

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ ASESÜLFAM
-NİKOTİNAMİD/*N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD
LİGANDLARINI İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Tuğrul YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

MAYIS 2017

ÇORUM

Tuğrul YILDIRIM tarafından hazırlanan “Bazı geçiş metal katyonlarının Asesülfam-Nikotinamid/*N,N*-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 24/8/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE

:

Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

:

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

:

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 20/06/2017 tarih ve 2017/132 sayılı kararı ile Tuğrul YILDIRIM’ ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

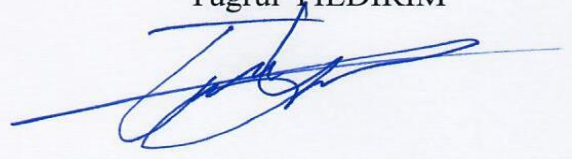
Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Tuğrul YILDIRIM



**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ ASESÜLFAM -
NİKOTİNAMİD/*N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD LİGANDLARINI İÇEREN
KARIŞIK LİGANDLI KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Tuğrul YILDIRIM

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2017

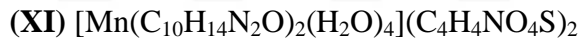
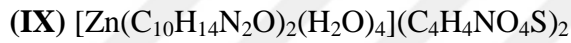
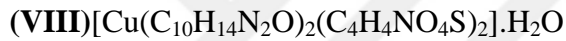
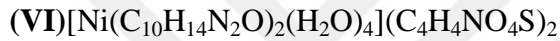
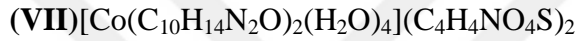
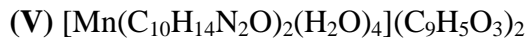
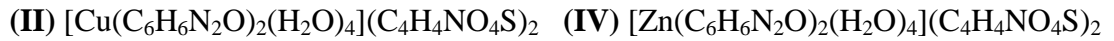
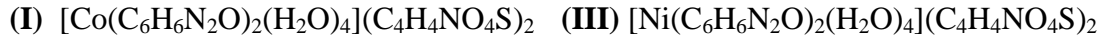
ÖZET

İlk olarak Alman kimyager Karl Clauss tarafından 1967'de sentezlenen asesülfam-K [5,6-dimetil-1, 2,3-oksatiazin-4 (3H) -on-2,2-dioksit], kalorik olmayan bir tatlandırıcıdır. Asesülfam; Sunnet, SweetOne ticari isimleri altında bilinir ve içeceklerde tatlandırıcı olarak kullanılır. Vücut tarafından metabolize edilmez ve idrar yolu ile değişmeden atılır. Yapay tatlandırıcılar, modern gıda endüstrisinde hayati bir rol oynamaktadır ve genellikle içecek, meşrubat ve diyet ürünleri gibi gıdalardaki şekerlerin yerini almak için kullanılmaktadır. Asesülfam-K hâlihazırda yaklaşık 90 ülkede gıda, içecek, ağız hijyeni ve eczacılık ürününde kullanılmaktadır.

Asesülfam biyolojik öneminin dışında koordinasyon kimyası içinde önemli bir ligandır. İçerdiği farklı fonksiyonel gruplar (-CO, -NH, -SO₂) sayesinde, asesülfam birbirinden farklı potansiyel verici atomlara sahiptir. Bu nedenle değişik metal iyonlarına imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijeni ya da halka oksijeni üzerinden bağlanabilecek özelliğe sahip çok fonksiyonlu ligandır.

Bu tez çalışması kapsamında, kobalt(II), mangan(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) geçiş metallerinin asesülfam-K/Nikotinamid-*N,N'*-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşikleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan moleküllerin biyolojik aktivasyonları hücre

kültürü ortamında incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon sonuçları göz önüne alındığında, sentezlenen komplekslerin molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmektedir:



Anahtar Kelimeler: Asesülfam, Asesülfam Potasyum, *N,N'*-dietilnikotinamid, Nikotinamid, geçiş metalleri, biyolojik aktivite

**SOME OF THE TRANSITION METAL CATIONS –WHICH ONES
INCLUDE ACESULFAME - NICOTINAMIDE/*N,N'*-
DIETHYLNICOTINAMIDE- COMPLEX LIGAND COORDINATION
COMPOUNDS' SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERISATION AND
VARIOUS BIOLOGICAL ACTIVATIONS' EXAMINATION**

Tuğrul YILDIRIM

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2017

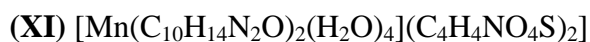
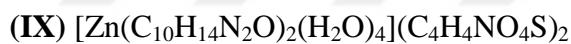
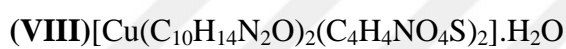
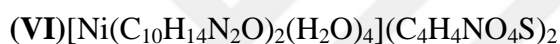
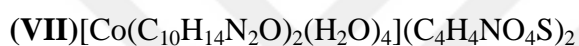
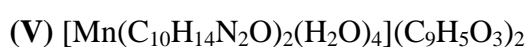
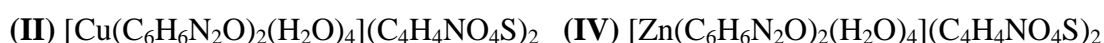
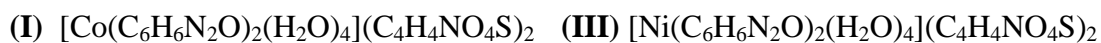
ABSTRACT

Acesulfame (6-methyl-1,2,3-oxathiazin-4 (3H) -one-2,2-dioxide), for the first time prepared by the German chemist Karl Clauss in 1967 is nonnutritive sweetener. Acesulfame K is known as under the trade names Sunnet, SweetOne and is used as a sweetener in beverages. It is not metabolized in the human organism and it is excreted unchanged by the urine. Artificial sweeteners play a vital role in the modern food industry and are generally used to replace sugars in foods such as beverages, soft drinks and dietary products. Acesulfame-K is currently used in food, beverage, oral hygiene, and pharmaceutical products in about 90 countries.

Acesulfame is an important ligand in coordination chemistry other than the biological substrate. Due to the different functional groups (-CO, -NH, -SO₂) it contains, acesulfame has different potential donor atoms from each other. For this reason, it is a multifunctional ligand with the property that it can be attached to various metal ions via imine nitrogen, carbonyl oxygen, sulfonyl oxygen or ring oxygen.

In this thesis, cobalt(II), manganese(II) nickel(II), copper(II) and zinc(II) transition metals complex ligand coordination compounds are synthesized –which ones include

Acesulfame-K/Nicotinamide-*N,N'*-diethyl nicotinamide ligands- thus their structures are elucidated. Biological activation studies of the molecules, which ones' structure are explained, are examined in the environment of cell culture. When take attention about the results of characterization of the complexes molecule formulas', which ones are synthesized, are proposed as below:



Keywords: Acesulfame, Acesulfame potassium, *N,N'*-diethylnicotinamide, Nicotinamide, transition metals, biological activity

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmalarım süresince benden bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla her zaman desteklerini hissettiren hocalam sayın Ömer YURDAKUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, Kimya Bölümünün bütün Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Tek kristal XRD çalışmaları için Sinop Üniversitesi SUBİTAM' dan Uzman Dr. Onur ŞAHİN' e, biyolojik aktivite çalışmalarından dolayı da Yrd. Doç. Dr. Emre AVCI, Yrd. Doç. Dr. Gülçin ALP AVCI ve Arş. Gör. Aslı KARA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip olan annem Şerife YILDIRIM' a ve babam Şaban YILDIRIM' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yanımda olup yardımlarını esirgemeyen, arkadaştan da öte duygularla varlıklarını hissettiren sevgili dostlarım Merve GELDİ, Talha UÇAR ve Özge DAĞLI' ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına FEF19004.15.009 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
RESİMLER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Asesülfam.....	3
2.2. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri İle İlgili Çalışmalar.....	4
2.3. Nikotinamid/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid	9
2.4. Nikotinamid/ <i>N,N'</i> -Dietilnikotinamid Ligandlarının Metal Kompleksleri	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Materyal.....	17
3.2. Sentez	17
3.2.1. Asesülfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin sentezi	17
3.2.2. Asesülfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin sentezi	21
3.3. Analiz Yöntemleri	25
3.3.1. Elementel analiz	25
3.3.2. İnfrared spektroskopisi	25
3.3.3. Termik analiz.....	25
3.3.4. Tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi (SC-XRD)	26
3.3.5. Manyetik duyarlılık	27
3.3.6. Erime noktası tayini.....	28
3.3.7. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi	28
3.3.8. Biyolojik uygulamaları	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	30

4.1. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi.....	30
	Sayfa
4.1.1. Metal-asesulfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	30
4.1.2. Metal-asesulfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	36
4.2. Termik Analiz.....	42
4.2.1. Metal-asesulfam/nikotinamid komplekslerin termik analiz verileri	42
4.2.2. Metal-Asesulfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid komplekslerin termik analiz verileri.....	51
4.3. Elementel Analiz	60
4.3.1. Metal-asesulfam/nikotinamid komplekslerin elementel analiz verileri	61
4.3.2. Metal-asesulfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid komplekslerin elementel analiz verileri.....	62
4.4. Tek Kristal X-Işını Kırınımı Difraktometresi (SC-XRD)	63
4.4.1. [Co(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	63
4.4.2. [Cu(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	67
4.4.3. [Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı	72
4.4.4. [Mn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	77
4.4.5. [Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	81
4.4.6. [Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂].H ₂ O kompleksinin kristal yapısı.....	85
4.4.7. [Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı	88
4.4.8. [Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal yapısı.....	93
4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	97
4.5.1. Metal-asesulfam/nikotinamid komplekslerinin UV spektroskopisi verileri.....	97
4.5.2. Metal-Asesulfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid komplekslerinin UV spektroskopisi verileri	101
4.6. Biyolojik Uygulamalar	105
4.6.1. Metal-asesulfam/nikotinamid komplekslerinin biyolojik uygulamaları ...	105
4.6.2. Metal-asesulfam/dietilnikotinamid komplekslerinin biyolojik uygulamaları	106
5. SONUÇLAR	108
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Metal-asesülfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	35
Çizelge 4.2. Metal-asesülfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	41
Çizelge 4.5. Metal-Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Elementel Analiz verileri	61
Çizelge 4.6. Metal-Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Elementel Analiz verileri	62
Çizelge 4.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri	64
Çizelge 4.8. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	65
Çizelge 4.9. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	66
Çizelge 4.10. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri ..	70
Çizelge 4.11. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	71
Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °).....	72
Çizelge 4.13. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri ..	74
Çizelge 4.14. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	75
Çizelge 4.15. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °).....	76
Çizelge 4.16. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri ..	78
Çizelge 4.17. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	79
Çizelge 4.18. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)	80
Çizelge 4.19. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri	82
Çizelge 4.20. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	83
Çizelge 4.21. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	84
Çizelge 4.22. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri ..	86

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.23. [Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂].H ₂ O molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	87
Çizelge 4.24. [Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂].H ₂ O kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °).....	88
Çizelge 4.25. [Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal verileri	90
Çizelge 4.26. [Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ molekülüne ait geometrik parametreler(Å, °).....	91
Çizelge 4.27. [Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	92
Çizelge 4.28. [Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksinin kristal verileri	94
Çizelge 4.29. [Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °).....	95
Çizelge 4.30. [Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	96
Çizelge 4.31. Metal-Asesülfam/Nikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları	100
Çizelge 4.32. Metal-Asesülfam/ <i>N,N'</i> -dietilnikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları.....	104
Çizelge 4.33. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	105
Çizelge 4.34. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Cisplatin (cisplatinum, cis-diamindikloroplatin(II), CDDP	1
Şekil 2.1. Asesülfamın yapısı.....	3
Şekil 2.2. <i>trans</i> -bis(acesülfamato- <i>N</i>)tetraakuakobalt(II) kompleksinin kristal yapısı	4
Şekil 2.3. $K_2[PtCl_2(acs)_2]$ kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 2.4. <i>di-μ</i> -asesülfamato- $\kappa^3N,O:O$; $\kappa^3:N,O$ -bis[(asesülfamato- κ^2N,O)bis(3-metilpridin)kadmiyum(II)] kompleksinin yapısı	6
Şekil 2.5. X-ışını difraksiyon analizi ile elde edilen $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ 'ün moleküler çizimi.....	6
Şekil 2.6. <i>trans</i> -bis(asesülfamato- <i>O</i>)tetraakuanikel(II) kompleksinin yapısı	7
Şekil 2. 7. $[Cu(C_4H_4NO_4S)_2(C_4H_5N_2)_2]$ kompleksinin yapısı.....	8
Şekil 2.8. <i>trans</i> -diakuabis(<i>N, N'</i> -dimetiletilediamin)bakır(II) acesülfamatın yapısı	8
Şekil 2.9. $[Mg(H_2O)_6](acs)_2$ acesülfamatın yapısı	9
Şekil 2.10. $[Mg(H_2O)_6](acs)_2$ acesülfamatın yapısı	9
Şekil 2.11. Nikotinamidin molekül yapısı	10
Şekil 2.12. <i>N, N'</i> -Dietilnikotinamidin molekül yapısı	10
Şekil 2.13. $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.	13
Şekil 2.14. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı.....	13
Şekil 2.15. $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksinin yapısı	14
Şekil 2.16. $[ZnCl_2(DENA)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	16
Şekil 3.1. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	18
Şekil 3.2. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	18
Şekil 3.3. $[Cu(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	19
Şekil 3.4. $[Zn(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	20
Şekil 3.5. $[Mn(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	20
Şekil 3.6. $[Co(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(C_4H_4KNO_4S)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	21

Şekil	Sayfa
Şekil 3.7. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	22
Şekil 3.8. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin sentez reaksiyonu	23
Şekil 3.9. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	23
Şekil 3.10. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu	24
Şekil 4.1. $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	30
Şekil 4.2. $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 4.4. $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.5. $[\text{Mn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	34
Şekil 4.6. $[\text{Co}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{DENA})_2(\text{Ace})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 4.9. $[\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	39
Şekil 4.10. $[\text{Mn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	42
Şekil 4.12. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	43
Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	44
Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	46
Şekil 4.15. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	47
Şekil 4.16. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	51
Şekil 4.17. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	53
Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	54
Şekil 4.19. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	55
Şekil	Sayfa

Şekil 4.20. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	56
Şekil 4.21. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı...63	
Şekil 4.22. [111] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_1^2(4)$ ve $\text{R}_2^2(8)$ halkalarının gösterimi64	
Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı68	
Şekil 4.24. [101] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)$ ve $\text{R}_2^2(16)$ halkalarının gösterimi	69
Şekil 4.25. [010] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_1^2(4)$ halkalarının gösterimi	69
Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı73	
Şekil 4.27. [101] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)$ ve $\text{R}_2^2(16)$ halkalarının gösterimi	74
Şekil 4.28. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı77	
Şekil 4.29. [101] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)$ ve $\text{R}_2^2(16)$ halkalarının gösterimi	78
Şekil 4.30. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı81	
Şekil 4.31. [010] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)\text{R}_4^4(8)$ halkalarının gösterimi82	
Şekil 4.32. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı85	
Şekil 4.33. [110] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_4^4(10)$ halkalarının gösterimi	86
Şekil 4.34. [100] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)$ halkalarının gösterimi	86
Şekil 4.35. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı89	
Şekil 4.36. [010] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)\text{R}_4^4(8)$ halkalarının gösterimi90	
Şekil 4.37. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı93	
Şekil 4.38. [010] doğrultusu boyunca oluşan $\text{R}_2^2(8)\text{R}_4^4(8)$ halkalarının gösterimi94	
Şekil 4.39. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	97
Şekil 4.40. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	97
Şekil	Sayfa
Şekil 4.41. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	98
Şekil 4.42. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	98
Şekil 4.43. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	99
Şekil 4.44. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	101

Şekil 4.45. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	101
Şekil 4.46. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	102
Şekil 4.47. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	102
Şekil 4.48. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	103



RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Maddelerin gram pozitif bakteriler üzerine çalışma	105
Resim 4.2. Maddelerin gram negatif bakteriler üzerine çalışma	106
Resim 4.3. Maddelerin mantarlar üzerine çalışma.....	106
Resim 4.4. Maddelerin gram pozitif bakteriler üzerine çalışma	107
Resim 4.5. Maddelerin gram negatif bakteriler üzerine çalışma	107

Resim 4.6. Maddelerin mantarlar üzerine çalışma.....	107
--	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrat derece
Å	Ångström
μ	Manyetik süseptibilite

ç Çözelti

g Gaz

k Katı

Kısaltmalar **Açıklama**

BM Bohr Magnetonu

DTA Diferansiyel Termal Analiz

TG Termogravimetri

DTG Derivatif Termogravimetri

FTIR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

SC-XRD Tek Kristal X-ışını Kırınımı Difraktometresi

DENA *N,N'*-dietilnikotinamid

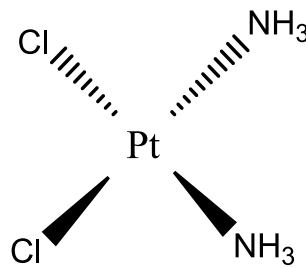
NA Nikotinamid

ACE Asesülfam

ND Not determine

1. GİRİŞ

İnorganik kimyanın tıp ve medikal alanda uygulamaları 5000 yıla yakın süredir devam etmektedir. Araştırmalara göre M.Ö. 3000 yıllarında Mısırlılar bakırı suyu sterilize etmek için kullanmışlardır. Arabistan ve Çin’de 3500 yıl kadar önce, altın çeşitli araştırmalara göre bazı ilaçlarda kullanılmıştır. Ayrıca demir içerikli ilaçlar M.Ö. 1500’lerde Mısır’da kullanılmıştır. Civa(I) klorürün diüretik olarak kullanılması ve demir içerikli besinlerin insanlar açısından temel besin kaynağı olarak tüketilmesi Rönesans döneminde Avrupa’da keşfedilmiştir (Tripathi, 2009). Geçtiğimiz 200 yıla bakıldığında inorganik kimyanın tıbbi ve medikal alandaki uygulamaları giderek artmaktadır. Sophus Jorgensen 1870’de ilk defa metal konjugatları sentezlemiştir. Bunun devamında Alfred Werner kobaltın amonyak ve klorür içerikli bileşiklerini inceleyerek bu alandaki en kapsamlı buluşu oluşturmuştur. Werner bu çalışması ile 1913’te “Nobel Ödülü”nün sahibi olmuştur. 1960 yılında metal kompleksi olan *cis*-diamin-dikloroplatin(II) (*cis*-platin)’in anti-tümör etkisinin keşfinin sonucu olarak tıbbi inorganik kimya ayrı bir disiplini olarak biyoinorganik kimyanın gelişmesi hızlanmıştır. (Tripathi, 2009; Rafique, 2010). Bunlara ek olarak altın, bakır, molibden, iridyum, rodyum, rutenyum, titanyum, bizmut, kalay, germanyum, galyum gibi metallerin insan ve hayvan tümörlerine karşı anti-tümör etki gösterdiği saptanmıştır (Rafique, 2010).



Şekil 1.1. *Cis*-platin (*cis*-platinum, *cis*-diamindikloroplatin(II), CDDP)

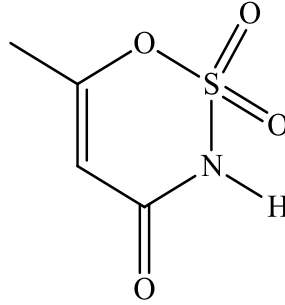
Geçiş metal komplekslerinin anti-inflamatuar, lenfoma, karsinom, enfeksiyon kontrolü, diyabet ve nörolojik bozukluklar gibi çeşitli hastalıkların tedavisi için ilaç olarak kullanılmasında önemli gelişmeler olduğu bildirilmektedir. Bazı geçiş metal komplekslerinin enfeksiyon önleyici etken olarak kullanıldığı saptanmıştır. Buna örnek olarak alüminyum ve demir kompleksleri malarya (sıtma), çinko kompleksleri diyare (ishal) tedavilerinde kullanıldığı ve platin ile rutenyum komplekslerinin

antibakteriyel ve antifungal etkilerinin olduğu bilinmektedir. Altın, titanyum, rutenyum, lantanyum, demir ve manganın çeşitli komplekslerinin anti-kanser etken maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bazı bakır kompleksleri anti-enfekte özellik gösterirken, bazı mangan kompleksleri antioksidan ve radikal süpürücü özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Lityum ve çinko kompleksleri ise çeşitli nörolojik etkilerin tedavisinde etken madde olarak kullanılmaktadırlar (Rafique, 2010).

Bu bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmada Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ve Zn(II) geçiş metallerinin biyolojik öneme sahip asesulfam-nikotinamid/*N,N'*-diethyl nikotinamid molekülleri ile karışık ligandlı kompleksleri sentezlenmeye çalışılmış, sentezlenen komplekslerin de yapıları elemental analiz, infrared spektroskopisi, tek kristal spektroskopileri (SC-XRD), Katı-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis) termal analiz (TG/TDA), manyetik duyarlılık tayini ve Erime Noktası Tayini yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Asesülfam



Şekil 2.1. Asesülfamın yapısı

Asesülfam ($C_4H_5SO_4N$) bir oksotiazinon dioksittir. Alman kimyager Karl Clauss tarafından 1967 yılında yanlışlıkla keşfedilmiştir (Claus ve Jensen, 1973). Molekül yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir. Asesülfam, 1983 yılından bu yana Avrupa'da suni tatlandırıcı ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Amerika'da ise 1988 yılında FDA (Food Drug Administration) tarafından verilen izin ile kullanımı serbest hale gelmiştir (Duffy ve ark., 1998).

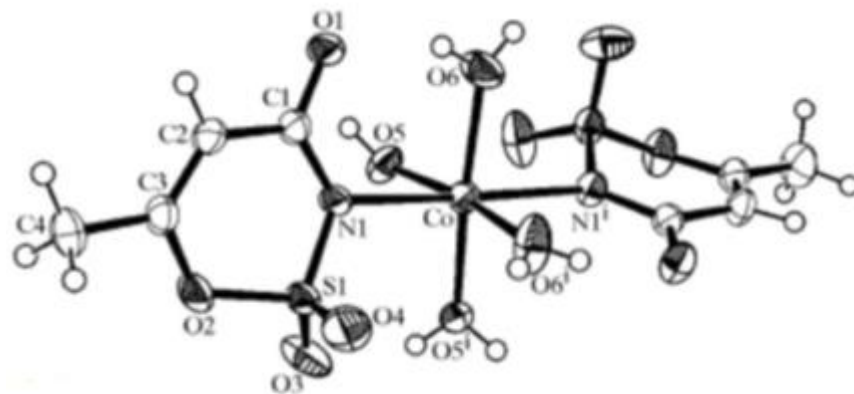
Asesülfam, pastörizasyon şartlarına uyumludur ve geniş pH aralığında bozunmadan kalabilir. Şekerden 180 ile 200 kata kadar daha tatlı olmasına rağmen vücuda alındığında sindirime uğramaz, depolanmaz ve kalorisizdir. Bu özelliklerinden dolayı şeker hastaları tarafından tatlandırıcı olarak kullanabilmektedirler. Uzun raf ömrüne sahiptir. Bu nedenle soğuk içecekler, sakızlar, diş macunları gibi geniş kullanım alanına sahiptir (Mukherjee ve ark., 1997). Kanserojen olup olmadığı tartışılmaktadır. Ama kanserojen olmadığı görüşü daha yaygındır. (Çetin, 2005).

Asesülfam yapısında halka azotu ve oksijeni, imin, sülfonil ve metil gruplarını içermektedir. Metil grubu alfa karbon atomuna süstitüe olmuş ve *alfa* ve *beta* karbonları arasında çift bağ bulunmaktadır. Sistemik olarak 6-metil-1,2,3-oksotiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit olarak adlandırılır.

Asesülfam biyolojik öneminin dışında koordinasyon kimyası içinde önemli bir ligandır. İçerdiği farklı fonksiyonel gruplar (-CO, -NH, -SO₂) sayesinde, asesülfam birbirinden farklı potansiyel verici atomlara sahiptir. Bu nedenle değişik metal iyonlarına imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijeni ya da halka oksijeni üzerinden bağlanabilecek özelliğe sahip çok fonksiyonlu ligandır.

2.2. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri İle İlgili Çalışmalar

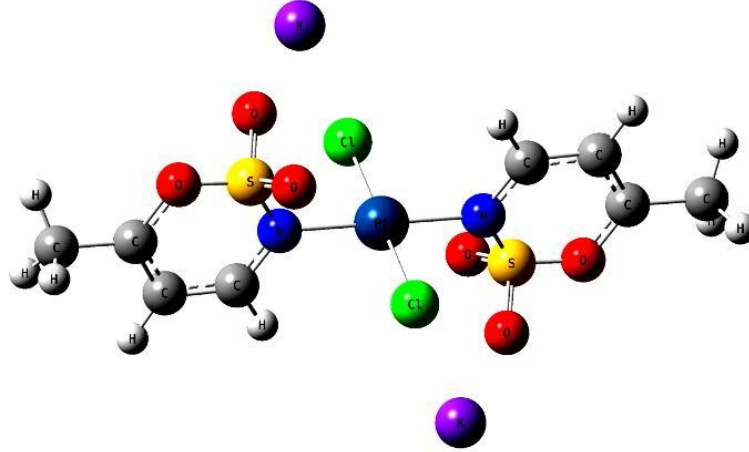
Asesülfam metal kompleksi bileşiği olarak yapılan ilk çalışma, [M(acs)₂(H₂O)₄] (M: Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺; [M(acs)₂(H₂O)₂] (M: Zn²⁺ ve Cd²⁺) genel formülüne sahip komplekslerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesidir (Çetin, 2005). Sentezlenen komplekslerden [Co(acs)₂(H₂O)₄]'nin kristal yapısı incelenmiştir. Asesülfamato ligandının imin azotu üzerinden *-trans* pozisyonda bağlandığı saptanmıştır (Şekil 2.2.). Ayrıca aynı komplekste, asesülfamato ligandının sülfonil oksijenleri ile su ligandlarının hidrojenleri arasında moleküller arası hidrojen bağı bulunduğu saptanmıştır. Bununla birlikte asesülfamato ligandının karbonil oksijenleri ile su ligandlarının hidrojenleri arasında moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı bulunduğu tespit edilmiştir (İçbudak ve ark., 2005).



Şekil 2.2. *trans*-bis(acesülfamato-*N*)tetraakuakobalt(II) kompleksinin kristal yapısı

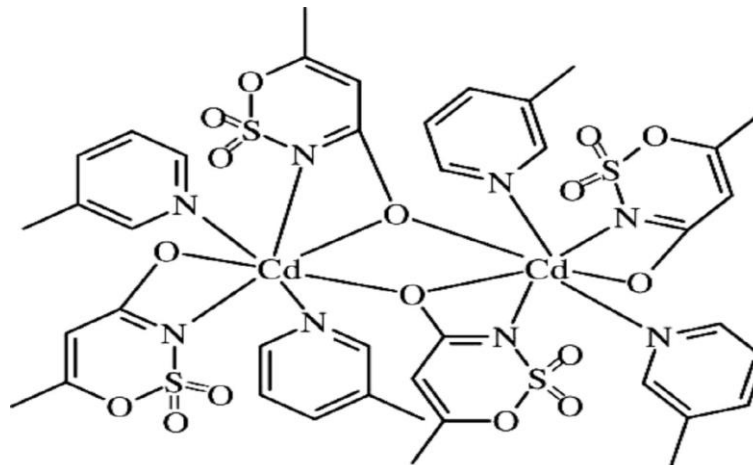
Platin atomu, iki tane Cl⁻ iyonu ve iki adet asesülfamat iyonunun imin azotu ile koordine olarak *trans*-kare düzlemsel geometri oluşturmaktadır (şekil 2.3). Tamamlayıcı atomlar olan K⁺ iyonları her bir asesülfamatın sülfonil grubunun oksijen atomlarıyla etkileşim içerisinde. Komplekse ait IR spektrumunda SO₂

grubuna ait S-O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1329 cm^{-1} ve 1175 cm^{-1} pik verdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni ise kompleksteki sülfonil oksijenleri ile K^+ iyonları arasındaki etkileşim olduğu düşünülmektedir (Cavicchiolive ark., 2010).



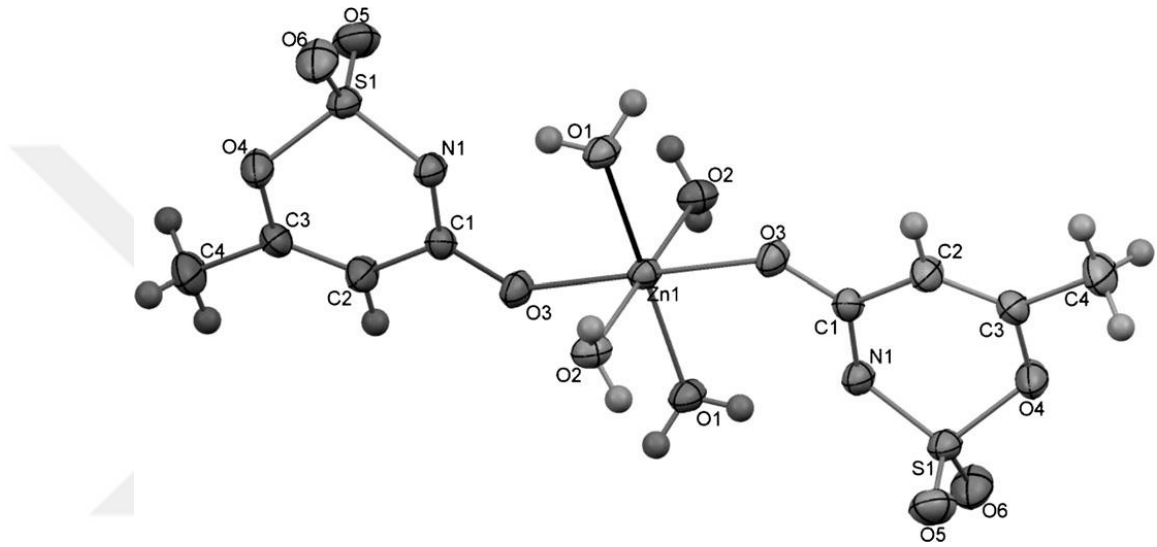
Şekil 2.3. $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{acs})_2]$ kompleksinin yapısı

di- μ -asesülfamato- $\kappa^3\text{N},\text{O}:\text{O}:\kappa^3:\text{N},\text{O}$ -bis[(asesülfamato- $\kappa^2\text{N},\text{O}$)bis(3-metilpridin) kadmiyum(II)] kompleksinde (Şekil 2. 4) asesülfamato ligandının karbonil oksijenleri Cd(II) iyonları arasında köprü oluşturduğu gözlenmiştir. Cd(II) iyonlarının her biri ekvator düzleminde asesülfamato ligandlarının üç oksijeni, iki azotu ve 3-metilpridin ligandının azot atomu tarafından koordine edilmiştir (Şahin ve ark., 2009).



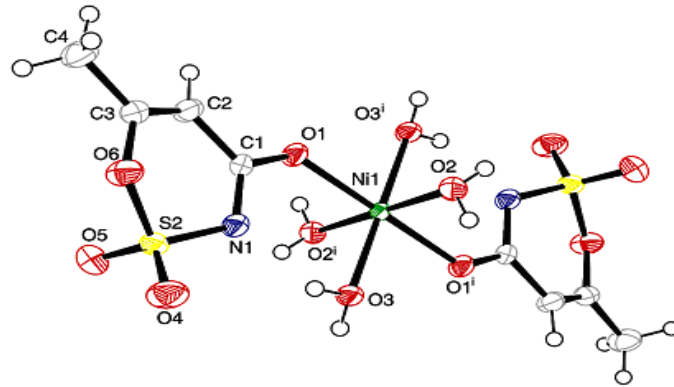
Şekil 2.4. *di-μ-asesülfamato-κ³N,O:O;κ³:N,O-bis[(asesülfamato-κ²N,O)bis(3-metilpridin)kadmiyum(II)]* kompleksinin yapısı

İki asesülfam ligandı, oktahedral eksenler olduğu kabul edilen çizgi boyunca karbonil gruplarının oksijen atomları vasıtasıyla Zn^{2+} iyonunu tarafından koordine etmiştir. Dört su ligandı oktahedronun ekvatorial düzleminde koordine edilmiştir (Şekil 2.5). Asesülfam ligandlarının sülfonil grupları karşılıklı olarak birbirleriyle *trans* durumundadırlar (Fidan ve ark., 2011).



Şekil 2.5. X-ışını difraksiyon analizi ile elde edilen $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ 'ün moleküler çizimi

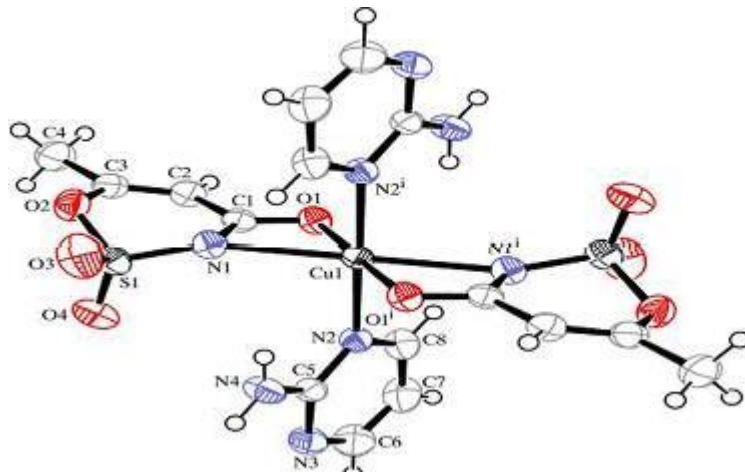
Kristal yapısı ve termokromik özellikleri aydınlatılan $[Ni(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinde asesülfamato ligandı (şekil 2.6), aynı genel formüle sahip olan $[Co(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinden farklı olarak *trans* pozisyonunda karbonil oksijeni üzerinden nikel iyonuna bağlandığı bulunmuştur. Ayrıca, iki su ligandının hidrojen atomları ile asesülfamato ligandının karbonil ve sülfonil oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağı olduğu gözlenmiştir (İçbudak ve ark., 2006).



Şekil 2.6. *trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuanikel(II) kompleksinin yapısı

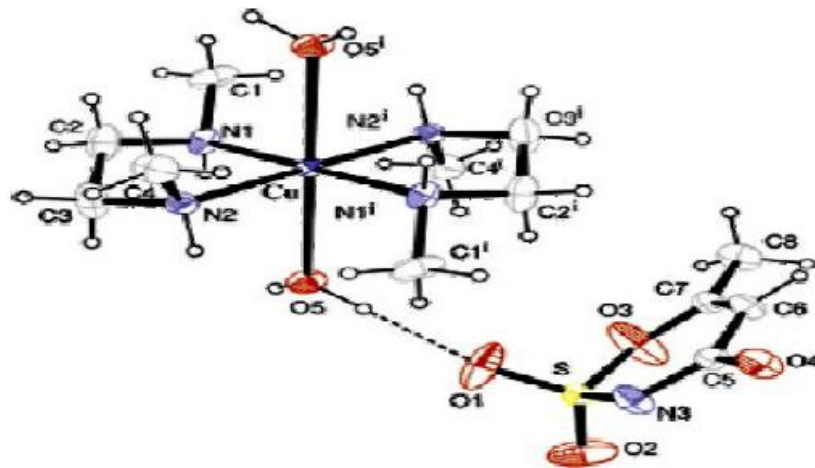
Asesülfamato ligandının karbonil oksijeni üzerinden koordine olduğu $[\text{Ni}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleks yapısının salvatokromik ve iyonokromik özellikler sergilediği tespit edilmiştir (İçbudak ve ark., 2005).

Simetri merkezinde bakır iyonu bulunan, *trans*-bis(acesülfamato-*O,N*)bis(2-aminopirimidin)bakır(II) kompleksi dört üyeli şelat halkalarının bulunduğu ve Jahn-Teller etkisiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (şekil 2.7). Ekvatoryal düzlemi iki aminopirimidin ligandının azot atomları ve asesülfamat ligandlarının karbonil oksijenleri oluşturur. Asesülfamat ligandlarının azot atomları ise daha uzamış ve eksen pozisyonundadırlar. Asesülfamat ligandının merkez atom olan bakır katyonuna karbonil oksijeni ve halka azotu üzerinden çift dişli olarak bağlandığı gözlenmiştir. Tek dişli davranan iki adet nötral 2-aminopirimidin ligandı halka azotu üzerinden bakır atomu ile koordine olarak kompleksin oktahedral geometri yapısını tamamlamıştır. Yük denkliliği sağlanmış olan kompleks nötraldir. İlginç olan şudur ki; asesülfamat ligandına benzer yapıdaki sakkarinat ligandı, birinci sıra geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerde tek dişli davranmasına karşın asesülfamat ligandının birinci sıra geçiş metali olan bakır iyonuna çift dişli koordine olmasıdır. Sakkarinat ligandı lantanit iyonları gibi yarıçapı büyük olan katyonlarla oluşturduğu komplekslerde çift dişli ligand olarak davranmaktadır (İçbudak ve ark., 2002).



Şekil 2. 7. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2]$ kompleksinin yapısı

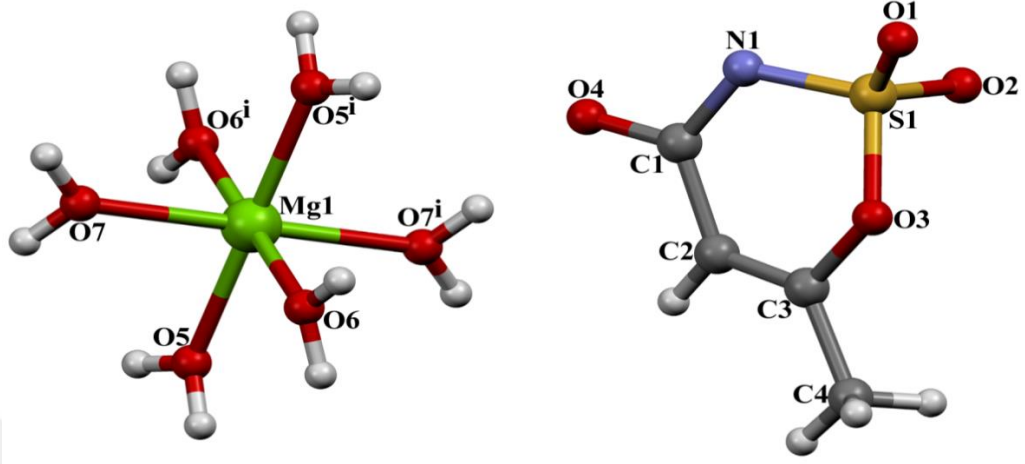
İyonik yapılu komplekste asesülfamat anyonu, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2]^{2+}$ koordinasyon bileşiğinin tamamlayıcı iyonu olarak davranmıştır (şekil 2.8). $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmen})_2](\text{acs})_2$ kompleksinin 97-160°C sıcaklık aralığında bünyesinden uzaklaştırılan su ligandlarının yerine tamamlayıcı iyonlardan birinin koordinasyon küresine katılmasıyla $[\text{Cu}(\text{acs})(\text{dmen})_2](\text{acs})$ şeklinde yeni bir kompleks oluşmaktadır. (İçbudak ve ark., 2002).



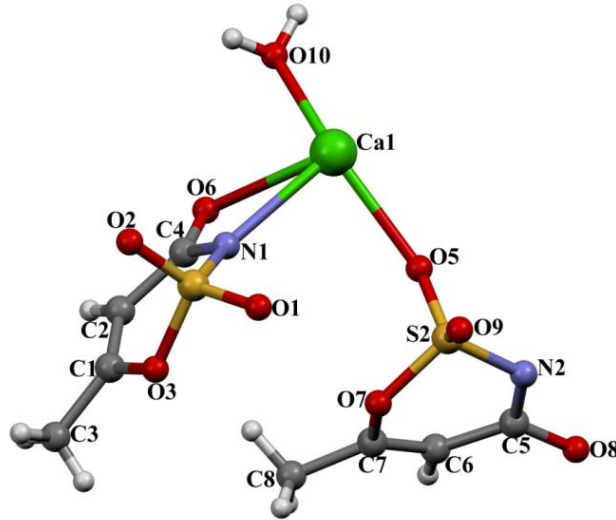
Şekil 2.8. *trans*-diakuabis(N, N'-dimetiletilendiamin)bakır(II) asesülfamatın yapısı

Mg asesülfam kompleksinde magnezyum(II) katyonuna altı su ligandının oktahedral geometride koordine olduğu, asesülfamat'ın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı belirlenmiştir. Kompleks $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{acs})_2$ formülüne sahiptir. Aynı çalışmada Ca-asesülfam kompleksi ise kalsiyum(II) katyonlarının sekiz koordinasyona sahip

olduğu, asesülfamat ligandlarının hem köprü ligand hem de çok dişli (multidental) olarak davrandığı polimerik bir komplekstir (Yurdakul, 2013).



Şekil 2.9. $[Mg(H_2O)_6](acs)_2$ acesülfamatın yapısı

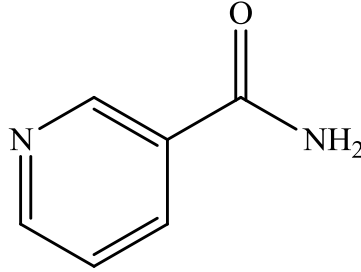


Şekil 2.10. $[Mg(H_2O)_6](acs)_2$ acesülfamatın yapısı

2.3. Nikotinamid/*N,N'*-dietilnikotinamid

Kapalı kimyasal formülü $C_6H_6N_2O$ olan nikotinamid B vitaminlerinden niasin molekülünün amid formudur. Molekül ağırlığı 122,12 g/mol, erime sıcaklığı 128-131 °C olan bu bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Nikotinamid ve nikotinic asit özdeş vitaminler olmalarına karşın farmakolojik etkileri birbirinden çok farklıdır. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 100 g /100 ml iken, etanoldeki çözünürlüğü

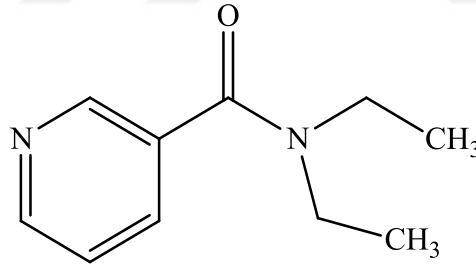
666 g/100 ml olup etanolde sudan daha iyi çözünür. Yağlarda çözünmez iken eterde ise çok yavaş çözünür.



Şekil 2.11. Nikotinamidin molekül yapısı

Şekil 2.9.'da molekül yapısı verilen nikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid sahip olduğu piridin halkasından dolayı piridin karakteristlik tepkimelerini vermektedir (Tsivadze ve ark. , 1975a).

Kimyasal formülü $C_{10}H_{14}N_2O$ olan *N,N'*-dietilnikotinamidin molekül ağırlığı 178,12 g/mol olup, IUPAC ismi 3-piridin dietilkarboksamid'dir. Genelde *N,N'*-dietilnikotinamid olarak adlandırılan bu bileşiğin kordiamin, niktamid gibi ticari adları da bilinmektedir. Sudaki çözünürlüğü iyi iken yağlarda ve eterde çözünmez.



Şekil 2.12. *N,N'*-Dietilnikotinamidin molekül yapısı

Şekil 2.10.'da molekül yapısı verilen *N,N'*-dietilnikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid gibi *N,N'*-dietilnikotinamid de sahip olduğu piridin halkasından dolayı piridin karakteristlik reaksiyonlarını vermektedir.

Nikotin oksidasyonu sonucunda elde edilen nikotinamidin 1887 yılındaki keşfinden ancak 40 yıl sonra önemli bir vitamin olduğu fark edilmiştir. Biyolojik açıdan nikotinamidin önemi; özellikle geçtiğimiz son 30 yıldan itibaren başlar(Tsivadze ve ark. , 1977). Özdeş vitaminler olan nikotik asit ve

nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir (Tsivadze ve ark. , 1978).

B3 vitamini olan nikotinamid ve niyasin suda kolayca çözünebildiğinden dolayı fazlası böbreklerden atılır (Tsivadze ve ark. , 1975b). Nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit gibi B vitaminleri biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısında bulunmaktadır (Hökelek ve Necefoğlu, 1999a).

Canlı yapısında nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) formlarında bulunur (vitamin nikotinic asit şeklinde alındığında ilk olarak amid formuna daha sonra ise koenzim formuna dönüştürülür.) (Tsivadze ve ark., 1975b). Vitaminin nikotinic asit formu vücuda alındığında bazı alerjik etkiler gösterirken nikotinamid formu bu etkileri göstermemektedir. Bundan dolayı nikotinic asit formunda değilde nikotinamid formunda kullanılması daha sağlıklıdır.

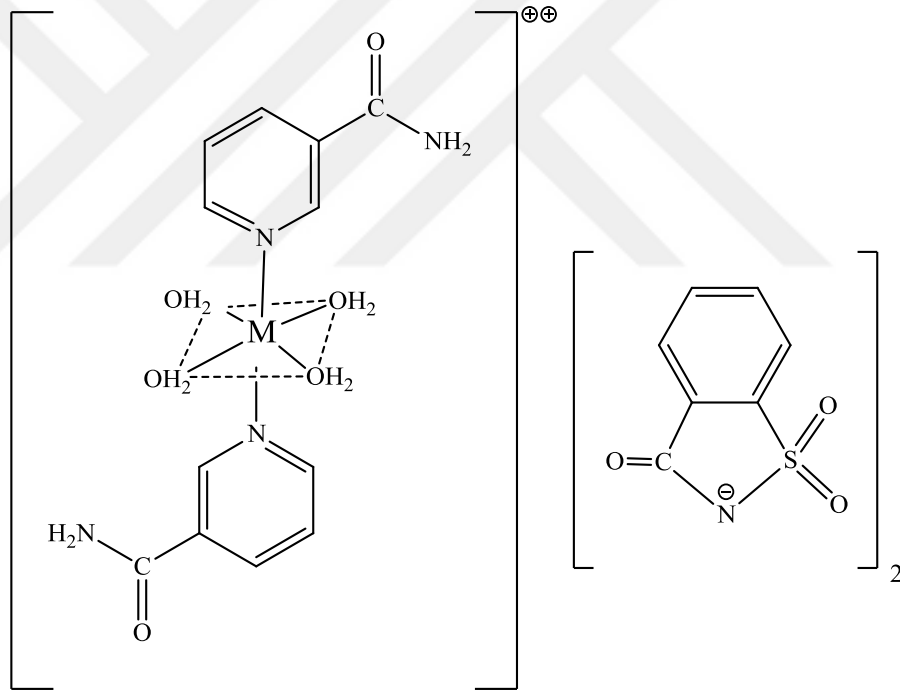
NAD ve NADP koenzimleri, nikotinamidin yapısından dolayı piridin koenzimleri olarak da adlandırılırlar (Hökelek ve Necefoğlu, 1999b). Nikotinamid, yer fıstığı ve bira mayası dışında meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbreklerde çokça bulunmaktadır (Tsivadze ve ark, 1975b. Tsivadze ve ark., 1977. Hökelek ve Necefoğlu., 1998). Kuşlar, çoğu bakteri ve bitkiler nikotinamidi triptofandan sentezleyebilirler, ayrıca kediler haricindeki memelilerde nikotinamidi triptofandan sentezleyebilirler (Hoang ve ark., 1995. Hoang ve ark., 1999). Triptofanca fakir olan mısır bitkisinin hayvanlar tarafından tek taraflı beslenme ile tüketilmesi sonucu B3 vitamini eksikliğinin yol açtığı pallegra hastalığı görülmektedir (Hoang ve ark, 1995).

2.4. Nikotinamid/*N,N'*-Dietilnikotinamid Ligandlarının Metal Kompleksleri

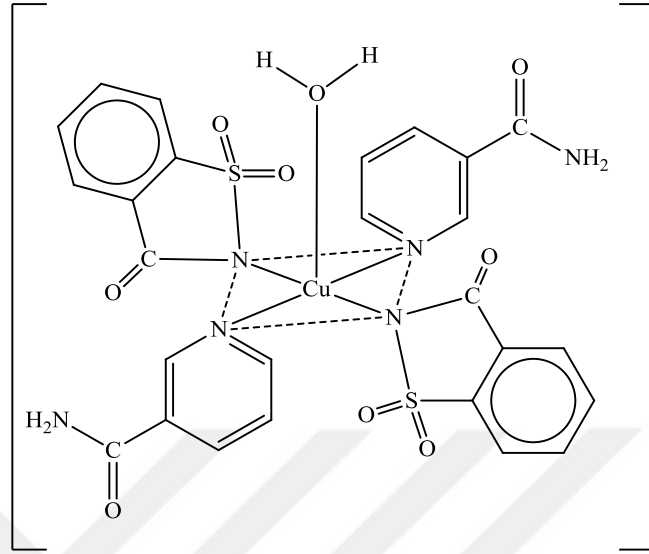
Nikotinamidin B3 vitamini olarak ve ilaç preparatlarında kullanılmasından dolayı son zamanlarda geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler hakkında olan çalışmaların önemi artmıştır (Bukowska-Strezewsta, 1965). Yapılan bu çalışmalarda elde edilen komplekslerin spektral açıdan incelenmesinin sonucu, nikotinamidin tek

dişli bir ligand olduğu anlaşılmıştır (Kirijima ve ark., 1954. Tsintadze ve ark., 1984. Usabaliyev ve ark., 1980). Hem nikotinamidin hem de *N,N'*-dietilnikotinamidin metal komplekslerinde piridin halkasında bulunan azot üzerinden tek dişli olarak koordine olduğu gözlenmiştir (Kirijima ve ark., 1954. Tarkhova ve ark., 1968).

Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) metal iyonlarının nikotinamid ve sakkarin karışık ligandlı sentezlenmiş olan kompleksleri elemental analiz, FT-IR spektroskopik incelemeleri UV-Vis spektroskopisi, manyetik duyarlılık ile karakterize edilmiştir. Sakkarinat ligandı Co(II), Ni(II), Zn(II) ile yaptığı komplekslerde tamamlayıcı iyon halindeyken Cu(II) kompleksinde CO ve SO₂ donör gruplarının Cu(II) metaline olan ilgisinden dolayı metal iyonu ile koordine olduğu gözlenmiştir. Komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir (Çakır ve ark., 2001).

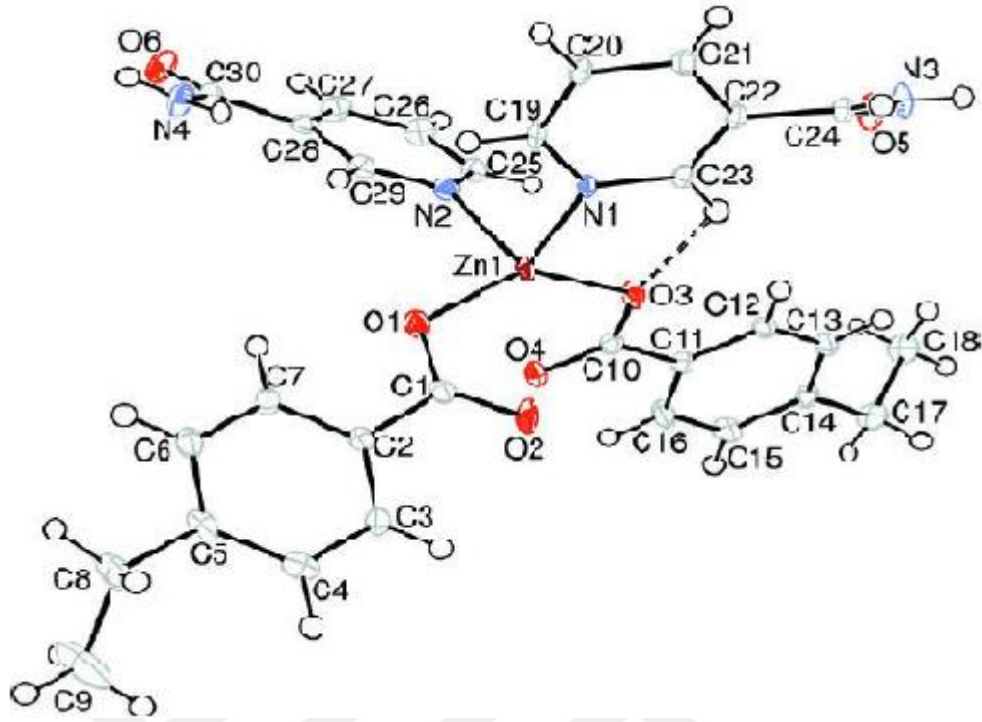


Şekil 2.13. $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.



Şekil 2.14. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı

Zn atomuna bağlı iki nikotinamid ve 4-etilbenzoat ligandı ile bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrisine sahip $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksi Necefoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Piridin ve benzen halkaları arasındaki açılar sırasıyla 68.46° ve 81.09° dir. Karboksilat grupları ve komşu benzen halkası arasındaki açılar ise sırasıyla 10.33° ve 2.38° dir. Kompleks monoklinik düzlemde kristallenmiştir (Necefoğlu ve ark, 2011).



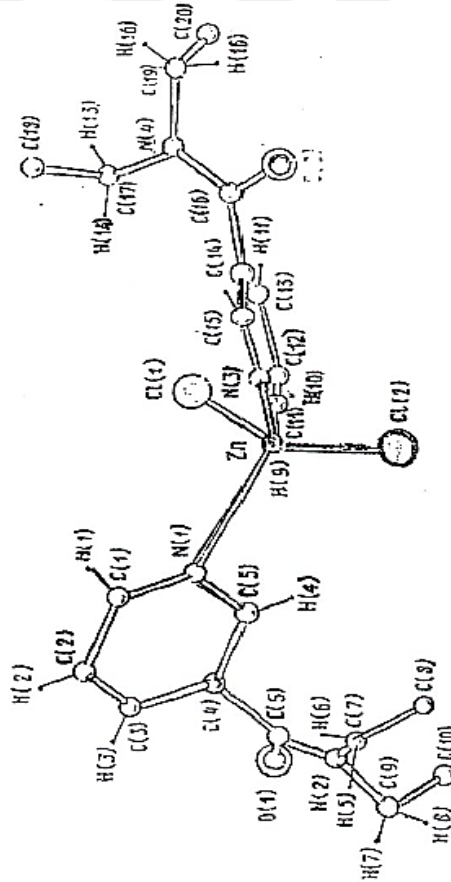
Şekil 2.15. $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksinin yapısı

$[Co(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]$ (Davey ve Stephens, 1970), $[Co(p-H_2NC_6H_4COO)_2(C_6H_6N_2O)(H_2O)_4]$ (Minacheva ve ark., 1979), $[Co(C_7H_4NO_4)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ (Antsyshkina ve ark., 1980), $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ (Davidovich ve ark., 1995), *trans*- $[Cu(C_7H_3ClFO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ (Skorsepa ve ark., 1995) formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına nikotinamid piridin halkası üzerindeki heteroazot atomu üzerinden koordine olmuştur. Komplekslerin molekül yapıları birbirilerine benzerdir.

Nikotinamidin bir türevi olan *N,N'*-dietilnikotinamid (DENA) metabolizmada önemli bir solunum stimülatörü olarak görev alır. *N,N'*-dietilnikotinamidin metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar son dönemlerde artmış olup ve yapısında bulunan piridin halkasındaki heteroazot atomu üzerinden metal ile koordine olur (Edebalı, 2007).

$[ZnCl_2(DENA)_2]$ kompleksinin kristal yapısını çözüp, deforme olmamış tetrahedral çevresinde iki klor atomu ile DENA molekülünün piridin halkasında bulunan heteroazot atomları üzerinden çinko atomuna koordine olduğunu gözlenmiştir. Yapıdaki her bir Zn-Cl mesafeleri sırasıyla 2,211 ve 2,216Å'dür. Mesafeler eşit

demek mümkündür. Aynı durumu, Zn-N bağ uzunlukları için söylemekte mümkündür. Bağ uzunlukları sırasıyla 2,54 ve 2,055Å'dür. N-Zn-N ve Cl-Zn-Cl bağ açıları tetrahedral yapının sonuçlarına yakındırlar (105,5-109,8°). DENA moleküllerinin geometrilerinde fazla fark gözlenmemektedir ve her iki piridin halkası da düzlemseldir. C=O düzlemleri ile piridin halkaları arasındaki açılar 49 ve 86°'dir. C_{karbonil} ve N_{amid} düzlemleri arasındaki açılar daha az farka sahip olup (1,5 ve 7,3°), N_{amid} atomları çevresinde bağ koordinasyonları düzleme oldukça yakındırlar. Buradan yapıda piramidal deformasyon olmadığı anlaşılmaktadır. N_{amid} atomları çevresindeki bağ açılarının toplamı uygundur (358,7° ve 359,7°). N-O bağ uzunlukları farklı olup N-C_{karbonil} 1,34Å, N-C bağ uzunlukları 1,45-1,48Å değerlerindedir. Buradaki geometrik özellikler N_{amid} atomundaki σ-bağlarının tam sp³ hibritleşmesinin gerçekleşmediğinin ve N-C_{karbonil} bağını kuvvetlendiren π-karşılıklı etkileşmenin sonucudur (Khodashova ve ark., 1978).



Şekil 2.16. $[\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2]$ kompleksinin molekül yapısı

$[\text{Zn}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ genel formüllü iki çekirdekli simetri merkezli çinko kompleksi; dört benzoat ligandı ve köprü halinde birbirine bağlanmış ($\text{Zn}\dots\text{Zn}$ 6,685Å) iki adet çinko atomu içerir. Her bir çinko atomu hafif bozunmuş tetrahedral koordinasyon geometrisiyle *N,N'*-dietilnikotinamid ligandından gelen azot ve üç ayrı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur (Kupriyel-Gorgol, 1991a).

$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ formüllü yapıya sahip kompleks 4 adet benzoat ligandıyla köprü oluşturup iki adet bakır atomu ve iki adet *N,N'*-dietilnikotinamid ligandı içermektedir. Kompleksteki her bir bakır atomu etrafındaki benzoat ligandının oksijen atomları koordine olmuş, *N,N'*-dietilnikotinamid ligandının piridin halkasındaki heteroazot atomu ile kare-pirimidal yapıya tamamlanmasıyla kare düzlem şeklinde oluşmuştur (Kupriyel-Gorgol, 1991b).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

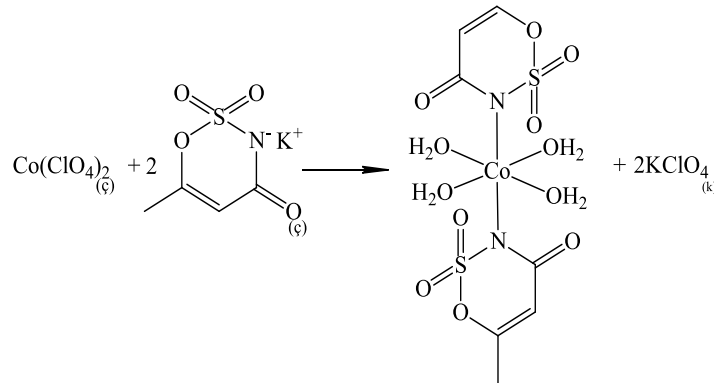
3.1. Materyal

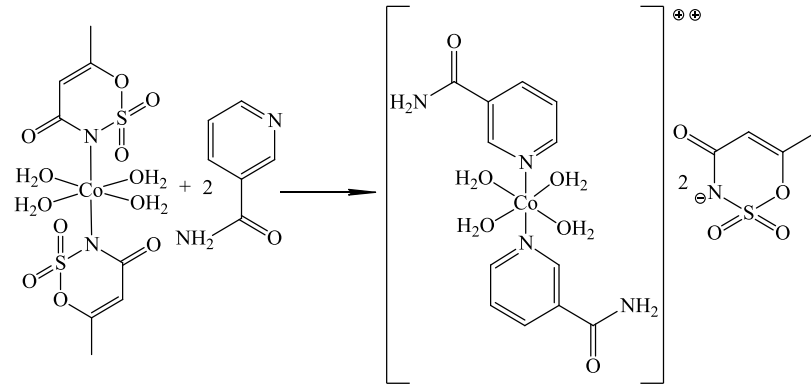
Komplekslerin sentezinde kullanılan $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (kobalt(II) perklorat), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (nikel(II) perklorat), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (bakır(II) perklorat), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (çinko(II) perklorat), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (mangan(II) perklorat) potasyum asesülfam, nikotinamid ve N,N' -dietilnikotinamid analitik *Sigma-Aldrich* firmasından temin edilmiştir.

3.2. Sentez

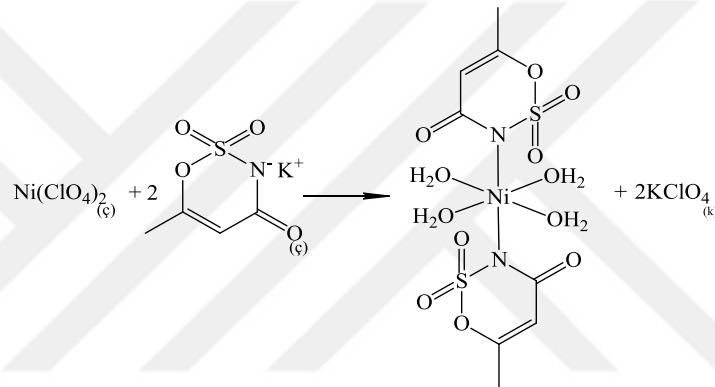
3.2.1. Asesülfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin sentezi

Komplekslerin sentezinde 0,01 mol metal kationlarımızın perklorat (ClO_4^-) tuzlarını 30 ml suda çözerek elde edilen çözeltiyi, 0,02 mol asesülfam K'yı 20 ml suda çözerek elde edilen çözelti ile karıştırıldı ve potasyum perklorat'ın (KClO_4) çökmesini beklendi. Çökme işlemi gerçekleşmiyorsa; çözeltiye bir miktar soğuk etil alkol ilave edilerek potasyum perkloratın çökmesi hızlandırıldı. Çökme gerçekleştikten sonra süzme işlemi yapıldı ve çözelti saklandı. 0,02 mol nikotinamid 50 ml suda çözüldü ve saklanan çözeltinin üzerine ilave edildi. Daha sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı. Metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin sentez reaksiyon şemaları Şekil 3.1 ile 3.4 arasında gösterilmiştir.

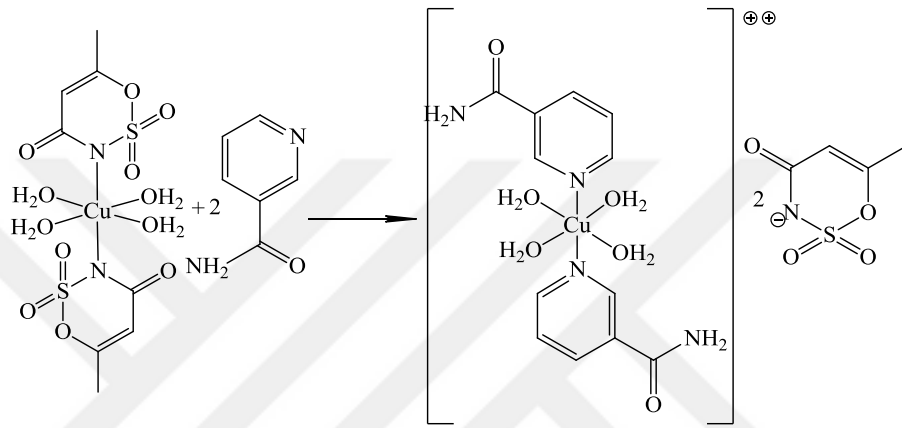
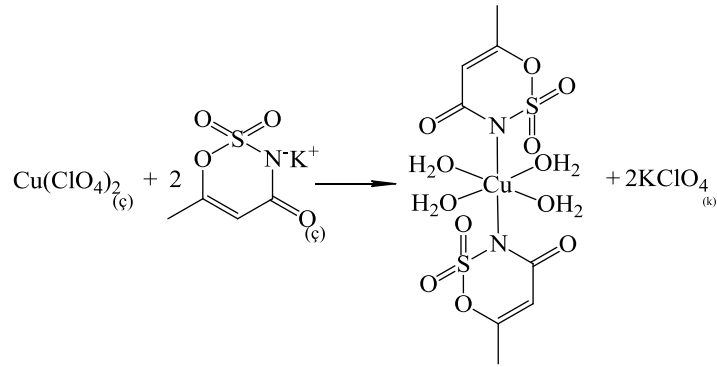




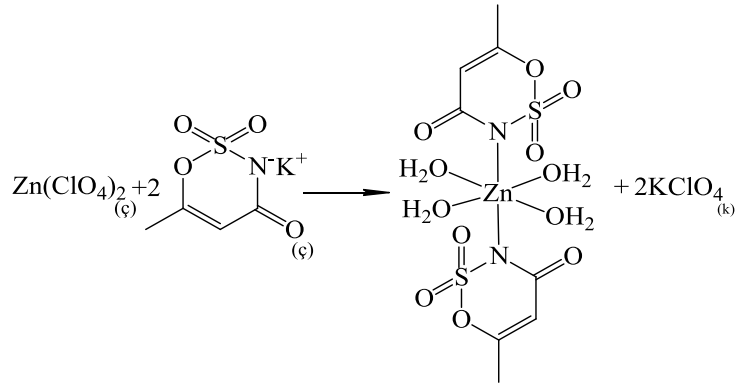
Şekil 3.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

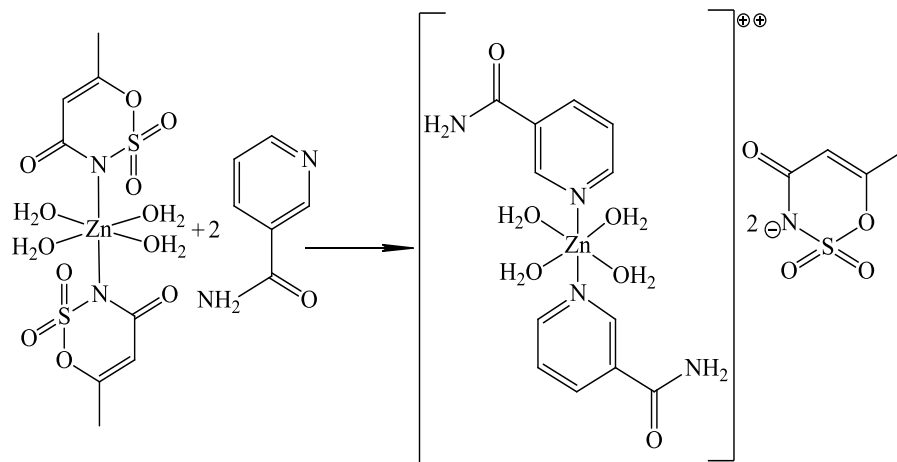


Şekil 3.2. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

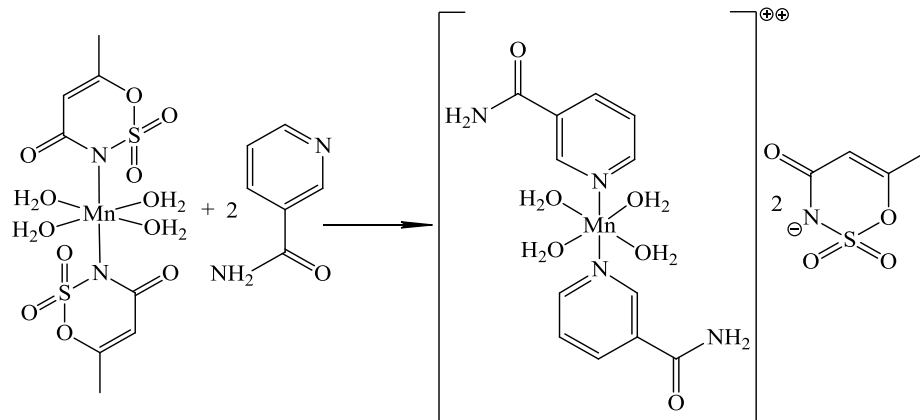
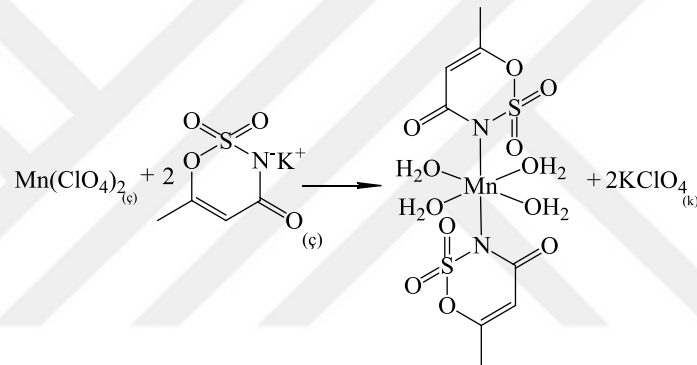


Şekil 3.3. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu





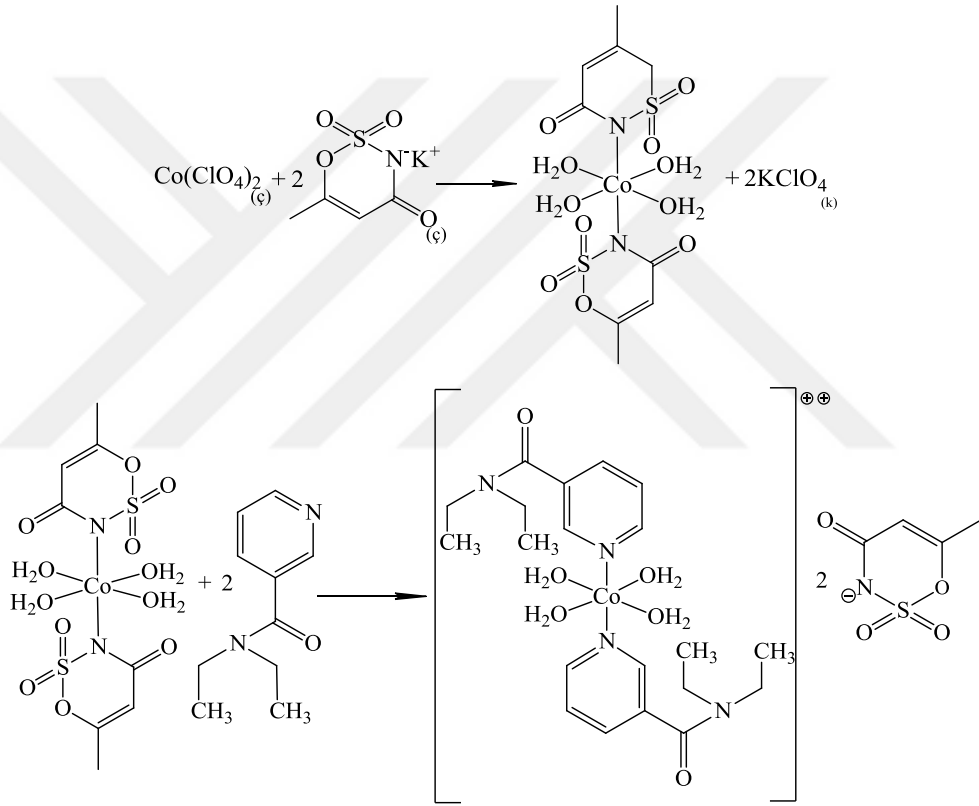
Şekil 3.4. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu



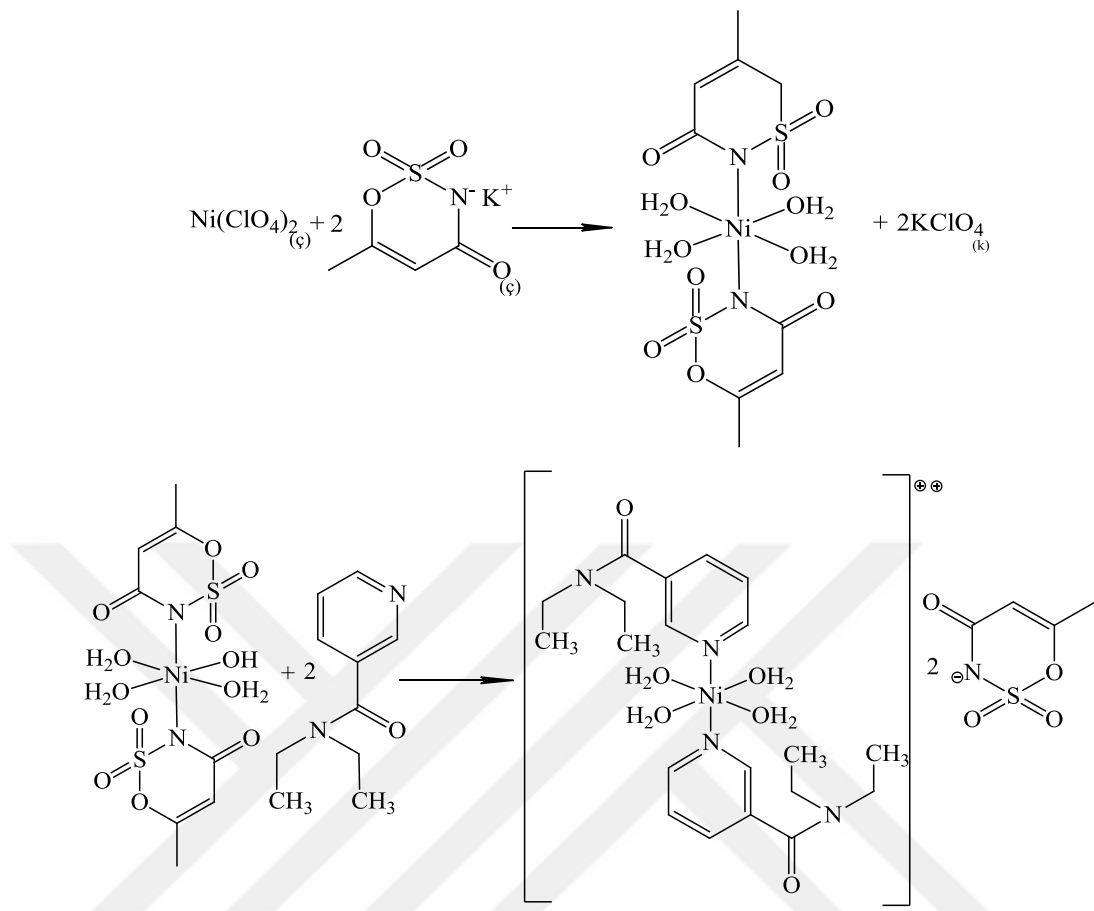
Şekil 3.5. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.2. Asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin sentezi

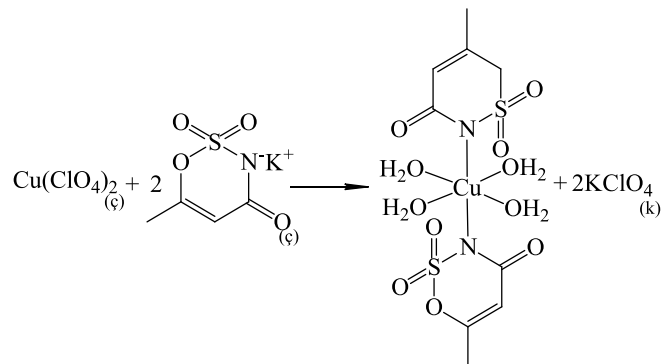
Komplekslerin sentezinde 0,01 mol Metal katyonlarımızın perklorat (ClO_4^-) tuzlarını 30 ml suda çözerek elde edilen çözeltiyi, 0,02 mol Asesülfam K'yı 20 ml suda çözerek elde edilen çözelti ile karıştırıldı ve Potasyum perklorat'ın (KClO_4) çökmesi beklendi. Çökme işlemi gerçekleşmezse; çözeltiye bir miktar soğuk etil alkol ilave edildi. Çökme gerçekleştikten sonra süzme işlemi yapıldı ve çözelti saklandı. 0,02 mol *N,N'*-dietilnikotinamid 50 ml suda çözüldü ve saklanan çözeltinin üzerine ilave edildi. Daha sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı.

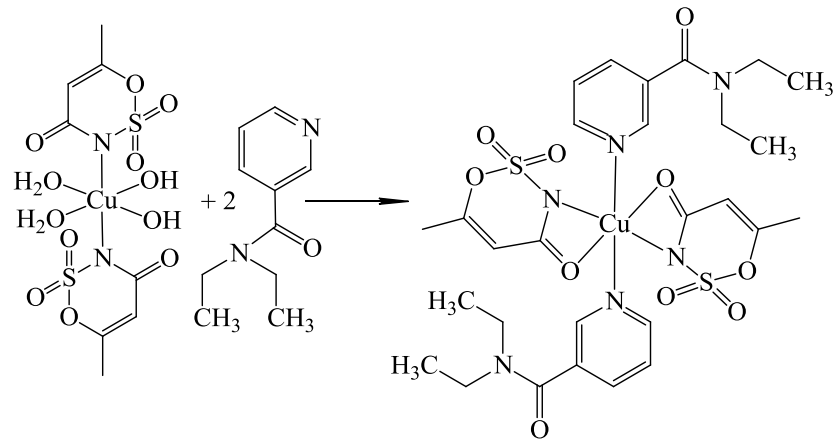


Şekil 3.6. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

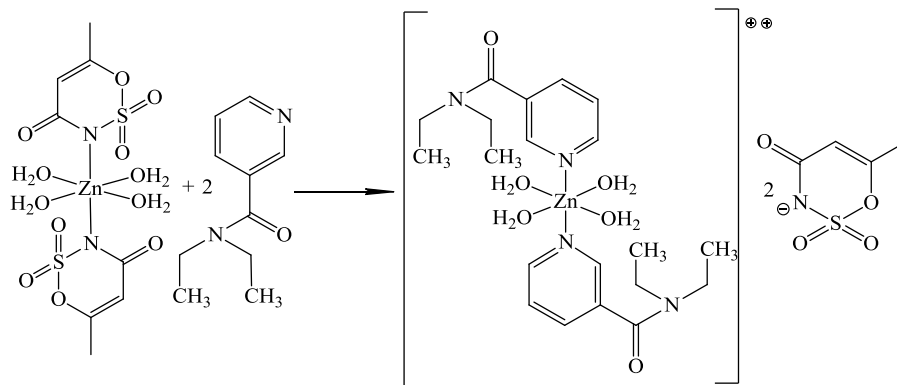
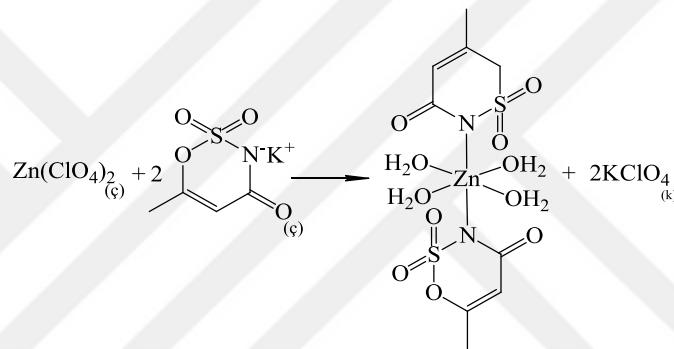


Şekil 3.7. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4)^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

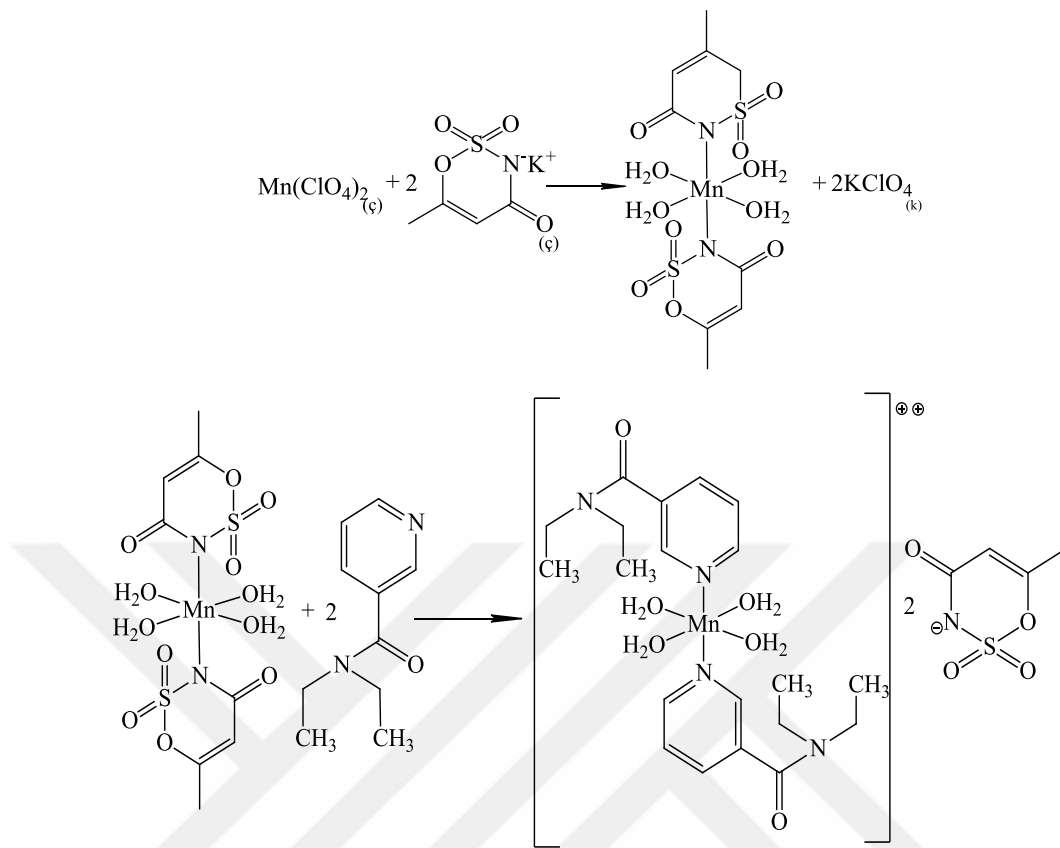




Şekil 3.8. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.9. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.10. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_4\text{KNO}_4\text{S})^-$ kompleksinin sentez reaksiyonu

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Elementel analiz

Elemental analizi ile yüksek sıcaklıkta yakma yoluyla; katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında var olan elementlerin (C, H, N ve S) aynı anda tayinine imkan sağlamaktadır. Ayrıca oksijen tayinine de olanak vermektedir. Analiz sonunda elde edilen deneysel verilerin, teorik olarak elde edilecek kompleksteki element yüzdelерinin karşılaştırılmasıyla yapı hakkında yorumlar yapılabilmesine imkan sağlar.

Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N), *Korloerva 1106* model cihazı ile ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.3.2. İnfrared spektroskopisi

Komplekslerin yapı aydınlatılmasında kullanılan analitik bir yöntem olan infrared spektroskopisi komplekslerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek yapıdaki fonksiyonel gruplar, kompleksteki geometrik şekilleri ve yapıda bulunan bağların türleri hakkında fikir yürütülebilecek bilgi verir.

İnfrared çalışmaları Perkin Elmer Spektrum One B Spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak 4000-200 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

3.3.3. Termik analiz

Termik analiz çalışmaları koordinasyon kimyası alanında çok kullanılan bir yöntemdir. Metal kompleksleri genellikle kademeli bir bozunma gösterirler. Kademeli olarak gerçekleşen bozunmalar da farklı termik analiz teknikleri kullanılarak sistematik araştırmalara olanak sağlar.

Kontrollü ısıtmaya tabi tutulan kompleksteki madde miktarının sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. Termogravimetri yöntemiyle tepkime stokiometrisi kolayca takip edilebilir. Ayrıca TG analizi bozunmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin termik kararlılıkları hakkında da bilgi verir. Komplekslerin bozunma mekanizmaları, bozunma ürünlerinin tespiti

sayesinde tahmin edilebilmektedir (Köse, 2001). Termogravimetri sonuçları ve onlara karşılık gelen DTG eğrileri, komplekslerin bozunma kinetiklerinin tanımlanmasında son derece önemli rol oynamaktadır (Dodd ve Tonge, 2003).

TG, kompleksin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken DTA reaksiyonun endotermik mi yoksa egzotermik mi olduğunu ve aktarılan ısı miktarının ölçülmesini sağlamaktadır. Ayrıca DTA komplekslerin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır.

Termik analiz çalışmalarında Schimadzu 60TG termik analizörlü TAS100 model termik analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃

Isıtma Hızı: 10 °C/dak

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot Atmosferi

Gaz Akış Hızı: 180 mL/dak

Numune Miktarı: 5-10 mg

Sıcaklık Aralığı: 25-1000 °C

Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık azalması ve son kalan bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulundu.

3.3.4. Tek kristal X-ışını kırınım metresi (SC-XRD)

SC-XRD yöntemi, her bir kristalin fazın kendine has atomik dizilimine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri tıpkı parmak izi gibi o kristali belirtir.

SC-XRD cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında, numune türüne göre hangi elementlerden oluştuğu ve üç boyutlu uzay dizilimi belirlenir. Cihazın çalışma prensibi ise, tek kristal halde izole edilmiş numuneye X-ışını göndererek kırılma ve

dağılıma verilerinin toplanması olarak söylenebilir. Numuneler kristal yapılarına göre, ışını farklı açılarda ve şiddetlerde kırarak çok hassas ve kısa sürede analiz edilme imkanı bulurlar. Bu cihazı oldukça kullanışlı yapan özelliği ise kristal yapılarda parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasından kaynaklanmaktadır.

Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-ışınları laboratuvarında bulunan Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile MoK α ışını kullanılarak toplandı.

3.3.5. Manyetik duyarlılık

Manyetik süseptibilite bir kristal yapının magnetik momentinin ölçebilmek için kullanılan yardımcı bir etkidir. Kelime anlamı duyarlılık olan bu durumun nicel analiz yöntemlerinde paramagnetik özellikle birlikte magnetik momentle ölçülür. Bu durumu ölçmek için ise birçok yöntem kullanılır. Bunlardan bazıları da Gouy, Faraday ve Quincke metotlarıdır. Bu metotta şu durumlara uyulur. Kristal yapı heterojen bir magnetik alana konulur, daha sonra ise paramagnetik olan kesim bu alanda ne kadar çok etkili ve çekim gücü fazla ise bu durum paramagnetik, bunun tam aksi şekilde yani hiçbir tepki vermeyen daha doğrusu magnetik alanı güçlendirmeyen duruma ise diamagnetik alan denir.

Manyetik analiz ölçümleri, *MX 1 Sherwood Scientific* model manyetik süseptibilite terazisiyle (manyetik duyarlılık) yapılmış olup Gouy Yöntemi'nin daha geliştirilmiş hali olan Evans Yöntemi'ne göre incelendi.

$$X_g = \frac{C_{ter} \cdot l(R - R_o)}{10^9 \cdot m} \quad \mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_m \cdot T} \quad X_m = X_g \cdot MA$$

X_g= Gram duyarlılık

C_{ter}= Terazinin kalibrasyon sabiti

R_0 = Boş tüp yerleştirildiğinde okunan değer

R = Tüp numune ile doldurulduktan sonra okunan değer

m = Numunenin ağırlığı

l = Numunenin uzunluğu

MA = Numunenin molar ağırlığı

X_m = Molar süseptibilite

μ = Manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

3.3.6. Erime noktası tayini

Bir katıya verilen ısı düzenli bir şekilde istiflenmiş moleküllerin hareket (titreşim ve dönme gibi) etmesine neden olur. Belirli bir sıcaklığa kadar madde katı halini korur fakat bir noktadan sonra verilen ısı ile sıcaklık, molekülleri bir arada tutan moleküller arası çekim kuvvetleri yener ve katı madde sıvılaşır. Bir katının erime noktası 1 atm basınçta katı ve sıvı fazların dengede bulunduğu sıcaklık olarak tanımlanır ve erime sırasında sıcaklık sabit kalır. Bir katının erime noktası o maddeye özgü bir fiziksel özelliktir.

Erime noktası tayini, *Bibby Scientific Stuart SMP30* model cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçüm esnasında cihazın sıcaklık artışı 10 °C olacak şekilde ayarlandı.

3.3.7. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltilinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV-Vis çalışmaları, Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı komplekslerin UV-Vis spektrumları, 200-900 nm aralığında kaydedilmiştir.

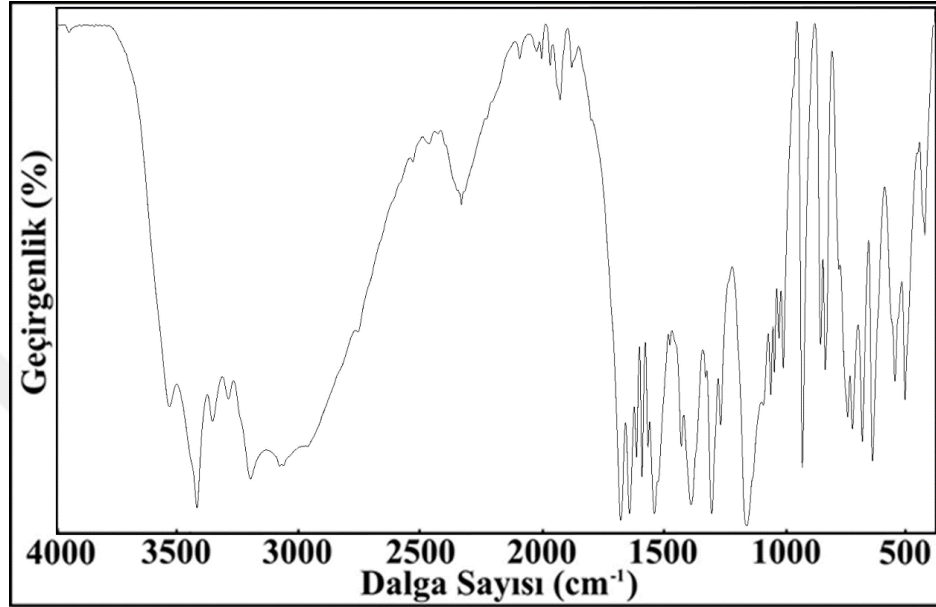
3.3.8. Biyolojik uygulamaları

DMSO içerisinde çözünen sentezlenmiş maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemi yoluyla incelenmiştir. Çalışma öncesinde de stoklardan alınan mikroorganizmalar nutrient besin sıvısı içerisinde 16-18 saat boyunca 37°C'lik inkübasyon ortamı kullanılarak peşpeş 2 defa aktiveştirilmiştir. Aktiveřtirilen tüm mikroorganizmaların optik yoğunlukları spektrofotometrede yaklaşık olarak 600 ($OD_{600} \approx 600$)' nm ayarlanmıştır. Çalışma sırasında 100 µl kültür süspansiyonu Mueller Hinton Agar (MHA) üzerine aşıldı ve önceden hazırlanan steril diskler ile petri kabının içerisine yerleştirildi. Dmso içerisinde çözünen sentezlenmiş maddelerin 10 µl dökülür ve 24 saat boyunca 37°C' ta inkübasyon ortamında bekletilir. Bütün inhibisyon bölgeleri mm±S.D. olarak ölçülür.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

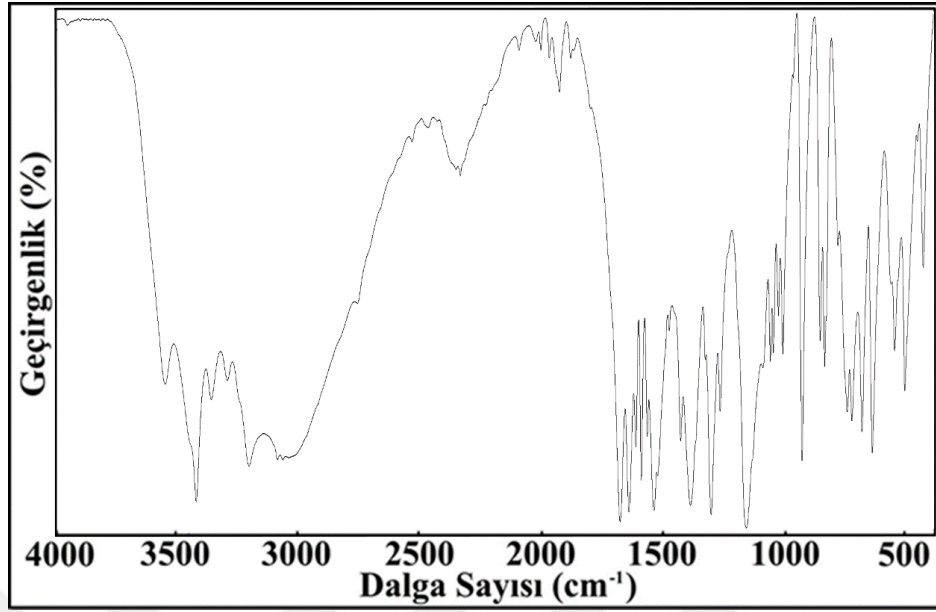
4.1. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

4.1.1. Metal-asesulfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları



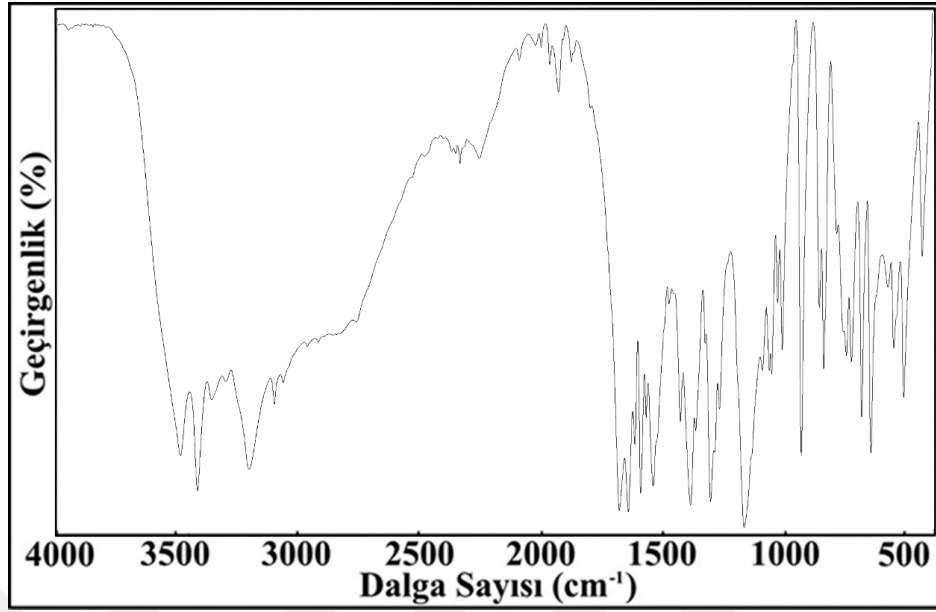
Şekil 4.1. $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de verilmiştir. 3540 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3430 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3366 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} 'dir. $1686_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1649_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1598 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise 1547 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1167 cm^{-1} ve 1275 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1311 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



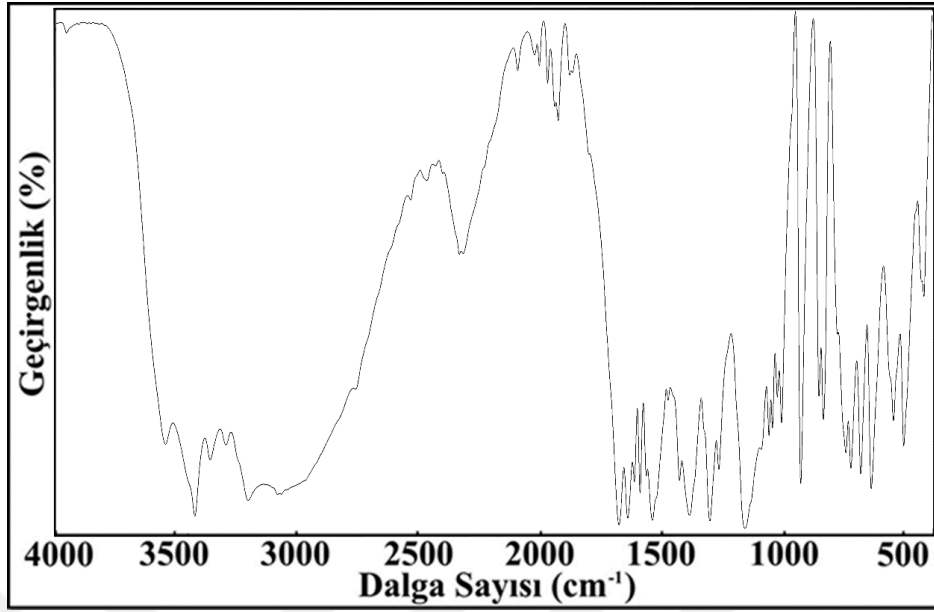
Şekil 4.2. $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2’ de verilmiştir. 3560 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3428 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3363 cm^{-1} ve 3212 cm^{-1} ’dir. $1686_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1649_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1599 cm^{-1} ’de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise 1547 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1170 cm^{-1} ve 1276 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 1312 cm^{-1} ’de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} ’de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



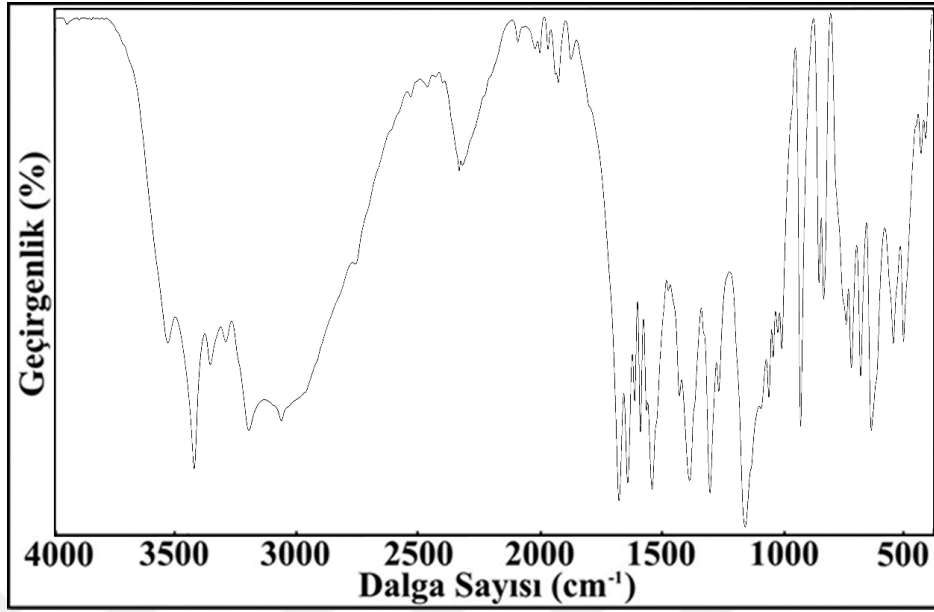
Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2' de verilmiştir. 3550 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3423 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3365 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} 'dir. $1687_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1650_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1599 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise 1548 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1174 cm^{-1} ve 1275 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1312 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.4. $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.4' te verilmiştir. 3650 cm^{-1} ve 3150 cm^{-1} aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3436 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3086 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} 'dir. $1651_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1591_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1554 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise 1517 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1175 cm^{-1} ve 1274 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1318 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 940 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



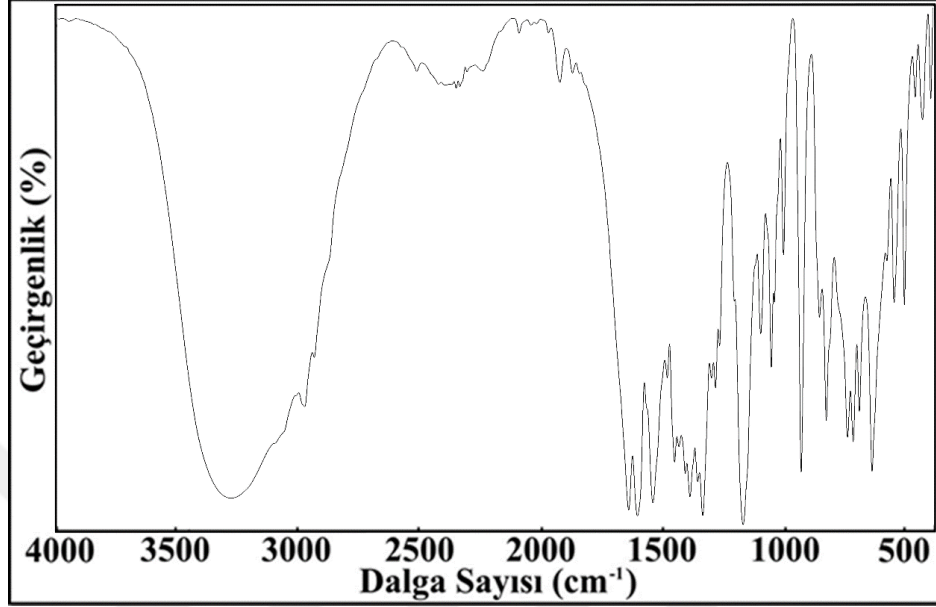
Şekil 4.5. $[\text{Mn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Mn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.5' te verilmiştir. 3550 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3432 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3366 cm^{-1} ve 3208 cm^{-1} 'dir. $1685_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1649_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1597 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise 1549 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1167 cm^{-1} ve 1275 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1311 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Metal-asesülfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

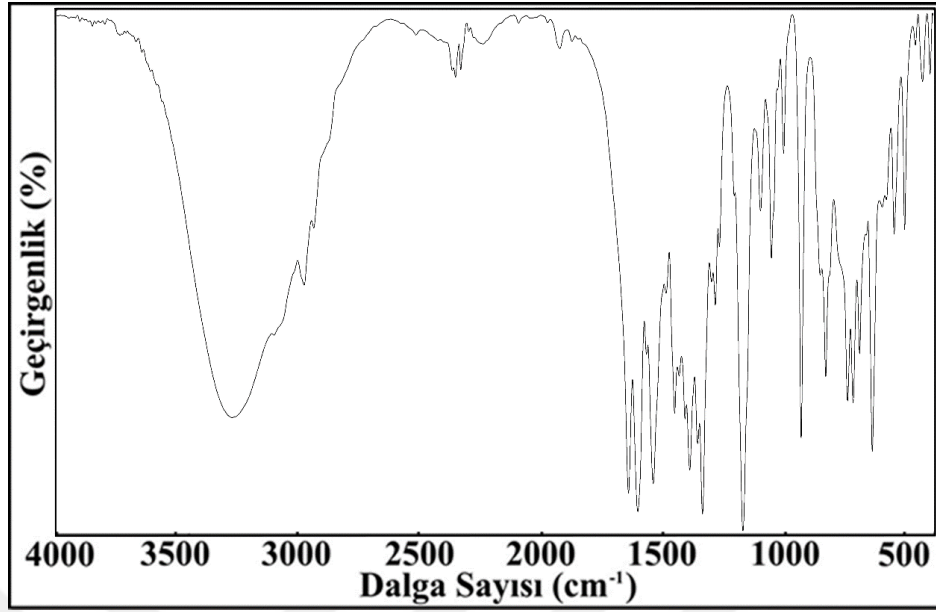
Gruplar	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}	Mn ^{II}
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3540-3380	3560-3380	3550-3380	3650-3150	3550-3380
$\nu_{\text{ger}}(\text{N-H})$	3430	3428	3423	3436	3432
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3366	3363	3365	3086	3366
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	3210	3212	3210	3210	3208
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1686/1649	1686/1649	1687/1650	1651/1591	1685/1649
$\nu_{\text{eg}}(\text{N-H})$	1598	1599	1599	1554	1597
$\nu(\text{C=C})$	1547	1547	1548	1517	1549
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{piridin}}$	1398	1398	1395	1344	1395
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1275/1167	1276/1170	1275/1174	1274/1175	1275/1167
$\nu_{\text{as-s}}$	108	106	101	99	108
$\nu(\text{Ring})$	1080-810	1080-810	1079-815	1040-790	1079-815
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})$	1311/939	1312/939	1312/939	1318/940	1311/939
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	959-711	959-709	959-709	942-690	959-709
$\nu(\text{M-N})_{\text{nikotinamid}}$	639	651	653	647	650
$\nu(\text{M-N})_{\text{asesülfam}}$	559	559	560	559	559
$\nu(\text{M-O})_{\text{su}}$	519	519	516	519	519

4.1.2. Metal-asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları



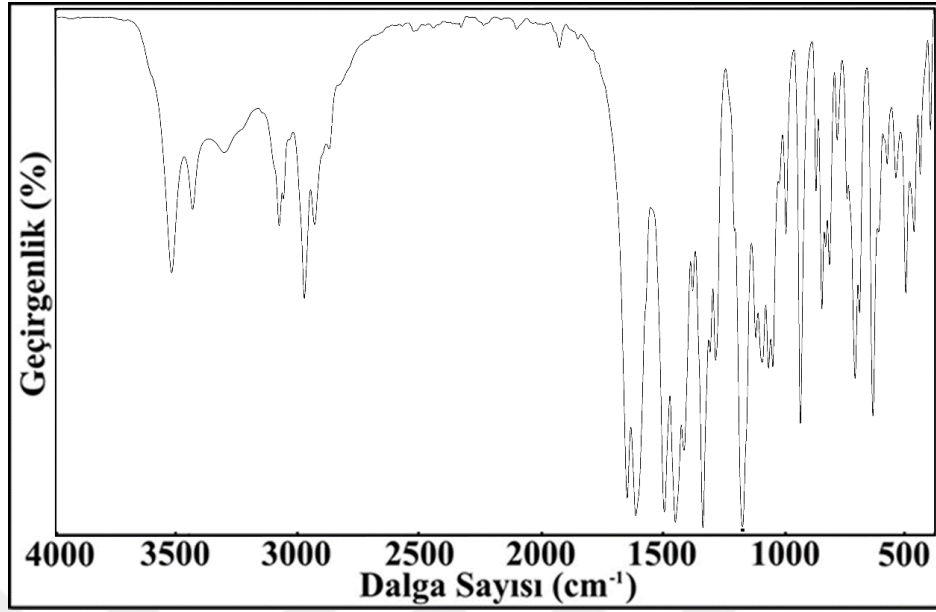
Şekil 4.6. [Co(DENA)₂(H₂O)₄].(Ace)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu

[Co(DENA)₂(H₂O)₄].(Ace)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.6' da verilmiştir. 3600 cm⁻¹ ve 3050 cm⁻¹ aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Alifatik C-H gerilme titreşimi 2986 cm⁻¹'dir. 1650_(amid) cm⁻¹ ve 1614_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1492 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1180 cm⁻¹ ve 1293 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1345 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 940 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



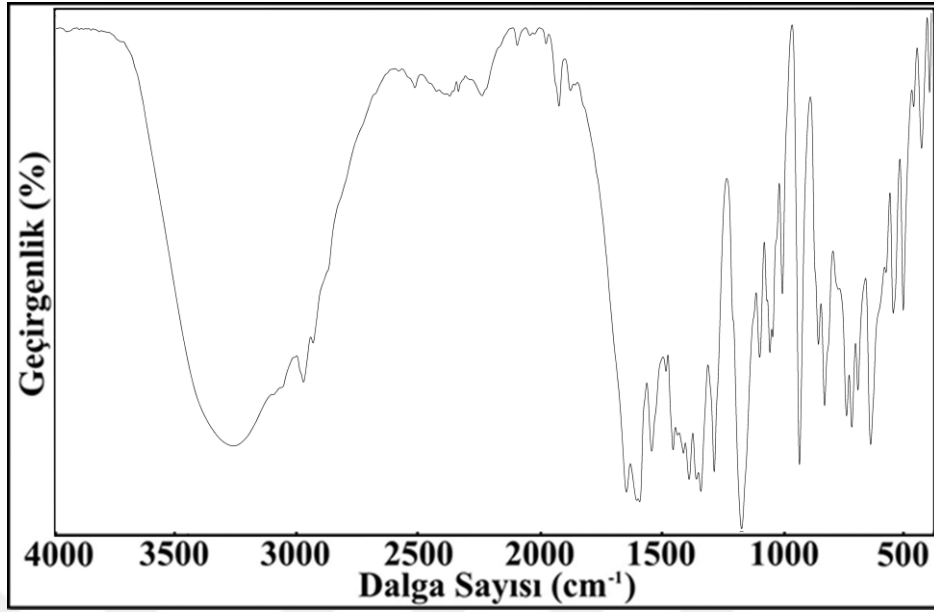
Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Ni}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.7' de verilmiştir. 3600 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Alifatik C-H gerilme titreşimi 2985 cm^{-1} 'dir. $1650_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1612_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1493 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1180 cm^{-1} ve 1294 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1347 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 941 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



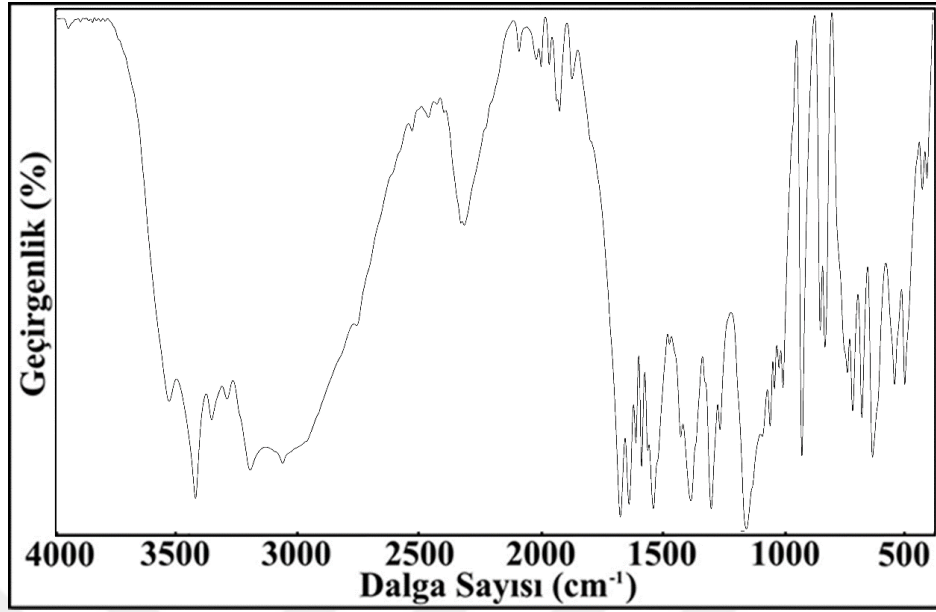
Şekil 4.8. [Cu(DENA)₂(Ace)₂].H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumu

[Cu(DENA)₂(Ace)₂].H₂O Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.8' te verilmiştir. 3550 cm⁻¹ ve 3150 cm⁻¹ aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve alifatik C-H gerilme pikleri sırasıyla 3086 cm⁻¹ ve 2983 cm⁻¹'dir. 1657_(amid) cm⁻¹ ve 1622_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1459 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1184 cm⁻¹ ve 1294 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1347 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 946 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.9. $[\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

$[\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.9' da verilmiştir. 3550 cm^{-1} ve 3150 cm^{-1} aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Alifatik C-H gerilme titreşimi 2979 cm^{-1} 'dir. $1650_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ piki karbonil (C=O) grubuna ait gerilme titreşimlerini göstermektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1180 cm^{-1} ve 1292 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1366 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 942 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.10. $[\text{Mn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

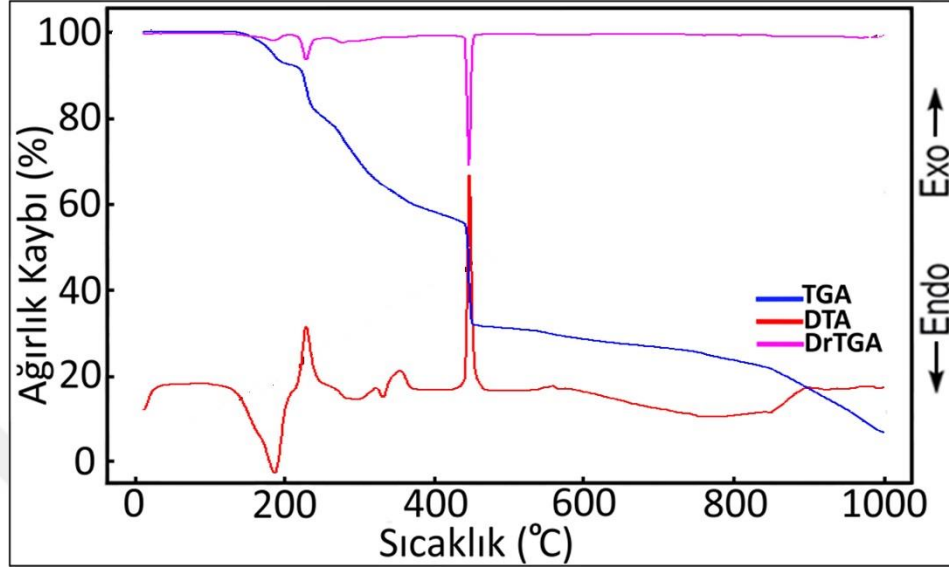
$[\text{Mn}(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{Ace})_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.10' da verilmiştir. 3600 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} aralığında ki geniş bant O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Alifatik C-H gerilme titreşimi 2984 cm^{-1} 'dir. $1650_{(\text{amid})} \text{ cm}^{-1}$ ve $1613_{(\text{ace})} \text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1180 cm^{-1} ve 1293 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1346 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 941 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Metal-asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

Gruplar	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}	Mn ^{II}
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-3050	3600-3100	3550-3150	3550-3150	3600-3100
$\nu(\text{C-H})$	2986	2985	2983	2979	2984
$\nu(\text{C=O})_{\text{N,N'}}$ - dietilnikotinamid	1650/1614	1650/1612	1657/1622	1656/1614	1650/1613
$\nu(\text{C=C})$	1492	1493	1459	1461	1493
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{piridin}}$	1398	1398	1390	1393	1398
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1293/1180	1294/1180	1294/1184	1292/1180	1293/1180
$\nu_{\text{as-s}}$	113	114	110	112	93
$\nu(\text{Ring})$	1085-808	1083-804	1040-775	1040-801	1085-806
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})$	1345/940	1347/941	1347/946	1366/942	1346/941
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	970-710	971-710	900-668	977-713	973-713
$\nu(\text{M-N})_{\text{N,N'}}$ - dietilnikotinamid	649	647	649	649	649
$\nu(\text{M-N})_{\text{asesülfam}}$	561	561	554	559	559
$\nu(\text{M-O})_{\text{asesülfam}}$	-	-	481	-	-
$\nu(\text{M-O})_{\text{su}}$	518	517	517	516	517

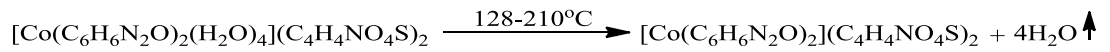
4.2. Termik Analiz

4.2.1. Metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerin termik analiz verileri

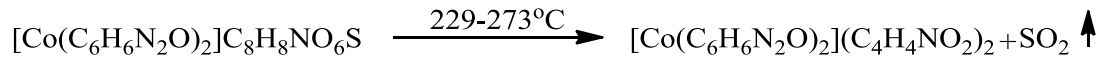
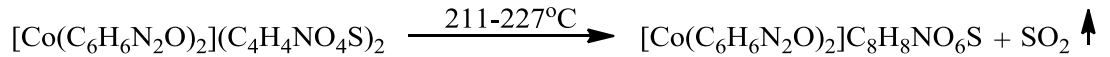


Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

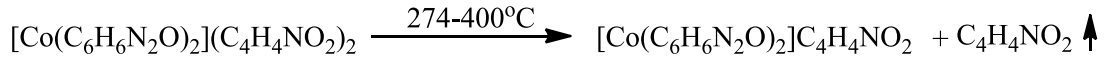
Co(II) karışık ligandlı (I) kompleksinin DTG eğrisinde 170, 216, 248, 328, 424 ve 705;770 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



İkinci ve üçüncü bozunma basamaklarında tamamlayıcı iyon olan asesülfamdan SO_2 molekülü uzaklaşmaktadır.



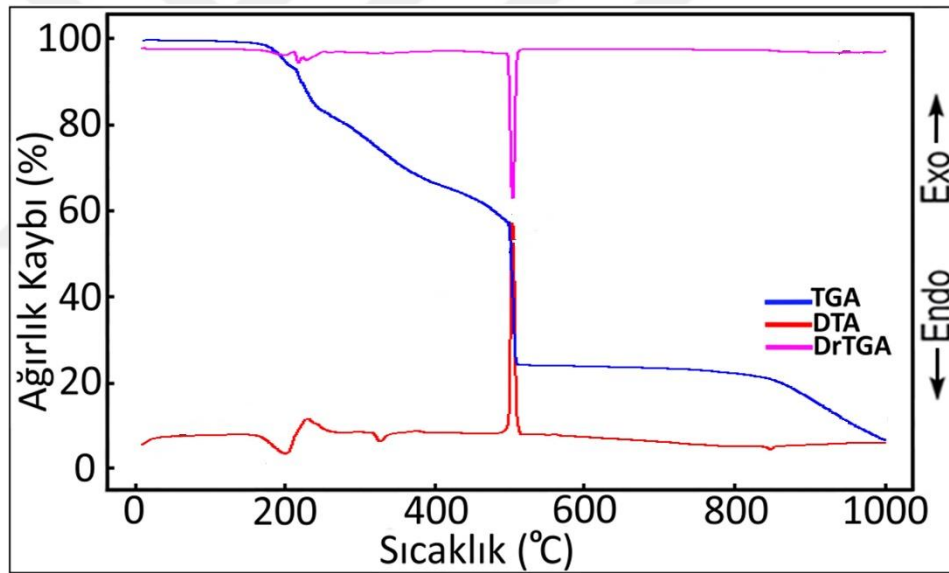
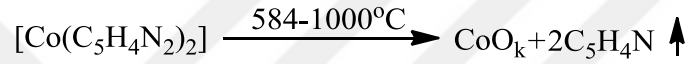
Dördüncü bozunma basamağında ise $C_4H_4NO_2$ iyonu uzaklaşmaktadır.



Beşinci bozunma basamağında $C_4H_4NO_2$ ve $2CH_2NO$ iyonları uzaklaşmaktadır.

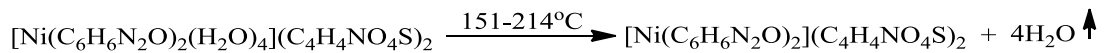


Altıncı bozunma basamağında 2mol $C_5H_4N_2$ iyonu uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye CoO bileşiği kalmaktadır.

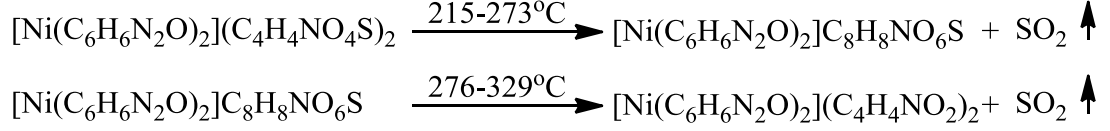


Şekil 4.12. $[Ni(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

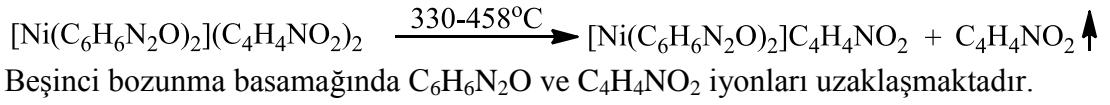
Ni(II) karışık ligandlı (II) kompleksinin DTG eğrisinde 189, 223, 306, 350, 483 ve $765^\circ C$ maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



İkinci ve üçüncü bozunma basamaklarında tamamlayıcı iyon olan asesülfamdan SO₂ moleküllri uzaklaşmaktadır.

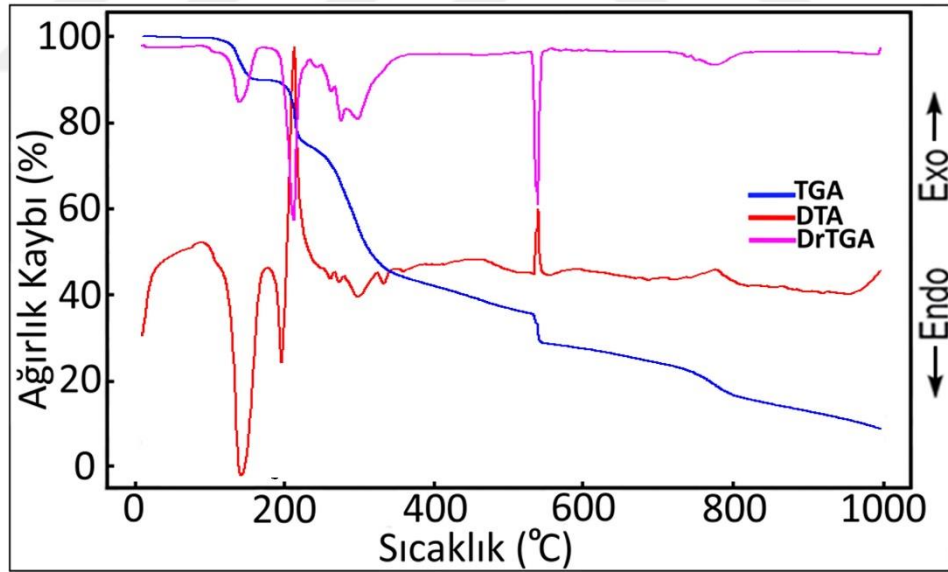
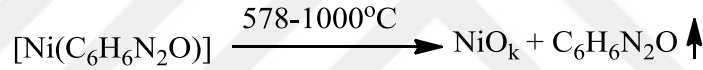


Dördüncü bozunma basamağında ise C₄H₄NO₂ iyonu uzaklaşmaktadır.



$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{461-577^\circ\text{C}} [\text{NiC}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}] + \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2 \uparrow + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \uparrow$

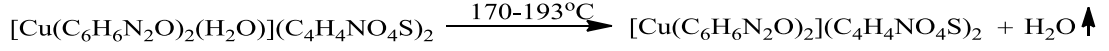
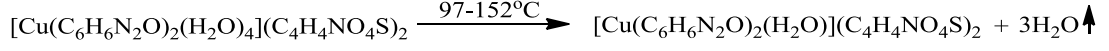
Altıncı bozunma basamağında C₆H₆N₂O iyonu uzaklaşmıştır. Bozunma ürünü olarak geriye NiO kalmıştır.



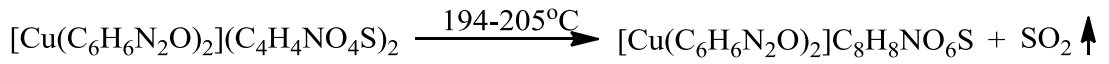
Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Cu(II) karışık ligandlı (III) kompleksinin DTG eğrisinde 136, 184, 199, 242;253, 275, 306;413 ve 492;703 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 7 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci ve ikinci bozunma basamağında koordinasyon

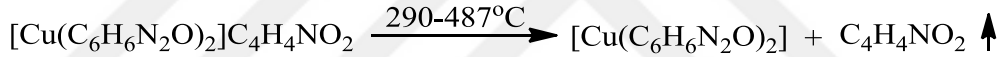
küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



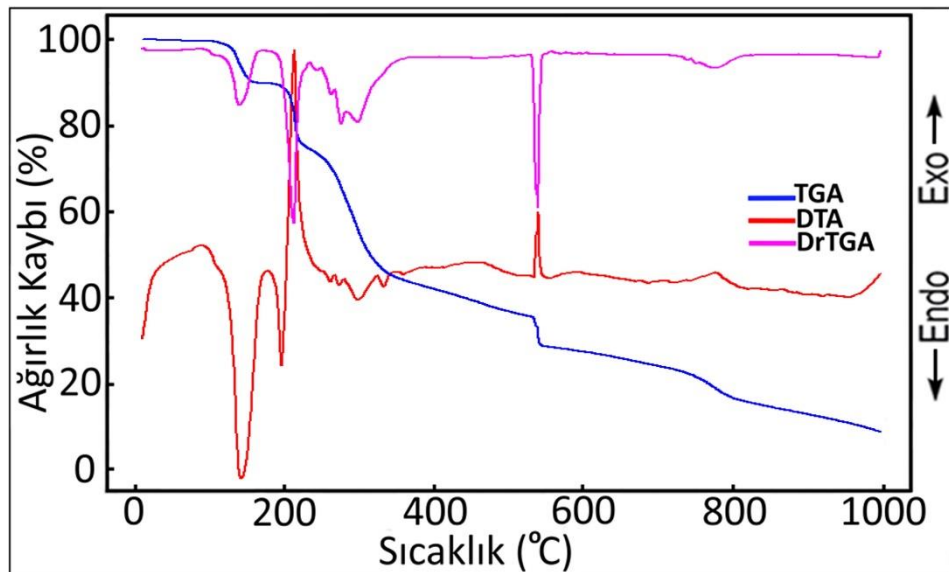
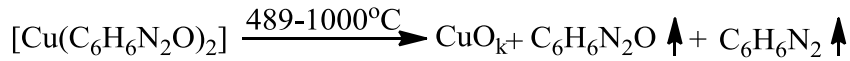
Üçüncü ve dördüncü bozunma basamaklarında tamamlayıcı iyon olan asesülfamdan SO_2 molekülleri uzaklaşmaktadır.



Beşinci ve altıncı bozunma basamaklarında 2 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ iyonu uzaklaşmaktadır.

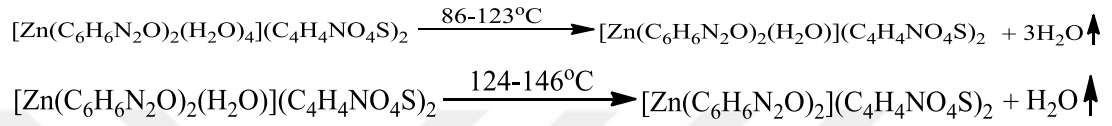


Yedinci bozunma basamağında ise $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ iyonları uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye CuO kalmıştır.



Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

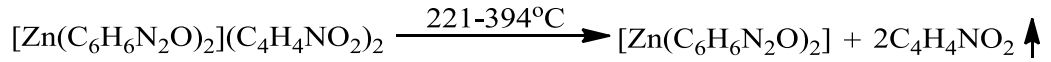
Zn(II) karışık ligandlı (**IV**) kompleksinin DTG eğrisinde 114, 135, 218, 278;330, ve 483;720 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci ve ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



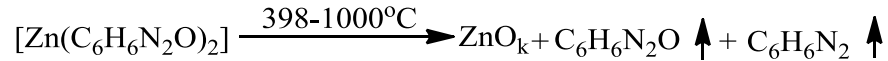
Üçüncü bozunma basamağında tamamlayıcı iyon olan asesülfamdan 2 mol SO_2 molekülü uzaklaşmaktadır.

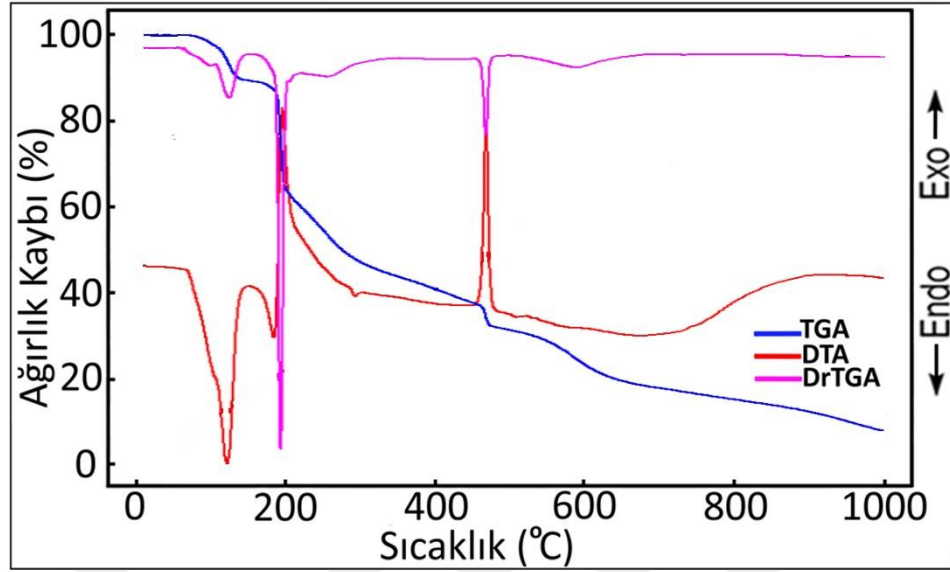


Dördüncü bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ iyonu uzaklaşmaktadır.



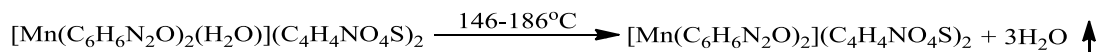
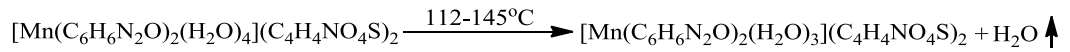
Son bozunma basamağında ise 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ iyonları uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye ZnO kalmaktadır.



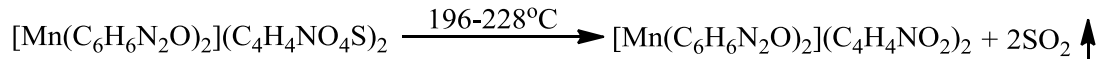


Şekil 4.15. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

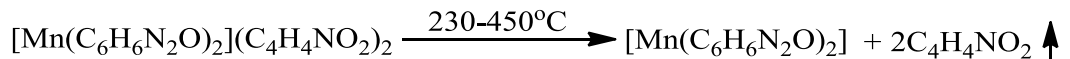
Mn(II) karışık ligandlı (V) kompleksinin DTG eğrisinde 138, 154, 209;223, 303 ve 461;622°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci ve ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



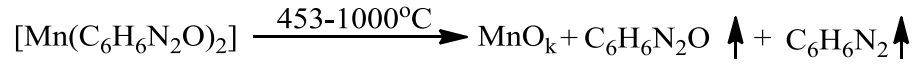
Üçüncü bozunma basamağında tamamlayıcı iyon olan asesülfamdan 2 mol SO_2 molekülü uzaklaşmaktadır.



Dördüncü bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ iyonu uzaklaşmaktadır.



Son bozunma basamağında ise 1 mol $C_6H_6N_2O$ 1 mol $C_6H_6N_2$ iyonları uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye MnO kalmaktadır.

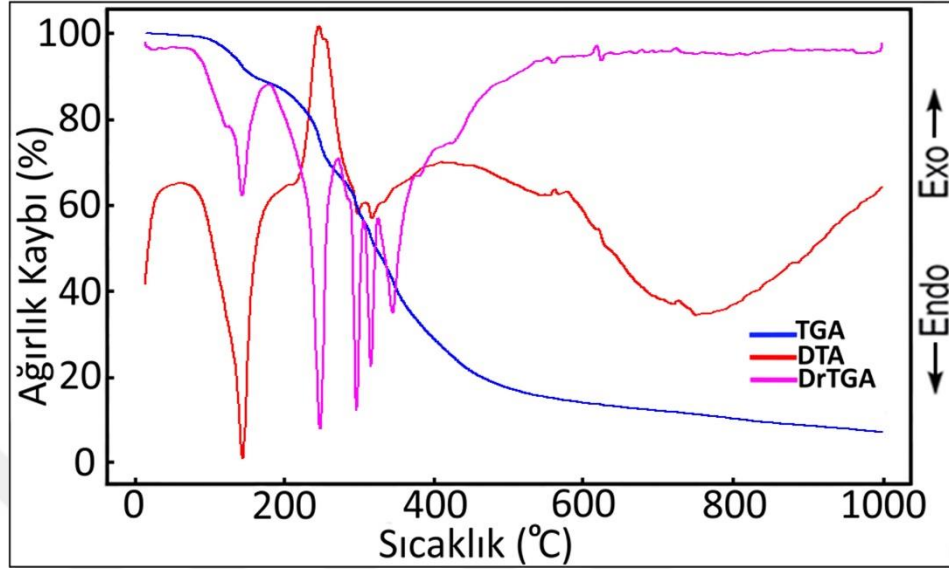


Çizelge 4.3. Metal-Asesulfamat/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termal Analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂ 699,53 g/mol	1	128-210	170	4H ₂ O	9.63	10.30			Pembe
	2	211-227	-216	SO ₂	8.96	9.14			
	3	229-273	248	SO ₂	9.61	9.14			
	4	274-400	-328	C ₄ H ₄ NO ₂	14.10	14.02			
	5	401-583	-424	C ₄ H ₄ NO ₂ ; 2CH ₂ NO	26.42	26.60			
	6	584-1000	705;770	2C ₅ H ₄ N	19.17	20.01	12.11	10.71	
[Ni(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ NiN ₆ O ₁₄ S ₂ 699,29 g/mol	1	151-214	189	4H ₂ O	9.03	10.30			Yeşil
	2	215-273	-223	SO ₂	2.41	2.33			
	3	276-329	306	SO ₂	9.01	9.16			
	4	330-458	-350	C ₄ H ₄ NO ₂	13.97	14.25			
	5	461-577	-483	C ₆ H ₆ N ₂ O; C ₄ H ₄ NO ₂	31.49	32.92			
	6	578-1000	765	C ₆ H ₆ N ₂ O	16.05	17.46	11.54	10.68	NiO
[Cu(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CuN ₆ O ₁₄ S ₂ 704,14 g/mol	1	97-152	136	3H ₂ O	7.98	7.67			Mavi
	2	170-193	184	H ₂ O	2.21	2.55			
	3	194-205	-199	SO ₂	9.19	9.10			
	4	206-255	242;253	SO ₂	9.29	9.10			
	5	256-289	275	C ₄ H ₄ NO ₂	13.05	13.92			
	6	290-487	306;413	C ₄ H ₄ NO ₂	12.89	13.92			
	7	489-1000	-492;- 703	C ₆ H ₆ N ₂ O; C ₆ H ₆ N ₂	31.17	32.38	13.62	11.29	

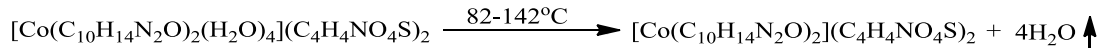
<hr/>										
[Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ Beyaz										
C ₂₀ H ₂₈ ZnN ₆ O ₁₄ S ₂										
705,98 g/mol										
1	86-123	114	3H ₂ O	6.95	7.65					
2	124-146	135	H ₂ O	2.46	2.55					
3	147-220	-218	2SO ₂	19.11	18.15					
4	221-394	278;-330	2C ₄ H ₄ NO ₂	27.59	27.79					
5	398-1000	-483;720	C ₆ H ₆ N ₂ O; C ₆ H ₆ N ₂	31.22	32.30	12.67	11.53	ZnO		Gri
<hr/>										
[Mn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ Beyaz										
C ₂₀ H ₂₈ MnN ₆ O ₁₄ S ₂										
695,17g/mol										
1	112-145	138	H ₂ O	2.61	2.59					
2	146-186	154	3H ₂ O	7.02	7.76					
3	196-228	209;-223	2SO ₂	19.17	18.42					
4	230-450	303	2C ₄ H ₄ NO ₂	26.97	28.20					
5	453-1000	-461;622	C ₆ H ₆ N ₂ O; C ₆ H ₆ N ₂	32.11	32.78	12.12	10.20	MnO		Gri
<hr/>										

4.2.2. Metal-Asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerin termik analiz verileri

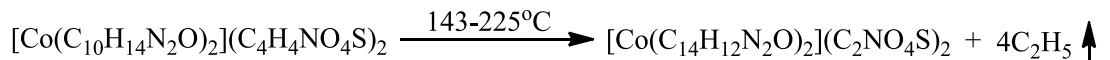


Şekil 4.16. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

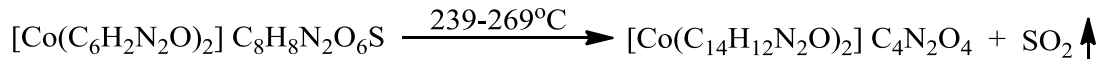
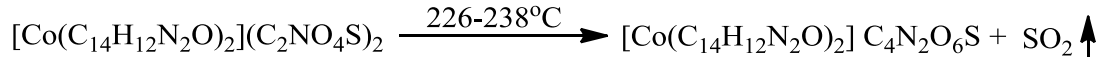
Co(II) karışık ligandlı (VI) kompleksinin DTG eğrisinde 138, 228, 196, 244, 275, 292, 341 ve 562;679 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 8 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



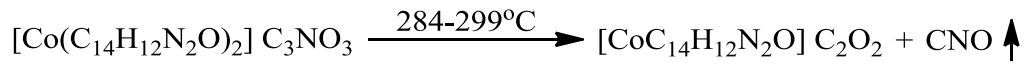
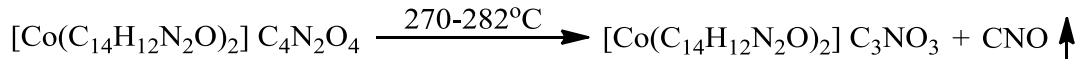
İkinci bozunma basamağında asesülfam iyonundan 4 mol C_2H_5 bozunma ürünü uzaklaşmaktadır.



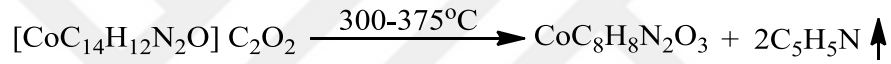
Üçüncü ve dördüncü bozunma basamaklarında 2 mol SO_2 bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.



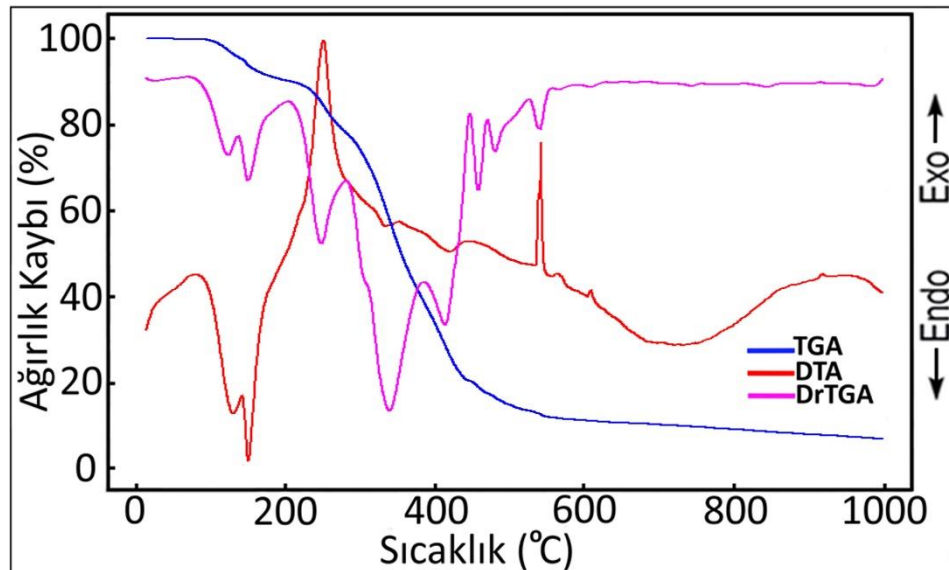
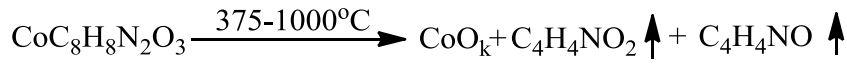
Beşinci ve altıncı bozunma basamaklarında 2 mol CNO bozunma ürünü uzaklaşmaktadır.



Yedinci bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.

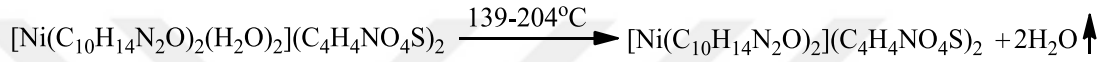
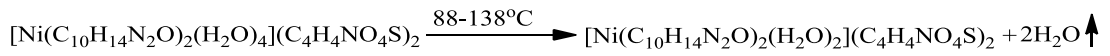


Sekizinci bozunma basamağında ise 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ ve 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$ bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır geriye bozunma CoO kalmaktadır.

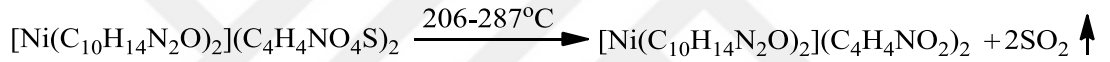


Şekil 4.17. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

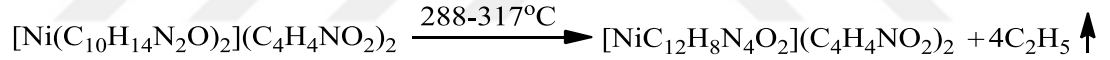
Ni(II) karışık ligandlı (**VII**) kompleksinin DTG eğrisinde 122, 145;171, 233, 306, 384 ve 493;660 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci ve ikinci bozunma basamaklarında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



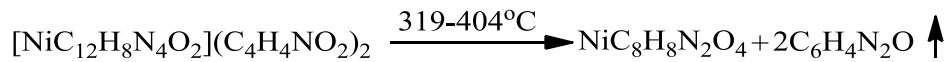
Üçüncü bozunma basamağında 2 mol SO_2 bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.



Dördüncü bozunma basamağında 4 mol C_2H_5 bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.

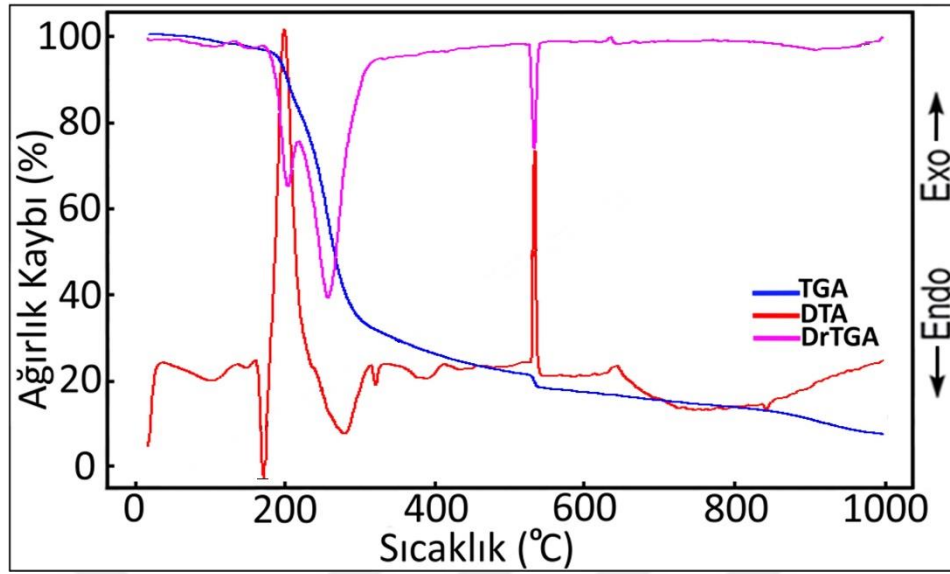


Beşinci bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.



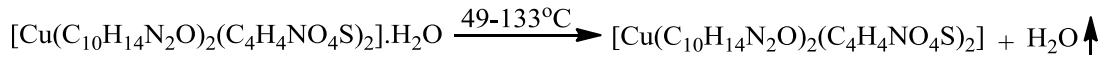
Altıncı ve son bozunma basamağında ise 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ ve 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$ bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye NiO kalmaktadır.



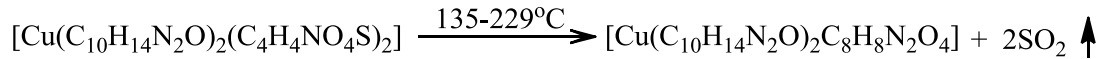


Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

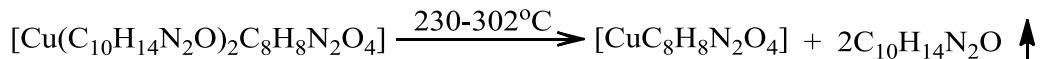
Cu(II) karışık ligandlı (**VIII**) kompleksinin DTG eğrisinde 114, 174;223, 249;257;292 ve 444;497;816 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi dışındaki 1 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



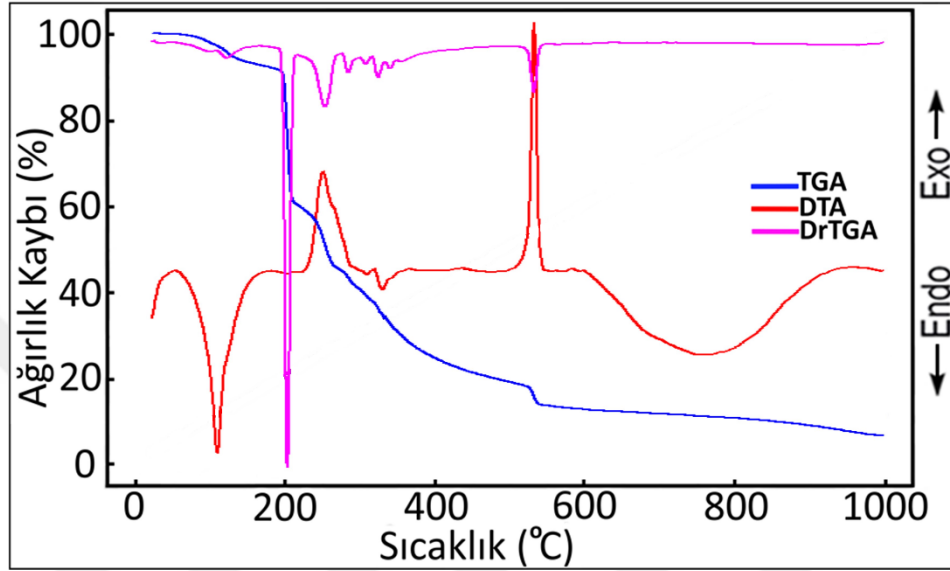
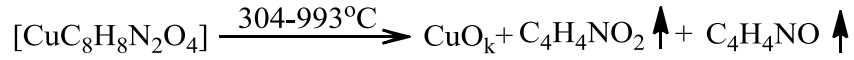
İkinci bozunma basamağında 2 mol SO_2 bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.



Üçüncü bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.

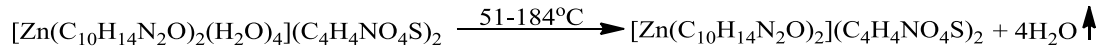


Dördüncü ve son bozunma basamağında ise 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ ve 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$ bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye CuO kalmaktadır.

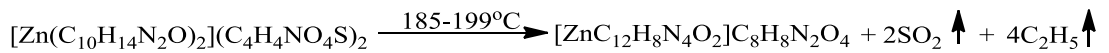


Şekil 4.19. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

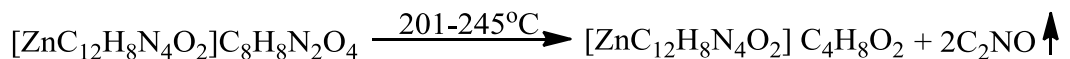
Zn(II) karışık ligandlı (**IX**) kompleksinin DTG eğrisinde 102, 195, 232, 265;304 ve 400;491;695°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



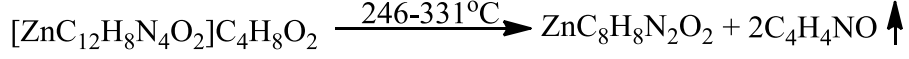
İkinci bozunma basamağında 2 mol SO_2 ve 4 mol C_2H_5 bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.



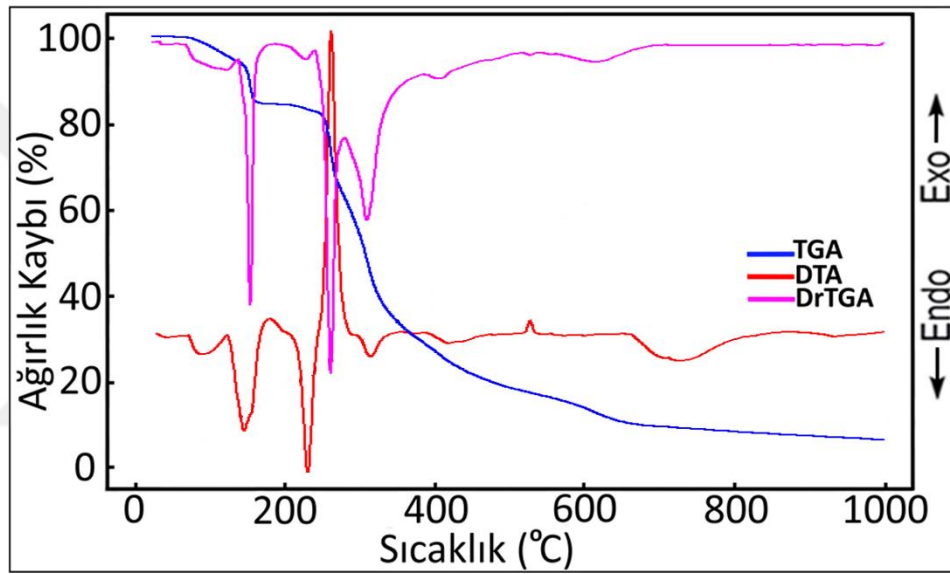
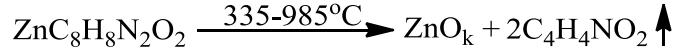
Üçüncü bozunma basamağında 2 mol C_2NO bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.



Dördüncü bozunma basamağında 2 mol C_4H_4NO bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.

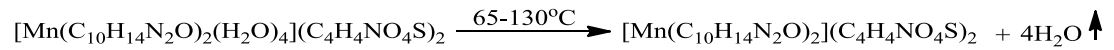


Beşinci ve son bozunma basamağında 2 mol $C_4H_4NO_2$ bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye ZnO kalmaktadır.



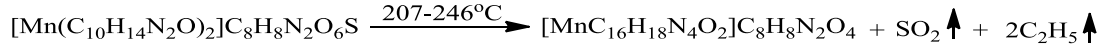
Şekil 4.20. $[Mn(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Mn(II) karışık ligandlı (X) kompleksinin DTG eğrisinde 76;123, 134;200, 241, 281, 376;475 ve 654;820°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



İkinci bozunma basamağında 1 mol SO_2 bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.

$$[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \xrightarrow{131-206^\circ\text{C}} [\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S} + \text{SO}_2 \uparrow$$
 Üçüncü bozunma basamağında 1 mol SO_2 ve 2 mol C_2H_5 bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.

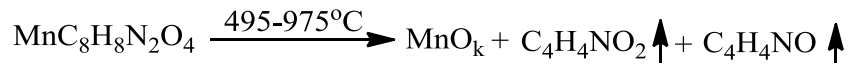


Dördüncü bozunma basamağında 2 mol C_2H_5 ve 2 mol CNO bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.

$$[\text{MnC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2]\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \xrightarrow{247-290^\circ\text{C}} \text{MnC}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5 \uparrow + 2\text{CNO} \uparrow$$
 Beşinci bozunma basamağında 2 mol $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır.



Altıncı ve son bozunma basamağında ise 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ ve 1 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$ bozunma ürünü olarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye MnO kalmaktadır.



Çizelge 4.4. Metal-Asesulfamat/N,N'-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termal Analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk	
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik			
$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{CoN}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ 811,74 g/mol	1	82-142	138	4H ₂ O	7.52	8.87			Pembe	
	2	143-225	196	4C ₂ H ₅	13.22	14.32				
	3	226-238	228	SO ₂	7.28	7.89				
	4	239-269	244	SO ₂	7.42	7.89				
	5	270-282	275	CNO	5.45	5.18				
	6	284-299	292	CNO	5.49	5.18				
	7	300-375	341	2C ₅ H ₅ N	19.89	19.24				
	8	375-1000	562;679	C ₄ H ₄ NO ₂ ; C ₄ H ₄ NO	23.22	22.44	10.51	9.23		CoO
$[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{NiN}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$ 811,50 g/mol	1	88-138	122	2H ₂ O	4.24	4.44			Yeşil	
	2	139-204	145;171	2H ₂ O	4.60	4.44				
	3	206-287	-233	2SO ₂	16.19	15.78				
	4	288-317	306	4C ₂ H ₅	14.31	14.32				
	5	319-404	384	2C ₆ H ₄ N ₂ O	28.57	29.60				
	6	408-995	-493;660	C ₄ H ₄ NO ₂ ; C ₄ H ₄ NO	21.21	22.18	10.88	9.22		NiO
$[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{CuN}_6\text{O}_{11}\text{S}_2$ 732,31 g/mol	1	49-133	114	H ₂ O	2.41	2.36			Mavi	
	2	135-229	174;223	2SO ₂	15.98	16.79				
	3	230-302	249;257; 292	2C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	46.27	46.76				
	4	304-993	444;- 497;816	C ₄ H ₄ NO ₂ ; C ₄ H ₄ NO	23.06	23.62	12.28	10.44		CuO

<hr/>										
[Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ Beyaz										
C ₂₈ H ₄₄ ZnN ₆ O ₁₄ S ₂										
818,19 g/mol										
1	51-184	102	4H ₂ O	8.22	8.80					
2	185-199	195	2SO ₂ ;4C ₂ H ₅	28.97	29.82					
3	201-245	-232	2C ₂ NO	13.44	13.20					
4	246-331	265;304	2C ₄ H ₄ NO	15.77	16.14					
5	335-985	400;- 491;695	2C ₄ H ₄ NO ₂	21.63	22.02	11.97	9.95	ZnO	Gri	
<hr/>										
[Mn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ Beyaz										
C ₂₀ H ₂₈ MnN ₆ O ₁₄ S ₂										
695,17g/mol										
1	65-130	76;123	4H ₂ O	7.89	8.91					
2	131-206	134;200	SO ₂	7.83	7.92					
3	207-246	-241	SO ₂ ;2C ₂ H ₅	14.95	15.10					
4	247-290	281	2C ₂ H ₅ ;2CN O	18.22	17.58					
5	293-493	376;-475	2C ₅ H ₄ N	19.50	19.31					
6	495-975	654;820	C ₄ H ₄ NO ₂ ; C ₄ H ₄ NO	21.86	22.29	9.75	8.78	MnO	Gri	
<hr/>										

4.3. Elementel Analiz

4.3.1. Metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerin elementel analiz verileri

Metal–Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5’te verilmiştir. Ayrıca çizelgede komplekslerin erime noktaları, manyetik duyarlılık sonuçları, renkleri ve verim hesapları da görülmektedir.

Çizelge 4.5. Metal-Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Elementel Analiz verileri

Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	İçerik (%)				Renk	Boz. Sic. (°C)	μ_{eff} (BM)
			Deneysel (Teorik)						
			C	H	N	S			
[Co(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄] (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	699.53	85	33.99 (34.34)	4.52 (4.03)	12.07 (12.01)	9.22 (9.17)	pembe	162	4.27
[Ni(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄] (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	699.29	88	34.77 (34.35)	4.29 (4.04)	12.06 (12.02)	9.20 (9.17)	yeşil	141	2.45
[Cu(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄] (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	704.14	87	34.49 (34.11)	3.87 (4.01)	12.00 (11.94)	9.06 (9.11)	mavi	132	1.55
[Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄] (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	705.98	89	34.29 (34.03)	4.12 (4.00)	11.95 (11.90)	9.20 (9.08)	beyaz	128	dia.
[Mn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄] (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₀ H ₂₈ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	695.54	84	34.85 (34.54)	4.63 (4.06)	12.11 (12.08)	9.27 (9.22)	beyaz	135	5.18

4.3.2. Metal-asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerin elementel analiz verileri

Metal–Asesülfam/*N,N'*-Dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir. Ayrıca çizelgede komplekslerin erime noktaları, manyetik duyarlılık sonuçları, renkleri ve verim hesapları da görülmektedir.

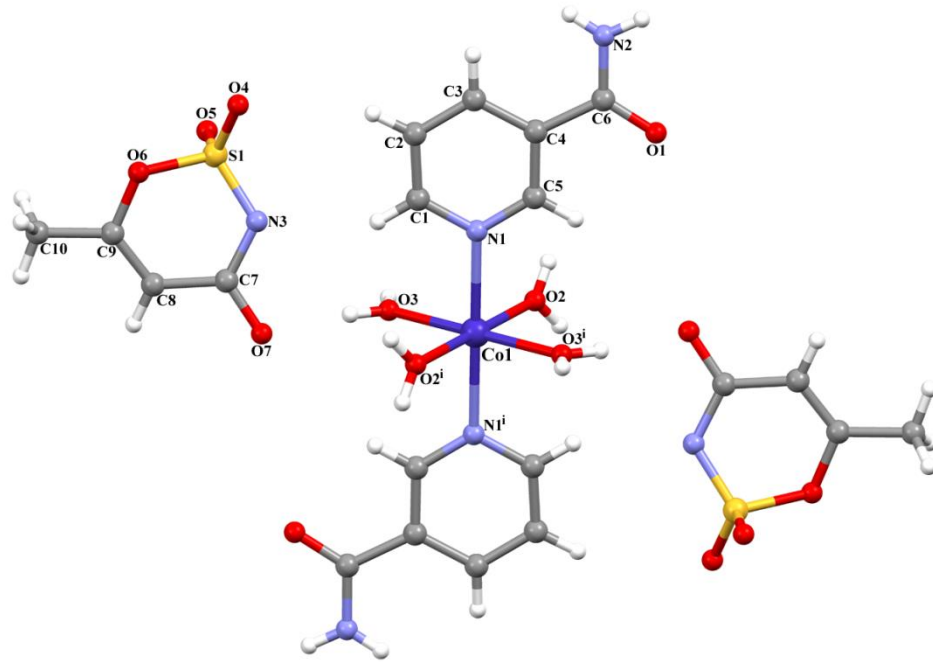
Çizelge 4.6. Metal-Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Elementel Analiz verileri

Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	İçerik (%)				Renk	Boz. Sıc. (°C)	μ_{eff} (BM)
			Deneysel (Teorik)						
			C	H	N	S			
[Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₈ H ₄₄ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	811.74	86	41.09 (41.43)	5.91 (5.46)	10.32 (10.35)	7.97 (7.90)	pembe	127	3.9
[Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₈ H ₄₄ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	811.50	83	41.21 (41.44)	5.97 (5.47)	10.33 (10.36)	7.97 (7.90)	yeşil	132	2.70
[Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (C ₄ H ₄ NO S) ₂].H ₂ O C ₂₈ H ₃₈ CuN ₆ O ₁₁ S ₂	762.31	89	44.48 (44.12)	5.52 (5.02)	10.98 (11.02)	8.38 (8.41)	mavi	165	1.76
[Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₈ H ₄₄ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	818.19	87	40.89 (41.10)	5.85 (5.42)	10.26 (10.27)	7.92 (7.84)	beyaz	102	dia.
[Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ C ₂₈ H ₄₄ CoN ₆ O ₁₄ S ₂	807.75	88	41.88 (41.63)	5.72 (5.49)	10.43 (10.40)	7.91 (7.94)	beyaz	118	5.30

4.4. Tek Kristal X-Işını Kırınımı Difraktometresi (SC-XRD)

4.4.1. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı

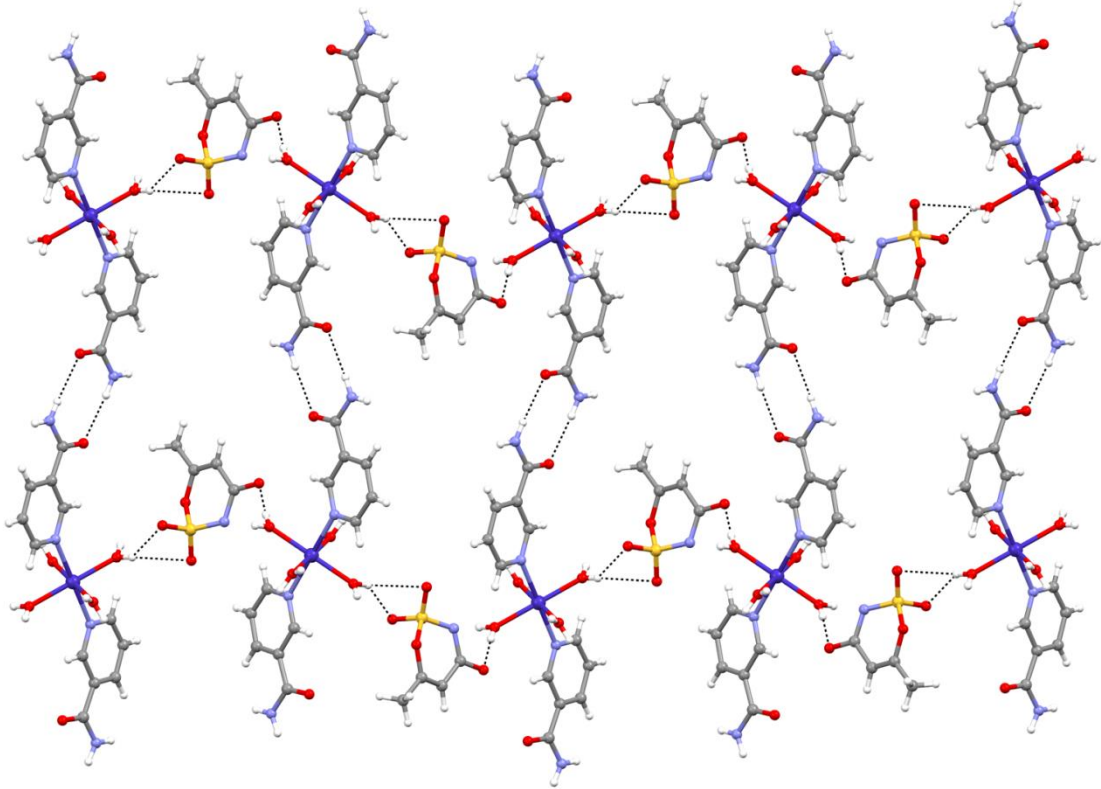
$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.21’de verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.7’de özetlenmiştir. Kompleks $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ ’nin asimetrik biriminde bir Co(II) iyonu, bir koordine olmamış ace ligandı, bir NA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Co(II) iyonunun ekvatoryal konumlarında su moleküllerinin oksijenleri (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) bulunurken bozulmuş oktahedral geometrisi NA ligandlarının (N1 ve N1ⁱ) metal iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. Co-N bağ uzunluğu 2.1701 (12) Å iken Co-O bağ uzunlukları 2.0542 (11) ve 2.1140 (12)Å’dur.



Şekil 4.21. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ ’da moleküller O-H...O, O-H...S, N-H...O, C-H...O ve C-H...N hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. N2 atomuna bağlı H1B atomu ile (-x-1, -y+1, -z) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen

hidrojen bağı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde su molekülleri ve ace moleküllerinin karboksil grupları arasında meydana gelen O-H...O hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca ilerleyen $R_1^2(4)$ halkaları oluşturmaktadır (Şekil 4.22). Diğer moleküller arası hidrojen bağları da üç boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.22. [111] doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(4)$ ve $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.7. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$
M_r	699.53
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.3112 (5), 18.7875 (13), 10.6214 (8)
β (°)	109.934 (2)
V (Å³)	1371.54 (17)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073

μ (mm ⁻¹)	0.86
Krsital boyutu (mm)	0.21 × 0.18 × 0.11
d(g/cm ³)	1.694
$\theta_{\text{maks.}}$ (°)	28.3
Renk	Pembe
Veri toplamı	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.494, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	30013, 3388, 3015
R_{int}	0.029
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.667
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], W_r(F^2), S$	0.029, 0.076, 1.09
Yansıma sayısı	3388
Parametre sayısı	221
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.39/-0.41
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.8. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C2—C3	1.383 (2)	N1—Co1	2.1701 (12)
C4—C6	1.504 (2)	Co1—O3 ⁱ	2.0542 (11)
C5—N1	1.3435 (19)	Co1—O3	2.0542 (11)
C5—H5	0.9300	Co1—O2	2.1140 (12)
C6—O1	1.2372 (19)	Co1—O2 ⁱ	2.1140 (12)

C6—N2	1.324 (2)	Co1—N1 ⁱ	2.1700
N1—C1—C2	122.93 (14)	C5—N1—Co1	123.13 (10)
N1—C1—H1	118.5	C1—N1—Co1	119.39 (10)
C5—C4—C6	118.33 (13)	O3 ⁱ —Co1—O3	180.0
C3—C4—C6	123.60	O3 ⁱ —Co1—O2	89.93 (5)
N1—C5—C4	123.37(14)	O3—Co1—O2	90.07 (5)
N1—C5—H5	118.3	O3 ⁱ —Co1—O2 ⁱ	90.07 (5)
C4—C5—H5	118.3	O3—Co1—O2 ⁱ	89.93 (5)
O1—C6—N2	121.96 (15)	O2—Co1—O2 ⁱ	180.00 (5)
O1—C6—C4	120.39 (13)	O3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.40 (5)
N2—C6—C4	117.62 (14)	O3—Co1—N1 ⁱ	89.60 (5)
O7—C7—N3	119.49 (14)	O2—Co1—N1 ⁱ	89.45 (5)
O7—C7—C8	120.09 (15)	O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.55 (5)
N3—C7—C8	120.35 (14)	O3 ⁱ —Co1—N1	89.60 (5)
C9—C8—C7	122.57 (15)	O3—Co1—N1	90.40 (5)
C9—C8—H8	118.7	O2—Co1—N1	90.55 (5)
C7—C8—H8	118.7	O2 ⁱ —Co1—N1	89.45 (5)
C8—C9—O6	120.97 (14)	N1 ⁱ —Co1—N1	180.0
C1—C2—C3—C4	-0.8 (3)	C4—C5—N1— Co1	178.13 (11)
C2—C3—C4—C6	-178.24 (15)	C2—C1—N1— Co1	-178.86 (13)

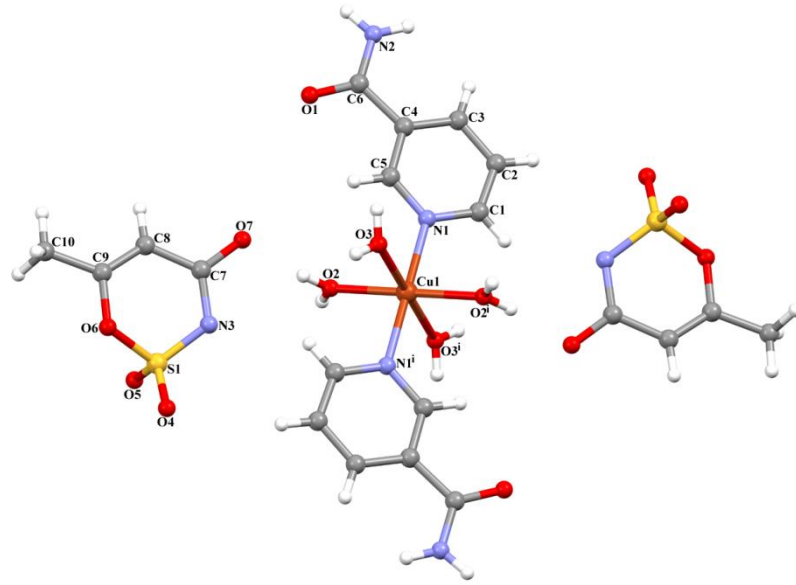
Çizelge 4.9. [Co(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C1—H1···N3	0.93	2.51	3.354 (2)	151
C10—H10A···O4 ⁱⁱ	0.96	2.52	3.412 (2)	155
N2—H1A···O5 ⁱⁱⁱ	0.79 (2)	2.27 (2)	3.039 (2)	165 (2)
N2—H1B···O1 ^{iv}	0.84 (2)	2.15 (3)	2.990 (2)	172 (2)

O2—H2A···O1 ^v	0.81 (2)	2.06 (2)	2.8562 (17)	166 (2)
O2—H2B···O7 ^{vi}	0.82 (2)	1.88 (2)	2.6954 (17)	175 (3)
O3—H3A···O7	0.82 (2)	1.87 (2)	2.6815 (17)	173 (2)
O3—H3B···O4 ^{vii}	0.79 (2)	2.40 (2)	3.100 (2)	148 (3)
O3—H3B···O5 ^{vii}	0.79 (2)	2.52 (2)	3.197 (2)	145 (3)
O3—H3B···S1 ^{vii}	0.79 (2)	2.76 (2)	3.4763 (13)	151 (3)

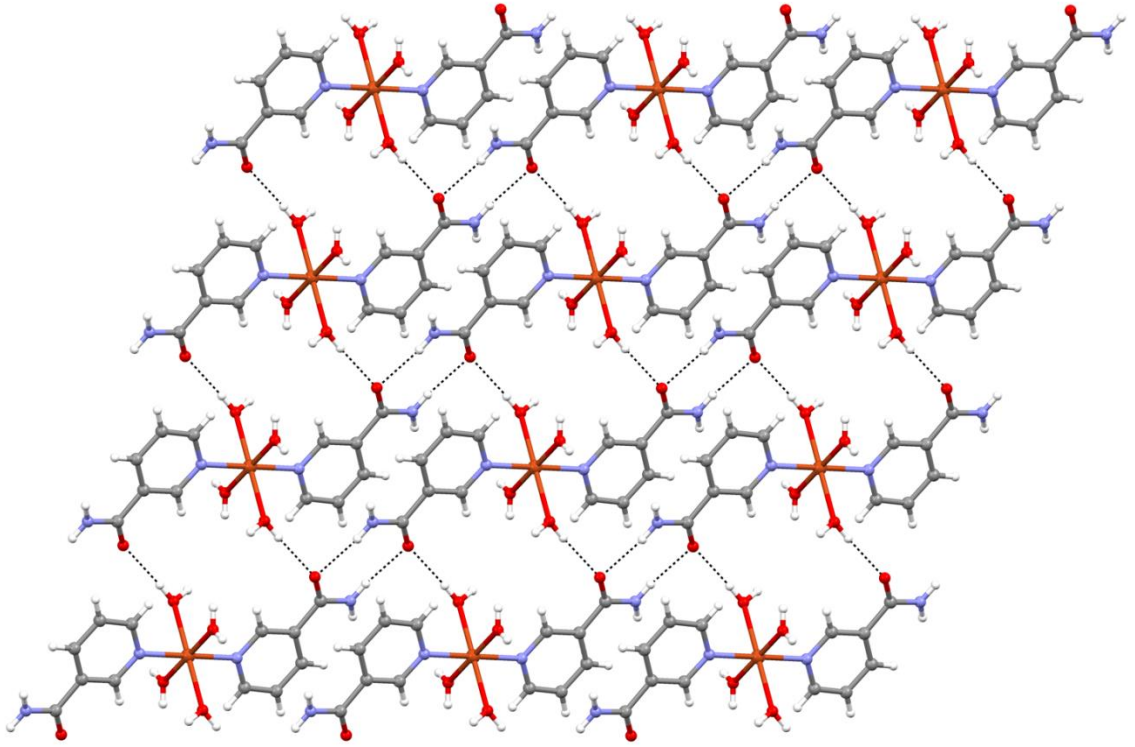
4.4.2. [Cu(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı

[Cu(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.23’de verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.10’da özetlenmiştir. Kompleks [Cu(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂’nin asimetrik biriminde bir Cu(II) iyonu, bir koordine olmamış ace ligandı, bir NA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Cu1 atomu simetri merkezine yerleşmektedir. Cu(II) iyonunun ekvatoryal konumlarında su molekülerinin oksijenleri (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) bulunurken bozulmuş oktahedral geometrisi NA ligandlarının (N1 ve N1ⁱ) metal iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. Cu-N bağ uzunluğu 2.0550(12) Å iken Cu-O bağ uzunlukları 1.9895(11) ve 2.2970(13) Å’dur.

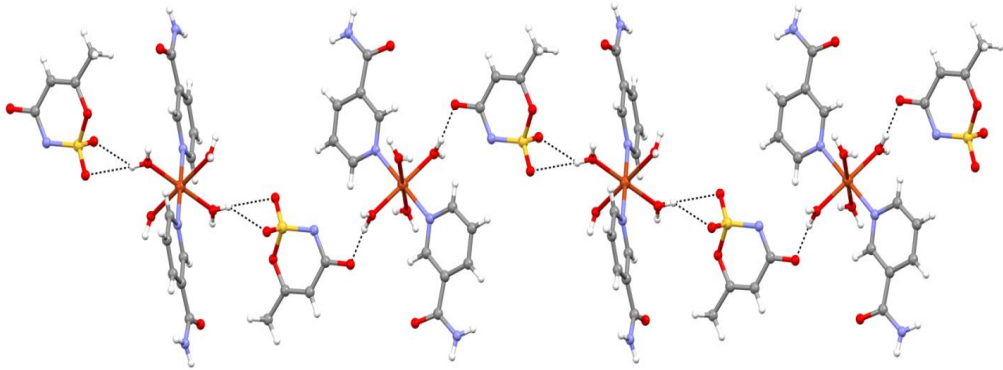


Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ 'de moleküller O-H \cdots O, O-H \cdots S, N-H \cdots O, C-H \cdots O ve C-H \cdots N hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. N2 atomuna bağlı H1B atomu ile (-x+1, -y+1, -z) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde su molekülleri ve NA molekülünün karboksil grupları arasında meydana gelen O-H \cdots O hidrojen bağları $R_2^2(16)$ halkaları oluşturmaktadır. Bu halkaların birleşimi ile ac düzlemi boyunca kendini tekrarlayan $R_2^2(8)R_2^2(16)$ halkaları oluşmaktadır (Şekil 4.24.). Ayrıca su molekülleri ve ace moleküllerinin karboksil grupları arasında meydana gelen O-H \cdots O hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca ilerleyen $R_1^2(4)$ halkaları oluşturmaktadır (Şekil 4.25). Diğer moleküller arası hidrojen bağları da üç boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.24. [101] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)$ ve $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi



Şekil 4.25. [010] doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(4)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.10. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{O}_{14}\text{S}_2$
M_r	704.14
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/n$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.3512 (4), 18.8738 (11), 10.5188 (6)
β (°)	108.738 (2)
V (Å ³)	1382.08 (14)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	1.02
Krsital boyutu (mm)	0.18 × 0.14 × 0.11
d (g/cm ³)	1.692
$\theta_{\text{maks.}}$ (°)	28.3
Renk	Mavi
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.583, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen	47129, 3423, 3198
$[I > 2\sigma(I)]$ ve serbest yansıma sayısı	
R_{int}	0.022
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.668
<i>Arıtma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], W_r(F^2), S$	0.029, 0.078, 1.10
Yansıma sayısı	3423
Parametre sayısı	221
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.37/-0.50
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.11. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

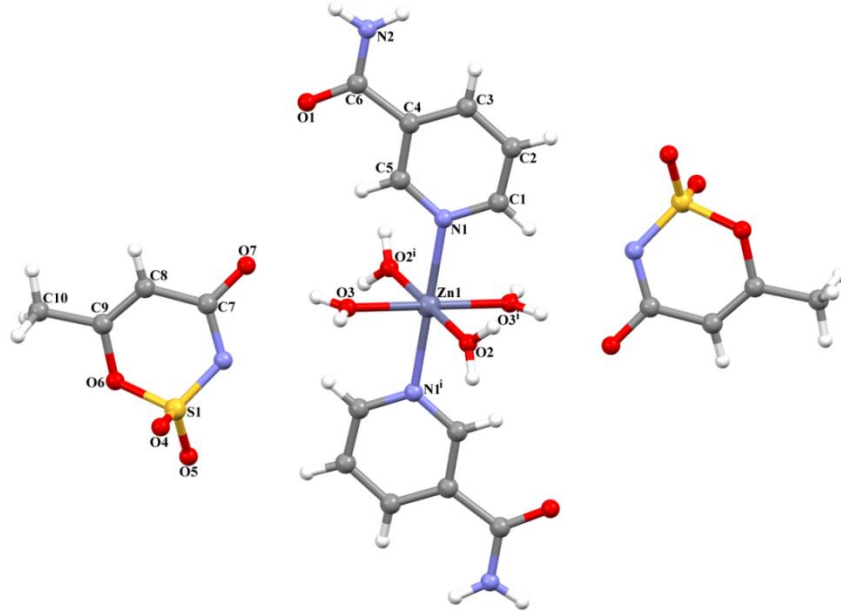
C2—C3	1.386 (2)	N1—Cu1	2.0550 (12)
C4—C6	1.502 (2)	Cu1—O2 ⁱ	1.9895 (11)
C5—N1	1.3462 (18)	Cu1—O2	1.9895 (11)
C5—H5	0.9300	Cu1—N1 ⁱ	2.0550 (12)
C6—O1	1.237 (2)	Cu1—O3 ⁱ	2.2970 (13)
C6—N2	1.326 (2)	Cu1—O3	2.2970 (13)
N1—C1—C2	122.89 (14)	C1—N1—Cu1	119.17 (10)
N1—C1—H1	118.6	C5—N1—Cu1	122.97 (10)
C5—C4—C6	118.17 (13)	O2 ⁱ —Cu1—O2	180.00 (4)
C3—C4—C6	123.55 (13)	O2 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	89.55 (5)
N1—C5—C4	122.94 (13)	O2—Cu1—N1 ⁱ	90.45 (5)
N1—C5—H5	118.5	O2 ⁱ —Cu1—N1	90.45 (5)
C4—C5—H5	118.5	O2—Cu1—N1	89.55 (5)
O1—C6—N2	121.89 (15)	N1 ⁱ —Cu1—N1	180.00 (9)
O1—C6—C4	120.24 (14)	O2 ⁱ —Cu1—O3 ⁱ	91.05 (6)
N2—C6—C4	117.83 (14)	O2—Cu1—O3 ⁱ	88.95 (6)
O7—C7—N3	119.68 (15)	N1 ⁱ —Cu1—O3 ⁱ	90.84 (5)
O7—C7—C8	120.05 (15)	N1—Cu1—O3 ⁱ	89.16 (5)
N3—C7—C8	120.18 (14)	O2 ⁱ —Cu1—O3	88.95 (6)
C9—C8—C7	122.61 (15)	O2—Cu1—O3	91.05 (6)
C9—C8—H8	118.7	N1 ⁱ —Cu1—O3	89.16 (5)
C7—C8—H8	118.7	N1—Cu1—O3	90.84 (5)
C8—C9—O6	120.88 (14)	O3 ⁱ —Cu1—O3	180.00 (7)
C1—C2—C3—C4	-0.4 (3)	C2—C1—N1—Cu1	-179.31 (13)
C2—C3—C4—C6	-177.43 (16)	C4—C5—N1—Cu1	179.31 (11)

Çizelge 4.12. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{C1}-\text{H1}\cdots\text{N3}^{\text{i}}$	0.93	2.49	3.273 (2)	143
$\text{C1}-\text{H1}\cdots\text{O2}^{\text{i}}$	0.93	2.54	2.994 (2)	111
$\text{N2}-\text{H1B}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	0.85 (3)	2.14 (3)	2.985 (2)	173 (2)
$\text{N2}-\text{H1A}\cdots\text{O5}^{\text{iii}}$	0.84 (3)	2.19 (3)	3.002 (2)	162 (2)
$\text{O2}-\text{H2B}\cdots\text{O7}$	0.81 (2)	1.85 (2)	2.6466 (18)	173 (2)
$\text{O2}-\text{H2A}\cdots\text{O4}^{\text{iv}}$	0.80 (2)	2.36 (2)	3.073 (2)	150 (3)
$\text{O2}-\text{H2A}\cdots\text{O5}^{\text{iv}}$	0.80 (2)	2.53 (2)	3.189 (2)	141 (3)
$\text{O2}-\text{H2A}\cdots\text{S1}^{\text{iv}}$	0.80 (2)	2.75 (2)	3.4554 (13)	150 (3)
$\text{O3}-\text{H3B}\cdots\text{O1}^{\text{v}}$	0.83 (2)	2.02 (2)	2.8470 (18)	173 (3)
$\text{O3}-\text{H3A}\cdots\text{O7}^{\text{v}}$	0.82 (2)	1.90 (2)	2.7213 (18)	178 (3)

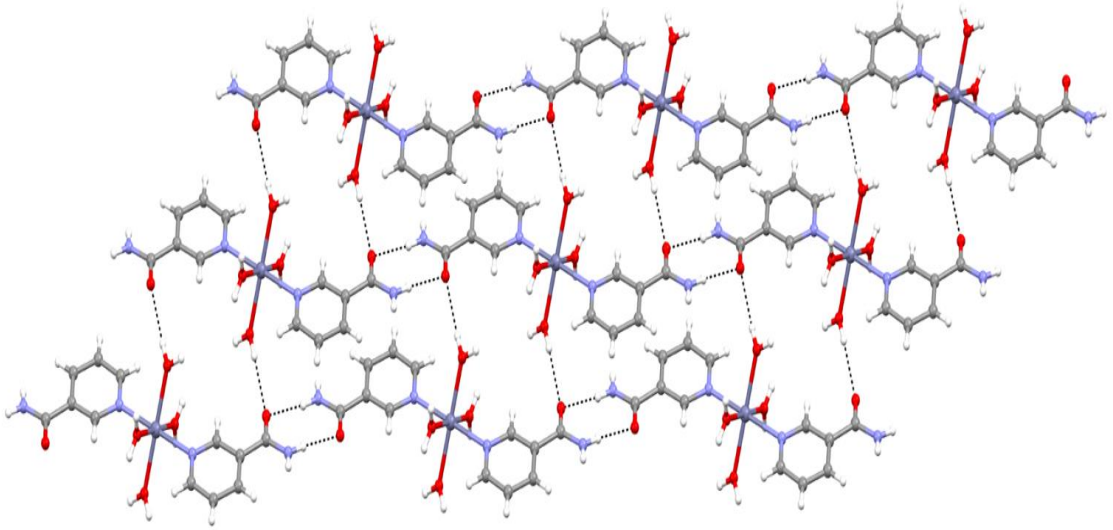
4.4.3. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.26'da verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.13'te özetlenmiştir. Kompleks $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ 'nin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir koordine olmamış ace ligandı, bir NA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Zn(II) iyonunun ekvatoryal konumlarında su moleküllerinin oksijenleri (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) bulunurken bozulmuş oktahedral geometrisi NA ligandlarının (N1 ve N1ⁱ) metal iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. Zn-N bağ uzunluğu 2.1658 (17) Å iken Zn-O bağ uzunlukları 2.0680 (16) ve 2.1279 (17)Å'dur.



Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ 'de moleküller O-H \cdots O, O-H \cdots S, N-H \cdots O, C-H \cdots O ve C-H \cdots N hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. N2 atomuna bağlı H1A atomu ile (-x, -y+1, -z) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde su molekülleri ve NA molekülünün karboksil grupları arasında meydana gelen O-H \cdots O hidrojen bağları $R_2^2(16)$ halkaları oluşturmaktadır. Bu halkaların birleşimi ile ac düzlemi boyunca kendini tekrarlayan $R_2^2(8)R_2^2(16)$ halkaları oluşmaktadır (Şekil 4.27). Diğer moleküller arası hidrojen bağları da üç boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.27. [101] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)$ ve $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.13. $[Zn(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{20}H_{28}ZnN_6O_{14}S_2$
M_r	705.97
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P21/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.3285 (5), 18.8398 (12), 10.6208 (6)
β (°)	110.152 (2)
V (Å ³)	1376.62 (15)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	1.13
Kristal boyutu (mm)	0.19 × 0.17 × 0.14
d(g/cm³)	1.703
$\theta_{maks.}$ (°)	28.2
Renk	Renksiz
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
T_{min}, T_{max}	0.546, 0.746

Ölçülebilir, gözlenebilir [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansımaya sayısı	10817, 3321, 2744
R_{int}	0.037
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.667
<i>Aritma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $Wr(F^2)$, S	0.039, 0.092, 1.07
Yansımaya sayısı	3321
Parametre sayısı	221
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.44, -0.46
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.14. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (\AA , $^\circ$)

C2—C3	1.387 (3)	N1—Zn1	2.1658 (17)
C4—C6	1.505 (3)	Zn1—O3 ⁱ	2.0680 (16)
C5—N1	1.348 (3)	Zn1—O3	2.0680 (16)
C5—H5	0.9300	Zn1—O2 ⁱ	2.1279 (17)
C6—O1	1.235 (3)	Zn1—O2	2.1279 (17)
C6—N2	1.328 (3)	Zn1—N1 ⁱ	2.1658 (17)
N1—C1—C2	122.9 (2)	C1—N1—Zn1	119.30 (14)
N1—C1—H1	118.6	C5—N1—Zn1	122.83 (14)
C5—C4—C6	118.30 (19)	O3 ⁱ —Zn1—O3	180.0
C3—C4—C6	123.51 (19)	O3 ⁱ —Zn1—O2 ⁱ	89.91 (8)
N1—C5—C4	123.1 (2)	O3—Zn1—O2 ⁱ	90.09 (8)
N1—C5—H5	118.5	O3 ⁱ —Zn1—O2	90.09 (8)
C4—C5—H5	118.5	O3—Zn1—O2	89.91 (8)
O1—C6—N2	122.0 (2)	O2 ⁱ —Zn1—O2	180.0
O1—C6—C4	120.43 (19)	O3 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	89.50 (7)
N2—C6—C4	117.5 (2)	O3—Zn1—N1 ⁱ	90.50 (7)

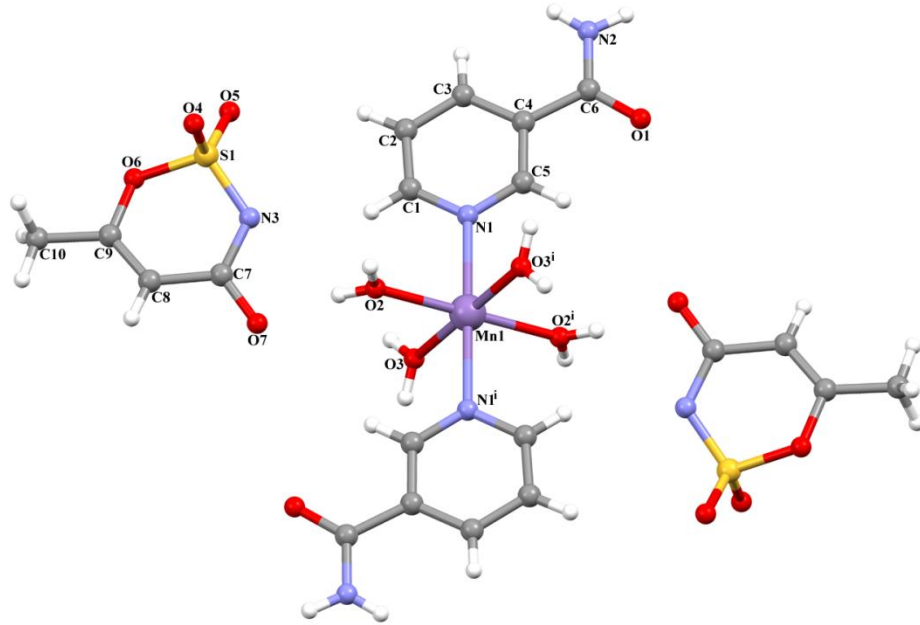
O7—C7—N3	119.5 (2)	O2 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	89.52 (7)
O7—C7—C8	120.4 (2)	O2—Zn1—N1 ⁱ	90.48 (7)
N3—C7—C8	120.1 (2)	O3 ⁱ —Zn1—N1	90.50 (7)
C9—C8—C7	122.7 (2)	O3—Zn1—N1	89.50 (7)
C9—C8—H8	118.7	O2 ⁱ —Zn1—N1	90.48 (7)
C7—C8—H8	118.7	O2—Zn1—N1	89.52 (7)
C8—C9—O6	121.0 (2)	N1 ⁱ —Zn1—N1	180.0
H10A—C10—H10C	109.5	Zn1—O3—H3A	125 (2)
H10B—C10—H10C	109.5	Zn1—O3—H3B	127 (3)
C1—C2—C3—C4	0.6 (4)	C2—C1—N1—Zn1	179.39 (18)
C2—C3—C4—C6	178.6 (2)	C4—C5—N1—Zn1	-178.29 (16)

Çizelge 4.15. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C1—H1···N3 ⁱ	0.93	2.52	3.356 (3)	151
C10—H10A···O5 ⁱⁱ	0.96	2.53	3.412 (3)	153
N2—H1A···O1 ⁱⁱⁱ	0.89 (4)	2.10 (4)	2.994 (3)	175 (3)
N2—H1B···O4 ^{iv}	0.86 (3)	2.19 (3)	3.035 (3)	168 (2)
O2—H2A···O7 ^v	0.82 (2)	1.87 (2)	2.692 (2)	176 (4)
O2—H2B···O1 ^v	0.82 (2)	2.06 (2)	2.861 (2)	167 (3)
O3—H3A···O7	0.82 (2)	1.87 (2)	2.687 (2)	174 (3)
O3—H3B···O4 ^{vi}	0.80 (2)	2.55 (3)	3.215 (3)	142 (4)
O3—H3B···O5 ^{vi}	0.80 (2)	2.36 (3)	3.104 (3)	154 (4)
O3—H3B···S1 ^{vi}	0.80 (2)	2.74 (3)	3.4781 (18)	154 (3)

4.4.4. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı

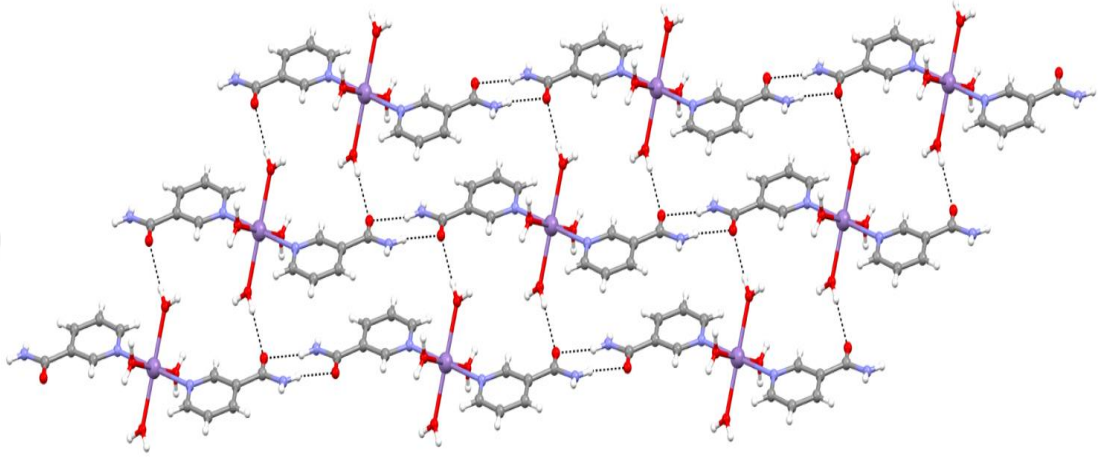
$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.28’de verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$) Çizelge 4.16’da özetlenmiştir. Kompleks $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ ’in asimetrik biriminde bir Mn(II) iyonu, bir koordine olmamış ACE ligandı, bir NA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Mn(II) iyonunun ekvatoryal konumlarında su moleküllerinin oksijenleri (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) bulunurken bozulmuş oktahedral geometrisi NA ligandlarının (N1 ve N1ⁱ) metal iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. Mn-N bağ uzunluğu 2.2785(13) Å iken Mn-O bağ uzunlukları 2.1339(12) ve 2.1901(12)Å’dur.



Şekil 4.28. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ ’de moleküller O-H \cdots O, O-H \cdots S, N-H \cdots O, C-H \cdots O ve C-H \cdots N hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. N2 atomuna bağlı H1A atomu ile (-x-1, -y+1, -z) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen merkezi simetrik R₂²(8) halkaları oluşturmaktadır. Benzer şekilde su molekülleri ve NA molekülünün karboksil grupları arasında meydana gelen O-H \cdots O hidrojen bağları R₂²(16) halkaları oluşturmaktadır. Bu

halkaların birleşimi ile ac düzlemi boyunca kendini tekrarlayan $R_2^2(8)R_2^2(16)$ halkaları oluşmaktadır (Şekil 4.29). Ayrıca su molekülleri ve ACE moleküllerinin karboksil grupları arasında meydana gelen O-H...O hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca ilerleyen $R_1^2(4)$ halkaları oluşturmaktadır. Diğer moleküller arası hidrojen bağları da üç boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.29. [101] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)$ ve $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.16. $[Mn(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{20}H_{28}MnN_6O_{14}S_2$
M_r	695.54
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P21/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.3499 (5), 18.9292 (13), 10.6868 (7)
β (°)	109.546 (2)
V (Å ³)	1401.15 (16)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.70
Kristal boyutu (mm)	0.19 × 0.14 × 0.11
d (g/cm ³)	1.649
$\theta_{maks.}$ (°)	28.3
Renk	Renksiz

<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.595, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	41025, 3469, 3214
R_{int}	0.024
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.668
<i>Arıtma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], W_r(F^2), S$	0.033, 0.088, 1.13
Yansıma sayısı	3469
Parametre sayısı	221
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.38, -0.37
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.17. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{\AA}, ^\circ$)

C2—C3	1.388 (2)	N1—Mn1	2.2785 (13)
C4—C6	1.503 (2)	Mn1—O2	2.1339 (12)
C5—N1	1.3435 (19)	Mn1—O2 ⁱ	2.1339 (12)
C5—H5	0.9300	Mn1—O3	2.1901 (12)
C6—O1	1.237 (2)	Mn1—O3 ⁱ	2.1901 (12)
C6—N2	1.324 (2)	Mn1—N1 ⁱ	2.2785 (13)
N1—C1—C2	122.89 (15)	C1—N1—Mn1	119.33 (10)
N1—C1—H1	118.6	C5—N1—Mn1	122.99 (10)
C5—C4—C6	118.36 (13)	O2—Mn1—O2 ⁱ	180.0
C3—C4—C6	123.84 (14)	O2—Mn1—O3	89.04 (6)
N1—C5—C4	123.47 (14)	O2 ⁱ —Mn1—O3	90.96 (6)
N1—C5—H5	118.3	O2—Mn1—O3 ⁱ	90.96 (5)
C4—C5—H5	118.3	O2 ⁱ —Mn1—O3 ⁱ	89.04 (6)

O1—C6—N2	122.02 (15)	O3—Mn1—O3 ⁱ	180.0
O1—C6—C4	120.31 (14)	O2—Mn1—N1	90.51 (5)
N2—C6—C4	117.63 (14)	O2 ⁱ —Mn1—N1	89.49 (5)
O7—C7—N3	119.44 (15)	O3—Mn1—N1	89.50 (5)
O7—C7—C8	120.09 (15)	O3 ⁱ —Mn1—N1	90.50 (5)
N3—C7—C8	120.39 (14)	O2—Mn1—N1 ⁱ	89.50 (5)
C9—C8—C7	122.36 (15)	O2 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	90.50 (5)
C9—C8—H8	118.8	O3—Mn1—N1 ⁱ	90.50 (5)
C7—C8—H8	118.8	O3 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	89.50 (5)
C8—C9—O6	121.31 (15)	N1—Mn1—N1 ⁱ	180.0
C9—C10—H10B	109.5	Mn1—O3—H3B	126.8 (18)
H10A—C10—H10B	109.5	Mn1—O3—H3A	125.5 (18)
H10A—C10—H10C	109.5	Mn1—O2—H2B	126.0 (19)
H10B—C10—H10C	109.5	Mn1—O2—H2A	126 (2)
C1—C2—C3—C4	0.8 (3)	C2—C1—N1—Mn1	178.75 (14)
C2—C3—C4—C6	178.54 (16)	C4—C5—N1—Mn1	-177.95 (12)

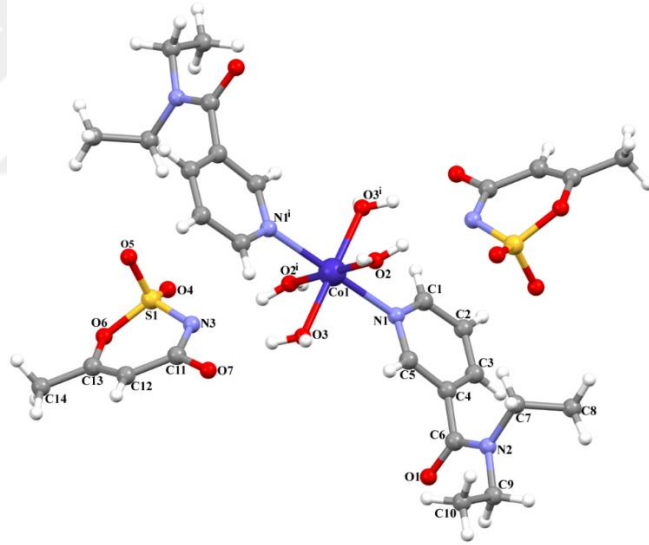
Çizelge 4.18. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C1—H1 \cdots N3	0.93	2.56	3.412 (2)	153
C10—H10A \cdots O5 ⁱⁱ	0.96	2.58	3.481 (3)	156
N2—H1A \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.86 (3)	2.14 (3)	2.988 (2)	170 (2)
N2—H1B \cdots O4 ^{iv}	0.79 (3)	2.28 (3)	3.055 (2)	165 (3)
O3—H3B \cdots O1 ^v	0.82 (2)	2.04 (2)	2.8526 (18)	171 (3)
O3—H3A \cdots O7 ^{vi}	0.82 (2)	1.87 (2)	2.6872 (18)	173 (3)
O2—H2B \cdots O7	0.82 (2)	1.86 (2)	2.6722 (18)	171 (3)
O2—H2A \cdots O4 ^{vii}	0.82 (2)	2.57 (3)	3.220 (2)	138 (4)

O2—H2A···O5 ^{vii}	0.82 (2)	2.33 (2)	3.090 (2)	155 (3)
O2—H2A···S1 ^{vii}	0.82 (2)	2.74 (3)	3.4733 (14)	150 (3)

4.4.5. [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı

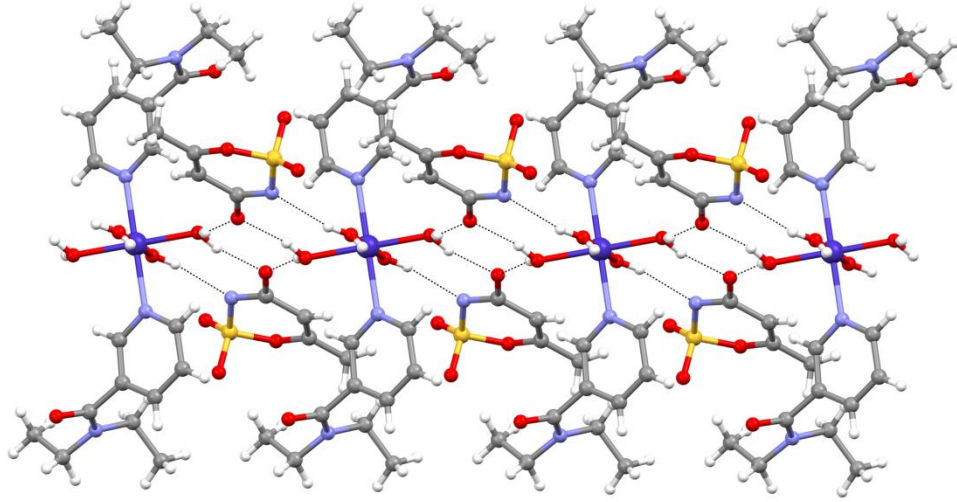
[Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.30'da verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.19'da özetlenmiştir. Kompleks [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂'in asimetrik biriminde bir Co(II) iyonu, bir koordine olmamış ACE ligandı, bir DENA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Co1 atomu DENA ligandlarından gelen iki azot atomu (N1 ve N1ⁱ) ve dört su molekülüne (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Co-N bağ uzunluğu 2.200 (6) Å iken Co-O bağ uzunlukları 2.076 (5) ve 2.081 (6) Å'dur.



Şekil 4.30. [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ de, O-H···O, O-H···N ve C-H···O hidrojen bağları moleküler paketlenmeyi sağlamaktadır (Çizelge 4.21). Su molekülleri ve ACE ligandları arasında oluşan O-H···O ve O-H···N hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R₂²(8)R₄⁴(8) halkaları meydana getirmektedir (Şekil 4.31). Benzer şekilde ACE ligandları arasında meydana gelen C-H···O hidrojen

bağları [010] doğrultusu boyunca C(6) zinciri oluşturmaktadır. Diğer moleküller arası hidrojen bağları da iki boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.31. [010] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)R_4^4(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.19. $[Co(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{28}H_{44}CoN_6O_{14}S_2$
M_r	811.74
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P21/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	15.943 (2), 7.7475 (10), 16.3037 (19)
β (°)	110.719 (4)
V (Å ³)	1883.5 (4)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.64
Krsital boyutu (mm)	0.16 × 0.14 × 0.10
d (g/cm ³)	1.431
$\theta_{maks.}$ (°)	28.3
Renk	Pembe
<i>Veri toplamı</i>	

Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.594, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	39177, 3672, 3422
R_{int}	0.044
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.617
Aritma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], Wr(F^2), S$	0.114, 0.309, 1.16
Yansıma sayısı	3672
Parametre sayısı	240
Sınırların sayısı	7
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	2.25, -1.23
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.20. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{\AA}, ^\circ$)

C6—O1	1.237 (12)	N1—Co1	2.200 (6)
C7—H7B	0.9700	Co1—O3 ⁱ	2.076 (5)
C8—H8A	0.9600	Co1—O3	2.076 (5)
C8—H8B	0.9600	Co1—O2	2.081 (6)
C8—H8C	0.9600	Co1—O2 ⁱ	2.081 (6)
C9—C10	1.45 (2)	Co1—N1 ⁱ	2.200 (6)
N1—C5—C4	124.4 (8)	C1—N1—Co1	123.4 (6)
N1—C5—H5	117.8	C5—N1—Co1	120.0 (5)
N2—C7—H7A	109.3	O3 ⁱ —Co1—O3	180.0
C8—C7—H7A	109.3	O3 ⁱ —Co1—O2	90.9 (3)
N2—C7—H7B	109.3	O3—Co1—O2	89.1 (3)
C8—C7—H7B	109.3	O3 ⁱ —Co1—O2 ⁱ	89.1 (3)
H7A—C7—H7B	108.0	O3—Co1—O2 ⁱ	90.9 (3)

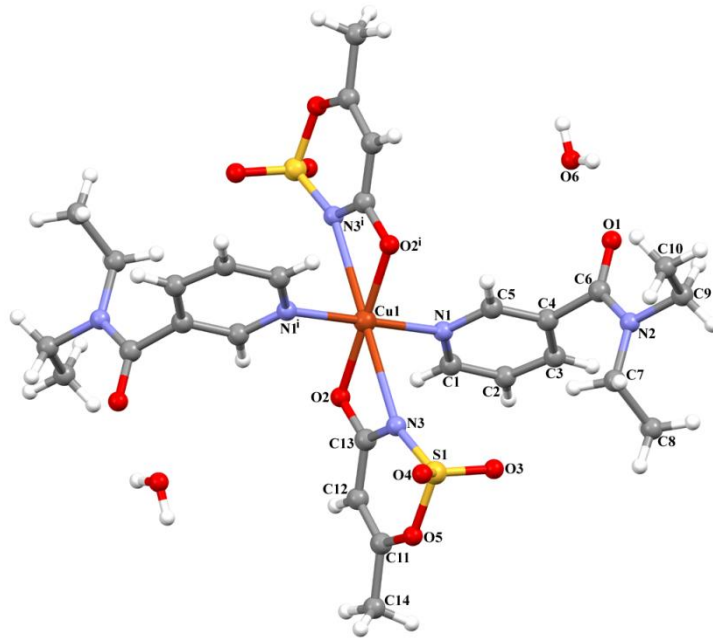
C7—C8—H8A	109.5	O2—Co1—O2 ⁱ	180.0
C7—C8—H8B	109.5	O3 ⁱ —Co1—N1	89.4 (2)
H8A—C8—H8B	109.5	O3—Co1—N1	90.6 (2)
C7—C8—H8C	109.5	O2—Co1—N1	87.2 (3)
H8A—C8—H8C	109.5	O2 ⁱ —Co1—N1	92.8 (3)
H8B—C8—H8C	109.5	O3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.6 (2)
C10—C9—N2	112.6 (12)	O3—Co1—N1 ⁱ	89.4 (2)
C10—C9—H9A	109.1	O2—Co1—N1 ⁱ	92.8 (3)
N2—C9—H9A	109.1	O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	87.2 (3)
C10—C9—H9B	109.1	N1—Co1—N1 ⁱ	180.0
H10A—C10—H10C	109.5	Co1—O2—H2A	131 (7)
H10B—C10—H10C	109.5	Co1—O2—H2B	123 (7)
O7—C11—C12	119.5 (7)	Co1—O3—H3A	119 (7)
N3—C11—C12	120.7 (7)	Co1—O3—H3B	119 (2)

Çizelge 4.21. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C1—H1 ⁱ ···O3 ⁱ	0.93	2.60	3.128 (11)	117
C5—H5···O3	0.93	2.52	3.086 (10)	120
C7—H7B···O5 ⁱ	0.97	2.46	3.162 (13)	129
C14—H14A···O4 ⁱⁱ	0.96	2.46	3.404 (14)	168
O2—H2A···N3 ⁱ	0.84 (2)	2.10 (5)	2.865 (9)	153 (9)
O2—H2B···O1 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	1.91 (4)	2.714 (10)	163 (13)
O3—H3A···O7	0.83 (2)	1.85 (3)	2.673 (8)	168 (10)
O3—H3B···O7 ^{iv}	0.84 (2)	1.91 (2)	2.699 (8)	157 (6)

4.4.6. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı

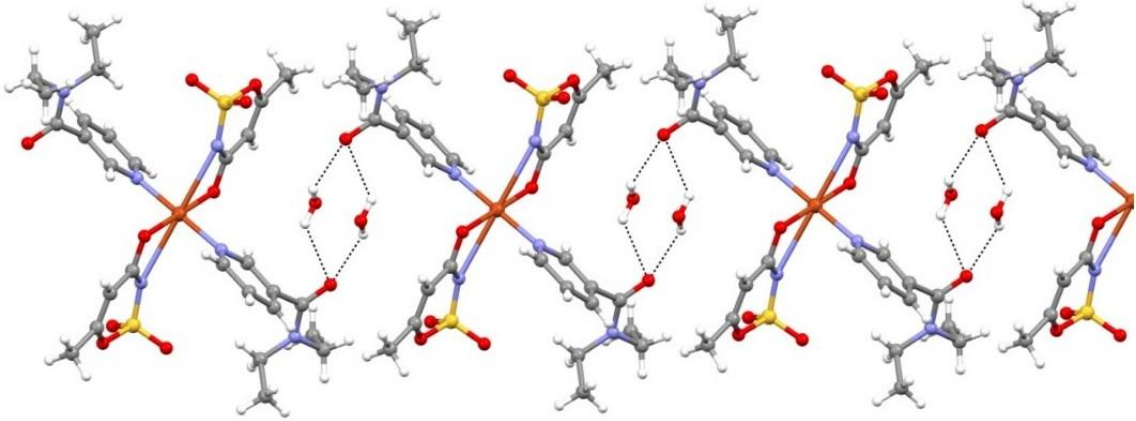
$[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.32’de verilmiştir, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.22’de özetlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi bir Cu(II) iyonu, bir ACE ligandı, bir DENA ligandı ve koordine olmamış bir su molekülünden oluşmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Cu1 atomu ACE ligandlarından gelen iki oksijen ve iki azot atomu (O2, O2ⁱ, N3 ve N3ⁱ) ve DENA ligandlarından gelen iki azot atomu (N1 ve N1ⁱ) ile koordine olmuştur. Böylece Cu(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Cu-O bağ uzunluğu 1.934 (7) Å iken Cu-N_{ACE} bağ uzunluğu 2.726 (6) Å’dur. Cu-N_{DENA} bağ uzunluğu ise 2.014 (9) Å’dur. Cu-N_{ACE} bağ uzunluğu diğer bağ uzunluklarından çok daha uzundur. Bu durum Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır.



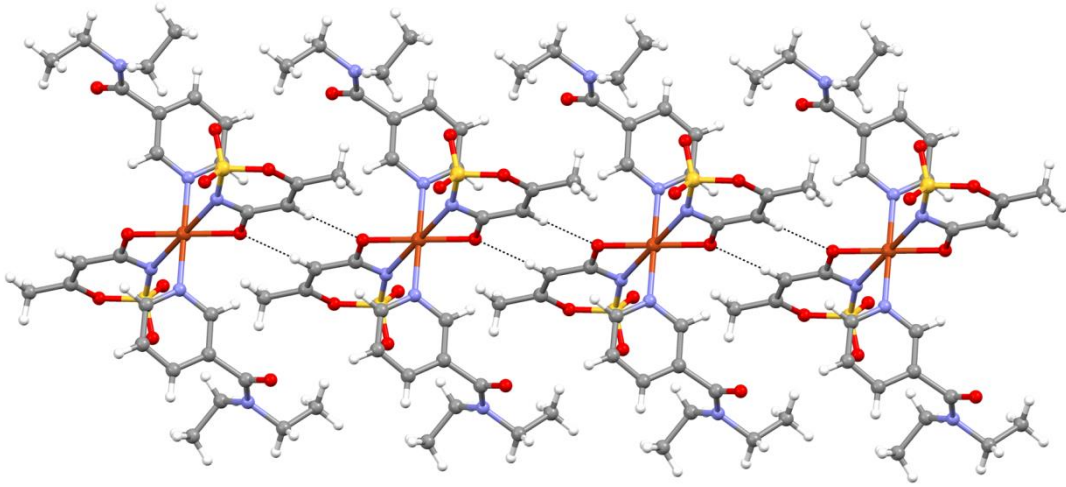
Şekil 4.32. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ de moleküller su moleküllerinin oluşturduğu moleküller arası O-H...O hidrojen bağları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır (Çizelge 4.24). Su molekülleri ve karboksil oksijen atomları arasında oluşan O-H...O hidrojen bağları [110] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan $R_4^4(10)$ halkaları meydana getirmektedir (Şekil 4.33). Benzer şekilde, ACE ligandları arasında

meydana gelen C-H...O hidrojen bağları [100] doğrultusu boyunca tekrarlanan sentrosimetrik $R_2^2(8)$ halkaları meydana getirmektedir (Şekil 3). Moleküller arası hidrojen bağlarının birleşmesi sonucunda iki boyutlu supramoleküler ağ yapısı oluşmaktadır.



Şekil 4.33. [110] doğrultusu boyunca oluşan $R_4^4(10)$ halkalarının gösterimi



Şekil 4.34. [100] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.22. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{CuN}_6\text{O}_{11}\text{S}_2$
M_r	780.32

Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, <i>P1</i>
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	7.9257 (10), 8.3989 (11), 13.6183 (17)
α (°), β (°), γ (°)	100.797 (6), 96.782 (5), 93.958 (6)
<i>V</i> (Å³)	880.4 (2)
<i>Z</i>	1
Işın kaynağı	Mo <i>K</i> _α / 0,71073
μ (mm⁻¹)	0.81
Krsital boyutu (mm)	0.19 × 0.13 × 0.07
<i>d</i>(g/cm³)	1.431
$\theta_{\text{maks.}}$ (°)	28.3
Renk	Mor
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.502, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen	23174, 3421, 3162
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ve serbest yansıma sayısı	
<i>R</i>_{int}	0.055
(sin θ/λ)_{max} (Å⁻¹)	0.617
<i>Aritma</i>	
<i>R</i>[<i>F</i>² > 2σ(<i>F</i>²)], <i>W</i>(<i>F</i>²), <i>S</i>	0.130, 0.353, 1.12
Yansıma sayısı	3421
Parametre sayısı	231
Sınırların sayısı	4
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å⁻³)	2.71, -0.83
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.23. [Cu(C₁₀H₁₄N₂O)₂(C₄H₄NO₄S)₂].H₂O molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C7—N2	1.438 (16)	N1—Cu1	2.014 (9)
C7—H7A	0.9700	O2—Cu1	1.934 (7)
C8—H8C	0.9600	Cu1—O2 ⁱ	1.934 (7)

C9—N2	1.498 (16)	Cu1—N1 ⁱ	2.014 (9)
N2—C7—C8	113.1 (13)	C1—N1—Cu1	123.3 (8)
N2—C7—H7A	109.0	C5—N1—Cu1	118.7 (7)
C7—C8—H8A	109.5	C13—O2—Cu1	111.0 (6)
H8A—C8—H8B	109.5	O2 ⁱ —Cu1—O2	180.0
C7—C8—H8C	109.5	O2 ⁱ —Cu1—N1	90.3 (3)
H8A—C8—H8C	109.5	O2—Cu1—N1	89.7 (3)
H8B—C8—H8C	109.5	O2 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	89.7 (3)
N2—C9—C10	111.3 (14)	O2—Cu1—N1 ⁱ	90.3 (3)
N2—C9—H9A	109.4	N1—Cu1—N1 ⁱ	180.0
C3—C4—C6—N2	-79.2 (16)	N3—C13—O2—Cu1	8.2 (12)
O5—C11—C12—C13	1.9 (19)	C12—C13—O2— Cu1	-172.9 (8)

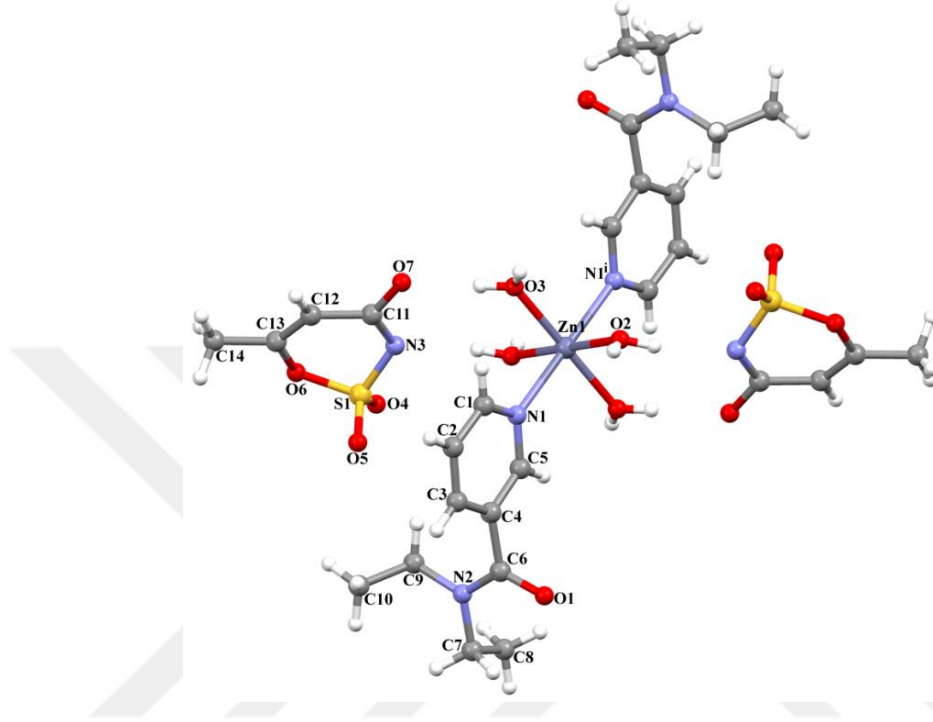
Çizelge 4.24. [Cu(C₁₀H₁₄N₂O)₂(C₄H₄NO₄S)₂].H₂O kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C1—H1···O6 ⁱⁱ	0.93	2.32	3.05 (2)	135
C5—H5···O2 ⁱ	0.93	2.39	2.908 (13)	115
C12—H12···O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.45	3.378 (14)	178
O6—H6A···O1	0.84 (2)	2.1 (2)	2.67 (2)	123 (22)
O6—H6B···O1 ^{iv}	0.83 (2)	2.3 (2)	2.89 (2)	129 (25)

4.4.7. [Zn(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı

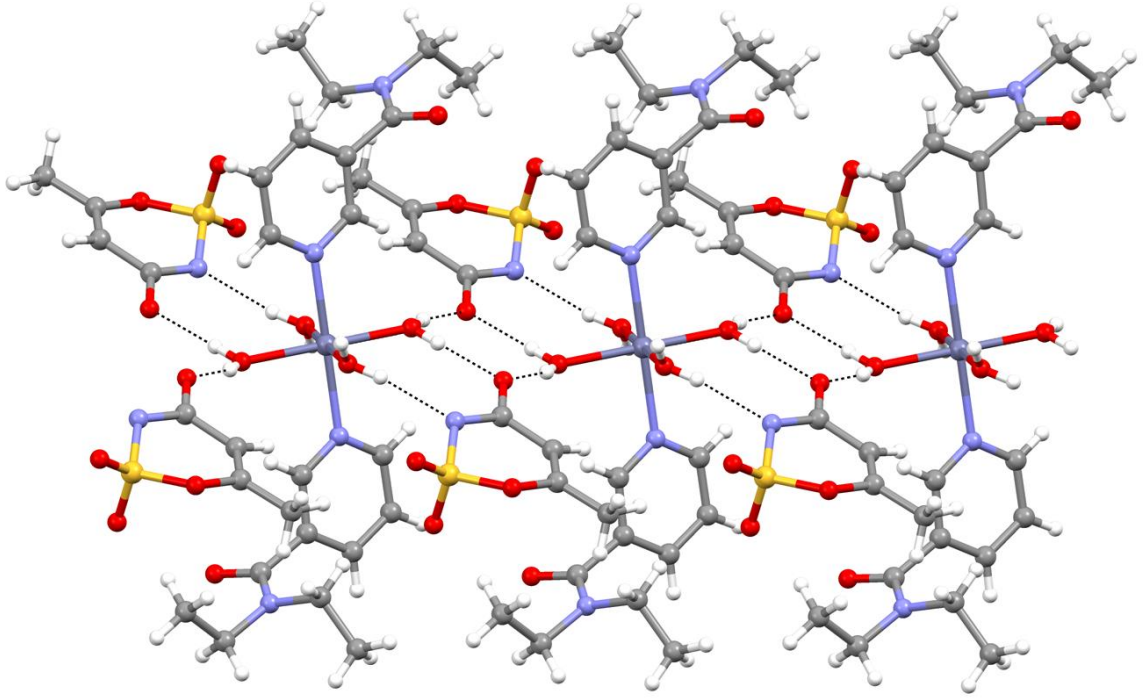
[Zn(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.35’de verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.25’de özetlenmiştir. Kompleks [Zn(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₄H₄NO₄S)₂’nin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir koordine olmamış ACE ligandı, bir DENA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Zn1 atomu DENA ligandlarından gelen iki

azot atomu (N1 ve N1ⁱ) ve dört su molekülüne (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Zn-N bağ uzunluğu 2.216 (2) Å iken Zn-O bağ uzunlukları 2.0922 (18) ve 2.0792 (17)Å'dur.



Şekil 4.35. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ 'de, O-H \cdots O, O-H \cdots N ve C-H \cdots O hidrojen bağları moleküler paketlenmeyi sağlamaktadır (Çizelge 4.27). Su molekülleri ve ACE ligandları arasında oluşan O-H \cdots O ve O-H \cdots N hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan $R_2^2(8)R_4^4(8)$ halkaları meydana getirmektedir (Şekil 4.36). Benzer şekilde ACE ligandları arasında meydana gelen C-H \cdots O hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca C(6) zinciri oluşturmaktadır. Diğer moleküller arası hidrojen bağları da iki boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.36. [010] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)R_4^4(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.25. $[Zn(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{28}H_{44}ZnN_6O_{14}S_2$
M_r	818.18
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	16.0081 (12), 7.7531 (5), 16.3152 (14)
β (°)	111.942 (3)
V (Å ³)	1878.2 (2)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.84
Krsital boyutu (mm)	0.18 × 0.14 × 0.11
d (g/cm ³)	1.447
$\theta_{maks.}$ (°)	28.3
Renk	Renksiz
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD

Emilim düzeltimi	Integration Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.326, 0.746
Ölçülebilir, gözlenebilir	12853, 4363, 3598
[$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	
R_{int}	0.038
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0.667
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], Wr(F^2), S$	0.046, 0.114, 1.11
Yansıma sayısı	4363
Parametre sayısı	246
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	0.42, -0.62
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.26. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler(Å, °)

C6—O1	1.237 (3)	N1—Zn1	2.216 (2)
C7—H7B	0.9700	Zn1—O3 ⁱ	2.0792 (17)
C8—H8A	0.9600	Zn1—O3	2.0792 (17)
C8—H8B	0.9600	Zn1—O2 ⁱ	2.0921 (18)
C8—H8C	0.9600	Zn1—O2	2.0922 (18)
C9—N2	1.468 (4)	Zn1—N1 ⁱ	2.216 (2)
N1—C5—C4	123.3 (2)	C1—N1—Zn1	122.74 (17)
N1—C5—H5	118.3	C5—N1—Zn1	119.93 (17)
N2—C7—H7A	109.1	O3 ⁱ —Zn1—O3	180.0
C8—C7—H7A	109.1	O3 ⁱ —Zn1—O2 ⁱ	88.82 (8)
N2—C7—H7B	109.1	O3—Zn1—O2 ⁱ	91.18 (8)
C8—C7—H7B	109.1	O3 ⁱ —Zn1—O2	91.18 (8)
H7A—C7—H7B	107.9	O3—Zn1—O2	88.82 (8)
C7—C8—H8A	109.5	O2 ⁱ —Zn1—O2	180.0

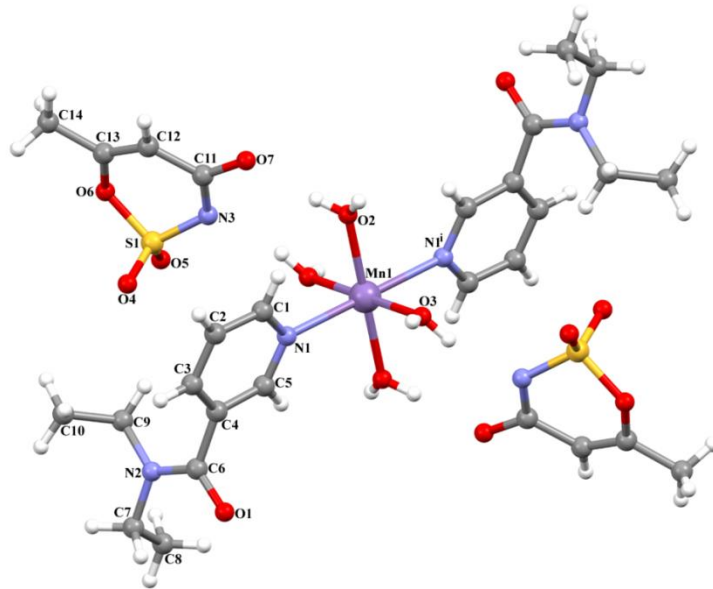
C7—C8—H8B	109.5	O3 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	90.64 (8)
H8A—C8—H8B	109.5	O3—Zn1—N1 ⁱ	89.36 (8)
C7—C8—H8C	109.5	O2 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	92.10 (8)
H8A—C8—H8C	109.5	O2—Zn1—N1 ⁱ	87.90 (8)
H8B—C8—H8C	109.5	O3 ⁱ —Zn1—N1	89.36 (8)
N2—C9—C10	113.3 (3)	O3—Zn1—N1	90.64 (8)
N2—C9—H9A	108.9	O2 ⁱ —Zn1—N1	87.90 (8)
C10—C9—H9A	108.9	O2—Zn1—N1	92.10 (8)
N2—C9—H9B	108.9	N1 ⁱ —Zn1—N1	180.0
H10A—C10—H10C	109.5	Zn1—O2—H2A	126 (2)
H10B—C10—H10C	109.5	Zn1—O2—H2B	117 (2)
O7—C11—C12	119.9 (2)	Zn1—O3—H3A	122 (2)
C2—C1—N1—Zn1	179.5 (3)	C13—O6—S1—O4	-157.2 (2)
C4—C5—N1—Zn1	-179.5 (2)	C13—O6—S1—N3	-39.6 (2)
N3—C11—C12	119.9 (2)	Zn1—O3—H3B	124 (2)

Çizelge 4.27. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C5—H5···O3 ⁱ	0.93	2.47	3.048 (3)	121
C9—H9B···O5	0.97	2.40	3.161 (4)	135
C14—H14C···O4 ⁱⁱ	0.96	2.50	3.400 (4)	156
O2—H2A···O1 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	1.92 (2)	2.719 (3)	166 (3)
O2—H2B···N3 ⁱ	0.83 (2)	2.04 (2)	2.864 (3)	169 (3)
O3—H3A···O7	0.82 (2)	1.87 (2)	2.680 (3)	169 (3)
O3—H3B···O7 ^{iv}	0.81 (2)	1.92 (2)	2.712 (3)	166 (3)

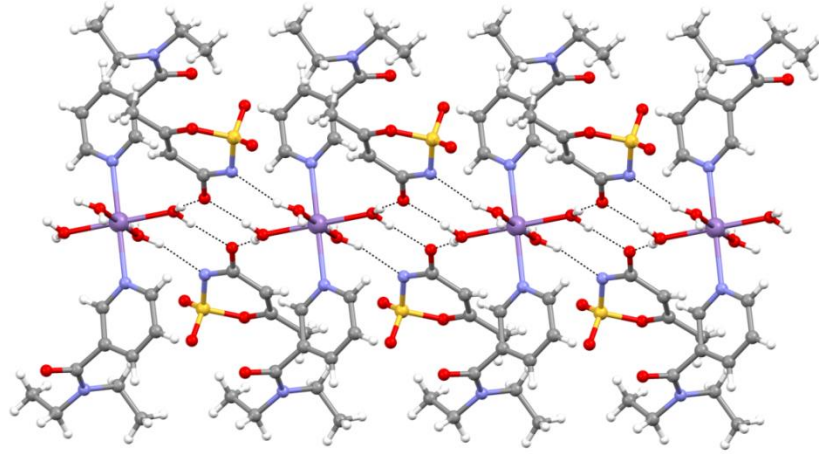
4.4.8. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı

$[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.37’de verilmiş, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.28’de özetlenmiştir. Kompleks $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ ’nin asimetrik biriminde bir Mn(II) iyonu, bir koordine olmamış ACE ligandı, bir DENA ligandı ve iki koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Simetri merkezine yerleşen Mn1 atomu DENA ligandlarından gelen iki azot atomu (N1 ve N1ⁱ) ve dört su molekülüne (O2, O3, O2ⁱ ve O3ⁱ) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Mn-N bağ uzunluğu 2.3202 (18) Å iken Mn-O bağ uzunlukları 2.1517 (16) ve 2.1564 (17) Å’dur.



Şekil 4.37. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ de, moleküller O-H \cdots O, O-H \cdots N ve C-H \cdots O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır (Çizelge 4.30). Su molekülleri ve ACE ligandları arasında oluşan O-H \cdots O ve O-H \cdots N hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R₂²(8)R₄⁴(8) halkaları meydana getirmektedir (Şekil 4.38). Benzer şekilde ACE ligandları arasında meydana gelen C-H \cdots O hidrojen bağları [010] doğrultusu boyunca C(6) zinciri oluşturmaktadır. Diğer moleküller arası hidrojen bağları da iki boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.38. [010] doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)R_4^4(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 4.28. $[Mn(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{28}H_{44}MnN_6O_{14}S_2$
M_r	807.75
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	16.0714 (11), 7.8371 (5), 16.3644 (12)
β (°)	112.031 (2)
V (Å ³)	1910.6 (2)
Z	2
Işın kaynağı	Mo K_α / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.52
Krsital boyutu (mm)	0.25 × 0.21 × 0.18
d (g/cm ³)	1.404
$\theta_{maks.}$ (°)	28.3
Renk	Renksiz
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
T_{min}, T_{max}	0.535, 0.746

Ölçülebilir, gözlenebilir [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	12348, 4513, 3787
R_{int}	0.030
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.666
<i>Aritma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $Wr(F^2)$, S	0.049, 0.114, 1.09
Yansıma sayısı	4513
Parametre sayısı	245
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.34, -0.52
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

Çizelge 4.29. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (\AA , $^\circ$)

C6—O1	1.242 (3)	Mn1—O2 ⁱ	2.1517 (16)
C6—N2	1.320 (3)	Mn1—O2	2.1517 (16)
C7—N2	1.466 (3)	Mn1—O3	2.1564 (17)
C7—C8	1.477 (5)	Mn1—O3 ⁱ	2.1564 (17)
C7—H7A	0.9700	Mn1—N1	2.3202 (18)
C7—H7B	0.9700	Mn1—N1 ⁱ	2.3202 (18)
C3—C4—C6	122.8 (2)	O2 ⁱ —Mn1—O2	180.0
N1—C5—C4	123.5 (2)	O2 ⁱ —Mn1—O3	90.68 (7)
N1—C5—H5	118.3	O2—Mn1—O3	89.32 (7)
C4—C5—H5	118.3	O2 ⁱ —Mn1—O3 ⁱ	89.32 (7)
O1—C6—N2	122.4 (2)	O2—Mn1—O3 ⁱ	90.68 (7)
O1—C6—C4	118.1 (2)	O3—Mn1—O3 ⁱ	180.0
N2—C6—C4	119.5 (2)	O2 ⁱ —Mn1—N1	89.58 (7)
N2—C7—C8	112.8 (3)	O2—Mn1—N1	90.42 (7)
N2—C7—H7A	109.0	O3—Mn1—N1	91.95 (7)

C8—C7—H7A	109.0	O3 ⁱ —Mn1—N1	88.05 (7)
N2—C7—H7B	109.0	O2 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	90.42 (7)
C8—C7—H7B	109.0	O2—Mn1—N1 ⁱ	89.58 (7)
H7A—C7—H7B	107.8	O3—Mn1—N1 ⁱ	88.05 (7)
C7—C8—H8A	109.5	O3 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	91.95 (7)
C7—C8—H8B	109.5	N1—Mn1—N1 ⁱ	180.0
C7—C8—H8C	109.5	C1—N1—Mn1	122.70 (15)
H8A—C8—H8C	109.5	C5—N1—Mn1	119.82 (15)
H10A—C10—H10C	109.5	Mn1—O2—H2B	129 (2)
H10B—C10—H10C	109.5	Mn1—O2—H2A	120 (2)
O7—C11—C12	120.2 (2)	Mn1—O3—H3A	127 (2)
N3—C11—C12	119.8 (2)	Mn1—O3—H3B	118 (2)
C2—C1—N1—Mn1	178.5 (2)	C13—O6—S1—O5	-157.31 (19)
C4—C5—N1—Mn1	-178.50 (18)	C13—O6—S1—N3	-39.6 (2)

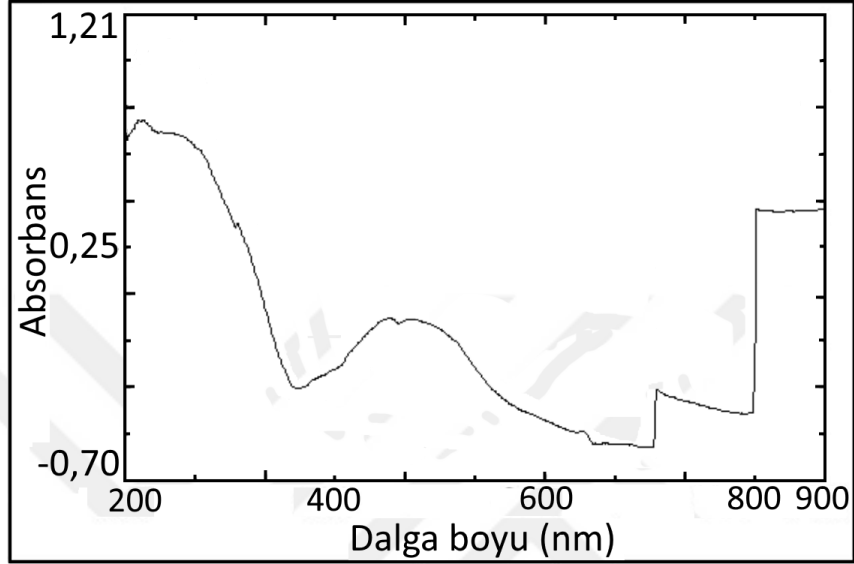
Çizelge 4.30. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H</i> ··· <i>A</i>	<i>D—H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D—H</i> ··· <i>A</i>
C5—H5···O2 ⁱ	0.93	2.57	3.172 (3)	123
C9—H9B···O4	0.97	2.44	3.184 (4)	134
C14—H14A···O5 ⁱⁱ	0.96	2.55	3.446 (4)	156
O2—H2B···O7 ⁱⁱⁱ	0.84 (2)	1.87 (2)	2.703 (2)	172 (3)
O2—H2A···O7	0.82 (2)	1.87 (2)	2.684 (2)	173 (3)
O3—H3A···O1 ^{iv}	0.82 (2)	1.89 (2)	2.691 (3)	163 (3)
O3—H3B···N3 ⁱ	0.84 (2)	2.04 (2)	2.852 (3)	164 (3)

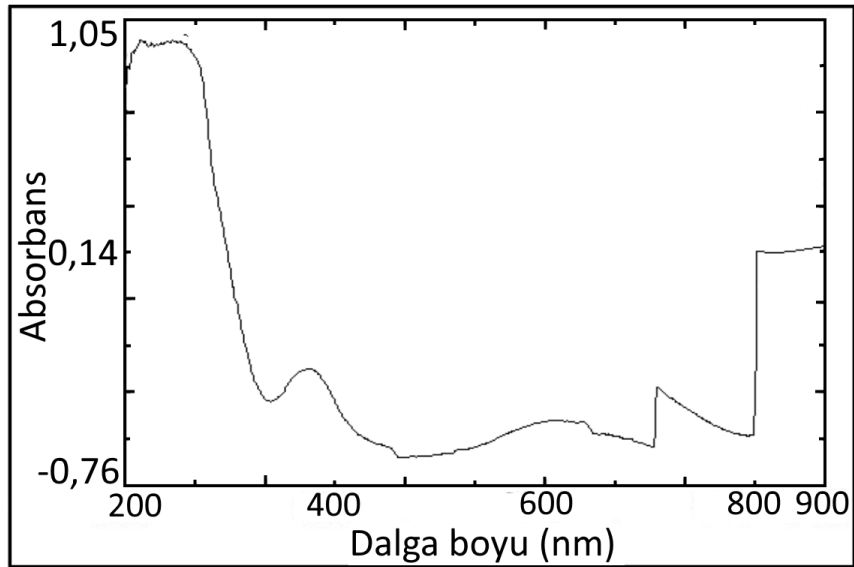
4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

4.5.1. Metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin UV spektroskopisi verileri

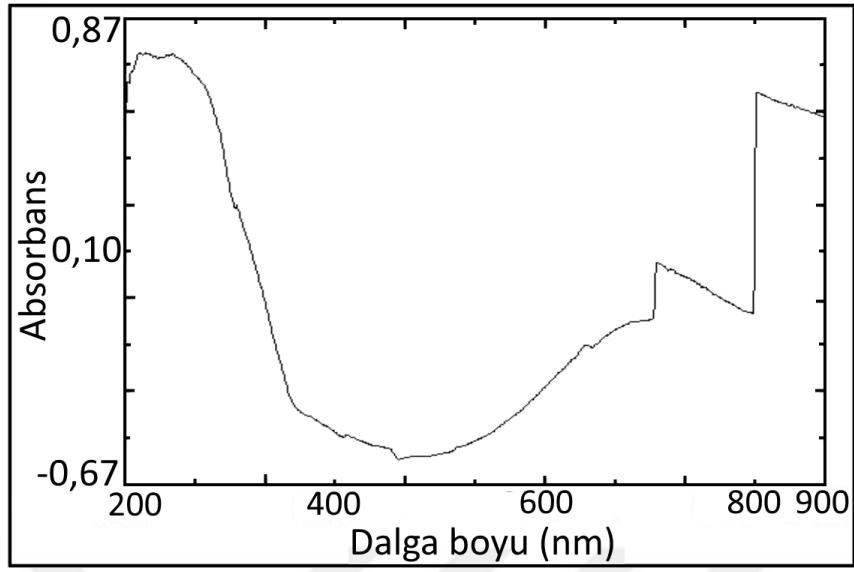
Sentezlenen metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen katı UV-vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



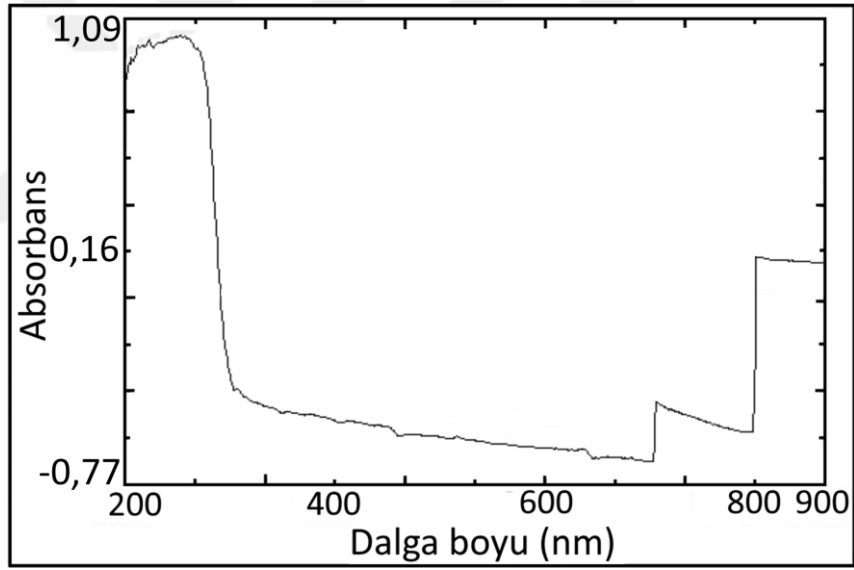
Şekil 4.39. $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



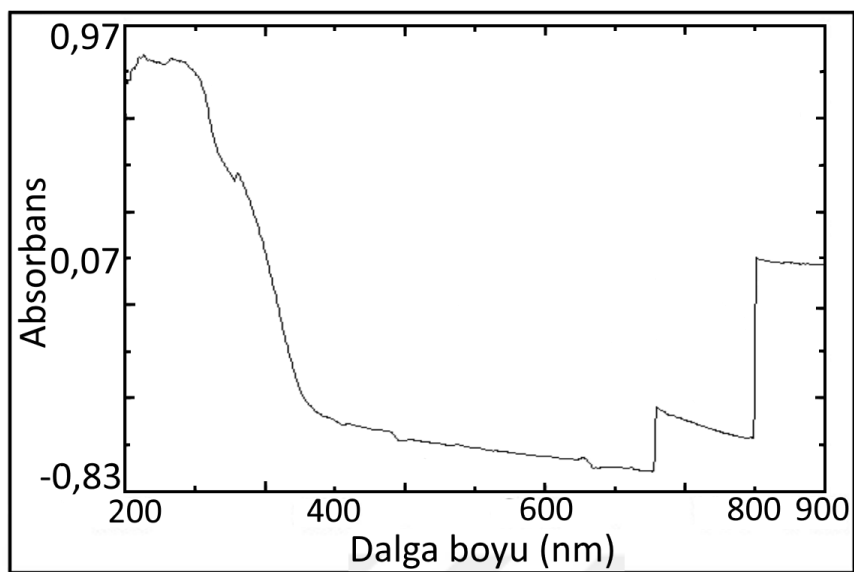
Şekil 4.40. $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.41. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.42. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



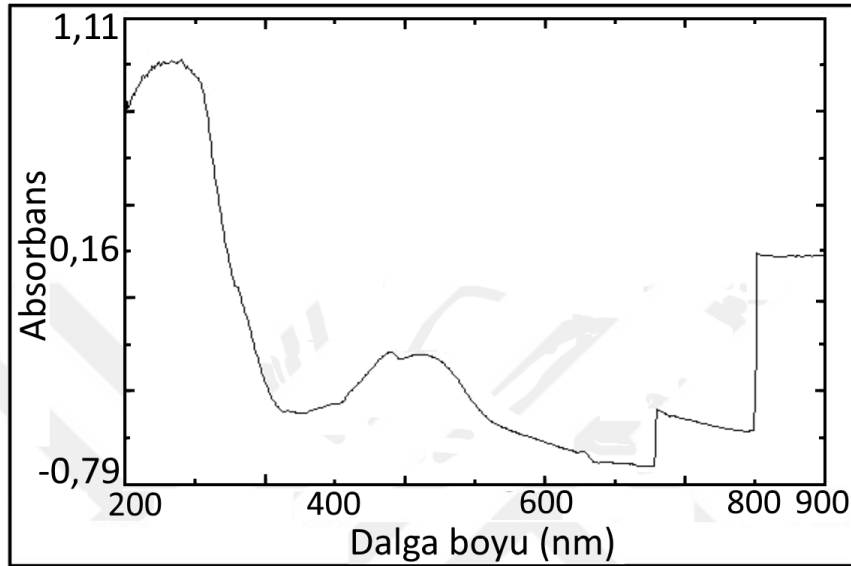
Şekil 4.43. $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu

Çizelge 4.31. Metal-Asesülfam/Nikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları

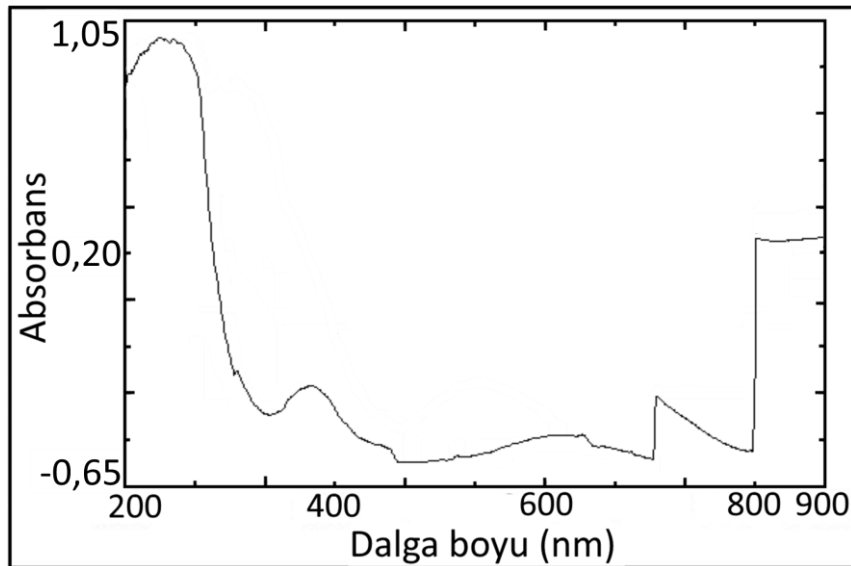
Komp. Geçişler	[Co(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Ni(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Cu(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Mn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)
<i>d-d</i>	732.00 (T _{2g} →E _g)	833.00(A _{2g} →T _{1g})	832.00-453.00 661.00((T _{2g} →E _g)	-	-
<i>d-d</i>	658.00(T _{1g} →T _{2g})(F)	632.00(A _{2g} →T _{1g})(F)	-	-	-
<i>d-d</i>	487.00(T _{1g} →T _{1g})(P)	385.00(A _{2g} →T _{2g})(P)	-	-	-
<i>M→L</i>	218	215	248	-	-
<i>L→M</i>	-	-	-	224	217

4.5.2. Metal-Asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerinin UV spektroskopisi verileri

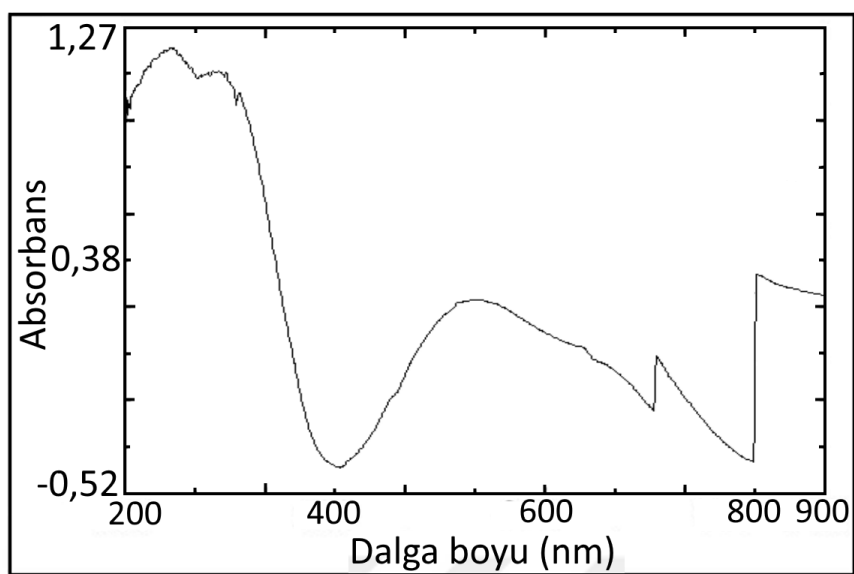
Sentezlenen metal-asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerinin yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen katı UV-vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



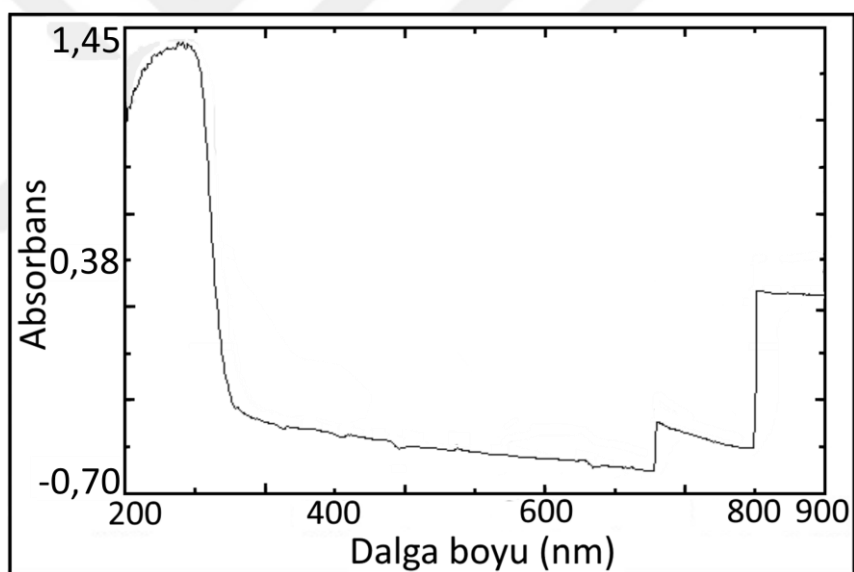
Şekil 4.44. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



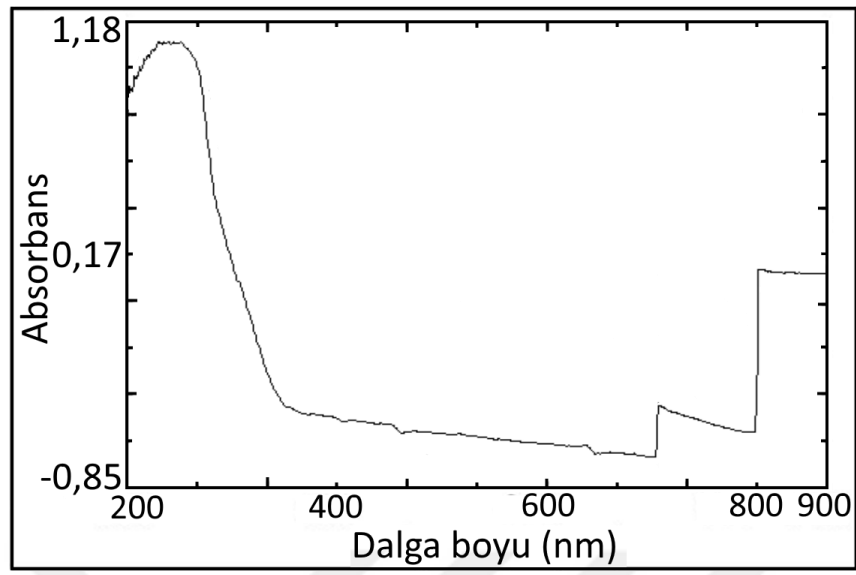
Şekil 4.45. $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.46. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.47. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.48. $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu

Çizelge 4.32. Metal-Asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları

Komp. Geçişler	[Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Ni(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Cu(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂].H ₂ O (oktahedral)	[Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)	[Mn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (oktahedral)
<i>d-d</i>	732.00 (T _{2g} →E _g)	833.00(A _{2g} →T _{1g})	832.00-470.00 657.00 (T _{2g} →E _g)	-	-
<i>d-d</i>	657.00(T _{1g} →T _{2g})(F)	632.00(A _{2g} →T _{1g}) (F)	-	-	-
<i>d-d</i>	494.00(T _{1g} →T _{1g})(P)	487.00(A _{2g} →T _{2g}) (P)	-	-	-
<i>M→L</i>	255.00	249.00	246.00	-	-
<i>L→M</i>	-	-	-	253.00	241.00

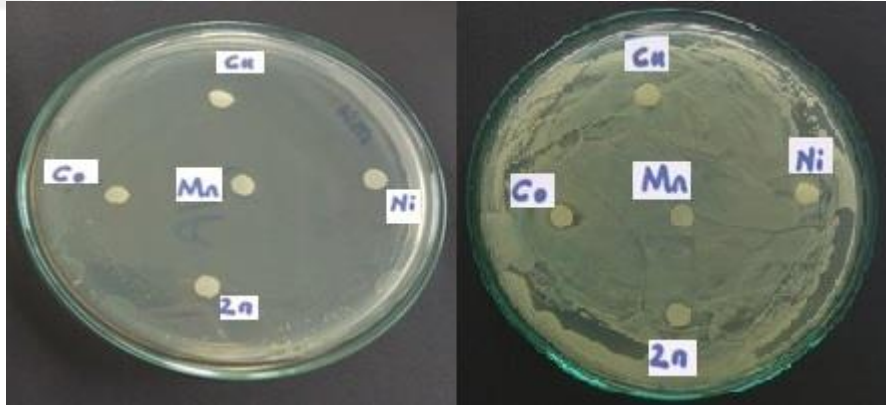
4.6. Biyolojik Uygulamalar

Sentezlenen 10 adet maddenin disk difüzyon yöntemi kullanılarak gram-pozitif (*Enterococcus faecalis* ATCC 29212 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 6538) ve gram-negatif bakteriler (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 ve *Escherichia coli* ATCC 25922) ile mantar (*Candida albicans* ATCC 10231) sularına karşı in vitro ortamda antimikrobiyal aktivite çalışmaları yapıldı.

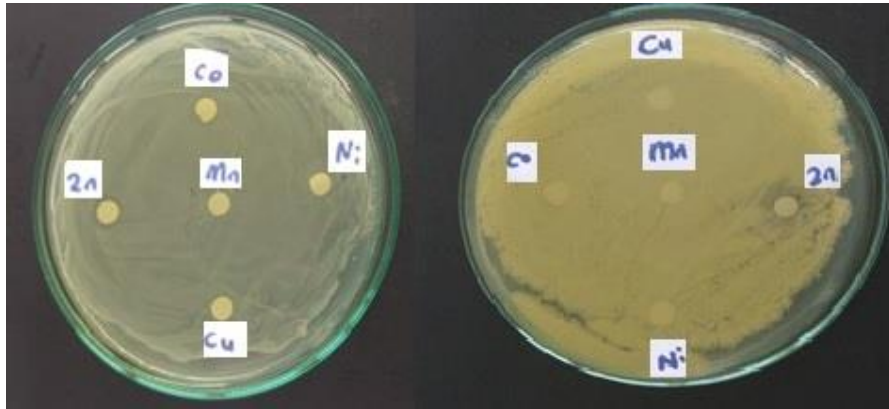
4.6.1. Metal-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin biyolojik uygulamaları

Çizelge 4.33. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları

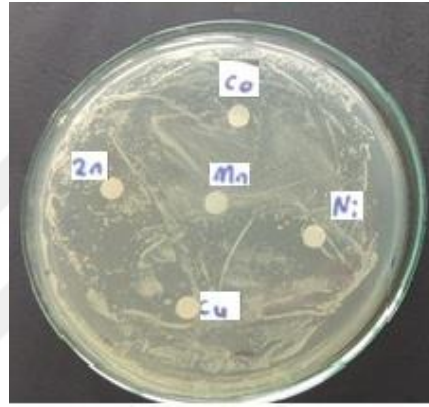
Türler	NA	PT	DMSO	Co	Cu	Ni	Zn	Mn
E.coli	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C. albicans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
E. faecalis	ND	ND	ND </tr					



Resim 4.1. Maddelerin gram pozitif bakteriler üzerine çalışma



Resim 4.2. Maddelerin gram negatif bakteriler üzerine çalışma

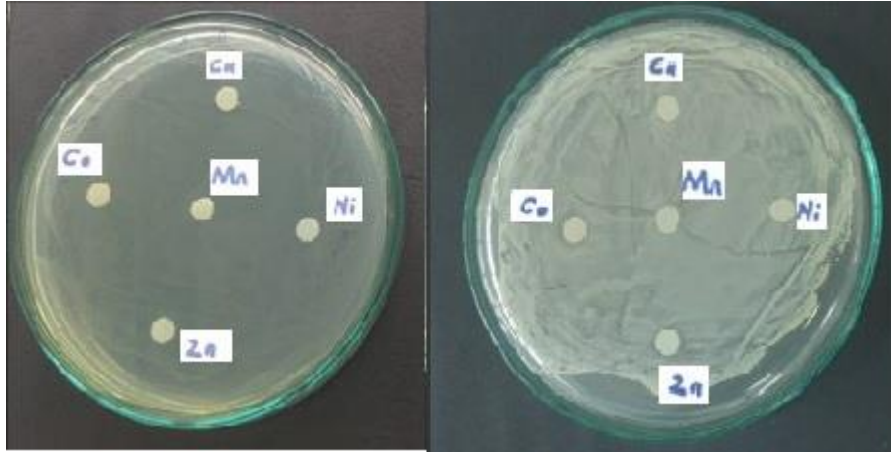


Resim 4.3. Maddelerin mantarlar üzerine çalışma

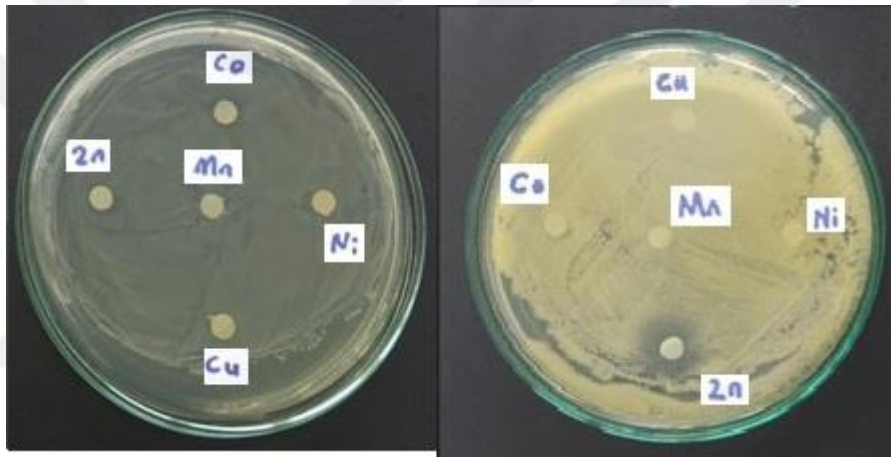
4.6.2. Metal-asesülfam/dietilnikotinamid komplekslerinin biyolojik uygulamaları

Çizelge 4.34. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları

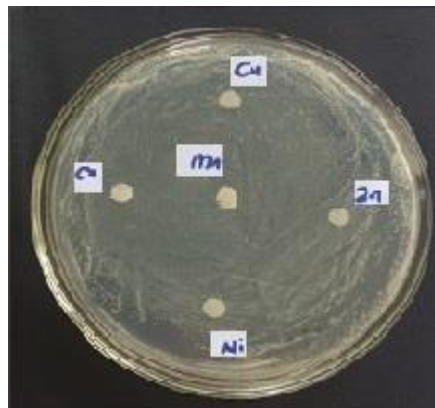
Türler	DENA	PT	DMSO	Co	Cu	Ni	Zn	Mn
E.coli	12,0±0,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C. albicans	11,0±1,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
E. faecalis	6,5±0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P.aeruginosa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,0±1,0	ND
S. aureus	2,5±1,5	ND	ND	2,5±0,5	ND	ND	2,0±1,0	ND



Resim 4.4. Maddelerin gram pozitif bakteriler üzerine çalışma



Resim 4.5. Maddelerin gram negatif bakteriler üzerine çalışma

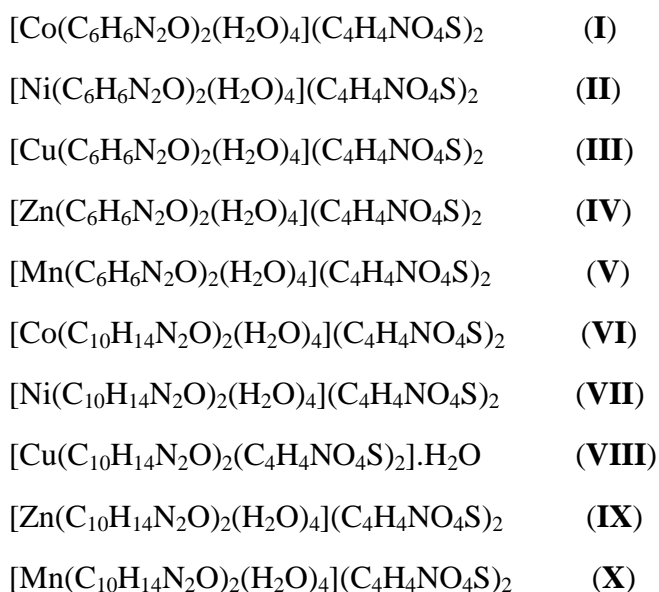


Resim 4.6. Maddelerin mantarlar üzerine çalışma

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışma kapsamında Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Mn(II) metal katyonlarının asesülfam-nikotinamid/*N,N'*-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı kompleks yapıları sentezlendi. Kristallenerek toplanan moleküllerin yapısal karakterizasyonları için elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi (SC-XRD), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (Solid-UV-Vis), manyetik duyarlılık ve erime noktası tayini yöntemleriyle çalışıldı. Moleküllerin ısısal özelliklerinin incelenmesi için de termal analiz (TGA/DTA) metodları kullanıldı. Yapısal olarak karakterize edilen bileşiklerin son olarak biyolojik aktivasyon çalışmaları hücre kültürü ortamında incelendi.

Elde edilen koordinasyon bileşiklerinin kimyasal bileşim analiz sonucuna göre asesülfam-nikotinamid/*N,N'*-dietilnikotinamid içeren karışık ligandlı kompleksler de metal:ligand1:ligand2 oranlarının 1:2:2 oldukları tespit edilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarında ihtiva ettikleri su miktarları termogravimetrik analiz verileri ve FT-IR spektrum eğrilerinden tespit edilmiş olup, gerçekleştirilen termal analiz, kimyasal bileşim analizi ve FT-IR sonuçlarına göre yapıların molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu öngörülmüştür:



Sentezlenen karışık ligandlı geçiş metal katyon komplekslerinde anyonik ligand (yük dengeleyici) olan asesülfamın metale koordinasyonunu destekleyen infrared gerilmeleri açıkça gözlemlenmiştir (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2). Buna göre, metal katyonlara bağlandığı için fonksiyonel gruplara karşılık gelen absorpsiyon bantlarında sağ tarafa doğru bir kayma gözlenmiştir. Dolayısı ile asesülfam/nikotinamid ligandları içeren Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Mn(II) metal komplekslerinde anyonik monodentate olarak bağlanma gösteren asesülfam ligandının halkada yer alan asidik –N-H grubu üzerinden koordinasyon göstermesinden dolayı bu gruba ait edilebilecek gerilme ve eğilme titreşimleri görülmemektedir. Ancak nikotinamid ligandında amid grubundan kaynaklı –N-H grubuna ait titreşimler gözlenmiştir. Bu titreşimler asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid ligandları içeren Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Mn(II) metal komplekslerinde iyonize olan asesülfam ligandına ait asidik –N-H grubundan başka herhangi bir –N-H grubu olmadığından beklenen üzere gözlemlenmemiştir. Sadece Cu-asesülfam- *N,N'*-dietilnikotinamid kompleksi hariç diğer yapıların benzer karakterde (iso-structure) oldukları koordinasyon küresinin içerisinde yüksüz 2 mol nikotinamid veya *N,N'*-dietilnikotinamid ligandları ve 4 mol su ligandları içerdikleri saptanırken, bu yapıda ise koordinasyon küresinin içerisinde 2 mol yüksüz *N,N'*-dietilnikotinamid ve 2 mol anyonik asesülfam ligandı içermektedir. Buna bağlı olarak infrared spektrumlarında Sadece Cu-asesülfam-*N,N'*-dietilnikotinamid kompleksi hariç, ligandların metallere koordinasyonlarına ait yüksüz nikotinamid ligandı içeren metal komplekslerinde (M-N)_{nikotinamid} gerilmeleri M(II) kompleksleri için 639 cm⁻¹, 651 cm⁻¹, 653 cm⁻¹, 647 cm⁻¹ ve 650 cm⁻¹ pikleri, *N,N'*-dietilnikotinamid ligandı içeren metal komplekslerinde (M-N)_{*N,N'*-dietilnikotinamid} gerilmeleri M(II) kompleksleri için 649 cm⁻¹, 647 cm⁻¹, 650 cm⁻¹, 649 cm⁻¹ ve 650 cm⁻¹ pikleri gözlemlenmiştir. Bu değerler piridin halkasındaki =N-atomunun metale koordinasyonunu desteklemektedir. On adet kompleks yapısının dokuzunda koordinasyon küresinin içine girmeyen ve dışarıda kalarak kompleks yapısının dengeleyici iyonu olarak davranan asesülfam ligandı yapısındaki asidik –N-H protonunun iyonlaşarak yapıya bağlanmasına ilişkin tüm yapılarda 554-561 cm⁻¹ bölgesi civarlarında gerilme titreşimi oluşturmaktadır. Ancak asesülfamın koordinasyon küresine dahil olduğu ve diğer yapılarda olan bağlanma türü monoanyonik-monodentate

bağlanma şekliinden farklılık gösterdiği $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısında asesülfam ligandı mono anyonik-bidentat olarak (asidik azot ve ketonik oksijen atomu) bağlanma göstermiş olup bu komplekse ait ortaya çıkan ikinci bir M-O bağlanma titreşimi (481 cm^{-1}) bu öneriyi desteklemektedir. Tüm yapılarda var olan ve $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısı hariç koordinasyon kürelerinin içerisinde yer alan su ligandlarının bağlanmalarını gösteren M-O bağlanma titreşimleri de $516\text{-}519\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde kendilerini göstermektedirler. Ayrıca su ligandlarının varlığını kuvvetlendiren suyun $-\text{OH}$ grubuna ait karakteristik pikler $3050\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ yüksek bölgelerinde görülmektedirler. Bunların yanı sıra SO_2 grublarının koordine olmadığı, asesülfam ligandının saf haline göre asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin farkının değişmemesi ile açıklanabilir.

Elektronik geçişlerinin tespiti amacıyla metal-asesülfam/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin $900\text{-}200\text{ nm}$ aralığında katı halde görünür bölge spektrum desenlerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen nikotinamid ligandı içeren yapılar için; Co(II) (I) kompleksi için $d-d$ geçişleri 732 nm ($T_{2g} \rightarrow E_g$), 658 nm ($T_{1g} \rightarrow T_{2g}$) ve 487 nm ($T_{1g} \rightarrow T_{1g}$) dalga boylarında görülmektedir. Ni(II) (II) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izimli $d-d$ geçişi 833 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$), 632 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) ve 385 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{2g}$) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni(II) metal kationunun d orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmalarını göstermektedir. Cu(II) (III) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup $832\text{-}453\text{ nm}$ (tepe noktası 661 nm) ($T_{2g} \rightarrow E_g$) aralığına denk geldiği görülmektedir. Bu spektrum verileri Cu^{2+} metal kationunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Manyetik süseptibilite değerlerinden de anlaşılacağı üzere 2^+ kationunun elektronik konfigürasyonu d^{10} yapısında olup, diamanyetik özelliğe sahip olan Zn(II) (IV) kompleksindeki metal kationunun son yörüngesindeki d orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir $d-d$ elektronik geçişi görülmemektedir. Mn(II) (V) kompleksinde bulunan mangan 2^+ kasyonu yine çinko 2^+ kasyonu gibi diamanyetik

özelliik göstermekle beraber çinko 2^+ katyonundan farklı olarak mangan 2^+ katyonunun elektronik konfigürasyonu d^5 yarı dolu kararlılık göstermektedir. Sahip olunan yarı dolulu kararlılık diyamanyetik özelliğın çinko katyonuna göre biraz daha zayıf olabileceğini göstermekle beraber spektrum çinko 2^+ katyonunda olduğu gibi diyamanyetik özelliği titreşimli de olsa desteklemektedir.

Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları $d-d$ geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal \rightarrow ligand yük transfer geçişlerine özgüdür.

Bahsi geçen yük aktarım geçişleri; Co(II) (I) kompleksi için 218 nm, Ni(II) (II) kompleksi için 215 nm, Cu(II) (III) kompleksi için 248 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal \rightarrow ligand ($M \rightarrow L$) geçişlerine ait iken Zn(II) (IV) ve Mn(II) (V) kompleksleri için 224 nm ve 217 nm dalga boylarında gözlemlenen şiddetli pikler ligand \rightarrow metal ($L \rightarrow M$) yük transferlerine ait edilebilirler.

Elektronik geçişlerinin tespiti amacıyla metal-asesülfam/*N,N'*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin 900-200 nm aralığında katı halde görünür bölge spektrum desenlerinden incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen nikotinamid ligandı içeren yapılar için; Co(II) (VI) kompleksi için $d-d$ geçişleri 732 ($T_{2g} \rightarrow E_g$), 657 nm ($T_{1g} \rightarrow T_{2g}$) ve 494 nm ($T_{1g} \rightarrow T_{1g}$) dalga boylarında görülmektedir. Ni(II) (VII) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izimli $d-d$ geçişi 833 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$), 632 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) ve 385 nm ($A_{2g} \rightarrow T_{2g}$) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni(II) metal katyonunun d orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmasını göstermektedir. Cu(II) (VIII) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup 832-453 nm (tepe noktası 657) ($T_{2g} \rightarrow E_g$) aralığına denk geldiği görülmektedir. Bu spektrum verileri Cu^{2+} metal katyonunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Manyetik süseptibilite değerlerinden de anlaşılacağı üzere 2^+ katyonunun elektronik konfigürasyonu d^{10} yapısında olup, diamanyetik özelliğe sahip olan Zn(II) (IX) kompleksindeki metal katyonunun son yörüngesindeki d orbitalleri tam dolu

olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir *d-d* elektronik geçişi görülmemektedir. Mn(II) (**X**) kompleksinde bulunan mangan 2^+ kasyonu yine çinko 2^+ kasyonu gibi diamanyetik özellik göstermekle beraber çinko 2^+ kasyonundan farklı olarak mangan 2^+ kasyonunun elektronik konfigürasyonu d^5 yarı dolu kararlılık göstermektedir. Sahip olunan yarı dolulu kararlılık diyamanyetik özelliğin çinko kasyonuna göre biraz daha zayıf olabileceğini göstermekle beraber spektrum çinko 2^+ kasyonunda olduğu gibi diyamanyetik özelliği titreşimli de olsa desteklemektedir.

Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları *d-d* geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal \rightarrow ligand yük transfer geçişlerine özgüdür.

Bahsi geçen yük aktarım geçişleri; Co(II) (**VI**) kompleksi için 255 nm, Ni(II) (**VII**) kompleksi için 249 nm, Cu(II) (**VIII**) kompleksi için 246 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal \rightarrow ligand ($M \rightarrow L$) geçişlerine ait iken Zn(II) (**IX**) ve Mn(II) (**X**) kompleksleri için 253 nm ve 241 nm dalga boylarında gözlemlenen şiddetli pikler ligand \rightarrow metal ($L \rightarrow M$) yük transferlerine ait edilebilirler.

Sentezlenen moleküllerden $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ACE})_2$ (**II**) ve $[\text{Ni}(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ACE})_2$ (**VII**) yapıları haricinde kalan tüm moleküllerin tek kristal yapı analizleri çözümlenmiş olup, topaklaşarak kristallenen Ni(II) kasyonu içeren yapıların moleküler yapı tahmini elde edilen spektroskopik ve termal analiz sonuçlarından yararlanılarak önerilmiştir. $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**VIII**) yapısı hariç diğer tüm yapılar benzer yapı (iso-structure) olup, metallerin koordinasyonu ikişer mol nikotinamid veya *N,N'*-dietilnikotinamid ligandlarının piridin azotları ve dörder mol su ligandlarının oksijen atomları ile altılı koordinasyona (oktahedral) tamamlanmıştır. Koordinasyon küresinin içerisindeki tüm ligandlar nötral-monodentate bağlanma göstermektedirler. Koordinasyon küresinin dışarısında yerleşen iki mol mono-anyonik asesülfam ligandı koordinasyon bileşiğinin yük dengeleyicisi olarak davranmaktadır. Metale direkt koordinasyonu olmayan asesülfam ligandı hidrojen bağları ile moleküler yapıya dahil olmaktadır. $[\text{Cu}(\text{DNA})_2(\text{ACE})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**VIII**) kompleksinde ise Cu(II) metal kasyonunun koordinasyon çevresi koordinasyon küresi içerisinde yer alan iki mol *N,N'*-

dietilnikotinamid (piridin halkası =N- atomları) ve iki mol mono-anyonik bidentate (asidik –N-H ve ketonik =O) asesülfam ligandları üzerinden altıya (oktahedral) tamamlanmıştır. Koordinasyonlarını altıya tamamlayan tüm metal katyonlarının etrafındaki bağ açıları ve uzunlukları farklı olduklarından (ligand türlerinin aynı olmamasından dolayı) geometrilerin hepsi bozunmuş oktahedral olarak tanımlanabilir.

Komplekslerin termal karakterizasyonları önceki bölümlerde detaylı olarak tartışılmış olup literatürde yer alan asesülfam kompleks yapılarına benzer bozunma basamakları ve son kalıntı ürünleri vermekle beraber tüm yapıların bozunma karakterizasyonları birbirlerine benzemektedirler.



KAYNAKLAR

- Antsyshkina, A.S. , Chiragov, F. M., Poray-Koshist, M. A., 1980. Koordinatsionnaya Khimiya, 15, p.1098-1103.
- Bukowska-Strezewsta M., The crystal structure of copper(II) formate dihydrate 1965, Acta Crystallographica, 19, p.357.
- Bulut, A., İçbudak, H., Sezer, G., Kazak, C., 2005. Bis(acesulfamato- κ^2N^3, O^4)bis-(aminopyrimidine- κN^1)copper(II). Acta Crystallographica Section C61, m228-m230.
- Clauss K., Jensen H., 1973. Oxathiazinone dioxides – a new group of sweetening agents. Angewandte Chemie International Edition in English, 12, 869-942.
- Çetin, N., 2005. Bazı acesülfam-geçiş metal komplekslerinin sentezi, yapısı, spektroskopik, termik ve kromotropik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 112 s
- Davidovich, R.L., Tkachev, V.V., Atıvmyan, L.O., 1995. Crystal structure of ethylenediaminediammonium(2+)hexachlorobismuthate(1)clihydrate. Koordinatsionnaya Khimiya, 21, p.20.
- Davey, G., Stephens, F.S., 1970. Journal of the Chemical Society (A), 17, p.2803.
- Dodd, J.W., Tonge, K.H., 2003. Termal Yöntemler. Ankara, 11 s.
- Duffy V.D., Anderson G.H., 1998. Use of nutritive and nonnutritive sweeteners. Journal of The American Dietetic Association, 98, 580-587.
- Edebalı, S., 2007. Çinko *p*-Floro ve *p*-Bromobenzoatların Nikotinamid, İzonikotinamid ve *N,N'*-diethilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Fidan, M., İçbudak, H., Tapramaz, R., Şahin, Y., 2011. Thermal and EPR spectroscopic studies of novel coordination compound trans-bis(acesulfamato)tetraaquazinc(II) with Mn(II) impurity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. (2011), doi: 10.1016/j.saa. 2010.12.028
- Hoang N.N., Valanch F., Dunajjurco M., Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II), 1995, Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Comm., 51, Iss Jun, pp.1095-1097
- Hoang N.N., Valanch F., Menlik M., 1999, Zeitschrift Für Kristallographie 208, Iss 1, Part 1, pp 27-33.

- Hökelek T., Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)-cobalt(II),1998, Acta Crystallographica,C54,pp.1242-1244.
- Hökelek T., Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p- hydroxybenzoato)-cobalt(II), 1999a, Acta Crystallographica, C55, pp.1438-1440.
- Hökelek T., Necefoğlu H., 1999b, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)-cobalt(II), Analytical Sciences.,October,Vol.15,1043-1044p.
- İçbudak H., Naumov P., Ristova M., Jovanovski G., 2002. Structural studies of bis(O-sulfobenzimidato)praseodymium(III) chloride hexahydrate. Journal of Molecular Structure, 606, 77-86.
- İçbudak H., Heren Z., Uyanık A., Odabaşoğlu M., 2005. Prediction of the decomposition pathway of diaquabis(N,N'-dimethyl-1,2-ethanediamine) nickel(II) acesulfamate by thermal and mass spectroscopic data. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.
- İçbudak, H., Adıyaman, E., Çetin, N., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2006. Synthesis, structural characterization and chromotropism of a Ni(II) and a Co(II) compound with acesulfamate as a ligand. Transition Metal Chemistry, 31, 666-672.
- Khodashova, T. S., Poray-Koshits, M. A., Rubinchik, B. Ya., Butman, L. A., Tsintzade, G. V., 1978. Koordinatsionnaya Khimiya, 4(11), 1753 .
- Kirijima R.and Ibomoto H., 1954, Acta Crystallographica, 7, p.482.
- Köse, 2001. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Kupriyel-Gorgol, R. , 1991a. Polish Journal of Chemistry, 65, p.1185.
- Kupriyel-Gorgol, R. , 1991b. Polish Journal of Chemistry, 65, p.2175.
- Maurício Cavicchiolive, Antonio C. Massabni ., Tassiele A. Heinrich ., Claudio M. Costa-Neto , Emiliana P. Abrão , Benedito A.L. Fonseca , Eduardo E. Castellano ., Pedro P. Corbi , Wilton R. Lustri , Clarice Q.F. Leite, 2010, Journal of Inorganic Biochemistry 104 (2010) 533–540.
- Minacheva, L. K., Khodashava, T. S., Poray-Koshist, M. A., Sadikov, G. G., Butman, L. A., Sakharova, V. G., Tsintsadze, G. V., 1979. Koorinatsionnaya Khimiya, 5(12), pp.1889-1995.

- Mukherjee A., J. Chakrabarti, 1997. In vivo cytogenetic studies on mice exposed to acesulfame-K-a non-nutritive sweetener. *Food and Chemical Toxicology*, 35, 1177-1179.
- Necefoğlu H., 2011. "Bis(4-ethylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)zinc(II)", *Acta Crystallographica*, 67, m382–m383.
- Rafique, S., Idrees, M., Nasim, A., Akbar, H., Athar, A., 2010. Transition metal complexes as potential therapeutic agents. *Biotechnology and Molecular Biology*, 5(2), 38-45.
- Skorsepa, J. S., Gyoryova, K., and Menlik, M., 1995. bis(nicotinamide-N-acetato) zinc(II). *Journal of Thermal Analysis*, 44, Iss.1, pp169-171.
- S. Çakır, I. Bulut, P. Naumov, Et. Al. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide, 2001, *Journal of Molecular Structure* 560, 1-7.
- Şahin Z.S., İçbudak H., and Işık Ş., 2009. Di- μ -acesulfamato- κ^3 N,O:O; κ^3 O:N,Obis-[(acesulfamato- κ^2 N,O)bis(3-methylpyridine)cadmium(II)] *Acta Crystallographica C* 65, m463–m465.
- Tarkhova T.N. and Ablov A.V., 1968, *Kristallografiya*, 13, 4, p.611
- Tripathi, K., 2009. Can metal ions be incorporated into drugs?. *Asian Journal of Research in Chemistry*., 2(1), 14-18.
- Tsintadze G.V.; Kiguradze R.A., 1984, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 25(6), p.82-87.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., 1975a, *Koordinatsionnaya Khimiya*, p.1-1221.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., 1975b, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 9, p.1212-1220.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G. 1977, *Koordinatsionnaya Khimiya*, pp.3-564p.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., 1978, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* , 23/2, pp.447-453.
- Usubaliyev B.T.; Movsumov E.M.,Musaev F.N., et al, 1980, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 6,7 p.1091
- Yurdakul, 2013. Toprak Alkali Metallerin Aseşulfam ve Aseşulfam-Nikotinamid Karışık Ligand Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Çeşitli Biyolojik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çorum.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Soyadı, Adı : YILDIRIM, Tuğrul
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.05.1987 - ÇORUM
 E-posta : tugrul.yildirim.19@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi / Kimya Bölümü	2013
Lise	Çorum Atatürk Lisesi / YDA Program	2006

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Coordination Compounds of Acesulfame/Nicotinamide Complexes with Co(II), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) Cations. 3-8 Temmuz 2016, Brest/Fransa, P126.
2. Nikotinamid/*N,N'*-dietilnikotinamid ve asesülfam karışık ligandlı Bakır (II) kompleksinin sentezi, termal özellikleri ve karakterizasyonu. 23-28 Ağustos 2016, Çanakkale, P127.
3. Nikotinamid/*N,N'*-dietilnikotinamid ve asesülfam karışık ligandlı Kobalt (II) kompleksinin sentezi, termal özellikleri ve karakterizasyonu. 23-28 Ağustos 2016, Çanakkale, P128.
4. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) Metal İyonlarının 2-Aminobenzoik Asit ve 8-Hidroksiquinolin ile Yaptığı Komplekslerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu. 30 Mayıs- 2 Haziran 2013, Tokat, P170.