkmaktadır. Bu veriler rehidratasyon sırasında su moleküllerinin Co(II) iyonlarına yeniden koordine olduğunu göstermektedir (Kim ve ark., 2004). Magnezyum türevlerinde rapor edildiği gibi, 7'nin aktive hali suyun adsorpsiyonu için seçicidir. 7 kompleksi bir çözücü/su karışımı içine konulduğu zaman dehidrasyon ajanı olarak kullanılabilen bir uygulama alanına sahiptir.

4.5. Fotolüminesans çalışmaları

Şekil 15’de oda sıcaklığında katı halde H₂suc’un, apy’nin ve **4** kompleksinin emisyon spektrumları görülmektedir ($\lambda_{uy}=310$ nm). Serbest apy ve H₂suc 310 nm de uyarıldığında sırasıyla 358 ve 466, 362 ve 462 nm’de floresans ışık yayar. **1-3**’ün floresans spektrumları serbest apy ve H₂suc ligandlarına benzerdir. Komplekslerin uyarılmış durumda floresan ışık yayması ligand içi emisyonlardan kaynaklanmaktadır (Lou ve ark., 2004). Kompleks **4** 310 nm’de uyarıldığında 380 nm’de şiddetli bir emisyon piki vermektedir (Şekil 15). 350 nm’de uyarıldığında ise 418 nm’de yoğun viyole Lüminesans yayar (Şekil 16). Bu dalga boyunda (350 nm) serbest H₂suc 462 ve 562 nm’de serbest apy 460 nm ve 530 nm de maksimum emisyon piki verir (Fun and ark., 2008). Ligandın metale koordine olması ile, ligandın sağlamlığı artar ve böylece radyasyonsuz yol boyunca enerji kaybı düşer. Kompleks **4**’de gözlenen mora kayma emisyonunun ligand içi geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü Zn(II) iyonunu d¹⁰ konfigürasyonuna sahip olduğu için indirgenmesi ve yükseltgenmesi zordur.

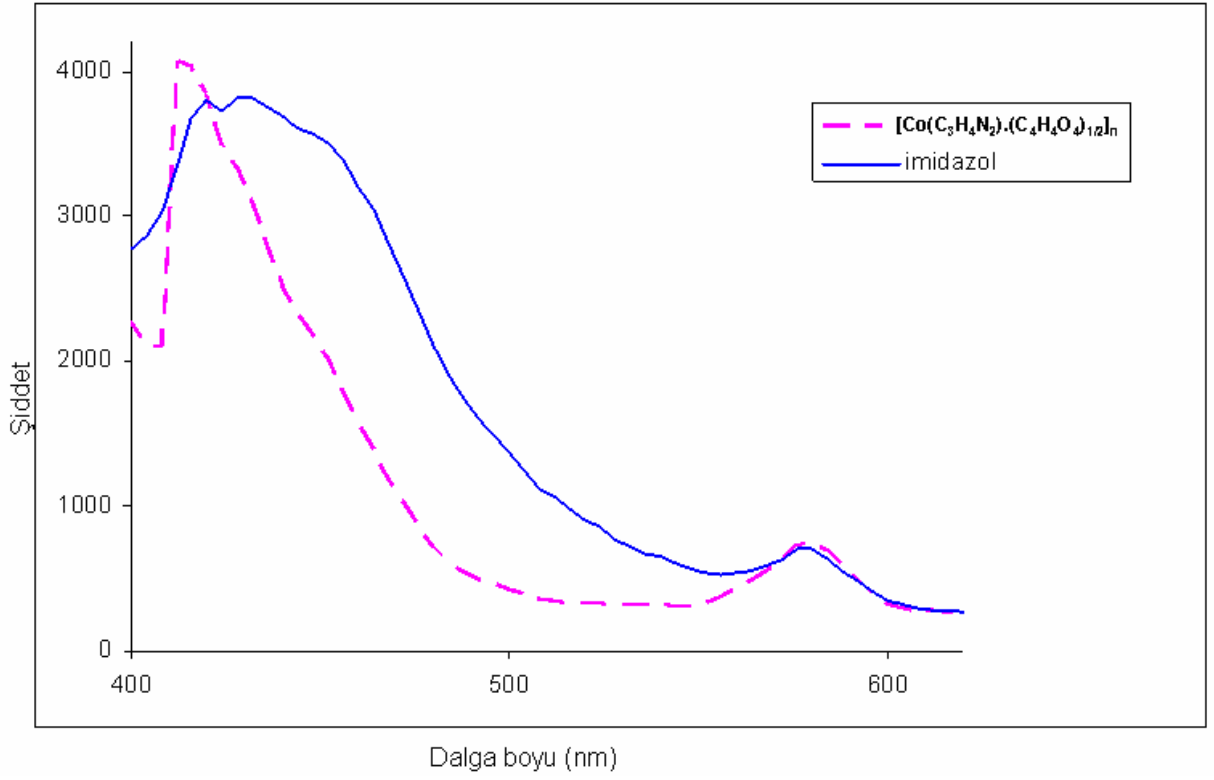


Şekil 15. Süksinik asit (H₂suc), 4-aminopiridin (apy) ve [Zn(apy)₂(H₂O)(suc)] (**4**) katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=310$ nm).



Şekil 16. Süksinik asit (H_2suc), 4-aminopiridin (apy) ve $[Zn(apy)_2(H_2O)(suc)]$ (4) katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=350$ nm).

Şekil 17’de imidazol (im) ve kompleks **6**’nin fotolüminesans spektrumları görülmektedir. Şekil 17’de görüldüğü gibi 360 nm’de uyarılma yapıldığında serbest im 428 nm’de ışık yayar. Kompleks **6** ise 416 nm’de tek bir emisyon piki vermektedir. Kompleks **6**’nin floresans spektrumu serbest im molekülünün spektrumuna benzemektedir. Bu sonuçlar kompleksin floresans etkisinin temelde im ligandından kaynaklandığını göstermektedir ve emisyonlar uyarılmış halde ligand içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar Gong ve arkadaşları tarafından da elde edilmiştir (Gong ve ark., 2006).



Şekil 17. İmidazol (im) ve $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ katı numunelerin oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları ($\lambda_{uy}=360$ nm).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın ilk bölümünde dört adet metal(II) süksinato, $[\text{Ni}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Co}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-suc})]_n$, $[\text{Cu}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ ve $[\text{Zn}(\text{apy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{suc})]$ bileşikleri sentezlenerek yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz ve X-ışınları tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise hidrotermal olarak $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$, $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik ve termik özellikleri incelendi. Yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi, termik analiz ve X-ışınları tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca daha önce literatürde rapor edilen 7 kompleksi için yeni bir sentez yöntemi uygulandı ve adsorpsiyon özellikleri araştırıldı.

Elementel analiz sonuçlarına göre sentezlenen bileşikler için hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum halinde olduğu bulundu.

Tüm bileşiklerin termik davranışları TG-DTA teknikleri ile statik hava atmosferinde incelendi. Birinci bölümde elde edilen metal(II)-süksinato komplekslerinin TG-DTA eğrilerinden, komplekslerin iki basamaklı bozunma gösterdikleri belirlenmiştir. İlk basamak dehidratasyona aittir ve ortalama 75-180°C aralığında meydana gelmektedir. İkinci aşamada ise apy ve suc ligantları yapıdan ayrılmaktadır. Komplekslerde son ürün ise metal oksittir. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ ve $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ bileşikleri yüksek termal kararlılığa sahip olup bozunma sıcaklıkları sırasıyla 425 °C ve 376 °C' dir .

$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ bileşiğinde koordine olmuş su moleküllerinin kaybı ile renginde turuncudan pembeye doğru bir değişim gözlenmektedir. Bu renk değişimi nedeniyle bileşiğin adsorpsiyon özellikleri araştırıldı. Bu amaçla bileşik 180 °C de dehidrasyona uğratıldıktan sonra suyun tekrar adsorpsiyonu ve organik çözücülerin adsorpsiyonu üzerine çalışıldı. Kompleks havadan tekrar su adsorbe etmektedir ve dört çevrimden sonra bile TG eğrileri aynı çıkmaktadır. Termogravimetrik analiz, organik ligand bozunmaksızın hidrasyon suyunun, metanolün vb. çözücülerin tamamının uzaklaştığını göstermiştir. Sonuç olarak elde edilen $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (7)'nin aktive hali suyun adsorpsiyonu için seçicidir. Kompleks bir çözücü/su karışımı içine konulduğu zaman dehidrasyon ajanı olarak kullanılabilir bir uygulama alanına sahiptir.

[Zn(ap_y)₂(H₂O)(suc)] polimeri 310 nm ve 350 nm’de uyarıldığında sırasıyla 380 nm ve 418 nm de şiddetli floresans ışına yaymaktadır. Bu özelliği sayesinde fotoaktif malzeme olarak kullanılabilir özelliktedir. Çözünürlük problemleri nedeniyle komplekslerin UV spektrumları alınamamıştır.

Ni(ap_y)₂(H₂O)₂(μ-suc)_n, [Co(ap_y)₂(H₂O)₂(μ-suc)_n, [Cu(ap_y)₂(H₂O)(suc)] ve [Zn(ap_y)₂(H₂O)(suc)] koordinasyon polimerlerinin, sentezi, karakterizasyonu, termik ve lüminesans özelliklerini içeren “Novel Coordination Polymers of Metal(II) Succinates with 4-aminopyridine: Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Fluorescent Properties” adlı bir makale hazırlanarak yayına gönderilmiştir.

[Co(C₄H₄O₄)_n, [Co(C₃H₄N₂)·(C₄H₄O₄)_{1/2}]_n ve [Co(HCOO)₂·2H₂O]_n bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu, termik ve kristalografik yapılarını içeren ikinci bir makale de hazırlanmaktadır.

Sentezlenen tüm bileşiklerin katalitik aktiviteleri ve 7 bileşiğinin diğer organik çözücülerini adsorblama özellikleri araştırılabilir. Diğer organik N verici ligantlar kullanılarak metal(II) karboksilat sentezlerine devam edebileceği gibi farklı geçiş metalleri de kullanılarak yeni yapılar hazırlanabilir ve bunların özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Akyüz, S., 1999. The FT-IR spectroscopic investigation of transition metal(II) 4-aminopyridine tetracyanonickelate complexes. J. Mol. Struct., 482-483, 171-174

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., and Spagna, R., 1999. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, J. Appl. Cryst., 32, 115-119.

Arii, T., and Kishi, A., 1999. Thermal dehydration of cobalt and zinc formate dihydrates by controlled-rate thermogravimetry (CRTG) and simultaneous X-ray diffractometry–differential scanning calorimetry (XRD-DSC). Thermochimica Acta, 325, 2, 157-165.

Arii, T., and Kishi, A., 1999. Thermal Dehydration of Cobalt and Zinc Formate Dihydrates by Controlled-rate Thermogravimetry (CRTG) and Simultaneous X-ray Diffractometry-differential Scanning Calorimetry (XRD-DSC). Thermochimica Acta, 325, 157-165.

Baggio, R., Stoilova, D., Polla, G., Leyva, G., and Garland, M. T., 2004. Double formates Ba₂M(HCOO)₆(H₂O)₄ (M=Co, Ni, Cu, Zn): crystal structures and hydrogen bonding systems. Journal of Molecular Structure, 697, 1-3, 173-180.

Baraldi, P., Manfredini, T., 1990. A thermal study on isomorphous metal formates. Thermochimica Acta, 162, 1, 75-81.

Barquín, M., Garmendia, M. J. G., Larrínaga, L., Pinilla, E., and Torres, M. R., 2009. Acetato, formato and chloride copper(II) complexes with 2-(aminomethyl)pyridine: Synthesis, crystal structure, magnetic properties and EPR results. Inorganica Chimica Acta, 362, 7, 2334-2340

Barquín, M., Garmendia, M. J. G., Larrínaga, L., Pinilla, E., and Torres, M. R., 2006. Complexes of copper(II) formate with 2-(phenylamino)pyridine and 2-(methylamino)pyridine: New copper formate paddle-wheel compounds. Inorganica Chimica Acta, 359, 8, 2424-2430.

Bowden, T. A., Milton, Heather L., Slawin, A. M. Z., and Lightfoot, P., 2003. Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Three Zinc Succinates: Zn(C₄H₄O₄)^α, Zn(C₄H₄O₄)^β and K₂Zn(C₄H₄O₄)₂. Dalton Trans., 936.

Burger, N., and Fuess, H., 1980. Crystal structure and magnetic properties of copper formate anhydrate [α-Cu(HCOO)₂]. Solid State Communications, 34, 8, 699-703.

Cejudo, R., Alzuet, G., Borrás, J., Liu-González, M., and Sanz-Ruiz, F., 2002. Crystal structure, magnetic and spectroscopic properties of copper(II) formato dimethylformamide: a new tetracarboxylato-bridged copper(II) dimer. Polyhedron, 21, 11, 1057–1061.

Demir, S., 2001. 1,10-Fenantrolin ve Etilendiamin İçeren Karışık Liganlı Bazı Geçiş Metal-Süksinat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Demir, S., 2005. Bazı Organik Amonyum Fosfatlar ve Çinko –Organik Amonyum Fosfatların Sentezi ve Özellikleri. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Demir, S., Yilmaz, V. T., Sariboga, B., Buyukgungor, O., and Mrozinski, J., 2010a. Metal(II) Nicotinamide Complexes Containing Succinato, Succinate and Succinic Acid: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic, Thermal, Antimicrobial and Fluorescent Properties. J Inorg Organomet Polym, 20, 220-228.

Demir, S., Yilmaz, V. T., Mrozinski, J., Lis, T., and Hołyńska, M., 2010b. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic, Thermal and Fluorescent Properties of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{nia})_2](\text{suc})\cdot(\text{H}_2\text{suc})$. Z. Naturforsch., 65b, 695 – 700.

Demir, S., Yilmaz, V. T., Yilmaz, F., and Buyukgungor, O., 2009. One-Dimensional Cobalt(II) and Zinc(II) Succinato Coordination Polymers with Nicotinamide: Synthesis, Structural, Spectroscopic, Fluorescent and Thermal Properties. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 19, 342–347.

Demir, S., Yilmaz, V.T., Sariboga, B., Buyukgungor, O., and Mrozinski, J., 2010c. Metal(II) Nicotinamide Complexes Containing Succinato, Succinate and Succinic Acid: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic, Thermal, Antimicrobial and Fluorescent Properties. J. Inorg. Organomet. Polym., 20, 220-228.

Dollimore, D., and Tonge, K. H., 1967. The thermal decomposition of zinc and manganous formates. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29, 3, 621-627.

Forster, P.M., and Cheetham, A.K., 2002. Open-Framework Nickel Succinate, $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni–O–Ni Connectivity. Angew. Chem. Int. Ed., 41, 457-459.

Fun, H-K., Sinthiya, A., Jebas, S. R., Nayagam, B.R.D., and Raj, S.A.C., 2008. Octaakis(4-aminopyridine)- $1\kappa^4\text{N}1,2\kappa^4\text{N}1$ -aqua- $2\kappa^{\text{O}}\text{-l-carbonato-}1:2\kappa^3\text{O},\text{O}':\text{O}''$ -dinickel(II) dichloride pentahydrate. Acta Cryst., E.64, m1436–m1437.

Gong, Y., Hu, C., Li, H., and Tang, W., 2006. Two Novel Coordination Polymers with Different Molecular Tectonics Based on Cobalt–Succinate–Organoamine Systems. Inorg. Chem. Commun., 9, 273-276.

Judge, S., and Bever, C., 2006. Potassium Channel Blockers in Multiple Sclerosis: Neuronal Kv Channels and Effects of Symptomatic Treatment. Pharmacol. Ther., 111, 224–259.

Nakamoto K., 1997. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 5, 57-62.

Kaufman, A., Afshar, C., and Rossi, M., 1993. Metal-Ion Coordination In Cobalt Formate Dihydrate. Structural Chemistry, 4, 3, 191–198

Kim, D. S., Forster, P. M., Toquin, R. L., and Cheetham, A. K., 2004. A Thermally Stable Nanoporous Nickel 5-sulfoisophthalate; Crystal Structure and Adsorption Properties. Chem. Commun., 2148 – 2149.

Lah, N., and Clerac, R., 2009. Cu(II) coordination polymers incorporating 3-aminopyridine and flexible aliphatic dicarboxylate ligands: Synthesis, structure and magnetic properties. Polyhedron, 28, 2466-2472.

Liu, Y., Zhang, C., Xu, D., Xu, Y., Lii, G., 2001. Synthesis and Crystal Structure of a Succinatomanganese(II) Complex With Phenanthroline. J. Coord. Chem, 53, 47-53.

Lou, B. Y., Yuan, D. Q., Wang, R. H., Xu, Y., Wu, B.L., Han, L., and Hong, M.C., 2004. Two Supramolecular Architectures Constructed from Dinuclear Zinc(II) unit. J. Mol. Struct., 698, 87-91.

Mao, H., Zhang, C., Li, G., Zhang, H., Hou, H., Li, L., Wu, Q., Zhu, Y., and Wang, E., 2004. New types of the flexible self-assembled metal–organic coordination polymers constructed by aliphatic dicarboxylates and rigid bidentate nitrogen ligands. Dalton Trans., 3918.

Masuda, Y., and Shishido, S., 1979. Thermal decompositions of formates. Part IV. Thermal dehydrations of Mg(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) formate dihydrates. Thermochimica Acta, 28, 2, 377-385

Matsuura, M., Blöte, H.W.J., and Huiskamp, W.J., 1970. Heat capacity and magnetic behaviour of cobalt and manganese formate dihydrate. Physica, 50, 3, 444-456.

Montney, M.R., Krishnan, S.M., Patel, N.M., Supkowski, R.M., and LaDuca, R.L., 2007. Divalent Metal Succinate/4,4'-Dipyridylamine Extended Solids: From Helical Chains to Diverse Three-Dimensional Networks Featuring Double, Quadruple, or Self-Interpenetration. Cryst. Growth Design, 7, 1145-1153.

Rao, C. N. R., Natarajan, S., and Vaidhyanathan, R., 2004. Metal carboxylates with open architectures. Angew. Chem. Int. Ed., 43, 1466-1496.

Sauer, M., Porro, D., Mattanovich, D., and Branduardi, P., 2008. Microbial production of organic acids: expanding the markets. Trends Biotechnology, 26, 100-108.

Sheldrick, G.M., 2008. SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1997). See also G.M. Sheldrick, Acta Cryst., A64, 112-122.

Stoilova, D., 2006. Hydrogen bonding systems in metal(II) formate dihydrates, M(HCOO)₂·2H₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, and Zn). Double matrix infrared spectroscopy. Journal of Molecular Structure., 798, 1-3, 141-148.

Stoilova, D., and Koleva, V., 1997. IR study of dibarium copper formate tetrahydrate. Journal of Molecular Structure, 404, 3, 291-295.

Stoilova, D., and Koleva, V., 2000. IR study of solid phases formed in the Mg(HCOO)₂-Cu(HCOO)₂-H₂O system. Journal of Molecular Structure, 553, 1-3, 131-139

Stoilova, D., and Koleva, V., 2001. Infrared spectroscopic study of mixed copper-cobalt and copper-nickel formate dihydrates (cation distribution in mixed crystals). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57, 13, 2629-2636.

Strupp, M., Kalla, R., Dichgans, M., Fraitingner, T., Glasauer, S., and Brandt, T., 2004. Treatment of episodic ataxia type 2 with the potassium channel blocker 4-aminopyridine. Neurology, 62, 1623-1625.

URL-1 http://tr.wikipedia.org/wiki/Formik_asit (17 Temmuz 2010, 15:23)

Yıldız, A., Bazı Ağır Metallerle Sikloheksan Karboksilat ve Abietat Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 2007.

Yılmaz, V. T., Demir, S., Andac, O., and Harrison, W.T.A., 2002. Crystal Structure of Succinatocobalt(II) Complex with Phenanthroline. J. Coord. Chem, 55, 863-872.

Youngme, S., Phuengphai, P., Chaichit, N., A. van Albada, G., Tanase, S., and Reedijk, J., 2005. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a polynuclear Cu(II) complex: catena-poly[aqua(di-2-pyridylamine)copper(II)(μ-formato-O,O')nitrate]. Inorganica Chimica Acta, 358, 11, 3267-3271.

Yuan, P., Li, P., Sun, Q., Liu, L., Gao, K., Liu, W., Lu, X., and Yu, S., 2008. Synthesis, structure and magnetic property of a one-dimensional Co(II)-formate helical coordination polymer. Journal of Molecular Structure, 890, 1-3, 112-115.

Zeikus, J. G., Jain, M. K., and Elankovan, P., 1999. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. Appl. Microbiol. Biotechnol, 51, 545-552.

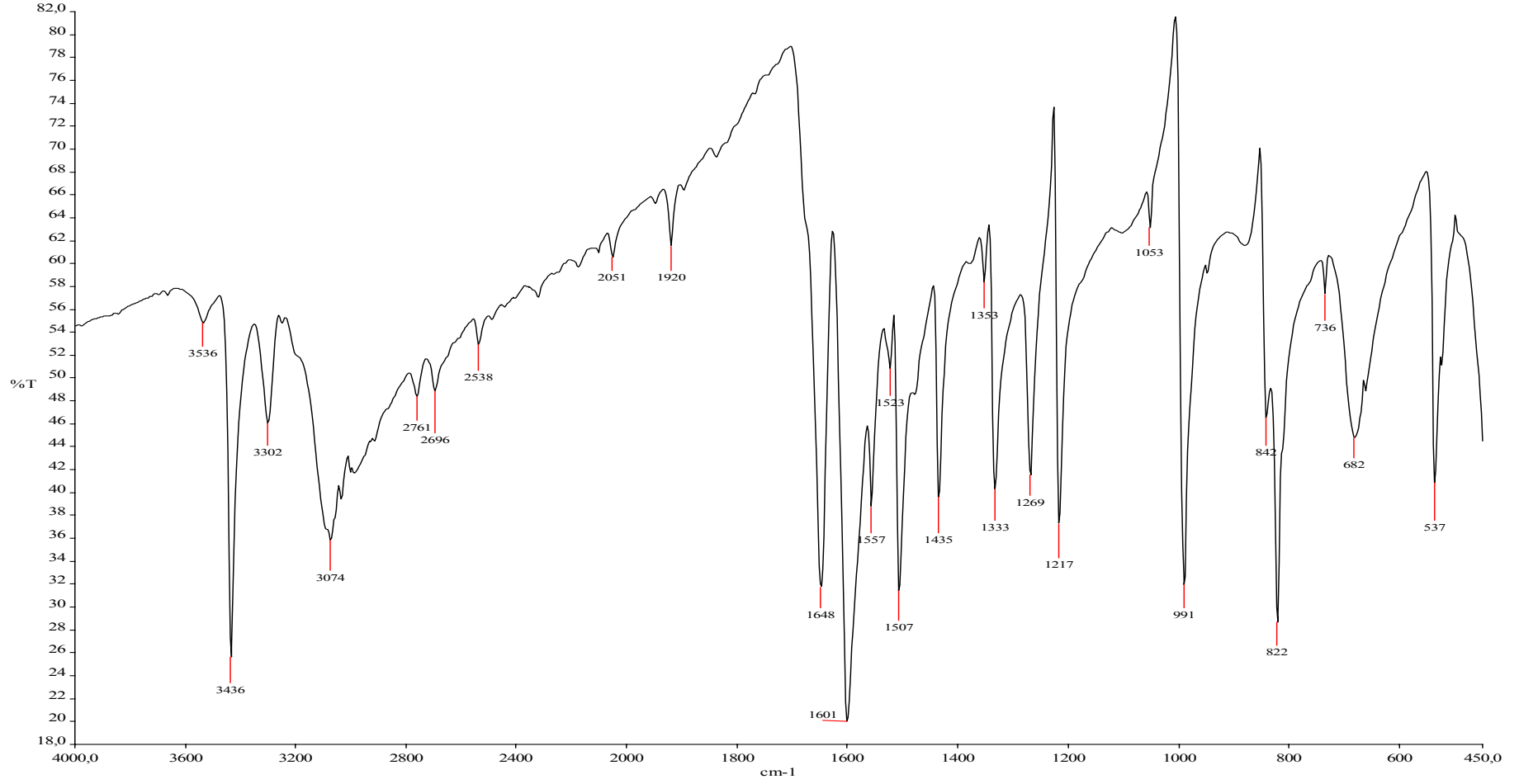
Zelenak, V., Vargova, Z., and Györyova, K., 2007. Correlation of Infrared Spectra of Zinc(II) Carboxylates with Their Structures, Spectrochimica Acta, Part A 66, 262-272.

Zhang, J., Kang, Y., Zhang, R. B., Li, Z.J., Cheng, J.K., and Yao, Y.G., 2005. A twisting Chiral 'dense' 7⁵.9 net, Incorporating a Helical Sub-Structure. CrystEngComm, 7(28), 177-178.

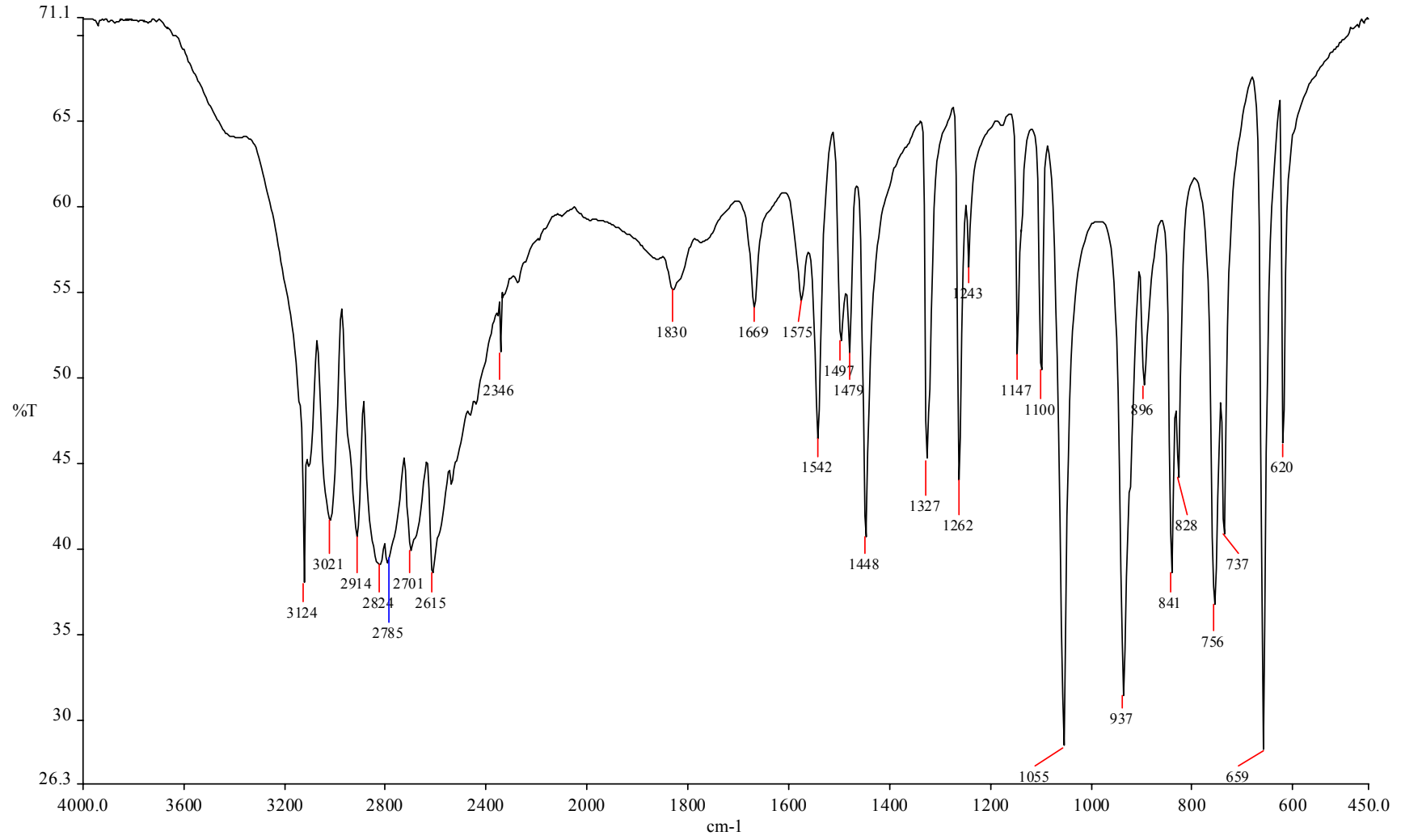
Zheng, Y.Q., Lin, J.L., and Kristallogr, Z., 2000. Crystal structure of catena-tetraquasuccinato-O,O'-nickel(II), Ni(C₄H₄O₄)(H₂O)(4). New Cryst. Struct., 215, 157-158.

Zhou, Z.-H., Yang, J.-M., and Wan, H.-L., 2005. Diamine Substitution Reactions of Tetrahydrate Succinato Nickel, Cobalt, and Zinc Coordination Polymers. Cryst. Growth Design, 5, 1825-1830.

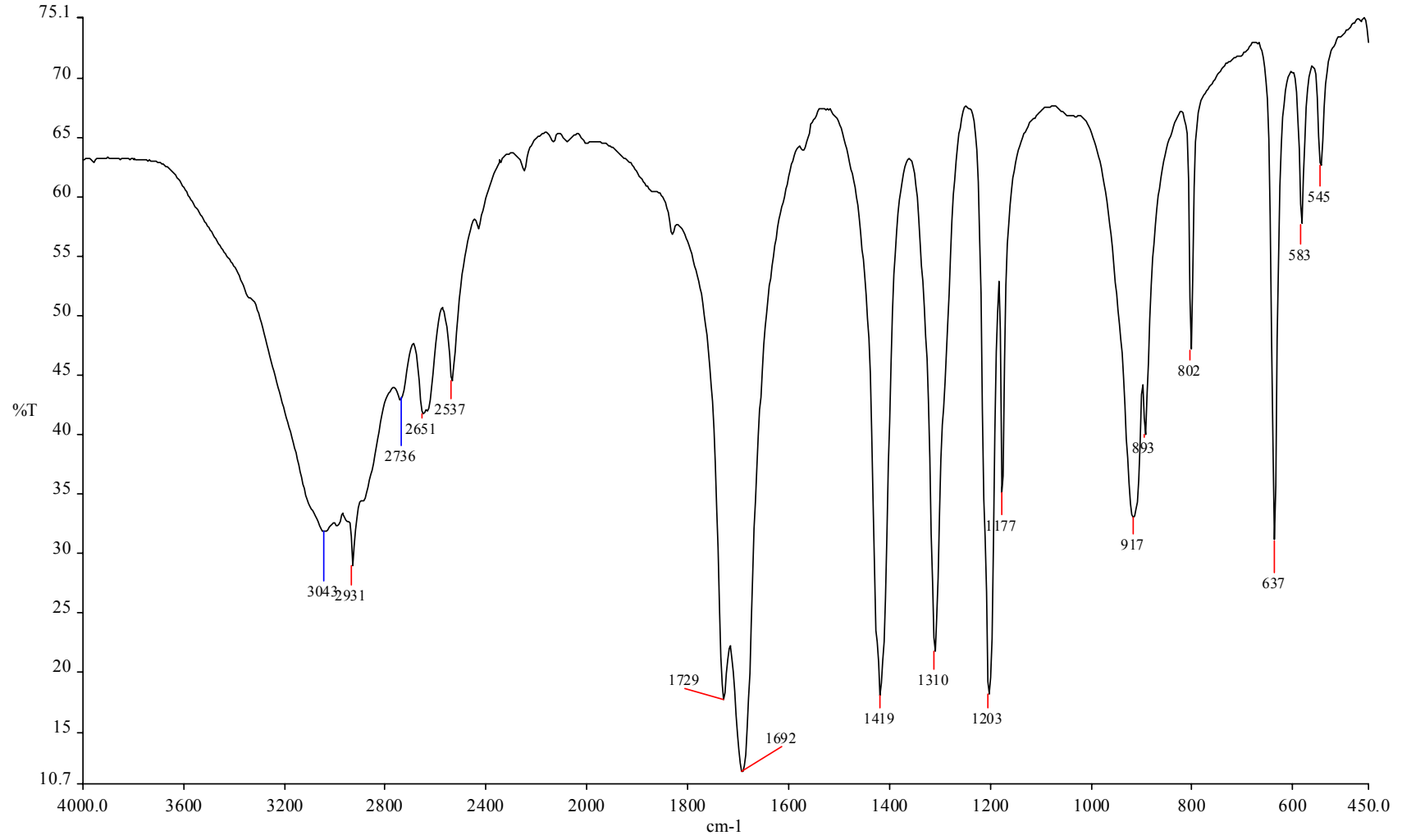
EKLER



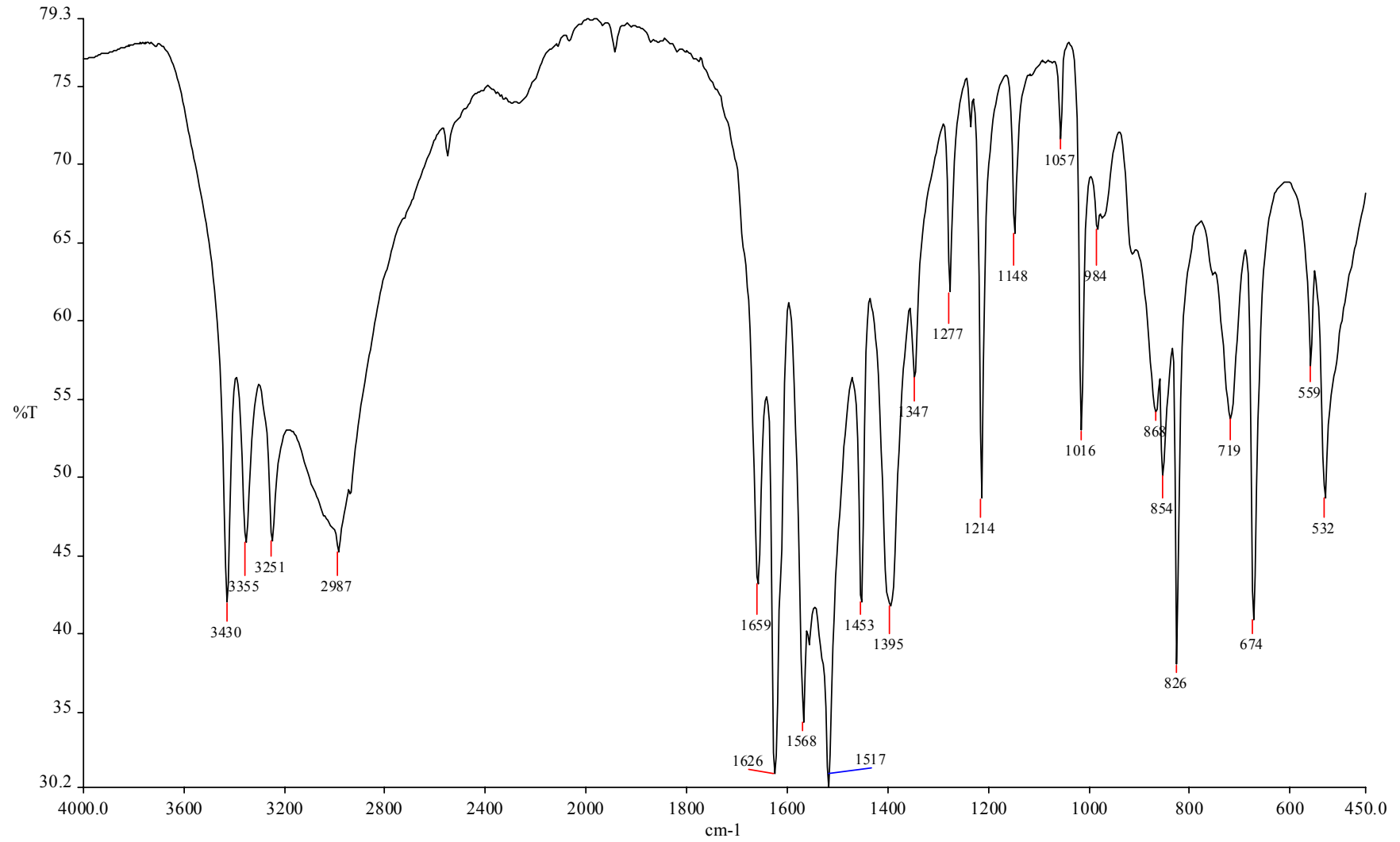
Ek Şekil 1. 4-Aminopiridin ligandının IR (KBr) spektrumu



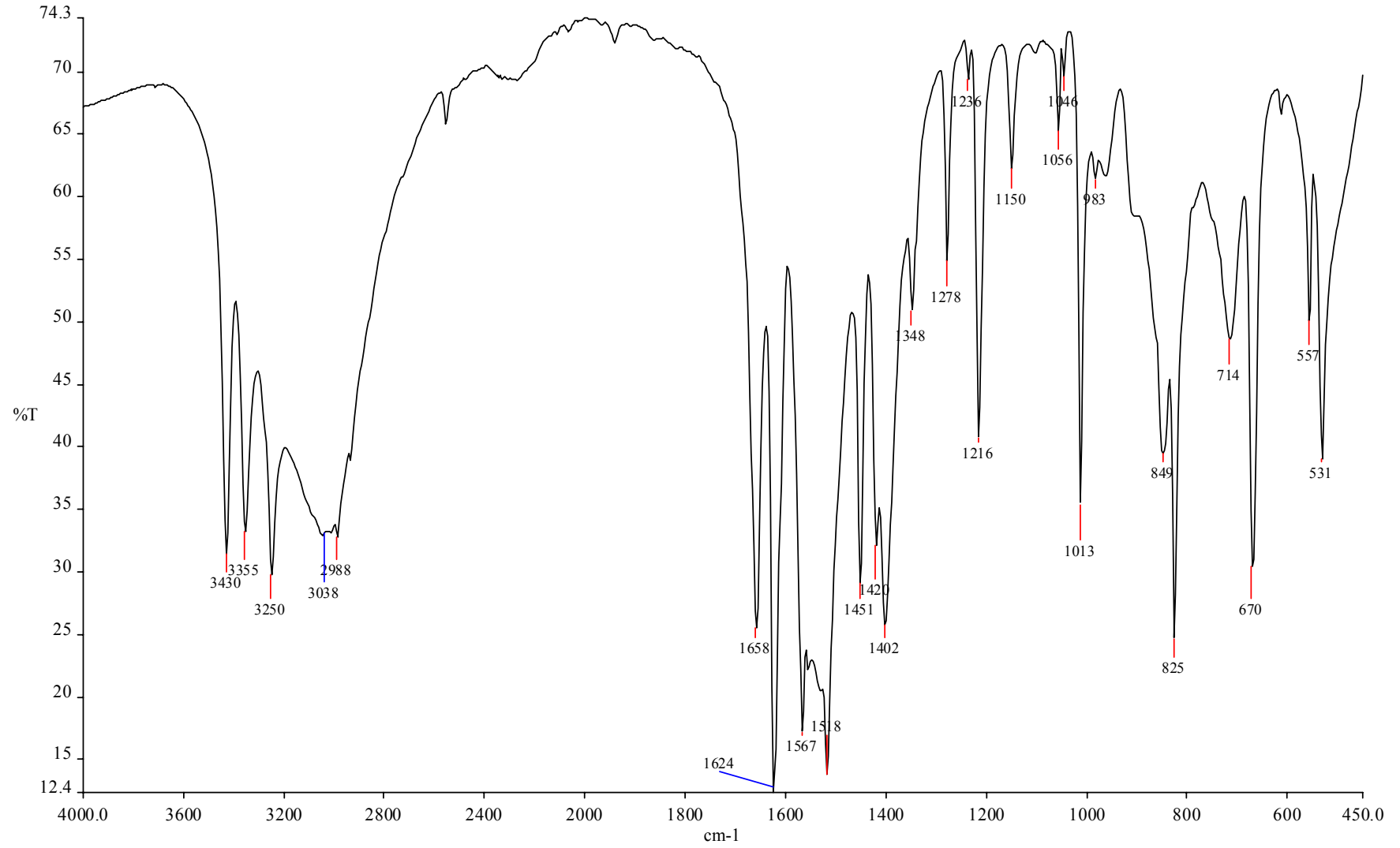
Ek Şekil 2. İmidazol Ligandı'nın IR (KBr) spektrumu.



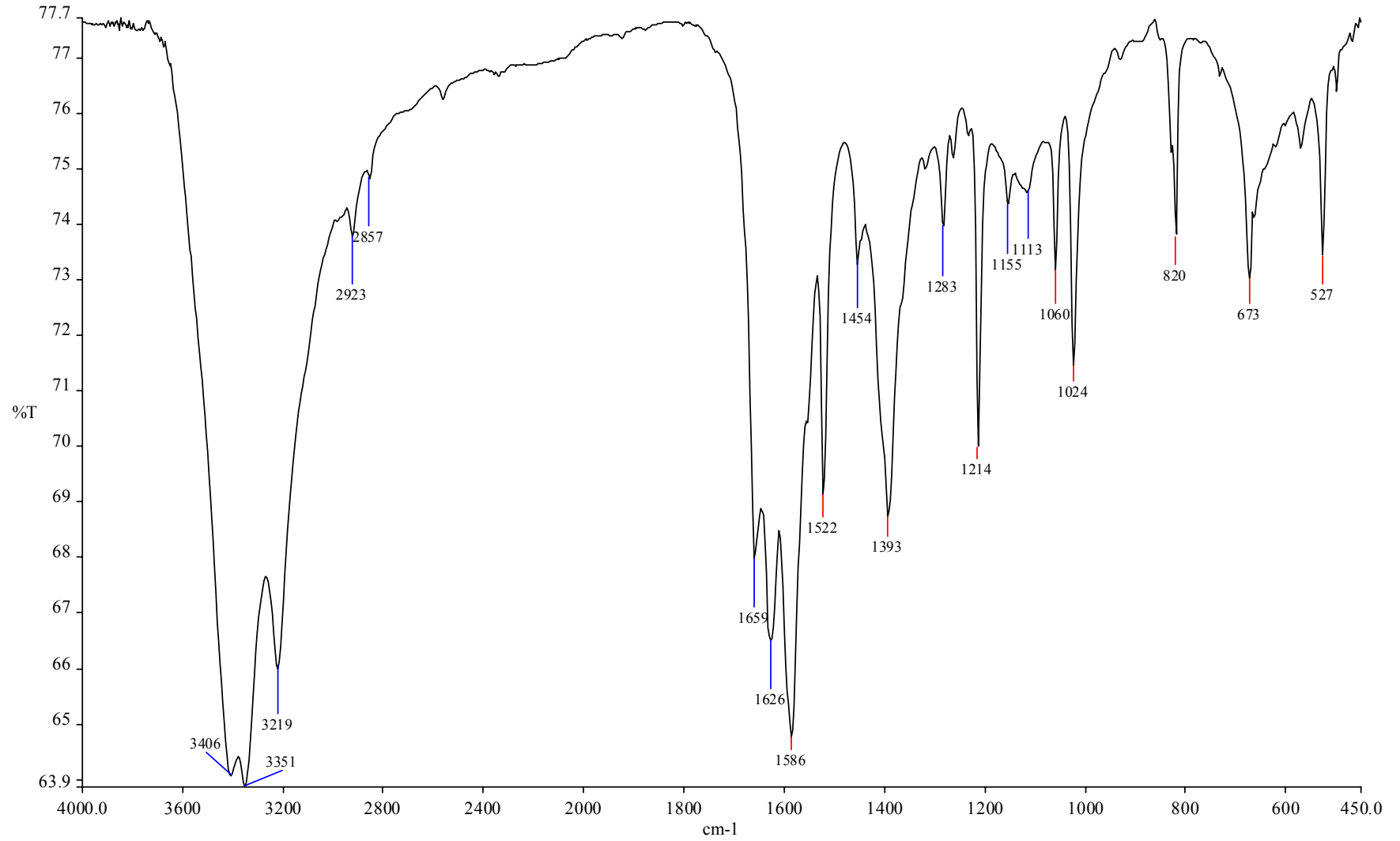
Ek Şekil 3. Süksinat Ligandı'nın IR (KBr) spektrumu



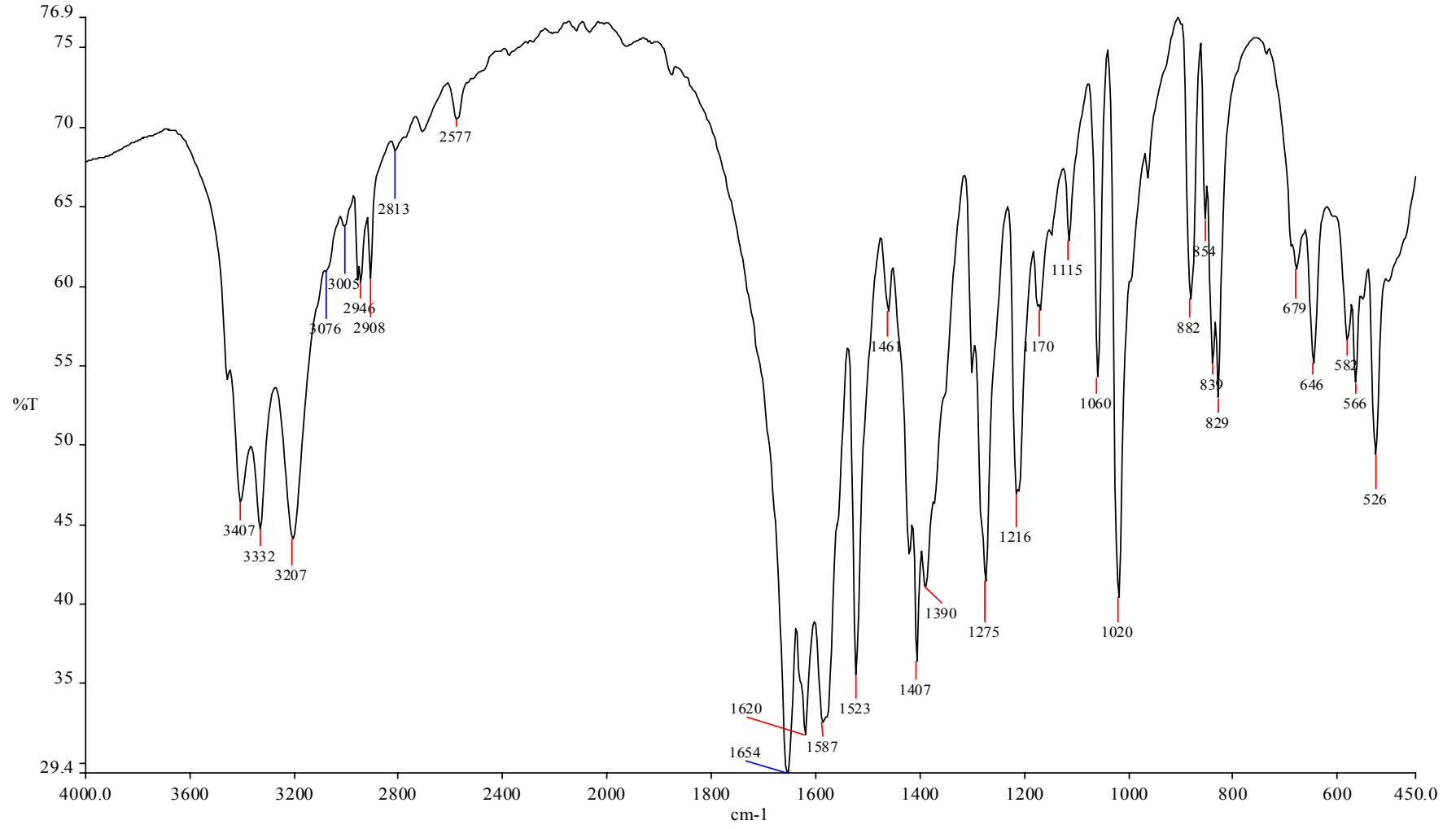
Ek Şekil 4. [Ni(apy)₂(H₂O)₂(μ-suc)]_n kompleksinin IR (KBr) spektrumu



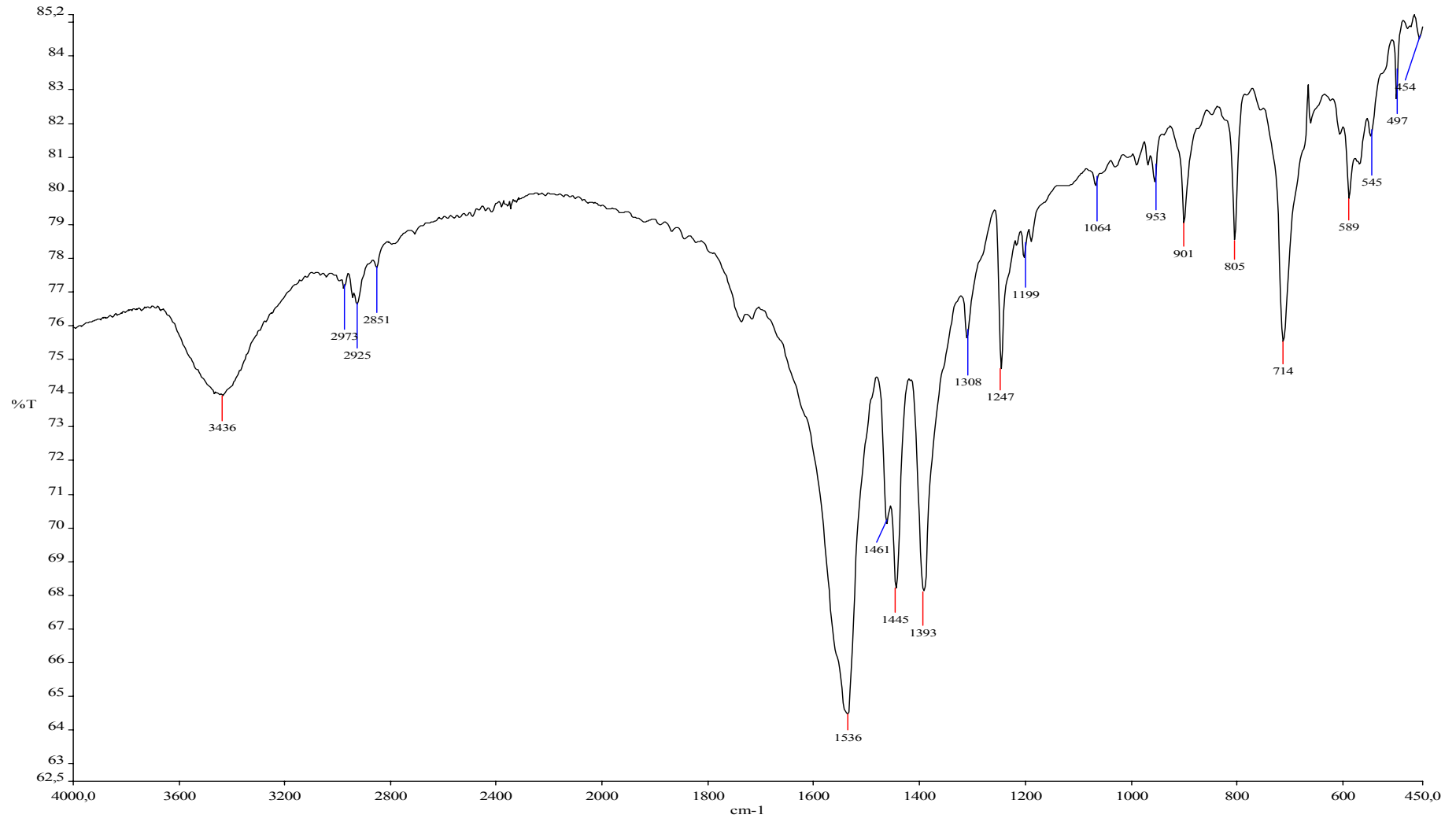
Ek Şekil 5. [Co(apy)₂(H₂O)₂(μ-suc)]_n kompleksinin IR (KBr) spektrumu



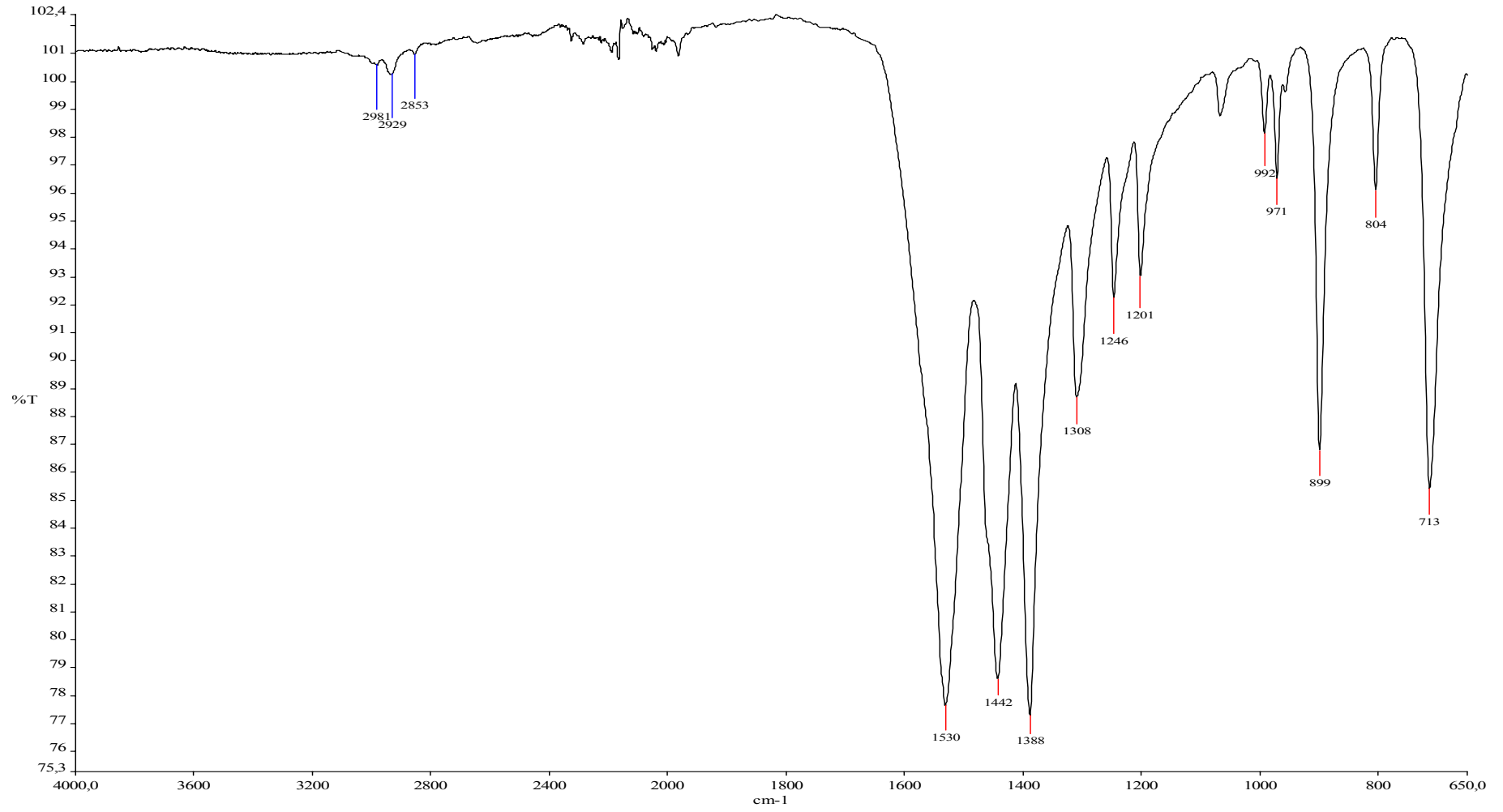
Ek Şekil 6. [Cu(apy)₂(H₂O)(suc)] kompleksinin IR (KBr) spektrumu



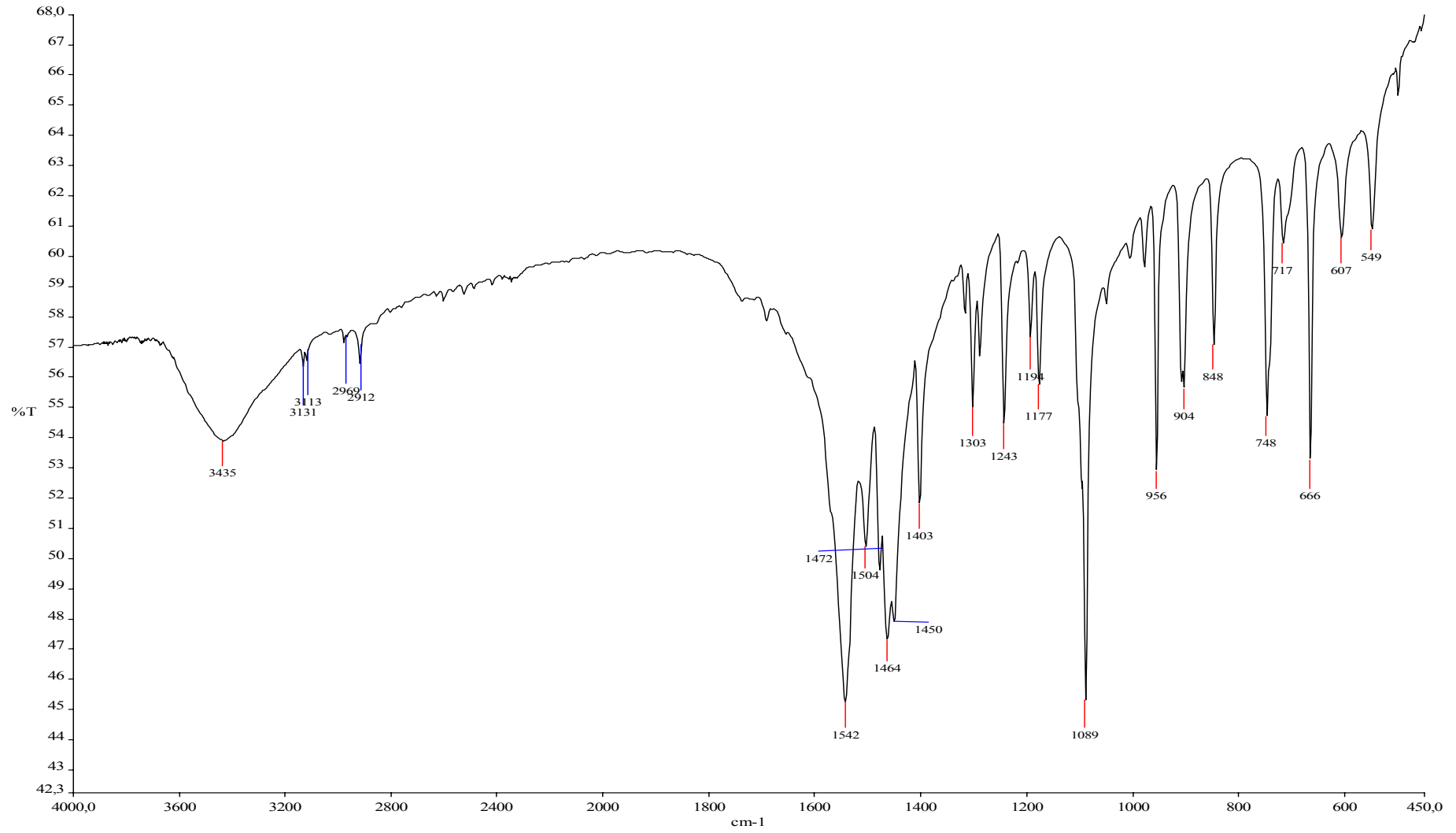
Ek Şekil 7. [Zn(apy)₂(H₂O)(suc)] kompleksinin IR (KBr) spektrumu



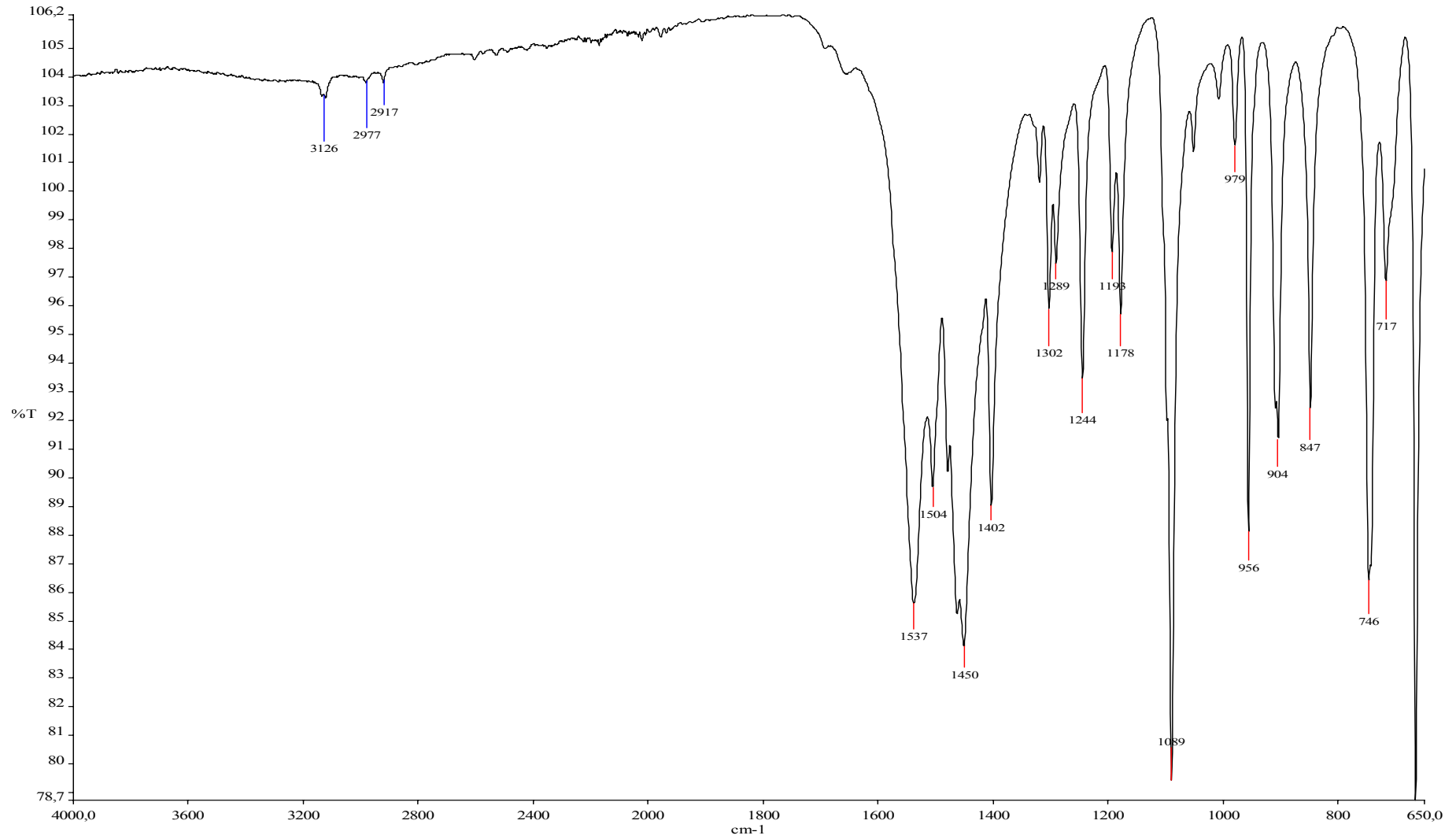
Ek Şekil 8. [Co(C₄H₄O₄)]_n kompleksinin IR (KBr) spektrumu



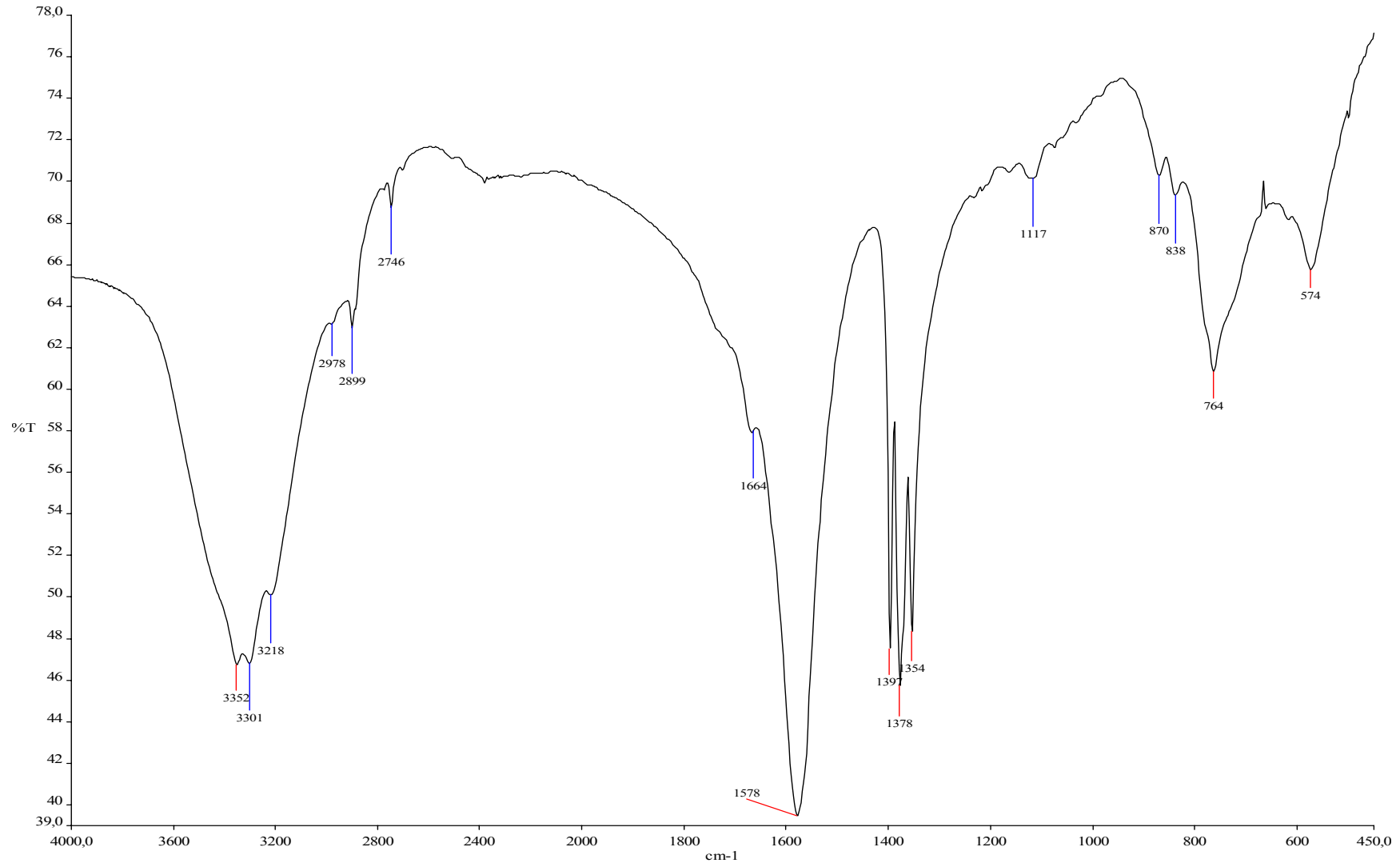
Ek Şekil 9. $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]_n$ kompleksinin IR (ATR) spektrumu



Ek Şekil 10. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2).(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksinin IR (KBr) spektrum



Ek Şekil 11. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_{1/2}]_n$ kompleksinin IR (ATR) spektrum



Ek Şekil 12. [Co(HCOO)₂.2H₂O]_n kompleksinin IR (KBr) spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Yozgat Yerköy'de doğdu. İlköğrenimini Trabzon Ülkü İlköğretim okulunda başlayıp Konya Ahmet Perihan Demirok ilköğretim okulunda tamamladı. 2004 yılında Niğde Üniversitesi, Kimya Bölümün'de başladığı lisans öğrenimini 2008 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2009 yılında Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve hala bu görevine devam etmektedir.