

T.C
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**2,2'-(ETİLENDİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) İÇEREN
KARIŞIK LİGANTLI METAL SAKKARİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL
TANIMLAMALARI VE ISIL ÖZELLİKLERİ**

Ayşe KESKİN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ
2011
Her hakkı saklıdır**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2,2'-(ETİLENDİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI METAL
SAKKARİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE
ISIL ÖZELLİKLERİ

Ayşe KESKİN

TOKAT
2011

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ danışmanlığında, Ayşe KESKİN tarafından hazırlanan bu çalışma 20/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ (Danışman) *Imza:*

Üye : Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN

Imza:

Üye : Yrd. Doç. Sedat YAŞAR

Imza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Doç. Dr. Naim CAĞMAN
Enstitü Müdürü

Enstitü Müdürü

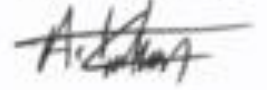
26.07.2011



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ayşe KESKİN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2,2'-(ETİLENDİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) İÇEREN KARIŞIK LİGANTLI METAL SAKKARİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE ISIL ÖZELLİKLERİ

Ayşe KESKİN

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bu çalışmada, 2,2'-(etilendioksi)*bis*(etilamin) (*edbea*) ligandıyla yeni $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$, $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$, $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ ve $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR ve UV-Gör. Spektrometresi, ısıl kararlılıkları ise termal analiz teknikleri ile araştırıldı. Uygun tek kristallere sahip komplekslerin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlendi. Komplekslerin IR spektrumlarındaki *edbea* ve *sac* ligantlarına ait karakteristik piklerin kimyasal kayma değerlerinden metale bağlanıp bağlanmadıkları tahmin edildi. X-ışını tek kristal analiz sonuçlarına göre; $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinde *edbea*, üç dişli davranarak bozulmuş kare piramidal yapı, $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ polimer kompleksinde, tüm verici uçlarını kullandığı, fakat iki Cu^{II} atomu arasında köprü vazifesi görerek düzgün sekizyüzlü yapı oluşturduğu ve sakkarinlerin, her iki komplekste de koordinasyona katılarak *N*-ucundan bağlandığı görüldü. Bozulmuş onikiyüzlü bir geometriye sahip olan $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinde ise *edbea*'lar dört dişli olarak koordine olurken, *sac*'ların tamamlayıcı iyon olarak davrandığı ortaya çıktı. Komplekslerin termal davranışları TG, DTG ve DTA teknikleri ile incelendi. Termik bozunmalara göre ilk olarak varsa kristal ve bağlı sularının, daha sonra nötral ligant olan *edbea*'nın, son olarak da sakkarinlerin buharlaştığı belirlendi. Geriye kalan ürünün ise metal ya da oksidi kaldığı fakat Cd metalinin kompleksleri düşük kaynama noktasına sahip olduğundan dolayı metalin tamamının uzaklaştığı tespit edildi.

2011, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2,2'-(etilendioksi)*bis*(etilamin), Sakkarin, Polimerik ve dimerik yapılar, Onikiyüzlü geometri, X-ışını tek kristal analizi, Termal analiz

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS AND THERMAL PROPERTIES OF METAL SACCHARIN COMPLEXES CONTAINING 2, 2'-(ETHYLENEDIOXY)BIS(ETHYLAMINE)

Ayşe KESKİN

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, new $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$, $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$, $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$, $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ and $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ complexes were synthesized from 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) ligand. Structures of the complexes were investigated by elemental analysis, IR spectroscopy, UV-VIS spectroscopy, as their thermal stability was also determined by thermal analysis techniques. Structures of the complexes having suitable single crystals were determined by X-ray diffractometry. From chemical-shift values of the characteristic peaks in the IR spectra of the complexes, it is estimated whether *edbea* and *sac* ligands coordinate to metal or not. According to X-ray single crystal analysis results; *edbea* in $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ complex is acting tridentate to give square pyramidal structure as it is using the whole donor sides in $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ polymer complex to bridge between Cu^{II} atoms and form proper octahedron structure and it seen that saccharines participated into coordination from *N*-sides in both complex. Besides, *edbea* ligands are acting tetradentate to coordinate in $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ complex having distorted dodecahedron geometries, as *sacs* revealed to behave as completing ions. The thermal behaviors of the complexes were investigated by TG, DTG and DTA techniques. According to thermal decomposition steps, it is determined that firstly crystal or bound water present in the complex, then neutral ligand *edbea* and at last *sacs* evaporated. The residual part was determined to be metal or its oxides except for Cd complex in which no residual part left due to low boiling temperature of Cd metal.

2011, 74 pages

Keyword: 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(ethylamine), Saccharin, Polymeric and dimeric structures, Dodecahedron geometry, X-ray single crystal analysis, Thermal analysis

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve büyük bir özveriyle çalışmalarına yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, hayatımın her aşamasında sevgi, anlayış ve desteklerini esirgemeyen ve dualarıyla her daim yanımda olan babam Ali İhsan KESKİN, annem Hidayet KESKİN'e,

Çalışmalarında emeği geçen ve karşılaştığım tüm sorunlarda daima yardımcım olan Öğr. Gör. Dr. Ayşegül ŞENOCAK'a ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Hüseyin AKBAŞ'a,

Benden her türlü desteklerini esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Semiha YILDIRIM ve Sevde YAĞCI'ya,

Ders dönemlerinde bilgilerinden faydalandığım Kimya Bölümü'ndeki bütün hocalarıma, araştırma görevlilerine ve öğretim görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, X-ışını tek kristal analiz çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri'nden Doç. Dr. Ertan Şahin'e teşekkür ederim.

Ayşe KESKİN
20.07.2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Sakkarinin genel özellikleri	2
2.2. Sakkarinin sentezi	3
2.3. Sakkarinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.4. İyonik sakkarinat bileşikleri	6
2.5. Sakkarinin koordinasyon bileşikleri	6
2.5.1. Tek dişli <i>N</i> -koordinasyonlu sakkarin kompleksleri	6
2.5.2. Tek dişli <i>O</i> -koordinasyonlu sakkarin kompleksleri.....	10
2.5.3. Çift dişli (<i>N, O</i>) ve üç dişli (<i>N, O, O</i>) sakkarin kompleksleri	11
2.5.4. Diğer çift karakterli koordinasyon davranışı	13
2.5.5. Komplekslerde serbest ve bağlı sakkarin içeren türler.....	13
2.5.6. Sakkarin komplekslerinde hidrojen bağının önemi	15
2.5.7. Sakkarin komplekslerinin biyolojik etkileri.....	16
2.6. [2,2'-(Etilendioksi) <i>bis</i> (etilamin)] (<i>edbea</i>)	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Karışık ligantlı metal- <i>sac-edbea</i> komplekslerinin sentezi	20
3.2.2. Analizlerde kullanılan cihazlar	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Elementel analiz.....	23
4.2. IR spektrumu.....	28
4.3. UV-Görünür bölge spektroskopisi.....	36
4.4. X-ışını tek kristal incelemeleri	39
4.4.1. <i>Zincir-poli</i> -[di-sakkarinato-1κN-μ-2,2'-(etilendioksi) <i>bis</i> (etilamin)1:1'κ ⁴ <i>N, O:N', O'</i>] bakır ^{II} kompleksinin kristal yapısı, [Cu(μ- <i>sac</i>) ₂ (<i>edbea</i>)] _n	39
4.4.2. [Di-sakkarinato-1κN-2,2'-(etilendioksi) <i>bis</i> (etilamin)-1κ ³ <i>N, N', O'</i>]bakır ^{II} , [Cu(<i>sac</i>) ₂ (<i>edbea</i>)].....	43
4.4.3. <i>Bis</i> [N-2,2'-(etilendioksi) <i>bis</i> (etilamin)-2κ ⁴ <i>N, N', O, O'</i>] kadmiyum ^{II} sakkarin'in kristal yapısı, [Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂	47
4.5. Termik analiz	55

5.	SONUÇ	64
	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
°	Derece
Å	Angstrom
nm	Nanometre
A	Absorbans
% T	Yüzde geçirgenlik
ν	Frekans

Kısaltmalar	Açıklama
<i>edbea</i>	2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)
<i>sac</i>	Sakkarin
<i>HB</i>	Hidrojen bağı
MA	Molekül ağırlığı
IR	Kızılötesi spektroskopisi
UV-Gör.	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
TA	Termik analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Sakkarinin toluenden sentezi.....	3
2.2.	Sakkarinin metil antralinattan sentezi.....	4
2.3.	Sakkarin (<i>a</i>) ve soyum sakkarinat (<i>b</i>)'ın açık yapısı	4
2.4.	<i>Sac</i> ligandının gözlenen koordinasyon şekilleri.....	5
2.5.	[M(<i>sac</i>) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O komplekslerinin geometrik yapısı (M= V ^{II} , Cr ^{II} , Mn ^{II} , Fe ^{II} , Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} ve Zn ^{II}	7
2.6.	[Zn(<i>bishydeten</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksinin yapısı	9
2.7.	[Co(<i>pypr</i>) ₂ (<i>sac</i>) ₂] kompleksinin yapısı	11
2.8.	[Ag ₂ (<i>sac</i>) ₂ (<i>nmen</i>)] _n kompleksinin yapısı	12
2.9.	[Cu(<i>sac</i>) ₂ (<i>py</i>) ₃] kompleksinin kristal yapısı	13
2.10.	[M(<i>sac</i>)(<i>terpy</i>)](<i>sac</i>).xH ₂ O (M = Pt ^{II} ya da Pd ^{II})	13
2.11.	Sekiz koordinasyonlu [Cd(<i>bishydeten</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin yapısı.....	14
2.12.	[M(<i>sac</i>) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O komplekslerindeki <i>HB</i> 'ler	15
2.13.	2,2'-(etilendioksi) <i>bis</i> (etilamin) ligandının açık yapısı	17
2.14.	<i>edbea</i> 'nın bilinen koordinasyon şekilleri	17
3.1.	Karışık ligantlı sakkarin komplekslerinin sentezi	21
4.1.	Co ^{II} kristallerinin bozunmasına ait renk değişimi ile polimerik ve dimerik komplekse ait olası yapılar	24
4.2.	[Co(μ- <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n .3H ₂ O ve [Cu(μ- <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n (a), [Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] (b), [Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O (c), [Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ (d), [Cd(<i>edbea</i>) ₂ (H ₂ O) ₂](<i>sac</i>) ₂ (e), ve [Hg(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ (f) komplekslerinin muhtemel yapıları	26
4.3.	Nasac.H ₂ O'nun kızılötesi spektrumu	30
4.4.	<i>edbea</i> 'nın kızılötesi spektrumu	30
4.5.	[Co ₂ (<i>edbeaH</i>) ₂ (<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O dimerinin kızılötesi spektrumu	31
4.6.	[Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O kompleksinin kızılötesi spektrumu	32
4.7.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] ve [Cu(μ- <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n komplekslerinin kızılötesi spektrumları	33
4.8.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂ (OH ₂) ₂](<i>sac</i>) ₂ ve [Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ komplekslerinin kızılötesi spektrumları	34
4.9.	[Hg(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin kızılötesi spektrumu	35
4.10.	[Co(μ- <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n .3H ₂ O kompleksinin UV-Gör. spektrumu	37
4.11.	[Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O kompleksinin UV-Gör. spektrumu	37

4.12.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksinin UV-Gör. spektrumu	38
4.13.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksinin Mercury 2.4'le elde edilen moleküler yapısı.....	39
4.14.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksinin polimerik yapısı	41
4.15.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksine ait <i>HB</i> gösterimleri ve birim hücre yapısı	42
4.16.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksinin moleküler yapısı.....	44
4.17.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksinde sterik engele bağlı Cu-O1 mesafesinin gösterimi.....	45
4.18.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksinde <i>HB</i> gösterimleri (a) ve birim hücre yapısı (b)	46
4.19.	Asimetrik birimde dört <i>sac</i> ve iki Cd ^{II} iyonun bulunduğu [Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin ORTEPIII çizimleri (sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir)	49
4.20.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin <i>b</i> -ekseni boyunca birim hücre örgüsü ve <i>HB</i> 'lerin gösterimi.....	54
4.21.	[Co(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n .3H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri	56
4.22.	[Co ₂ (<i>edbeaH</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ .3H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	57
4.23.	[Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri	58
4.24.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksinin termik analiz eğrileri.....	59
4.25.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksinin termik analiz eğrileri	60
4.26.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂ (OH ₂) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin termik analiz eğrileri	61
4.27.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksinin termik analiz eğrileri	62

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Sakkarin ve sodyum tuzunun fiziksel özellikleri.....	5
4.1.	Komplekslere ait elementel analiz sonuçları, verim yüzdeleri ve renkleri	27
4.2.	Nasac.H ₂ O, <i>edbea</i> ve ilgili komplekslerin önemli <i>IR</i> spektrum verileri	29
4.3.	Ni ^{II} , polimerik Co ^{II} ve Cu ^{II} - <i>sac-edbea</i> komplekslerinin UV-Gör. değerleri.....	36
4.4.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksine ait kristallografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler	40
4.5.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları ..	41
4.6.	[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n kompleksine ait <i>HB</i> bağ uzunlukları ve açıları (Å, °).....	42
4.7.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksine ait kristallografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler	43
4.8.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları	45
4.9.	[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] kompleksine ait <i>HB</i> uzunlukları ve açıları (Å, °)	46
4.10.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksine ait kristallografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler	48
4.11.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları	50
4.12.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksine ait kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri	52
4.13.	[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂ kompleksine ait <i>HB</i> uzunlukları ve açıları (Å, °)....	53
4.14.	Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri	63

1. GİRİŞ

Anorganik kimya, organik olmayan yani karbon-hidrojen bağı içermeyen bileşiklerin özelliklerini ve kimyasal davranışlarını inceleyen bilim dalıdır. Kompleks oluşumunda genellikle geçiş metalleri kullanılır. Geçiş elementlerinin hepsi, elektron dizilimlerinde en dıştaki *d* orbitalinde elektron taşırlar ve bu orbitaldeki elektronlarla tepkimeye girerler. Geçiş metalleri genelde birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptirler. Çoğu, asit çözeltilerinde hidrojenle yer değiştirecek kadar elektropozitifdir. İyonları renkli olduğundan, analizlerde kolay ayırt edilebilirler. Metalin kendisi ya da bileşikleri genelde katalitik etki gösterirler.

Koordinasyon bileşiği ya da kompleks, bir merkez atomun (M) ligant (L) adı verilen farklı sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesiyle oluşan bileşiklerdir. Burada ligant, metale elektron çifti vererek koordine kovalent bağı ve polar kovalent özellikte kompleks oluşturur. Eğer kompleks katyon ise zıt yüklü anyon, anyon ise zıt yüklü katyonla bileşik oluşturur. Dışarıya karşı nötr olan kompleksler serbest bileşikler olarak hareket edebilirler. Ligantlar kendi içinde de bağı içeriyorsa halkalı olan şelatları oluştururlar. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve geçiş metal bileşiklerinin yapısı hakkındaki çalışmalarından dolayı 1913 yılında Nobel Kimya ödülü almıştır.

Koordinasyon bileşikleri endüstride yaygın olarak kullanıldığından bu alana ilgi oldukça fazladır. Tıpta biyolojik olayların açığa çıkarılması ve ilaç sanayisinde, katalizör olarak, polimer kimyasında, ziraatta, su sertliğinin giderilmesinde ve daha birçok sahada kullanım alanları bulunmaktadır.

Bu çalışmada, dört verici uca sahip 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*) ligandı ve bazı geçiş metal tuzları kullanılarak karışık ligantlı metal-sakkarin komplekslerinin eldesi; bunların elementel analizleri, çeşitli spektroskopik tekniklerle (*IR*, *UV* ve *X-ışını*) yapısal tanımlamaları ve termal analiz teknikleri (*TG*, *DTG* ve *DTA*) ile de ısı kararlılıklarının araştırılması amaçlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sakkarinin genel özellikleri

Sakkarin *o*-toluensülfonamid ile oksidasyonunun incelenmesi sırasında 1878'de Fahlberg tarafından kazara keşfedilmiştir ve bir yıl sonra Remsen ve Fahlberg tarafından yayınlanmıştır (Remsen ve ark., 1879; Remsen ve ark., 1879/1880). Şekerin Yunancadaki karşılığı olan *sakcharon*'dan esinlenerek bu bileşiğe sakkarin adı verilmiştir. Araştırmalar sakkarinin şekerden 550 kat daha tatlı olduğunu ve şekerden daha düşük maliyetle elde edileceğini göstermiştir (Anderson ve Deskins, 1995). Bu özelliğinden dolayı sakkarin, suda çözünen sodyum tuzu şeklinde kalorik olmayan yapay tatlandırıcı ve yiyecek katkı maddesi olarak kapsamlı şekilde kullanılmaktadır (Yılmaz ve ark., 2005).

1907 yılında sakkarinin güvenilirliği konusunda kuşku duyulup konserve gıdalarda kullanımının yasaklanması istenilmiştir. Yine de sakkarin, I. Dünya Savaşı'nın şeker kıtlığı çekilen yıllarında yaygın şekilde kullanılmıştır. Toz veya tablet olarak üretilen sakkarinin, gıda üretiminin çok geniş bir alanında kullanımı II. Dünya Savaşı yıllarında da devam etti. Sakkarinin kullanımının önündeki tek engel, alındıktan sonra ağızda bıraktığı keskin metalik tattı. Gıda üreticilerinin çalışmaları ile, sakkarinin bir diğer kalorisiz yapay tatlandırıcı olan siklimat ile karıştırılmasıyla bu sorunun üstesinden gelindi (Ager ve ark., 1998).

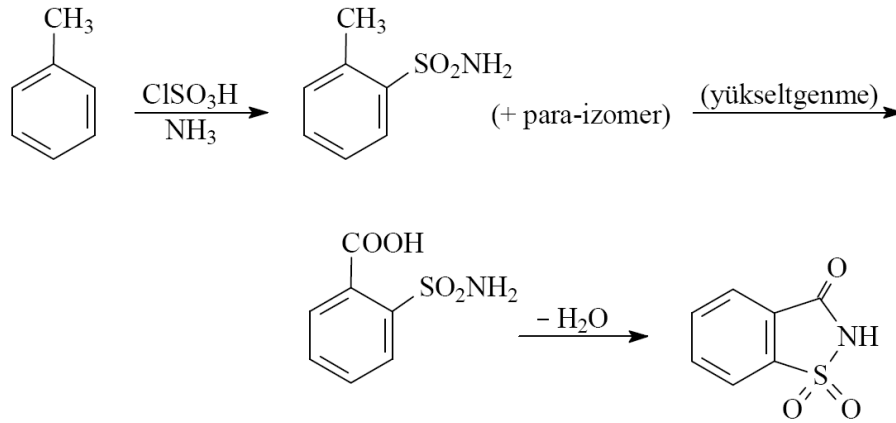
1960'lı yıllarda yapılan iki farklı çalışmada siklimat'ın laboratuvar farelerinde kansere sebep olduğunu duyurdu. Ardından yapılan testler de aynı sonucu verince 1969 yılında siklimat yasaklandı. Tabi bu sırada da başka uygun bir kalorisiz yapay tatlandırıcı bulunmadığından sakkarinin kullanımında ani bir artış oldu. (Schmahl ve ark., 1983). Daha sonraki yıllarda, diyet ürünlerine olan talebin artmasına bağlı olarak endüstride yaygın olarak kullanıldı.

Sakkarin insan vücudundaki eser elementlerle tepkimeye girer ve metal iyonlarının bir çoğu ile hızlı bir şekilde kompleks oluşturur. Sakkarinin potansiyel zararlı etkileri ve özellikle şüphelenilen kanserojenik yapısına bağlı olarak metal komplekslerinin

reaktivitesi ve yapısal özelliklerine olan ilgi artmıştır (Allen ve ark., 1957; Munro ve ark., 1975; Cohen-Addad ve ark., 1986; Suzuki, N. ve Suzuki H., 1995). Son zamanlarda ise, sakkarinin güvenilir olduğu rapor edilmiştir (Anderson ve Deskins, 1995).

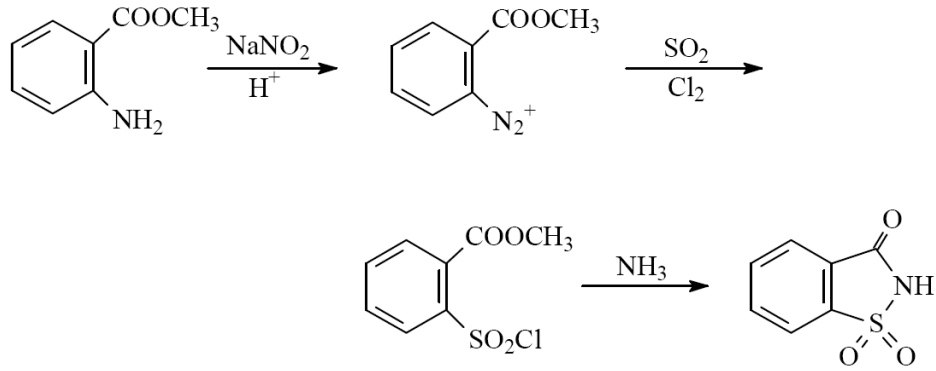
2.2. Sakkarinin sentezi

Sakkarin, kimyasal olarak iki ana yöntemle sentezlenmektedir. Bunlardan biri *o*-toluensülfonamid'in yükseltgenmesi, diğeri de antralinik asidin amino grubunun sülfür türeviyle yer değiştirilmesi esasına dayanır. Toluenin klorosülfonik asitle reaksiyonu sonucu *o*- ve *p*-toluensülfonilchlorür ele geçer ve bu ürün amonyakla etkileştirildiğinde *orto* izomerin baskın olduğu sülfonamid türevini verir. İzomerlerin ayrılması bu veya sonraki basamaklarda sağlanabilir. Ele geçen *o*-toluensülfonamid; potasyum permanganat, potasyum kromat, kromik asit, elektrokimyasal yöntem, hava veya oksijen kullanımı gibi herhangi bir yöntemle karşılık gelen karboksilik asit türevine yükseltgenir. Oluşan *o*-izomer dehidrasyon sonucu sakkarine dönüşür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Sakkarinin toluenden sentezi

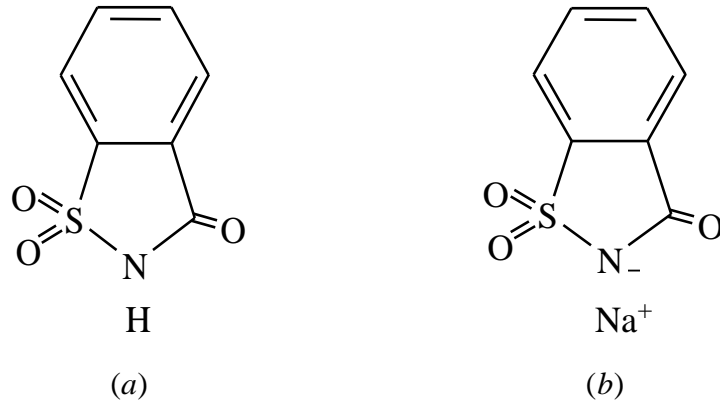
Diğer yöntem, Maumee prosesinin bir uygulamasından ibarettir ve çıkış maddesi olarak antralinik asit kullanılır. Yöntem, metil antralinatın diazolanmasını ve diazonyum tuzunun SO₂ ve Cl₂ gazıyla sülfonil klorür formunu vermek üzere etkileştirilmesini içerir. Ele geçen ürün amonyakla etkileştirildiğinde sakkarin ele geçer (Şekil 2.2) (Güney, 2008).



Şekil 2.2. Sakkarinin metil antralinattan sentezi

2.3. Sakkarinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sakkarin alternatif olarak 1,2-benzoizotiyazol-3(2H)-one-1,1-dioksit ya da *o*-sülfobenzimid de denilen, erime noktası 225-227 °C olan organik bir bileşiktir (Şekil 2.3(a)). Sodyum sakkarinat ise (Şekil 2.3(b)) suda çok yüksek oranda çözünür ve hem ligant hem de tatlandırıcı olarak kullanıma uygundur. Sodyum sakkarinat ligant olarak kullanıldığında, çözeltide bulunan sakkarinat anyonu metallere koordine olur (Falvello ve ark., 2001).



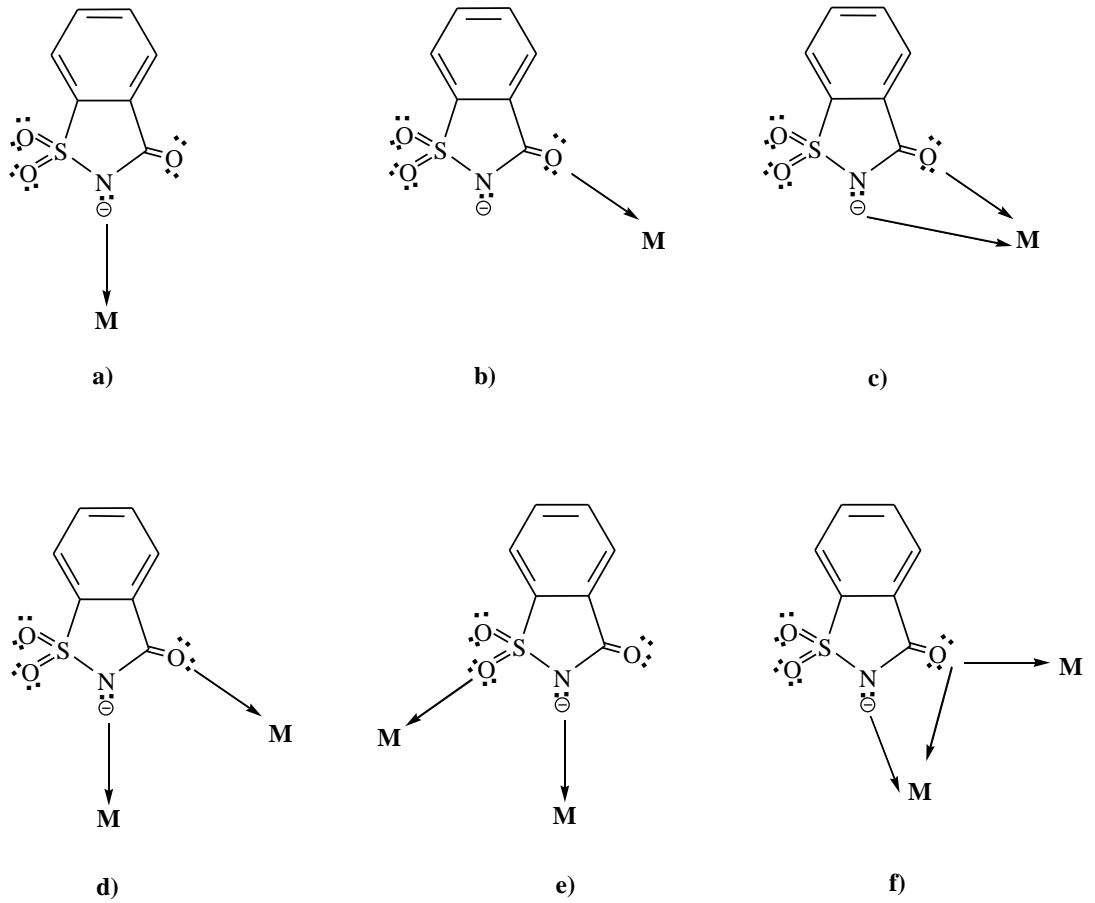
Şekil 2.3. Sakkarin (a) ve Sodyum sakkarinat (b)'in açık yapısı

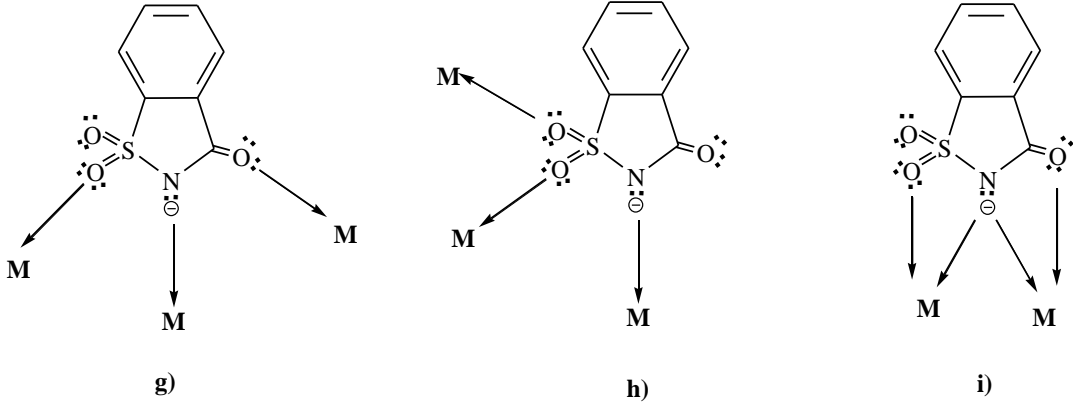
Sakkarin ve sodyum tuzunun çeşitli fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Sakkarin ve sodyum tuzunun fiziksel özellikleri

	Sakkarin, (Hsac), C ₇ H ₅ NO ₃ S	Sodyum sakkarinat (Nasac), C ₇ H ₄ NO ₃ SNa
Molekül Ağırlığı	183,18 g mol ⁻¹	205,17 g mol ⁻¹
Erime Noktası	225-227 °C	226-230 °C
Sudaki Çözünürlüğü	3,3 g/l (20 °C)	830 g/l (20 °C)

Sakkarinat iyonu Şekil 2.4'de görüldüğü gibi karbonil, sülfonil oksijen atomları ve azot atomu ile üç koordinasyon merkezi oluşturan çok fonksiyonlu bir ligandır. Sac geçiş metal iyonlarıyla genellikle deprotonlanan azot atomu ucundan etkileşir. Oysa, alkali, alkali türevi ve *p*-bloğu metalleri kullanılması durumunda *O*-ucuyla bağlanır (Nather ve ark., 1997; Jovanovski, 1999; Baran ve ark., 2000; Baran ve ark., 2001). Sakkarinin farklı koordinasyon şekilleri aşağıda gösterilmiştir.





Şekil 2.4. *sac* ligandının gözlenen koordinasyon şekilleri

2.4. İyonik sakkarinat bileşikleri

Alkali ya da toprak alkali katyonlar, beklendiği gibi iyonik yapılu katyon-anyon etkileşim temelinde sakkarinat türevleri oluşturmaktadırlar. Ancak, bu iyonik yapılardan çok az bir kısmının kristal yapısı hakkında bilgi mevcuttur. Çok uzun zamandan bu yana sodyum sakkarinat, en çok kullanılan yapay tatlandırıcı olarak bilinse de, molekül yapısı yakın zamana kadar tam olarak aydınlatılmamıştır.

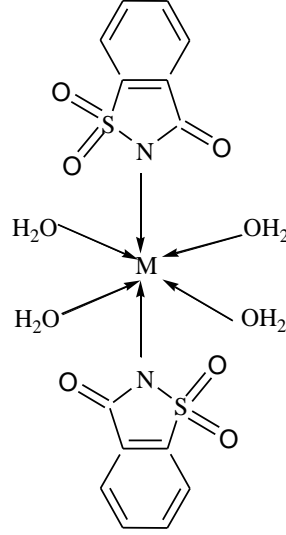
Sodyum sakkarinatın farklı çözücülerde yeniden kristallendirilmesiyle $\text{Na}(\text{sac}) \cdot (2/3)\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}(\text{sac}) \cdot (15/8)\text{H}_2\text{O}$ (Naumov ve ark., 2005) formülünde iki ayrı hidrat ürünü elde edilmiştir. Diğer bilinen iyonik sakkarinatlar ise, $\text{K}(\text{sac}) \cdot (2/3)\text{H}_2\text{O}$ (Jovanovski ve ark., 2004), $\text{K}_2\text{Na}(\text{sac}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Malik ve ark., 1984), $\text{Mg}(\text{sac})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Jovanovski ve Kamenar, 1982) ve $\text{NH}_4(\text{sac})$ tuzlarıdır. Ayrıca, toprak alkali sakkarinatlardan; $\text{Ca}(\text{sac})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Sr}(\text{sac})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ve $\text{Ba}(\text{sac})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ bileşikleri literatürde bahsedilmesine karşın bugüne kadar tam olarak yapısal tanımlamaları yapılamamıştır.

2.5. Sakkarinin koordinasyon bileşikleri

2.5.1. Tek dişli N-koordinasyonlu sakkarin kompleksleri

Sodyum sakkarinat ile birinci sıra geçiş metal iyonlarının reaksiyonu $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{V}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$) genel formüllü izomorf koordinasyon bileşiklerini vermiştir. Bu metal katyonları, sakkarinat anyonunun deprotonlanan ve negatif yüklü azot atomu ile etkileşimi tercih etmektedir.

Bu komplekslerin kristal yapısı yaklaşık 20 yıl önce belirlenmiştir (Şekil 2.5) ve bu oktahedral kompleks *trans* konumda iki *N*-bağlı *sac* ligandı içerir.



Şekil 2.5. $[M(sac)_2(H_2O)_4].2H_2O$ komplekslerinin geometrik yapısı (M= V^{II} , Cr^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ve Zn^{II})

$[M(sac)_2(H_2O)_4].2H_2O$ kompleksi, *akua* ligantları ile nötr ligantlar kolayca yer değiştirdiğinden dolayı, karışık ligantlı sakkarin komplekslerin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden yeni kompleksler, çözeltideki *akua*-sakkarinato kompleksi ile nötr bir ligantın direkt reaksiyonu ile kolaylıkla hazırlanır. Örneğin $[M(sac)_2(Hpz)_2(H_2O)_2]$ M= Co^{II} , Ni^{II} ve Cu^{II} ve Zn^{II} ile $[Zn(sac)_2(Hpz)_2]$ (Valle-Bourrouet ve ark., 2007) komplekslerindeki pirazol (*Hpz*), tek dişli ya da köprülü bir ligant olarak çift karakterli davranarak yeni karışık ligantlı metal-sakkarin kompleksleri oluşturmaktadır.

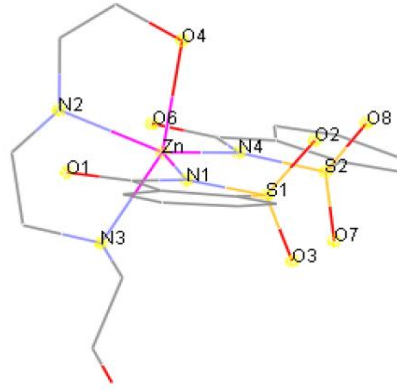
Bu zamana kadar elde edilen karışık ligantlı komplekslerin *N*-koordinasyonuna sahip sakkarinato kompleksleri, koordinasyon geometrisine göre sınıflandırılabilir:

- ✓ *N*-bağlı bir sakkarinato ligantı içeren üç koordinasyonlu Cu^I kompleksi, $[Cu(sac)(PPh_3)_2]$, trifenilfosfin (PPh_3) ile $[Cu(sac)_2(H_2O)_4]$ kompleksinin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Falvello ve ark., 2001). Bu tipteki diğer örnekler ise Ag^I ile elde edilmiştir: $[Ag(sac)(PPh_3)_2]$ (Ng, 1995), $[Ag(sac)(py)]_n$ (py = piridin),

$[Ag(sac)(pym)]_n$ ($pym=$ 2-piridilmetanol) (Hamamcı ve ark., 2005),
 $[Ag_2(sac)_2(dmen)_2]$ ($dmen=$ N,N-dimetiletilediamin) (Yılmaz ve ark., 2005).

- ✓ Düzgün dörtyüzlü sakkarinatlı kompleksler genellikle Zn^{II} varlığında gerçekleşmektedir; $[Zn(sac)_2(py)_2]$ (Quinzani ve ark., 1997), $[Zn(sac)_2(im)_2]$ ($im=$ imidazol) (Williams ve ark., 2004), $[Zn(sac)_2(bzim)_2] \cdot 2EtOH \cdot H_2O$ ($bzim=$ benzimidazol, EtOH= etanol) (Williams ve ark., 2004), $[Zn(sac)_2(aepy)]$ ($aepy=$ 2-(2-aminoetil)piridin) (Yılmaz ve ark., 2004) ve $ApyH[Zn(sac)_3(H_2O)]$ ($ApyH=$ 2-aminopiridinyum) (Yılmaz ve ark., 2005). Bahsedilen son kompleks, Zn^{II} 'nin tetrahedral koordinasyonlu mononükleer tris(sakkarinato) kompleksinin ilk örneğidir.
- ✓ Yılmaz ve arkadaşları tarafından kare-düzlem yapıda iki dimerik $[Cu_2(dea)_2(sac)_2]$ ($dea=$ dietanolamin) (2001) ve $[Cu(pypr)_2(sac)_2]$ ($pypr=$ 2-piridinpronoki anyonu) (2003) kompleksleri sentezlenerek çeşitli tekniklerle yapısal tanımlamaları yapılmıştır. Son zamanlarda ise $[Au(sac)_2(H_2O)_2]Cl$ ve $[Au(sac)_3H_2O]$ bileşimli iki Au^{III} kompleksi literatüre kazandırılmıştır (Teleb, 2004).
- ✓ Beş koordinasyonlu kompleksler ise, katyonun koordinasyon esnekliğinden dolayı Cu^{II} ile elde edilebilir. Genellikle karepiramidal yapıların oluşmasında, başlangıç bileşiğinin oktahedralden tetrahedral yapıya dönüşümü sırasında *akua* ligantlarından birinin değişmeden kaldığı ve kararlı beş koordinasyonlu bir ara ürünün oluştuğu, bir ligant yerdeğiştirme mekanizması önerilmektedir. $[Cu(sac)_2(H_2O)(py)_2]$ ($py=$ piridin) (Jovanovski ve ark., 1998), $[Cu(sac)_2(H_2O)(bzim)_2]$ ve $[Cu(sac)_2(H_2O)(bzim)(EtOH)]$ ($bzim=$ benzimidazol) (Williams ve ark., 2000), $[Cu(sac)_2(H_2O)(nic)_2]$ ($nic=$ nikotinamid) (Parajon-Costa ve ark., 2002), $[Cu(sac)_2(H_2O)(Hnic)_2]$ ($Hnic=$ nikotinic asit) (Naumov ve ark., 2001), $[Cu(sac)_2(H_2O)(prpy)_2]$ ($prpy=$ 4-propilpiridin) (Naumov ve ark., 2002), $[Cu_2(sac)_2(tea)_2] \cdot 2(CH_3OH)$ ($tea=$ trietanolaminat) (Topçu ve ark., 2002), $[Cu(sac)_2(H_2O)(bpy)_2]$ ($bpy=$ α,α' -bipiridin) (Naumov ve ark., 2002), $[Cu(nns)(sac)(H_2O)]$ ($nns=$ S-metil- β -N-(6-metilpirid-il) metilenditiyokarbazat) (Ravoof ve ark., 2004) ve $[Cu(pysme)(sac)(MeOH)]$ ($pysme=$ S-metilditiyokarbazat anyonunun piridin-2-karboksaldehit Schiff bazı) (Ali ve ark., 2004) N-bağlı sakkarinato ligantları içeren kare piramidal komplekslere örneklerdir.

- ✓ Beş koordinasyonlu diğer bir yapı olan üçgen çift piramidal yapıların literatürde fazla yaygın olmadığı görülmektedir. Bu tür yapılara $[\text{Cr}(\text{sac})_2(\text{py})_3].2\text{py}$ (Alfaro ve ark., 1992), $[\text{Cu}(\text{o phen})_2(\text{sac})]\text{sac}.2\text{H}_2\text{O}$ (*o phen*= o-fenantrolin) (Yugeng ve ark., 1994) ve $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{sac})]\text{sac}.3\text{H}_2\text{O}$ (*bpy*= bipyridin) (Jianmin ve ark., 1991; Hergold-Brundić ve ark., 1991) kompleksleri örnek olarak verilebilir.
- ✓ Farklı bir örnek olarak, $[\text{Zn}(\text{bishydeten})(\text{sac})_2]$ (*bishydeten*= *N,N'*-bis(2-hidroksi etil)etilendiamin) kompleksinde Zn^{II} kationunun iki *sac* azotu, üç dişli olarak davranan *bishydeten*'in verici azotları ve bir etanolik oksijen ucuyla ideal olmayan üçgençiftpiramidal bir yapı oluşturmuştur (Karadoğan A., 2009) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. $[\text{Zn}(\text{bishydeten})(\text{sac})_2]$ kompleksinin yapısı

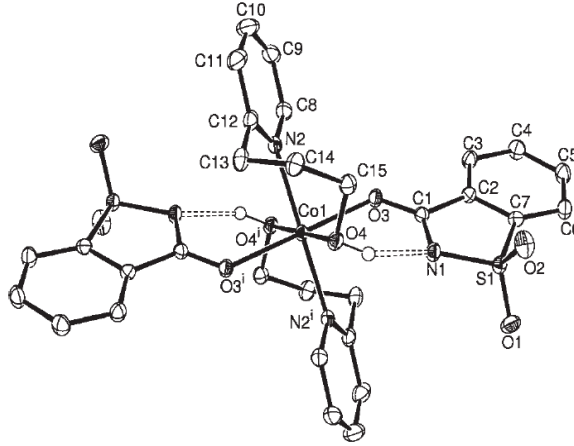
- ✓ Sakkarinat içeren düzgün sekizyüzlü kompleksler, genellikle iki tane nötr şelat öncü ligant varlığında oluşmaktadır. Bu koordinasyondaki yapılara $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ea})_2]$ (*ea*= monoetanolamin) (Andac ve ark., 2000), $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ (*ampy*= 2-(aminometil)piridin) (Yılmaz ve ark., 2004), $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ea})_2]$ (Yılmaz ve ark. 2001), $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{HydEt-en})_2]$ (*HydEt-en*= N-(2-hidroksietil)-etilendiamin) (Yılmaz ve ark., 2002), $[\text{Zn}(\text{ea})_2(\text{sac})_2]$ (Yılmaz ve ark., 2001) ve $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ (Yılmaz ve ark., 2004) ve $[\text{M}(\text{sac})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{sac}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ ve Zn^{II}) (*bpy*= 2,2'-bipyridin) (Dillon ve ark., 1999; Deng ve ark., 2000; Johns ve ark., 2001) kompleksleri örnek olarak verilebilir.

✓ İlave olarak sakkarinat anyonu, Cd^{II} ve Hg^{II} gibi bazı ağır metal katyonları ile de etkileşime girerek $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{H}_2\text{O})$ (Haider ve ark., 1984) ve $[\text{Hg}(\text{sac})_2]$ (Kamenar ve ark., 1982) ürünlerini oluşturmuştur. Bunlardan $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{H}_2\text{O})$ ilk sıra geçiş metalleriyle izomorf yapıdadır. *N*-bağlı sakkarinato ligantları bulunduran karışık ligantlı Cd^{II} ve Hg^{II} kompleksleri bu bileşiklerden başlanarak hazırlanmıştır ve komplekslerin $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{bpy})_2]$ (Johns ve ark., 2001), $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{HydEt-en})_2]$ (Yılmaz ve ark., 2002), $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ (Yılmaz ve ark., 2004) ve $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{bpy})]$ (Hergold-Brundić ve ark., 1989) yapılarına sahip olduğu bildirilmiştir.

2.5.2. Tek dişli *O*-koordinasyonlu sakkarin kompleksleri

Bir ligant olarak sakkarinat anyonu karbonil ve sülfonil gruplarında bulunan iki farklı verici oksijen atomuna sahiptir. Sülfonil gruplarının bazikliği düşüktür ve nadiren bağa katılır, fakat karbonil gruplarının koordinasyona katılmasına daha sık rastlanır ki burada anyon bir şelat ya da köprü ligant olarak davranır.

Karbonil *O*-atomunun tek dişli koordinasyonu oldukça nadirdir ve genellikle hacimli ya da dallanmış ligantların varlığında gözlemlenir. Bu tip bir koordinasyon, ilk kez V^{II} kompleksinde $\{[\text{V}(\text{sac})_2(\text{py})_4].2\text{thf}$ (*py*= piridin) (Cotton ve ark., 1990)} fark edilmesiyle birlikte $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{py})_4].2\text{py}$ (Quinzani ve ark., 1999) ve $[\text{VO}(\text{OH})(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Hsac}$ (Ferrer ve ark., 1993) kompleksleri için de bildirilmiştir. Geçiş metal iyonlarına sakkarinattaki *O*- verici uçlarının koordinasyonu, *N*- verici uca göre pek sık rastlanan bir şey değildir. *O*-koordinasyonlu yapılara $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{dipyr})_2]$ (*dipyr*= dipiridilamin) (Deng ve ark., 2001), $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{mpy})_2]$ (*mpy*= 2-piridil metanol) (Yılmaz ve ark., 2002) ve son zamanlarda ise $[\text{Co}(\text{pypr})_2(\text{sac})_2]$ (*pypr*= 2-piridinpropanol) (Hamamcı ve ark., 2003) kompleksleri örnek olarak verilebilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. $[Co(pypr)_2(sac)_2]$ kompleksinin yapısı

Diğer yandan, benzer $M-O$ bağları çift dişli şelat ligantlar ile oktahedral kompleksler de gözlenmiştir. $[Ni(sac)_2(aepy)_2]$ (Yılmaz ve ark., 2004), $[Ni(sac)_2(aeppz)_2]$ ($aeppz = N$ - (2-aminoetil)piperazin) (Güney ve ark., 2005), $[Zn(sac)_2(aeppz)_2]$ ve $[Cd(sac)_2(aeppz)_2]$ (Yılmaz ve ark., 2005) bilinen bu tür yapılara örneklerdir. Bu oktahedral komplekslerde, ikincil ligantlar alkilhidroksi ve alkilamino grupları içeren piridin ya da piperazin türevleridir. İki veya üç üyeli C atomlarından oluşan alkil zincirleri, uç verici atomun koordinasyonu sebebiyle kolaylıkla eğilir ve bu nedenle metal merkezi etrafında sterik engel artar. Sakkarinatın N atomu ucundan koordinasyonunun, alkil zincirlerinin uzunluğundaki artıştan dolayı zor olduğu sonucu çıkarılabilir. PPh_3 ve N,N -dimetiletildiamin gibi diğer hacimli ligantların koordinasyonu ise, $[Cu(sac)(PPh_3)_3]$ (Falvello ve ark., 2001) ve $[Ni(sac)_2(dmen)_2]$ (İçbudak ve ark., 2003) komplekslerinde olduğu gibi O -bağlı sakkarinat anyonlarının oluşumu ile sonuçlanır.

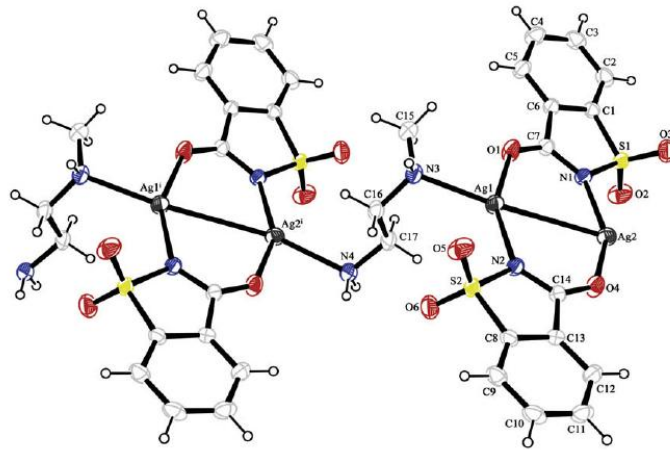
2.5.3. Çift dişli (N, O) ve üç Dişli (N, O, O) sakkarin kompleksleri

Sakkarinat ligantı; iki ya da daha fazla metal iyonu arasında köprü oluşturabilir ya da iki veya üç dişli şelat olarak davrandığında, iki ya da tüm verici uçlarını kullanarak aynı anda koordinasyon yapabilir.

$[Cr_2(sac)_4] \cdot 2thf$ ve $[Cr_2(sac)_4(py)_2] \cdot 2py$ kompleksleri etkileşimin en ilginç dimerik türleridir ki, burada dört sakkarinat iyonu çift dişli (N, O -) olarak iki Cr^{II} iyonu arasında bir köprü vazifesi yaparak iyi bilinen Cr^{II} / karboksilat türlerine benzer bir yapı ortaya çıkartmaktadır (Baran ve Yılmaz, 2006).

İki ve üç dişli koordinasyon biçimleri genellikle Pb^{II} ve Ag^I komplekslerinde gözlenir. Momomerik Pb^{II} [$Pb(sac)_2(H_2O)_2(ophen)$] (*ophen*= *o*-fenantrolin) (Baran ve ark., 2000) kompleksinde iki sakkarinat ligandı çift dişli şelat ligant olarak davranarak sekiz koordinasyonlu bir yapı oluşturmuştur. Dimerik [$Pb(sac)$]. H_2O kompleksi sakkarinatın köprü oluşturduğu literatürdeki ilk örneğidir. Buradaki iki ligant *N*- ve *O*-atomları boyunca Pb^{II} merkezleri arasında çift dişli bir köprü olarak davranır (Jovanovski ve ark., 1988). [$Pb_2(sac)_4(H_2O)_2(bpy)_2$] (Jovanovski ve ark., 1999) kompleksinde ise sakkarinato ligantlarının iki tanesi tek dişli *N*-koordinasyonluyken, diğerleri iki Pb^{II} merkezleri arasında *N*- ve karbonil *O*- atomları aracılığıyla köprü oluşturur.

Ag^I komplekslerinde ise polimerik türlerle karşılaşılır. [$Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-hep)_2$]_n (*hep*= *N*-(2-hidroksietil)piperazin) kompleksi, iki tane köprü sakkarinato ile şekillenen dimerik [$Ag_2(sac)_2$] birimlerinden oluşur. Bu dimerik birimler *hep* ligantları tarafından oluşturulan ek köprülerle üç ya da dört koordinasyonlu Ag^I iyonları bulunduran tek boyutlu bir koordinasyon polimerine dönüşür (Hamamcı ve ark., 2004). [$Ag_2(sac)_2(nmen)$]_n (*nmen*= *N*-metiletilendiamin) (İlker ve ark., 2009) kompleksinde ise aynı *sac* ligantındaki karbonil *O*- atomu ve imino *N*- atomu ile *nmen* ligantının *N* atomunun bağlanmasıyla üç koordinasyonlu Ag^I iyonları oluşur (Şekil 2.8).

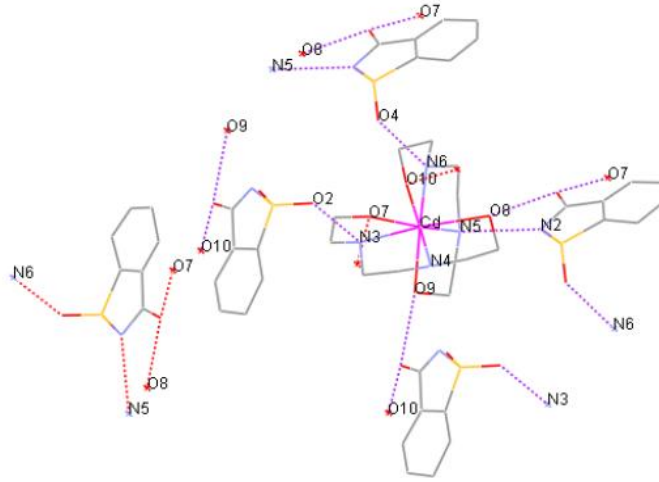


Şekil 2.8. [$Ag_2(sac)_2(nmen)$]_n kompleksinin yapısı

Ayrıca, üç dişli koordinasyon modelinde sakkarinatın tüm verici uçları kullanılarak nadir görülen bir koordinasyon gerçekleşmektedir. [$Ag(sac)$]_n (Weber ve ark., 1993) kompleksi, üç dişli sakkarinato ligantları içeren literatürdeki ilk komplekstir.

[M(*sac*)(H₂O)(*bpy*)₂](*sac*) (M= Mn^{II} (Dillon ve ark., 1999), Co^{II} (Deng ve ark., 2000), Ni^{II} (Johns ve ark., 2001), Zn^{II} (Johns ve ark., 2001; Grupce ve ark., 2001)), [Mn(*sac*)(H₂O)(*phen*)₂](*sac*) (Deng ve ark., 2000), [Cu(*sac*)(*bpy*)₂](*sac*).2H₂O (Hergold-Brundiæ ve ark., 1991) ve [Cu(*sac*)(*dipy*)₂](*sac*).0,25H₂O (Deng ve ark., 2001) komplekslerinde koordinasyon küresinin içindeki sakkarinat *N*-bağlı iken, [Ca(*sac*)₂(H₂O)₂(*Hpyet*)₂](*sac*) (*Hpyet*= 2-etanolpiridinyum katyonu) (Yılmaz ve ark., 2003) kompleksinde, Ca^{II} etrafındaki sakkarinin her ikisi de *O*- koordinasyonludur.

Komplekslerin büyük bir kısmında sakkarinat sadece koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı anyon olarak bulunmaktadır. Anyon kompleks katyonu ile elektrostatik etkileşmelere ilave olarak, *HB* de oluşturur ve kristal yapı paketlenmesini güçlendirir. [Cd(*bishydeten*)₂](*sac*)₂ kompleksinde iki *bishydeten* ligandı tüm verici uçlarını kullanarak sekiz koordinasyonlu bir yapı oluşturmuş (Şekil 2.11), sterik engelden dolayı da sakkarinler tamamlayıcı iyon olarak etki etmiştir (Karadoğan A., 2009).



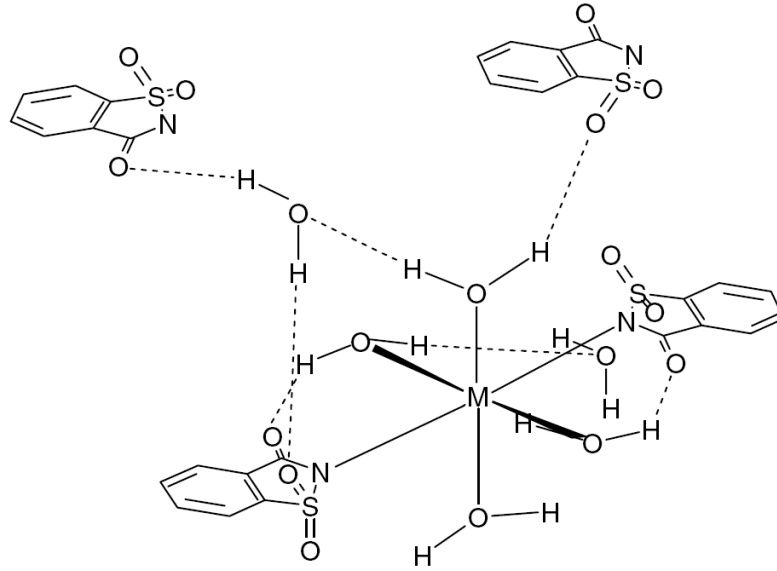
Şekil 2.11. Sekiz koordinasyonlu [Cd(*bishydeten*)₂](*sac*)₂ kompleksinin yapısı

sac'ın koordinasyon küresi dışında bulunduğu diğer örnekler ise; [Cu₂(μ-*ox*)(*bpy*)₂(H₂O)₂](*sac*)₂ (*ox* = okzalot) (Li ve ark., 1995), [M(H₂O)₄(*py*)₂](*sac*)₂ (Jovanovski ve ark., 1998) (M = Co^{II} ve Ni^{II}), [Fe(μ-4,4'-*bpy*)(H₂O)₄](*sac*)₂ (Williams ve ark., 2002), [M(*tea*)₂](*sac*)₂ (M = Sr^{II} (Kazak ve ark., 2003), Mn^{II}, Co^{II} (Topcu ve ark., 2002), Ni^{II}, Zn^{II} (Topcu ve ark., 2001), Cd^{II} ve Hg^{II} (Andac ve ark., 2001)), [M(H₂O)₂(*pyet*)₂](*sac*)₂ (M = Fe^{II}, Cu^{II} (Yılmaz ve ark., 2003), Co^{II} (Yılmaz ve ark., 2002), Zn^{II} (Hamamcı ve

ark., 2002), $[M(dmpy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co^{II}$ (Andac ve ark., 2002), Ni^{II} (Yılmaz ve ark., 2003), Cu^{II} (Johns ve Malik, 2002) ve Zn^{II} (Yılmaz ve ark., 2003), $[M(dien)_2](sac)_2 \cdot H_2O$ ($dien = dietilentriamin$) ($M = Ni^{II}$, Cu^{II} ve Zn^{II}), $[Cd(dien)_2](sac)_2$ (Johns ve Malik, 2002) kompleksleridir.

2.5.6. Sakkarin komplekslerinde hidrojen bağının önemi

Moleküllerarası etkileşimler arasında en etkili olan hidrojen bağı (*HB*), moleküler kümelenme ve moleküler şeklin belirlenmesinde oldukça önemlidir ve anorganikten biyolojik sistemlere kadar uzanan çok sayıda kimyasal sistemlerin temel karakterini oluşturmada oldukça etkilidir (Steiner ve ark., 2002). Şekil 2.12’de görüldüğü gibi sakkarinat, $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($M =$ ilk sıra geçiş metal iyonları) komplekslerinde büyük bir *HB* örgüsüne sahiptir. *HB* oluşturamayan ligantlarla iki ya da daha fazla koordine su molekülünün yer değiştirmesi bu ağ örgüsünü bozunmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.12. $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ komplekslerindeki *HB*'ler

2.5.7. Sakkarin komplekslerinin biyolojik etkileri

Sakkarinin genel özelliklerinde kansorejen etkisinden şüphelenildiğinden bahsedilmiştir. Bu bölümde ise sakkarin komplekslerinin biyolojik, biyokimyasal ve farmakolojik etkilerinden söz edilecektir.

[Zn(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O ve [Cu(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O (Supuran, 1992) kompleksleri ile dioksouranyum^{VI}, oksovanadyum^{IV}, Ce^{IV}, Hg^{II} ve Pb^{II}-sac (Supuran ve ark., 1993) kompleksleri karbonik anhidraz üzerinde inhibitör etki göstermiştir. Aynı zamanda Zn^{II} kompleksinin diş macunlarında katkı maddesi olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir (Christie ve ark., 1991).

Nitroblutetraazolyum/süperoksit indirgeni kullanılarak [M(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O (M= Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} ve Zn^{II}) komplekslerinin O₂⁻ anyonunu dismute etme kabiliyeti olduğu belirlenmiştir (Apella ve ark., 1993). Bunlardan Cu^{II} kompleksi ise redoks özelliği ile desteklenen en önemli dismutat aktiviteyi göstermektedir (Parajon-Costa ve Baran, 1995).

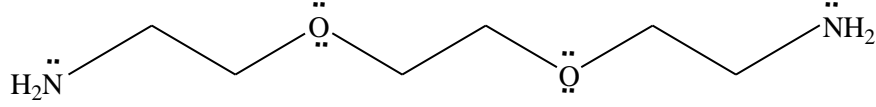
Sülfadiazin içeren Ag^I kompleksinin anti bakteriyel aktivitesi, kısmen polimerik yapıdan ve bu bileşiğin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı gümüşün yavaş salınımından kaynaklanmaktadır (Farrel, 1989; Baran ve ark., 1995).

Yardımcı kristallendiriciler ilaç kimyasında büyük önem taşır. Sakkarin, *HB* verici (*N-H*) ve alıcı (*C=O* ya da *S=O*) olarak davrandığı için iyi bir yardımcı kristallendirici olarak görülmektedir (Fleischman ve ark., 2003). Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazik merkez içeren ilaçlarla yardımcı kristal oluştuğunda, sakkarin zayıf asit olarak etki eder. Böylece yüksek çözünürlüğe sahip sakkarinat tuzları oluşturularak ilaç kimyasında yeni bir genel kullanım önerilebilir (Bhatt ve ark., 2005).

Sakkarinin metal zehirlenmelerinde panzehir özelliği göstermesi ve yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı besin, içecek, diş macunu, gargara ve ilaç sanayisinde kullanımı, sakkarin üzerine yapılan çalışmaların önemini gün geçtikçe artırmaktadır.

2.6. [2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)] (*edbea*)

edbea dört verici uca sahip düz zincirli bir liganttır (Şekil 2.13). Bu ligant *N*- ve *O*-verici uçlarını kullanarak metale koordine olmaktadır.



Şekil 2.13. 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ligandının açık yapısı

1,2-*bis*(2-aminoetoksi)etan ve 1,8-diamino-3,6-dioksaoktan *edbea*'nın diğer sistematik adlarıdır.

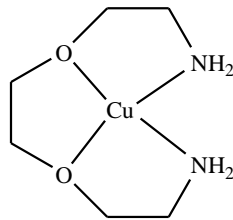
Kapalı formülü: C₆H₁₆N₂O₂

Molekül ağırlığı: 148,2g/mol

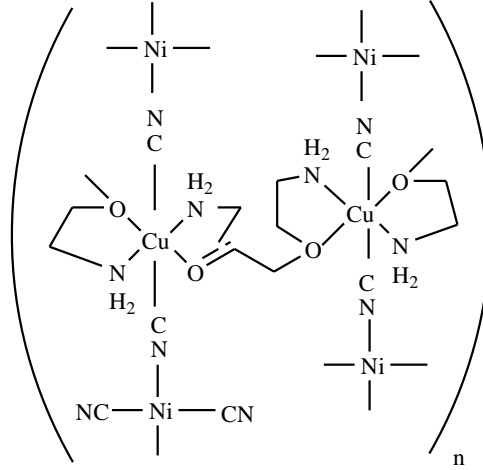
Kaynama noktası: 105-109 °C

Yoğunluğu: 25⁰C de 1,015g/ml

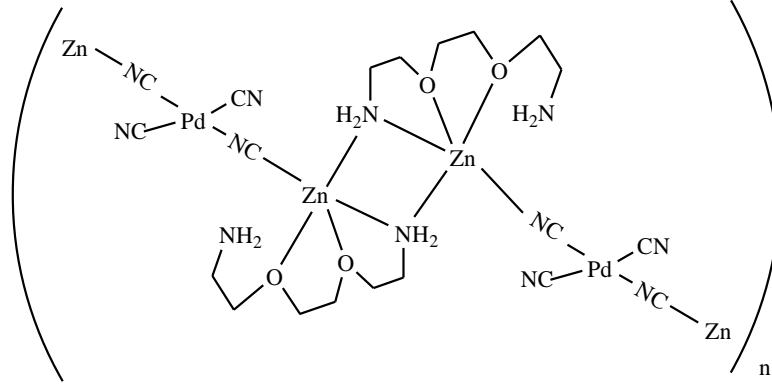
Literatürde, *edbea* ligandının, *N*- ve *O*-verici uçlarını kullanarak farklı koordinasyonlarda davrandığı metal kompleksleri bulunmaktadır. *edbea*'nın gözlenen koordinasyon şekilleri Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



(a) (Salavati-Niasari, 2005; Salavati-Niasari ve Bazarganipour, 2006; Salavati-Niasari ve ark., 2007).



(b) (Şenocak, 2010)



(c) (Şenocak, 2010)

Şekil 2.14. *edbea*'nın bilinen koordinasyon şekilleri

edbea, Şekil 2.14 (a)'da bütün verici uçlarını kullanarak metale koordine olmaktadır. Şekil 2.14 (b)'deki $[\text{Cu}(\textit{edbea})\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde *edbea* bir azot ve bir oksijen ucuyla bir Cu^{II} 'ye koordine olurken, diğer azot ve oksijeniyle de komşu zincirdeki Cu^{II} iyonuna bağlanmaktadır. $[\text{Zn}_2(\textit{edbea})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksinde ise *edbea* $[\text{Cu}(\textit{edbea})\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ polimerik kompleksinde olduğu gibi yine köprü oluşumuna katılmakta, fakat daha farklı tarzda bir köprü oluşumu gerçekleşmektedir [Şekil 2.14 (c)]. Bu komplekste koordine azot atomu komşu Zn^{II} iyonuna da bağlanarak Zn^{II} iyonları arasında bir köprü görevi yapmaktadır. Burada *edbea* Zn^{II} 'ye *N*-, *O*-, *O'*-atomlarıyla bağlanarak üç dişli ligand olarak davranmakta ve amin gruplarından biri koordinasyona katılmamaktadır.

Yapılan literatür incelemelerinde *edbea* ligandının sanayide (optik cihazlar, non-lineer optik, korozyona dayanıklı kaplama yapımında) (Obaya ve ark., 2001; Machocho ve ark., 2003), çevre kirliliğiyle mücadelede (Memon ve Yılmaz, 2001), ilaç endüstrisinde (Song ve ark., 2003), katalizör sentezinde (Madhavaiah ve ark., 2004), sensör yapımında (Bronson ve ark., 2005), gen teknolojisinde (Torre ve ark., 2002) ve tıpta anti tümör ilaç yapımında (Sekine ve ark., 2004) kullanıldığı ortaya çıkarılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

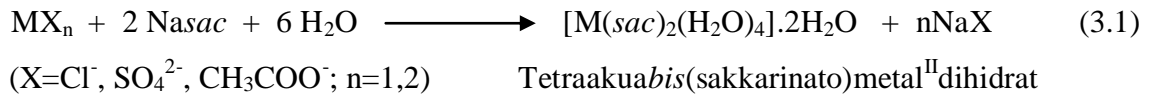
3.1. Materyal

$[M(L)_n(sac)_2]$, $[M(L)(sac)_2(H_2O)]$ veya $[M(L)_n(sac)_2](H_2O)_n$ $\{M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}$ ve $Hg^{II}\}$; *sac*; L= 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*) genel formüllerine sahip çeşitli karışık ligantlı metal sakkarin komplekslerinin sentezinde; *edbea* (Aldrich) ligandı, Na(*sac*).2H₂O (Acros Orphanics), Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka Chemika), NiCl₂.6H₂O (Surchem), CuCl₂(H₂O) (Merck), Cd(CH₃COO)₂.2H₂O (Baker Analyzed) ve HgCl₂ (Fluka Chemika), metal tuzları ve çözücü olarak da saf su, methanol, ethanol, 2-propanol, asetonitril, dietileter kullanılmıştır.

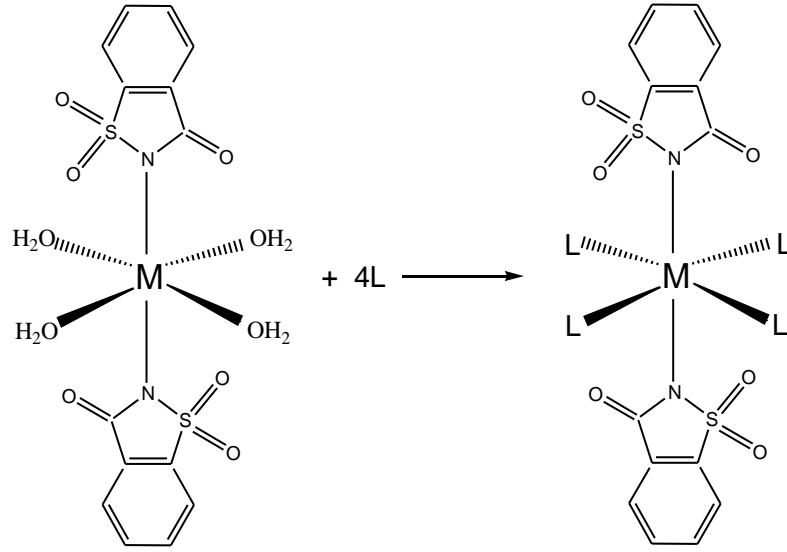
3.2. Yöntem

3.2.1. Karışık ligantlı metal-*sac-edbea* komplekslerinin sentezi

Karışık ligantlı metal-sakkarin komplekslerinin sentezinde çıkış maddesi olarak $[M(sac)_2(H_2O)_4].2H_2O$ $[M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}$ ve $Hg^{II}]$ genel formüllü metal-sakkarinat kompleksleri kullanılmıştır. Eşitlik 3.1'de görüldüğü gibi tetraakua bis(sakkarinato)metal^{II} dihidrat kompleksleri, geçiş metal tuzlarının sulu çözeltilerine sodyum sakkarinin (Nasac) stokiyometrik oranda (1:2) katılması ve yaklaşık 70 °C'de bir süre karıştırılarak ısıtılmasıyla berrak bir çözeltinin elde edilmesi ve bu çözeltinin de oda şartlarında kristallenmeye bırakılmasıyla elde edildi.



Karışık ligantlı sakkarin komplekslerinin sentezinin temeli bu metal sakkarinat komplekslerinin yapısında bulunan 4 mol *aqua* ligantının, uygun çözücüde çözülmüş başka ligantlar ile yer değiştirmesine dayanır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Karışık ligantlı sakkarin komplekslerinin sentezi

Yavaş buharlaşma yöntemi

[M(sac)₂(H₂O)₄].2H₂O (1 mmol) (M= Ni^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}, Fe^{II}, Zn^{II}) kompleksleri 20-25 ml uygun çözücülerde 60-80 °C sıcaklıkta karıştırılarak çözüldü. Oluşan berrak çözelti üzerine 10 ml alkolde (metanol, etanol ya da izopropil alkol) çözünen 2 mmol (0,296 mg) *edbea* ligandı damla damla ilave edildi. Karışım manyetik karıştırıcı üzerinde ~70 °C'de yaklaşık olarak 30 dk. karıştırıldı ve süzülerek oda şartlarında kristallenmeye bırakıldı. Aynı deneysel işlemler 1 mmol (0,148 mg) *edbea* kullanılarak tekrarlandı. Sonuç olarak Fe^{II} ve Zn^{II} sakkarinatın çökmesinden dolayı kristaller elde edilemedi.

Tabakalama yöntemi

Elde edilen Co^{II} ve Cd^{II}-*sac-aqua* kompleksleri metanolde çözüldü ve süzülerek bir tüpe aktarıldı. *edbea* ligandı ise farklı bir çözücüde çözülerek dikkatli bir şekilde tüpe ilave edildi ve üzeri parafilm ile kapatılarak oda şartlarında kristallenmeye bırakıldı. Ortalama üç günde X-ışını analizi için uygun kristaller elde edildi.

3.2.2. Analizlerde kullanılan cihazlar

1. Elde edilen sakkarin komplekslerinin elementel analizleri (C, H, N ve S analizi) İnönü Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan *LECO, CHNS-932* model analiz cihazı ile yaptırılmıştır.

2. Komplekslerin IR spektrumları KBr diskleri hazırlanarak *Jasco FT/IR 430* model spektrofotometre ile 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Analizler Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

3. Sentezlenen komplekslerin UV-Görünür bölge analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü'nde *Jasco V-530 UV-Gör. Bölge spektrofotometresi* kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar 200-900 nm aralığında metanol çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

4. Sakkarin komplekslerinin X-ışını tek kristal yapı analizi için *Rigaku R-AXIS RAPID-S* tabaka görüntüleme difraktometresinde toplanan veriler kullanılmıştır. Veriler grafit-monokromatik ışık kaynağı $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ve saçılma tarama tekniği ile $\Delta\omega = 5^\circ$ ile toplanmıştır. Kristal parametreler en küçük kareler yöntemiyle $F2 > 2\sigma(F2)$ ye bağlı olarak belirlendi. Yapı *SHELXS-97* programı kullanılarak çözüldü ve *SHELXL-97* ile full-matriks en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. Analizler Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yaptırıldı.

5. Komplekslerin termik analizleri *Perkin-Elmer Diamond* model TG/DTA cihazı kullanılarak Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.

Analizler, aşağıda belirlenen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

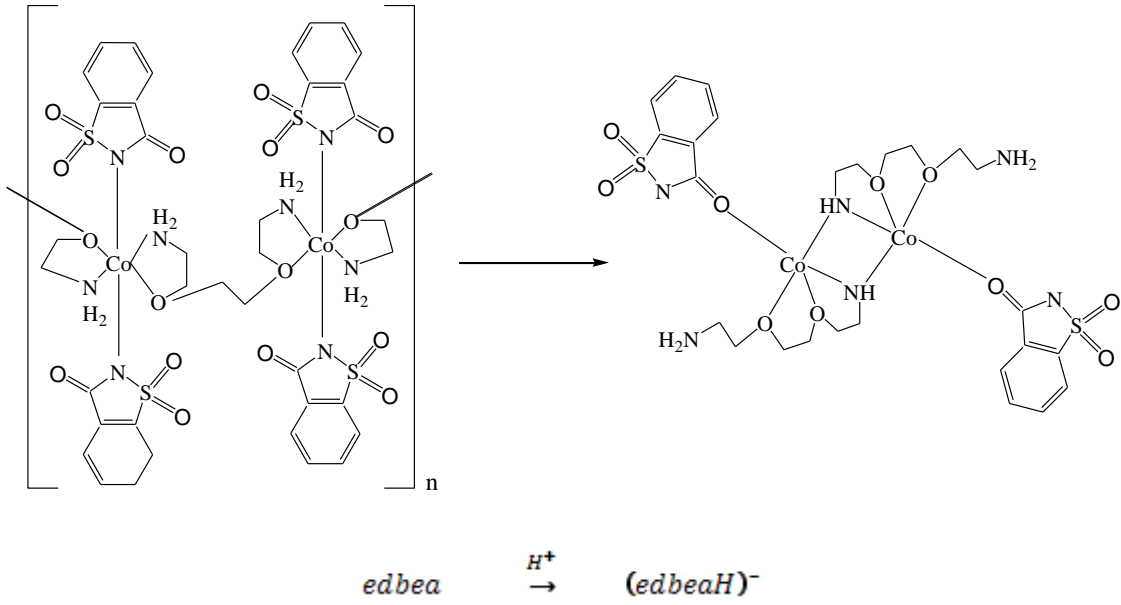
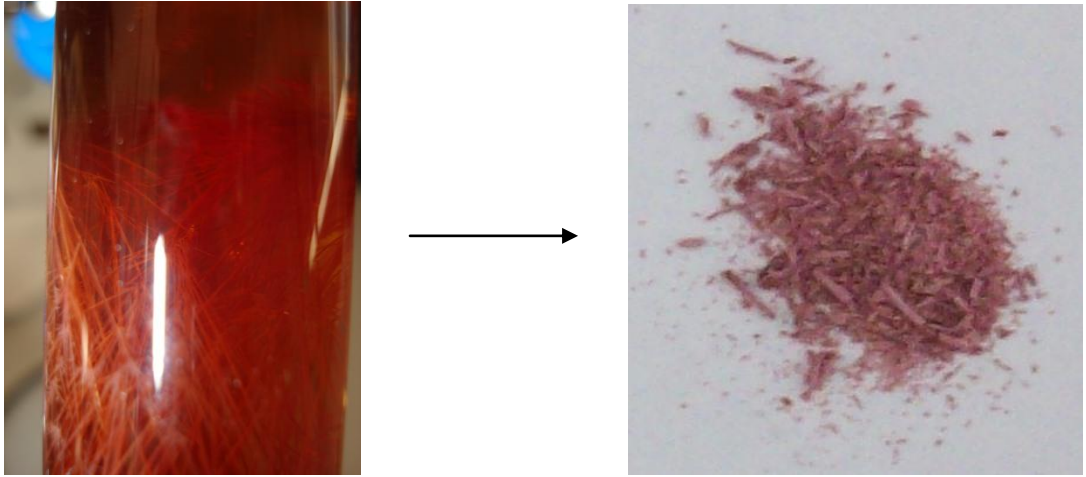
Referans:	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı:	10 $^\circ\text{C}$ / dakika
Kroze:	Platin kroze
Atmosfer:	İnert azot atmosferi
Gaz akış hızı:	200 ml/dakika
Numune miktarı:	5-10 mg aralığı
Sıcaklık aralığı:	35 – 1350 $^\circ\text{C}$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel analiz

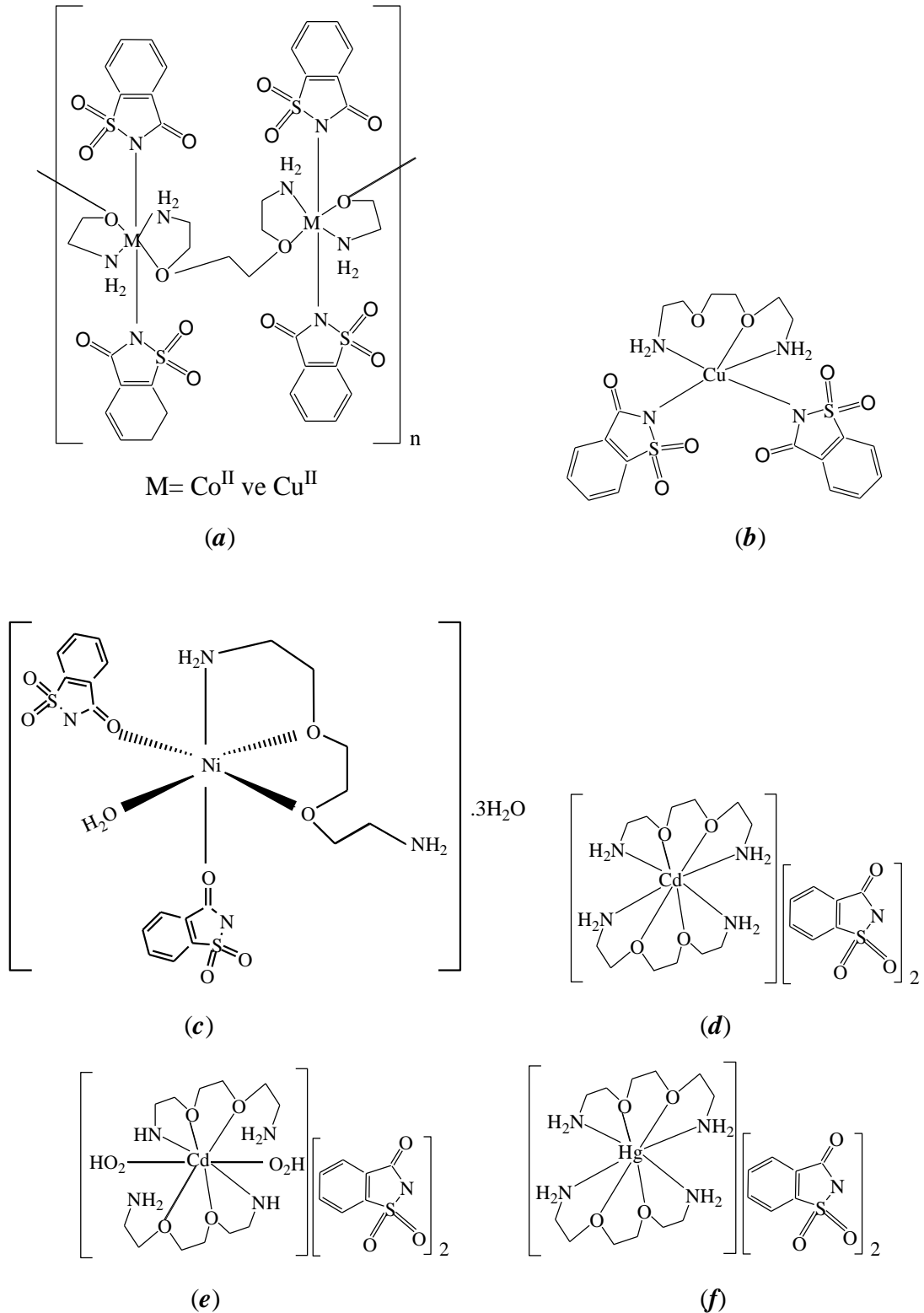
Sentezlenen metal-*sac-edbea* komplekslerinin molekül ağırlıkları, renk, verim ve elementel analiz verileri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede teorik ve deneysel değerler incelendiğinde, Hg^{II} kompleksinde bu değerlerin uyuşmadığı görülür. Analiz bir defa daha denendi ve aynı sonuçla karşılaşıldı. Analiz merkezince, Hg komplekslerinin element analizlerinde tam yanmamadan kaynaklanan problemle karşılaşıldığı, dolayısıyla benzer durumun bu komplekste de ortaya çıktığı ifade edildi. Bu nedenle, deneysel sonuçların teorik değerlerle uyumlu olmamasının normal olabileceği sonucuna varıldı.

Hazırlanan Co^{II} kompleksinin kararsız olduğu tespit edildikten sonra, bu kompleks tabakalama yöntemi ile mutlak metanol içerisinde yeniden elde edilmeye çalışıldı. Co^{II} kompleksinin Şekil 4.1'de görüldüğü gibi çubuk şeklinde şeffaf kristalleri oluşmakta, bu kristaller dış ortama alındıktan kısa bir süre sonra ise matlaşmaktadır. Element analizi için mutlak metanol içerisindeki kristallerin kullanıldığı, ancak analiz için çözelti içerisinde alınmış komplekslerin bozunmaya başlıyor olmaları dolayısıyla deneysel ve teorik değerler arasında bir farklılığın ortaya çıktığı görüldü. Diğer yandan, bu kompleksin termik analizi, hem kristali kullanılarak hem de bu kristaller belli bir süre dışarıda bekletilerek yapılmaya çalışıldı. Literatür bilgileri ışığında (Yılmaz ve ark., 2001 ve Güney, 2008) ve analiz sonuçlarına göre Co^{II} kompleksinin kristal halinin polimerik, bozunmuş halinin ise dimerik olduğu sonucuna varıldı. Bu yaklaşım Çizelge 4.1'deki polimerik ve dimerik Co^{II} için bulunan element analiz sonuçları ile doğrulandı. Bu dönüşümde nötral *edbea*'nın bir protonunu kaybederek anyonik ligant haline dönüştüğü zannedilmektedir.



Şekil 4.1. Co^{II} kristallerinin bozunmasına ait renk değişimi ile polimerik ve dimerik komplekse ait olası yapılar

Elementel ve diğer bazı analiz sonuçlarına göre, polimerik Co^{II} , Cu^{II} ve monomerik Ni^{II} , Cu^{II} komplekslerinde metal:ligant(*edbea*) oranının 1:1, Cd^{II} ve Hg^{II} komplekslerinde ise 1:2 olduğu görüldü. Sentezlenen bu maddelerden uygun tek kristali elde edilenlerin yapıları X-ışını tek kristal analiz sonuçları ile doğrulandı. Buna göre *edbea*; polimerik Cu^{II} kompleksinde *N*- ve *O*-verici uçlarıyla bir Cu^{II} 'ye bağlanırken, diğer *N*'- ve *O*'- uçlarıyla da komşu Cu^{II} 'ye bağlanarak iki metal iyonu arasında köprü oluşumuna katıldığı, monomerik Cu^{II} kompleksinde ise *N*-, *N*'- *O*-verici uçlarıyla üç dişli olarak koordine olduğu, diğer yandan Cd^{II} kompleksinde iki *edbea*'nın herbiri tüm verici uçlarını kullanarak dört dişli ligant olarak bozulmuş oniki yüzlü bir yapının oluşmasına neden olduğu tespit edildi. Elementel ve X-ışını tek kristal analiz sonuçları göz önünde bulundurularak yeni monomerik ve polimerik Cu^{II} ile Cd^{II} *sac* kompleksleri ve elementel analiz, IR ve TA teknikleri ile de Ni^{II} , Co^{II} ve Hg^{II} *sac* komplekslerin olası yapıları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ (a), $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ (b), $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (c), $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ (d), $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{sac})_2$ (e), ve $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ (f) komplekslerinin muhtemel yapıları

Çizelge 4.1. Komplekslere ait elementel analiz sonuçları, verim yüzdeleri ve renkleri

Kompleks	MA (g/mol)	% C		% H		% N		% S		% Verim	Renk
		Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.		
$[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_{11}\text{N}_4\text{Co}$	625,54	38,40	37,38	4,83	4,67	8,96	7,63	10,25	8,57	-	Bordo
$[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Co}_2$	814,11	38,33	37,13	5,44	4,42	10,32	7,83	7,87	8,64	%21	Açık mercan
$[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_{12}\text{N}_4\text{Ni}$	643,31	37,34	36,50	5,01	5,02	8,71	7,82	9,97	9,03	%31	Turkuaz
$[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{Cu}$	576,02	41,70	41,90	4,20	4,17	9,73	9,97	11,13	11,43	%4	Koyu mavi
$[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_4\text{Cu}$	576,02	41,70	41,90	4,20	4,17	9,73	9,97	11,13	11,43	%34	Mavi
$[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Cd}$	809,20	38,59	38,83	5,48	5,32	10,39	10,22	7,93	7,96	%72	Renksiz
$[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Cd}$	773,17	40,39	40,12	5,21	5,08	10,87	10,83	8,29	8,07	%47	Renksiz
$[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{S}_2\text{O}_{10}\text{N}_6\text{Hg}$	861,35	36,25	38,77	4,68	2,72	9,76	6,37	7,45	14,93	%2	Sarı

4.2. IR spektrumu

Elde edilen komplekslerin FT/IR spektrumları ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) KBr ile disk yapılarak kaydedildi ve bu yapılara ait tüm önemli fonksiyonel grupların absorpsiyon bandları belirlendi. Sentezlenen yapılara ait birçok karakteristik bant; sodyum sakkarinat monohidrat ve *edbea* ligantlarının bandlarıyla karşılaştırılarak kompleks oluşumları tahmin edilmeye çalışıldı. Ligant ve komplekslere ait önemli titreşim frekansları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

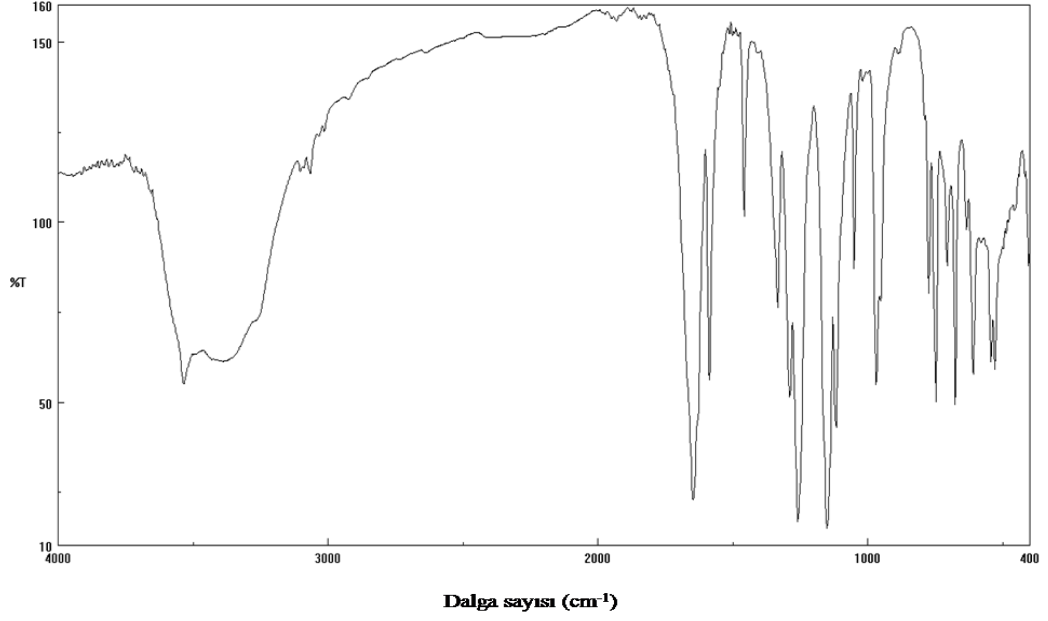
Metal sakkarinatların IR spektrumlarından yararlanılarak yapılan yapısal tartışmalarda genellikle *CO* ve *SO₂* gruplarının gerilme titreşimleri dikkate alınmıştır. Bu gruplardaki oksijenlerin metale koordine olup-olmadığı ya da *HB*’ye katılıp katılmadığı, ilgili gerilme titreşimlerinin daha düşük dalga sayısına kaymasıyla anlaşılabilir (Jovanovski ve Soptrajanov, 1998; Naumov ve Jovanovski, 2001; Tanceva ve ark., 1993). Diğer taraftan, *edbea*’ya ait $3350-3250\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan *N-H* gerilme titreşim bantları ve $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki *C-O-C* gerilme titreşim pikleri karakteristik olduklarından, metal-*sac-edbea* komplekslerinde bu piklerin belirleyicilikleri göz önünde bulundurulmuştur.

Sakkarinata ait tüm komplekslerde, $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında karakteristik $\nu(C=O)$ gerilme titreşimleri çok kuvvetli ve genellikle ikili bant olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürdeki *N*-koordinasyonlu *sac*’ların karbonil gerilme titreşimleri 1660 cm^{-1} üzerinde gözlenmesine rağmen, bazı komplekslerde karbonil grubunun *HB*’ye katılmasından dolayı beklenenden daha düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir. 1590 ve 1450 cm^{-1} ’deki bantlar halka *C-C* titreşimlerine aittir. Asimetrik ve simetrik çok şiddetli *SO₂* gerilme titreşimleri sırasıyla $1269-1288\text{ cm}^{-1}$ ve $1151-1157\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. 500 cm^{-1} ’in altındaki zayıf bantlar *M-N* ve *M-O* titreşimleri olduğu düşünülmektedir.

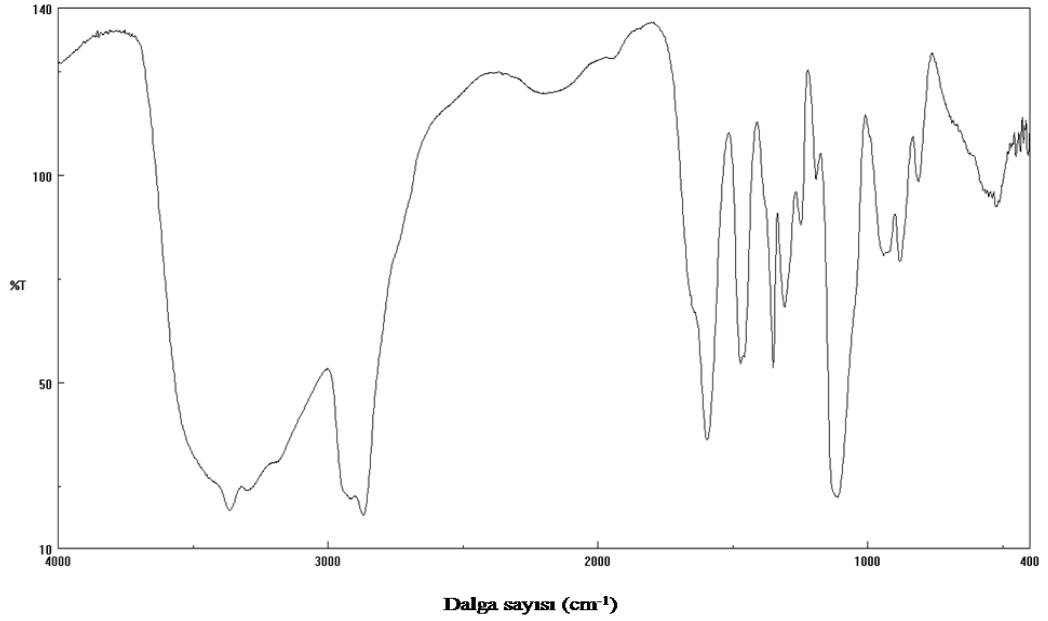
Çizelge 4.2. Nasac.H₂O, edbea ve ilgili komplekslerin önemli IR spektrum verileri

Ligant/Kompleks	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)										
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{CNS})$
<i>edbea</i>	-	3523 3180	2916 2870	1595	1464	-	-	1194	-	-	-
Nasac.H ₂ O	3333	-	3080	-	-	1258	1150	-	1642	1343	950
[Co ₂ (<i>edbea</i> H)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O	3471	3323 3273	2923 2817	1583	1460	1298 1259	1153	1034	1627	1350	949
[Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂) (<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O	3480	3325 3275	2925 2819	1585	1459	1399 1259	1155	1043	1627	1350	952
[Cu(<i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂]	-	3315 3268 3436	2900 2873	1579	1457	1286	1151 1118	1058	1670 1647	1332	960
[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n	-	3311	2969 2931 2883	1589	1457	1282 1247	1145	1112	1654	1326	950
[Cd(<i>edbea</i>) ₂ (OH ₂) ₂](<i>sac</i>) ₂	3548	3343 3299	2958 2925 2877	1579	1455	1261	1149 1099	1064	1647	1336	951
[Cd(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂	3550	3346 3303 3263 3174	2958 2925 2906	1581	1458	1261	1149 1101	1064	1644	1335	949
[Hg(<i>edbea</i>) ₂](<i>sac</i>) ₂	3535	3267 3103 3064	2919 2873	1587	1457	1290 1257	1149 1116	1049	1646	1335	971

Şekil 4.3 ve 4.4’de *Nasac.H₂O* ve *edbea*’ya ait IR spektrumları ve Çizelge 4.2’de de önemli pik değerleri verilmiştir. Elde edilen komplekslerin IR spektrumları incelenerek, bahsi geçen piklerin şiddetlerinde ve kimyasal kayma değerlerinde görülen değişikliklerden metal-*sac-edbea* komplekslerinin yapıları, dolayısıyla da ligantların bağlanma şekilleri tahmin edilmeye çalışıldı.

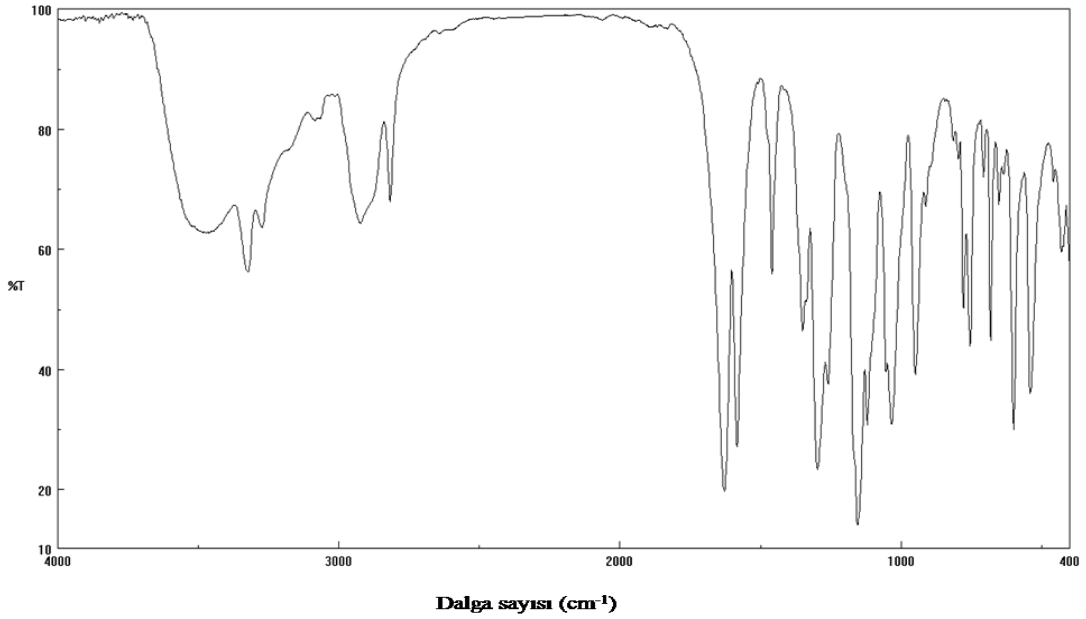


Şekil 4.3. *Nasac.H₂O*’nun kızılötesi spektrumu



Şekil 4.4. *edbea*’nın kızılötesi spektrumu

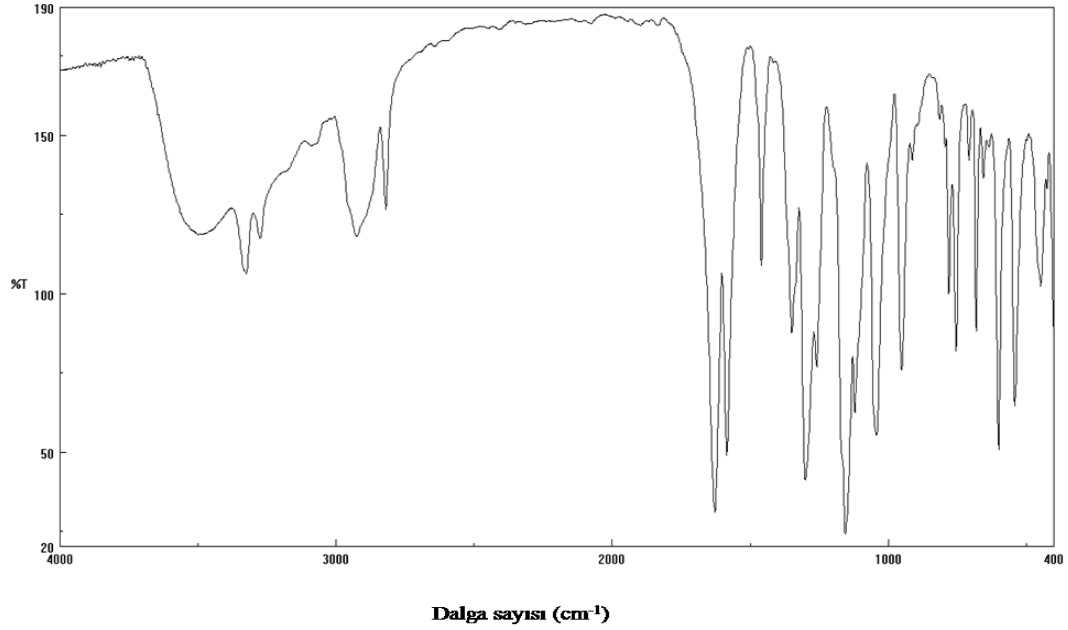
Polimerik Co^{II} kompleksinin kararsız olması nedeni ile IR spektrumu alınamadı. Bozulmuş hali olan dimerik yapının IR spektrumunda, 3473 cm^{-1} de gözlenen yayvan pikin kristal suya ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık 3300 cm^{-1} civarında ortaya çıkan $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşiminin ikiye yarılmış olması, NH gruplarının kimyasal çevrelerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. *Sac*'lara ait karbonil gerilme frekansı 1627 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.5). Bu pik, literatürde bulunan ve yapısı X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılan $[\text{Cu}(\text{pyr})_4(\text{sac})_2]$ (*pyr*= pirazol) (Naumov ve ark., 2001) $\nu(\text{C=O})$; 1626 cm^{-1}) kompleksi ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı frekans değerinde ortaya çıktığı, ayrıca, *sac*'ların karbonil oksijeni üzerinden metale koordinasyonu durumunda CO gerilme titreşim değerinin ortalama 1620 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkıyor olması, $[\text{Cu}(\text{pyr})_4(\text{sac})_2]$ kompleksinde olduğu gibi $[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dimerinde de *sac*'ların metale karbonil oksijeninden bağlanmış olacağı zannedilmektedir.



Şekil 4.5. $[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dimerinin kızılötesi spektrumu

$[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1:1) kompleksine ait spektrumda en dikkati çeken pik, yayvan şekilde 3480 cm^{-1} 'de ortaya çıkan ve koordine su olduğu düşünülen bantdır (Şekil 4.6). 3324 ve 3275 cm^{-1} 'deki ikiye yarılmış olan pik muhtemelen NH_2 gruplarından kaynaklanmaktadır. *edbea*'ya ait $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri 2900 ve 2819

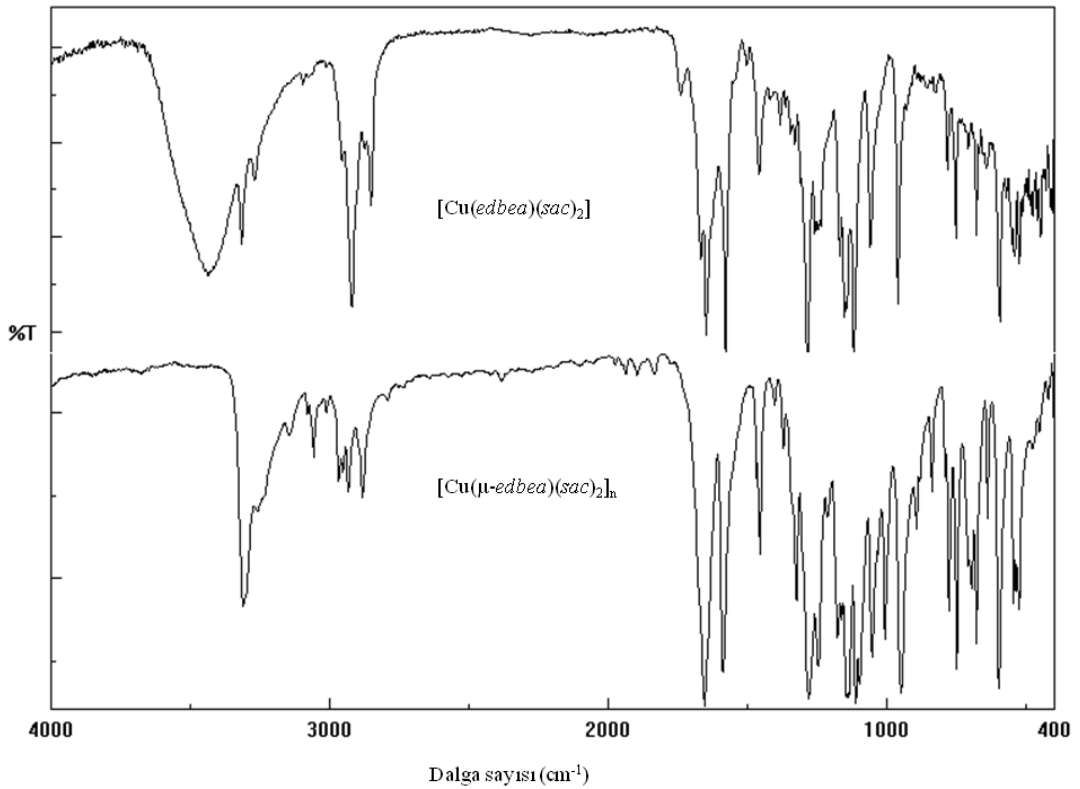
cm^{-1} 'de gözlenirken, *sac*'ların $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşimlerine ait pik ise 1627 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. Bu gerilme titreşim değerinin Co^{II} kompleksi ile aynı olması, Ni^{II} kompleksinde de *sac*'ların karbonik oksijeni üzerinden metale koordine olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.6. $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kızılötesi spektrumu

$[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda 3436 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik *sac*'ın $\text{C}=\text{O}$ oksijeni ile *edbea*'nın NH_2 hidrojeni arasında meydana gelen *HB*'den dolayı *NH* gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilmektedir. Diğer yandan, *sac*'ın $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bantlarının ikiye yarılması, daha önceden de bahsedildiği gibi bu grubun yapmış olduğu *HB*'den kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, *sac*'ların asimetrik sülfonil gruplarına ait gerilme titreşim frekansı 1286 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, simetrik sülfonil gruplarına ait gerilme titreşim bantları 1151 ve 1118 cm^{-1} 'de gözlenmekte, simetrik gruba ait piklerin ikiye yarılması ise hem çevrenin farklılığına hem de yaptığı *HB*'lere atfedilmektedir. *edbea* ligandına ait karakteristik 2900 ve 2873 cm^{-1} 'deki iki pikin *C-H* gerilmesinden, 3315 ve 3268 cm^{-1} 'deki pikler ise NH_2 gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine simetrik ve asimetrik $\nu(\text{CNS})$ gerilme titreşimlerinden asimetrik olan keskin bir pik, simetrik olan ise zayıf şiddette 1332 - 960 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmaktadır. 500 cm^{-1} 'in altındaki pikler ise Cu-N ve Cu-O gerilme titreşimlerine aittir (Şekil 4.7).

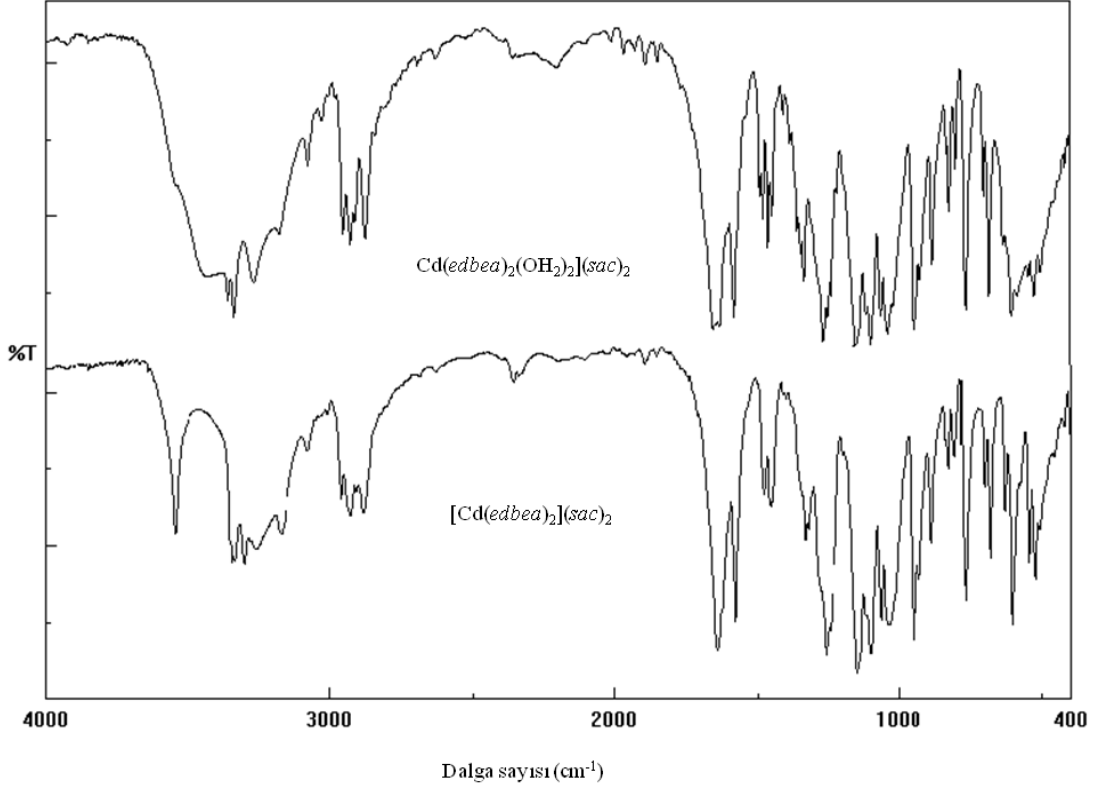
Şekil 4.7’de polimerik $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinin IR spektrumunda görüldüğü gibi, 3311 cm^{-1} ’deki $\nu(\text{NH})$ gerilmesinin tek ve keskin pik olarak çıkması, *edbea*’nın metale her iki azot ucundan da koordine olduğu, dolayısıyla NH_2 ’lerin benzer çevrelere sahip olması ve bu yüzden de pikin daha şiddetli çıktığı söylenebilir. Polimerik yapıdaki CH_2 gruplarına ait *C-H* gerilmelerinin, monomerik Cu^{II} kompleksindekilere göre daha fazla yarılması CH_2 gruplarının polimerik yapıda daha farklı çevreye sahip olduğuna bağlanabilir. Bu komplekste yine monomerik yapıdan farklı olarak, karbonil grubunun frekansı beklenenden daha düşük değerde gözlenmiştir. Bu da muhtemelen *HB*’ye katılmasından dolayıdır. Fakat karbonil gruplarına ait piklerde bir yarılmanın olmaması ve monomerik yapıya göre çok daha şiddetli çıkması *sac*’ların metale simetrik ve *N*-ucundan koordine olduğunun bir göstergesi olabilir. $\nu(\text{SO}_2)$ titreşimleri ise hem molekül içi hem de moleküller arası *HB*’na katıldığından dolayı daha düşük dalga sayısında çıkmıştır. Ayrıca, *edbea* ligantının $\delta(\text{CH}_2)$ eğilme titreşim frekansı 1457 cm^{-1} ’e kayması *HB* etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin tahmin edilen yapısı, X-ışını tek kristal yapısıyla da doğrulanmıştır.



Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ ve $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ komplekslerinin kızılötesi spektrumları

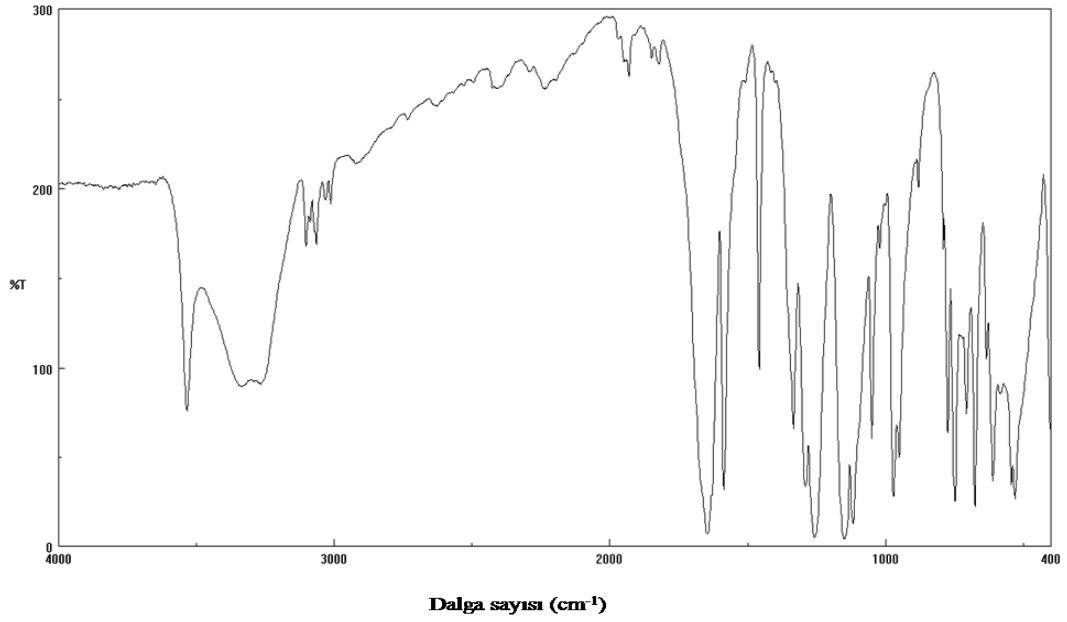
$[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ kompleksinin spektrumu incelendiğinde 3540 cm^{-1} civarında gözlenen omuz şeklindeki bant, yapıda bağlı ya da bu suların *HB*'larına katılması dolayısıyla net gözlenmemiş olabilir. 3343 ve 3299 cm^{-1} 'de görülen keskin ikili pik *edbea*'nın $\nu(\text{NH})$ gerilme titreşimine aittir (Şekil 4.8). Ayrıca $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşiminin 1646 cm^{-1} 'de tek pik vermesi, yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılan $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksindeki karbonil titreşimiyle ($\nu(\text{C}=\text{O})$; 1644 cm^{-1}) karşılaştırıldığında hemen hemen aynı değerde olması, *sac*'ın koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı anyon olarak davrandığına önemli bir delil olabilir.

$[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksine ait spektrumda 3550 cm^{-1} 'deki pik *edbea*'nın *NH* hidrojeni ile *sac*'ın *N*-verici ucuyla yapmış olduğu *HB*'den kaynaklanmış olabilir (Şekil 4.8). Sodyum sakkarinata ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ piki ile bu kompleksin karbonil piki örtüştüğünden dolayı *sac*'ın koordinasyona katılmayıp tamamlayıcı anyon olarak davrandığı düşünülebilir. 3346 - 3174 cm^{-1} aralığında gözlenen çoklu piklerin varlığı ise *edbea*'nın Cd^{II} metaline simetrik bağlanmadığı gösterir.



Şekil 4.8. $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ ve $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ komplekslerinin kızılötesi spektrumları

Şekil 4.9’de verilen $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksine ait spektruma bakıldığında, yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılan $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinin spektrumu ile benzer olduğu görülmektedir. Özellikle *sac*’a ait karakteristik piklerin ve *edbea*’ya ait *N-H* gerilme titreşim piklerinin konum ve değerlerinin birbirine çok yakın olması, $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinin $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksi ile aynı yapıda olduğunu akla getirmektedir.



Şekil 4.9. $[\text{Hg}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinin kızılötesi spektrumu

4.3. UV-Görünür bölge spektroskopisi

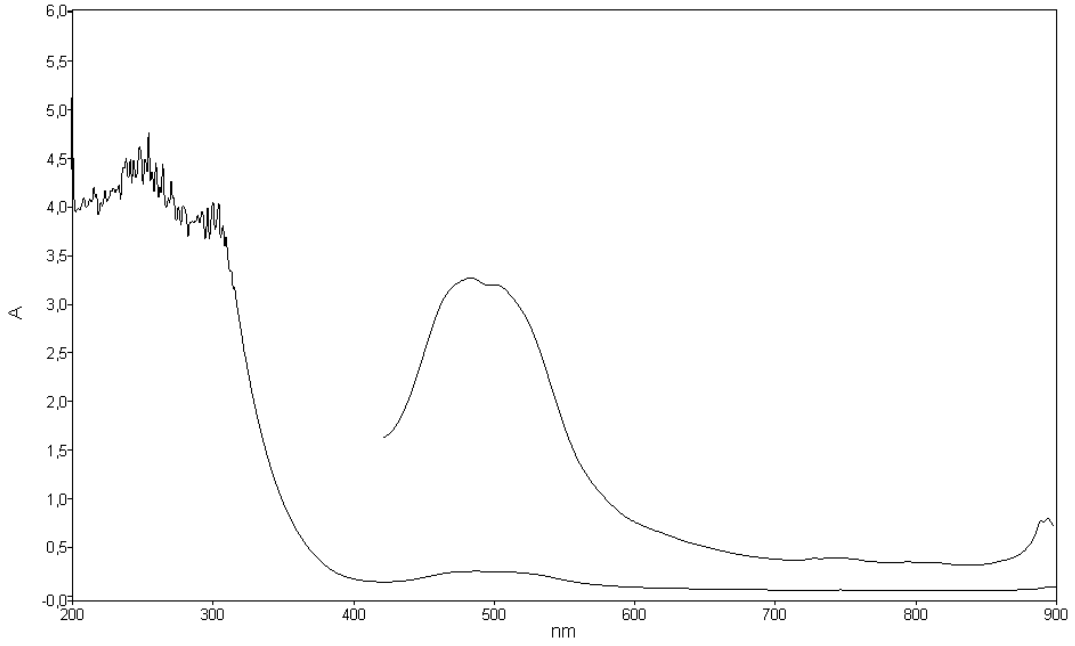
Sentezlenen Ni^{II}, polimerik Co^{II} ve Cu^{II} komplekslerin UV-Gör. spektrumları metanol-etanol karışımında, 3×10^{-3} M çözeltisi hazırlanarak dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyon (A) değeri kaydedildi. UV ve görünür bölgede elde edilen absorpsiyonlara ait değerler Çizelge 4.3’de verilmiştir. 200-350 nm aralığında *sac* ve *edbea* ligandlarına ait başta $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler olmak üzere ligant grup orbitalleri arasındaki diğer geçişlere ve yük transfer geçişlerine, 380-800 nm aralığındaki düşük şiddetlerde ve yayvan olarak çıkan geçişler ise metale ait *d-d* geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Ni^{II}, polimerik Co^{II}- ve Cu^{II}-*sac-edbea* komplekslerinin UV-Gör. değerleri

Kompleksler	$\lambda_{\max}(\text{nm}); \varepsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})^a$	
	Ligant	<i>d-d</i>
[Co(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n .3H ₂ O	248 (1543), 255 (1585), 260 (1487), 271 (1407)	487 (87), 506 (85), 753 (23)
[Ni(<i>edbea</i>)(OH ₂)(<i>sac</i>) ₂].3H ₂ O	231 (1387), 241 (1449), 252 (1401), 263 (1365), 280 (1311)	384 (37), 638 (23), 757 (17)
[Cu(μ - <i>edbea</i>)(<i>sac</i>) ₂] _n	198 (1456), 216 (1346), 236 (1393), 259 (836)	660 (18), 746 (19)

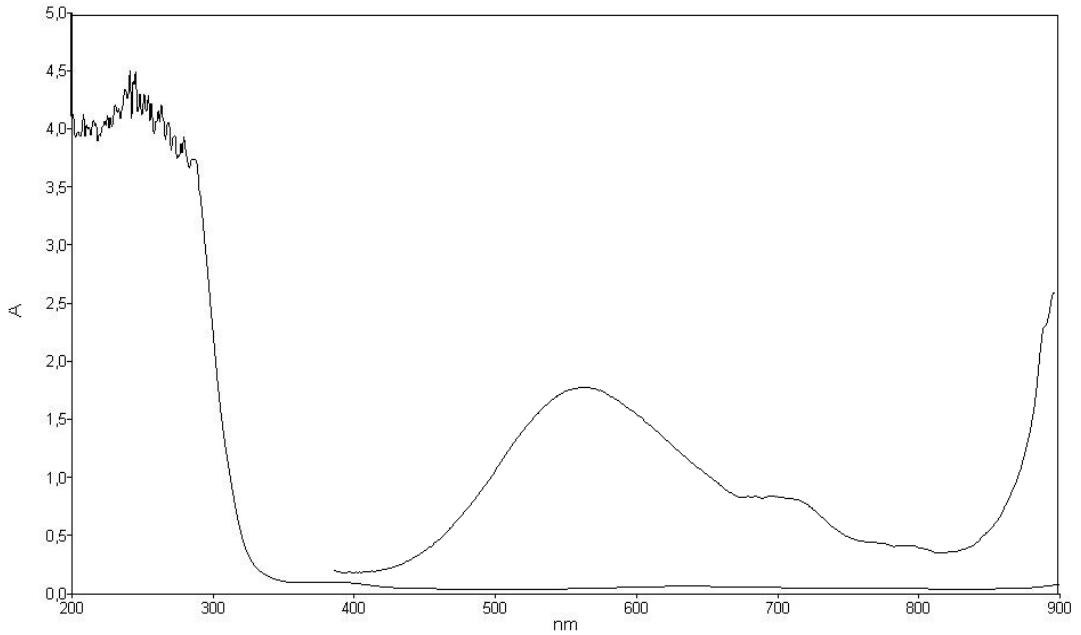
^a ε değeri parantez içinde verilmiştir.

Polimerik Co^{II}, nin elektronik spektrumu mutlak metanollü çözeltisi hazırlanarak alındı. d^7 yapılı Co^{II} kompleksine ait elektronik spektrumu incelendiğinde görünür bölgede 753, 506 ve 487 nm’de üç absorpsiyon spektrumunun olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). Elementel ve termik analiz sonuçlarına göre oktahedral yapıda olduğu tahmin edilen bu komplekste görünür bölgede ortaya üç pikin sırasıyla ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ ve ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir.



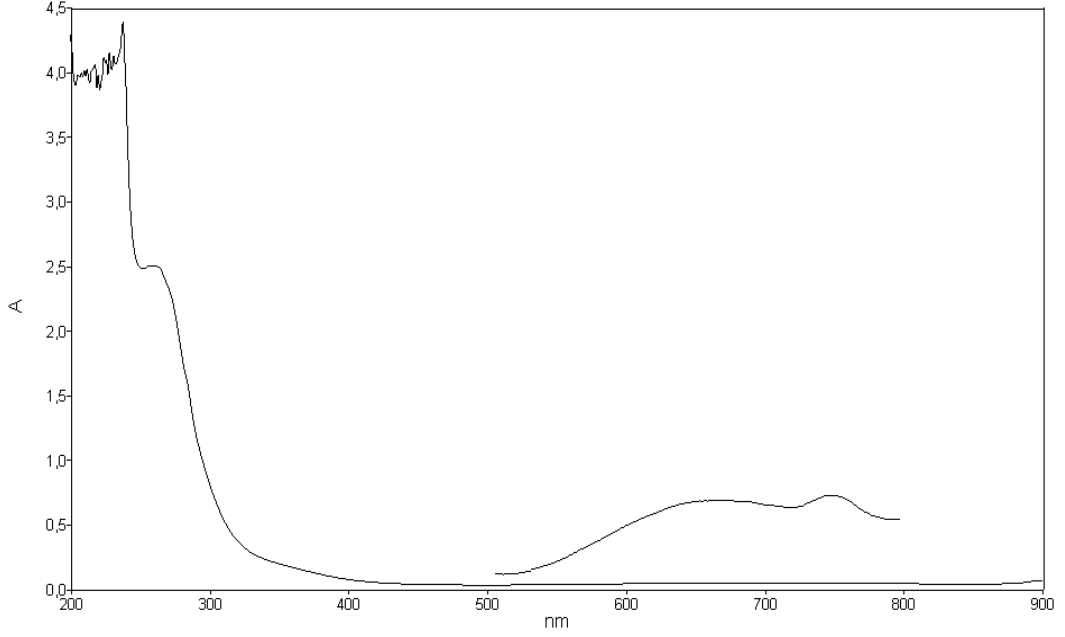
Şekil 4.10. $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Gör. spektrumu

Şekil 4.11’de d^8 yapılı Ni^{II} kompleksinin UV-Gör. spektrumu verilmiştir. Görünür bölgede; 757 nm’deki soğurmanın ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, 638 nm’deki absorbanın ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ ve 384 nm’deki geçişin ise ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ terim sembolleri arasında üç elektron geçişine karşılık geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.11. $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Gör. spektrumu

d^9 yapılı Cu^{II} kompleksinin UV-Gör. spektrumu incelendiğinde görünür bölgede 660 ve 746 nm’de iki soğurma bandının olduğu görülür (Şekil 4.12). Bu bantlardan 660 nm’de olanının ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ terim sembolleri arasında tek elektronun geçişine, 746 nm’dekinin ise *Jahn-Teller* etkisine, yani tetragonal bozunmaya karşılık gelen zayıf bir geçişe ait olduğu düşünülmektedir.



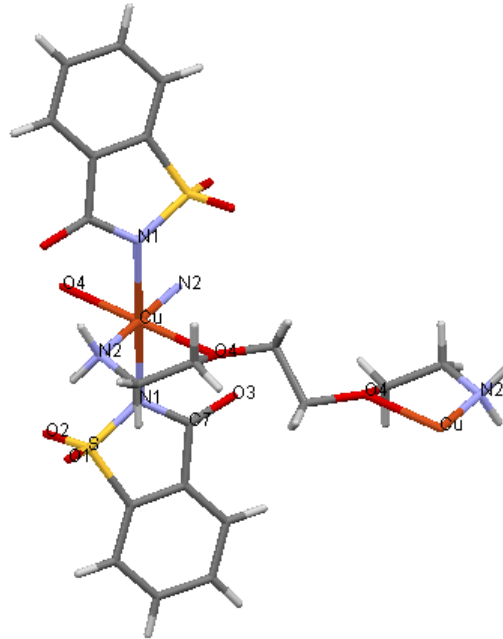
Şekil 4.12. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksinin UV-Gör. spektrumu

4.4. X-ışını tek kristal incelemeleri

Uygun tek kristalleri elde edilebilen metal-*sac-edbea* komplekslerinin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Bu bölümde Cu^{II} ve Cd^{II} komplekslerine ait kristal yapı çalışmalarıyla ilgili kristalografik sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Zincir-poli-[di-sakkarinato-1 κ N- μ -2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) 1:1' κ^4 N, O: N', O'] bakır^{II} kompleksinin kristal yapısı, $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$

PI uzay grubuna sahip olan μ -2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)(sakkarinato)bakır^{II} kompleksinin X-ışını tek kristal yapısı Şekil 4.13'de verilmiştir. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ polimerik komplekste Cu^{II} iyonu, bir *edbea* ve iki *sac* anyonuyla koordine olmuştur. *Sac*'ın koordinasyonu, literatürde en yaygın bağlanma şekli olan deprotonlanan azot atomu üzerinden tek dişli olarak gerçekleşirken, *edbea* bir azot ve bir oksijen ucuyla Cu^{II} 'ye koordine olurken, diğer azot ve oksijeniyle de komşu zincirdeki Cu^{II} iyonuna bağlanmaktadır. Her bir Cu^{II} iyonu *edbea*'daki *N*-, *O*-, *N'*-, *O'*- ve iki *sac* ligandından gelen iki *N*- tarafından oluşturulan CuN_4O_2 çevresine sahiptir. Komplekse ait önemli kristalografik ve analiz parametreleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksinin Mercury 2.4'le elde edilen moleküler yapısı

Çizelge 4.4. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksine ait kristallografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

<i>Kristal bilgileri</i>	
Formül Birimi	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{SCu}_{0.5}$
Formül ağırlığı / F(000)	288,05 / 297
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P1</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	7,443(5) 7,905(5) 11,465(5)
α, β, γ (°)	100,02(5) 100,781(5) 113,868(5)
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	582,1(6) Å ³ / 2
Dx (Mg/m ³) / μ (mm)	1,643 / 1,173
Renk / biçim	Açık mavi / blok
Kristal boyutları (mm)	0,12x0,14x0,17
<i>Veri toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	Rigaku R-Axis Rapid-S
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,93-26,42°
Soğurma düzeltmesi	multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	12893
Bağımsız yansıma sayısı	2389
<i>h, k, l aralığı</i>	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$
Geçirgenlik faktörü T_{\min}, T_{\max} (%)	0,789, 0,896
R_{int}	0,128
<i>Aritim parametreleri</i>	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı	1854
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	160
R_1 ve wR_2 değerleri	0,0843 ve 0,1879
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0494P)^2]$	$P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	0,992, 0,000
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,425, -0,591

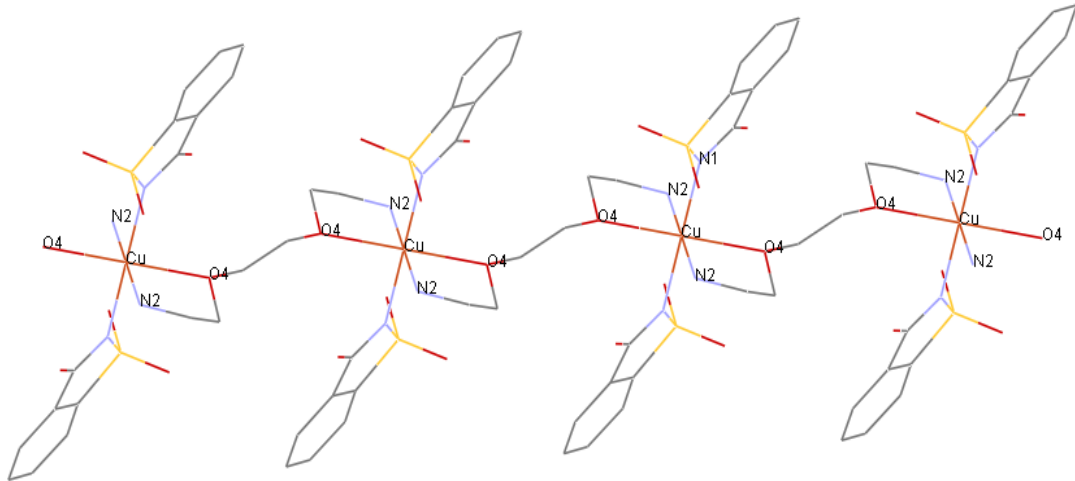
Komplekse ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Ekvatoryal çevreyi oluşturan Cu-N2 ve Cu-O4 ile eksenel çevreyi oluşturan Cu-N1 bağ uzunluklarına bakıldığında kompleksin ideal oktahedral yapıdan önemli derecede saptığı görülür. Bu sapma, d^9 yapısında görülen *Jahn-Teller* etkisinden yani tetragonal olarak bir bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, ekvatoryal konumdaki Cu-O4 bağının [2,324(3) Å] yine aynı konumdaki Cu-N2 bağından [1,983(3) Å] oldukça büyük olması Cu-O4 yönünde oluşan zincirin daha gergin olmasına, dolayısıyla da bu yöndeki bağın uzamasına bağlanmaktadır. Benzer bir durum daha önce literatüre kazandırılan $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ polimerik yapıda da gözlenmiştir [Cu-O1;

2,520(7) Å Cu-O2; 2,579(7) Å ve Cu-N5 [2.004(7) Å] (Şenocak, 2010). Diğer taraftan, oktahedral çevredeki bağ açılarından da ideal düzgün sekizyüzlü yapıdan önemli bir sapmanın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları

Bağ uzunlukları(Å)		Bağ açıları(°)	
Cu-N1	2,184(3)	N2-Cu-N2	180,00(13)
Cu-N2	1,983(3)	O4-Cu-N2	101,75(12)
Cu-O4	2,324(3)	O4-Cu-N2	101,75(12)
		O4-Cu-O4	180,000(1)
		N1-Cu-N1	180,000(1)
		N1-Cu-O4	92,27(12)
		N1-Cu-O4	87,73(12)
		N1-Cu-N2	93,08(13)
		N1-Cu-N2	86,92(13)

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksinde, iki farklı *edbea* N2 ve O4 uçlarıyla oktahedral geometrinin karedüzlem kuşağını oluştururken, aynı zamanda her iki bakıra bağlanıp köprü oluşturarak polimerik bir yapı meydana gelmektedir. Diğer taraftan, polimerik zincirde iki *sac* ise N1 uçlarıyla aksenal konumları işgal ederek her bir Cu^{II} de sekizyüzlü çevreyi tamamlamaktadır.



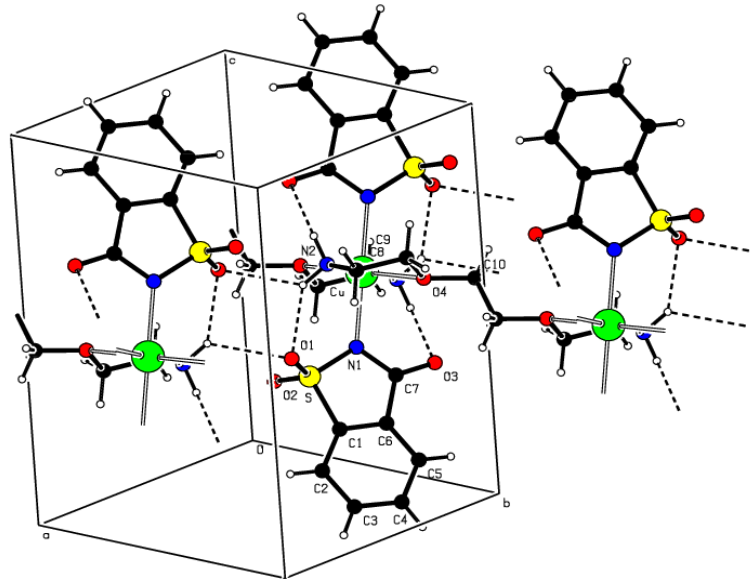
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksinin polimerik yapısı

Eksenel konumlarda bulunan *sac*'ların bağı katılmayan sülfonil oksijenleri (O1) ile *edbea*'nın bağlı azot atomundaki (N2) ve diğer *sac*'daki bağı katılmayan karbonil oksijeni (O3) arasında molekül içi, nötral liganda ait bağı *NH* hidrojeni ile komşu zincirdeki sülfonil oksijeni (O1) arasında ise moleküller arası *HB* oluşmaktadır. Bu *HB*'ler sayesinde bir boyutlu (*1D*) polimerik zincirler birbirlerine bağlayarak üç boyutlu bir (*3D*) yapı oluşmakta ve daha kararlı bir yapı ele geçmektedir. Ayrıca *HB* uzunluklarına baktığımızda, molekül içi bağların moleküller arası bağlardan beklendiği gibi daha kuvvetli olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6). Şekil 4.15'de *HB*'lerin de gösterildiği birim hücre yapısı verilmiştir.

Çizelge 4.6. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksine ait *HB* bağı uzunlukları ve açıları (\AA , $^\circ$)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	$\angle \text{D-H...A}$
N(2)–H(2A)...O(3) ⁱ	0,90	2,12	2,895(5)	144
N(2)–H(2B)...O(1) ⁱ	0,90	2,16	2,904(5)	140
N(2)–H(2B)...O(1) ⁱⁱ	0,90	2,40	3,038(6)	128'
C(10)–H(10B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,97	2,48	3,446(7)	172

Simetri kodu: i = -x,1-y,1-z ; ii = 1-x,1-y,1-z ; iii = -1+x,y,z



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksine ait *HB* gösterimleri ve birim hücre yapısı

4.4.2. [Di-sakkarinato-1κN-2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)-1κ³ N, N', O]bakır^{II}, [Cu(edbea)(sac)₂]

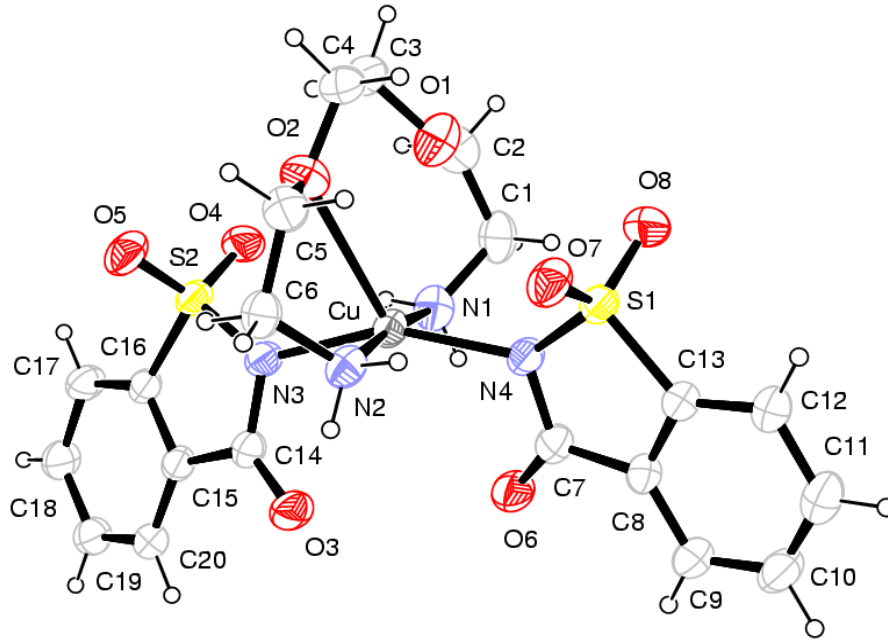
Beş-koordinasyonlu kompleksler, Cu^{II}'nin koordinasyon esnekliğinden dolayı bu katyonla elde edilebilir (Baran ve Yılmaz, 2006). Monomerik birime sahip [Cu(edbea)(sac)₂] kompleksinde Cu^{II}, iki anyonik *sac* ve bir nötral *edbea* ligandının oluşturduğu beş koordinasyonlu bozulmuş karepiramidal bir çevreye sahiptir. Bu yapıda, *sac*'lar Cu^{II}'ye *N* ucu ile tek dişli koordine olurken, *edbea* *N*, *N'* ve *O* uçları ile üç dişli olarak bağlanmakta ve CuN₄O simetri merkezi oluşmaktadır. İki *sac* ve bir *edbea*'nın iki azot ucu kare düzlem yapıyı oluştururken, piramidal yapının eksen konumunda *edbea*'nın oksijeni bulunmaktadır (Şekil 4.16). Çizelge 4.7'de verilen önemli kristalografik parametrelerden kompleksin *PI* uzay grubunda triklinik bir kristal sisteme sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. [Cu(edbea)(sac)₂] kompleksine ait kristalografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

<i>Kristal bilgileri</i>	
Formül Birimi	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₈ S ₂ Cu
Formül ağırlığı / F(000)	576,09 / 594
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>PI</i>
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	8,275(5) 11,922(5) 12,341(5)
α, β, γ (°)	108,355(5) 93,969(5) 94,168(5)
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	1147.0(10) Å ³ / 2
Dx (Mg/m ³) / μ (mm)	1,668 / 1,190
Renk / biçim	Koyu mavi / blok
Kristal boyutları (mm)	0,10x0,12x0,16
<i>Veri toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	Rigaku R-Axis Rapid-S
θ _{min} - θ _{max}	2,1 - 26,4°
Soğurma düzeltmesi	Multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	25335
Bağımsız yansıma sayısı	4704
<i>h, k, l</i> aralığı	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Geçirgenlik faktörü T _{min} , T _{max} (%)	0,840, 0,920
R _{int}	0,107

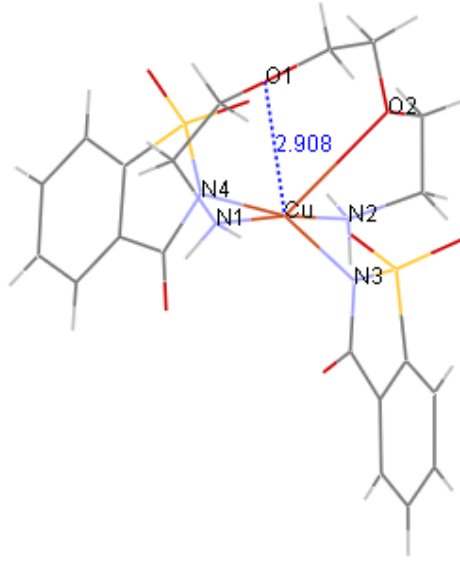
Çizelge 4.7. [Cu(*edbea*)(*sac*)₂] kompleksine ait kristallografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler (Devam)

<i>Aritım parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	3396
[$I \geq 2\sigma(I)$]	
Aritılan parametre sayısı	316
R ₁ ve wR ₂ değerleri	0,0833 ve 0,0588
$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0494P)^2]$	$P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
S, (Δ/σ) _{max}	1,020, 0,000
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0,658, -0,710



Şekil 4.16. [Cu(*edbea*)(*sac*)₂] kompleksinin moleküler yapısı

[Cu(*edbea*)(*sac*)₂] kompleksinde karedüzlem ekseni oluşturan Cu-N_{*edbea*} ve Cu-N_{*sac*} bağ uzunlukları karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Cu-N_{*sac*} bağlarının Cu-N_{*edbea*} bağlarından biraz daha uzun olması *edbea*'nın sterik engeline bağlanabilir. Benzer şekilde, yine sterik engelden dolayı *edbea*'nın O1 ucu ile Cu^{II} arasındaki uzaklık Cu-N1 ve Cu-N2 bağ mesafelerine göre oldukça fazla, Cu-O2 bağ mesafesine göre ise önemli derecede daha büyük olup, dolayısıyla da O1 ucunun koordinasyonu gerçekleşmemektedir (Şekil 4.17). Komplekse ait önemli bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinde sterik engele bağlı Cu-O1 mesafesinin gösterimi

Çizelge 4.8. $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları

Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Cu-N1	2,004(4)	N1-Cu-N2	173,18(16)
Cu-N2	1,993(4)	N3-Cu-N4	155,09(14)
Cu-N3	2,034(4)	N1-Cu-N3	90,17(15)
Cu-N4	2,036(3)	N2-Cu-N4	89,11(14)
Cu-O2	2,744(4)	N2-Cu-N3	89,32(15)
		N1-Cu-N4	88,48(15)
		O2-Cu-N1	117,15(5)
		O2-Cu-N2	69,62(7)
		O2-Cu-N3	86,86(5)
		O2-Cu-N4	115,72(6)

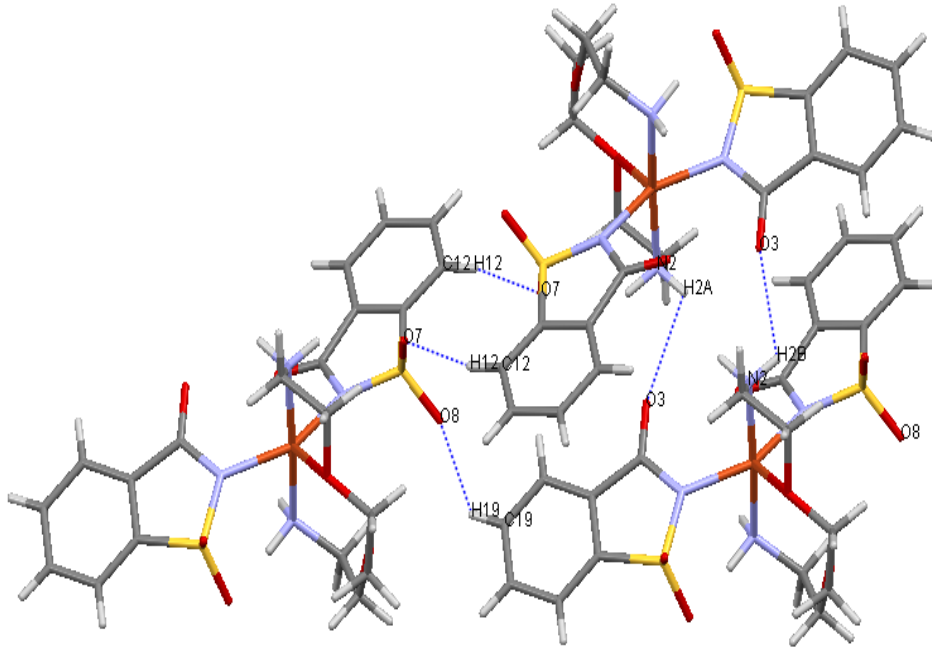
Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, N1-Cu-N2 bağ açısı 180 dereceden önemli, N3-Cu-N4 bağ açısı ise oldukça büyük bir sapmaya uğramakta, diğer taraftan N1-Cu-N3 ve N4-Cu-N2 açıları ise 90 dereceden azda olsa bir sapma göstermektedir. Bu sapmalardan, yapının ideal karepiramidal yapıdan uzaklaştığı, bu değişimin ise hem *edbea* hem de *sac*’ların bu çevrede oluşturdukları sterik engele bağlı olarak gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Ayrıca, O2-Cu-N3_{sac} ve O2-Cu-N4_{sac} bağ açıları arasındaki önemli fark, her iki *sac* çevresinin *edbea* ligandının koordinasyonuna bağlı olarak ortaya çıkan farklılıktan kaynaklanmış olabilir.

Sac'ın bağı katılmayan karbonil oksijeni (O3) ile *edbea*'nın N2 hidrojeni ve *sac*'lara ait halkadaki CH (C12 ve C19) hidrojenleri ile diğer moleküldeki *sac*'ın sülfonil grubundaki her iki oksijeni (O7 ve O8) arasında moleküller arası *HB* oluşmakta [Şekil 4.18(a)], böylelikle molekül daha kararlı bir hal alarak üç boyutlu birim örgü hücresi ele geçmektedir [Şekil 4.18(b)]. Çizelge 4.9'a bakıldığında N(2)–H(2B)...O(3)ⁱ etkileşimine ait *D...A* mesafesinin C(12)–H(12)...O(7)ⁱ ve C(19)–H(19)...O(8)ⁱⁱ etkileşimlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir.

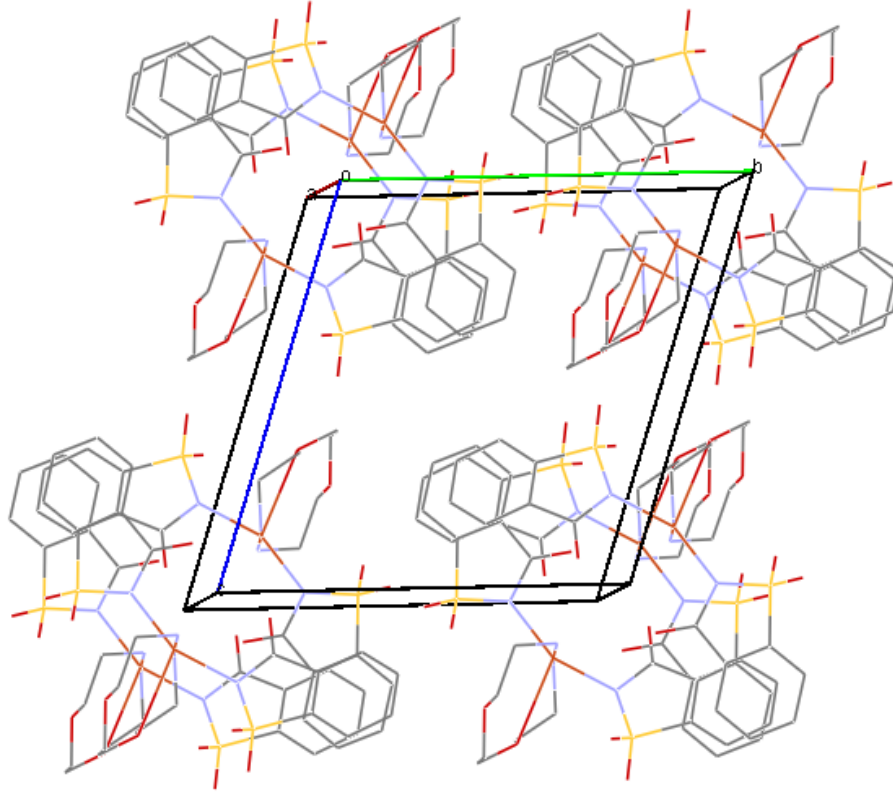
Çizelge 4.9. [Cu(*edbea*)(*sac*)₂] kompleksine ait *HB* uzunlukları ve açıları (Å,°)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	< <i>D-H...A</i>
N(2)–H(2B)...O(3) ⁱ	0,90	2,56	3,031(5)	113
C(12)–H(12)...O(7) ⁱ	0,93	2,52	3,402(6)	159
C(19)–H(19)...O(8) ⁱⁱ	0,93	2,42	3,132(6)	133

Simetri kodu: i = -x, -y, 2-z ; ii = -x, 1-y, 2-z ; iii = x, -1+y, z



(a)



(b)

Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinde HB gösterimleri (a) ve birim hücre yapısı (b)

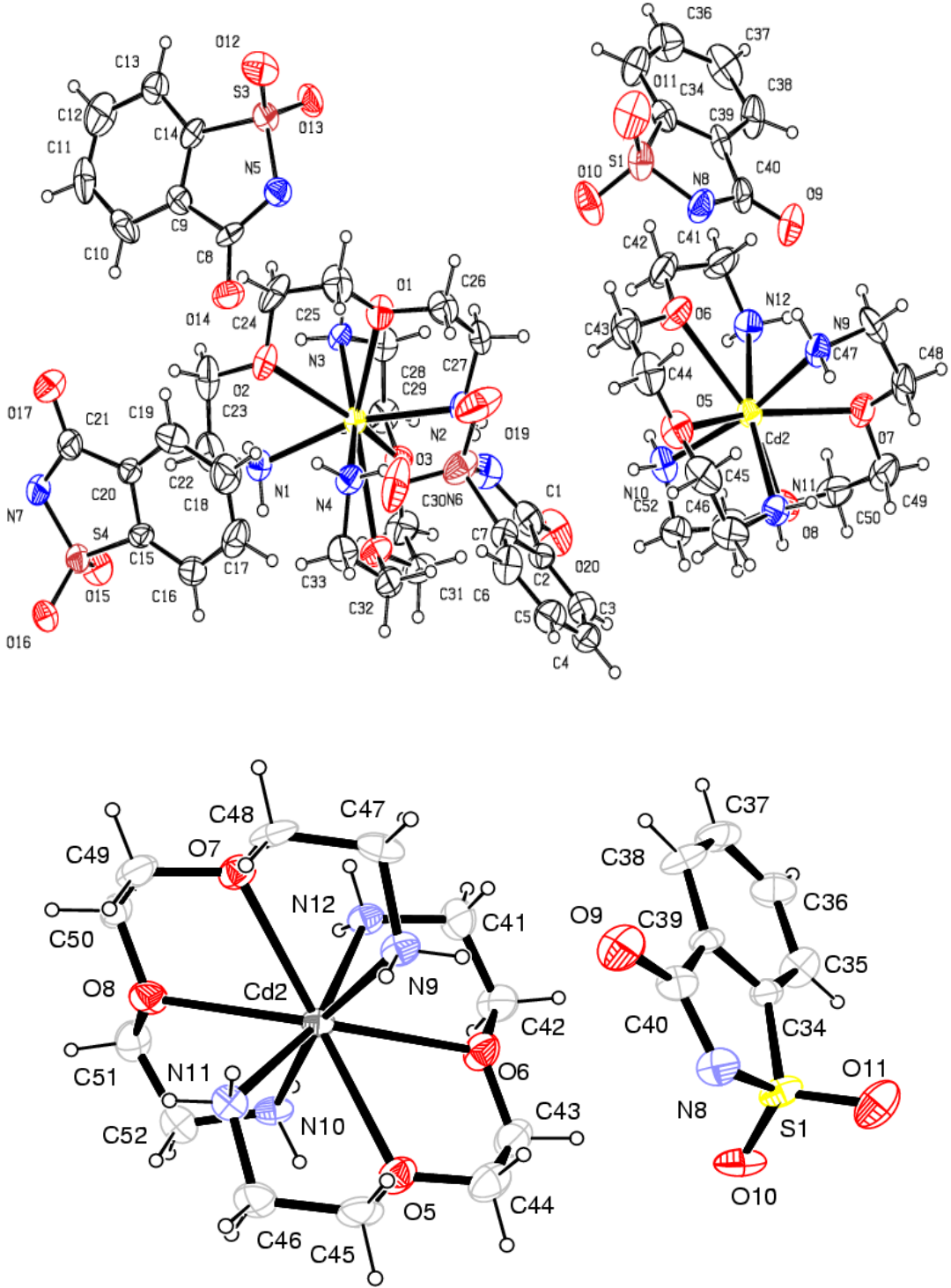
4.4.3. *Bis*[2,2'-(etilendioksi)*bis*(etilamin)-2κ⁴ N, N', O, O']kadmium^{II}sakkarin'in kristal yapısı, $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$

$[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinin Şekil 4.19'da gösterilen yapısında Cd^{II} iyonu, *edbea* ligandlarından gelen dört azot ve dört oksijen atomu ile CdN_4O_4 çevresinin olduğu sekiz koordinasyonlu, onikiyüzlü bir yapıya sahiptir. *Sac*'lar ise, koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı anyonlar olarak yük denliğini sağlamakta, böylelikle nötral bir kompleks ele geçmektedir. Komplekse ait önemli kriptalografik veriler Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksine ait kristalografik bilgiler, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

<i>Kristal bilgileri</i>	
Formül Birimi	$\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Cd}_2$
Formül ağırlığı / F(000)	1546,4 / 3184
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P 2_1/a$
Birim hücre boyutları	
a, b, c (Å)	9,5600(5) 10,9790(5) 14,6640(5)
α, β, γ (°)	90,000(5) 107,80(5) 90,000(5)
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	6702,04(20) Å ³ / 4
Dx (Mg/m ³) / μ (mm)	1,53 / 0,837
Renk / biçim	Parlak beyaz / blok
Kristal boyutları (mm)	0.18 x 0.14 x 0.11
<i>Veri toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 θ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,2 – 26,5°
Soğurma düzeltmesi	multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	39280
Bağımsız yansıma sayısı	13649
h, k, l aralığı	$-18 \leq h \leq 18, -31 \leq k \leq 31, -19 \leq l \leq 23$
Geçirgenlik faktörü T_{\min}, T_{\max} (%)	0,7450, 0,890
R_{int}	0,086
<i>Aritim parametreleri</i>	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı	6142
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	94
R_1 ve wR_2 değerleri	0,092, 0,176
$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0494P)^2]$	$P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
S, $(\Delta/\sigma)_{\max}$	1,035, 0,000
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,704, -0,978

ORTEPIII yapısından da görüldüğü üzere asimetrik birimde dört *sac* ve iki Cd^{II} bulunmakta olup, hem *sac*'ların yöneltelerinin hem de Cd1 ve Cd2 çevresinin farklı olduğu anlaşılmaktadır. Asimetrik birimdeki Cd1-N ile Cd1-O ve Cd2-N ile Cd2-O bağ uzunlukları karşılaştırıldığında tamamen farklı, dolayısıyla da Cd1 ve Cd2 çevresinin aynı olmadığı, yani bu çevrelerdeki ideal onikiyüzlü yapıdan sapmanın da aynı olamayacağını göstermektedir. Diğer yandan, her iki onikiyüzlü çevredeki bağ açılarındaki farklılık ve görülen ideallikten sapmalar da Cd1 ve Cd2 çevresinin bozulmuşluğunun bir işareti olarak görülebilir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.19. Asimetrik birimde dört *sac* ve iki Cd^{II} iyonun bulunduğu $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksinin ORTEP çizimleri (sıcaklık titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir)

Çizelge 4.11. [Cd(*edbea*)₂](*sac*)₂ kompleksine ait önemli bağ uzunluk ve açıları

Bağ uzunlukları(Å)		Bağ açıları(°)	
Cd1-N1	2,339(9)	N1-Cd1-O2	68,2(3)
Cd1-N2	2,348(9)	O2-Cd1-O1	62,1(3)
Cd1-N3	2,351(7)	O1-Cd1-N2	69,0(3)
Cd1-N4	2,332(8)	N3-Cd1-O3	69,7(2)
Cd1-O1	2,552(7)	O3-Cd1-O4	62,0(2)
Cd1-O2	2,640(8)	O4-Cd1-N4	68,5(3)
Cd1-O3	2,511(7)	N1-Cd1-N2	162,0(3)
Cd1-O4	2,632(8)	N3-Cd1-N4	161,1(3)
Cd2-N9	2,384(9)	O4-Cd1-O1	147,4(3)
Cd2-N10	2,360(9)	O2-Cd1-O3	148,9(2)
Cd2-N11	2,328(8)	N9-Cd2-O7	68,2(3)
Cd2-N12	2,353(8)	O7-Cd2-O8	61,4(3)
Cd2-O5	2,628(9)	O8-Cd2-N10	67,2(3)
Cd2-O6	2,622(8)	N11-Cd2-O5	68,5(3)
Cd2-O7	2,620(8)	O5-Cd2-O6	61,2(3)
Cd2-O8	2,661(4)	O6-Cd2-N12	68,4(3)
		N9-Cd2-N10	166,2(3)
		N11-Cd2-N12	162,8(3)
		O5-Cd2-O7	148,3(3)
		O6-Cd2-O8	148,4(3)

Komplekste; Cd1-N1, Cd1-N2, Cd1-N3, Cd1-N4, Cd1-O1, Cd1-O2, Cd1-O3 ve Cd1-O4 koordinasyonlarına ait bağ uzunlukları sırasıyla 2,339(9), 2,348(9), 2,351(7), 2,332(8) 2,552(7), 2,640(8), 2,511(7) ve 2,632(8) Å'dur. Normal bir kovalent bağ uzunluğunu dikkate alarak bu değerlere baktığımızda *N*-uçlarıyla bağlanmanın makul, *O*-uçlarıyla bağlanmanın ise normal bir kovalent bağ mesafesine göre daha uzun olduğu, asimetric birimindeki diğer Cd2-N ve Cd2-O bağ uzunluklarında da benzer durumun olduğu Çizelge 4.11'den görülmektedir. Cd1-O ve Cd2-O bağlarının Cd1-N ve Cd2-N bağlarından daha uzun olması, *edbea*'nın Cd^{II}'ye koordinasyonu ile ortaya çıkan sterik engelle açıklanabilir. Diğer yandan, farklı düzlemlerdeki *edbea*'nın oluşturduğu N1-Cd1-N2 [162,0(3)°] ile N3-Cd1-N4 [161,1(3)°] ve O4-Cd1-O1 [147,4(3)°] ile O2-Cd1-O3 [148,9(2)°]; N9-Cd2-N10 [166,2(3)] ile N11-Cd2-N12 [162,8(3)] ve O5-Cd2-O7 [148,3(3)] ile O6-Cd2-O8 [148,4(3)] bağ açılarından da yapının ideallikten saptığı öngörülebilir.

Burdett ve ark. (1978) tarafından sekiz koordinasyonlu yapılarla ilgili; dodekahedron (D_{2d}), ikikepli üçgenprizma (C_{2v}), kare antiprizma (D_{4d}), kübik (O_h), hegzagonal çiftprimit (D_{6h}), kare prizma (D_{4h}), ikikepli üçgenantiprizma (D_{3d}) ve çiftkepli üçgenprizma (D_{3h}) olan mümkün tüm geometriler tanımlanmıştır. Sekiz koordinasyonlu metal merkezlerin geometrisini belirlemek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. İlk olarak, Muetterties ve Wright (1967), dodekahedral, kare antiprizma ve ikikepli üçgenprizmanın, sekiz koordinasyonlu yapılar için önerilebilecek düşük enerjili geometriler olduğunu rapor etmiştir. Daha sonraları Haigh (1995), düşük enerjili dodekahedral, kare antiprizma ve ikikepli üçgenprizma yapıları birbirinden ayırt etmek için basit bir ölçüt geliştirmiştir. Bu kritere göre, merkez atomun koordinasyon çevresinde bulunan 28 L-M-L' açısından sırasıyla 16., 17. ve 18. en küçük açılar seçilir. Eğer 16. ve 17. en düşük L-M-L' açıları arasındaki fark 20° 'den fazla ise geometri kare antiprizmadır. 17. ve 18. en düşük L-M-L' açıları arasındaki fark büyükse ikikepli üçgenprizma geometriden bahsedilebilir. Üç köşeli dodekahedral geometrinin oluştuğunu söyleyebilmek için ise her üç açı birbirine yakın olmalıdır. Söz konusu komplekste, Cd1 katyonun koordinasyon çevresindeki 16., 17. ve 18. en düşük L-Cd1-L' açıları $148,9$; $129,0$ ve $90,2^\circ$ ve Cd2 katyonun koordinasyon çevresindeki 16., 17. ve 18. en düşük L-Cd2-L' açıları ise $79,9$; $88,4$ ve $128,8^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Bu açı değerleri ve Haigh'in önerdiği kıstasa göre, Cd1 ve Cd2'nin $[Cd(edbea)_2]^{2+}$ kompleks iyon yapısının her ikisinin de ikikepli üçgenprizma geometride olduğu söylenebilir. Sekiz koordinasyonlu yapılarda geometri tayini için kullanılan bir diğer yöntem de *matlab* kodlarını kullanan Xu ve arkadaşları (2000) tarafından önerilmiştir. Bu yöntemde geometri, hesaplanan S değerine göre tayin edilir.

$$S = \min \left[\frac{1}{m} \sqrt{\sum_{i=1}^m (\delta_i - \theta_i)^2} \right] \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de verilen formülde m , çokyüzlünün kenar sayısı; δ , komşu yüzeylerin normalleri arasındaki açı, ve θ , çok yüzlü şeklin karşılık gelen aynı açısının ideal değerini temsil etmektedir. En küçük S değeri koordinasyon geometrisini tanımlamaya en uygun olandır. Şekil ölçümü hesaplaması için kullanılan atomik koordinatlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Cd1 için; üçgen dodekahedral (D_{2d}), ikikepli üçgenprizma (C_{2v}) ve kare antiprizma (D_{4d}) geometri $S(^{\circ})$ değerleri sırasıyla $18,7756^{\circ}$; $17,9845^{\circ}$ ve $18,1262^{\circ}$ 'dir. Bu sonuçlara göre; $[Cd1(edbea)_2]^{2+}$ geometrisinin, $S(^{\circ})$ değeri en küçük olan ikikepli üçgenprizma yapısında olduğu, dolayısıyla da Haigh'in kriterine göre bulunan sonuçla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, $[Cd1(edbea)_2]^{2+}$ kompleks iyonu için bulunan ikikepli üçgenprizma (C_{2v}) ve kare antiprizma (D_{4d}) geometrilere ait $S(^{\circ})$ değerlerinin birbirlerine yakın olması, bu çevredeki yapının ikikepli üçgenprizma ve kare antiprizma arası bir geometriye sahip olabileceğini akla getirmektedir. Aynı yöntem kullanılarak Cd2 için $S(^{\circ})$ değeri; üçgen dodekahedral (D_{2d}) için $18,7405^{\circ}$ bulunurken, ikikepli üçgenprizma (C_{2v}) için $16,0654^{\circ}$ ve kare antiprizma (D_{4d}) için de $19,0964^{\circ}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler arasında en küçük olan göz önünde bulundurulursa $[Cd2(edbea)_2]^{2+}$ geometrisinin de ikikepli üçgenprizma olduğu, diğer taraftan değerler arasındaki farkın büyük olması bu çevre için tanınmlanan geometrinin $[Cd1(edbea)_2]^{2+}$ göre daha kesinlik arzettiği söylenebilir.

Çizelge 4.12. $[Cd(edbea)_2](sac)_2$ kompleksine ait kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}(\text{Å}^2)$
Cd1				
N1	0,7635(6)	0,3948(3)	0,6267(5)	0,05411
N2	0,7712(6)	0,3480(3)	0,3894(5)	0,05367
N3	0,6375(5)	0,3087(3)	0,5096(5)	0,04567
N4	0,9313(5)	0,3846(3)	0,5472(5)	0,05455
O1	0,8250(5)	0,2652(3)	0,4911(5)	0,06364
O2	0,8626(5)	0,3000(3)	0,6325(5)	0,06548
O3	0,6275(5)	0,4072(3)	0,4423(4)	0,05098
O4	0,7881(5)	0,4601(3)	0,4958(5)	0,06658
Cd2				
N9	0,8941(6)	0,2855(4)	-0,0083(5)	0,06166
N10	0,7885(6)	0,3903(4)	0,1580(5)	0,06121
N11	0,9380(6)	0,4073(3)	0,0518(5)	0,05766

Çizelge 4.12. $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksine ait kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (Devam)

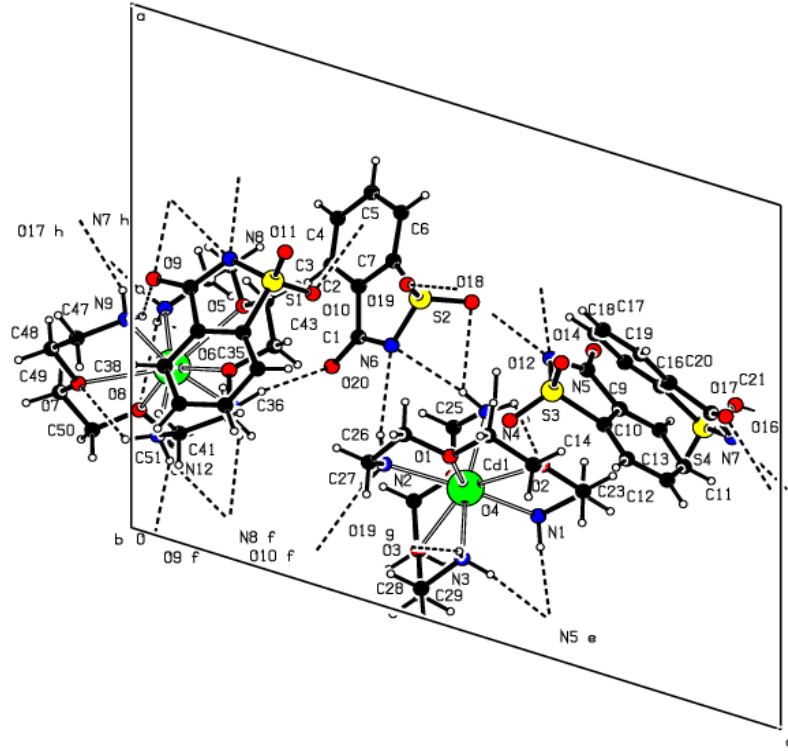
N12	0,6919(6)	0,2925(4)	0,0409(6)	0,06280
O5	0,9894(6)	0,3368(4)	0,1727(5)	0,07844
O6	0,8584(6)	0,2611(3)	0,1507(5)	0,07884
O7	0,7434(6)	0,3526(3)	-0,0815(5)	0,06672
O8	0,7290(5)	0,4306(3)	0,0122(5)	0,07139

Çizelge 4.13’de verildiği gibi, *sac*’a ait sülfonil ve karbonil grubu oksijenleri ve azotu ile *edbea*’ya ait NH_2 ve CH_2 hidrojenleri arasında moleküller arası *HB* oluşmaktadır. Örneğin, $\text{N}2_{\text{edbea}}$ ve $\text{C}28_{\text{edbea}}$ hidrojenleri ile sülfonil grubunun oksijeni ($\text{O}10_{\text{sac}}$); $\text{N}12_{\text{edbea}}$ hidrojeni ile karbonil oksijeni ($\text{O}9_{\text{sac}}$) arasında *HB* bulunmaktadır. Birim hücre örgüsü ve aynı zamanda *HB*’lerin de verildiği Şekil 4.20’de de görüldüğü üzere, sadece moleküller arasında *HB* oluşturmakta ve bu sayede üç boyutlu kristal yapı ele geçerek kompleks kararlı bir hal almaktadır.

Çizelge 4.13. $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ kompleksine ait *HB* uzunlukları ve açıları (\AA , $^\circ$)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	$\angle \text{D-H...A}$
$\text{N}(1)\text{-H}(1\text{B})\dots\text{N}(5)^{\text{i}}$	0,90	2,20	3,093(13)	172
$\text{N}(2)\text{-H}(2\text{A})\dots\text{O}(10)^{\text{i}}$	0,90	2,50	3,250(13)	141
$\text{N}(3)\text{-H}(3\text{A})\dots\text{O}(19)^{\text{i}}$	0,90	2,36	3,154(13)	147
$\text{N}(3)\text{-H}(3\text{B})\dots\text{N}(5)^{\text{i}}$	0,90	2,44	3,279(12)	155
$\text{N}(9)\text{-H}(9\text{A})\dots\text{O}(17)^{\text{ii}}$	0,90	2,50	3,270(14)	144
$\text{N}(10)\text{-H}(10\text{A})\dots\text{N}(8)^{\text{i}}$	0,90	2,48	3,337(14)	159
$\text{N}(11)\text{-H}(11\text{A})\dots\text{N}(7)^{\text{ii}}$	0,90	2,23	3,125(13)	173
$\text{N}(11)\text{-H}(11\text{B})\dots\text{O}(16)^{\text{iii}}$	0,90	2,32	3,101(11)	146
$\text{N}(12)\text{-H}(12\text{A})\dots\text{O}(9)^{\text{i}}$	0,90	2,36	3,117(14)	142
$\text{N}(12)\text{-H}(12\text{A})\dots\text{N}(8)^{\text{i}}$	0,90	2,60	3,468(14)	162'
$\text{C}(11)\text{-H}(11)\dots\text{O}(9)^{\text{iv}}$	0,93	2,55	3,379(17)	149
$\text{C}(23)\text{-H}(23\text{B})\dots\text{O}(14)^{\text{i}}$	0,97	2,60	3,541(17)	164
$\text{C}(28)\text{-H}(28\text{B})\dots\text{O}(10)^{\text{i}}$	0,97	2,39	3,183(15)	138
$\text{C}(37)\text{-H}(37)\dots\text{O}(16)^{\text{v}}$	0,93	2,49	3,342(19)	153
$\text{C}(52)\text{-H}(52\text{B})\dots\text{O}(11)^{\text{i}}$	0,97	2,53	3,251(17)	131

Simetri kodları: (i) $-1/2+x, 1/2-y, z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $1-x, -y, 1-z$; (iv) $x, y, 1+z$; (v) $-1/2+x, 1/2-y, -1+z$.



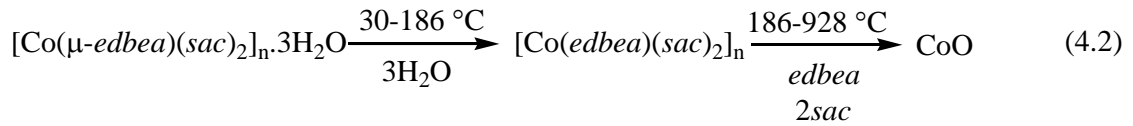
Şekil 4.20. [Cd(edbea)₂](sac)₂ kompleksinin *b*-ekseni boyunca birim hücre örgüsü ve *HB*'lerin gösterimi

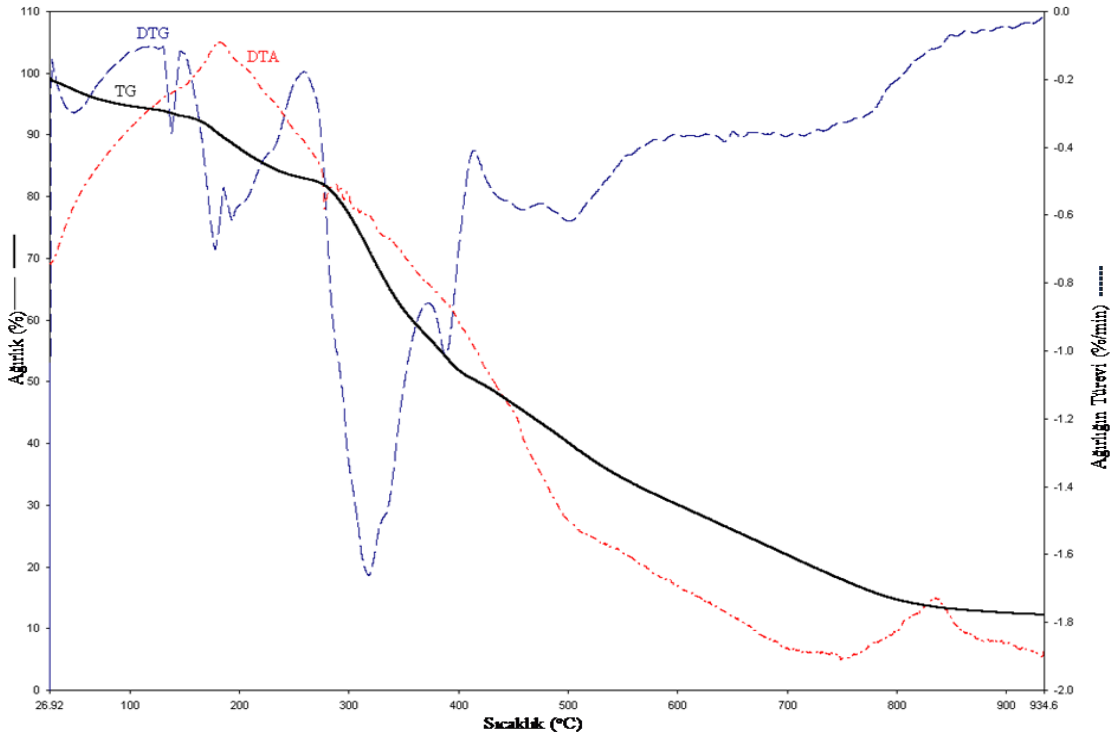
4.5. Termik analiz

Termik analiz; belli bir atmosfer ve ısıtma hızında, bir madde ısıtılıyor ya da soğutuluyorken numunede ortaya çıkan fiziksel değişimlerin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniktir. Termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) en yaygın kullanılan termik analiz teknikleridir.

3.2.2’de verilen şartlarda TA’sı alınan $[\text{Co}(\text{edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu kompleks havaya karşı duyarlı olması nedeni ile, mutlak metanollü ortamdan hemen alınıp, numune kabına koyuldu, fırın kapatılıp kütle tartımı yapılır yapılmaz analize başlandı.

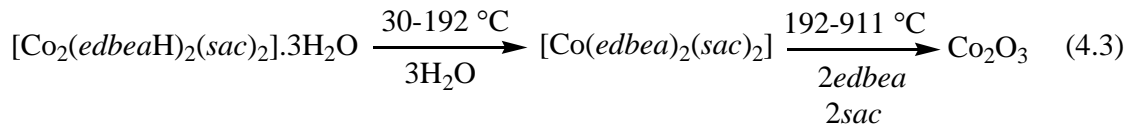
Kompleksin TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın çok basamaklı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. 30-186 °C sıcaklık aralığında yani ilk üç basamakta kompleksin yapısında bulunan 3 mol kristal suyunun uzaklaştığı (*bul.*= % 8,64, *hes.*= % 9,25), takip eden 186-928 °C sıcaklık aralığı olan 4. ve 5. basamaklarda *edbea*, tamamen uzaklaşırken, aynı zamanda 5. basamakta *sac*’lar uzaklaşmaya başlamakta ve çok basamaklı olarak *sac*’ların uzaklaşması 928 °C’de tamamlanmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde ise geride yaklaşık CoO’ya karşılık gelen bir kütle ele geçmektedir (*bul.*= % 13,70; *hes.*= % 11,98). Komplekste meydana gelen ısıl değişime bağlı olarak önerilen bozunma basamakları Eşitlik 4.2’de verilmiştir.

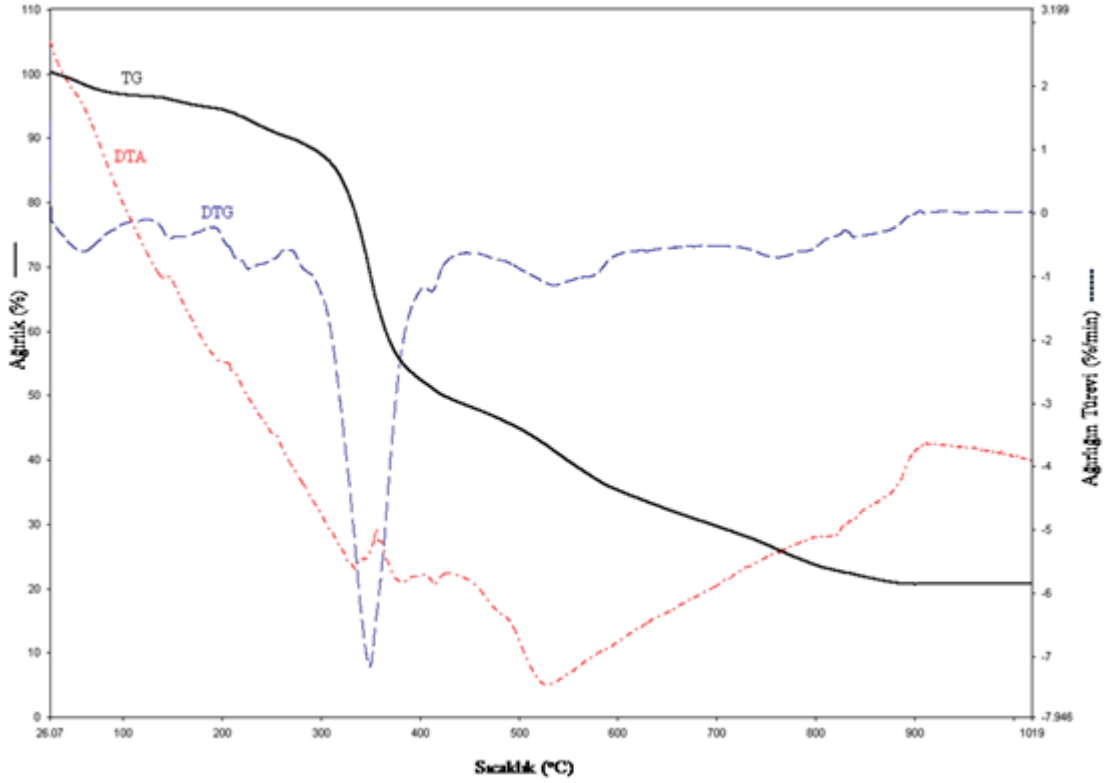




Şekil 4.21. $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

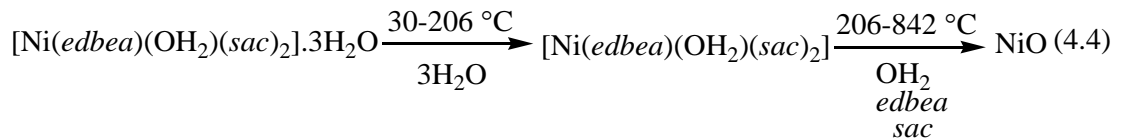
Polimerik $[\text{Co}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun havadan bozunarak dimerik yapıya dönüştüğü, Bölüm 4.1'de ifade edilmişti. Kristaller mutlak metanollü ortamdan alınıp, bir süre dışarıda bekletildi ve buradan alınan Co^{II} kompleksinin termik analizi ile TG, DTG ve DTA eğrileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edildi. Kompleksin Şekil 4.22'de verilen termik analiz eğrileri incelendiğinde ilk iki basamak 3 mol suyun uzaklaşması gerçekleşmekte (*bul.*= % 6,65, *hes.*= % 5,39), takip eden 3. ve 4. basamaklarda *edbea*'lar tamamen uzaklaşırken, aynı zamanda 4. basamakta *sac*'larda ayrışmaya başlamakta ve 7.basamağın sonunda ayrışma tamamlanarak 911 °C'de geride Co_2O_3 'e karşılık gelen (*bul.*= % 20,63, *hes.*= % 20,41) bir kütle ele geçmektedir. $[\text{Co}_2(\mu\text{-edbea})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine bozunma tepkimelerinin Eşitlik 4.3'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

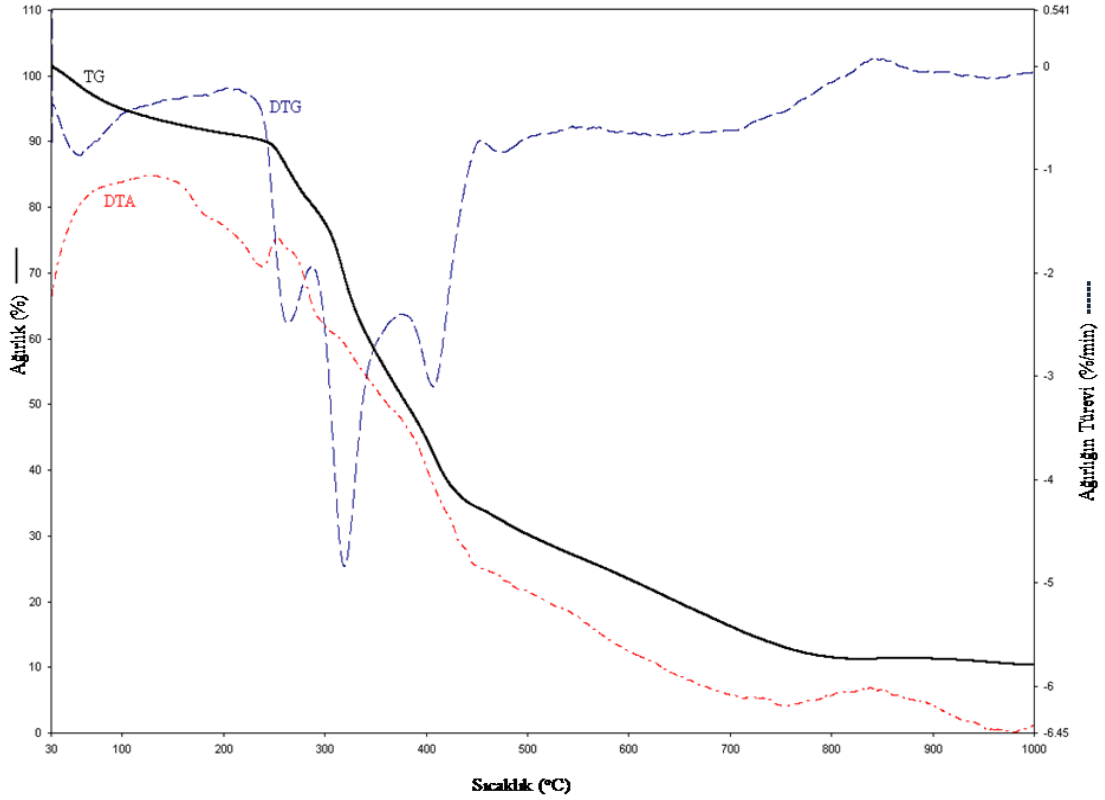




Şekil 4. 22. $[\text{Co}_2(\text{edbeaH})_2(\text{sac})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Altı basamaklı bir ayrışmanın gerçekleştiği $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2].3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü üzere ayrışmalar peşpeşe gerçekleşmektedir. Komplesteki kristal suların tamamı 206 °C olan 1. basamağın sonunda tamamen uzaklaşmakta (*bul.*= % 8,88, *hes.*= % 8,40), bu sıcaklığın üzerinde, 2. ve 3. basamaklarda ise koordine su (*hes.*= % 2,80) ve *edbea* (*hes.*= % 23,04) tamamen uzaklaşmaktadır. Aynı zamanda, 3. basmakta (2. ve 3. basamaklara ait toplam deneysel kütle kaybı % 40,03) bozunmaya başlayan *sac*’lar bu adımla birlikte toplamda dört basamakta tamamen ayrışmaktadır (*hes.*= % 56,64). % 11,30 geride kalan kütle NiO’ya karşılık geldiği (*hes.*= % 11,61) görülmüştür. Bu komplekste meydana gelen dehidrasyon ve bozunmalara ait ayrışma mekanizmasının Eşitlik 4.4’deki gibi olduğu tahmin edilmektedir.

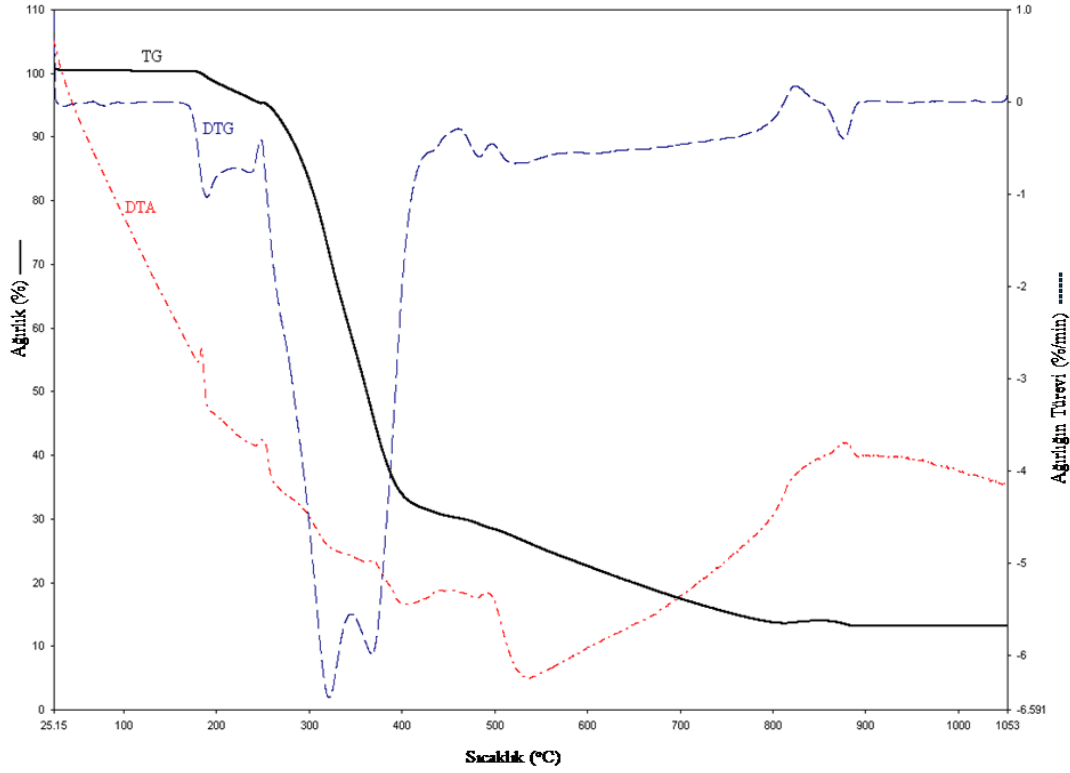




Şekil 4. 23. $[\text{Ni}(\text{edbea})(\text{OH}_2)(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.24’de verilen polimerik Cu^{II} -kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde bozunmaya $179\text{ }^\circ\text{C}$ ’de başladığı, dolayısıyla polimerik yapının ısıl kararlılığının oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan hesaplamalarda *edbea* ve *sac* ligandlarının birbirinden ayırt edilemeyen basamaklarda ard arda bozunduğu görülmüştür. Teorik hesaplamalara dayanılarak *edbea* ligandının bozunmasının 3. basamakta tamamlandığı ve daha sonra *sac* ligandlarının bozunduğu tahmin edilmektedir. Kalan kütlenin ise hem teorik hem de deneysel veriler göz önünde bulundurularak CuO ’ya karşılık geldiği görülmektedir (*bul.*= %13,35, *hes.*= % 13,81). Eşitlik 4.5’in bu ayrışmalar için en uygun bir mekanizma olacağı düşünülmektedir.

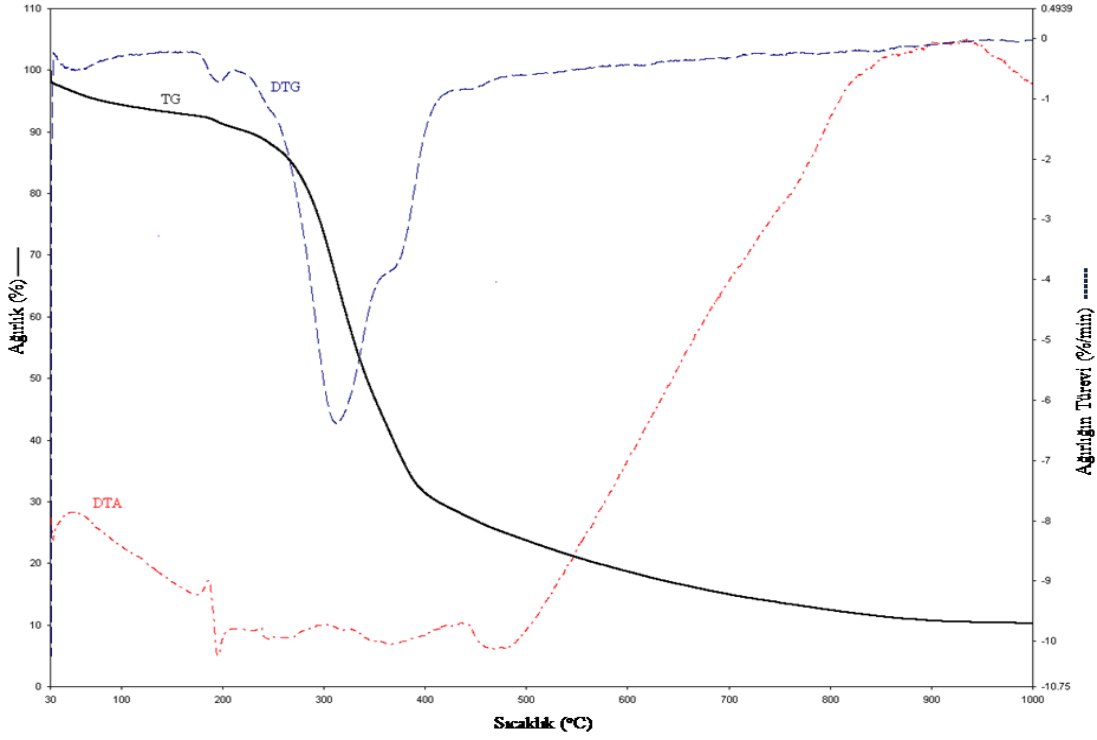




Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

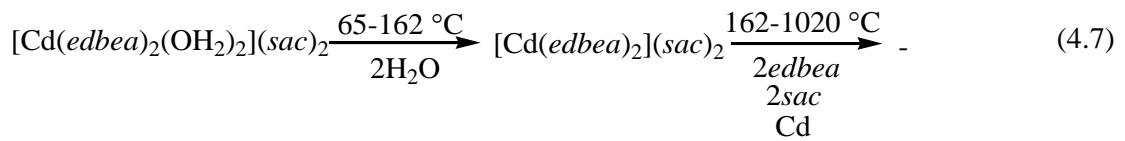
Beş basamakta ayrışan ve ayrışma adımlarının Eşitlik 4.6'da görüldüğü gibi ayırtedilemez ölçüde peşpeşe gerçekleştiği $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinin termal kararlılığının düşük olduğu Şekil 4.25'de verilen TG ve DTG eğrilerinden görülmektedir. Bu komplekste, *edbea* 1. ve 2. basamaklarda ayrışmaya başlamakta, 3. basamağın sonunda ise kalan *edbea*'nın (*hes.*= % 25,73) ve bir *sac*'ın yapıdan uzaklaştığı (*bul.*= %31,47, *hes.*= % 31,63) görülmektedir. Kalan son iki basamak olan 362-946 °C'ler arasında da diğer *sac* uzaklaşarak geride % 13,80'lik (*hes.*= % 13,01) CuO'ya karşılık gelen bir kütle ele geçmektedir.

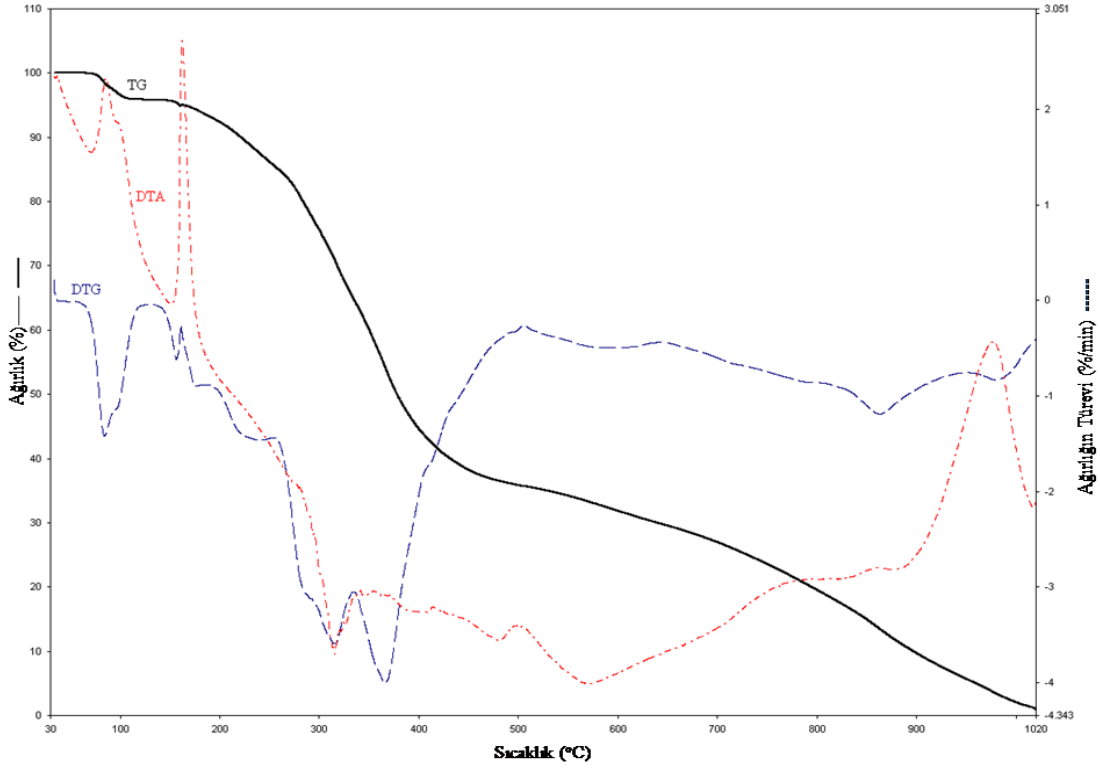




Şekil 4. 25. $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri

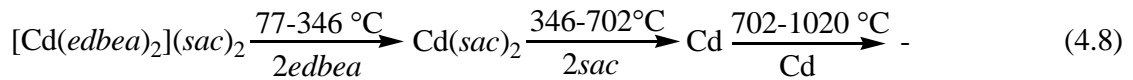
Bu kompleks için önerilen ısıl ayrışma ait önerilen Eşitlik 4.7 ve eğrilerinden görüldüğü gibi ayrışma basamaklarının ayırtedilemez adımlar halinde ilerlediği anlaşılmaktadır. Çok basamaklı bir ayrışmanın olduğu (Şekil 4.26) $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ komplekste, 65-162 °C sıcaklık aralığının olduğu 1. ve 2. basamaklarda dehidrasyon gerçekleşmektedir (*bul.*= % 4,87, *hes.*= % 4,45). Bağlı suların uzaklaşmasının ardından 3. ve 4. basamaklarda *edbea*'ların % 30,03'ü ayrışırken, 5. basamakta kalan *edbea* (*bul.*= % 6,60) (toplamda *hes.*= % 36,63) bozunduktan sonra, aynı zamanda *sac*'lar ayrışmaya başlamaktadır. *Sac*'ların ayrışması 6. ve 7. basamaklarda devam etmekte ve 7. basamağın sonunda *sac*'ların ayrışması tamamlanmaktadır (*bul.*= % 44,91, *hes.*= % 45,03). 863 °C'de başlayan 8. ve son basamakta ise Cd'lerin uzaklaşması gerçekleşmektedir (*bul.*= % 12,57, *hes.*= % 13,89).

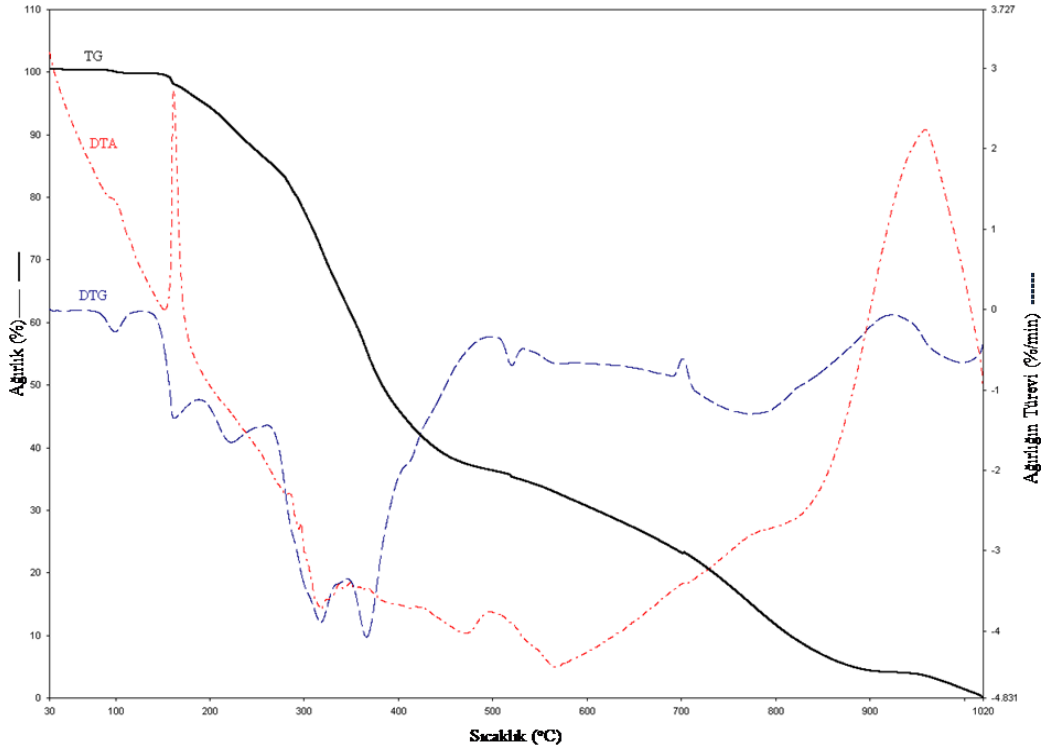




Şekil 4. 26. $[\text{Cd}(\text{edbea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{sac})_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Sekiz koordinasyonlu ve *sac*'ların tamamlayıcı anyon olarak davrandığı $[\text{Cd}(\text{edbea})_2](\text{sac})_2$ yapıda dokuz basamaklı bir ayrışma gözlenmektedir (Şekil 4.27). Ayrışmanın ilk dört basamağında hemen hemen *edbea*'ların tamamı uzaklaşmakta (*bul.*= % 37,71, *hes.*= % 38,34), 5.-7. basamaklar arasında ise *sac*'ların büyük bir kısmı ayrışmaktadır (*bul.*= % 39,37, *hes.*= % 47,12). Kalan *sac*'lar 8. basamakta tamamen uzaklaştıktan sonra Cd'nin uzaklaşması başlamakta ve 9. basamağın sonunda % 23,16'lık bir kütle kaybı ortaya çıkmaktadır. Geride bir kalıntının olmaması (% 100,24) Cd'nin de tamamen uzaklaştığını, sonuçta Eşitlik 4.8'deki gibi bir ayrışma mekanizmasıyla ısı işleminin tamamlanmasının olası olduğu anlaşılmaktadır.





Şekil 4. 27. $[Cd(edbea)_2](sac)_2$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Tüm komplekslerle ilgili termoanalitik veriler Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik verileri

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)	Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Kalan (%)	
					Hes.	Bul.	Hes.	Bul.
[Co(μ-edbea)(sac) ₂] _n .3H ₂ O	1	30-116	49	4,51	4,51			
	2	116-148	138	1,23	5,74			
	3	148-186	178	3,51	9,25	8,64		
	4	186-261	195	6,61	15,86			
	5	261-374	319	25,97	41,83			
	6	374-415	388	6,67	48,50			
	7	415-446	441	3,41	51,91			
	8	446-477	459	3,73	55,64			
	9	477-601	503	13,14	68,78			11,98
	10	601-928	683	17,52	86,30	88,02	13,70	CoO
[Co ₂ (edbeaH) ₂ (sac) ₂].3H ₂ O	1	30-116	59	3,48	3,48			
	2	116-192	155	1,91	5,39	6,64		
	3	192-266	228	4,48	9,87			
	4	266-404	350	38,07	47,94			
	5	404-449	413	3,74	51,68			
	6	449-627	537	14,77	66,45			20,37
	7	627-911	765	12,91	79,36	79,63	20,64	Co ₂ O ₃
[Ni(edbea)(sac) ₂] _n .3H ₂ O	1	30-206	58	8,88	8,88	8,40		
	2	206-288	264	10,71	19,51			
	3	288-377	319	29,32	48,83			
	4	377-455	407	17,05	65,88			
	5	455-551	477	7,26	73,14			NiO
	6	551-842	670	15,45	88,67	88,39	11,33	11,61
[Cu(edbea)(sac) ₂]	1	37-160	55	4,73	4,73			
	2	160-215	197	2,39	7,12			
	3	215-362	313	48,08	55,2			
	4	362-520	374	19,63	74,83			13,80
	5	520-946	788	12,16	86,99	86,20	13,01	CuO
[Cu(μ-edbea)(sac) ₂] _n	1	179-219	191	2,99	2,99			
	2	219-249	235	1,98	4,97			
	3	249-346	322	36,38	41,35			
	4	346-457	268	28,71	70,06			
	5	457-498	484	1,77	71,83			
	6	498-575	527	4,48	76,31			13,81
	7	575-808	669	10,34	86,65	86,19	13,35	CuO
[Cd(edbea) ₂ (OH ₂) ₂](sac) ₂	1	65-125	85	4,14	4,14	4,45		
	2	136-162	156	0,73	4,87			
	3	162-256	225	9,71	14,58			
	4	256-334	316	20,32	34,90			
	5	334-506	366	29,36	64,26			
	6	506-643	591	5,88	70,14			
	7	643-863	863	16,27	86,41			
	8	863-1020	985	12,45	98,86	100	1,14	-
[Cd(edbea) ₂](sac) ₂	1	77-126	99	0,58	0,58			
	2	126-191	163	4,45	5,03			
	3	191-262	222	9,59	14,62			
	4	262-346	318	23,09	37,71	38,34		
	5	346-497	366	26,21	63,92			
	6	497-534	521	1,74	65,09			
	7	534-702	621	11,42	76,51			
	8	702-925	776	19,18	95,69			
	9	925-1020	997	3,98	100,24	100	-	-

5. SONUÇ

Bu çalışmada 2,2'-(etilendioksi)*bis*(etilamin) ligandı içeren 8 adet yeni karışık ligantlı metal-*sac* kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin yapıları ve bazı özellikleri; elementel analiz, IR ve UV-Gör. spektroskopisi teknikleri, X-ışını tek kristal ve termik analiz çalışmalarıyla belirlendi.

Sentezlenen komplekslerden Co^{II} ve Ni^{II} 'li olanlar havada ve suda kararsız olduklarından, bu komplekslerin uygun tek kristalleri mutlak metanolde elde edilmesine rağmen, çözücünden çıkarıldıktan kısa süre sonra bozdukları için yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılamadı. Fe^{II} ve Zn^{II} kompleksleri kararsız olduklarından dolayı elde edilemezken, Ag^{I} 'in kullanıldığı reaksiyon ortamında *edbea*'nın koordine olmadığı, X-ışını tek kristal analiz ile $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{sac})_4]_n$ şeklinde polimerik bir yapının olduğu belirlendi. Hg^{II} kompleksinin ise uygun kristalleri elde edilmesine rağmen yapısı çözümlenemedi.

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde *edbea* ve *sac*'a ait karakteristik piklerin şiddetleri ve kimyasal kayma değerlerinden *edbea* ve *sac*'ların metale koordine olup olmadıkları tahmin edildi.

X-ışını tek kristal analizi ile aynı ortamda iki farklı renkte kristallerin olduğu Cu^{II} kompleksinin yapısı ayrı ayrı tayin edildi. Buna göre mavi renkli kristalin analizinde; her bir biriminin oktahedral olduğu $[\text{Cu}(\mu\text{-edbea})(\text{sac})_2]_n$ şeklinde bir polimerik yapının varlığı tespit edildi. Bu yapıda, *sac*'lar azot uçlarıyla aksenal konumlara bağlanırken, *edbea* *N*- ve *O*- uçlarıyla Cu^{II} 'ye bağlanırken, diğer *N*- ve *O*- uçlarıyla da komşu Cu^{II} 'ye bağlanarak hem bütün bütün verici uçlarını kullanarak dört dişli ligant olarak davranmakta, hem de köprü oluşturarak polimerik yapının oluşmasına neden olmaktadır. Daha koyu mavi renkli kristalin analizinde ise, $[\text{Cu}(\text{edbea})(\text{sac})_2]$ kapalı formülüne sahip bir yapının olduğu görüldü. Bu yapıya göre; *edbea*'nın *N*-, *N'*- ve *O*-verici uçlarını kullanarak Cu^{II} 'ye üç dişli koordine olduğu, kalan *O'*- ucunun ise Cu^{II} 'ye uzaklığı nedeni ile koordine olamadığı ortaya çıktı. Diğer taraftan, *sac*'lar ise en yaygın bağlanma şekli olan azot ucundan bağlanarak bozulmuş kare piramidal bir geometrinin inşasında etkili olduğu görüldü. *Cd-edbea-sac* kompleksinde de *edbea*'lar Cd^{II} 'ye dört

dişli olarak koordine olmakta, ancak ligantlar burada köprü oluşturmak yerine Cd'nin iyon yarıçapına bağlı sekiz koordinasyonlu, yani onikiyüzlü bir çevrenin oluşmasına neden oldukları belirlendi. Bu komplekste, yük denkliliğini sağlamak üzere *sac*'ların da tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresi dışında buldukları görüldü.

Termal Analiz tekniklerinden TG, DTG ve DTA teknikleri kullanılarak ilgili komplekslerin ısı kararlılıkları araştırıldı. Ayrışma basamaklarının çok adımlı olduğu ve genellikle ayırtedilemeyen basamakların olduğu bu komplekslerle ilgili olarak; yapıdan varsa önce kristal ve bağlı suların uzaklaştığı, ardından nötral *edbea*'ların ve son basamakta da *sac*'ların ayrılmasıyla metal oksite karşılık gelen bir kütlenin geride kaldığı, Cd^{II} komplekslerinde ise metale karşılık gelen kütlenin 850 °C'nin üzerinde ortamdan uzaklaşmaya başladığı, 1000 °C'nin üzerinde ise bu kütlenin tamamen kaybolduğu görüldü.

Bu yapılan çalışmalar ışığında şunlar önerilebilir;

- ◆ Ortam şartları ve kullanılan çözücüler değiştirilerek uygun tek kristali elde edilemeyen karışık ligantlı metal sakkarin kompleksleri elde edilerek yapıları aydınlatılabilir.
- ◆ Sentezlenen komplekslerin özellikle de Na₂[Ag₂(*sac*)₄]_n'nin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları incelenebilir.
- ◆ Kullanılan metaller değiştirilerek *edbea* ile karışık ligantlı metal-sakkarin kompleksleri sentezlenebilir.
- ◆ Yapılan çalışmalar özellikle anti tümör özellik gösteren Pt^{II} ile denenerek gerekli araştırmalar yapılabilir.
- ◆ Sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılık ölçümleri ile komplekslerin manyetik özellikleri incelenebilir.
- ◆ Değişik katalitik reaksiyonlardaki aktivitelerine bakılabilir.

KAYNAKLAR

- Ager, D.J., Pantaleone, D.P., Henderson, S.A., Katritzky, A.R., Prakash, I., Walters, D.E., 1998. "Commercial, Synthetic Nonnutritive Sweeteners." *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 37, 1802-1817.
- Alfaro, N.M., Cotton, F.A., Daniels L.M., Murillo C.A., 1992. Mononuclear-dinuclear equilibrium for the pyridine adducts of chromium(II) saccharinates. *Inorg. Chem*, 31(13), 2718–2723.
- Ali, M.A., Mirza, A.H., Ravoof, T.B.S.A., Bernhardt, P.V., 2004. Synthetic, spectroscopic and X-ray crystallographic study of the monomeric [Cu(pysme)(sac)(MeOH)] and dimeric [Cu(6mptsc)(sac)]₂ complexes [pysme= anion of the pyridine-2- carboxaldehyde Schiff base of S-methyldithiocarbazate, 6mptsc= the anion of the 6-methyl-2-pyridinecarbaldehydethiosemicarbazone and sac= the saccharinate anion]. *Polyhedron* 23, 2031–2036.
- Allen, M.J., Bayland, E., Dukes, C.E., Horning, E.S., Watson, J.G., 1957. Cancer of the urinary bladder induced in mice with metabolites of aromatic amines and tryptophan. *Br. J. Cancer*, 11, 212.
- Andac, O., Guney, S., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2002. Bis(2,6-dimethanolpyridine-N,O,O')Cobalt and Copper(II) Saccharinates Dihydrates: Three-dimensional Structures with Extensive Hydrogen Bonds and Aromatic Stacking Interactions. *Acta Crystallographica Section C*, C58, 17-20.
- Andac, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Guven, K., 2001. Bis(triethanolamine)cadmium(II) and mercury(II) saccharinates: sevencoordinate complexes containing both tri- and tetradentate triethanolamine ligands. *Acta Crystallographica Section C*, C57, 1381-1384.
- Andac, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A. 2000. X-ray crystal structure of trans-bis(monoethanolamine)bis(saccharinato)nickel(II). *Journal of Chemical Crystallography*, 30, 767-771.
- Anderson, J., Deskins, B., 1995. *The Nutrition Bible*, William Morrow and Company, New York.
- Apella, M.C., Tótaró, R., Baran, E.J., 1993. Determination of superoxide dismutase-like activity in some divalent metal saccharinates. *Biological Trace Element Research*, 37, 293-299.
- Baran, E.J., 1995. *Química Bioinorgánica*, McGraw Hill Interamericana de España S.A., Madrid.
- Baran, E.J., Wagner, C.C., Rossi, M., Caruso, F., 2000. Crystal Structure and IR Spectrum of Diaqua(o-phenanthroline) bis(saccharinato)lead(II). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626, 701.
- Baran, E.J., Yılmaz, V.T., 2006. Metal complexes of saccharin. *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1980–1999.
- Baran, E.J., Wagner, C.C., Rossi, M., Caruso, F., 2001. Characterization of Thallium(I) Saccharinate: an unprecedented Coordination of the Saccharinate Ligand. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627, 85.
- Bhatt, P.M., Ravindra, N.V., Banerjee, B., Desiraju, G.R., 2005. *Chem. Commun.* 1073.
- Black, D.S.C and Hartshorn, A.J., 1972-1973. Ligand design synthesis. *Coord. Chem. Rev.*, 9, 219-274.
- Bronson, R.T., Michaelis, D.J., Lamb, R.D., Hussein, G.A., Farnsworth, P.B., Linford,

- M.R., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S. and Savage, P.B., 2005. Efficient Immobilization of a cadmium Chemosensor in a Tin Film: Generation of a Cadmium Sensor Prototyp. *Organic Letters*, 7, 6, 1105-1108.
- Burdett, J.K., Hoffmann, R., Fay, R. C., 1978. *Inorg. Chem.*, 17, 2553-2568.
- Christie, G.L., Cummins, D., Duffield, J.R., Hurford, S.R., Morris, C.R., Riley, P.I., Vessey, J.A., Williams, D.R., 1991. Thermodynamic formation-constants and solid-state properties for the interaction of Zn(ii) ions with citrate, phenolsulphonate, monofluorophosphate, and saccharinate. *J. Inorg. Biochem.*, 42, 273-287.
- Cohen-Addad, N., Chaterjee, M., Bekersky, I., Blumenthal, H.P., 1986. In utero-exposure to saccharin: A threat. *Cancer Lett.*, 32(2), 151-154.
- Cotton F.A., Libby E., Murillo, C.A., 1990. Relatively Air-Stable M(II) saccharinates, M = V, or Cr. *Inorganic Syntheses*, 27, 306-309.
- Deng, R. M. K., Bilton, C., Dillon, K. B. Ve Howard, J. A. K., 2000. Two saccharinate complexes: $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$ and $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$. *Acta Crystallographica Section C*, C56, 142-145.
- Deng, R. M. K., Dillon, K. B., Goeta, A. E. , Mapolelo, M., 2001. Two products from the reaction of dipyridylamine with $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, including the first example of a mononuclear transition metal complex with both N- and O-bonded saccharinate ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 315, 245–248.
- Dillon, K. B., Bilton, C., Howard, J. A. K., Hoy, V. J., Deng, R. M. K., Sethatho, D. T., 1999. The first manganese(II) compound with the saccharinate ligand present both in the complex cation and as the counter-ion: $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$. *Acta Crystallographica Section C*, C55, 330-332.
- Falvello, L.R., Gomez, J., Pascual, I., Thomas, M., Urriolabeitia, E.P., Schultz, A.J., 2001. Saccharinate as a Versatile Polyfunctional Ligand. Four Distinct Coordination Modes, Misdirected Valence, and a Dominant Aggregate Structure from a Single Reaction System. *Inorg. Chem.*, 40, 4455-4463.
- Farrell N., 1989. *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, Kluwer, Dordrecht.
- Ferrer, E.G., Etcheverry, S.B., Baran, E. J., 1993. Darstellung und Eigenschaften von Vanadyl(IV)-Saccharinat. *Monatshhefte für Chemie*, 124, 355-366.
- Fleischman, S.G., Kuduva, S.S., McMahon, J.A., Moulton, B., Walsh, R.B., Rodríguez-Hornedo, N., Zawarotko, M.J., 2003. Crystal Engineering of the Composition of Pharmaceutical Phases: Multiple-Component Crystalline Solids Involving Carbamazepine. *Cryst. Growth Des*, 3, 909-911.
- Grupče, O., Jovanovski, G., Kaitner, B., Naumov, P., 2001. Monoaquabis(2,2'-bipyridine)saccharinatozinc(II)saccharinate. *Journal of Structural Chemistry*, 42(6), 926-934.
- Güney, E., Yılmaz V.T., Şengül A., Büyükgüngör O., 2010. Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,2':6',2''-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 438–448.
- Güney, S., 2008. Piperazin Esaslı Metal Sakkarin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özellikleri. (Doktora Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi. Kimya Ana Bilim Dalı, Samsun.
- Güney, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2005. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Thermal Properties of $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aeppz})_2] [\text{sac} =$

- Saccharinate and aepz= N-(2-Aminoethyl)piperazine]. *Journal Of Coordination Chemistry*, 58, 1667-1674.
- Haider, S.Z., Malik, K.M.A., Das, S., Hursthouse, M.B., 1984. Structural studies of tetraaquabis(saccharinato-*N*)zinc(II) dihydrate, $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and tetraaquabis(saccharinato-*N*)cadmium(II) dihydrate, $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *Acta Crystallogr.* C40, 1147-1150.
- Haigh, C. W., 1995. A new simple criterion for distinguishing the types of structures in eight-coordinate complexes: The pattern of bond angles. *Polyhedron*, 14(20), 2871-2878.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., Thöne, C., 2005. Silver(I)-saccharin coordination polymers with 2-pyridylmethanol and 2,6-pyridinedimethanol. Synthetic, spectroscopic, thermal and structural studies of $[\text{Ag}(\text{sac})(\mu\text{-mpy})]_n$ and $[\text{Ag}(\mu\text{-sac})(\text{dmpy})]_n$. *Solid State Sci.*, 7, 423-429.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. Thöne, C. 2002. Trans-Diaquabis(2-(2-pyridyl) ethanol-2N,O)zinc(II) disaccharinate, *Acta Crystallographica Section E*, E58, 369-371.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2004. Synthesis, IR spectra, thermal analysis and crystal structure of a one-dimensional coordination polymer containing both three- and four-coordinate silver(I) centers bridged by both saccharinate and N-(2-hydroxyethyl)piperazine ligands. *J. Mol. Struct.*, 734, 191-195.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Thöne, C., 2003. Synthesis, spectra, thermal, analysis and crystal structure of trans-bis (2-pyridinepropanol)bis(saccharinato) cobalt(II). *Journal Of Coordination Chemistry*, 56(12), 1033-1039.
- Hergold-Brundić, A., Grupče, O., Jovanovski, G., 1991. Structure of Bis(2,2"-bipyridyl) (saccharinato-*N*)Copper(II) Saccharinate Dihydrate. *Acta Crystallographica Section C*, C47, 2659-2660.
- Hergold-Brundić, A., Kamenar, B., Jovanovski, G., 1989. *Acta Crystallogr.* C45, 556.
- İçbudak, H., Ölmez, H., Yeşilel, O. Z., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., İbrahim, A. R., Usman, A., Fun, H.K., Chantrapromma, S., Ng, S. W., 2003. Syntheses, characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates and salicylates. *Journal of Molecular Structure*, 657, 255-270.
- İlker, İ., Yeşilel O.Z., Günay G., Büyükgüngör O., 2009. Dinuclear and polynuclear silver(I) saccharinate complexes with 1,3-diaminopropane and N-methylethylenediamine constructed from Ag...C interactions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 4178-4184.
- Jianmin, L., Wenbin, L., Yugeng, Z., Shixiong, L., Jinling, H., 1991. X-ray crystal structure and spectral study of $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COSO}_2\text{N})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{COSO}_2\text{N}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*, 10, 403-407.
- Johns, C. A., Hossairs, G. M. G., Malik, K. M. A., Haider, S.Z. ve Romman, U. K. R., 2001. Structural studies Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) complexes with sakkarinat and 2,2-bipyridine ligands. *Polyhedron*, 20, 721-726.
- Johns, C.A., Abdul Malik, K.M., 2002. Synthesis and structural studies of the dien complexes of metal saccharinates, $[\text{M}(\text{dien})_2] \cdot 2(\text{sac}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [M(II)=Ni(II), Cu(II) and Zn(II); *dien*= diethylenetriamine, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$; *sac*=saccharinate, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S}$], and $[\text{Cd}(\text{dien})_2] \cdot 2(\text{sac})$. *Polyhedron*, 21, 395-401
- Jovanovski, G., Hergold-Brundić, A. and Kamenar, B., 1988. Structure of lead(II) disaccharinate monohydrate. *Acta Crystallographica Section C*, C44, 63-66.

- Jovanovski, G., Hergold-Brundić, A., Grupče, O. ve Matkovic-Calogovic, D., 1999. Structure of (2,2''-bipyridine)lead(II) saccharinate monohydrate. *Journal of Chemical Crystallography*, 29(2), 233-237.
- Jovanovski, G., Kamenar, B., 1982. *Cryst. Struct. Commun*, 11, 247.
- Jovanovski, G., Naumov, P., Grupce, O. ve Kaitner, B., 1998. Tetra aquabis (pyridine) metal (II) saccharinate tetrahydrate, $[M(H_2O)_4(py)_2](sac)_2 \cdot 4H_2O$; M = Co, Ni. Crystal structure determination. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 35, 579-590.
- Jovanovski, G., Naumov, P., Grupče, O. ve Kaitner, B., 1998. Structural study of mono aquabis(pyridine)bis(saccharinato)copper(II), $[Cu(H_2O)(py)_2(sac)_2]$. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 35, 231-242.
- Jovanovski, G., Soptrajanov, B., 1998. Bonding of the carbonyl group in metal saccharinates: correlation with the infrared spectra. *J. Mol. Struct.*, 174, 467-472.
- Jovanovski, G., Kaitner, B., Grupče, O., Naumov, P., 2004. Crystal structure, Infrared and Raman spectra of tripotassium trisaccharinate dihydrate. *Centr. Eur. J. Chem.*, 2, 254-258.
- Kamenar, B., Jovanovski, G., Grdenic, D., 1982. Mercury(II) Saccharinate, $Hg(C_7H_4NO_3S)_2$. *Crystal Structure Communications*, 11, 263-268.
- Karadoğan, A., 2009. N,N'-(bis(2-hidroksietil)etilendiamin içeren metal-sakkarin komplekslerinin sentezi çeşitli tekniklerle karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi) Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Kazak, C., Hamamcı, S., Topçu, Y., Yılmaz, V.T., 2003. An Eight- Coordinate Strontium Complex with Two Tetradentate Triethanolamine Ligands: Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of Bis(triethanolamine)strontium(II) Saccharinate. *Journal Of Molecular Structure*, 657, 351-356.
- Li, J., Sun, J., Chen, P., Wu, X., 1995. *Cryst. Res. Technol.*, 30, 353.
- Machocho, A.K., Win, T., Grinberg, S. And Bittner, S., 2003. Reaction of benzoquinones and naphthoquinones with 1,8-diamino-3,6-dioxanonane and with 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecane. *Tetrahedron Letters*, 44, 5531-5534.
- Madhavaiah, C., Parvez, M. and Verma, S., 2004. Catalytic transformation with copper-metaleted diglycine conjugates. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12, 5973-5982.
- Malik, K.M.A., Haider, S.Z., Hossain, M.A., Hursthouse, M.B., 1984. Dipotassium Sodium Trisaccharinate Monohydrate, $K_2Na(C_7H_4NO_3S)_2 \cdot H_2O$. *Acta Crystallographica Section C*, C40, 1696-1698.
- Memon, S. and Yılmaz, M., 2001. A complimentary study of calixarene based bifunctional receptors for alcali or transition metal cations and $Cr_2O_7^{2-}$. *Journal of Molecular Structure*, 595, 101-109.
- Muetterties, E.L., Wright, C.M.Q., 1967. Molecular polyhedra of high co-ordination number. *Rev. Chem. Soc.*, 21, 109-194.
- Munro, J.C., Modie, C.A., Krewski, D. and Grice, H.C., 1975. A carcinogenicity study of comemrcial saccharine in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 32(3), 513-526.
- Nather, C., Hauck, T., Bock, H., 1997. Bis(barium disaccharinate triglyme). *Acta Crystallogr., Sect. C*53, 1244-1246.

- Naumov, P., Jovanovski, G., 2001. An Update to the Combined Vibrational-Diffraction Experimental and Theoretical Studies of Small Biologically Important Cyclic Imides: Reference to Saccharin. *Curr. Org. Chem.*, 5, 1059.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Drew, M.G.B., Ng, S.W., 2001. Outer-sphere coordination, N-coordination and O-coordination of the deprotonated saccharin in copper(II) saccharinato complexes. Implications for the saccharinato carbonyl stretching frequency. *Inorganica Chimica Acta*, 314, 154–162.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Grupče, O., Kaitner, B., Rae, A.D., Ng, S.W., 2005. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 44, 1251.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Ristova, M., Razak, I.A., Çakir, S., Chantrapomma, S., Fun, H.K., Ng, S.W., 2002. Coordination of Deprotonated Saccharin in Copper(II) Complexes. Structural Role of the Saccharinate Directed by the Ancillary N-heterocyclic Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 2930-2939.
- Ng, S.W., 1995. (Benzisothiazol-3(2H)-one-1,1-dioxide-N)-bis(triphenyl phosphine)-silver(I). *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 210, 206-208.
- Obaya, N., Payrastra, C. and Madaule, Y., 2001. Synthesis of new pentacarbon chain streptocyanines (pentamethonium salts). *Tetrahedron*, 57, 9137-9147.
- Parajõn-Costa, B.S., Baran, E.J., Piro, O.E., Castellano, E.E., 2002. Crystal structure and vibrational behaviour of aqua di(saccharinato) di(nicotinamide) copper (II). *Zeitschrift fur Naturforschung*, 57b, 43.
- Parajõn-Costa, B.S., Baran, E.J., 1995. *Monatsh. Chem.* 126, 673.
- Quinzani, O.V., Tarulli, S., Marcos, C., Granda, S.G., Baran, E. J., 1999. Crystal Structure and Thermal Behaviour of Bis(saccharinato) tetrakis (pyridine)nickel(II) Dipyrindine. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 625 (11), 1848-1852.
- Quinzani, O.V., Tarulli, S.H., Garcia-Granda, S., Marcos, C., Baran, E. J., 2002. Crystal structure and properties of [Cu(sac)₂(py)₃], a new example of a mononuclear complex with both N and O-bonded saccharinate ligands. *Cryst. Res. Technol.* 37(12), 1338–1343.
- Quinzani, O.V., Tarulli, S.H., Piro O., E., Baran, E. J., Castellano, E., E., 1997. *Z. Naturforsch.* 52b, 183.
- Ravoof, T.B.S.A., Crouse, K.A., Tahir, M.I.M., Cowley, A.R., Ali, M.A., 2004. Synthesis, characterization and bioactivity of mixed-ligand Cu(II) complexes containing S-methyldithiocarbamate derivatives and saccharinate ligands and the X-ray crystal structure of the copper–saccharinate complex containing S-methyl-N-(6-methylpyrid-2-yl)methylenedithiocarbamate. *Polyhedron* 23, 2491–2498.
- Remsen, I., Fahlberg, C., 1879. Ueber die Oxydation des Orthotoluolsulfamids. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 12, 469.
- Remsen, I., Fahlberg, C., J., 1879/1880. *Am. Chem. Soc.*, 1, 426-430.
- Salavati-Niasari, M., 2005. Macrocyclic dioxadiazas from the reaction of the (1,8-diamino-3,6-dioxaoctane)copper(II) cation with formaldehyde and the carbon acids nitroethane or diethylmalonate. *Polyhedron*, 24, 1405-1409.
- Salavati-Niasari, M., Bazarganipour, M., 2006. Bis(macrocyclic) copper(II) complexes containing aromatic nitrogen–nitrogen linkers produced by in situ one pot template condensation reaction (IOPTCR): Synthesis, characterization and catalytic oxidation of tetrahydrofuran. *Inorg. Chem.*, 9, 332-336.
- Salavati-Niasari, M., Zamani, E., Gajali, M.R., Norouzi, P., 2007. Synthesis, characterization and liquid phase oxidation of cyclohexanol using *tert*

- butylhydroperoxide over host (zeolite-Y)/guest (copper(II) complexes of 12- and 13-membered diaza dioxo Schiff-base macrocyclic ligand) nanocomposite materials (HGNM). *Journal of Molecular Catalysis.*, 261, 196-201.
- Schmahl, D., 1983. "Studies of the Possible Carcinogenic Effect on Rats of Cyclamate, Saccharin, Cyclohexylamine, a Product of their Metabolism and the ortho-Toluene Sulfonamide Admixture". *Eksperimentalnaya Onkologiya*, 5, 21-23.
- Sekine, M., Okada, K., Seio, K., Obata, T., Sasaki, T., Kakeya, H. and Osada H., 2004. Synthesis of a biotin-conjugate of phosmidosine O-ethyl ester as a GI arrest antitumor drug. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12, 6343-6349.
- Song, A., Zhang, J., Lebrilla, C.B. and Lam, K.S., 2003. A Novel and Rapid Encoding Method Based on Mass Spectrometry for "One-Bead One-Compound" Small Molecule Combinatorial Libraries. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6180.
- Steiner, T., 2002. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48.
- Supuran, C.T., 1992. *Rev. Roum. Chim.*, 37, 849.
- Supuran, C.T., 1993. *Rev. Roum. Chim.*, 38, 229-231.
- Supuran, C.T., Loloiu, G., Manole, G., 1993. *Rev. Roum. Chim.*, 38, 115-120.
- Suzuki, N., Suzuki, H., 1995. Suppression of Saccharin-induced Mutagenicity by Interferon- α in Human RSa Cells. *Cancer Res.*, 55, 4253-4256.
- Şenocak, A., 2010. Yeni siyano-köprülü polimerik geçiş metal komplekslerin sentezi, yapı ve özelliklerinin araştırılması (Doktora Tezi) Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Andaç, Ö., Şahin, E., 2010. Two Novel Bimetallic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing the 2,20-(Ethylenedioxy)bis (Ethylamine): Syntheses, Structural, Thermal and Magnetic Properties, 20, 628-635.
- Tanceva, S., Jovanovski, G., Soptrajanov, B., 1993. "Infrared Spectrum of Silver Saccharinate: Structural Inferences". *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 12, 11- 15.
- Teleb, S.M., 2004. Spectral and Thermal Studies of Saccharinato Complexes. *J. Argent. Chem. Soc.*, 92, 31-40.
- Topcu, Y., Andac, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A. 2002. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of Bis(triethanolamine)manganese(II) Saccharinate: A Seven-Coordinate Manganese Complex with Tri- and Tetradentate Triethanolamine Ligands. *Journal of Molecular Structure*, 610, 109-113.
- Topcu, Y., Andac O., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2002. *J. Coord. Chem.*, 55, 805.
- Topcu, Y., Andac, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2001. Bis (triethanolamine-N,O,O')nickel(II) bis(saccharinate). *Acta Crystallographica Section E*, E57, 82-84.
- Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Thöne, C. 2001. Bis(triethanolamineN,O,O') zinc(II) disaccharinate. *Acta Crystallographica Section E*, E57,600-602.
- Torre, B.G., Morales, J.C., Aviñó, A., Iacopino, D., Ongaro, A., Fitzmaurice, D., Murphy, D., Doyle, H., Redmond, G. and Eritja, R., 2002. Synthesis of Oligonucleotides Carrying Anchoring Groups and Their Use in the Preparation of Oligonucleotide–Gold Conjugates. *Helvetica Chimica Acta*, 85, 2594-2607.
- Valle-Bourrouet, Pineda, G., Falvello, L.W., Lusar, L.R., Weyhermueller, T., 2007. Synthesis, structure and spectroscopic characterization of Ni(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with saccharinate and pyrazole. *Polyhedron*, 26, 4470-4478.

- Weber, R., Giles, M., Bergerhoff, G., 1993. *Z. Kristallogr.* 206, 273.
- Williams, P. A. M., Ferrer, E. G., Pasquevich, K. A., Baran, E. J., Chaia, Z., Castellano, E.E. ve Piro, O.E., 2000. Characterization of two new copper(II) complexes with saccharinate and benzimidazole as ligands. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 626(12), 2509-2514.
- Williams, P.A.M., Ferrer, E.G., Correa, M.J., Baran, E.J., Castellano, E.E., Piro, O.E., 2004. *J. Chem. Crystallogr.* 34, 285.
- Williams, P.A.M., Ferrer, E.G., Baran, E.J., Piro, O.E., Ellena, J., Castellano, E.E., 2002. Synthesis and characterization of a new iron (II)/4,4'-bipyridine complex. *J. Argent. Chem. Soc.*, 90, 109-111.
- Xu, J., Radkov, E., Ziegler, M., Raymond, K.N., 2000. *Inorg. Chem.*, 39, 4156-4164.
- Yılmaz, V.T., Çağlar, S., and Harrison, W.T.A., 2004. Trans-bis (Saccharinato) Cadmium (II) Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2- Amino ethyl pyridine. Syntheses, Crystal Structures, Spectral and Thermal Characterization of Trans-[Cd(sac)₂(ampy)₂] and Trans-[Cd(sac)₂(aepy)₂]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 630, 1126-1130.
- Yılmaz, V.T., Çağlar, S., Harrison, W.T.A., 2004. A One-dimensional Lead(II) Coordination Polymer with Bridging Saccharinate and 2-Aminomethylpyridine Ligands: Synthesis, IR Spectra, and Crystal Structure of [Pb(ampy)(μ-sac)₂]_n. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 948.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Andac, O., Harrison, W. T. A., 2002. Different Coordination Modes of Saccharin in the Metal Complexes with 2- Pyridylmethanol: Syntheses, Spectroscopic, Thermal and Structural Characterization. *Polyhedron*, 21, 2393-2402.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Andac, O., Harrison, W. T. A., 2003. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Bis-2,6-Dimethanolpyridine Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Saccharinates. Crystal Structures of [Ni(dmpy)₂](sac)₂.2H₂O and [Zn(dmpy)₂](sac)₂.2H₂O. *Journal of Coordination Chemistry*, 56, 21-32.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Harrison, W.T.A., 2005. Trans-Bis (saccharinato)zinc and – Cadmium Complexes with N-(2- Aminoethyl)piperazine: Synthesis, Crystal Structures and IR Spectra. *Zeitschrift Für Naturforschung B.*, 60b, 403-407.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Harrison, W.T.A., 2005. *Z. Naturforsch.* 60b, 403.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Andaç, Ö., Thöne, C., Harrison, W.T.A., 2003. Mono- and binuclear copper(II) complexes of saccharin with 2-pyridinepropanol synthesis, spectral, thermal and structural characterization. *Transition Metal Chemistry*, 28; 676-681.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Harrison, W.T.A., Thone, C., 2005. Di- and tetranuclear silver (I)-saccharinate complexes with 2-pyridineethanol and 2-pyridine propanol: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses of [Ag₂(sac)₂(pyet)₂] and [Ag₄(sac)₄(pypr)₂]. *Polyhedron*, 24, 693.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Kazak, C., 2005. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 1961.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C. 2002. Trans-Diaquabis(2- pyridylethanol-N,O)-cobalt(II) disaccharinate. *Acta Crystallographica Section E*, E58, 702-704.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C., 2003. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Trans-bis(-2-Pyridinepropanol)bis(saccharinato) nickel(II). *Crystal Research And Technology*, 38, 992-995.
- Yılmaz, V.T., Yılmaz, F., Kazak, C., 2005. *Trans. Met. Chem.*, 30, 95.

- Yılmaz, V.T., Çağlar, S., Harrison, W.T.A., 2004. Bis(saccharinato- κN)zinc(II) complexes with *N,N'*-bidentate 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethyl pyridine. *Acta Crystallogr.*, C60, m35-m38.
- Yılmaz, V.T., Çağlar, S., Harrison, W.T.A., 2004. *Trans. Met. Chem.*, 29, 477.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C., 2003. Synthesis, special and structural characterization of the first Bis-2-pyridylethanol complex of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) saccharinates: Crystal structures of diaquabis (2-pyridylethanol)iron(II) and copper(II) saccharinates. *Journal Of Coordination Chemistry*, 56(9),787-795.
- Yılmaz, V.T., Kazak, C., Hamamcı, S., 2003. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 2013.
- Yılmaz, V.T., Karadağ, A., Thöne, C., 2002. Metal Complexes of Saccharin with the N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylenediamine Ligand: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Examination. *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 609-618.
- Yılmaz, V.T., Topcu, Y., Yılmaz, F., Thöne, C. 2001. Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of [Zn(ea)₂(sac)₂] and [Cu₂(μ -dea)₂(sac)₂]. *Polyhedron*, 20, 3209- 3217.
- Yugeng, Z., Jianmin, L., Jing, W., Xingtao, W., Shaowu, D., 1994. Synthesis and X-ray structure studies of complex [Cu(o-phenanthroline)₂ (saccharin)](saccharin)·2H₂O. *Polyhedron*, 29(7), 975-980.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Ayşe KESKİN
Doğum Tarihi ve Yer: 04.01.1986 / BURSA
Medeni Hali: Bekar
Yabancı Dili: İngilizce
e-mail: akeskin16@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2011
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2009
Lise	Ahmet Vefik Paşa Lisesi	2003