

**2-AMİNOMETİLPİRİDİN VE  
2-AMİNOETİLPİRİDİN METAL SAKKARİN  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ**

**SEMA ÇAĞLAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-AMİNOMETİLPİRİDİN VE 2-AMİNOETİLPİRİDİN METAL SAKKARİN  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ**

**SEMA ÇAĞLAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**




**DANIŞMAN  
PROF. DR. VEYSEL TURAN YILMAZ**

**SAMSUN – 2005**



ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 26 / 01 / 2005 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı 'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL   
Üye: Prof. Dr. Halis ÖLMEZ   
Üye: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ 

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

  
26.01/2005

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

2-AMİNOMETİLPİRİDİN VE 2-AMİNOETİLPİRİDİN İÇEREN  
KARIŞIK LİGANTLI METAL SAKKARİN  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL  
ÖZELLİKLERİ

**ÖZET**

Bu çalışmada 2-aminometilpiridin (*ampy*) ve 2-aminoetilpiridin (*aepy*) içeren toplam 11 adet yeni karışık ligantlı metal-sakkarin kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopileri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı.

*Ampy* ligandı iki amin azotu üzerinden çift dişli ligant olarak davranarak beş üyeli şelat halkası oluşturur. Deneysel veriler (kurşun(II) hariç) *ampy* komplekslerinin  $[M(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  genel formülüne sahip mononükleer kompleksler olduğunu gösterdi {M; nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II), sac; sakkarinat}. Bu komplekslerde metal iyonları iki *ampy* ve iki *sac* ligandları tarafından oktahedral olarak koordine edilmektedir ve  $MN_6$  koordinasyon çevresine sahiptir. Komplekslerin hepsinde *sac* ligantlarının N koordinasyonlu ve *trans* pozisyonunda yer aldığı belirlendi.

Polimerik yapıdaki  $[Pb(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksinde polimerizasyon, *sac* ligandının karbonil oksijen atomunun iki komşu kurşun(II) iyonu arasında köprü görevi yapması sonucunda oluşur. Kurşun(II) iyonu 8 koordinasyonlu geometriye ve  $PbN_4O_4$  koordinasyon çevresine sahiptir.  $[Pb(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  polimerik kompleksinde kurşun(II) iyonu oldukça bozulmuş çift şapkalı trigonal antiprizma koordinasyonuna sahiptir.  $PbN_4O_4$  koordinasyon çevresindeki dört oksijen atomu, dört *sac* ligandına aittir (Bunlardan ikisi aynı koordinasyon geometrisinde bulunan *sac* ligantına, iki tanesi de komşu birimlerde bulunan *sac* ligantlarına aittir). Dört N atomunun iki tanesi *ampy* ligandına ve iki tanesi de iki *sac* ligandına aittir. *Sac* ligandının ikisi de çift dişli (N, O), şelat ve köprü ligandı olarak davranır. *Ampy* ligandının ikisi de çift dişli ligant olarak davranır ve N atomu ile metale koordine olur.

Kristal çalışmalarının sonucu, *aepy* komplekslerinin üç farklı kapalı formüle sahip mononükleer kompleksler olduğunu gösterdi.  $[M(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  genel formülüne sahip nikel(II) ve kadmiyum(II) kompleksleri oktahedral olarak koordine edilmektedir. Ancak kadmiyum(II) kompleksinde *sac* ligandı N atomu ile metale koordine olurken; nikel(II) kompleksinde karbonil oksijeni üzerinden metale koordine oldu.  $[Cu(\text{sac})_2(\text{aepy})(H_2O)]$

kompleksinde bakır(II) iyonları kare piramit geometride koordine edildi. Diğerlerinden farklı olarak bakır(II) kompleksinin yapısında *akua* ligandı da bulunmaktadır. Komplekste *sac* ligandı N atomu üzerinden metale koordine oldu. *Trans*-[M(*sac*)<sub>2</sub>(*aepy*)] de çinko(II) ve gümüş(I) iyonları çift dişli *aepy* (N,N') ve iki *sac* (N) ligandları tetrahedral olarak koordine edildi.

Komplekslerin termik analiz çalışmalarında, yapısında *akua* ligandını içeren bakır(II) kompleksinde ilk basamakta suyun uzaklaştığı, ardından takip eden basamaklarda *aepy* ligantının, son olarak da *sac*'ın bozunarak karşılık gelen bakır oksite dönüştüğü tespit edildi. Elde edilen diğer komplekslerde ise ilk basamakta *ampy* ve *aepy* ligandlarının, sonraki basamaklarda da *sac*'ın bozunarak karşılık gelen metal oksite dönüştüğü belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Sakkarinato kompleksleri, 2-Aminometilpiridin, 2-Aminoetilpiridin, Termik analiz, X-ışını tek kristal

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF  
 MIXED-LIGAND METAL SACCHARIN COMPLEXES WITH  
 2-AMINOMETHYLPYRIDINE AND 2-AMINOETHYLPYRIDINE

**ABSTRACT**

In this work, eleven new metal(II) complexes of saccharinate (*sac*) with 2-aminomethylpyridine (*ampy*) and 2-aminoethylpyridine (*aepy*) were synthesized. The complexes were characterized by elemental analysis, magnetic measurements, IR, UV-VIS spectroscopy, thermal analysis and single crystal X-ray diffractometry.

The *ampy* ligand acts as a bidentate ligand through its two amine nitrogen atoms forming a five-membered chelate ring. The experimental data showed that all the complexes, except for lead(II) have a general formula  $[M(sac)_2(ampy)_2]$  and are mononuclear complexes {Metal = Nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II), mercury(II)}. All the metal ions are octahedrally coordinated by two *ampy* and two *sac* ligands and exhibit an  $MN_6$  coordination environment. In all metal complexes, *sac* ligand is N-coordinated and located in *trans* positions.

The structure of the lead(II) complex with *ampy* consists of  $[Pb(\mu-sac)_2(ampy)]_n$  units joined by carbonyl oxygen atoms of *sac* to form a polymeric structure, in which the lead(II) ion is eight-coordinate and possesses an  $PbN_4O_4$  coordination environment by four O atoms of four *sac* ligands (two from the same coordination polyhedron and two from the the adjacent units) and four N atoms (two from an *ampy* ligand and two from two *sac* ligands). In  $[Pb(\mu-sac)_2(ampy)]_n$ , the lead(II) ions have a highly distorted bicapped trigonal antiprism coordination. The *sac* ligands acts as both bidentate (N,O) and bridging ligand, while *ampy* behaves a bidentate donor *via* both N atoms.

The crystallographic studies reveal that the *aepy* complexes are mononuclear complexes with a three different formula. Nickel(II) and cadmium(II) complexes with a general formula of  $[M(sac)_2(aepy)_2]$  have octahedral geometry. *Sac* ligands coordinated to metal through the N atoms in the cadmium(II) complex, but in the Nickel(II) complex, it coordinated to metal through the carbonyl oxygen. The  $[Cu(sac)_2(aepy)(H_2O)]$  complex has a

distorted square-pyramidal geometry and different from the others. The copper(II) complex contains aqua ligands. *Sac* ligands coordinated to copper(II) through the N atom.

The zinc(II) and cadmium(II) ions in *trans*-[M(*sac*)<sub>2</sub>(*aepy*)] exhibit a tetrahedral geometry by bidentate neutral *aepy* (N, N') and two *sac* (N) ligands.

In the thermal analysis studies of the complexes, the first decomposition stages correspond to the dehydration of the copper(II) complex containing *aqua* ligand. In the following stages the decomposition of *aepy* ligands takes place and the saccharinate anion decomposes at the final stage of the decomposition to give metal oxides. In the other metal(II) complexes, the first stage the decomposition of *ampy* or *aepy* ligands take place and the saccharinate anion decomposes at the final stage of the decomposition to give metal oxides.

**Keywords:** Saccharinato complexes, 2-Aminomethylpyridine, 2-Aminoethylpyridine, Thermal analysis, X-ray single crystal

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bilimsel çalışma metot ve disiplininin yanında grup bilincini de öğrendiğim ve bu tezin oluşumundan sonuçlanmasına kadar katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Veysel T. Yılmaz' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Sentezlediğimiz maddelerin IR- spektrumlarının alınmasında bize yardımcı olan Samsun Emniyet Müdürlüğü Kriminal Şube Müdürü Sayın Ahmet Şen ve Kimya Laboratuvar Şefi Figen Demir'e göstermiş oldukları ilgi ve anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmaya başladığım günden bu güne, büyük bir sabırla yardımlarını ve bilgisini esirgemeyen Uzman Dr. Fatih Yılmaz' a ve Arş.Gör. Sevim Hamamcı' ya teşekkür ederim.

Bu çalışmaya O.M.Ü Araştırma Fonu' nun desteğinden dolayı da Ondokuz Mayıs Üniversitesi' ne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
GENEL BİLGİLER	1
1.1. Sakkarin	1
1.2. Sakkarinin Sentezi	1
1.3. Literatürde Yer Alan Sakkarin Kompleksleri	3
1.4. Sakkarinin Ligant Davranışı	4
1.5. 2-Aminometilpiridin'nin Ligant Davranışı	8
1.6. 2-Aminoetilpiridin'nin Ligant Davranışı	8
1.7. Çalışmanın Amacı	9
2 MATERYAL VE METOT	9
2.1. Materyal	9
2.2. Komplekslerin Genel Hazırlanışı	10
2.3. Kullanılan Cihazlar	11
3 BULGULAR VE TARTIŞMA	13
3.1. Metal-Sakkarin-2-Aminometilpiridin Kompleksleri	13
3.1.1. Elementel Analiz	13
3.1.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Değerleri	14
3.1.3. İnfrared (IR) Çalışmaları	20
3.1.4. Termik Analiz Çalışmaları	25
3.1.5. X-Işını Tek Kristal Çalışmaları	32
3.2. Metal-Sakkarin-2-Aminoetilpiridin Kompleksleri	56
3.2.1. Elementel Analiz	56
3.2.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Ölçümleri	57
3.2.3. İnfrared (IR) Çalışmaları	63
3.2.4. Termik Analiz Çalışmaları	67
3.2.5. X-Işını Tek Kristal Çalışmaları	74
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	107

## ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1. Sakkarin'in toluenden sentezi	2
Şekil 1.2. Sakkarin'in metil antralinat'tan sentezi	2
Şekil 1.3. Tetraaquabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat'ların açık yapısı	3
Şekil 1.4. Sakkarin(a) ve Sodyum sakkarinat(b)'ın açık yapısı	4
Şekil 1.5. Sac'ın gözlenen koordinasyon şekilleri	6
Şekil 1.6. 2-Aminometilpiridin	8
Şekil 1.7. 2-Aminoetilpiridin	8
Şekil 2.1. Karışık ligantlı metal-sakkarin komplekslerinin sentez mekanizması	10
Şekil 3.1. $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	17
Şekil 3.2. $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	17
Şekil 3.3. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	18
Şekil 3.4. $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	18
Şekil 3.5. $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin UV-VIS spektrumu	19
Şekil 3.6. $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	22
Şekil 3.7. $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	22
Şekil 3.8. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	23
Şekil 3.9. $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{pyet})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	23
Şekil 3.10. $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin IR spektrumu	24
Şekil 3.11. $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})_n]$ kompleksinin IRspektrumu	24
Şekil 3.12. $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	27
Şekil 3.13. $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	28
Şekil 3.14. $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	29
Şekil 3.15. $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	30
Şekil 3.16. $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrileri	31
Şekil 3.17. $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	32
Şekil 3.18. $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin birim hücre içeriği	35
Şekil 3.19. $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	37
Şekil 3.20. $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin birim hücre içeriği	39



Şekil 3.21. [Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı	41
Şekil 3.22. [Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre içeriği	43
Şekil 3.23. [Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı	43
Şekil 3.24. [Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre içeriği	46
Şekil 3.25. [Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı	47
Şekil 3.26. [Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre içeriği	50
Şekil 3.27. [Pb(μ-sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub> kompleksinin molekül yapısı	51
Şekil 3.28. [Pb(μ-sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub> doğrusal zincirinin bir boyutlu gösterimi	55
Şekil 3.29. [Pb(μ-sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub> kompleksinin birim hücre içeriği	55
Şekil 3.30. [Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-VIS spektrumu	60
Şekil 3.31. [Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin UV-VIS spektrumu	60
Şekil 3.32. [Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin UV-VIS spektrumu	61
Şekil 3.33. [Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin UV-VIS spektrumu	61
Şekil 3.34. [Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin UV-VIS spektrumu	62
Şekil 3.35. [Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	65
Şekil 3.36. [Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin IR spektrumu	65
Şekil 3.37. [Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin IR spektrumu	66
Şekil 3.38. [Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	66
Şekil 3.39. Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin IR spektrumu	67
Şekil 3.40. [Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	69
Şekil 3.41. [Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin termik analiz eğrileri	70
Şekil 3.42. [Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin termik analiz eğrileri	71
Şekil 3.43. [Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	72
Şekil 3.44. [Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin termik analiz eğrileri	73
Şekil 3.45. [Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı	74
Şekil 3.46. [Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre içeriği	77
Şekil 3.47. [Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin molekül yapısı	78
Şekil 3.48. [Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] kompleksinin birim hücre içeriği	81
Şekil 3.49. [Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin molekül yapısı	82
Şekil 3.50. [Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] kompleksinin birim hücre içeriği	84
Şekil 3.51. [Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı	85
Şekil 3.52. [Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre içeriği	88

<b>Şekil 3.53.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksinin molekül yapısı	90
<b>Şekil 3.54.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksinin birim hücre içeriği	92

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 1.1.</b> Sakkarin ve sodyum sakkarinatın fiziksel özellikleri	4
<b>Tablo 3.1.</b> <i>Metal-sac-ampy</i> komplekslerinin renk, bozunma noktası, elementel analiz verileri ve verimleri	13
<b>Tablo 3.2.</b> <i>Metal-sac-ampy</i> komplekslerinin çözücülerdeki çözünürlükleri	14
<b>Tablo 3.3.</b> <i>Metal-sac-ampy</i> komplekslerinin UV-VIS ve manyetik moment verileri	16
<b>Tablo 3.4.</b> <i>Metal-sac-ampy</i> komplekslerinin IR spektrum verileri	21
<b>Tablo 3.5.</b> <i>Metal-sac-ampy</i> komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	26
<b>Tablo 3.6.</b> $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	33
<b>Tablo 3.7.</b> $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	34
<b>Tablo 3.8.</b> $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	36
<b>Tablo 3.9.</b> $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	38
<b>Tablo 3.10.</b> $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	40
<b>Tablo 3.11.</b> $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	42
<b>Tablo 3.12.</b> $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	44
<b>Tablo 3.13.</b> $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	46
<b>Tablo 3.14.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	48
<b>Tablo 3.15.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	49
<b>Tablo 3.16.</b> $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$ kompleksine ait kristalografik veriler	52
<b>Tablo 3.17.</b> $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	54
<b>Tablo 3.18.</b> <i>Metal-sac-aepy</i> komplekslerinin renk, bozunma noktası, elementel analiz ve verim verileri	56
<b>Tablo 3.19.</b> <i>Metal-sac-aepy</i> komplekslerinin çözücülerdeki çözünürlükleri	57
<b>Tablo 3.20.</b> <i>Metal-sac-aepy</i> komplekslerinin UV-VIS ve manyetik moment verileri	59

<b>Tablo 3.21.</b> <i>Metal-sac-aepy</i> komplekslerinin IR spektrum verileri	64
<b>Tablo3.22.</b> <i>Metal-sac-aepy</i> komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	68
<b>Tablo 3.23.</b> $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	75
<b>Tablo 3.24.</b> $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	77
<b>Tablo 3.25.</b> $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait kristalografik veriler	79
<b>Tablo3.26.</b> $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	81
<b>Tablo 3.27.</b> $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksine ait kristalografik veriler	83
<b>Tablo 3.28.</b> $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	84
<b>Tablo 3.29.</b> $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$ kompleksine ait kristalografik veriler	86
<b>Tablo 3.30.</b> $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	87
<b>Tablo 3.31.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksine ait kristalografik veriler	89
<b>Tablo 3.32.</b> $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	91

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Sakkarin

Sakkarin, 1879 yılında kimyacı Remson ve Fahlberg tarafından keşfedildi. Oldukça tatlı olması nedeniyle, Yunanca'daki şekerin karşılığı olan "Sakcharon"dan esinlenilerek sakkarin (saccharin) olarak adlandırıldı. Sakkarin şekerden 500 ile 700 kat daha tatlıdır ve maliyeti şekerden daha düşüktür [1].

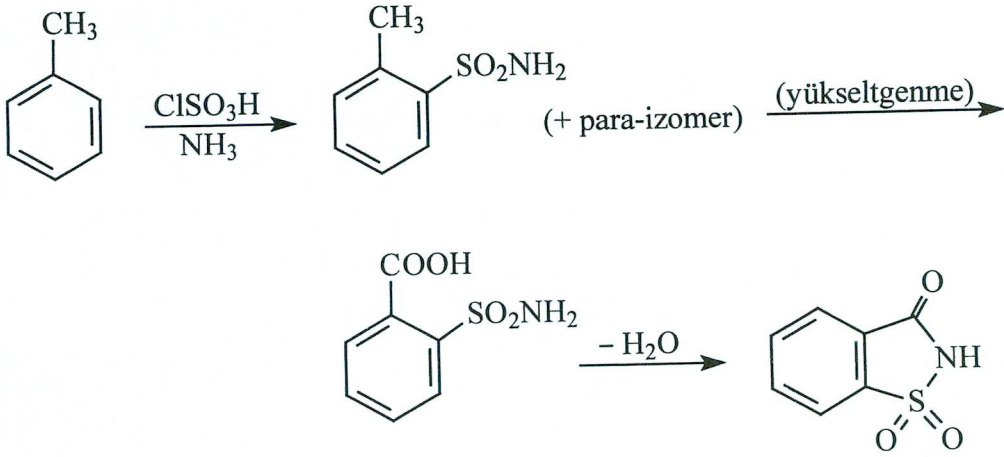
Sakkarin vücuttan değişikliğe uğramadan geçmesi nedeniyle şeker hastaları için güvenilir bir yapay tatlandırıcıdır ve şekerden farklı olarak kilo aldırılmamaktadır ve bu nedenle de kilo problemi olanlar tarafından tercih edilmektedir [1].

Yapılan testler sonucunda, sakkarinin laboratuvar fareleri üzerinde mesane kanserine sebep olduğu ileri sürülmüştür. Bu nedenle 1972'de FDA (ABD İlaç ve Gıda İdaresi)'nin güvenilirlik listesinden silindi. 1977 yılından 2000 yılına kadar bu listede laboratuvar hayvanları üzerinde kansere yol açtığı bilgisi verilmektedir. Ancak Mayıs 2000'de Amerikan hükümeti yayınladığı raporla, sakkarini kanser şüpheli maddeler listesinden çıkarmıştır [2-3].

Sakkarinin metal zehirlenmelerinin antidotu olarak kullanımı ve yukarıda sayılan özellikleri ile besin, içecek, diş macunu, gargara ve ilaç sanayisinde kullanımı, sakkarin üzerine yapılan çalışmaların önemini gün geçtikçe artırmaktadır.

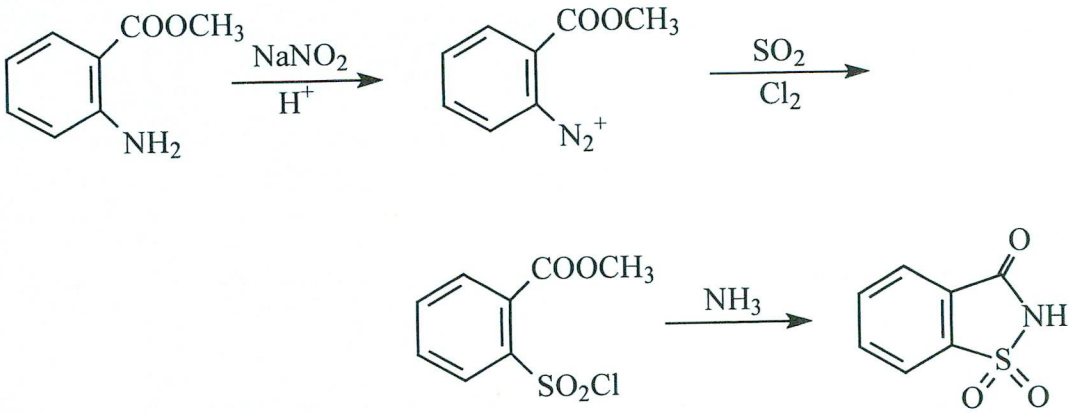
### 1.2. Sakkarinin Sentezi

Sakkarinin kimyasal olarak sentezlenmesinde iki ana metot vardır. Bunlardan biri *o*-toluensülfonamid' in yükseltgenmesi diğeri de antralinik asidin amino grubunun sülfür türeviyle yer değiştirilmesi esasına dayanır. Toluen'in klorosülfonik asitle reaksiyonu sonucu *o*- ve *p*-toluensülfoniklorür ele geçer ve bu ürün amonyakla etkileştirildiğinde *orto* izomerin baskın olduğu sülfonamid türevini verir. İzomerlerin ayrılması bu veya sonraki basamaklarda sağlanabilir. Ele geçen *o*-toluensülfonamid; potasyum permanganat, potasyum kromat, kromik asit, elektrokimyasal yöntem, hava veya oksijen kullanımı gibi herhangi bir yöntemle karşılık gelen karboksilik asit türevine yükseltgenir. Oluşan *o*-izomer dehidrasyon sonucu sakkarin'e dönüşür (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Sakkarin'in toluenden sentezi

Diğer yöntem Maumee prosesinin bir uygulamasından ibarettir ve çıkış maddesi olarak antralinik asit kullanılır. Proses, metil antralinatın diazolanmasını ve diazonyum tuzunun  $\text{SO}_2$  ve  $\text{Cl}_2$  gazıyla sülfonil klorür formunu vermek üzere etkileştirilmesini içerir. Ele geçen ürün amonyakla etkileştirildiğinde sakkarin ele geçer (Şekil 1.2).

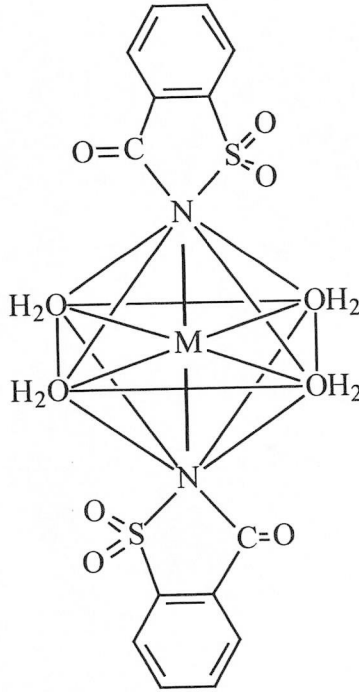


Şekil 1.2. Sakkarin'in metil antralinat'tan sentezi

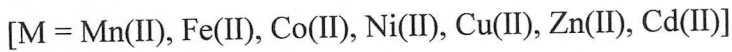
### 1.3. Literatürde Yer Alan Sakkarin Kompleksleri

Sakkarinin metallerle etkileşimi ile ilgili ilk çalışmalar 1952, 1969, 1971 ve 1980 yıllarında rapor edildi. Ancak bu çalışmalar sistematiklikten yoksun ve hayli karmaşıktır.

Geçiş metalleriyle sakkarinin verdiği ilk kompleksler 1981-1985 yılları arasında Haider ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Haider ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, demir(II), kobalt(II), nikel(II), bakır(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) sakkarinatların yapıları X-ışınları tek kristal ve spektroskopi teknikleriyle aydınlatılmış, bu komplekslerin  $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  genel formülünde olduğu rapor edilmiştir (Şekil 1.3) [4-8]. Bu çalışmaların ardından benzer yapıda metal-sakkarin-akua kompleksleri de rapor edilmeye başlanmıştır. Jovanovski ve Kamenar metal sakkarinatların serisine mangan(II) ve civa(II)'yi de eklediler [9, 10].



**Şekil 1.3.** Tetraakuabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat' ların açık yapısı



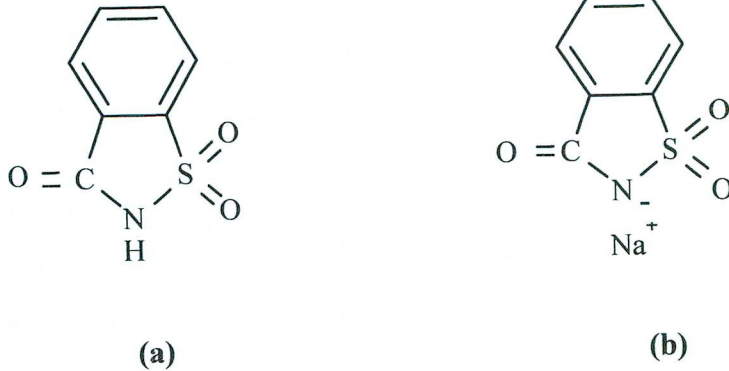
Yukarıda verilen geçiş metalleri dışında platin(II) ve palladyum(II)-sakkarinatlar [11], potasyum(I), sodyum(I), rubidyum(I), sezyum(I) ve amonyum sakkarinatlar [12-14], IIA grubu metal-sakkarinatlar [15, 16], p-blok metallerinden kurşun(II) [17-19] ve



talyum sakkarinatlar [20] ve f- blok metallereinden europiyum(III) [21] sakkarinat rapor edilmiştir.

1990 yılından itibaren sakkarin beraberinde karışık ligant içeren kompleksler de literatürlerde yer almaya başladı. Bunlar, karışık ligantlı sakkarin-piridin [22-27], bipiridin [28-34], imidazol [35, 36], tetrahidrofuran [37], tripridil [38], 1,10-fenantrolin [39-42], amin [43], dipiridilamin [44], trifenilfosfin [45, 46], benzimidazol [47] ve bipirimidin [48] kompleksleridir. Bu çalışmalara paralel olarak, bölümümüzde 1997'de sakkarinin karışık ligantlı etilendiamin ve hidrazin kompleksleri [49] sentezlendi. 1999'dan itibaren 1,10-fenantrolin, fenilhidrazin, benzidin [50], nikotinamit [51], çeşitli etanolamin türevlerini [52-62], 2-piridilmetanol [63-64], 2,6-dimetanolpiridin [65-67], 2-piridiletanol [68-74], 2-piridilpropanol [75-77] içeren komplekslerin yanında bis(sakkarinato) proseodimyum(III) klorid hegzahidratın yapısı [78] ve 2A grubundan bis(trietanolamin)stronsiyum(II)sakkarinat kompleksinin yapısı rapor edildi [79].

#### 1.4. Sakkarinin Ligant Davranışı



Şekil 1.4. Sakkarin (a) ve Sodyum sakkarinat'ın (b) açık yapısı

Tablo 1.1. Sakkarin ve sodyum sakkarinatın fiziksel özellikleri

	Sakkarin (SacH), C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S	Sodyum sakkarinat (Nasac), C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> SNa
Molekül Ağırlığı	183,19 gmol <sup>-1</sup>	205,19 gmol <sup>-1</sup>
Erime Noktası	225 - 227 °C	226 - 230 °C
Suda Çözünürlüğü	3,3 g/L (20 °C)	830 g/L (20 °C)



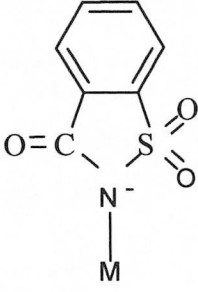
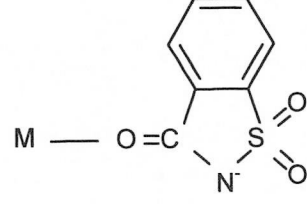
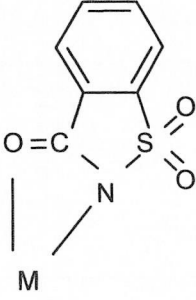
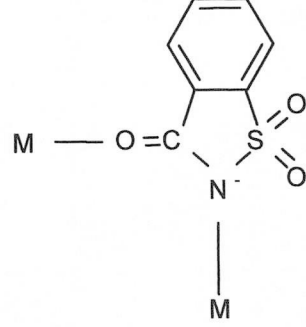
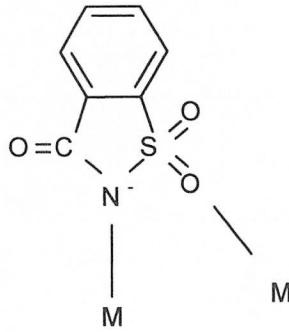
Sakkarin (sacH), sistematik olarak 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one 1,1-dioxide veya *o*-sülfobenzimid şeklinde adlandırılan, erime noktası 225-227 °C olan organik bir bileşiktir (Şekil 1.4-a). Bu bileşiğin sodyum tuzu olan sodyum sakkarinat (Nasac) (Şekil 1.4-b), suda çok yüksek oranda çözünür (20 °C' de 830 g/L). Hem ligant olarak, hem de tatlandırıcı olarak bu bileşik kullanıma uygundur. Ligant olarak sodyum sakkarinat kullanıldığında, çözeltide ele geçen sakkarinat (*sac*) anyonu metallere koordine olur [8]. *Sac* anyonu, hem negatif yüklü N atomuna ve hem de üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduran CO ve SO<sub>2</sub> gruplarına sahiptir ve tüm bu verici kısımları ile metallere koordine olmaktadır. *Sac*'ın gözlenen koordinasyon şekilleri Şekil 1.5'te gösterildi.

*Sac*'ın en yaygın olarak gözlenen bağlanma şekli negatif yüklü N atomu üzerinden meydana gelen bağlanmadır (Şekil 1.5.-a). *Sac*'ın bu tipteki koordinasyonuna literatürden [M(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)) [4-10], [Cd(sac)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [43], [Cu<sub>2</sub>(μ-bipym)(bipym)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](sac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O [48], [Cd(nic)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [51], [Cu(sac)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [46], [Cd(sac)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>] [34], [Cu(sac)<sub>2</sub>(bzim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [Cu(sac)<sub>2</sub>(bzim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(EtOH)] [47], [Cu(H<sub>2</sub>O)(py)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>] [24], [Zn(sac)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] [25], [Cd(sac)<sub>2</sub>(HydEt-en)<sub>2</sub>] [80] kompleksleri örnek olarak verilebilir (bipym= biperimidin, nic= nikotinamid, PPh<sub>3</sub>= trifenilfosfin, bipy= 2,2'-bipiridin, bzim= benzimidazol, py= piridin, HydEt-en= N-(2-hidroksietil)-etilendiamin).

*Sac*'ın diğer bir bağlanma şekli karbonil grubu üzerinden koordinasyondur (Şekil 1.5. b). Bu bağlanmanın gözlemlendiği komplekslere [Cu(sac)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [46], [Ca(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Hpyet)<sub>2</sub>](sac)<sub>2</sub> [74], [Co(sac)<sub>2</sub>(pypr)<sub>2</sub>] [75], [Ni(sac)<sub>2</sub>(pypr)<sub>2</sub>] [76], [Cu(sac)<sub>2</sub>(pypr)<sub>2</sub>] [77], [Cu(pyr)<sub>4</sub>(sac)<sub>2</sub>] [81], [UO<sub>2</sub>(sac)].4H<sub>2</sub>O [82], [Ni(sac)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>].2Py [23] kompleksleri örnek verilebilir (pyr= pirazol).

*Sac*'ın hem azot hem de karbonil oksijeni üzerinden bağlanması bir diğer koordinasyon şeklidir (Şekil 1.5.-c). Bu tür koordinasyona [(Pb(sac)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [17] kompleksinde rastlanmaktadır (phen= *o*-fenantrolin).

Şekil 1.5.-d'de gözlenen *sac*'ın amidato benzeri köprü ligant olarak davrandığı kompleksler de mevcuttur. Bu komplekslerde *sac*, (-NC=O) grubunu kullanarak N ve O atomları üzerinden iki metal atomu arasında köprü ligant olarak davranmıştır. Bu tipte koordinasyonun gözlemlendiği komplekslere [Pb(sac)<sub>2</sub>(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [18], [Cu(sac)(PPh<sub>3</sub>)] [46] ve [Pb(H<sub>2</sub>O)(μ-OAc)(μ-sac)]<sub>n</sub> [83] kompleksleri örnek olarak gösterilebilir.

a) Tek dişli  $N$ -vericib) Tek dişli  $O_{(CO)}$ -vericic) Çift dişli ( $N$  ve  $O_{(CO)}$ )d)  $N$  ve  $O_{(CO)}$  üzerinden köprüe)  $N$  ve  $O_{(SO_2)}$  üzerinden köprüŞekil 1.5. *Sac*' in gözlenen koordinasyon şekilleri

*Sac*'ın gözlenen en ilginç koordinasyon davranışı, aynı molekülde yer alan iki *sac* ligandından bir tanesinin N atomu üzerinden diğerinin de karbonil grubu üzerinden koordine olmasıdır. Burada *sac*, çift karakterli ligant (ambidentate ligant) davranışı sergilemektedir. Bu tip koordinasyonun gözlemlendiği komplekslere  $[M(sac)_2(pym)_2]$  (M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)) [63, 64],  $[Cu(sac)_2(dipyam)(H_2O)]$  [44, 82] ve  $[Cu(sac)_2(py)_3]$  [27] kompleksleri örnek verilebilir. (pym= 2-piridilmetanol, dipyam= di-2-piridilamin, py = piridin).

*Sac*'ın en nadir gözlenen koordinasyon şekli, sülfonil grubu üzerinden koordinasyonudur.  $[Cu(sac)_2(NH_3)_4].H_2O$  kompleksinde *sac* ligantlarından biri N üzerinden koordine iken diğeri  $SO_2$  oksijeni üzerinden koordine olmuştur [46] .

Sakkarinatın diğeri bir bağlanma şekli ise N- ve  $O_{SO_2}$  atomlarını kullanarak iki metal merkezi arasında köprü oluşturmasıdır (Şekil 1.5-e)  $[Hg_2(sac)_4(pym)_2]$  kompleksinde bir *sac* ligandı N atomu ile bir dimerik birimin Hg(II) iyonuna koordine iken  $SO_2$  oksijeni ile de komşu dimerik birimin Hg(II) iyonuna koordine olarak iki dimerik birim arasında köprü vazifesi görmektedir [63].

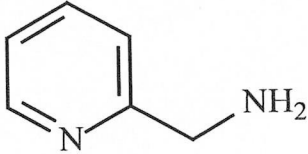
$[Tl_2(sac)_2(H_2O)]_n$  kompleksinde *sac* ligantlarından biri N ve  $SO_2$  oksijeni üzerinden bir talyum(I) kationuna çift dişli olarak koordine olmuştur. Aynı *sac* ligandının N atomu bikoordinasyon yaparak diğeri bir talyum(I) kationuna da koordine olarak köprü görevi görmektedir. Diğeri *sac* ligandı ise N ve CO oksijeni ile ilk talyum(I) kationuna ve yine N ve  $SO_2$  oksijeni ile de diğeri talyum(I) kationuna çift dişli olarak koordine olmuştur. Bu *sac* ligandının N atomu bikoordinasyon yaparak iki talyum(I) kationu arasında köprü görevi görmektedir. *Sac*'ın üç verici grubu ile birlikte koordinasyonu ilk kez bu komplekste gözlemlendi [20].

Karışık ligantlı metal sakkarinat komplekslerinin sentezinde ikincil ligant olarak trietanolamin [53-55, 59-62, 79], 1,10-fenantrolin [39-42] ve 2,6-dimetanolpiridin [65, 66] gibi hacimli ligantların kullanıldığı durumlarda, *sac* anyonu koordinasyona katılmayıp, tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresi dışında yer alır. Bunun yanında sterik engeli olmayan metal-*sac*-piridin komplekslerinde de  $[M(H_2O)_4(py)_2](sac)_2.4H_2O$  { Metal = Co(II), Ni(II) } *sac*'lar tamamlayıcı iyon özelliği gösterebilmektedir [22].

[Ni(sac)(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]sac [34], [Co(bipy)<sub>2</sub>(sac)(H<sub>2</sub>O)]sac [41], [Cu(dipyr)<sub>2</sub>(N-sac)](sac).2H<sub>2</sub>O [33], [Mn(phen)<sub>2</sub>(sac)(H<sub>2</sub>O)]sac [41] ve [Mn(bipy)<sub>2</sub>(sac)(H<sub>2</sub>O)]sac [31] komplekslerinde *sac*'lardan biri N üzerinden koordine olurken diğer *sac* tamamlayıcı iyon olarak davranır.

Literatürde sakkarinin bağlanma şekilleri ile ilgili çalışmalar sıkça rapor edilmektedir. Bu çalışmaların amacı sakkarinin hangi koşullarda nasıl bağlandığını tespit etmektir ve bu sayede çalışılan koşullarda sakkarinin bağlanma şekillerini izah veya tahmin etmek mümkün olabilmektedir [46].

### 1.5. 2-Aminometilpiridin'in Ligant Davranışı

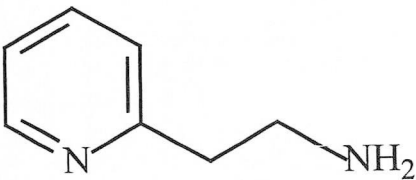


Kapalı Formül	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	108,14g/mol
Yoğunluk	1,04 g/cm <sup>3</sup>

Şekil 1.6. 2-Aminometilpiridin

2-Aminometilpiridin (*ampy*)'in verici atomları; piridin azotu ile amin grubunun azotudur. *Ampy* ligantı metallere, bu iki verici atomu üzerinden koordine olmaktadır [84-87].

### 1.6. 2-Aminoetilpiridin' in Ligant Davranışı



Kapalı Formülü	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Molekül Ağırlığı	122,17 g/mol
Yoğunluk	1,027 g/cm <sup>3</sup>
Kaynama Noktası	92 - 94 °C
Kırılma İndisi	1,5295(20 °C)

Şekil 1.7. 2-Aminoetilpiridin

2-Aminoetilpiridin (*aepy*)' in verici atomları iki azot atomudur. *Aepy* metallere bu iki verici atomları ile koordine olarak çift dişli ligant özelliği sergiler [88].

## 1.7. Çalışmanın Amacı

Sakkarinin kullanım alanları hakkında bu bölümde ayrıntılı olarak bilgi verildi. Çok fonksiyonlu ligant özelliği gösteren *sac*'ın hangi koşullarda ne tür bağlanma şekli göstereceği hakkında sistematik bilgi ancak çok sayıda metal-sakkarin kompleksinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması ile mümkün olabilir.

İkincil ligant olarak kullanılan *ampy* ve *aepy* ligantları yapılarında buldukları amin gruplarından dolayı şelat etkili ligant özelliği göstermektedir. Literatürde yer alan diğer *ampy* ve *aepy* komplekslerinden farklı olarak bir bağlanma şekli gözlenmemiştir [84-88]. Bu gruplar H-bağına katılarak oluşan kompleksin katı haldeki kararlılığını artırmaktadır.

Bu çalışmada, bir seri şeklinde, nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) metallerinin *ampy* ve *aepy* ligandlarını içeren karışık ligandlı metal-sakkarin komplekslerini sentezlemek ve yapılarını aydınlatmak amaçlandı. *Ampy* ligandı ile elde edilen komplekslerde metal(II) iyonu etrafında oktahedral düzenlenme vardır. *Ampy* ligandına bir  $-CH_2$  grubunun bağlanması ile ele geçen *aepy* ligantında ise sterik etkiye bağlı olarak üç düzenlenme elde edilmiştir. Ayrıca p-blok metallerinden kurşun(II) ile sentezlenen karışık ligandlı *sakkarin-ampy* kompleksinin de yapısı aydınlatılmaya çalışıldı. Elde edilen bu kompleks ise polimerik yapıya sahiptir ve herbir kurşun(II) iyonu etrafındaki koordinasyon sayısı sekizdir. Bu çalışma, bu alanda yapılacak olan diğer çalışmalara yardımcı olacaktır.

## 2. MATERYAL VE METOT

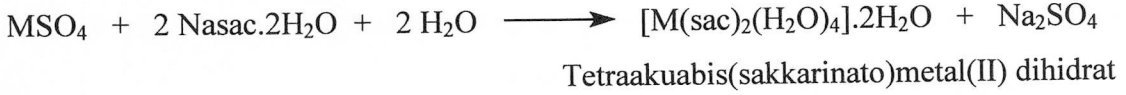
### 2.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka  $Na(sac).2H_2O$ , Acros marka *ampy* ve Fluka marka *aepy*, Aldrich marka metal tuzları olarak,  $NiSO_4.6H_2O$ ,  $CuSO_4.5H_2O$ ,  $ZnCl_2.2H_2O$ ,  $CdSO_4.6H_2O$  ve  $HgCl_2$ ; çözücü olarak da yine Merck marka metanol, etanol, izopropanol, n-bütanol ve aseton kullanıldı. Eter ekstraksiyonu için Delta marka dietileter kullanıldı.

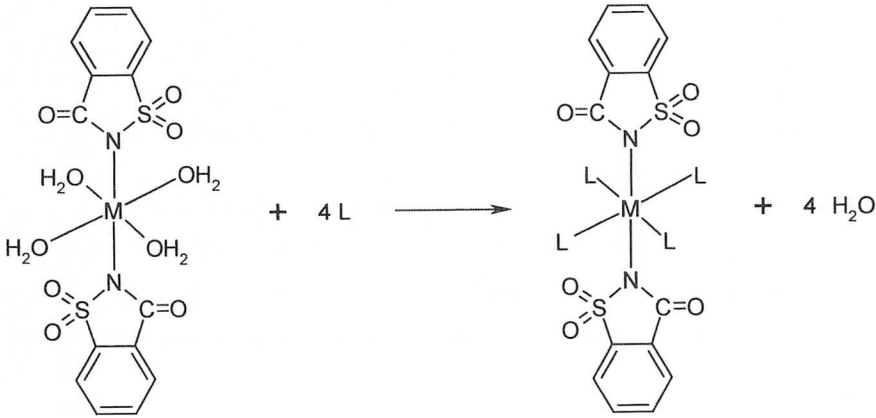


## 2.2. Komplekslerin Genel Hazırlanışı

Karışık ligandlı metal-sakkarin komplekslerinin sentezinde çıkış maddesi olarak metal-sakkarin-akua kompleksleri kullanılmaktadır. Metal-sakkarin-akua kompleksleri literatür metotlarına uygun olarak [8], sulu ortamda  $\text{MSO}_4$  veya  $\text{MCl}_2$ 'lerin sodyum sakkarinat (Nasac) ile stokiometrik oranda (1:2) etkileştirilmesiyle sentez edildi. Ele geçen toz halindeki kompleksler su içerisinde  $\sim 70^\circ\text{C}$ ' de ısıtılarak çözüldü ve yeniden kristallendirildi.



Karışık ligantlı metal-sakkarin komplekslerinin sentezinin esası, tetraakua bis(sakkarinato)metal(II) dihidrat kompleksinin yapısında bulunan 4 mol akua ligandının, uygun çözücü içerisinde, karşılık gelen ligantlarla yer değiştirmesidir. Böyle bir reaksiyonun mekanizması Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karışık ligantlı metal-sakkarin komplekslerinin sentez mekanizması

Bu çalışmada tetraakuabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat'ların yapısında bulunan 4 mol akua ligandı ikişer mol *ampy* ve *aepy* ligantlarıyla yer değiştirildi.

### Karışık ligantlı *metal-sac-ampy* komplekslerinin sentezi;

Tetraakuabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat (0,5 mmol), 25 ml uygun çözücüde { nikel (II) ; etanolde, oluşan tozu; metanol-su (1-1)da , bakır (II) ; suda, oluşan tozu;

etanol-su (1-1)da, çinko (II) ; suda, kadmiyum(II) ; suda, civa (II) ; suda, kurşun(II) ; suda } çözümlenerek üzerine 1 mmol *ampy* damla damla ilave edildi. Karışım 1 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ~60°C’de karıştırıldı. Birkaç gün içinde komplekslerin X-ışını analizine uygun tek kristalleri elde edildi ve oda sıcaklığında kurutuldu.

### **Karışık ligantlı *metal-sac-aepy* komplekslerinin sentezi;**

0,5 mmol tetraakuabis(sakkarinato)metal(II) dihidrat, 25 ml uygun çözücüde { nikel (II) ; metanolde, bakır (II) ; su-metanol (2-1), çinko (II) ; etanolde, oluşan tozu; metanol-su (1-1)da, kadmiyum(II) ; metanol-kloroform (1-1), civa (II) ; etanolde, oluşan tozu ; metanol-su (1-1)da} çözümlenerek 1 mmol *aepy* damla damla ilave edildi. Meydana gelen karışım 1 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ~60°C’de karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılan çözeltilerden birkaç gün içinde X-ışını analizine uygun tek kristaller elde edildi.

### **2.3. Kullanılan Cihazlar**

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) Vario EL ile Almanya’da yapıldı.

2. Komplekslerin, *ampy* ve *aepy* IR spektrumları KBr ile disk yapılarak FTIR-8900 Shimadzu spektrometresiyle 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

3. Komplekslerin UV-VIS spektrumu, Unicam UV2 marka UV/VIS spektrometresinde uygun çözücüler kullanılarak, 200-900 nm aralığında kaydedildi.

4. Manyetik ölçümler MX I Model Sherwood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numune homojen olarak 1,6-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki şekilde manyetik moment ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı:

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

$X_g$  : Gram duyarlılık ( $\text{erg.G}^{2-}.\text{g}^{-1}$ )

$l$  : Numunenin uzunluğu (cm)

$m$  : Numunenin ağırlığı (g)

$R_o$  : Boş tüp için okunan duyarlılık ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{2-}$ )

$R$  : Numune doldurulduktan sonra okunan duyarlık ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$ )

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

$$X_M = X_g M_A$$

$M_A$  : Numunenin molekül ağırlığı

$X_M$  : Molar duyarlık

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

$\mu$  : manyetik moment (Bohr Manyetonu)

$T$  : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

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

Referans madde olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu=4,95\text{BM}$ ) ve  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu=2,89\text{BM}$ ) kullanıldı.

5. Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapıları aydınlatıldı. Bu 11 komplekse ait kristal çalışmaları Aberdeen Üniversitesinde (İngiltere) yapıldı. İngiltere'de yapılan kristal çalışmalarında Bruker Smart 1000 CCD difraktometresi, X-ışını kaynağı olarak da  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ) kullanıldı. 293 K' de veriler toplandı. Tüm yapılar SHELXS97 kullanılarak çözüldü [89] ve SHELXL97 ile arıtıldı [90].

6. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanılarak; TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans : Sinterleşmiş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Isıtma hızı : 10 °C / dak.

Kroze : Platin kroze

Atmosfer : Statik hava atmosferi, dinamik azot atmosferi

Akış hızı : 80  $\text{cm}^3$  / dak.

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : 20-1000 °C



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Metal-Sakkarin- 2-Aminometilpiridin Kompleksleri

Spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri incelenecek olan *metal-sac-ampy* komplekslerinin IUPAC adlandırması aşağıda verildi.

★ bis(2-aminometilpiridin)bis(sakkarinato)metal(II) kompleksi;

{M = Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II) } [M(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>]

★ (2-aminometilpiridin)bis(μ-sakkarinato)kurşun(II) kompleksi;

[Pb(μ-sac)<sub>2</sub>(ampy)]<sub>n</sub>

Bu komplekslerin spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri sırasıyla verildi.

##### 3.1.1. Elementel Analiz

Sentezlenen *metal-sac-ampy* komplekslerinin renk, bozunma noktası, elementel analiz verileri ve verimleri Tablo 3.1'de verildi. Komplekslerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri birbirleriyle oldukça yüksek bir uyum içindedir.

**Tablo 3.1.** *Metal-sac-ampy* komplekslerinin renk, bozunma noktası, elementel analiz verileri ve verimleri

Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı	% Bileşim <sup>a</sup>			Verim (%)
				C	H	N	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni	menekşe	275	639,32	48,5 (48,8)	3,7 (3,8)	13,2 (13,1)	50
[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu	mavi	230*	644,18	48,2 (48,5)	3,8 (3,7)	13,1 (13,0)	70
[Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn	beyaz	232	646,03	48,2 (48,3)	3,6 (3,7)	13,1 (13,0)	70
[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cd	beyaz	210	693,04	45,0 (45,1)	3,5 (3,5)	12,2 (12,1)	93
[Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ] C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Hg	beyaz	155*	781,22	39,8 (40,0)	3,0 (3,1)	10,9 (10,8)	85
[Pb(μ-sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub> C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Pb	beyaz	235	679,70	35,5 (35,3)	2,2 (2,4)	8,3 (8,2)	50

<sup>a</sup>Hesaplanan değerler parantez içinde verildi. \* Erime noktası

Tüm *metal-sac-ampy* kompleksleri havada kararlı olup, nem çekici özellikleri bulunmamaktadır. Bakır(II) ve civa(II) kompleksleri dışındaki komplekslerin belirli bir erime noktasının olmadığı ve Tablo 3.1’de verilen sıcaklıklarda bozunduğu tespit edildi.

*Metal-sac-ampy* komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 3.2.** *Metal-sac-ampy* komplekslerinin çözücülerdeki çözünürlükleri

Kompleksler	su	metanol	etanol	izopropanol	bütanol
[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	X	X	X
[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	√	√	√	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>
[Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	√	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	X	X
[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	X	X	X
[Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	X	X	X	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>
[Pb(sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub>	√	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	X	X

√, oda koşullarında çözünüyor; √<sub>ISI</sub>, ısıtıldığında çözünüyor; X, çözünmüyor

### 3.1.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Değerleri

Sentezlenen *metal-sac-ampy* komplekslerinin UV-VIS spektrumları su içinde {civa(II) kompleksinin izopropanolde}  $8 \times 10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. UV-VIS çalışmaları ve manyetik moment değerlerine ilişkin veriler Tablo 3.3’de özetlendi. Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumları Şekil 3.1.-5’de sırayla verildi.

Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonun (ABS) kaydedildiği UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 220-300 nm aralığında *sac* ve *ampy* ligantlarına ait yüksek şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ve 350-800 nm aralığında da komplekslerin düşük şiddetli ve yayvan *d-d* geçişlerine ait pikler

görülmektedir. *Ampy* komplekslerinde ligandın UV bölgede gözlenen yaygın geçişleri 222 ve 255 nm değerlerinde gözlenmektedir. *Sac* ligandına ait geçişler ise 230, 250 ve 280 nm değerlerinde gözlenmektedir ve bu piklerin bir kısmı birbiri ile aynı dalga boyunda gözleendiğinden, her iki ligandı da içeren komplekslerin UV bölgesindeki pikleri çoğu zaman içiçe geçmiş haldedir. Bu nedenle Tablo 3.3’de verilen 220-300 nm arasında gözlenen yüksek şiddetli pikler her iki ligandı da temsil etmektedir.

Oktahedral geometrili  $d^8$  yapılı nikel(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumlarında görünür bölgede üç pik gözlenmesi beklenir. Bu geçişler literatürde yer alan *Orgel diyagramları*’dan net olarak belirlenebilmektedir [91].

Oktahedral  $d^8$  yapılı nikel(II) kompleksinde  $d-d$  geçişi 558 nm’de ( $\epsilon=8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) tek pik olarak gözlenmektedir. Diğer gözlenmesi beklenen iki pikten biri daha yüksek enerjili olup UV bölgeye kaydığı, ikinci pikin ise daha düşük enerjili IR bölgesine kaydığı düşünülmektedir. IR bölgeye kayan pikin yaklaşık 900 nm civarında maksimum verdiği söylenebilir.

Orgel diyagramları incelendiğinde  $d^9$  yapılı bakır(II) kompleksinde UV-VIS spektrumunda VIS bölgede metalin  $d-d$  geçişine ait tek pik gözlenir. Bu komplekse ait UV-VIS spektrumunda 586 nm’de ( $\epsilon= 68 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen pik, adı geçen bu  $d-d$  geçişine ait piktir. 377 nm’de ( $\epsilon= 9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gözlenen küçük pik  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksindeki Jahn-Teller etkisinin bir sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

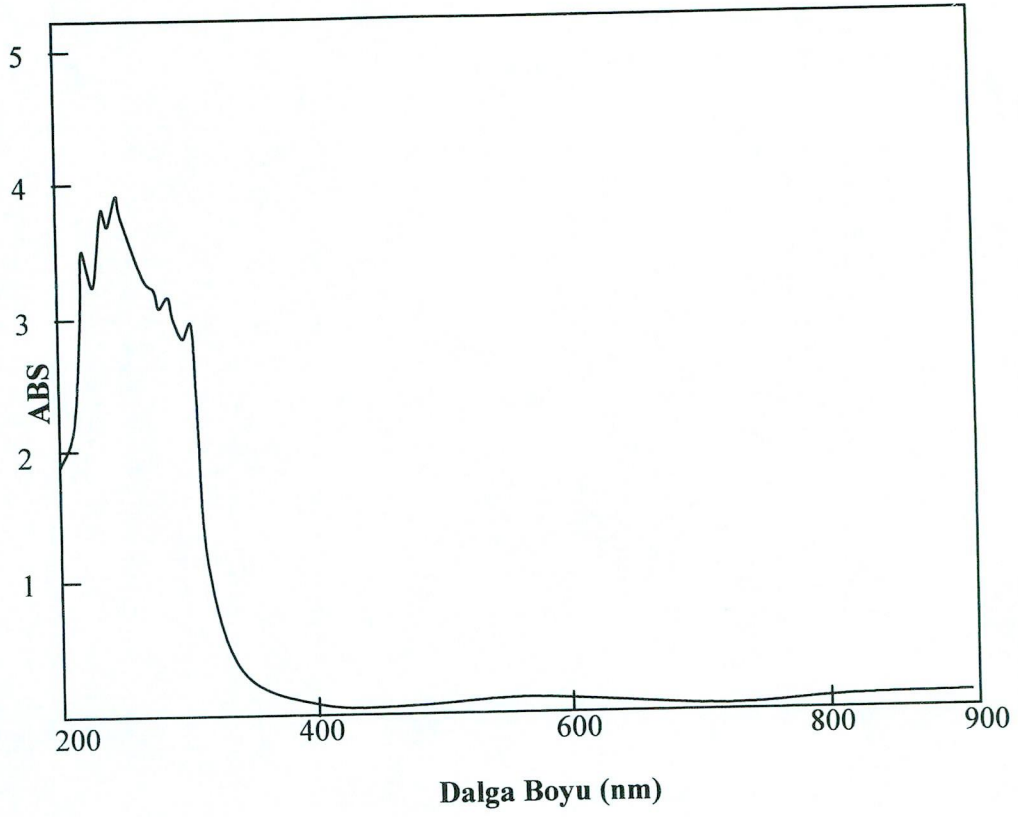
$d^{10}$  yapılı çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) komplekslerinde  $d-d$  geçişleri hem spin hem de orbital yasaklıdır ve komplekslerin beyaz renkte olması beklenir. Ve dolayısıyla çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) komplekslerinde beklenildiği gibi görünür bölgede hiç pik gözlenmedi.

Manyetik moment değerlerinin yer aldığı Tablo 3.3’ de hesaplanan ve bulunan  $\mu$  değerleri arasında küçük farklılıkların olduğu görülmektedir. Bulunan manyetik moment değerlerinin spin orbital eşleşmesinden dolayı küçük olduğu söylenebilir. Yapılardaki manyetik moment değerini belirleyen, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısıdır. Komplekslerin manyetik çalışmalarında  $d^{10}$  yapılı çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) kompleksleriyle, kurşun(II) kompleksinin diyamanyetik olduğu, diğer komplekslerin ise paramanyetik oldukları tespit edildi. Komplekslerin hesaplanan manyetik moment değerleri ile deneysel değerler uyumludur.

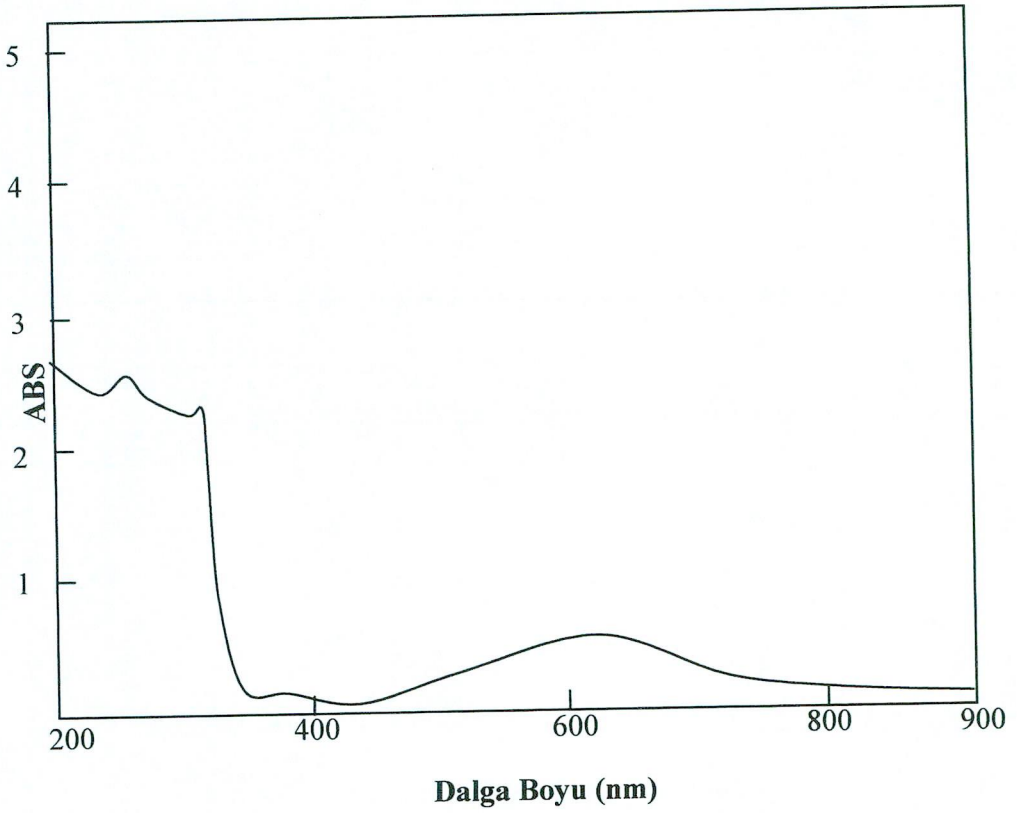
**Tablo 3.3.** *Metal-sac-ampy* komplekslerinin UV-VIS ve manyetik moment verileri

Kompleksler	$\lambda_{maks.} (nm); \epsilon (M^{-1} cm^{-1})^a$		$\mu_s$ bul.(hesap.) (B.M.)
	Ligant	d-d	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	217(357),223(436),271(379),301(350)	558(8)	2,80 (2,83)
[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	241(308), 301(271)	377(9), 586(68)	1,60 (1,73)
[Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	241(305)	-	Diyamanyetik
[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	220(237), 301(284)	-	Diyamanyetik
[Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	245(278),317(269)	-	Diyamanyetik
[Pb( $\mu$ -sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub>	-	-	Diyamanyetik

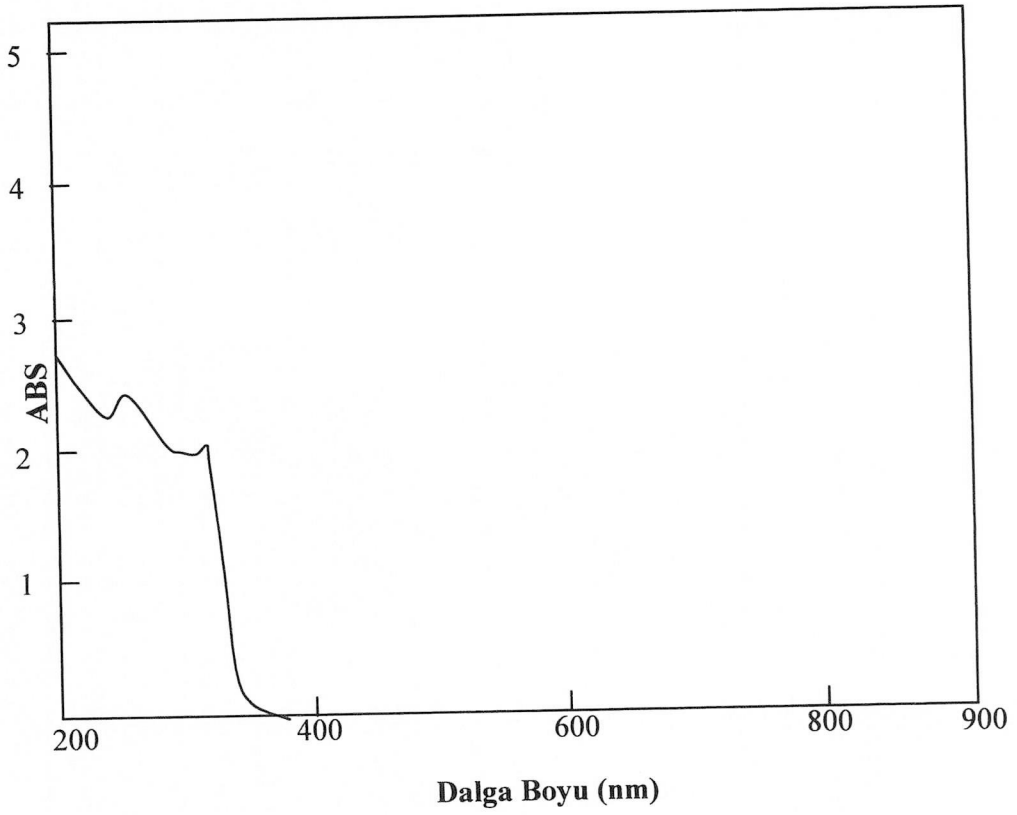
<sup>a</sup>  $\epsilon$  değerleri parantez içinde verildi.



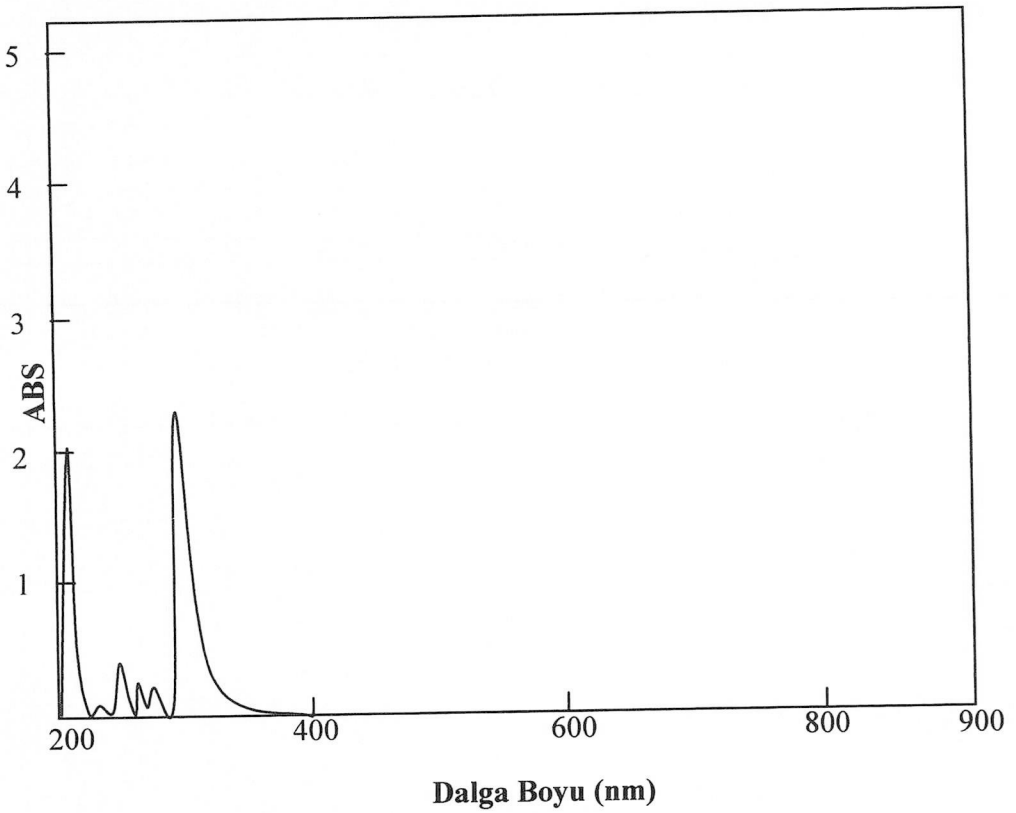
Şekil 3.1. [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



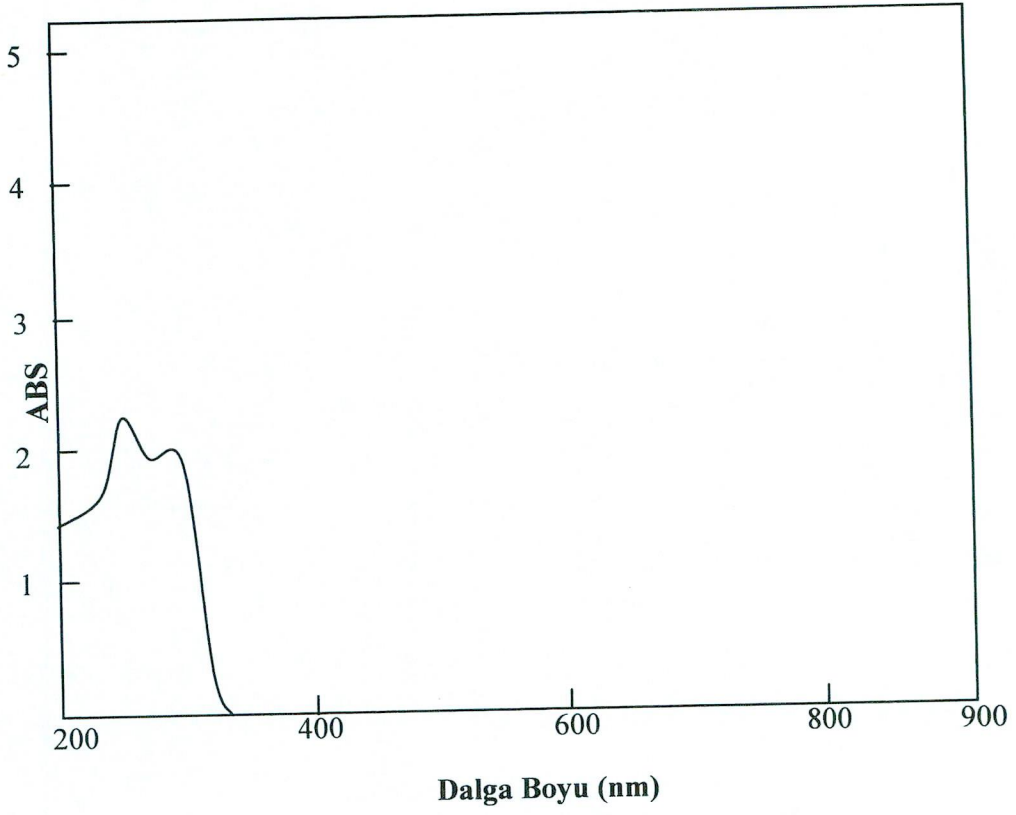
Şekil 3.2. [Cu(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.3. [Zn(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.4. [Cd(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.5. [Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



### 3.1.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen *metal-sac-ampy/aepy* komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak kaydedildi. Komplekslerin dalga sayısına ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşı %T (transmittans = geçirgenlik)' nin kaydedildiği IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bantları belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı. Spektrumlar bu bölümde (Şekil 3.6-11) sırayla verilmektedir. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 3.4' te verildi.

Oktahedral geometrili *metal-sac-ampy* komplekslerinin  $\{[M(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  Metal = Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II)} IR spektrumları genel olarak benzerdir. *Ampy*' nin karakteristik N-H gerilme titreşimleri  $3350\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ , de gözlenir.  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlenir.  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  deki zayıf iki bant C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Tüm komplekslerde  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarında karakteristik CO grubu bantları çok kuvvetli olarak gözlemlendi. Bu da bize sakkarinin en yaygın bağlanma şekli olan negatif yüklü merkezli N atomu üzerinden bağlandığını düşündürmektedir. Yapılan X-ışını analiz sonucunda *sac*'ın N-koordinasyonlu olduğu belirlendi.  $1593\text{ cm}^{-1}$  piridin halkasının C=N gerilme titreşimi,  $1570\text{ cm}^{-1}$  deki pik C=C gerilme titreşimine aittir. Asimetrik ve simetrik  $\text{SO}_2$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $1284\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  arasında ve  $1170\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$  arasında görüldü.  $\text{SO}_2$  grubunun da H-bağına katılmış olması  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  gerilme titreşimlerinin de literatürde yer alan ( $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ) değerden daha düşük değerlere kaymasına neden olur. *Sac*' ın karakteristik piklerinden simetrik ve asimetrik CNS gerilme titreşimi de sırasıyla yaklaşık  $1330\text{ cm}^{-1}$  ve  $955\text{ cm}^{-1}$ , de gelmektedir.

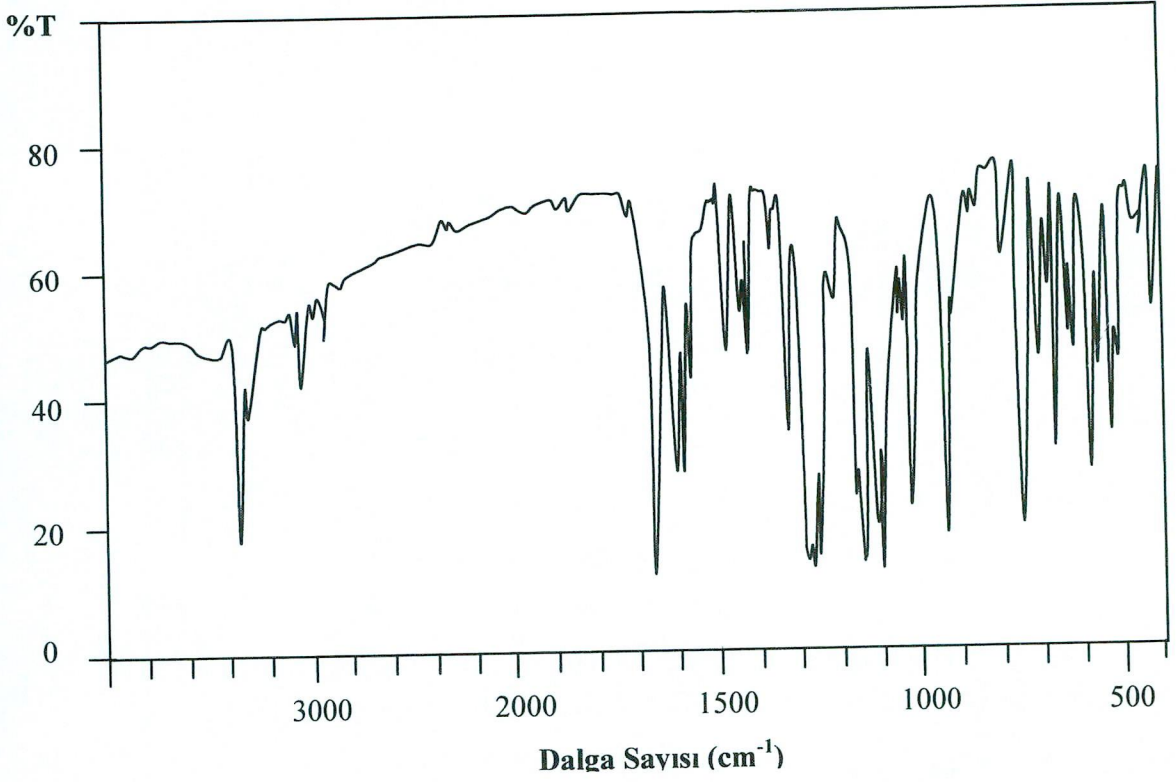
$[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksinde ise  $1640$  ve  $1624\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik CO grubu bantları gözlemlendi.  $1640\text{ cm}^{-1}$  deki bant N-koordinasyonlu *sac*'ın CO grubuna ait iken  $1624\text{ cm}^{-1}$  deki CO koordinasyonlu *sac*'ın CO grubuna aittir. *Sac*' ın karakteristik bantlarından olan asimetrik ve simetrik CNS gerilme titreşimine ait bantlar sırasıyla  $941$  ve  $1346\text{ cm}^{-1}$ , de gelmektedir. Diğer belirleyici bant olan  $\text{SO}_2$  grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bantları  $1294$  ve  $1153\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.



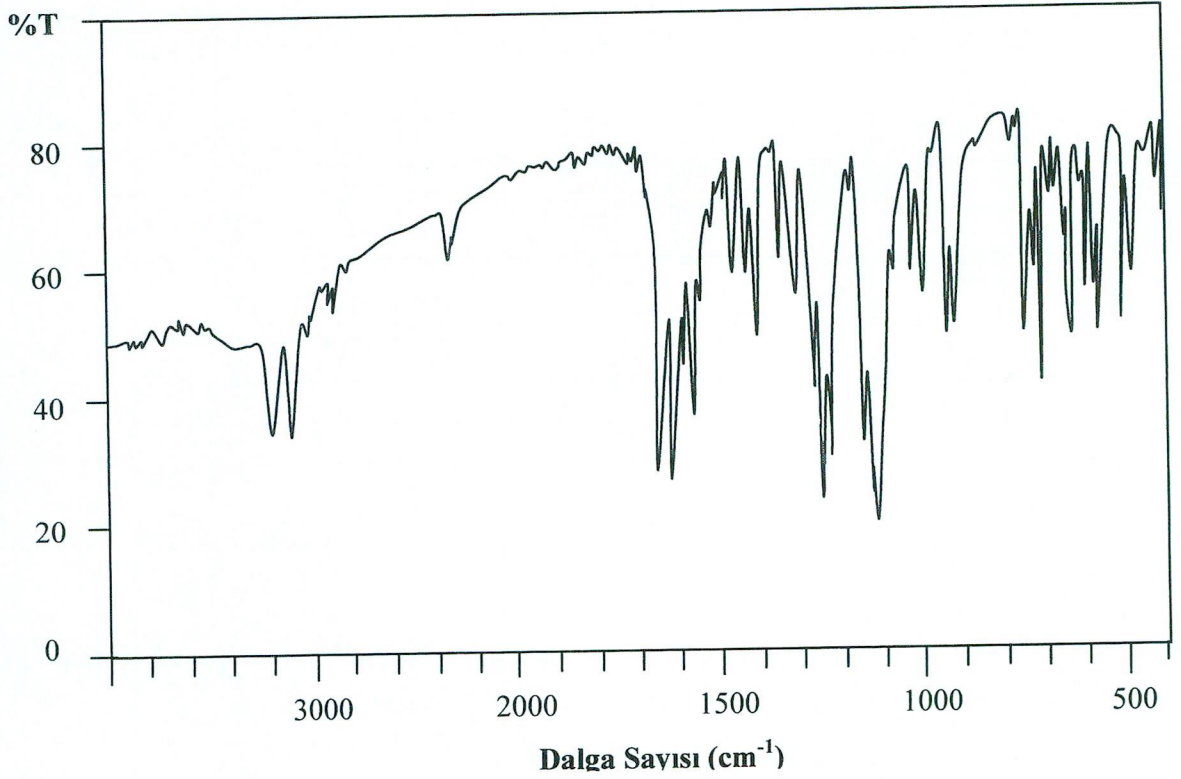
Tablo 3.4. Metal-sac-ampy komplekslerinin IR spektrum verileri

Kompleksler	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{asym}}(\text{CNS})$
[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	3335 $\ddot{s}$ -3290 o	3040-2920 z	1659 $\ddot{s}$	1329 $\ddot{s}$	1284 $\ddot{s}$	1150 $\ddot{s}$	949 $\ddot{s}$
[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	3209-3121 o	3055-2937-2912 z	1651-1626 $\ddot{s}$	1330 o	1271-1250 $\ddot{s}$	1170-1146 $\ddot{s}$	953 $\ddot{s}$
[Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	3344 $\ddot{s}$ -3286 o	3057-2950 z	1651-1625 $\ddot{s}$	1329 o	1272 $\ddot{s}$	1145 $\ddot{s}$	957 $\ddot{s}$
[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	3340-3292 z	3055o-2918 z	1649 $\ddot{s}$	1329 o	1280 $\ddot{s}$	1153 $\ddot{s}$	957 $\ddot{s}$
[Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	3030 y	3005 z	1637-1624 $\ddot{s}$	1320 o	1269 $\ddot{s}$ -1250om	1166om-1148 $\ddot{s}$	950 $\ddot{s}$
[Pb( $\mu$ -sac) <sub>2</sub> (ampy)] <sub>n</sub>	3344-3220 o	3064-2912 z	1624 $\ddot{s}$	1341 $\ddot{s}$	1294 $\ddot{s}$	1153 $\ddot{s}$	941 $\ddot{s}$

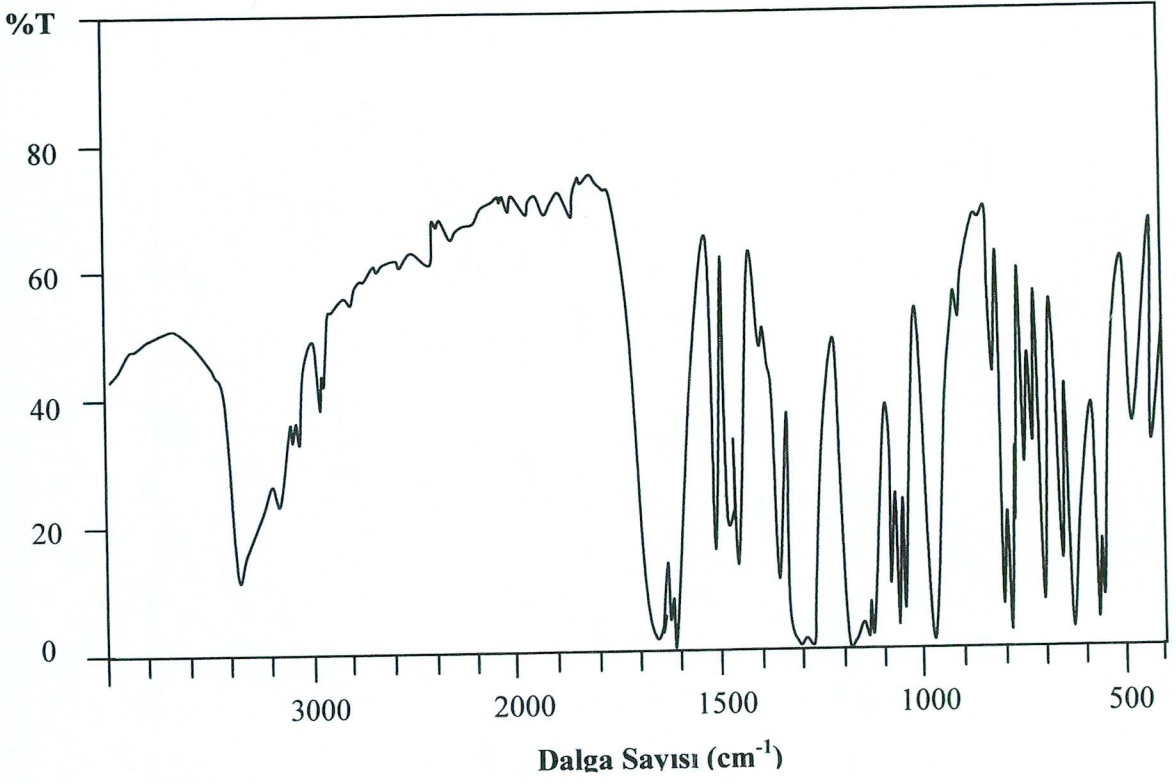
(\* $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimine ait bant  $\ddot{s}$ , şiddetli; o, orta; y, yayvan; z, zayıf; om, omuz)



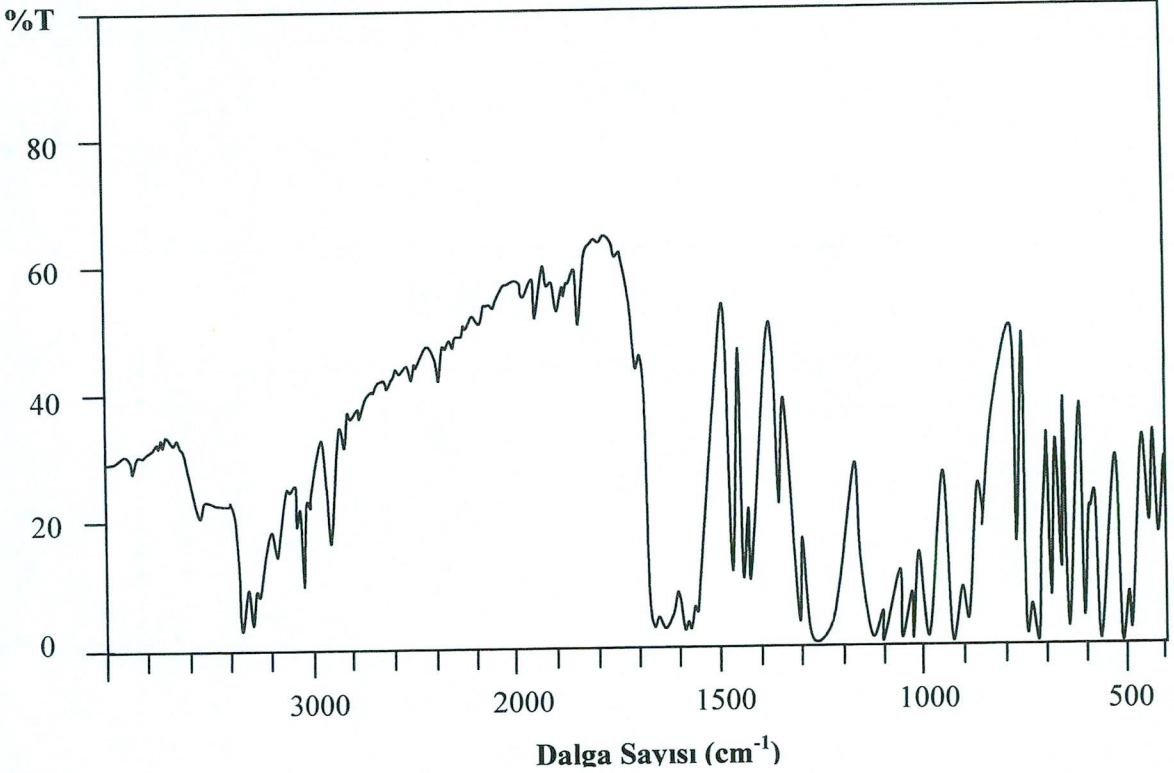
Şekil 3.6. [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



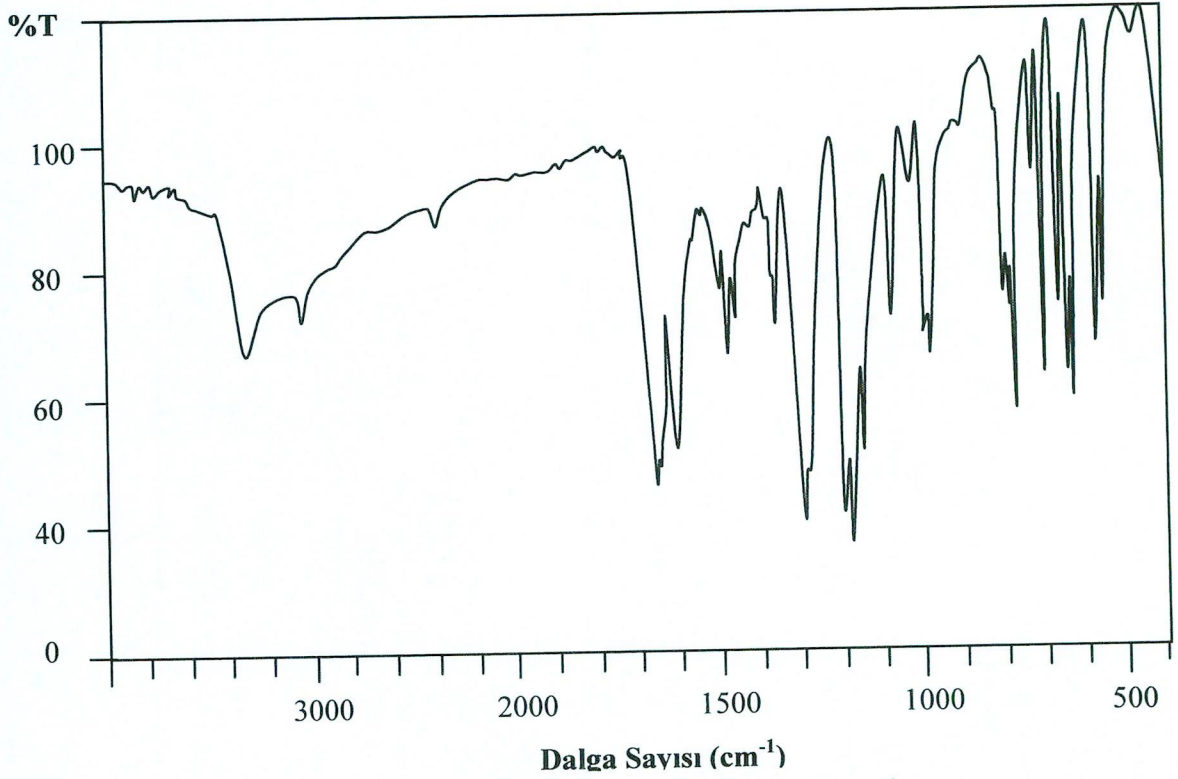
Şekil 3.7. [Cu(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



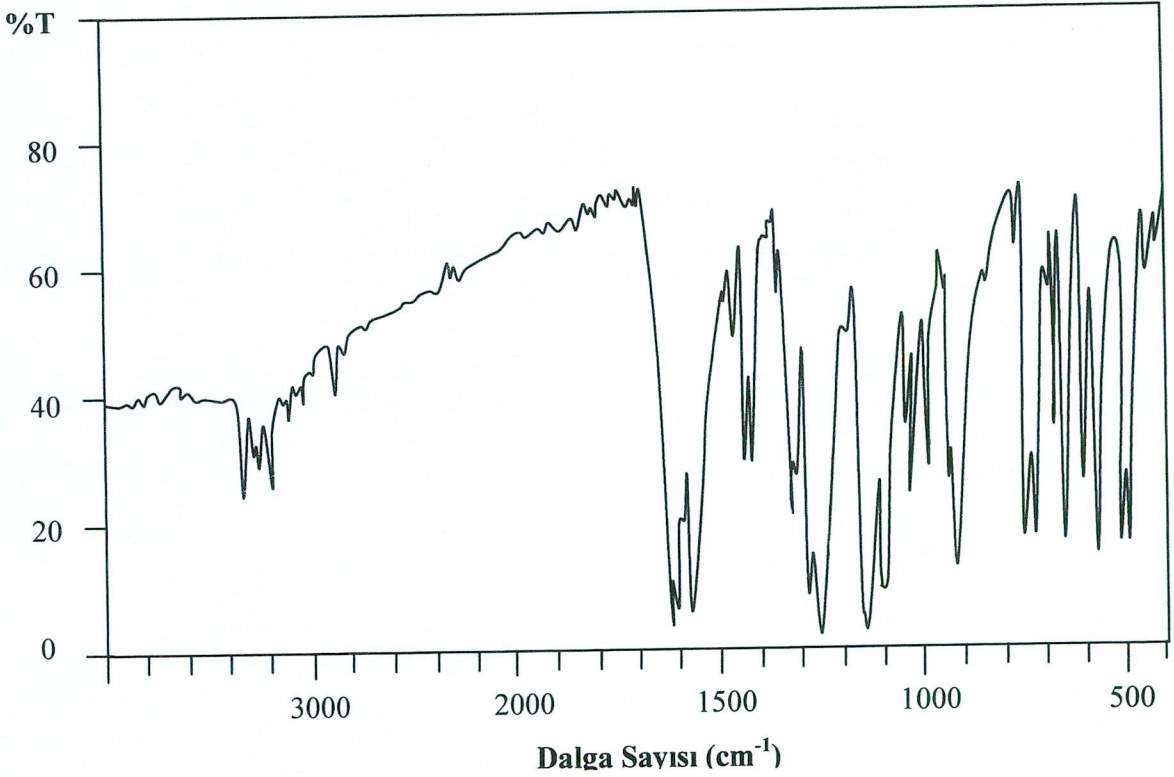
Şekil 3.8. [Zn(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.9. [Cd(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.10. [Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.11. [Pb(μ-sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> kompleksinin IR spektrumu

### 3.1.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen *ampy-metal-sac* komplekslerinin eşzamanlı TG ve DTA eğrileri kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.5'te verildi.

Komplekslerin DTA ve TG eğrileri incelendiğinde, *ampy* ve *sac* ligantlarının ayrılışı farklı basamaklarda gerçekleşmektedir. Komplekslerden ilk basamakta *ampy* ligantları ve son basamakta da geriye kalan *sac*'lar bozunmaktadır. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılmaktadır.

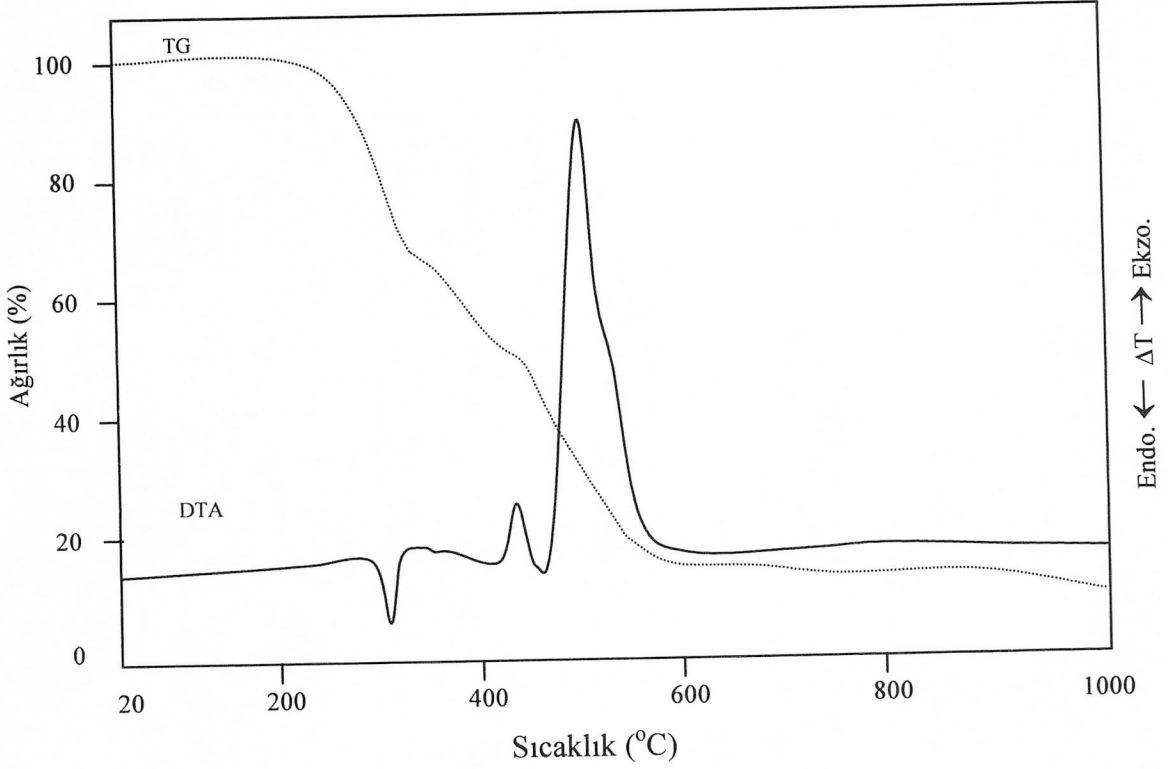
Komplekslerin  $\{[M(sac)_2(ampy)_2]$  Metal = Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II)} termik analiz eğrilerindeki kütle kaybına başladığı sıcaklıklara göre termik kararlılık sıralaması Ni(275°C) > Cu(230°C) > Zn(215°C) > Cd(210 °C) > Hg(160 °C) şeklindedir.

**Tablo3.5. Metal-sac-ampy komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler**

Kompleksler	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA Maks.	Ayrılan grup	Kütle kaybı(%)		Kalan madde
				Hesap	Bulunan	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	275-345	320(+)	2 (ampy)	34,0	33,6	
	353-560	446(-),501(-)	2 (sac)	57,0	56,7	NiO
[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	230-540	230*, 400(+), 490(-)	2 (ampy) + 2 (sac)	90,1	88,5	CuO
[Zn(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	215-994	252(+),292(+),333(+), 375(+),411(+)	2 (ampy) + 2 (sac)	87,5	87,9	ZnO+C
[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	210-380	255(+)	2 (ampy)	31,2	31,0	
	385-575	522(+),560(-)	2 (sac)	50,3	51,5	CdO
[Hg (sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]	160-320	155*(+),176(+),259(-)	2 (ampy) <sup>a</sup> 1 (sac)	50,9	49,9	
	320-600	536(-)	Hg(sac)	49,1	50,1	-

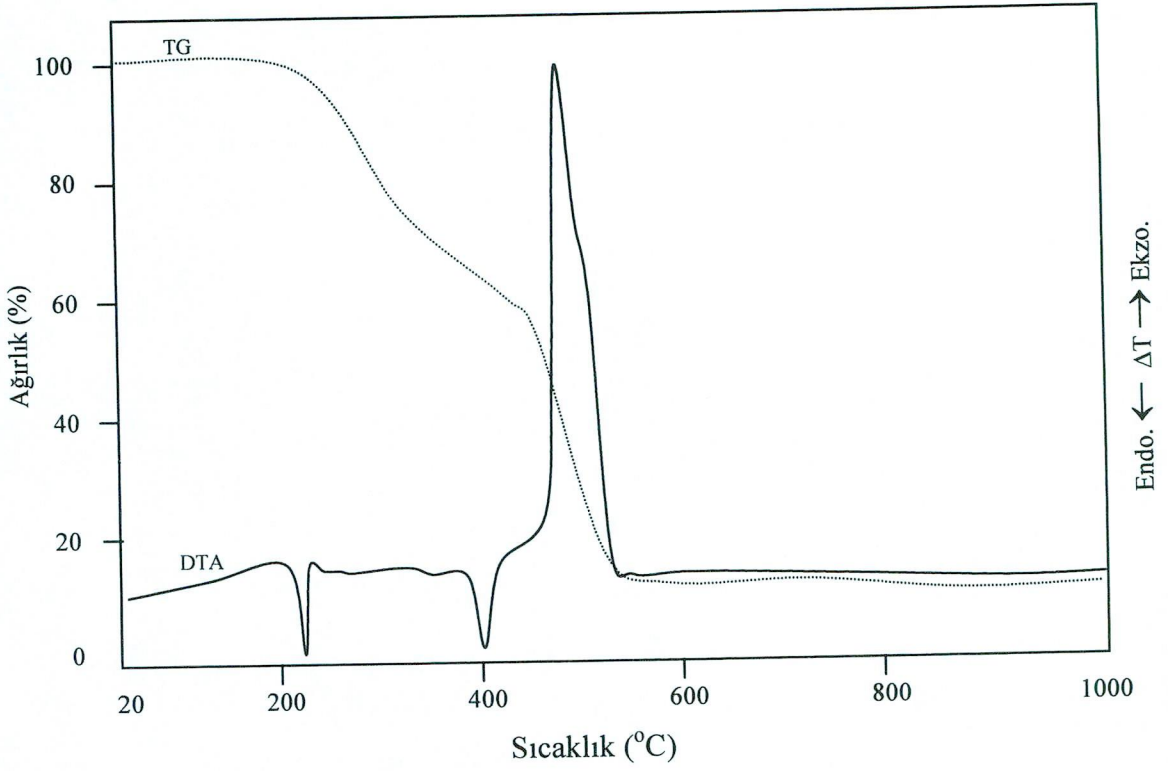
<sup>a</sup>(+):Endotermik, (-):Ekzotermik





**Şekil 3.12.**  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

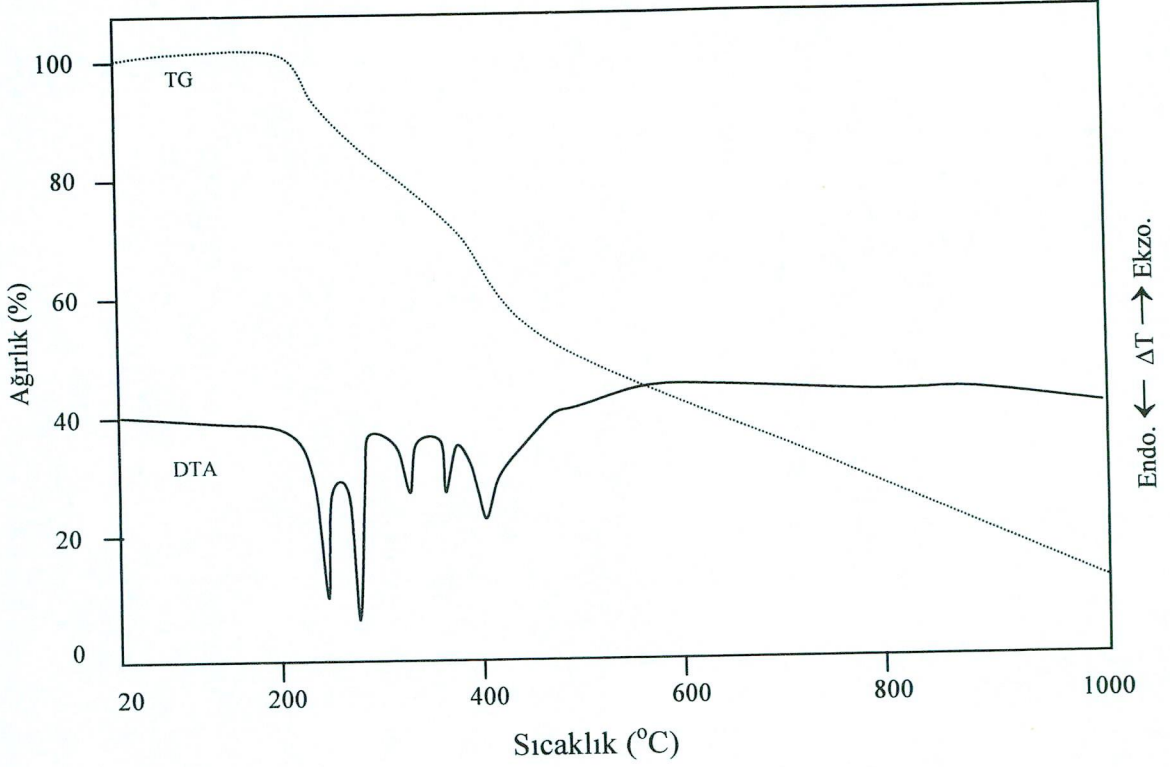
Yukarıda termik analiz eğrileri verilen  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamak 275-345 °C aralığında 2 mol *ampy* ligandının ayrıldığı endotermik basamaktır (bulunan = % 33,6; hesaplanan = %34,0). 353-560 °C sıcaklık aralığında ard arda oluşan ikinci ve üçüncü basamakta DTA'da 446 ve 501°C' de gözlenen iki şiddetli ekzotermik olayla yapıdan iki mol *sac*'ın organik kısımlarının yanarak uzaklaştığı belirlendi (bulunan = % 56,7 ; hesaplanan = % 57,0). 560 °C 'den sonra kahverengi NiO son bozunma ürünü olarak elde edildi (bulunan = % 90,3 ; hesaplanan = % 91,0).



Şekil 3.13.  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

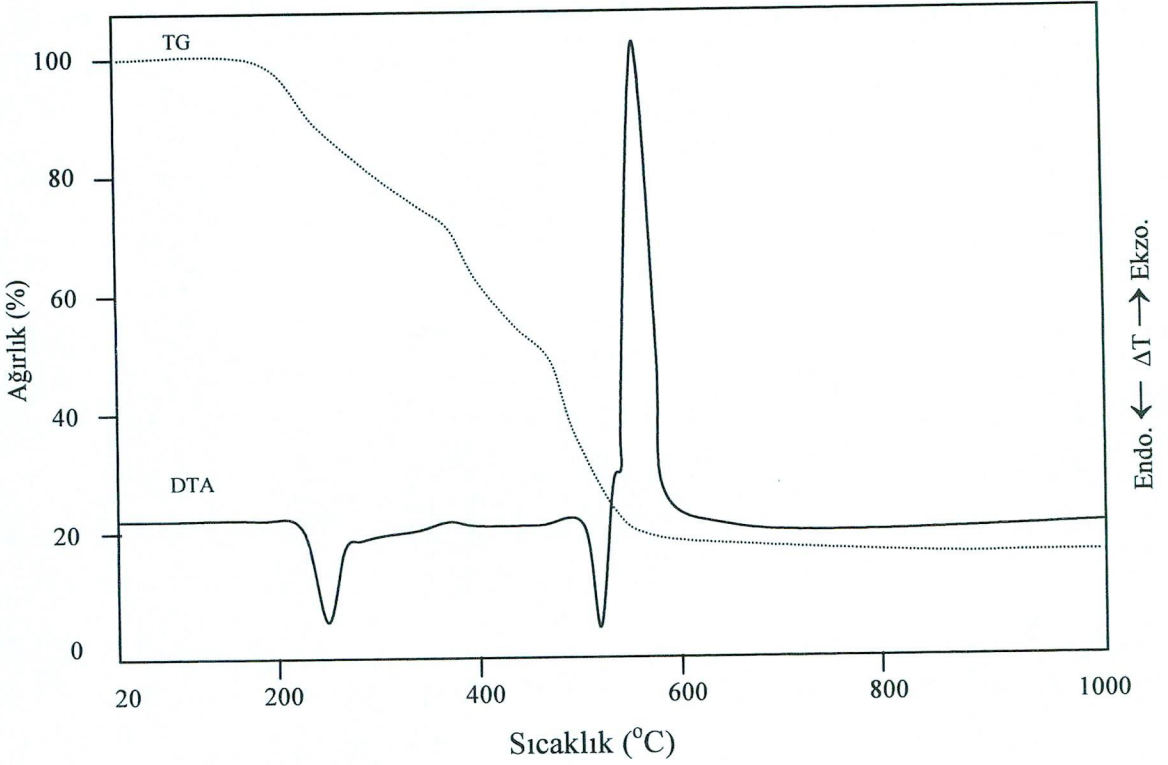
Şekil 3.13’ de verilen  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin  $230^\circ\text{C}$ ’ de erime noktasına sahip olduğu ve erimeyle birlikte kompleksin bozunmaya başladığı görüldü. TG eğrisinden komplekste devamlı bir kütle kaybı olduğu ve bozunmanın birbirini takip eden birçok basamakta gerçekleştiği belirlendi. Fakat DTA’ da  $400^\circ\text{C}$ ’ de gözlenen endotermik pik muhtemelen iki *ampy* ligandının ayrılması sonucunda oluştu.  $490^\circ\text{C}$ ’deki şiddetli ekzotermik pik *sac* ligandlarının bozunması sonucunda oluştu. Bozunma  $540^\circ\text{C}$ ’ de sona ermektedir ve oluşan siyah renkli son bozunma ürünün  $\text{CuO}$  olduğu tahmin edildi (bulunan = %88,5; hesaplanan = % 90,1).





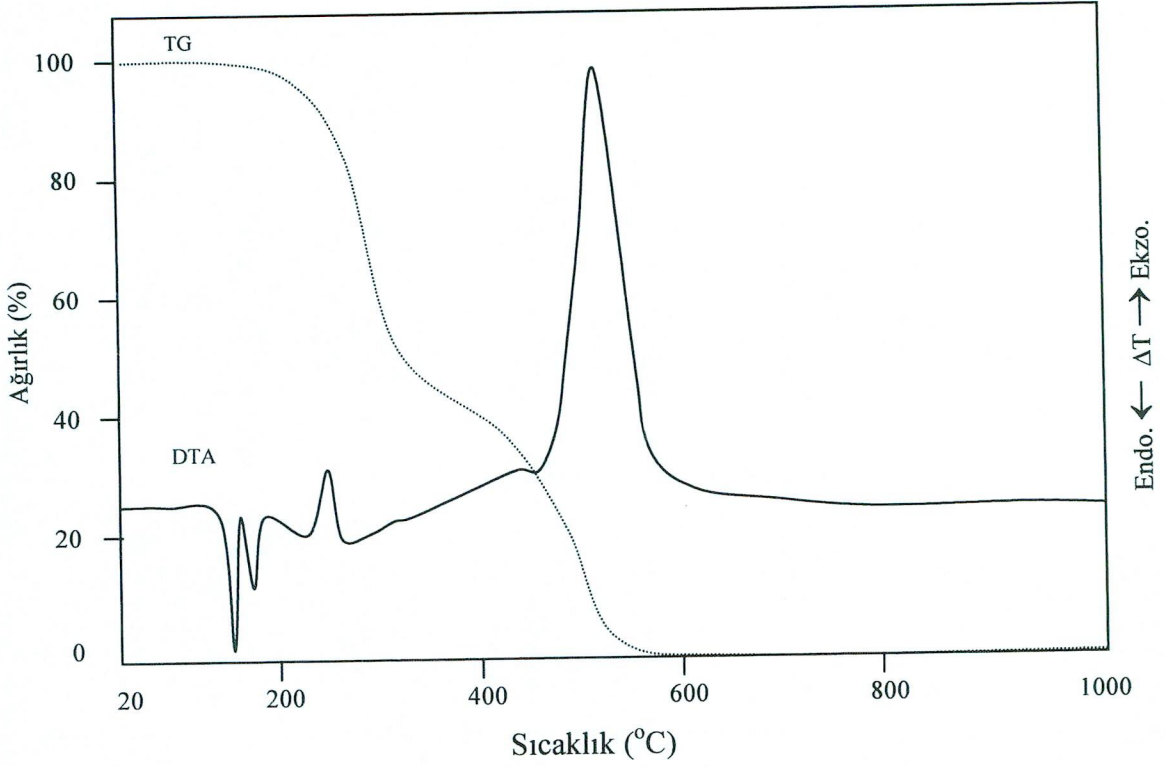
**Şekil 3.14.**  $[Zn(sac)_2(ampy)_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri ( $N_2$  atm)

Kompleksin, dinamik azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri Şekil 3.14'de görülmektedir. TG eğrisinde sürekli kütle kaybının olması ve kompleksin bozunmasının çok basamaklı olarak gerçekleşmesinden dolayı her bir basamağın kütle kaybı tam olarak hesaplanamaz. Buna rağmen DTA'da ard arda meydana gelen beş endotermik pik gözlenmektedir. Ortamda yeteri kadar oksijen olmamasından dolayı *sac* ligandının bozunması sonucu oluşan şiddetli ekzotermik pikler gözlenemedi. TG'de plato olmamasından dolayı bozunma ürününü olarak  $ZnO+C$  kaldığı belirlendi. (Toplam kütle kaybı bulunan = % 87,5 ; hesaplanan = % 87,9).



**Şekil 3.15.**  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 3.15’de verilen  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrilerinden kompleksin erime noktasına sahip olmadığı ve üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta 210-380°C aralığında yapıdan iki mol *ampy* ligandı endotermik olarak bozunmaktadır (bulunan = % 31,0 ; hesaplanan = % 31,2). Birbirini takip eden ikinci (385-470°C) ve üçüncü (476-575°C) basamakta 2 mol *sac* ligandı bir endotermik ve şiddetli ekzotermik basamakla bozunduğu belirlendi (bulunan = % 51,5 ; hesaplanan = % 50,3). Hesaplanan veriler tepkime sonucunda CdO’in oluştuğunu gösterir (Toplam kütle kaybı bulunan = %82,5 ; hesaplanan = % 81,5).



**Şekil 3.16.**  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

160 °C' ye kadar termik kararlılık gösteren  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin Şekil 3.16' da verilen termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 155°C' de erime noktasına sahip olduğu görüldü. Kompleks, 160-320°C aralığında iki *ampy* ve bir *sac* ligandını bir endotermik (176°C) ve bir ekzotermik (259°C) olayla kaybederek bozulmaktadır (bulunan= %49,9; hesaplanan= %50,9). Son basamakta 1 mol *sac* ligandı şiddetli ekzotermik reaksiyonla bozundu ve metalik cıva dönüşüm gerçekleşti. Bu sıcaklıkta oluşan elementel cıva yavaş bir şekilde buharlaşarak ortamdan ayrılmaya devam etmektedir (bulunan= %100,0; hesaplanan= %100,0).

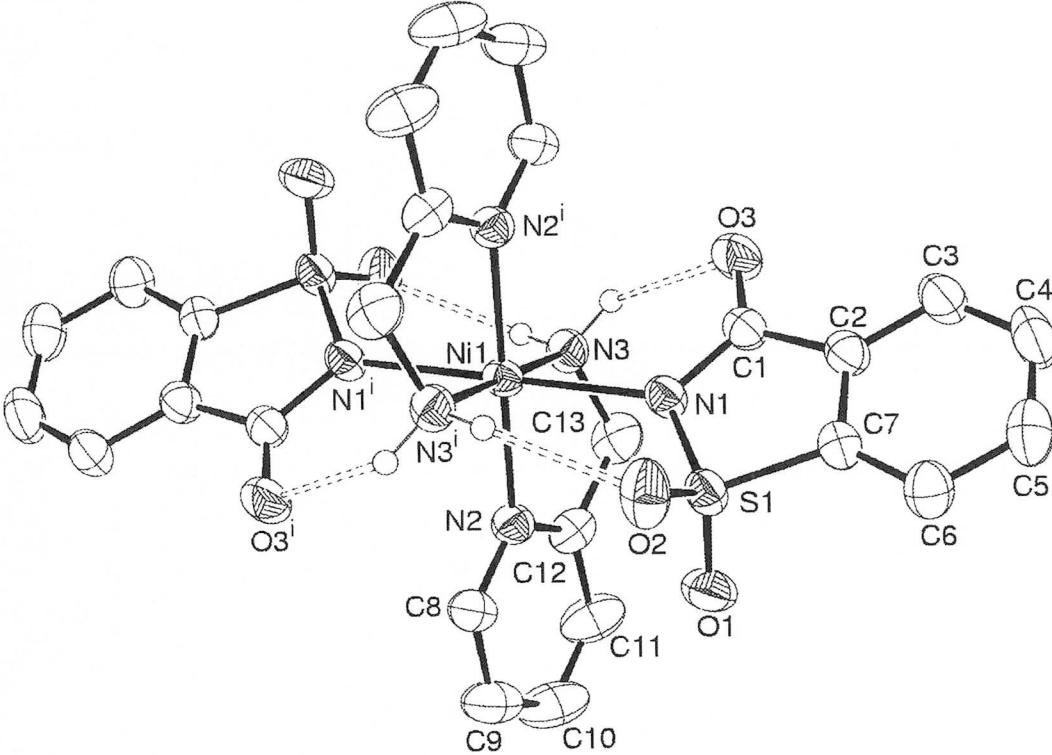
### 3.1.5. X-Işını Tek Kristal Çalışmaları

Uygun tek kristali elde edilebilen 6 *metal-sac-ampy* komplekslerinin { Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II), kurşun(II) kompleksleri } yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verilmiştir.

Bu bölümde nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II), kurşun(II) komplekslerinin kristal çalışması sonuçları sırasıyla tartışılacaktır.

#### [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.6'de verildi. Kompleksin molekül yapısı Şekil 3.17'de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.7'de yer almaktadır.



Şekil 3.17. [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

**Tablo 3.6.** [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ni(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni
Molekül ağırlığı (g/mol)	639,34
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Ortorombik
Uzay grubu	P b c a
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	9,1548(4)
<i>b</i> (Å)	13,8188(5)
<i>c</i> (Å)	21,4979(9)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	90,00
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2719,66(19)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,561
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,921
<i>F</i> (000)	1320
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,37 x 0,28 x 0,16
<i>θ</i> aralığı (°)	1,89 / 30,00
İndis aralıkları	h= ±12, k= ±19, l = -30/15
Toplanan yansıma	22611
Bağımsız yansıma	3966
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,728 – 0,867
<i>S</i>	0,971
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0309
w <i>R</i>	0,0850



[Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinde nikel(II) iyonu iki *ampy* ve iki *sac* ligandı tarafından oldukça bozulmuş oktahedral NiN<sub>6</sub> çevre oluşturacak şekilde koordine edilir. *Ampy* ligandları oktahedronun ekvatoryal düzleminde birbirlerine göre *trans* pozisyonunda yer alırken, *sac* ligandları da oktahedronun aksiyal düzleminin *trans* pozisyonunda yer alır. Nötral *ampy* ligandları azot atomları üzerinden metale beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde koordine olurken, *sac* ligandları da negatif yüklü azot atomu üzerinden metale koordine olur.

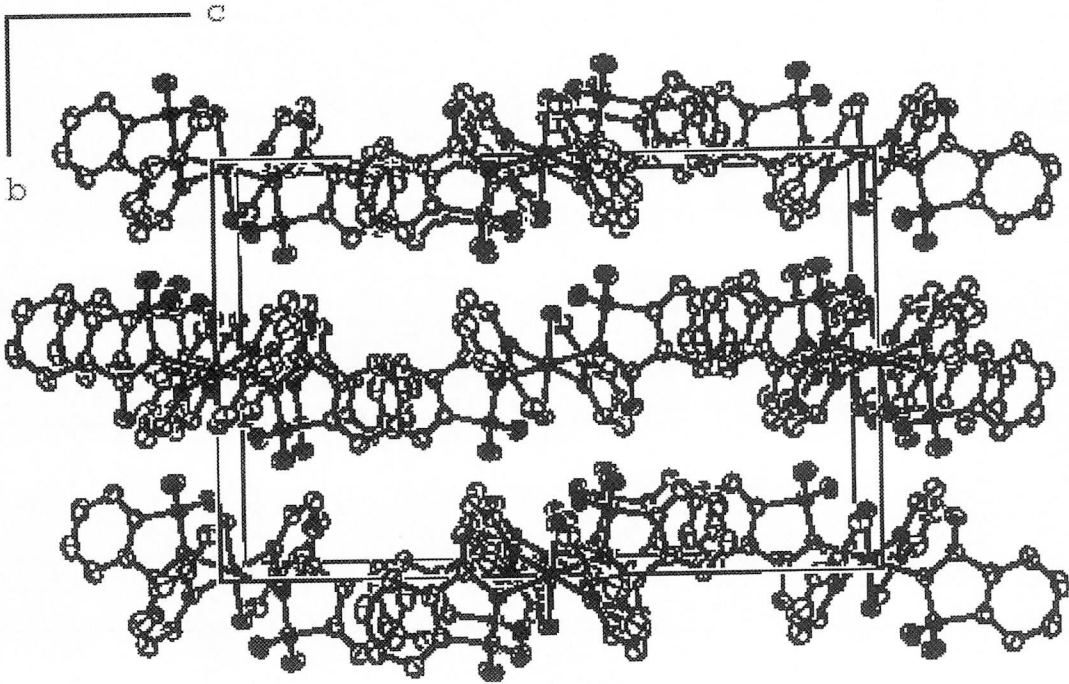
Komplekste Ni-N<sub>ampy</sub> bağ uzunluğu 2,0778(14) – 2,0868(13) Å, Ni-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,2383Å olarak belirlendi. Ni-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu, literatürde rapor edilen [Ni(sac)<sub>2</sub>(mpy)<sub>2</sub>] (2,131(5) Å) [63] kompleksinden daha uzundur. Nikel(II) iyonu etrafındaki oktahedral koordinasyonundaki bozulma, N2-Ni-N3 ve N2<sup>i</sup>-Ni-N3 *cis* açılarının 80,21(5) – 99,79(5)<sup>o</sup> arasında değişmesinden açıkça görülmektedir. Hem *ampy* hem de *sac* halkası düzlemseldir. C8, C9, C10, C11, C12, C13 ve N2 atomları *ampy* ligandı ile hemen hemen aynı düzlemdeyken; N3 atomu bu düzlemde 0,334 Å'luk bir sapma gösterir. *Sac* ve *ampy* düzlemleri arasındaki dihedral açı 81,46(5)<sup>o</sup> dir.

**Tablo 3.7.** [Ni(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Ni-N1	2,2383(13)	N2 <sup>i</sup> -Ni-N1		92,14(5)
Ni-N2	2,0778(14)	N2-Ni-N1		87,86(5)
Ni-N3	2,0868(13)	N3 <sup>i</sup> -Ni-N1		93,07(5)
N2-Ni-N3	80,21(5)	N3-Ni-N1		86,93(5)
N2 <sup>i</sup> -Ni-N3	99,79(5)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H1...O2 <sup>i</sup>	0,90	2,18	3,0156(19)	153
N3-H2...O3	0,90	2,32	3,0001(19)	133
N3-H2...O1 <sup>ii</sup>	0,90	2,49	3,1245(19)	128
C6-H6...O3 <sup>iii</sup>	0,93	2,41	3,271(2)	155

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

Komplekste, *ampy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomlarıyla, komşu *sac* anyonlarının karbonil oksijeni arasında C-H...O etkileşimi vardır. Yine amin grubunun hidrojen atomu ile *sac* ligantının sülfonil grubunun oksijen atomu arasında moleküler arası hidrojen bağı vardır. Moleküler arası hidrojen bağları kristal yapının kararlılığını sağlar.



Şekil. 3.18.  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

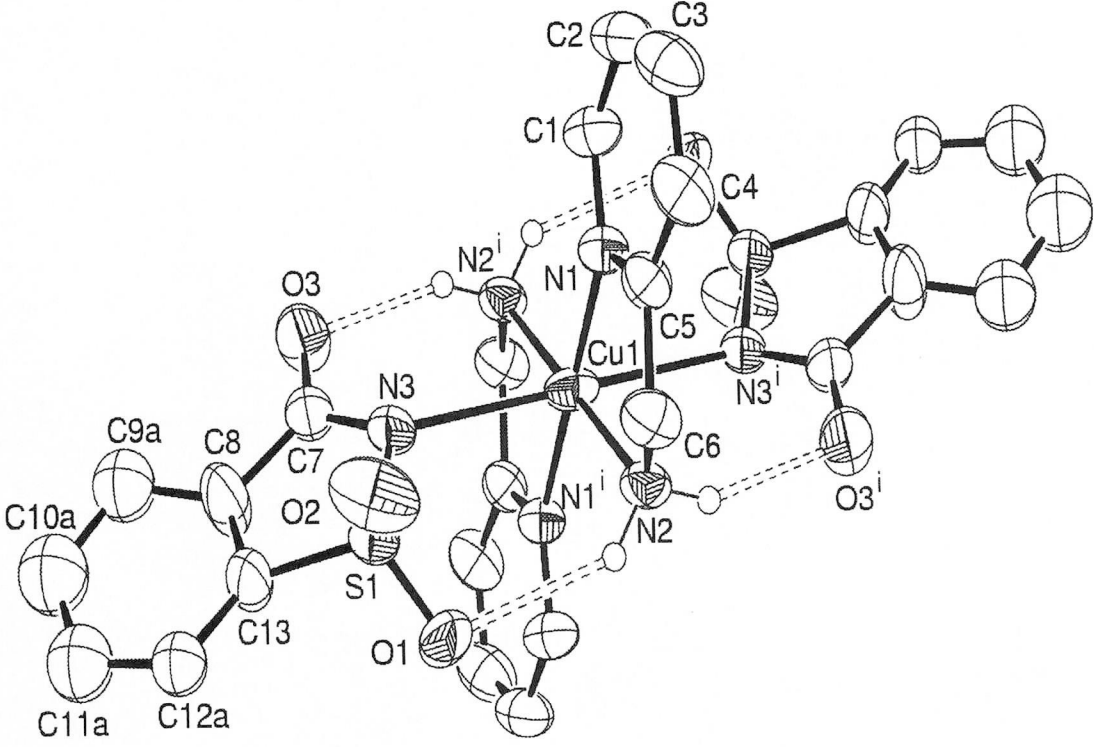
### $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$ kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.8’de verildi. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.9’da yer almaktadır.

**Tablo 3.8.** [Cu(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Cu(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu1
Molekül ağırlığı (g/mol)	644,18
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	P -1
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	7,8072(16)
<i>b</i> (Å)	8,4205(17)
<i>c</i> (Å)	11,336(2)
<i>α</i> (°)	96,54(3)
<i>β</i> (°)	95,52(3)
<i>γ</i> (°)	106,38(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	703,9(2)
<i>Z</i>	1
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,520
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,976
<i>F</i> (000)	331
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,47 x 0,43 x 0,16
<i>θ</i> aralığı(°)	1,82 / 27,50
İndis aralıkları	h=±10, k=-10/8, l= ±14
Toplanan yansıma	6093
Bağımsız yansıma	3199
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,657– 0,860
<i>S</i>	1,041
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0422
w <i>R</i>	0,0487





**Şekil 3.19.**  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin molekül yapısı

Molekül yapısı Şekil 3.19' da verilen  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinde bakır(II) kationuna iki *sac* ve nötral *ampy* ligandı oktahedral  $\text{CuN}_6$  çevresini oluşturacak biçimde koordine olur.

Bakır(II) kompleksinde; *ampy* ligantları azot atomlarını kullanarak metale beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde koordine olur. *Sac* ligantları ise en yaygın bağlanma şekli olan azot atomları üzerinden metale koordine olur. Her iki *ampy* ve *sac* ligandları oktahedral geometrinin *trans* pozisyonunda yer alır. *Sac* ligandının fenil halkasındaki C9, C10, C11 ve C12 karbon atomları düzensizlik gösterirler ve düzensiz atomlar her iki pozisyonda eşit miktarda (%50- %50) bulunur.

Komplekste  $\text{Cu-N}_{\text{ampy}}$  bağ uzunluğu  $2,000(2) - 2,025(2)$  Å,  $\text{Cu-N}_{\text{sac}}$  bağ uzunluğu  $2,662(2)$  Å olarak belirlendi. Kompleksteki  $\text{Cu-N}_{\text{sac}}$  bağlarının  $\text{Cu-N}_{\text{ampy}}$  bağlarından daha uzun olduğu görülmektedir.  $\text{Cu-N}_{\text{sac}}$  atomları boyunca oktahedral geometri tetragonal uzama şeklinde bozunmaktadır.  $\text{Cu-N}_{\text{sac}}$  bağında meydana gelen uzama VIS spektrumunda da gözlenen Jahn-Teller etkisinin bir sonucudur.  $\text{Cu-N}_{\text{sac}}$  bağ

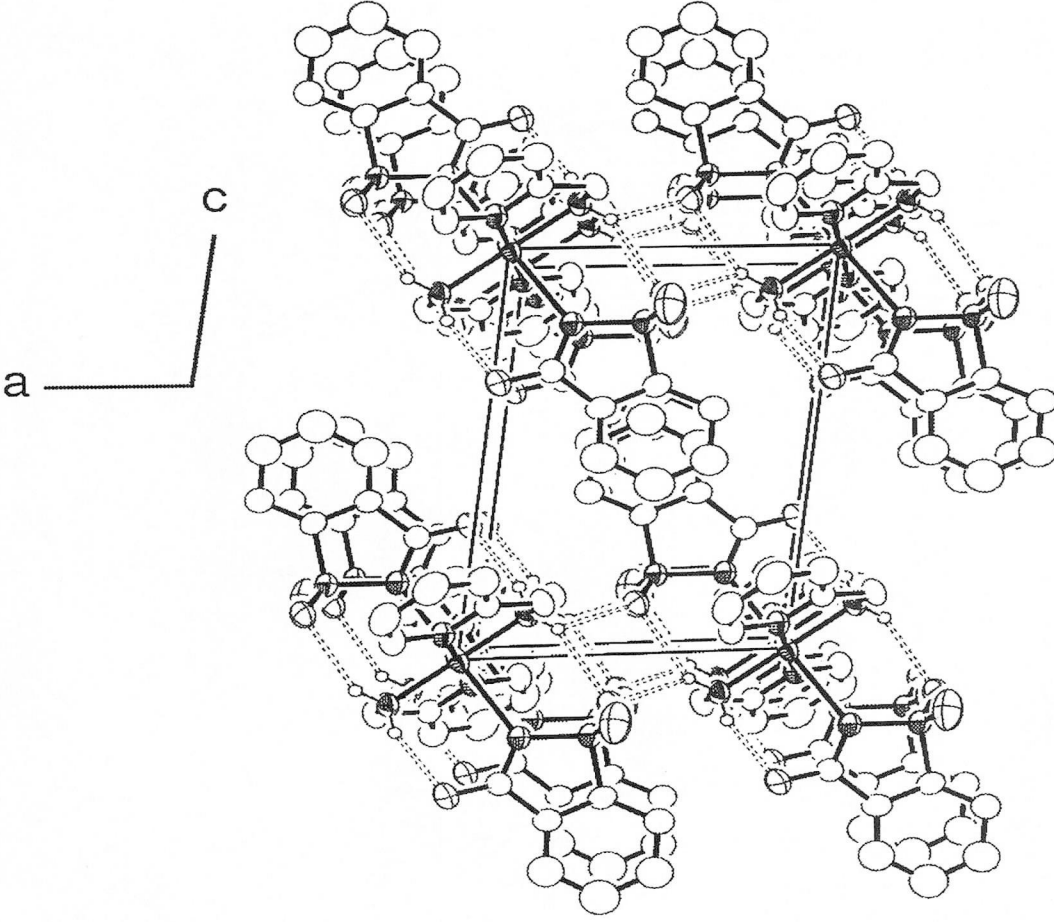
uzunluğu literatürde rapor edilen  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bipym})(\text{bipym})_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{sac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2,045 Å) [48] ve  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dea})(\text{sac})_2]$  (1,9792(13) Å) [58] komplekslerindeki değerlerden daha uzun olduğu görülmektedir. İdeal oktahedral geometriden sapmalar N1-Cu-N2, N1-Cu-N3, N2-Cu-N3 bağ açılarından oldukça bellidir. Açılar sırasıyla  $97,58(9)^\circ$ ,  $93,99(8)^\circ$ ,  $93,15(8)^\circ$  dir. *Sac* ve *ampy* ligandları önemli ölçüde düzlemseldir. N2 atomu *ampy* halka düzleminde 0,461 Å'luk bir sapma gösterir. *Ampy* halkası ve disorder *sac* düzlemi arasındaki dihedral açılar; *sac(a)-ampy* için  $59,78(11)^\circ$  ve *sac(b)-ampy* için  $45,91(12)^\circ$  dir.

Komplekste, *ampy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomlarıyla, komşu *sac* anyonlarının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında zayıf C-H...O etkileşimi vardır. Yine amin grubunun hidrojen atomu ile *sac* ligandının sülfonil grubunun oksijen atomu arasında moleküler arası hidrojen bağı vardır. Piridin halkaları arasında  $\pi\text{-}\pi$  etkileşimi vardır [ $\text{Cg}\cdots\text{Cg}_i$  3,637(2)Å, (i) = -x, 1-y, -z].

**Tablo 3.9.**  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å) ve açılar ( $^\circ$ )				
Cu-N1	2,025(2)	N1-Cu-N3		93,99(8)
Cu-N2	2,000(2)	N1-Cu-N3 <sup>i</sup>		86,01(8)
Cu-N3	2,662(2)	N2-Cu-N3		93,15(8)
N1-Cu-N2 <sup>i</sup>	97,58(9)	N2-Cu-N3 <sup>i</sup>		86,85(8)
N1-Cu-N2	82,42(9)			
Hidrojen bağları				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) ( $^\circ$ )
N2-H1...O1	0,90	2,39	3,139(3)	140
N2-H1...O1 <sup>ii</sup>	0,90	2,32	3,034(3)	137
N2-H2...O3 <sup>i</sup>	0,90	2,08	2,897(3)	151
C2-H2A...O2 <sup>iii</sup>	0,93	2,56	3,422(4)	154
C12B-H12B...O3 <sup>iv</sup>	0,93	2,44	3,313(7)	156

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



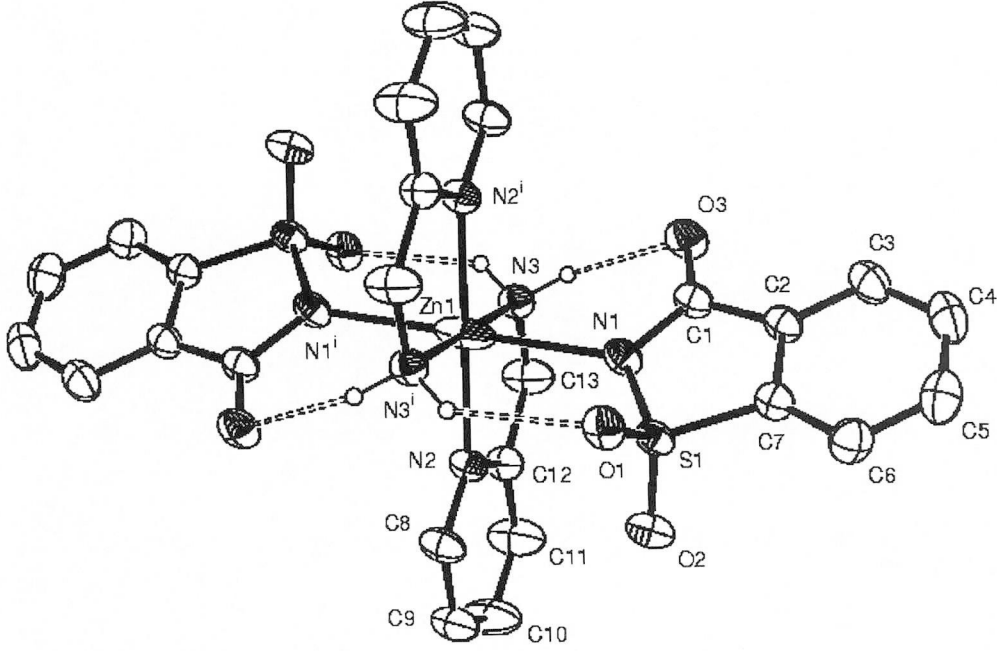
Şekil 3.20. [Cu(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin birim hücre içeriği

### [Zn(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.10'da yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.11'de, molekül yapısı Şekil 3.21'de, birim hücre içeriği Şekil 3.22'de verildi.

**Tablo 3.10.**  $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	$[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$
Basit formül	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn}$
Molekül ağırlığı (g/mol)	646,00
$T$ (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	$\text{MoK}_\alpha$ (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/c
Birim hücre boyutları	
$a$ (Å)	7,4169(4)
$b$ (Å)	21,5662(10)
$c$ (Å)	8,7502(4)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	90,257(1)
$\gamma$ (°)	90,00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1399,62(12)
$Z$	2
$D_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,533
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,08
$F$ (000)	664
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,46 x 0,41 x 0,20
$\theta$ aralığı (°)	2,5 / 29,2
İndis aralıkları	$h = \pm 10, k = \pm 30, l = \pm 12$
Toplanan yansıma	14105
Bağımsız yansıma	4077
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,637 – 0,813
$S$	0,99
$R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,041
$wR$	0,111



**Şekil 3.21.**  $[Zn(sac)_2(ampy)_2]$  kompleksinin molekül yapısı

$[Zn(sac)_2(ampy)_2]$  kompleksinde çinko(II) iyonu iki negatif *sac* ligandı ve iki nötral *ampy* ligandı tarafından koordine edilir. Her bir çinko(II) iyonu, ikisi *sac* ligandından diğer dördü *ampy* ligandından gelen altı azot atomu tarafından oluşturulan oktahedral geometriye sahiptir. Çinko(II) iyonu oktahedronun simetri merkezinde yer alır. *Ampy* ligandları tüm verici gruplarını kullanarak çift dişli ligant özelliği sergiler. *Ampy* ligandları iki amin azot atomunu kullanarak çinko(II) iyonlarını simetrik bir şekilde beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturarak koordine eder. İki *ampy* ligandı oktahedral geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken; *sac* ligandları da *trans* pozisyonunda yer alır. *Sac* ligandları düzlemseldir. C1-C7, N1, O3 ve S1 atomları düzlemden 0,014 Å luk bir sapma gösterir. *Ampy* ligandları da düzlemseldir. N3 atomu ile C8, C9, C10, C11, C12 ve C13 atomları düzlemden 0,013 Å luk bir sapma gösterirler. *Ampy* ve *sac* ligandlarının düzlemleri arasındaki dihedral açı  $89,67(7)^\circ$  dir.



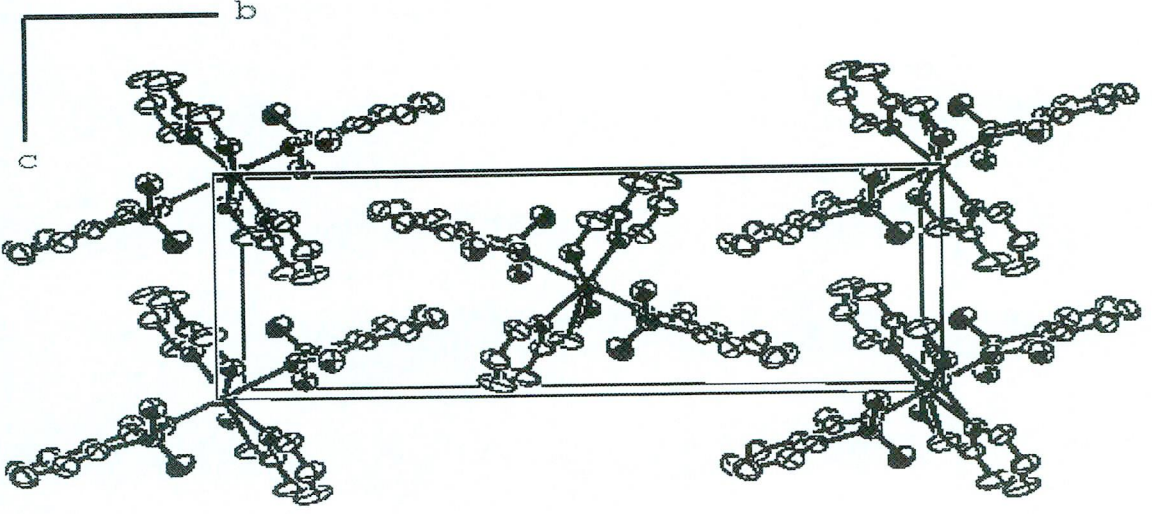
Komplekste Zn-N<sub>ampy</sub> bağ uzunluğunun 2,046(3)-2,161(3) Å arasında ve Zn-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğunun da 2,188(2)-2,700(2) Å olduğu belirlendi. Zn-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu literatürde yer alan [Zn(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (2,157 Å) [6] ve [Zn(sac)<sub>2</sub>(mpy)<sub>2</sub>] (2,1167 Å) [64] komplekslerindeki Zn-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğundan daha uzundur. *Cis* açılar N2-Zn-N3 ve N2-Zn-N3<sup>i</sup> 80,46(7)<sup>o</sup>-99,54(7)<sup>o</sup> aralığında değişmektedir. Bu da ideal oktahedral geometriden sapma olduğunun göstergesidir.

Kompleks, *ampy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında bulunan molekül içi hidrojen bağı ile kararlı kılınır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomlarıyla, komşu *sac* anyonlarının sülfonil oksijeni arasında da zayıf C-H...O etkileşimi meydana gelir.

**Tablo 3.11.** [Zn(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)				
Zn-N1	2,188(2)	N1 <sup>i</sup> -Zn-N3		93,27(7)
Zn-N1 <sup>i</sup>	2,700(2)	N1-Zn-N3		86,75(7)
Zn-N2	2,146(3)	N2-Zn-N3		80,46(7)
Zn-N2 <sup>i</sup>	2,161(3)	N2-Zn-N3 <sup>i</sup>		99,54(7)
Zn-N3	2,046(3)	N1-Zn-N2 <sup>i</sup>		91,38(7)
Zn-N3 <sup>i</sup>	2,095(3)	N1-Zn-N2		88,62(7)
Hidrojen bağları				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H1...O1 <sup>i</sup>	0,90	2,32	3,074(3)	141,9
N3-H2...O3	0,90	2,24	3,048(3)	149,4
C8-H8...O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,41	3,337(3)	171,5

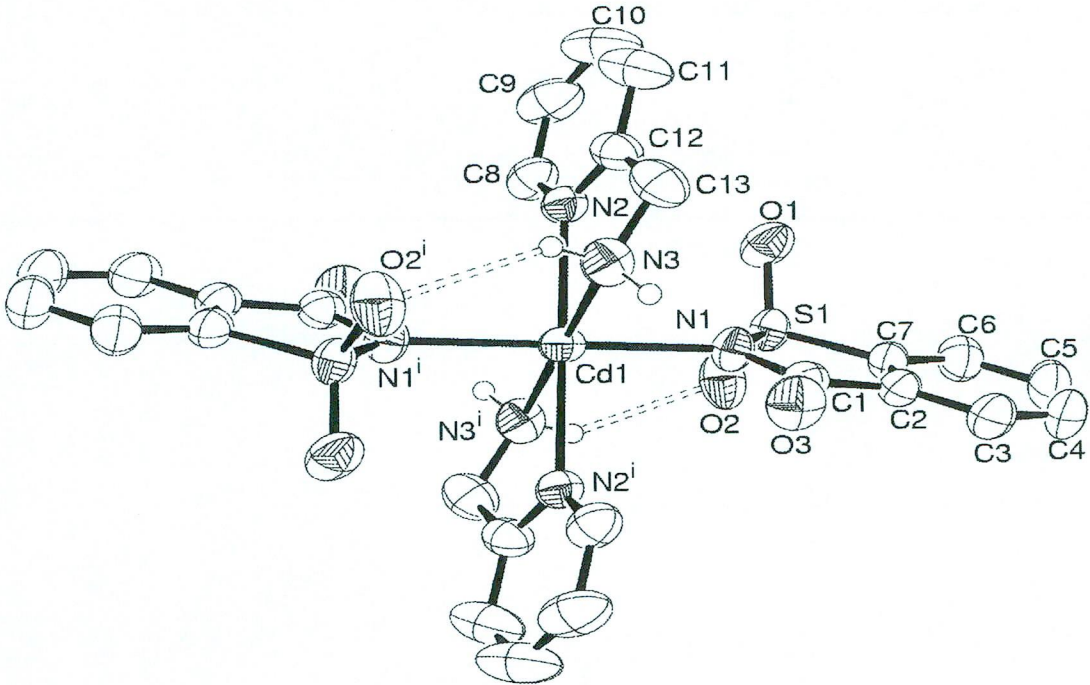
Simetri kodları: (i)1- x,1-y,1-z; (ii)- x,1-y,1-z.



Şekil 3.22.  $[Zn(sac)_2(ampy)_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

### $[Cd(sac)_2(ampy)_2]$ kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.12’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.13’de, molekül yapısı Şekil 3.23’de, birim hücre içeriği Şekil 3.24’de verildi.



Şekil 3.23.  $[Cd(sac)_2(ampy)_2]$  kompleksinin molekül yapısı



**Tablo 3.12.** [Cd(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Cd(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cd
Molekül ağırlığı (g/mol)	693,04
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Ortorombik
Uzay grubu	P b c a
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	9,5018(4)
<i>b</i> (Å)	13,7640(6)
<i>c</i> (Å)	21,7454(9)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	90,00
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2843,9(2)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,619
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,966
<i>F</i> (000)	1400
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,49 x 0,38 x 0,24
<i>θ</i> aralığı (°)	1,87 / 30,00
İndis aralıkları	h=-13 / 12, k= ±19, l= ±30
Toplanan yansıma	33551
Bağımsız yansıma	4157
Absorpsiyon düzeltilmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,650– 0,802
<i>S</i>	1,014
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0248
w <i>R</i>	0,0406

Kadmiyum(II) iyonu iki *sac* ve iki nötral *ampy* ligandı tarafından koordine edilir. Her bir kadmiyum(II) iyonu, ikisi *sac* ligandından diğer dördü *ampy* ligandından gelen altı azot atomu tarafından oluşturulan oktahedral geometriye sahiptir ve kadmiyum(II) iyonu oktahedronun simetri merkezinde yer alır.

*Ampy* ligandları tüm verici gruplarını kullanarak çift dişli ligant özelliği sergiler. *Ampy* ligandları iki azot atomunu kullanarak kadmiyum(II) iyonlarını simetrik bir şekilde beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturarak koordine eder. İki *ampy* ligandı oktahedral geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken; *sac* ligandları da *trans* pozisyonunda yer alır.

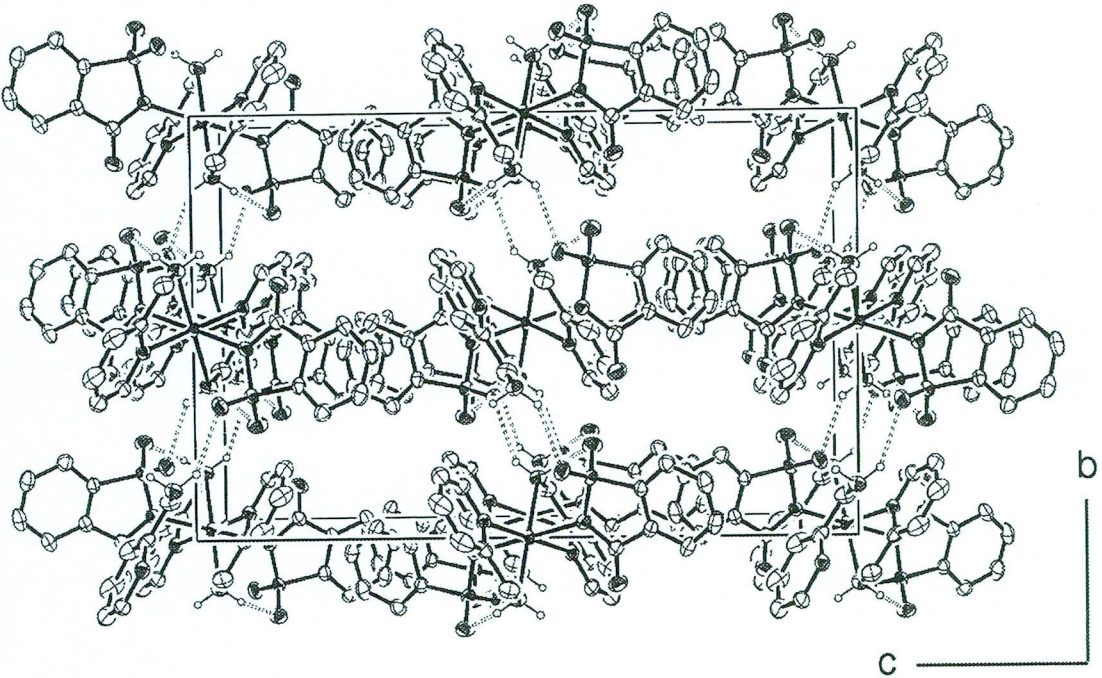
Cd-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,4248(14) Å olarak belirlendi. Bu değer literatürde rapor edilen [Cd(sac)<sub>2</sub>(pyet)<sub>2</sub>] (2,3965 – 2,3297 Å) [72] ve [Cd(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(dmsO)(pyet)] (2,3585 Å) [72] komplekslerindeki Cd-N<sub>sac</sub> bağ uzunluklarından daha uzundur. Cd-N<sub>ampy</sub> bağ uzunlukları ise 2,3158(14)-2,3189(16) Å dur. Komplekte ideal oktahedral geometriden sapma en çok N2-Cd-N3 (73,26(6)<sup>o</sup>) ve N2-Cd-N3<sup>i</sup> (106,74(6)<sup>o</sup>) bağ açısında gözlenmektedir. *Sac* ve *ampy* ligandları düzlemseldir. *Ampy* ligandının aminometil grubunun C atomu piridin halkası düzlemi ile aynı düzlemde iken; *ampy* ligandının piridin halkasının N atomu düzlemden 0,360(4) Å'luk bir sapma gösterir. *Sac* ve *ampy* ligandları arasındaki dihedral açılar 76,53(5)<sup>o</sup> dir.

Kompleks, *ampy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında bulunan molekül içi hidrojen bağı ile kararlı kılınır. Aynı zamanda amin H atomları, komşu *sac* anyonlarının sülfonil oksijeni arasında güçlü N-H...O etkileşimi oluşur. Hidrojen bağı zincirleri Vander Waals etkileşimiyle birarada tutulurlar.

**Tablo 3.13.**  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

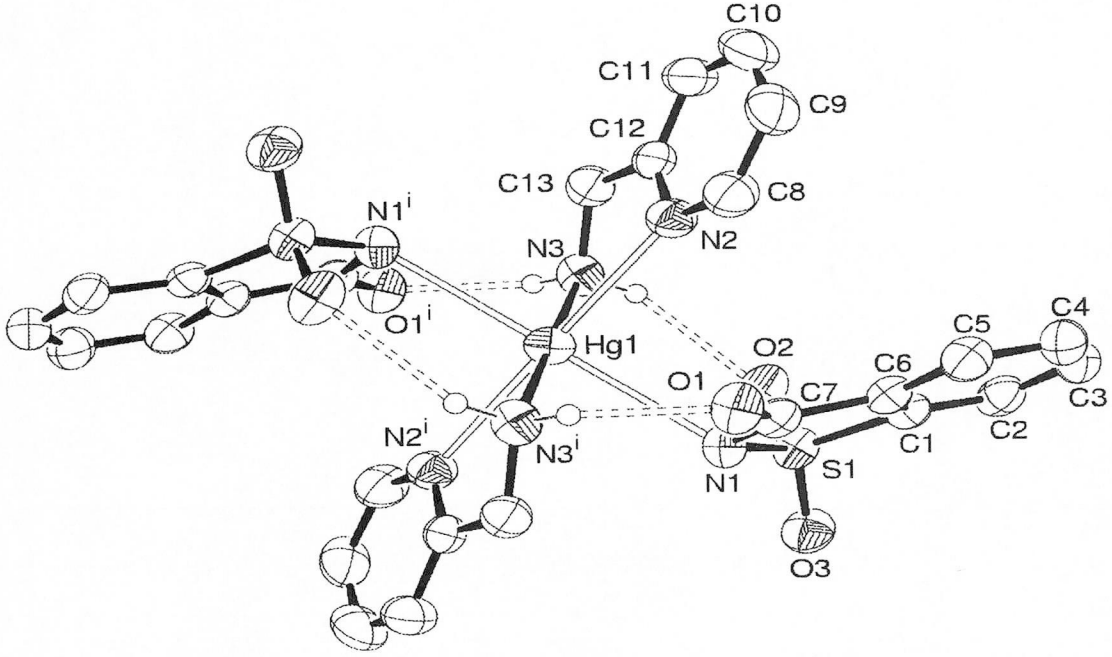
<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Cd-N1	2,4248(14)	N1-Cd-N3 <sup>i</sup>	92,03(5)	
Cd-N2	2,3158(14)	N1-Cd-N3	87,97(5)	
Cd-N3	2,3189(16)	N2-Cd-N3 <sup>i</sup>	106,74(6)	
N1-Cd-N2 <sup>i</sup>	92,87(5)	N2-Cd-N3	73,26(6)	
N1-Cd-N2	87,13(5)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H1...O2 <sup>i</sup>	0,90	2,44	3,205(2)	142
N3-H2...O1 <sup>ii</sup>	0,90	2,28	3,051(2)	144
C6-H6...O3 <sup>iii</sup>	0,93	2,45	3,308(2)	154

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

**Şekil 3.24.**  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

### [Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristallografik parametreleri Tablo 3.14’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.15’de, molekül yapısı Şekil 3.25’de, birim hücre içeriği Şekil 3.26’da verildi.



Şekil 3.25. [Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

[Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksinde civa(II) iyonu, iki *ampy* ve iki *sac* ligandı tarafından oktahedral koordinasyon oluşturacak şekilde koordine edilir ve HgN<sub>6</sub> koordinasyon çevresine sahiptir. *Ampy* ligandları oktahedral geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alırken; *sac* ligandları aksiyal pozisyonunda yer alır. Nötral *ampy* ligandları azot atomları üzerinden metale beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde koordine olur. *Sac* ligandları da negatif yüklü azot atomu üzerinden metale koordine olur. Komplekste Hg-N<sub>ampy</sub> bağ uzunluğu 2,122(2) – 2,608 (2) Å, Hg-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,796(2) Å olarak belirlendi ve bu değer [Hg(sac)<sub>2</sub>(pyet)] (2,117 - 2,182 Å) [73] kompleksindeki Hg-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğundan oldukça uzundur. Hg-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğunun oldukça uzun olması, *sac* ligandının civa(II) iyonuna zayıf bir şekilde koordine olduğunu gösterir.

**Tablo 3.14.** [Hg(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Hg(sac) <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Hg
Molekül ağırlığı (g/mol)	781,22
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/c
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	10,8274(4)
<i>b</i> (Å)	16,4903(6)
<i>c</i> (Å)	7,7889(3)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	99,500(1)
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1371,61(9)
<i>Z</i>	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,892
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	5,817
<i>F</i> (000)	764
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,34 x 0,31 x 0,17
<i>θ</i> aralığı (°)	1,91 / 32,51
İndis aralıkları	h=±16, k= -23/24, l= -14/8
Toplanan yansıma	15700
Bağımsız yansıma	4968
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,242– 0,438
<i>S</i>	0,923
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0208
w <i>R</i>	0,0472

Civa(II) iyonu etrafındaki oktahedral koordinasyonundaki bozunma *cis* açılarının  $109,22(6) - 70,78(6)^\circ$  arasında değişmesinden açıkça görülmektedir. İdeal geometriden sapma en fazla N2-Hg-N3 arasındaki açılarda gözlenmektedir ( $109,22(6)^\circ$ ). *Sac* ve *ampy* ligandlarının halka sistemleri önemli ölçüde düzlemseldir. *Ampy* ligandının aminometil grubunun C13 atomu piridin halkası ile aynı düzlemde iken; N3 atomu *ampy*'nin piridin halkası düzleminden  $0,376(3) \text{ \AA}$ 'luk bir sapma gösterir. *Sac* ve *ampy* ligandları arasındaki dihedral açı  $71,2^\circ$  dir.

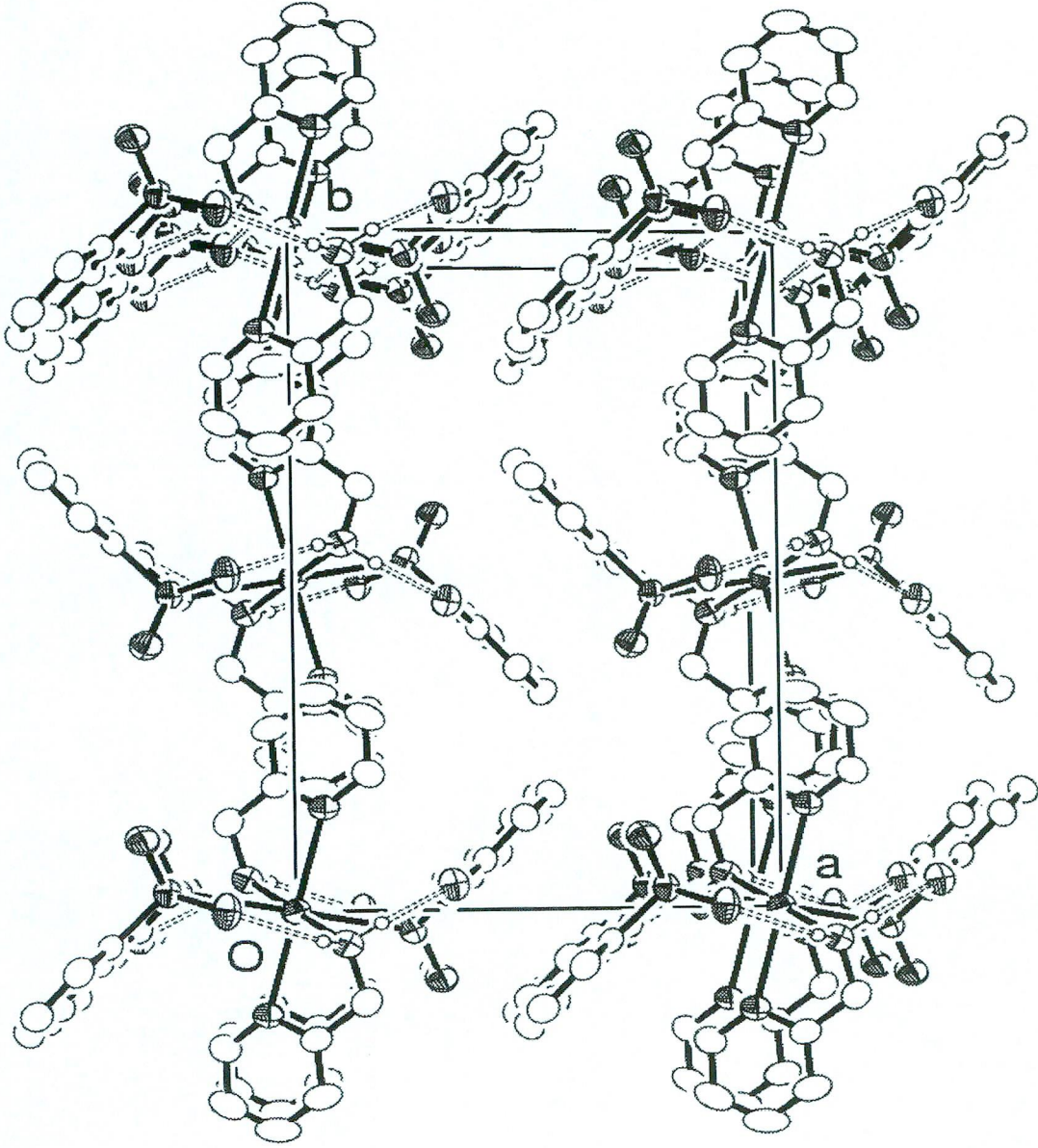
Komplekste, *ampy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının sülfonil oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomlarıyla, komşu *sac* anyonlarının sülfonil oksijeni arasında zayıf C-H...O etkileşimi vardır. Yine amin grubunun hidrojen atomu ile *sac* ligandının sülfonil grubunun oksijen atomu arasında moleküler arası hidrojen bağı vardır. Piridin halkaları arasında zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vardır [ $\text{Cg}\cdots\text{Cg}^i$   $3,925(2)\text{\AA}$ , (i): x, 1/2-y, z-1/2].

**Tablo 3.15.**  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Hg-N1	2,796(2)	N1-Hg-N3		103,21(6)
Hg-N2	2,608 (2)	N1 <sup>i</sup> -Hg-N3		76,79(6)
Hg-N3	2,122(2)	N2-Hg-N3 <sup>i</sup>		109,22(6)
N1 <sup>i</sup> -Hg-N2	95,57(5)	N2-Hg-N3		70,78(6)
N1-Hg-N2	84,43(5)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H3A...O2	0,90	2,35	3,142(2)	146
N3-H3A...O2 <sup>i</sup>	0,90	2,36	2,951(2)	123
N3-H3B...O1 <sup>ii</sup>	0,90	2,11	2,872(2)	142
C2-H2...O1 <sup>iii</sup>	0,93	2,53	3,437(3)	166
C8-H8...O1	0,93	2,56	3,305(3)	137

Simetri kodları: (i)- x,-y,-1-z; (ii)- x,-y,-z ; (iii)x,y,-1+z



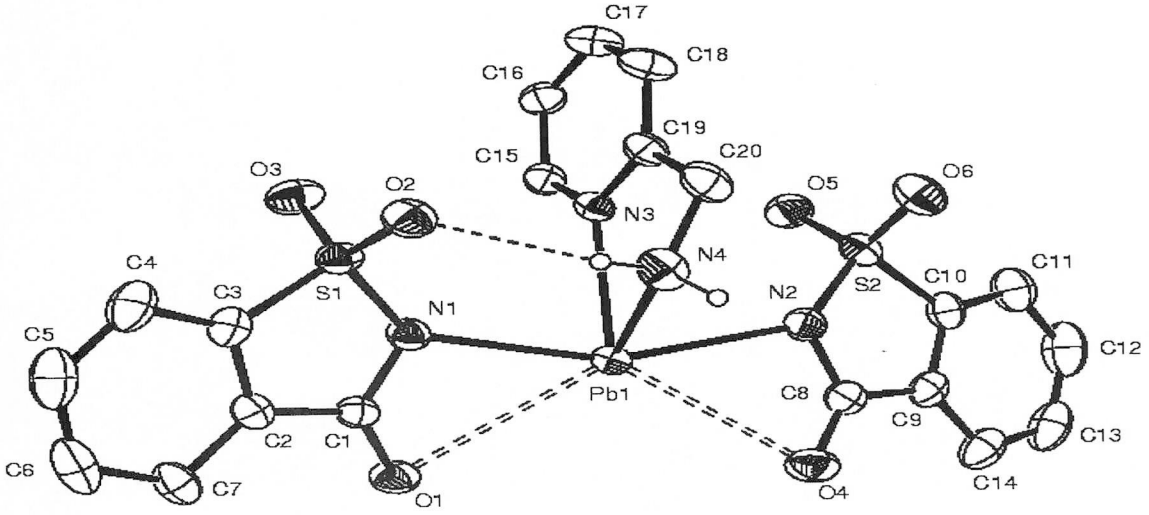


Şekil 3.26.  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{ampy})_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

### $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})_n]$ kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristallografik parametreleri Tablo 3.16’da yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.17’de, molekül yapısı Şekil 3.27’de, birim hücre içeriği Şekil 3.29’da verildi.





Şekil3.27.  $[Pb(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksinin molekül yapısı

Şekil 3.27’de polimerik kurşun(II) kompleksinin asimetric birimi gösterilmektedir. Kurşun(II) iyonu, 8 koordinasyonlu geometriye ve  $PbN_4O_4$  koordinasyon çevresine sahiptir.  $[Pb(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  polimerik kompleksinde; kurşun(II) iyonu oldukça bozulmuş çift şapkalı trigonal antiprizma koordinasyonuna sahiptir.

Polimerik yapıda ki  $[Pb(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksinde polimerizasyon *sac* ligandının karbonil oksijen atomunun iki komşu kurşun(II) iyonu arasında köprü görevi yapması sonucunda oluşur.  $PbN_4O_4$  koordinasyon çevresindeki dört oksijen atomu, dört *sac* (ikisi diğer birimden) ligandına aittir. CO oksijenleri hem aynı koordinasyon küresindeki kurşun merkezine hem de komşu birimlerdeki kurşun iyonuna koordine olur. Yani kurşun iyonları arasında köprü görevi üstlenmiştir. Dört N atomunun iki tanesi *ampy* ligandına ve iki tanesi de iki *sac* ligandına aittir.

**Tablo 3.16.**  $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	$[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$
Basit formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Pb}$
Molekül ağırlığı (g/mol)	679,68
$T$ (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	$\text{MoK}_\alpha$ (grafit monokromatörlü) / 0,71069 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/c
Birim hücre boyutları	
$a$ (Å)	7,2988(4)
$b$ (Å)	13,0826(6)
$c$ (Å)	23,5873(12)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	94,617(1)
$\gamma$ (°)	90,00
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2245,0(2)
$Z$	4
$D_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,011
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7,747
$F$ (000)	1304
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,27 x 0,23 x 0,15
$\theta$ aralığı (°)	1,73/ 30,00
İndis aralıkları	$h = \pm 10, k = \pm 18, l = \pm 33$
Toplanan yansıma	27668
Bağımsız yansıma	6543
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,185– 0,312
$S$	0,930
$R$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0263
$wR$	0.0525

*Sac* ligandının ikisi de çift dişli (N, O) ve köprü ligandı olarak davranır. *Ampy* ligandı her iki N atomu ile metale koordine olur ve çift dişli ligant özelliği sergiler. Kurşun(II) iyonu etrafında her bir *ampy* ligandı beş üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde koordine olur. Kurşun(II) iyonları arasında *sac* ligandları hem dört üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturarak çift dişli ligant özelliğini, hem de komşu birimlerdeki kurşun(II)' ye koordine olarak köprü ligant özelliğini sergiler. *Sac* ligandlarının karbonil gruplarının bikoordinasyon özelliği  $[Pb(pym)(\mu-sac)_2]$  kompleksinde de gözlenmiştir [67].

İki  $Pb-N_{ampy}$  bağ uzunlukları hemen hemen aynıdır.  $Pb-N_{sac}$  bağ uzunlukları yaklaşık 2,578(3) Å ile 2,630(3) Å dur ve  $[Pb(H_2O)(\mu-OAc)(\mu-sac)]_n$  [82] kompleksindeki değerlerle benzerdir.

$Pb-O_{sac}$  bağ uzunlukları 2,715(2) Å ile 3,208(2) Å dur. (Kurşun(II) iyonu ile iki karbonil oksijen atomu arasında güçlü [2,715(2) Å ve 2,764(2) Å] ve iki karbonil oksijen atomu ile zayıf [3,137(3) Å ve 3,208(2) Å] bağ uzunlukları vardır. Sonuç olarak; köprü  $Pb-O_{sac}$  bağı güçlü, oysa şelat  $Pb-O_{sac}$  bağı oldukça zayıftır. Komşu  $Pb(1)-Pb(1)^i = 4,4490$  Å ve  $Pb(1)-Pb(1)^{ii} = 4,4679$  Å dur ve diğer polimerik  $Pb(II)-sac$  komplekslerindeki değerlerle benzerdir.

$-Pb-O-Pb-O-$  köprü iskeleti düzlemseldir ve köprü açıları  $Pb-O_4-Pb^{ii}$  ve  $O_4-Pb-O_4^i$  98,71(8)° ve 81,29(8)° dir.

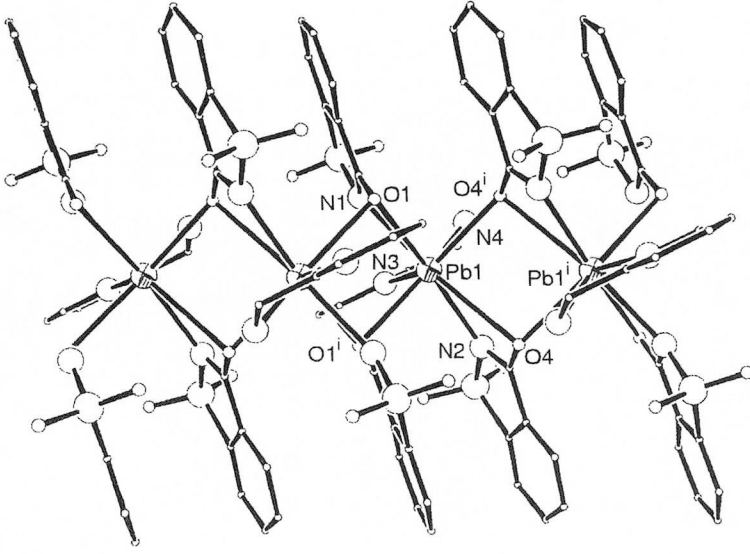
*Sac* ve *ampy* ligandları düzlemseldir. *Ampy* de C20 atomu piridin halkaları ile aynı düzlemedir. Fakat N3-C19-C20-N4 bükülme açısı (21,3°), N4 atomunun düzlemden az miktar saptığını gösterir.

Zincirlerin  $N-H \cdots O_{sulfonil}$  ve  $C_{ampy}-H \cdots O_{sulfonil}$  hidrojen bağları ile bağlanması ile üç boyutlu yapı oluşur. *Ampy*' nin amin H atomu ve *sac* ligandının fenil H atomu ile komşu sülfonil O atomu arasında molekül içi ve molekül içi zincir H-bağı bulunur.

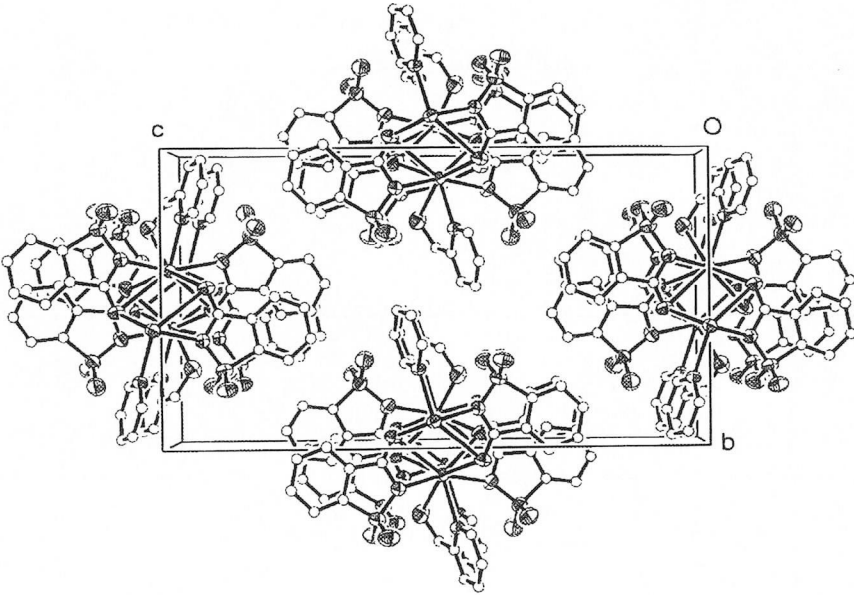
**Tablo 3.17.**  $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Pb-N1	2,578(3)	N3-Pb-N4		66,63(9)
Pb-N2	2,630(3)	N1-Pb-O1		44,56(7)
Pb-N3	2,481(2)	N1-Pb-O4		156,22(8)
Pb-N4	2,443(3)	N2-Pb-O1		155,23(8)
Pb-O1	3,208(2)	N2-Pb-O4		45,35(8)
Pb-O4	3,137(3)	N3-Pb-O1		120,24(7)
Pb-O1 <sup>ii</sup>	2,764(2)	N3-Pb-N2		124,14(7)
Pb-O4 <sup>i</sup>	2,715(2)	N4-Pb-O1		147,64(8)
Pb-Pb <sup>i</sup>	4,4490(3)	N4-Pb-O4		107,75(9)
Pb-Pb <sup>ii</sup>	4,4679(3)	O1-Pb-O4		111,86(7)
N1-Pb-N2	158,24(9)	O1-Pb-O1 <sup>ii</sup>		83,41(7)
N1-Pb-N3	78,92(8)	O4-Pb-O4 <sup>i</sup>		81,29(8)
N1-Pb-N4	85,64(9)	Pb-O1-Pb <sup>ii</sup>		96,59(7)
N2-Pb-N3	79,35(8)	Pb-O4-Pb <sup>i</sup>		98,71(8)
N2-Pb-N4	84,85(10)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N4-H4A...O2 <sup>i</sup>	0,90	2,29	3,077(4)	147
N4-H4B...O3 <sup>ii</sup>	0,90	2,43	3,116(4)	134
C7-H7...O5 <sup>iii</sup>	0,93	2,55	3,352(5)	144
C16-H16...O6 <sup>iv</sup>	0,93	2,34	3,106(4)	139

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



Şekil 3.28.  $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  doğrusal zincirinin bir boyutlu gösterimi



Şekil 3.29.  $[\text{Pb}(\mu\text{-sac})_2(\text{ampy})]_n$  kompleksinin birim hücre içeriği

### 3.2. Metal-Sakkarin-2-Aminoetilpiridin Kompleksleri

Bu bölümde spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri tartışılacak olan *metal-sac-aepy* komplekslerinin IUPAC adlandırılması aşağıda verildi.

- ★ Bis(2-aminoetilpiridin)bis(sakkarinato)metal(II); [M(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>]  
{Metal = Nikel(II), kadmiyum(II)}
- ★ Akua(2-aminoetilpiridin)bis(sakkarinato)bakır(II); [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)]
- ★ (2-aminoetilpiridin)bis(sakkarinato)metal(II); [M(sac)<sub>2</sub>(aepy)]  
{Metal = Çinko(II), civa(II)}

#### 3.2.1. Elementel Analiz

Sentezlenen *metal-sac-aepy* komplekslerinin renk, verim, bozunma noktası ve elementel analiz verileri Tablo 3.18'de verildi. Komplekslerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri birbirleriyle oldukça uyum içindedir.

**Tablo 3.18.** *Metal-sac-aepy* komplekslerinin renk, bozunma noktası, elementel analiz ve verim verileri

Kompleksler	Renk	Bozunma Noktası	Molekül Ağırlığı	% Bileşim <sup>a</sup>			Verim (%)
				C	H	N	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni	Mavi	235	667,38	50,5 (50,4)	4,2 (4,2)	12,8 (12,6)	55
[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)] C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Cu	Mavi	132	568,03	44,3 (44,4)	3,6 (3,6)	10,0 (9,9)	40
[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)] C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn	Beyaz	270*	551,92	45,6 (45,7)	3,3 (3,3)	10,2 (10,1)	50
[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ] C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cd	Beyaz	178	721,08	46,4 (46,6)	3,8 (3,9)	11,8 (11,7)	35
[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)] C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Hg	Beyaz	203*	687,10	48,6 (48,9)	2,8 (2,6)	8,1 (8,2)	50

<sup>a</sup> Hesaplanan değerler parantez içinde verildi \*Erime Noktası

Tüm *metal-sac-aepy* kompleksleri; *metal-sac-ampy* komplekslerin de olduğu gibi havada kararlıdır ve nem çekici özellikleri bulunmamaktadır. Çinko(II) ve civa(II) kompleksleri erime noktasına sahipken; diğer komplekslerin erime noktasına sahip olmadığı belirlendi.

Metal-sac-aepy komplekslerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri Tablo 3.19’da özetlenmiştir.

**Tablo 3.19.** *Metal-sac-aepy* komplekslerinin çözücülerdeki çözünürlükleri

Kompleksler	su	metanol	etanol	izopropanol	bütanol
[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	√	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	x	x
[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	x	x	x
[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	x	x	x
[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	x	x	x
[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>	√ <sub>ISI</sub>

√, oda koşullarında çözünüyor; √<sub>ISI</sub>, ısıtıldığında çözünüyor; x, çözünmüyor

### 3.2.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Ölçümleri

Sentezlenen *metal-sac-aepy* komplekslerinin UV-VIS spektrumları, su içinde  $8.10^{-4}$  M {nikel(II), civa(II)} ve  $4.10^{-4}$  M {bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II)} çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. UV-VIS ve manyetik moment ölçüm çalışmalarına ilişkin veriler Tablo 3.20’de verildi. Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II) ve civa(II) komplekslerinin UV-VIS spektrumları Şekil 3.29-33’de sırasıyla verildi.

Komplekslerin UV-VIS spektrumları incelendiğinde genel olarak 220-301 nm aralığında *sac* ve *aepy* ligantlarının  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişlerine ait pikler görülmektedir. Metalin d-d geçişlerinden kaynaklanan pikler 350-800 nm aralığında gözlemlendi.



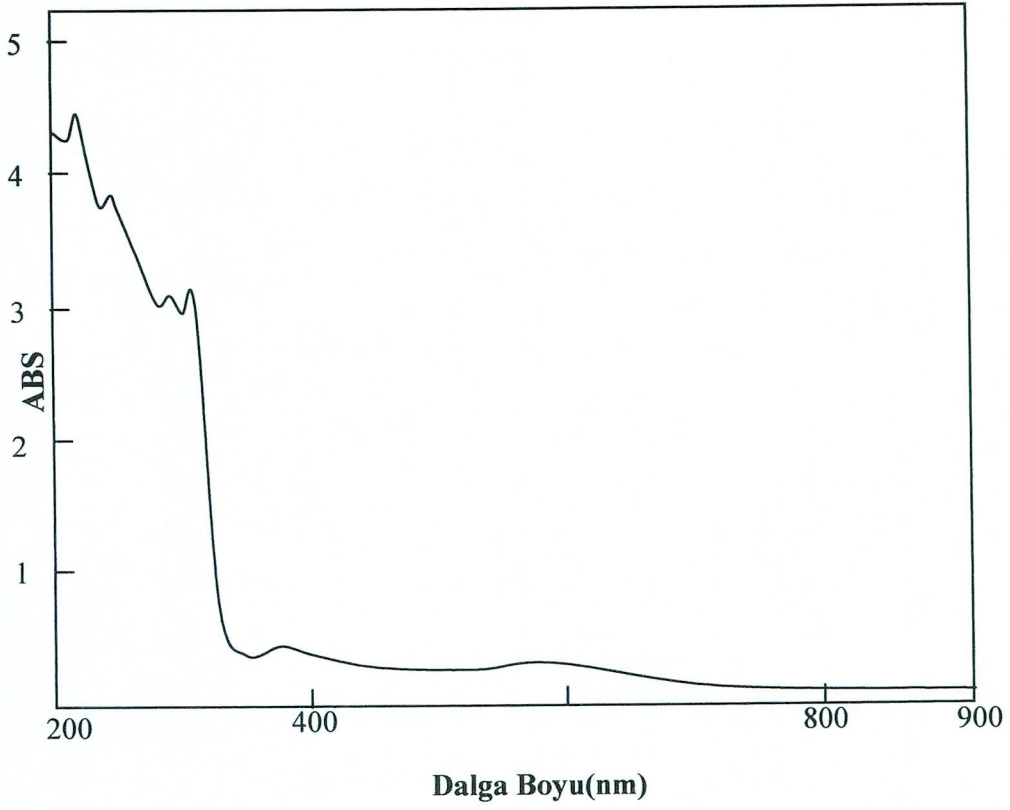
Orgel diyagramları dikkate alındığında  $d^8$  elektron düzenlenmesine sahip oktahedral nikel(II) kompleksinde üç pik gözlenmesi beklenir; fakat sentezlediğimiz  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinin UV-VIS spektrumunda 361 ve 586 nm' de iki pik gözlenmiştir. Beklenen üçüncü pikin IR bölgeye kaydığını ifade edebiliriz. Bakır(II) kompleksinde 603 nm' de tek pik gözlendi.  $d^{10}$  elektronik düzenlenmeye sahip çinko(II), kadmiyum(II), civa(II) komplekslerinde ise sadece ligantlardan kaynaklanan elektronik geçişler gözlendi.

Komplekslerin ölçülen manyetik moment değerlerinin hesaplanan manyetik moment değerlerinden küçük olmasının nedeni, spin orbital eşleşmesinden dolayıdır.

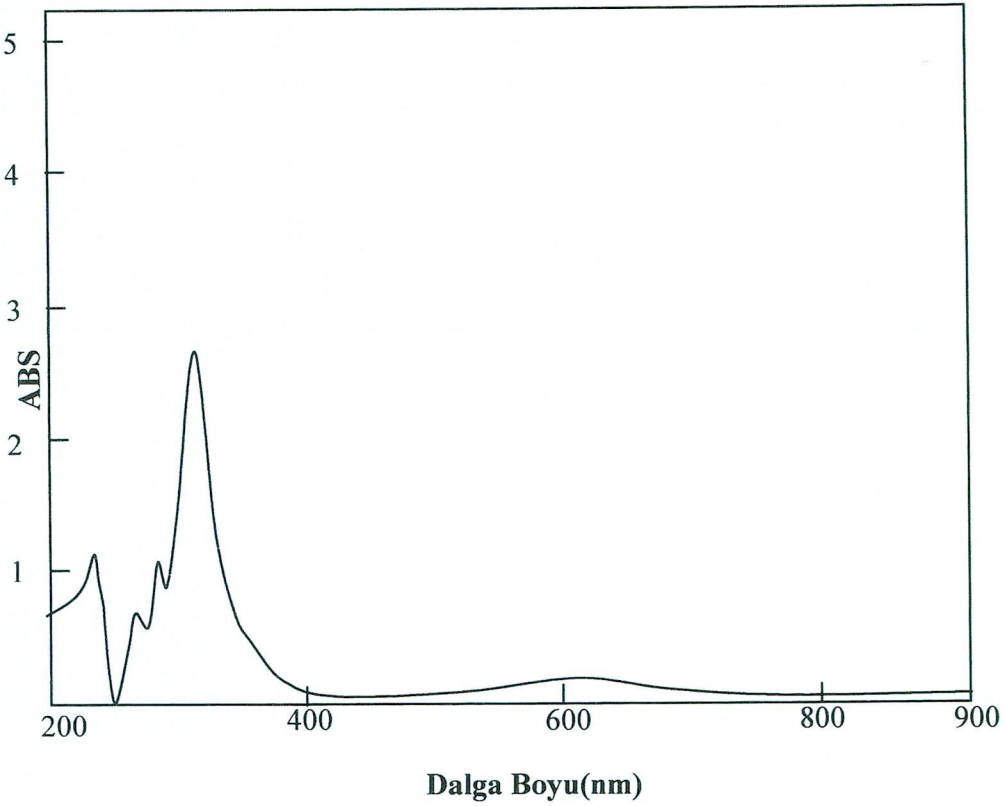
**Tablo 3.20.** *Metal-sac-aepy* komplekslerinin UV-VIS ve manyetik moment verileri

Kompleksler	$\lambda_{\text{maks. (nm)}}; \epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1})^{\text{a}}$		$\mu_s$ bulunan;(hesap.) (B.M.)
	Ligant	<i>d-d</i>	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	302 (370)	361 (45),586 (32)	2,70 ; (2,83)
[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)]	220 (259), 256 (134), 274 (203),301(655)	603 (42)	1,6 ; (1,73)
[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	242 (606)	-	Diyamanyetik
[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	241 (592)	-	Diyamanyetik
[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	238 (296)	-	Diyamanyetik

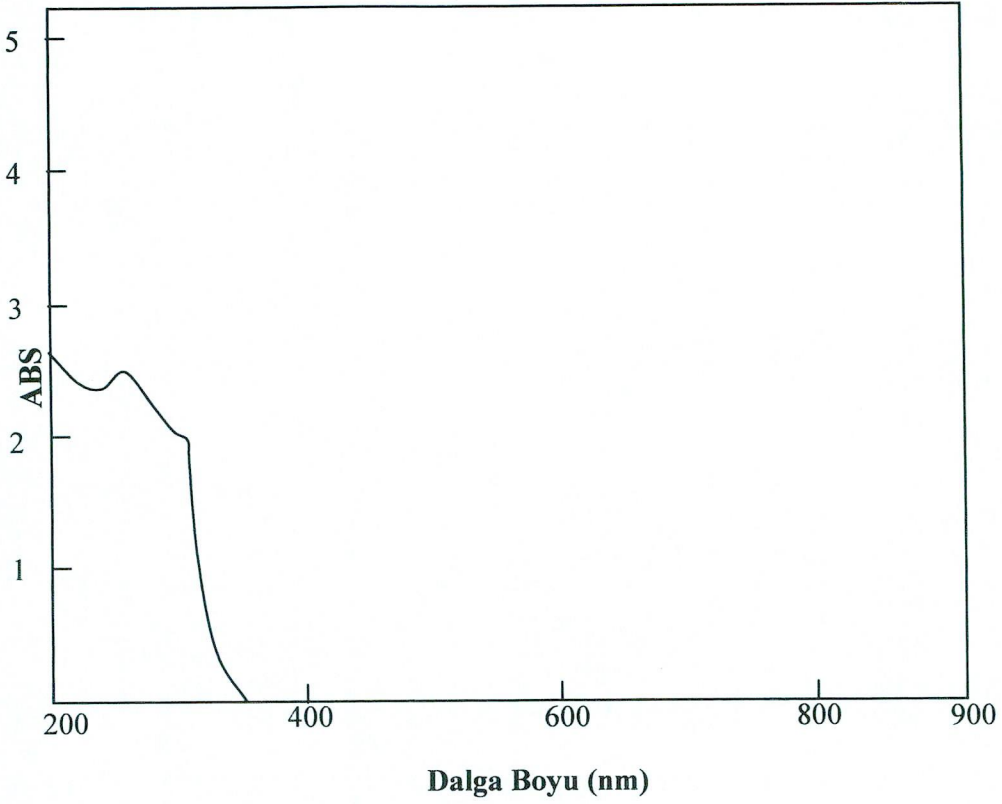
<sup>a</sup>  $\epsilon$  değerleri narantez icinde



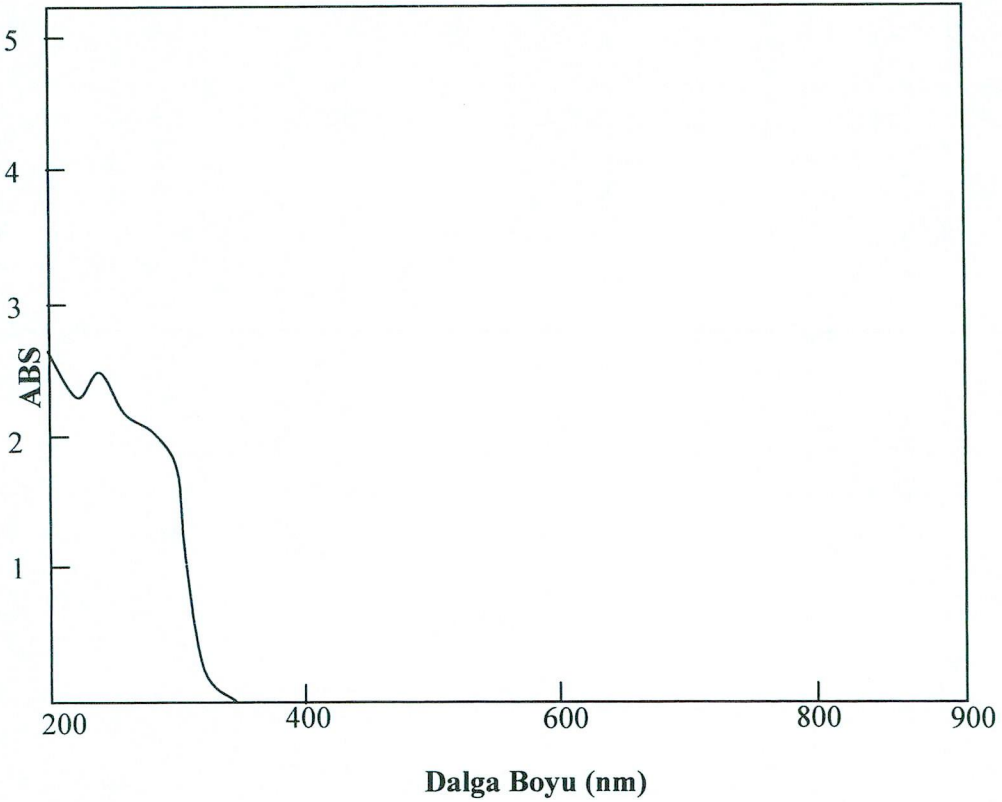
Şekil 3.30. [Ni(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



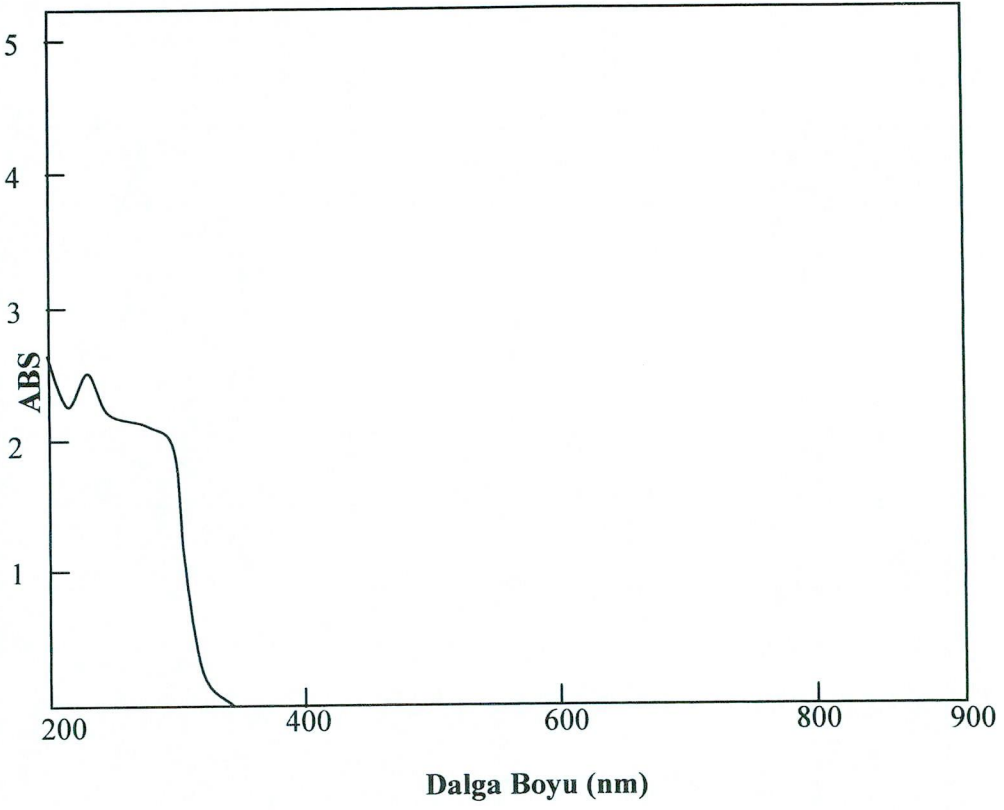
Şekil 3.31. [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.32. [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.33. [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin UV-VIS spektrumu



**Şekil 3.34.** [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin UV-VIS spektrumu

### 3.2.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen *metal-sac-aepy* komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin IR spektrumlarındaki karakteristik bantlar karşılaştırılarak yapılarla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı. Spektrumlar bu bölümde (Şekil 3.34 - 3.38) sırasıyla verildi. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen önemli gerilme titreşimlerine ait frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri Tablo 3.21'de verildi. Komplekslerde *sac* anyonuna ait karbonil [ $\nu(\text{CO})$ ], simetrik/asimetrik sülfonil [ $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_2)$ ] ve simetrik/asimetrik CNS [ $\nu_{\text{sim}}(\text{CNS})$ ,  $\nu_{\text{asim}}(\text{CNS})$ ] gerilme titreşimlerine ait frekanslar *sac* ligandı için seçilen karakteristik IR pikleridir. *Aepy* moleküllerine ait karakteristik pikler NH ve alifatik CH gerilme titreşimleridir. *Sac* ve *aepy* ligantlarına ait karakteristik titreşim frekansları, sentezlenen tüm komplekslerde birbirine yakın değerlerde olduğu belirlendi.

*Sac*'ın karbonil üzerinden koordinasyona katıldığı nikel(II) kompleksinde C-O bağındaki elektron yoğunluğunun azalması nedeniyle [ $\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2$ ] kompleksinin IR spektrumunda *sac*'nin karbonil gerilme titreşiminin daha düşük frekansa kaydığı gözlenmiştir.

*Aepy* ligandının NH gerilme titreşimi  $3246\text{-}3421\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Fakat bakır(II) kompleksinde koordinasyona su molekülü de katıldığından diğerlerinden farklı olarak  $3310\text{ cm}^{-1}$  de OH gerilme titreşimi gözlenmektedir. Liganda ait CH titreşimleri  $3085\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir.

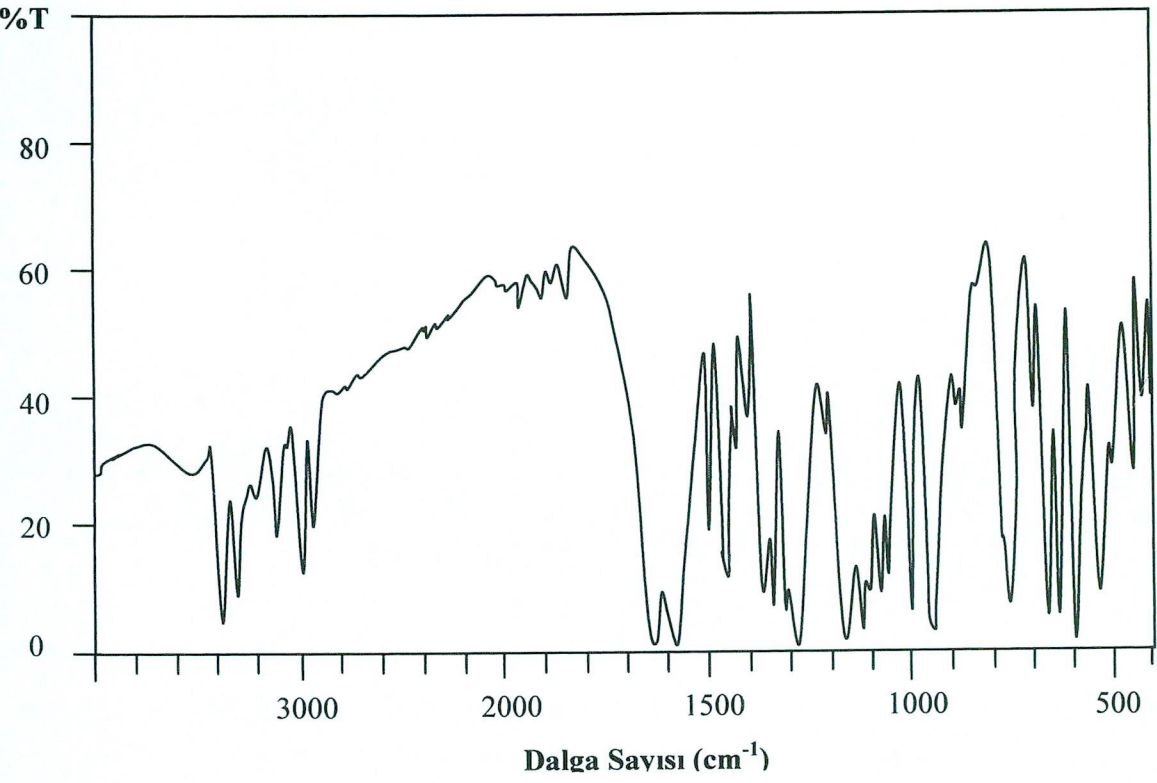
Komplekslerdeki *sac*'ın karakteristik karbonil gerilme titreşimi  $1624\text{-}1672\text{ cm}^{-1}$  civarında, [ $\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2$ ] kompleksinde ise karbonil gerilme titreşimi  $1614\text{ cm}^{-1}$  de, asimetrik ve simetrik  $\text{SO}_2$  gerilmeleri sırasıyla  $1251\text{-}1305\text{ cm}^{-1}$  ve  $1148\text{-}1172\text{ cm}^{-1}$  arasında, simetrik ve asimetrik CNS gerilmeleri ise sırasıyla  $1335\text{-}1378\text{ cm}^{-1}$  ve  $947\text{-}966\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmektedir.

**Tablo 3.21.** *Metal-sac-aepy* komplekslerinin IR spektrum verileri

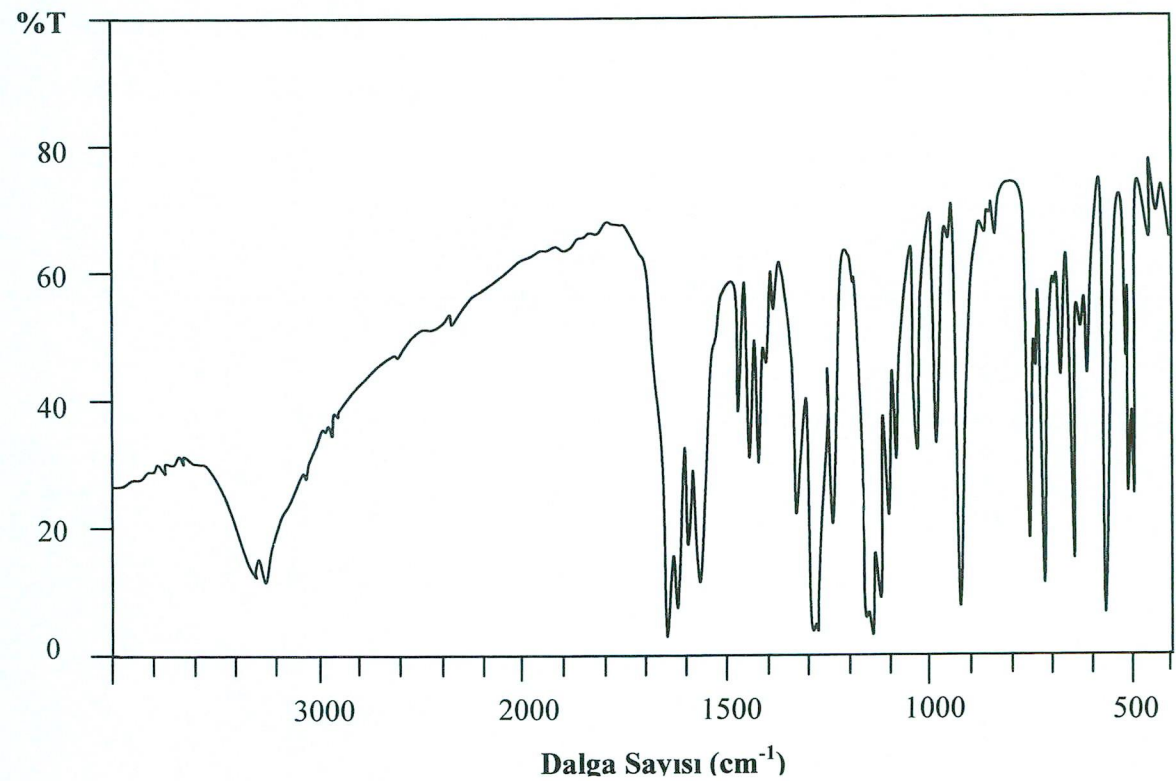
<b>Kompleksler</b>	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{asym}}(\text{CNS})$
[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	-	3323 $\xi$ -3246 o	3060-2945 o	1614 $\xi$	1335 $\xi$	1300 $\xi$	1150 $\xi$	947 $\xi$
[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)]	3310 o	3261 o	3085-2951 z	1655-1630 $\xi$	1378 $\xi$	1305-1296 $\xi$	1163-1148 $\xi$	950 $\xi$
[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	-	3341-3275 $\xi$	3072-2951 z	1672 $\xi$	1340 $\xi$	1260 $\xi$	1172 $\xi$	947 $\xi$
[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	-	3256 o	3050-2950 z	1640 $\xi$	1337 o	1275 $\xi$	1148 $\xi$	966 $\xi$
[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	-	3421y,o-3287o	3070-2926 z	1650om-1624 $\xi$	1337 $\xi$	1271-1252 $\xi$	1170om-1153 $\xi$	953 $\xi$

(\* $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimine ait bant  $\xi$ , şiddetli; o, orta; y, yayvan; z, zayıf; om, omuz)

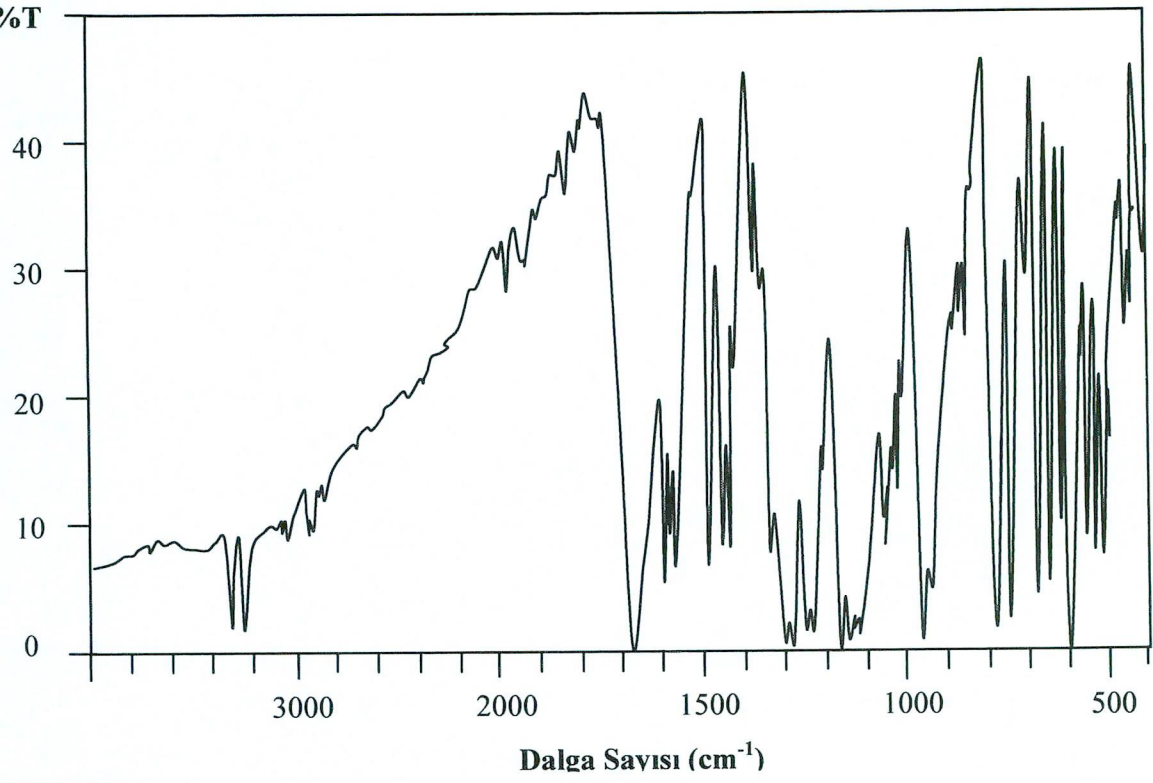




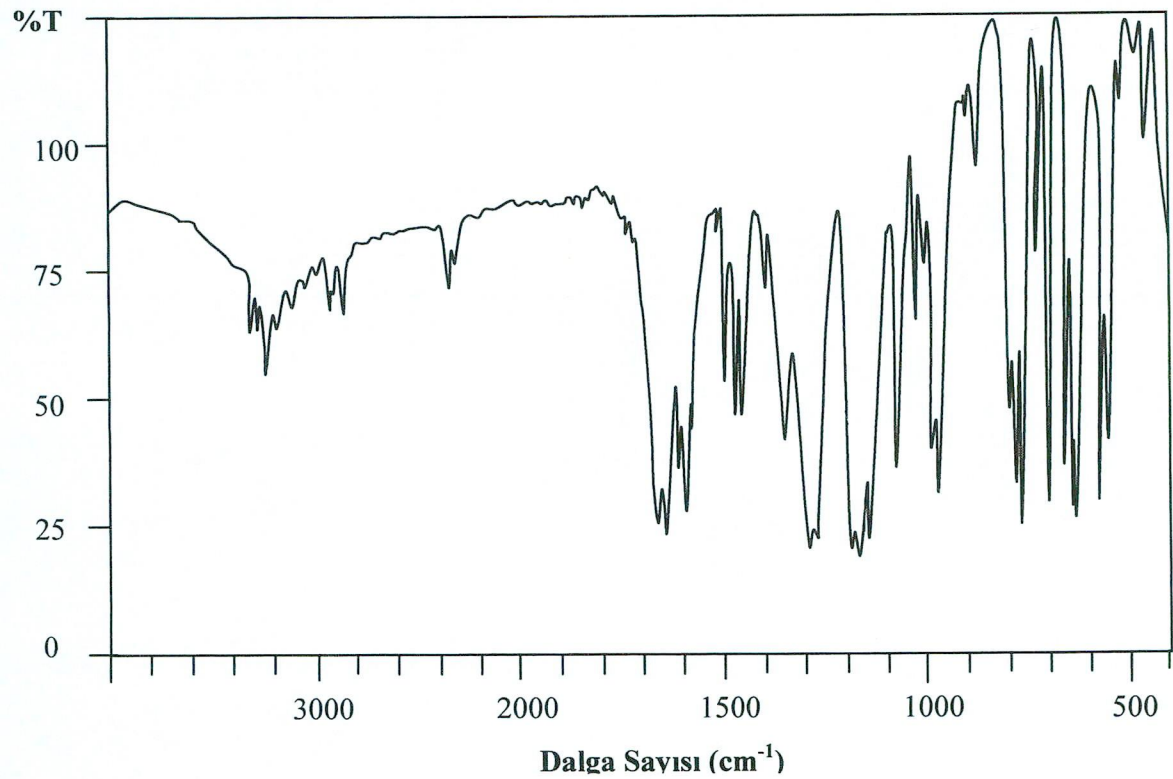
Şekil 3.35. [Ni(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



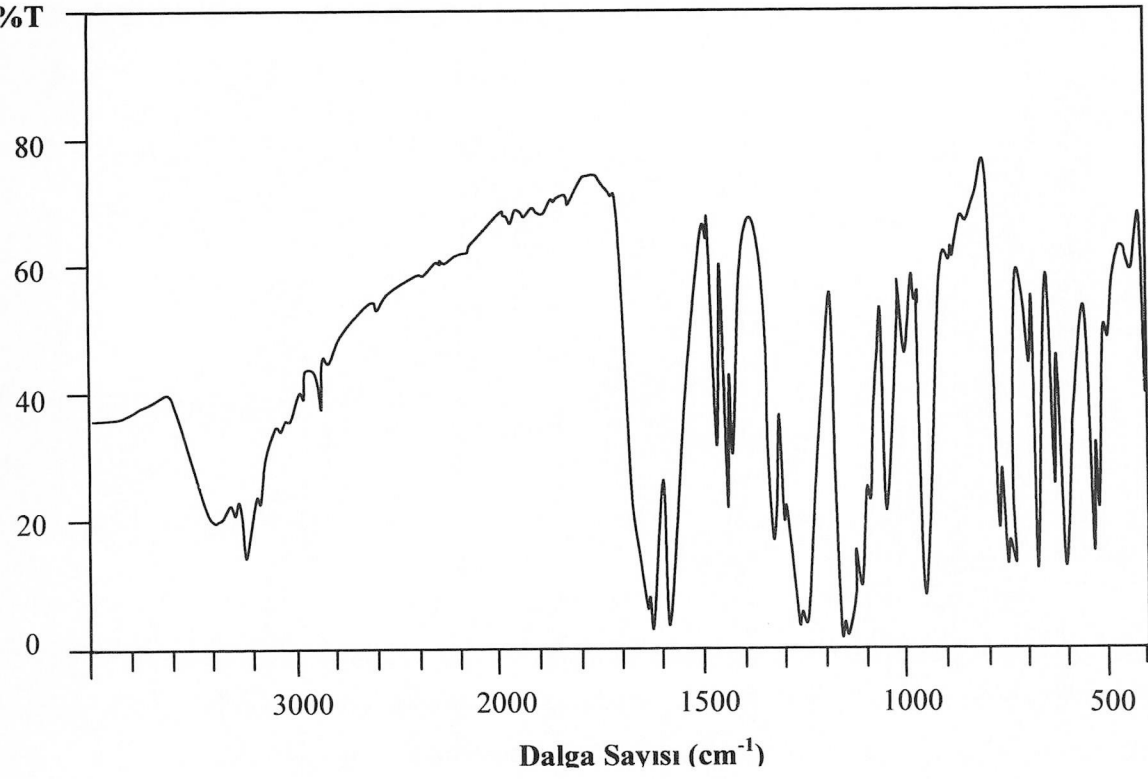
Şekil 3.36. [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.37. [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.38. [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.39. [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin IR spektrumu

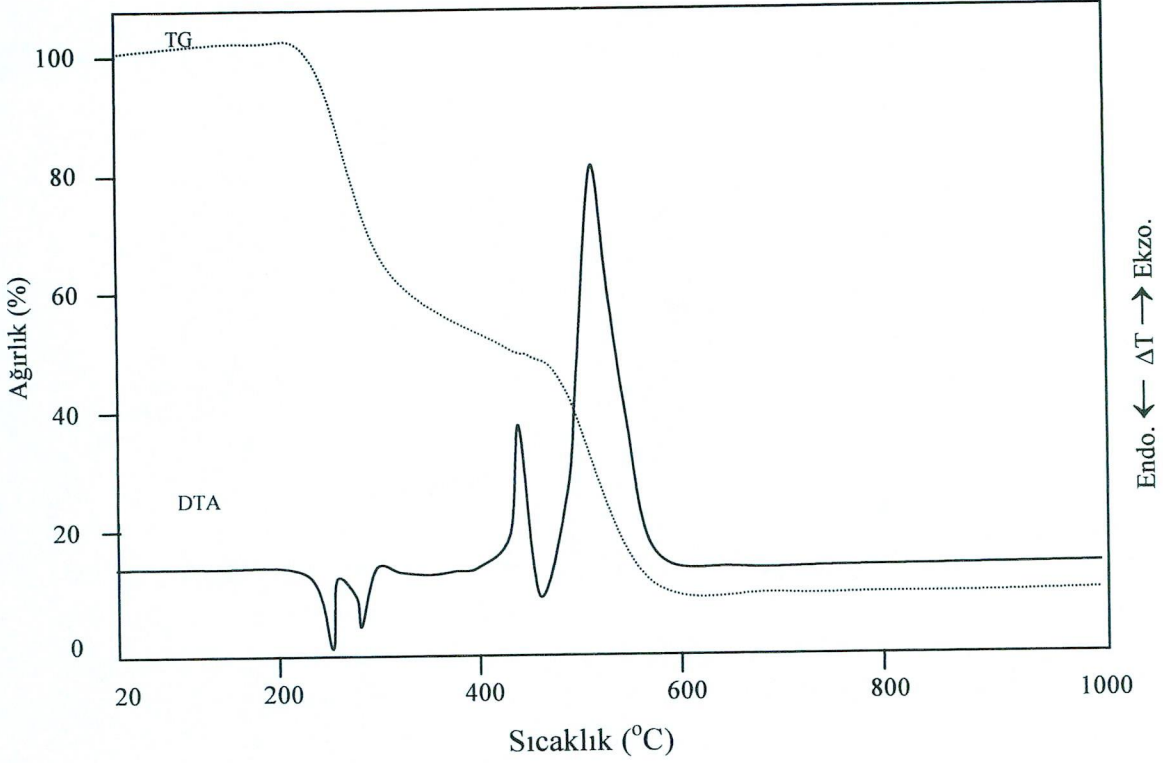
#### 3.2.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen *metal-sac-aepy* komplekslerinin eşzamanlı TG ve DTA eğrileri Bölüm 2.3' te verilen şartlar altında kaydedildi. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 3.22' de özetlendi.

**Tablo3.22. Metal-sac-aepy komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler**

Kompleksler	Sıcaklık aralığı(°C)	DTA Maks.	Ayrılan grup	Kütle kaybı(%)		Kalan madde
				(Hesap;Bulunan)	Toplam kütle kaybı(%) (Hesap;Bulunan)	
[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	235-370	258(+),295(+)	2 (aepy)	36,6 ; 35,9		NiO
	388-577	438(-),510(-)	2 (sac)	54,6 ; 54,0	91,2 ; 89,9	
[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)]	132-185	156(+)	(H <sub>2</sub> O)	3,2 ; 3,5		CuO
	190-317	300(+)	(aepy)	21,5 ; 20,8		
	320-500	470(-)	2 (sac)	61,3 ; 61,2	86,1 ; 85,5	
[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	260-377	271*(+), 320(+)	(aepy)	22,1 ; 21,9		ZnO
	378-486	454(+)	(sac)	33,0 ; 32,0		
[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]	487-629	488(-), 584(-)	(sac)	33,0 ; 32,0		CdO
	178-605	222(+),390(+),542(-)	2 (aepy) + 2 (sac)	81,0 ; 80,6	81,0 ; 80,6	
[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)]	205-250	203*(+), 211(-)	(aepy)	17,8 ; 17,5		-
	255-590	481(-),539(-)	Hg(sac) <sub>2</sub>	82,2 ; 81,5	100,0 ; 100,0	

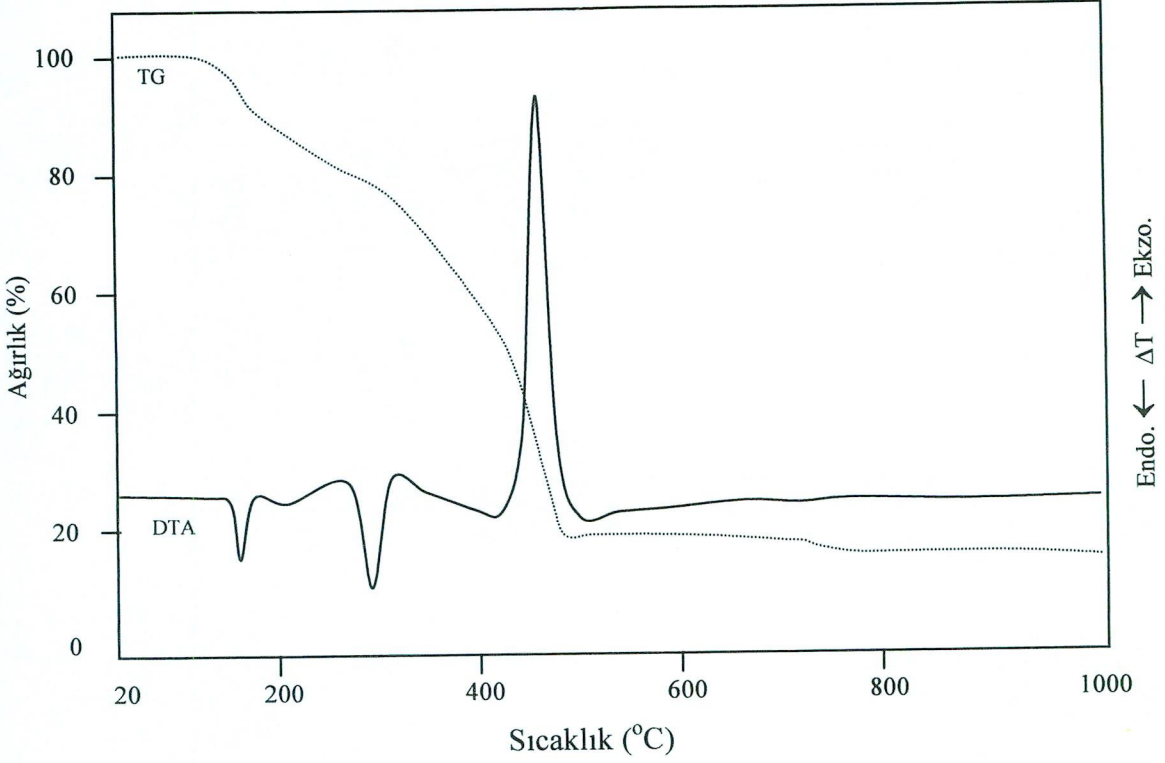
<sup>a</sup>(+):Endotermik, (-):Ekzotermik



**Şekil 3.40.**  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 3.39’da verilen  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin iki basamakta *aepy* ve *sac* ligantlarının uzaklaşmasıyla bozulduğu belirlendi. 235-370 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ilk basamakta kompleksin yapısından 2 mol *aepy* ligandı DTA’ da iki endotermik pik oluşturarak ayrılmaktadır (bulunan = % 35,9 ; hesaplanan = % 36,6). 388-577 °C sıcaklık aralığında 2 mol *sac* ligandı DTA’da 438 ve 510°C de gözlenen iki ekzotermik olayla bozunur (bulunan = % 54,0 ; hesaplanan = % 54,6). Hesaplanan veriler son bozunma ürününün NiO olduğunu göstermektedir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 89,9 ; hesaplanan = % 91,2).

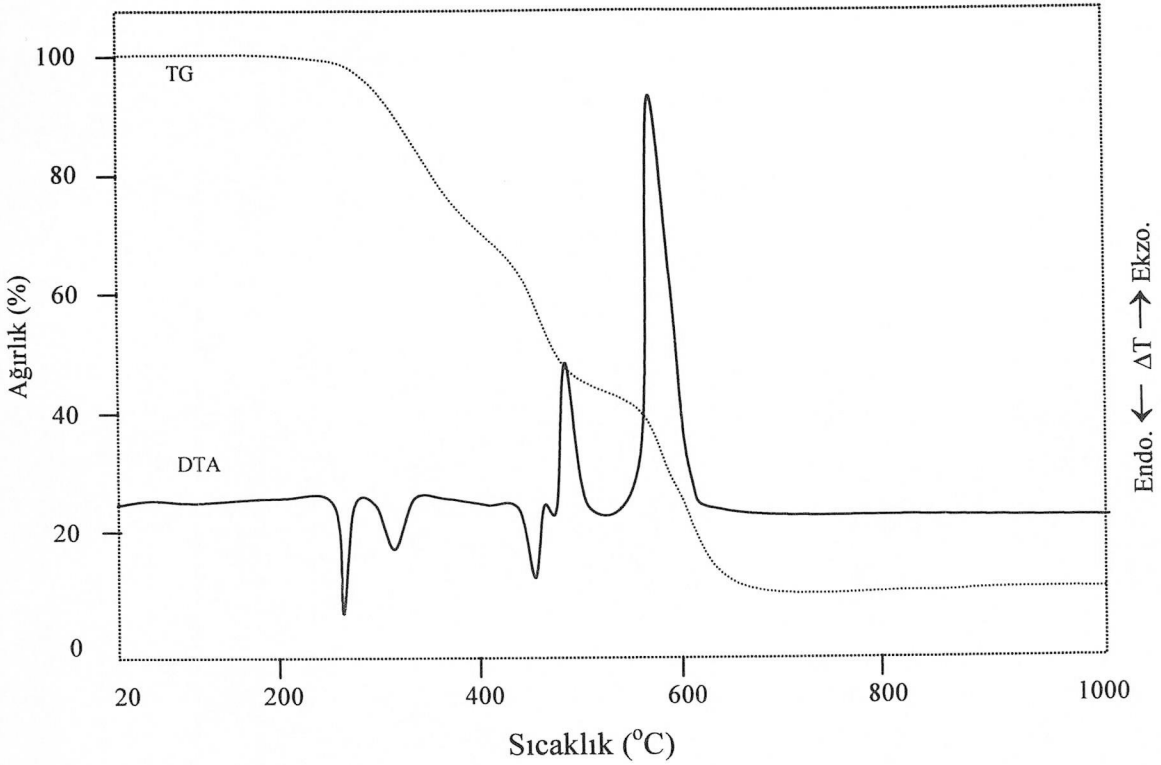




**Şekil 3.41.**  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

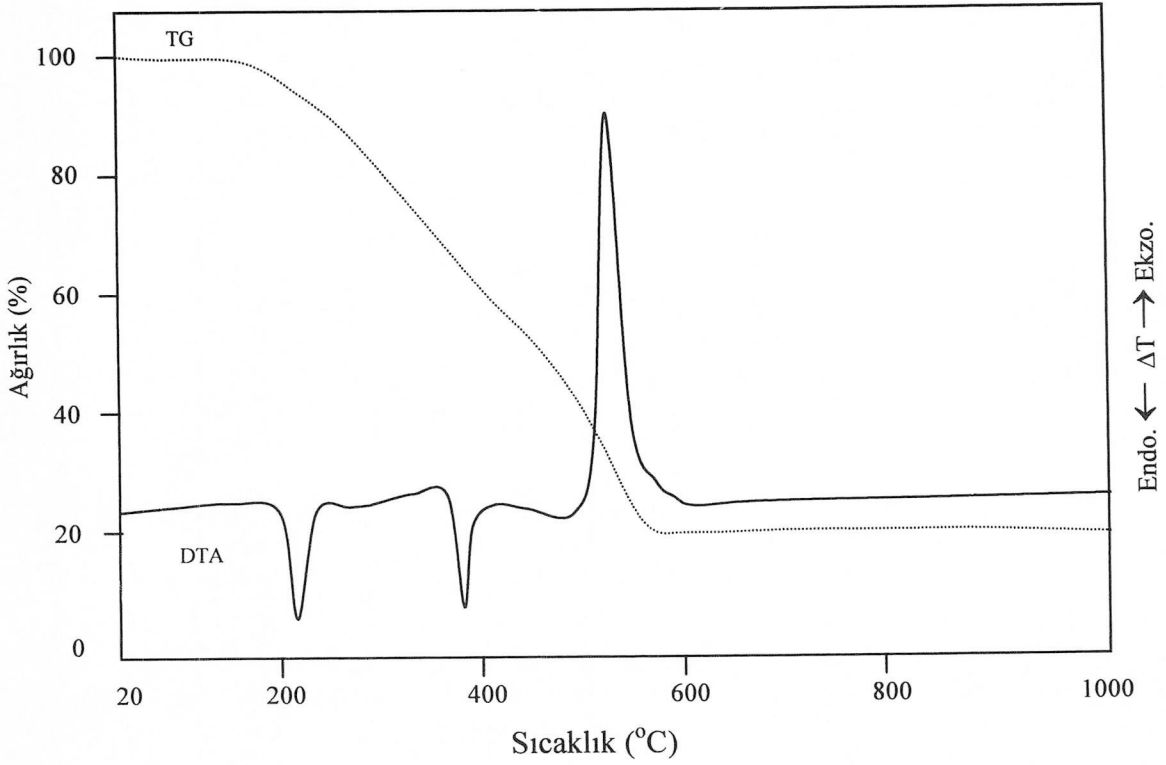
$[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde TG ve DTA eğrilerinden kompleksin üç basamakta bozulduğu görülmektedir. İlk basamak  $132\text{-}185^\circ\text{C}$  aralığında 1 mol *akua* ligandının yapıdan endotermik olayla uzaklaşmasına karşılık gelen basamaktır (bulunan = %3,5; hesapla = %3,2). Nispeten yüksek dehidrasyon sıcaklığı su molekülünün bakır(II) iyonuna kuvvetli bir şekilde koordine olmasından kaynaklanmaktadır. İkinci basamakta,  $190\text{-}317^\circ\text{C}$  aralığında endotermik olarak *aepy*'nin yapıdan ayrıldığı görülmektedir (bulunan = %20,8; hesapla = %21,5). Son basamakta  $320\text{-}500^\circ\text{C}$  aralığında ekzotermik basamakla iki mol *sac* ligandı bozunmaktadır (bulunan = %61,2; hesapla = %61,3). Son bozunma ürününün siyah renkli CuO olduğu belirlendi (Toplam kütle kaybı bulunan = %85,5; hesapla = %86,1).





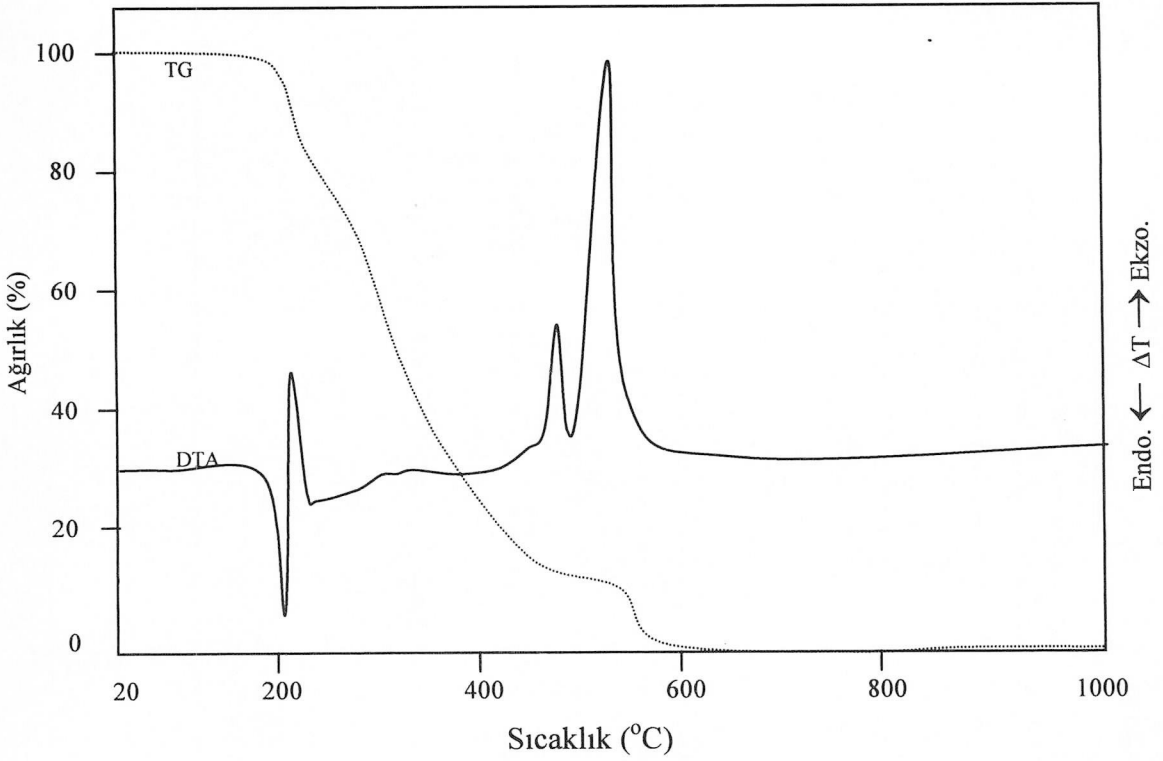
**Şekil 3.42.**  $[Zn(sac)_2(aepy)]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 3.41’de verilen  $[Zn(sac)_2(aepy)]$  kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin üç basamakta *aepy* ve *sac* ligantlarının uzaklaşmasıyla bozulduğu belirlendi. 260-377 °C sıcaklık aralığında kompleksin, 271°C’de meydana gelen erimeyle bozulduğu ve yapıdan 1 mol *aepy* ligandının endotermik reaksiyonla ayrıldığı görüldü (bulunan = % 21,9 ; hesaplanan = % 22,1). 378-486 °C sıcaklık aralığında 1 mol *sac* ligandı endotermik olarak bozunurken (bulunan = % 32,0 ; hesaplanan = % 33,0); diğer 1 mol *sac* ligandı 487-629 °C aralığında 2 ekzotermik olayla bozulduğu belirlendi (bulunan = % 32,0 ; hesaplanan = % 33,0). Hesaplanan değerlerle uygun olması nedeniyle son bozunma ürününün ZnO olduğu tahmin edildi (Toplam kütle kaybı bulunan = % 85,9 ; hesaplanan = % 88,1).



**Şekil 3.43.** [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

178 °C'ye kadar termal kararlılık sergileyen [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 3.43'de verilmektedir. TG eğrisinde sürekli kütle kaybının olması ve kompleksin bozulmasının çok basamaklı olarak gerçekleşmesinden dolayı her bir basamağın kütle kaybı tam olarak hesaplanamaz. Buna rağmen DTA' da 222 ve 390°C' de iki endotermik pik ve 542°C' de bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bozulma 605°C' de sona ermektedir. Son bozunma ürünün kahverenkli CdO olduğu tahmin edilmektedir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 80,6 ; hesaplanan = % 81,0).



Şekil 3.44.  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

205 °C'ye kadar termik kararlılığa sahip olan  $[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$  kompleksinin termik analiz eğrileri Şekil 3.44' de verildi. Maddenin 203°C'de eridiği ve sonra bozulmaya başladığı görüldü. Kompleks ilk basamakta, 205-250 °C aralığında bir *aepy* ligandını ekzotermik olayla kaybederek bozunmaktadır (bulunan= %17,8; hesaplanan= %17,5). 255-590 °C aralığında 2 mol *sac* ligandı iki ekzotermik basamakla bozularak metalik cıvaya dönüşüm gerçekleşir. Bu sıcaklıkta oluşan elementel cıva yavaş bir şekilde buharlaşarak ortamdan ayrılmaya devam etmektedir.

Komplekslerin ilk bozunma basamaklarına karşılık gelen TG değerleri dikkate alındığında *metal-sac-aepy* komplekslerinin termik kararlılık sırası  $\text{Zn} (260 \text{ }^\circ\text{C}) > \text{Ni} (235 \text{ }^\circ\text{C}) > \text{Hg} (205 \text{ }^\circ\text{C}) > \text{Cd} (178 \text{ }^\circ\text{C}) > \text{Cu} (132 \text{ }^\circ\text{C})$  şeklinde olduğu tespit edildi.

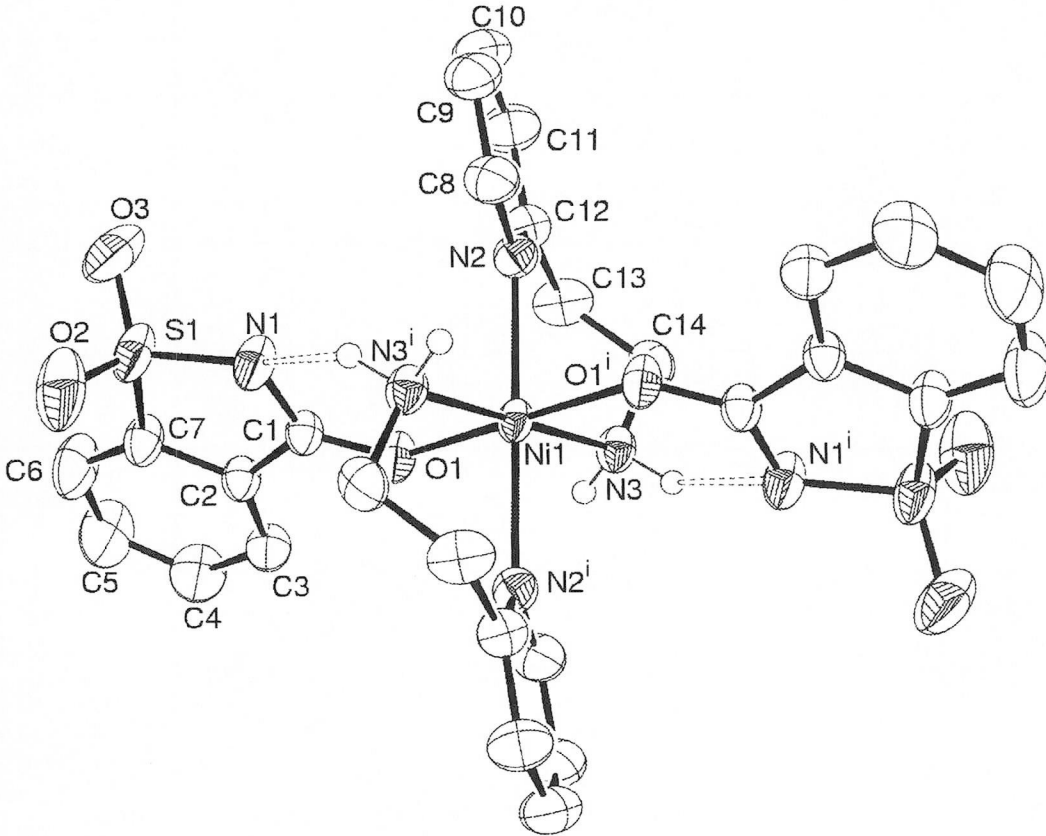
### 3.2.5. X-Işını Tek Kristal Çalışmaları

Sentezlenen beş *metal-sac-aepy* komplekslerinden beşinin uygun tek kristalleri elde edilmiş ve yapıları Bölüm 2.3’ te verilen cihaz ve teknikler kullanılarak X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır.

Her bir kompleksin X-ışınları tek kristal çalışmaları ile ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verildi.

#### [Ni(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.23’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.24’de, molekül yapısı Şekil 3.45’de, birim hücre içeriği Şekil 3.46’de verildi.



Şekil 3.45. [Ni(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

**Tablo 3.23.** [Ni(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ni(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni
Molekül ağırlığı (g/mol)	667,40
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Triklinik
Uzay grubu	P -1
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	7,5124(3)
<i>b</i> (Å)	9,1672(4)
<i>c</i> (Å)	11,2953(5)
<i>α</i> (°)	80,759 (1)
<i>β</i> (°)	76,296(1)
<i>γ</i> (°)	83,356(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	743,48(5)
<i>Z</i>	1
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,491
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,845
<i>F</i> (000)	346
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,36 x 0,31 x 0,15
<i>θ</i> aralığı (°)	1,87 / 32,49
İndis aralıkları	h= ±11, k= ±13, l= -15/17
Toplanan yansıma	8885
Bağımsız yansıma	5185
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,752– 0,883
<i>S</i>	1,036
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0345
<i>wR</i>	0,0947

Molekül yapısı Şekil 3.45’de verilen  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinde nikel(II) kasyonu etrafında iki *sac* ve nötral *aepy* ligandı oktahedral  $\text{NiN}_4\text{O}_2$  çevresinde bulunmaktadır.

Nötral *aepy* ligandları azot atomları üzerinden metale altı üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde, *sac* ligandları ise elde edilen diğer komplekslerden farklı olarak karbonil oksijeni üzerinden koordine olur. *Aepy* ligandları oktahedral geometrinin ekvatoryal düzleminde yer alır. *Aepy*’nin sterik engeli nedeniyle *sac*’ın N-koordinasyonunu tercih etmediği belirlendi.

Komplekste Ni-N<sub>aepy</sub> bağ uzunluğu 2,0825(11) – 2,1845(12) Å, Ni-O<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,0811(9) Å olarak belirlendi. Ni-O<sub>sac</sub> bağ uzunluğu literatürde yer alan  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{pypr})_2]$  (2,0792 Å) [76] kompleksindeki Ni-O<sub>sac</sub> bağ uzunluğu ile hemen hemen aynı iken;  $[\text{Ni}(\text{sac-O})_2(\text{py})].2\text{py}$  (2,070 Å) [26] deki ve  $[\text{Ni}(\text{sac-O})(\text{sac-N})(\text{mpy})_2]$  (2,066 Å) [66] kompleksinden daha uzundur. Kompleksin ideal oktahedral yapıdan sapma gösterdiği *cis* açılarının 85,99(4) – 94,01(4)<sup>o</sup> arasında değişmesinden açıkça görülmektedir. İdeal geometriden en fazla sapma O<sub>sac</sub> - Ni - N<sub>aepy</sub> açısında gözlenmektedir (85,99(4)<sup>o</sup>). *Sac* ve *aepy* ligandları düzlemseldir. C13 atomu *aepy* ligandının piridin halkası düzlemiyle hemen hemen aynı düzlemde iken; C14 ve N3 atomları önemli ölçüde düzlemden sırasıyla 1,065 ve 0,497 Å’luk bir sapma gösterir.

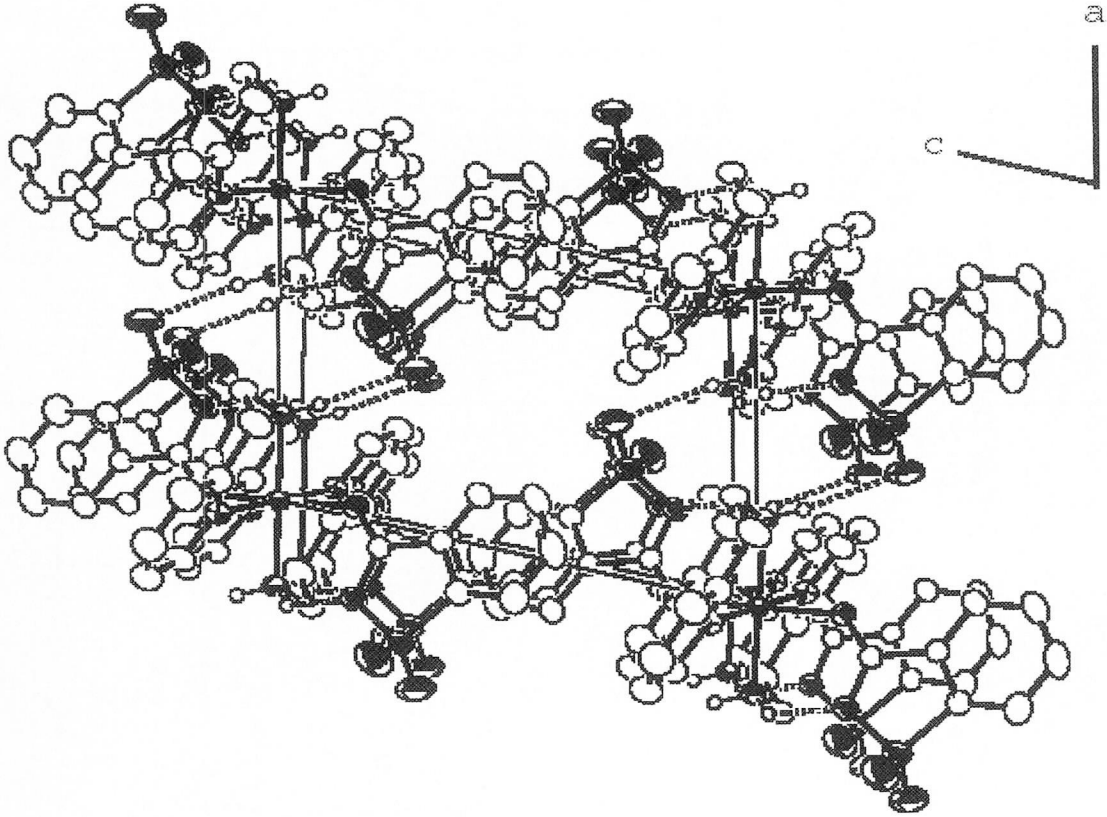
Komplekste, *aepy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının azot atomu arasında molekül içi hidrojen bağı bulunmaktadır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomlarıyla, komşu *sac* anyonlarının sülfonil oksijeni arasında C-H...O etkileşimi vardır. Yine amin grubunun hidrojen atomu ile *sac* ligandının sülfonil grubunun oksijen atomu arasında moleküler arası hidrojen bağı vardır.



**Tablo 3.24.**  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

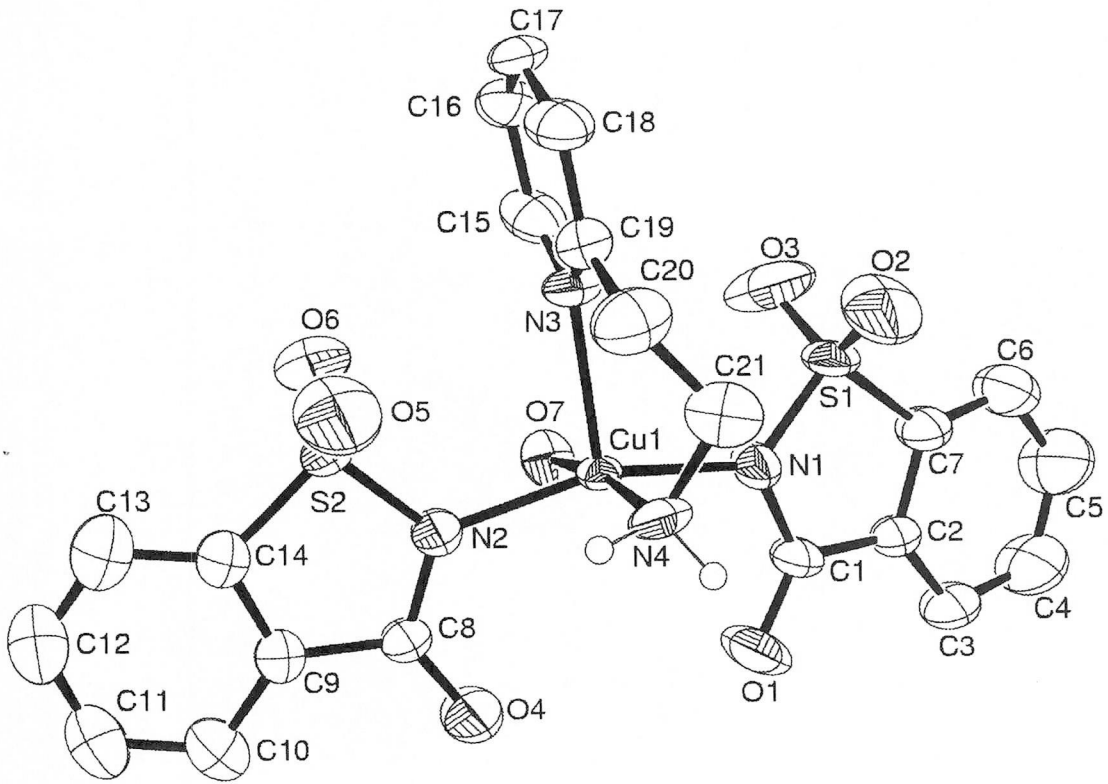
<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Ni-O1	2,0811(9)	O1-Ni-N2	94,01(4)	
Ni-N2	2,1845(12)	O1 <sup>i</sup> -Ni-N2	85,99(4)	
Ni-N3	2,0825(11)	N3-Ni-N2 <sup>i</sup>	90,24(4)	
O1-Ni-N3 <sup>i</sup>	93,42(4)	N3-Ni-N2	89,76(4)	
O1-Ni-N3	86,58(4)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H1...N1 <sup>i</sup>	0,90	2,24	2,9766(16)	139
N3-H2...O2 <sup>ii</sup>	0,90	2,43	3,3207(19)	171
C3-H2...O2 <sup>ii</sup>	0,93	2,56	3,454(2)	160

Simetri kodları: (i) - x,-y,-z; (ii) x-1,y,z.

**Şekil 3.46.**  $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

### [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.25’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.26’de, molekül yapısı Şekil 3.47’de, birim hücre içeriği Şekil 3.48’de verildi.



Şekil 3.47. [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] kompleksinin molekül yapısı

Şekil 3.47’de moleküler yapısı gösterilen akuabis(sakkarinato)(2-aminoetilpiridin)bakır(II) kompleksinde bakır(II) iyonu; iki *sac* ligandı, bir *aepy* ve *akua* ligandı tarafından koordine edilir.

**Tablo 3.25.** [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Cu(sac) <sub>2</sub> (aepy)(H <sub>2</sub> O)]
Basit formül	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Cu
Molekül ağırlığı (g/mol)	568,07
T (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/n
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	13,2772(7)
<i>b</i> (Å)	7,4351(4)
<i>c</i> (Å)	23,3628(12)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	97,089 (1)
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3046,4(6)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,649
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1,189
<i>F</i> (000)	1164
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,36 x 0,34 x 0,09
<i>θ</i> aralığı (°)	1,76 / 27,52
İndis aralıkları	h= -17/16, k= -6/9, l= ±30
Toplanan yansıma	17456
Bağımsız yansıma	5253
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and maks. Geçirgenlik	0,674– 0,901
<i>S</i>	1,129
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,1109
<i>wR</i>	0,1475

Literatürde sentezlenen bakır(II) kompleksleri çoğunlukla oktahedral geometride kristallenirken,  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksi beş koordinasyonlu bozulmuş karepiramit geometriye sahiptir. Hesaplanan  $\tau$  değerinin 0,17 olması yapının bozulmuş karepiramit geometri olduğunu gösterir. Elde edilen diğer komplekslerden farklı olarak yapıda bir mol su bulunmaktadır. Oluşan komplekste bakır(II) iyonu  $\text{CuN}_4\text{O}$  çevresine sahiptir. *Sac* ligandları negatif yüklü azot atomu üzerinden metale koordine olur. *Aepy* ligandı her iki N atomunu kullanarak çift dişli ligant özelliği sergiler. *Akua* ligandı da oksijen atomu üzerinden metale koordine olur. Bakır(II) ve *akua* ligandının O atomu aşırı derecede düzensizlik gösterir ve bu iki atomun komşu merkez üzerinde bulunma faktörü Cu1 ve O7 atomları için 0,762(5) iken; Cu1a ve O7a atomları için 0,238(5) dir.

Komplekste Cu-N<sub>aepy</sub> bağ uzunluğu 1,886(8) – 2,260(5) Å, Cu-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,049(6) - 2,058(6) Å, Cu-O<sub>akua</sub> bağ uzunluğu 2,014(7) Å olarak belirlendi. Cu-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu  $[\text{Cu}(\text{dipyr})(\text{N-sac})(\text{O-sac})(\text{H}_2\text{O})]$  (2,020 Å) [33] kompleksinde bulunan değerden daha uzundur. N(4)-Cu(1)-O(7) ve N(1)-Cu(1)-N(2) bağ açıları sırasıyla 168,5(3)<sup>o</sup> ve 158,5(2)<sup>o</sup> dir. Bu açılar bakır(II) iyonu etrafında oluşan koordinasyon geometrisinin bozulduğunu gösterir.

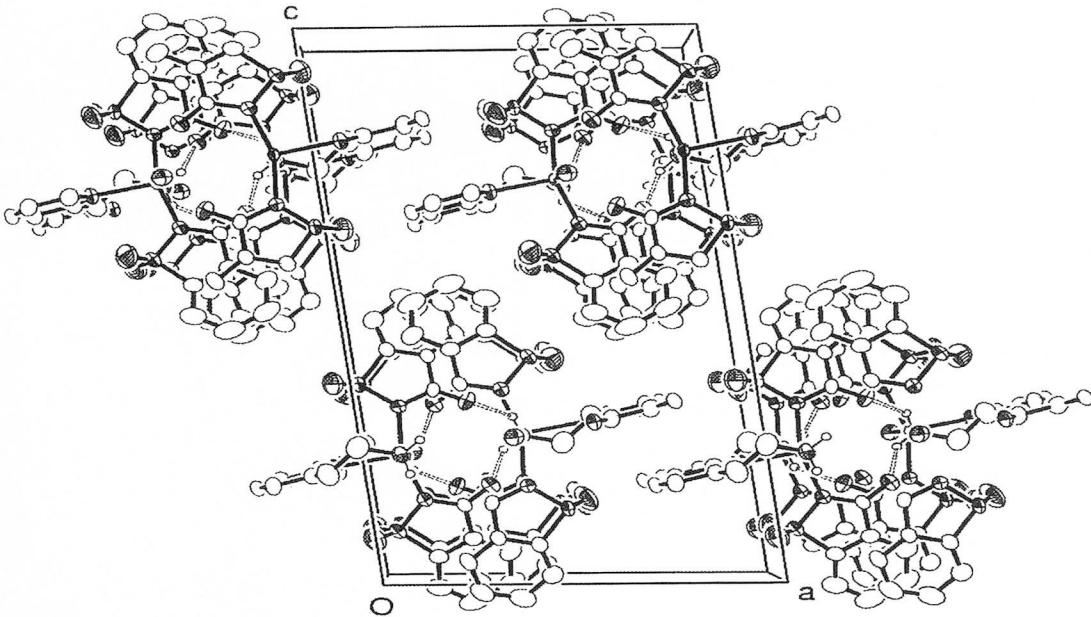
*Sac* ve *aepy* ligandları düzlemseldir. *Sac*1'in N1 atomu, *sac*2'nin N2 atomu ve *aepy* sırasıyla 0,026, 0,057, 0,005 Å' luk sapma gösterir. C21 atomu *aepy* ligandının piridin halkası düzleminden 0,749(16) Å' luk bir sapma gösterir. *Sac*1-*sac*2, *sac*1-*aepy* ve *sac*2-*aepy* arasındaki dihedral açılar sırasıyla 26,17(9), 73,1(2) ve 80,7(2)<sup>o</sup> dir.

Komplekste, *aepy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil oksijeni arasında moleküler arası hidrojen bağı bulunmaktadır. *Sac* ligandının fenil halkaları arasında zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vardır  $[\text{Cg}\cdots\text{Cg}^i 3,906(2)\text{Å}, (i): (1/2-x, y-1/2, 1/2-z)]$ . Moleküller hidrojen bağları ve aromatik  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ile bir arada tutulur ve yapı kararlı kılınır.

**Tablo 3.26.**  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

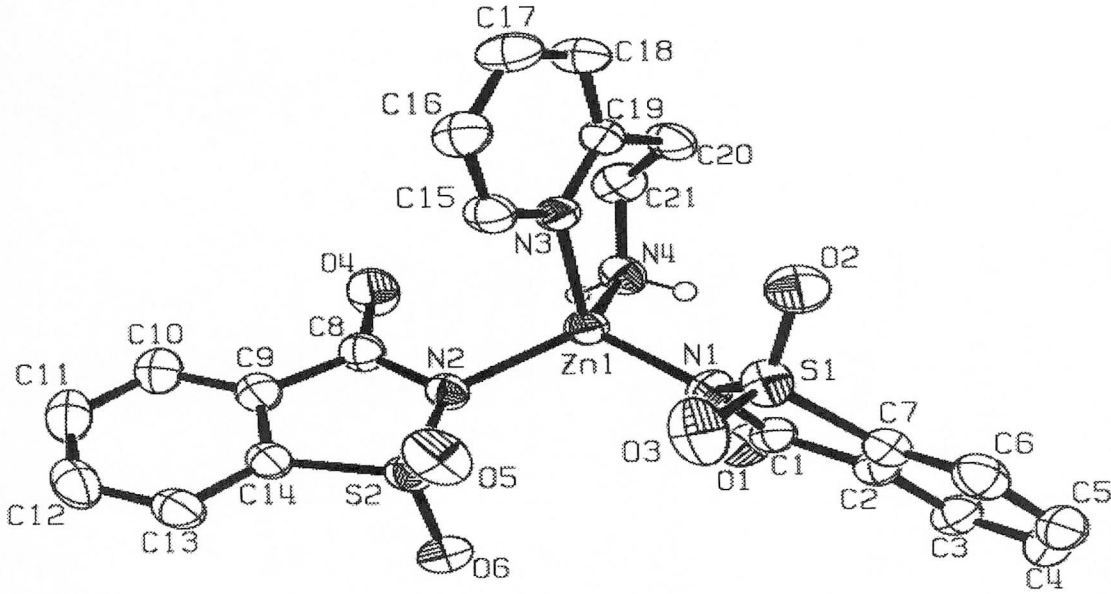
<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Cu-N1	2,058(6)	N4-Cu-N1	92,7(3)	
Cu-N2	2,049(6)	O7-Cu-N1	84,2(3)	
Cu-N3	2,260(5)	N2-Cu-N1	158,5(2)	
Cu-N4	1,886(8)	N4-Cu-N3	95,1(2)	
Cu-O7	2,014(7)	O7-Cu-N3	96,3(3)	
N4-Cu-O7	168,5(3)	N2-Cu-N3	98,7(2)	
N4-Cu-N2	94,4(3)	N1-Cu-N3	100,9(2)	
O7-Cu-N2	84,9(3)			
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N(4)-H(4A)...O1 <sup>i</sup>	0,90	2,31	3,007(9)	134
N(4)-H(4B)...O4 <sup>i</sup>	0,90	2,21	2,972(9)	142

Simetri kodları: (i)  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ .

**Şekil 3.48.**  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinin birim hücre içeriği

### [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.27’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.28’de, molekül yapısı Şekil 3.49’da, birim hücre içeriği Şekil 3.50’de verildi.



Şekil 3.49. [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin molekül yapısı

[Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinde çinko(II) kationuna iki *sac* anyonu ve nötral çift dişli *aepy* ligandı tetrahedral olarak ZnN<sub>4</sub> biçiminde koordine olur. [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinde *sac*’lar en yaygın koordinasyon şekli olan azot atomu üzerinden bağlanmaktadır. *Aepy* ligandı iki azot atomu ile metale koordine olarak altı üyeli metalosiklik şelat halkasını oluşturur. Dört Zn-N bağ uzunlukları hemen hemen aynıdır ve 1,9744(16)-2,0472(15) Å arasında değişmektedir. Fakat *aepy* grubuna ait N3-Zn-N4 bağ açısı ideal tetrahedral geometri açısı olan 109,5° den oldukça düşüktür (98,54(6)°). Bu da bize yapının ideal tetrahedral geometriden saptığını gösterir. Zn-N<sub>sac</sub> bağ uzunlukları literatürde rapor edilen [Zn(sac)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (1,977 Å) [25] ile benzerlik gösterirken; [Zn(sac)<sub>2</sub>(mpy)<sub>2</sub>] (2,1167 Å) [64] kompleksindeki değerden oldukça düşüktür



**Tablo 3.27.** [Zn(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Zn(sac) <sub>2</sub> (aepy)]
Basit formül	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn
Molekül ağırlığı (g/mol)	551,88
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/n
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	9,1654(4)
<i>b</i> (Å)	13,9784(6)
<i>c</i> (Å)	17,4679(7)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	100,522(1)
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2200,31(16)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,666
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1,35
<i>F</i> (000)	1128
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,44 x 0,33 x 0,11
<i>θ</i> aralığı(°)	2,4 / 29,9
İndis aralıkları	h= -11/12, k= -19/12, l= -23/24
Toplanan yansıma	16660
Bağımsız yansıma	6434
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and maks. Geçirgenlik	0,586– 0,866
<i>S</i>	0,94
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,033
<i>wR</i>	0,081

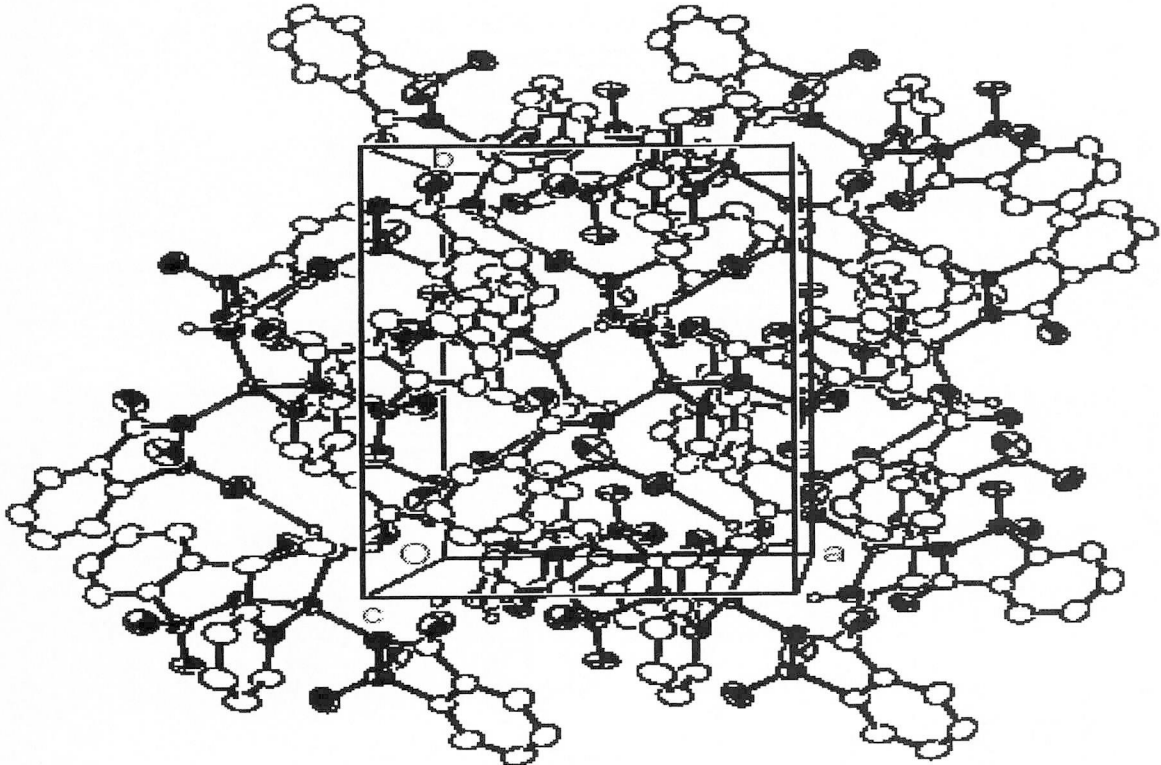
*Sac* ve *aepy* ligandları düzlemseldir. C21 ve N4 atomları piridin düzleminden 1,135(3) ve 0,846(3) Å luk sapma gösterir.

Moleküller *aepy* ligandının amin hidrojeni ile komşu *sac* ligandının sülfonil oksijen atomu arasındaki güçlü hidrojen bağları ile bir arada tutulmaktadır. Ayrıca *sac* halkaları arasında zayıf  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vardır.

**Tablo 3.28.**  $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)				
Zn-N1	1,9744(16)	N1-Zn-N3	108,50(6)	
Zn-N2	1,9942(15)	N1-Zn-N4	113,35(7)	
Zn-N3	2,0472(15)	N2-Zn-N3	105,82(6)	
Zn-N4	2,0207(16)	N2-Zn-N4	112,98(6)	
N1-Zn-N2	115,77(6)	N4-Zn-N3	98,54(6)	
Hidrojen bağları				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N4-H4A...O5 <sup>iii</sup>	0,90	2,15	2,952(2)	147

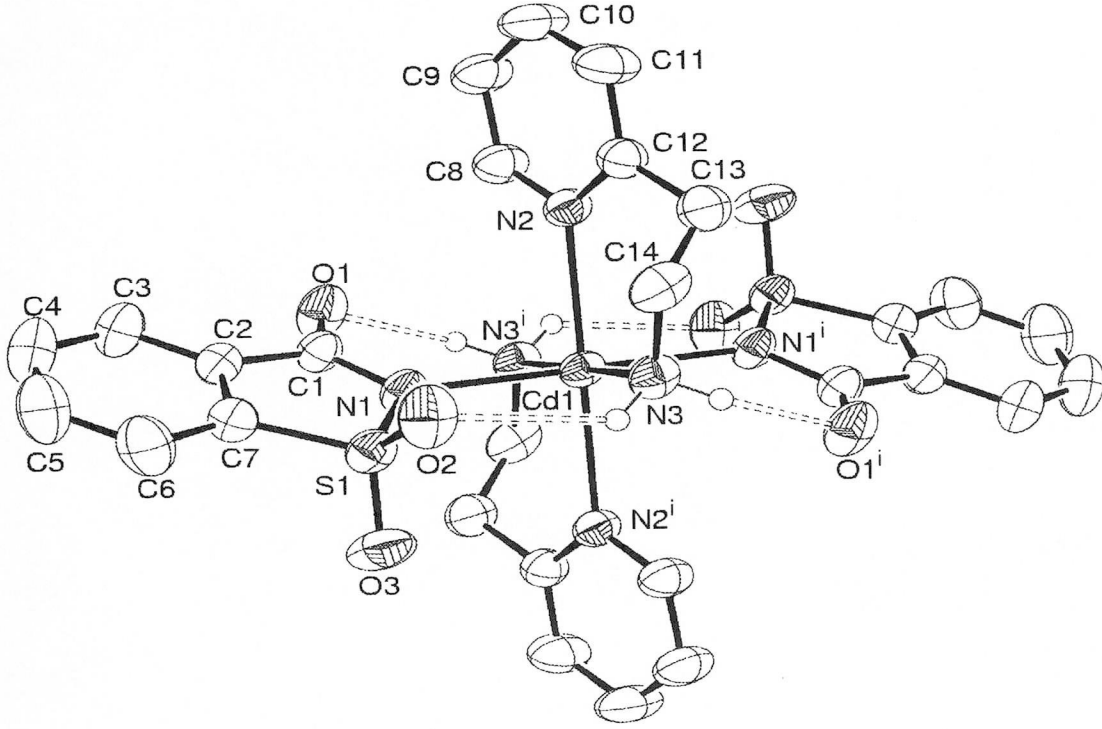
Simetri kodları: (iii)1/2- x,y-1/2,1/2-z.



**Şekil 3.50.**  $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$  kompleksinin birim hücre içeriği

## [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal çalışması

Kompleksin kristalografik parametreleri Tablo 3.29'da yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.30'da, molekül yapısı Şekil 3.51'de, birim hücre içeriği Şekil 3.52'de verildi.



Şekil 3.51. [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

*Aepy* ligandları azot atomlarını kullanarak kadmiyum(II) iyonlarını altı üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturacak şekilde koordine eder. *Sac* ligandları en yaygın bağlanma şekli olan azot atomu üzerinden metale koordine olur. İki *aepy* ligandı oktahedral geometrideki kompleksin ekvatoryal düzleminde yer alırken; iki *sac* ligandı birbirine göre *trans* pozisyonunda yer alır.

**Tablo 3.29.** [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Cd(sac) <sub>2</sub> (aepy) <sub>2</sub> ]
Basit formül	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cd
Molekül ağırlığı (g/mol)	721,08
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/c
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	7,9758(3)
<i>b</i> (Å)	21,6860(8)
<i>c</i> (Å)	9,4112(4)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	108,424(1)
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1544,36(10)
<i>Z</i>	2
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,551
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,893
<i>F</i> (000)	732
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,36 x 0,25 x 0,18
<i>θ</i> aralığı (°)	1,88 / 32,54
İndis aralıkları	h= ±11, k= ±32, l= -13/14
Toplanan yansıma	18249
Bağımsız yansıma	5581
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and mak. geçirgenlik	0,739– 0,856
<i>S</i>	1,022
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0319
w <i>R</i>	0,0533

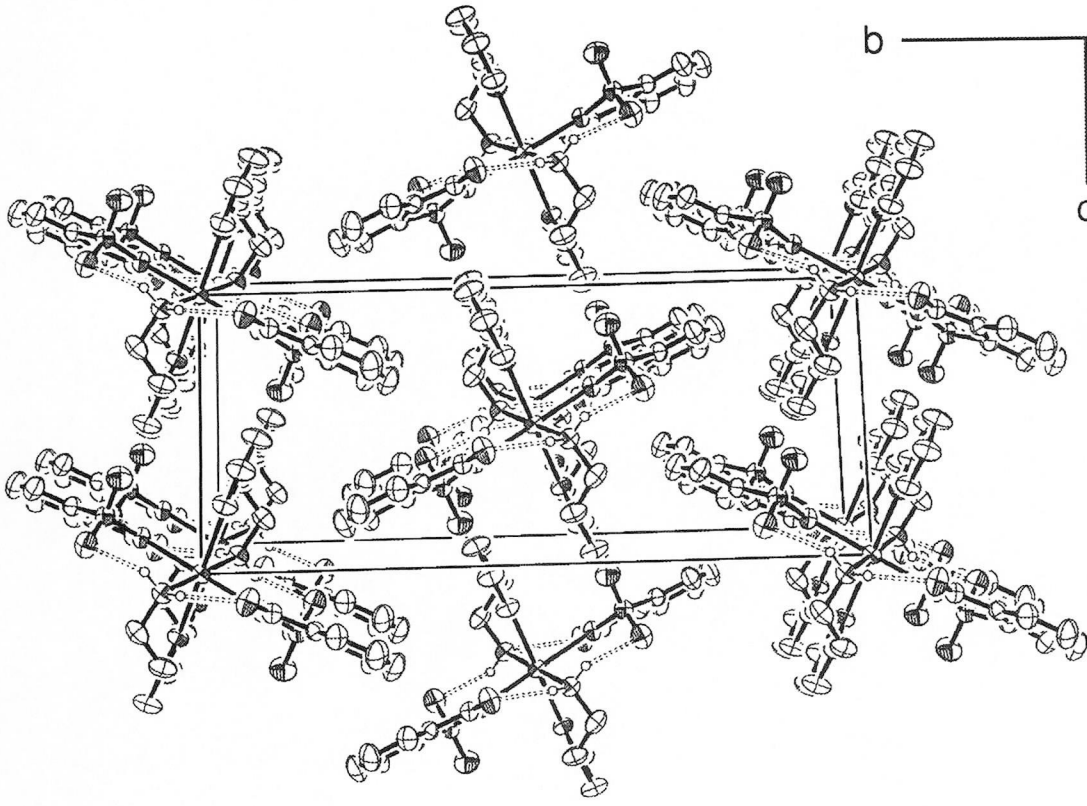
Cd-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,4723(14) Å olarak belirlendi. Cd-N<sub>aepy</sub> bağ uzunlukları ise 2,2759(14)-2,4205(14) Å dur. Oktahedral geometriye sahip kompleksin *cis* açıları 87,18(5)<sup>o</sup> – 92,85(5)<sup>o</sup> aralığında değişmektedir. Cd-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu [Cd(sac)<sub>2</sub>(pyet)<sub>2</sub>] (3,3585 Å) [72] kompleksinden daha uzundur. İdeal geometriden sapma en fazla N2-Cd-N3 açısında görülmektedir (87,18(5)<sup>o</sup>). *Sac* ve *aepy* ligandları oldukça düzlemseldir. *Aepy* ligandının CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> grubunun C14 ve N3 atomları, *aepy* halka düzleminden sırasıyla 1,185(4) ve 0,968(4) Å'luk bir sapma gösterir. *Sac* ve *aepy* halkaları arasındaki dihedral açılar 89,86(5)<sup>o</sup>'dir.

Kompleks, *aepy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının karbonil ve sülfonil oksijeni arasında bulunan molekül içi hidrojen bağı ile kararlı kılınır. Aynı zamanda piridin halkasının H atomları, komşu *sac* anyonlarının sülfonil oksijeni arasında zayıf C-H...O etkileşimi oluşur.

**Tablo 3.30.** [Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)				
Cd-N1	2,4723(14)	N1-Cd-N3	92,46(5)	
Cd-N2	2,4205(14)	N1 <sup>i</sup> -Cd-N3	87,54(5)	
Cd-N3	2,2759(14)	N2 <sup>i</sup> -Cd-N3	92,82(5)	
N1-Cd-N2	90,38(5)	N2-Cd-N3	87,18(5)	
N1-Cd-N2 <sup>i</sup>	89,62(5)			
Hidrojen bağları				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N3-H3A...O2	0,90	2,42	3,077(2)	130
N3-H3B...O1 <sup>i</sup>	0,90	2,21	3,010(2)	148
C3-H3...O2 <sup>ii</sup>	0,93	2,59	3,452(3)	155
C9-H9...O3 <sup>iii</sup>	0,93	2,54	3,246(2)	132

Simetri kodları: (i)- x,-y,-z; (ii)1+x,y,z ; (iii)1+x,y,1+z



**Şekil 3.52.**  $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  kompleksinin birim hücre içeriği

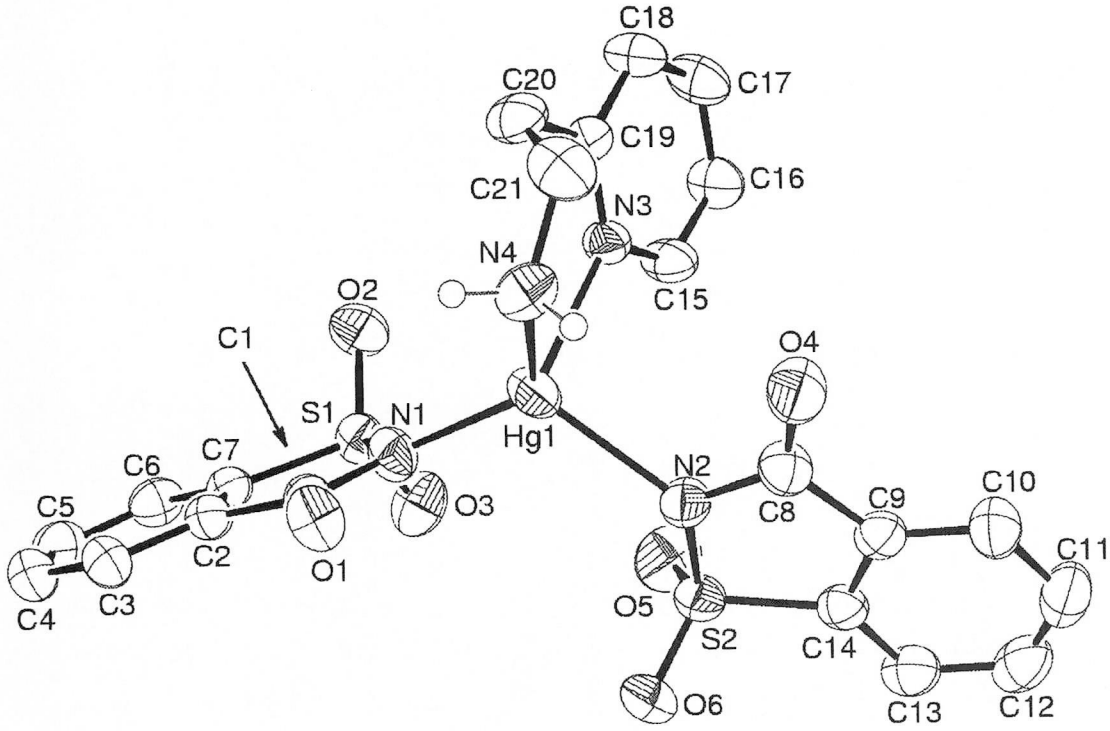
### **$[\text{Hg}(\text{sac})_2(\text{aepy})]$ kompleksinin kristal çalışması**

Kompleksin kristallografik parametreleri Tablo 3.31’de yer almaktadır. Ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.32’de, molekül yapısı Şekil 3.53’de, birim hücre içeriği Şekil 3.54’de verildi.

**Tablo 3.31.** [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Hg(sac) <sub>2</sub> (aepy)]
Basit formül	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Hg
Molekül ağırlığı (g/mol)	687,10
<i>T</i> (K)	293(2)
Difraktometre	Bruker SMART1000 CCD
Radyasyon/Dalga Boyu	MoK <sub>α</sub> (grafit monokromatörlü) / 0,71073 Å
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 21/n
Birim hücre boyutları	
<i>a</i> (Å)	9,0423(4)
<i>b</i> (Å)	14,0594(6)
<i>c</i> (Å)	18,0146(8)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	98,806 (1)
<i>γ</i> (°)	90,00
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2263,19(17)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	2,017
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	7,033
<i>F</i> (000)	1328
Kristal boyutları (mm <sup>3</sup> )	0,41 x 0,29 x 0,09
<i>θ</i> aralığı (°)	1,88 / 32,54
İndis aralıkları	h= -10/12, k= -15/19, l= -24/25
Toplanan yansıma	19018
Bağımsız yansıma	6579
Absorpsiyon düzeltmesi	Çoklu-tarama
Min. and maks. Geçirgenlik	0,149– 0,530
<i>S</i>	0,907
<i>R</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0334
<i>wR</i>	0,0690





Şekil 3.53. [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin molekül yapısı

[Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinde civa(II) kationuna iki *sac* anyonu ve nötral çift dişli *aepy* ligandı tetrahedral olarak HgN<sub>4</sub> biçiminde koordine olur. [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinde *sac*'lar en yaygın koordinasyon şekli olan azot atomu üzerinden, *aepy* ligandı da yine azot atomları üzerinden çift dişli olarak metale bağlanır. *Aepy* ligandı iki azot atomu ile metale koordine olarak altı üyeli metalosiklik şelat halkasını oluşturur.

Komplekste Hg-N<sub>aepy</sub> bağ uzunluğu 2,232(3) – 2,335(3) Å, Hg-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu 2,151(4) -2,233(3) Å olarak belirlendi. Hg-N<sub>sac</sub> bağ uzunluğu literatürde yer alan [Hg(ea)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>] (2,739 Å) [59] kompleksindeki değerden oldukça kısa olduğu, fakat [Hg(sac)<sub>2</sub>] (2,04 Å) [10] ve [Hg(Cl)(sac)] (2,019 Å) [92] komplekslerinden de daha uzun olduğu görülmektedir. [Hg(μ-Cl)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>(py)] (2,106 Å) [26] ve [Hg(sac)<sub>2</sub>(bipy)] (2,130Å) [32]' deki Hg-N<sub>sac</sub> uzunluğu ile birbirlerine yakın değerde olduğu görülmektedir. Fakat *aepy* grubuna ait N1-Hg-N2 bağ açısı ideal tetrahedral geometri açısı olan 109,5°'den oldukça yüksektir {115,82 (12)<sup>o</sup>}. Bu da bize yapının ideal geometriden saptığını gösterir. *Sac* ve *aepy* ligandları düzlemseldir. C21 ve N4 atomları piridin halkası düzleminden sırasıyla 1,247(6) ve 1,079(7) Å'luk bir sapma gösterir.

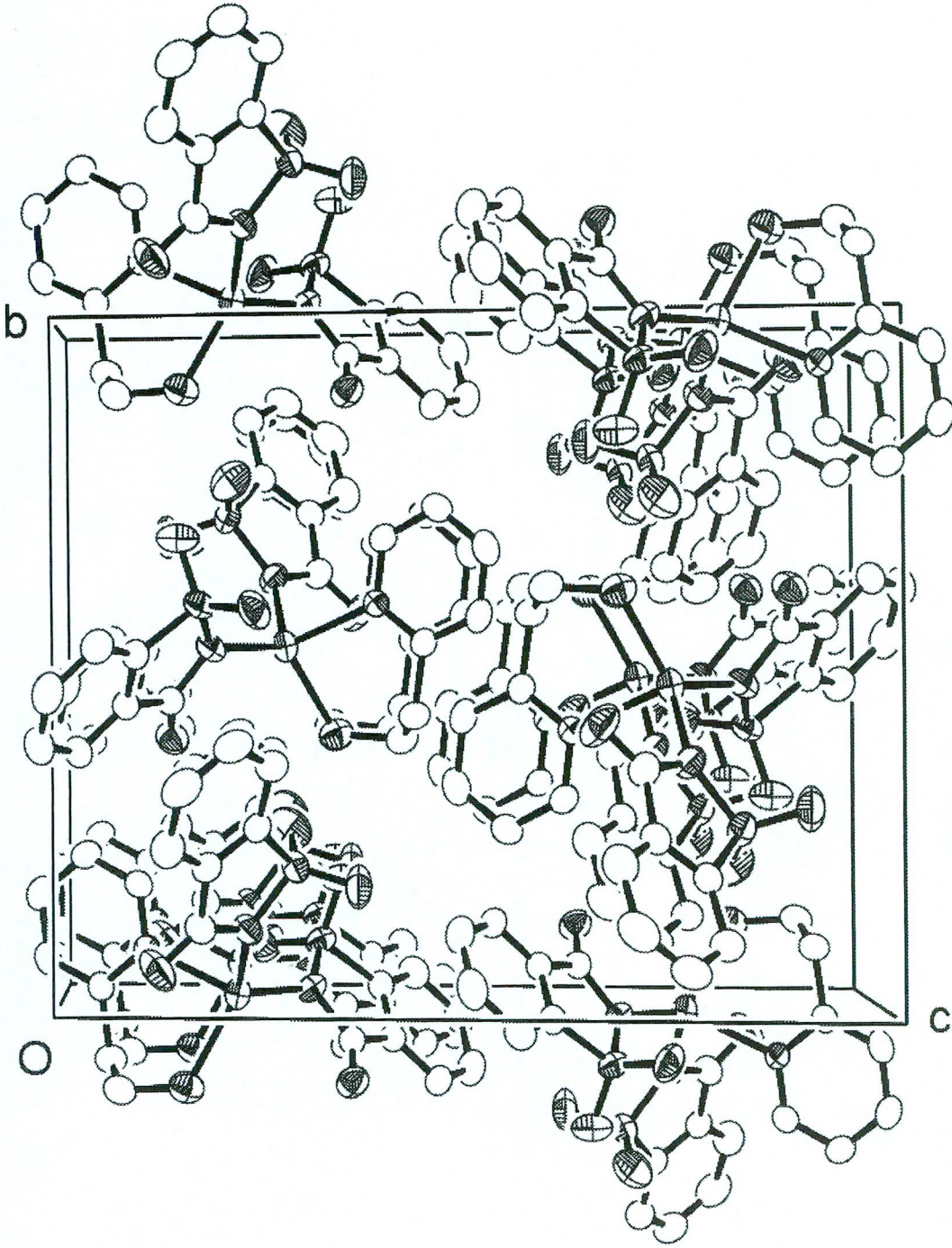
*Sac1-sac2*, *sac1-aepy* ve *sac2-aepy* arasındaki dihedral açılar sırasıyla 65,20(6), 77,39(9), 67,92(8)<sup>o</sup> dir.

Komplekste, *aepy* ligandının amin hidrojen atomu ile *sac* ligandının sülfonil oksijeni arasında moleküller arası hidrojen bağı bulunmaktadır. *Sac* ligandları arasında iki aromatik  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi vardır. *Sac1-sac1* [Cg...Cg<sup>i</sup> 3,794(2)Å, (i): (-x, 1-y, -z)] ve *sac1-sac2* [Cg...Cg<sup>i</sup> 3,743(2)Å, (i): (1/2-x, y-1/2, 1/2-z)].

**Tablo 3.32.** [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

<b>Bağ uzunlukları (Å) ve açılar (°)</b>				
Hg-N1	2,151(4)	N1-Hg-N3		111,87(11)
Hg-N2	2,233(3)	N1-Hg-N4		123,82(13)
Hg-N3	2,335(3)	N2-Hg-N3		98,88(11)
Hg-N4	2,232(3)	N2-Hg-N4		110,37(12)
N1-Hg-N2	115,82(12)	N3-Hg-N4		90,00(12)
<b>Hidrojen bağları</b>				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	<(DHA) (°)
N4-H4A...O5 <sup>i</sup>	0,90	2,15	2,945(5)	147

Simetri kodları: (i)1/2- x,-1/2+y,1/2-z.



Şekil 3.54. [Hg(sac)<sub>2</sub>(aepy)] kompleksinin birim hücre içeriği

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada *ampy* ve *aepy* ligantlarını içeren toplam 11 adet yeni karışık ligantlı *metal-sac* kompleksleri sentezlendi ve bu komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, UV-VIS ve IR spektroskopisi teknikleri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla belirlendi.

★ Komplekslerin tümü havaya karşı kararlıdır. Komplekslerin su ve alkollerde ısıtıldıklarında iyi çözüldükleri, diğer organik çözücülerde ise çözünmedikleri belirlendi.

★ *Ampy* ligandı ile *metal:sac:ampy* oranının 1:2:2 olduğu oktahedral geometriye kompleksler sentez edildi..

★ Birinci sıra (+2) yüklü geçiş metalleriyle hazırlanan *metal-sac-ampy* komplekslerinin kristal çalışmaları sonucunda  $[M(sac)_2(ampy)_2]$  {Metal = Nikel(II), bakır(II), çinko(II), kadmiyum(II), civa(II)} kapalı formülüne sahip komplekslerde iki *ampy* ligandının oluşturduğu beş üyeli metalosiklik şelat halkası oktahedronun ekvatoryal düzlemini oluşturduğu; *sac* moleküllerinin de bu düzlemin altında ve üzerinde yer aldığı belirlendi.

★ Komplekslerde *ampy* ligandının iki azot atomu üzerinden çift dişli koordine olduğu, *sac*'ın ise en yaygın bağlanma şekli olan negatif yüklü azot atomu üzerinden metale koordine olduğu belirlendi.

★  $[Pb(\mu-sac)_2(ampy)]_n$  polimerik kompleksinde ise; kurşun(II) iyonu oldukça bozulmuş çift şapkalı trigonal antiprizma koordinasyonuna sahiptir. Polimerik yapının;  $[Pb(\mu-sac)_2(ampy)]_n$  birimlerindeki *sac*'nin karbonil oksijen atomunun iki komşu kurşun(II) iyonu arasında köprü görevi yapması sonucunda oluştuğu belirlendi.  $PbN_4O_4$  koordinasyon çevresindeki dört oksijen atomunun, dört *sac* ligandına ait olduğu ve bunlardan ikisinin aynı koordinasyon geometrisinde, iki tanesinin de komşu birimlerde olduğu belirlendi. Dört N atomunun iki tanesi *ampy* ligandına ve iki tanesi de iki *sac* ligandına aittir. *Sac* ligandının ikisi de çift dişli (N, O), şelat ve köprü ligandı olarak davranır.

★ *Ampy* ligandına bir  $-CH_2$  grubunun eklenmesi sonucunda şelat halkasının büyüklüğü artmıştır. Bunun sonucunda da *aepy* ligandı ile elde edilen kompleksler sterik etkiye bağlı olarak farklı koordinasyon geometrilerine sahip olmuşlardır.  $[Ni(sac)_2(ampy)_2]$  ve  $[Ni(sac)_2(aepy)_2]$  komplekslerinin her ikisinde oktahedral

geometriye sahip iken *aepy* ligandının şelat halkasının daha büyük olmasından dolayı *sac* ligantı her iki komplekste farklı atomları üzerinden bağlanmayı tercih etmiştir. *Ampy* ligandı ile N-atomu üzerinden Ni(II) iyonuna koordine olurken, *aepy* ligandı ile CO oksijeni üzerinden Ni(II) iyonuna koordine olur.

★ *Metal-sac-aepy* komplekslerinin ise sterik etkiye bağlı olarak üç farklı geometriye sahip olduğu belirlendi. Bunlardan birincisi  $[M(\text{sac})_2(\text{aepy})_2]$  {Metal = Nikel(II) ve kadmiyum(II)} kapalı formülüne sahiptir. Ancak nikel(II) kompleksinde *sac*' in karbonil oksijeni üzerinden metale koordine olduğu görülürken; kadmiyum(II) kompleksinde ise *sac*' in azot atomu üzerinden bağlanmıştır. Nikel(II) iyonunun atomik yarıçapının daha düşük olması *sac* ligantının sterik etkiyi azaltma yönünde bağlanmayı tercih etmesine neden olur.  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{aepy})(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksinde bakır(II) iyonları bozulmuş kare piramit geometride koordine edilmiştir. Diğerlerinden farklı olarak bakır(II) kompleksinde yapıda *akua* ligandı da bulunmaktadır. Komplekste *sac* ligandı N atomu üzerinden metale koordine olmuştur.  $[M(\text{sac})_2(\text{aepy})]$  genel formülüne sahip çinko(II) ve civa(II) kompleksleri ise tetrahedral koordinasyon gösterir ve *sac* ligantı N atomu üzerinden metale koordine olurken, *aepy* ligantının da azot atomları ile çift dişli ligant olarak metale koordine olduğu belirlendi.

★ Sentezlenen tüm komplekslerin termik analiz çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde, yapısında *akua* ligandı içeren bakır(II) kompleksinde öncelikle suyun uzaklaştığı, ardından ikinci basamakta *aepy* ligandının uzaklaştığı, son basamakta ise *sac*' in bozunmasıyla karşılık gelen bakır oksite dönüşümün gerçekleştiği belirlendi. Diğer komplekslerde ise birkaç basamakta *ampy* ve *aepy* ligantlarının uzaklaştığı, son basamakta ise *sac*' in bozunmasıyla karşılık gelen metal oksitlere dönüşümün gerçekleştiği belirlendi.

★ Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak şunlar önerilebilir;

Kullanılan geçiş metallerinin sayısı artırılarak ya da ligantların gerek hacmi, gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı metal-sakkarin kompleksleri sentezlenebilir. Böylelikle sakkarinin çok fonksiyonlu özelliği ile metallerin ilişkisi araştırılabilir. Bunun yanı sıra sakkarinin çok fonksiyonlu özelliğinin ikincil ligandın özellikleriyle olan ilişkisi belirlenebilir.

Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları araştırılabilir.



★ Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki uluslararası dergilerde basılmıştır.

- 1) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A., (2004).** Bis (Saccharinato)Nickel(II) Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridines. Syntheses, Crystal Structures, Spectral and Thermal Analyses of *trans*-[Ni(sac-N)<sub>2</sub>(ampy-N,N')<sub>2</sub>] and *trans*-[Ni(sac-O)<sub>2</sub>(aepy-N,N')<sub>2</sub>], *Transition Metal Chem.*, 29, 477-482.
- 2) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A., (2004).** Bis(saccharinato-κN)zinc(II) Complexes with N,N'-bidentate 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridine, *Acta Cryst.*, C60, m35-m38.
- 3) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A., (2004).** Trans-bis (Saccharinato)Cadmium(II) Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridine. Syntheses, Crystal Structures, Spectral and Thermal Characterization of *trans*-[Cd(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] and *trans*-[Cd(sac)<sub>2</sub>(aepy)<sub>2</sub>], *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1126-1130.
- 4) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A., (2004).** Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of bis(Saccharinato)Mercury(II) Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridine., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1512-1516.
- 5) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A., (2004).** A One-dimensional Lead(II) Coordination Polymer with Bridging Saccharinate and 2-Aminomethylpyridine Ligands: Synthesis, IR Spectra, and Crystal Structure of [Pb(μ-sac)<sub>2</sub>(ampy)]<sub>n</sub>, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 948-951.
- 6) **Yilmaz, V. T., Caglar, S., and Harrison, W. T. A.** Bis (Saccharinato)copper(II) Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridines. Syntheses, Crystal Structure, Spectral and Thermal Analyses of *trans*-[Cu(sac)<sub>2</sub>(ampy)<sub>2</sub>] and [Cu(sac)<sub>2</sub>(aepy)(H<sub>2</sub>O)] (ampy=2-Aminomethylpyridine and aepy=2-Aminoethylpyridine , *J. Coord. Chem.*, (yayına kabul edildi, basımda).

## KAYNAKLAR

1. **Anderson, J., Deskins, B., 1995.** The Nutrition Bible. *William Morrow and Company*,
2. **Schmahl, D., 1983.** Studies of the Possible Carcinogenic Effect on Rats of Cyclamate, Saccharin, Cyclohexylamine, a Product of their Metabolism and the ortho-Toluene Sulfonamide Admixture. *Ekspierimentalnaya Onkologiya*, 5(4), 21-23.
3. **Schmahl, D., Habs, M., 1984.** Investigations on the Carcinogenicity of the Artificial Sweeteners Sodium Cyclamate and Sodium Saccharin in Rats in A 2-Generation Experiment. *Arzneimittel-Forschung/Drug Research*, 34-1(5), 604-606.
4. **Ahmed K.J., Habib A., Haider S.Z., Malik K.M.A., Hursthouse M.B., 1981.** The Preparatation and X-Ray Crystal Structure of a Saccharin Complex of Copper(II). *Inorganica Chimica Acta-Bioinorganic Chemistry*, 56(2), L37-L37.
5. **Haider S.Z., Malik K.M.A., Ahmed K.J., Hess H., Riffel, H., Hursthouse M.B., 1983.** X-ray Crystal Structures of Metal-Saccharin Complexes of General Formula  $[M(C_7H_4NO_3S)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ , Where M = Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II). *Inorganica Chimica Acta*, 72(1), 21-27.
6. **Haider, S.Z., Malik, K.M.A., S., Hursthouse, M.B., 1984.** Structural Studies of Tetraakuabis(Saccharinato-*N*)Zinc(II) Dihydrate,  $[Zn(C_7H_4NO_3S)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ , and Tetraakuabis(Saccharinato-*N*)Cadmium(II) Dihydrate,  $[Cd(C_7H_4NO_3S)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ . *Acta Crystallographica Section C*, C40, 1147-1150.
7. **Malik, K.M.A., Haider, S.Z., Hossain, M.A., Hursthouse, M.B., 1984.** Dipotassium Sodium Trisaccharinate Monohydrate,  $K_2Na(C_7H_4NO_3S)_2 \cdot H_2O$ , *Acta Crystallographica Section C*, C40, 1696-1698.
8. **Haider, S. Z., Malik, K. M. A., Ahmed, K. J., 1985.** Metal Complexes of Saccharin, *Inorganic Syntheses*, Vol. 23, John Wiley, NewYork, 47-51.
9. **Kamenar, B., Jovanovski, G., 1982.** Manganese(II) Saccharinate Hexahydrate,  $Mn(C_7H_4NO_3S)_2 \cdot 6 H_2O$ , and Isomorphism with the Analogous Fe, Co, Ni, Zn and Cd Complexes. *Crystal Structure Communications*, 11, 247-255.



10. **Kamenar, B., Jovanovski, G., Grdenić, D., 1982.** Mercury(II) Saccharinate,  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2$ . *Crystal Structure Communications*, 11, 263-268.
11. **Handerson, W., Nicholson, B. K., McCaffrey, L. J., 1999.** Platinum(II) and Palladium Saccharinate Complexes, *Inorganic Chimica Acta*, 258 (1), 145-148.
12. **Weng, S., 1998.** Ammonium Saccharin, *Acta Crystallographica Section C*, C54, 649-651.
13. **Naumov, P., Jovanovski, G., Abbrent, S., 2000.** Thermal Behavior of the Saccharinates of  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ : Structural Inferences, *Thermochimica Acta*, 359 (2), 123-130.
14. **Naumov, P., Jovanovski, G., 2000.** Vibrational Study and Spectra-Structure correlations in Ammonium Saccharinate, Comparison with the Alkali Saccharinates, *Spectrochimica Acta*, A56 (7), 1305-1318.
15. **Jovanovski, G., Kamenar, B., 1982.** Two Ionic Saccharinates: (1a) Sodium Saccharinate  $2/3$  Hydrate,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{SNa} \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$  (1b) Magnesium Disaccharinate Heptahydrate,  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S})_2\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Structure Communications*, 11, 247-255.
16. **Nather, C., Hauck, T., Bock, H., (1997),** Bis(bariumdisaccharinatetriglyme) *Acta Cryst.* C53, 1244-1246
17. **Jovanovski, G., Hergold-Brundic, A. & Kamenar, B. (1988).** Structure of lead(II) disaccharinate monohydrate. *Acta Crystallographica Section C*, C44, 63-66.
18. **Baran, E. J., Wagner, C. C., Rossi, M., Caruso, F., 2000.** Crystal Structure and IR spectrum of Diakua(o-phenanthroline)bis(saccharinato)lead(II). *Z.Anorg. Allg. Chem.*, 626, 701-705.
19. **Jovanovski, G., Hergold-Brundic, A., Grupce, O. ve Matkovic-Calogovic, D., 1999.** Structure of (2,2'-bipyridine)lead(II) saccharinate monohydrate, *J. Chem. Crystallogr.*, 29(2), 233-237.
20. **Baran, E. J., Wagner, C. C., Rossi, M., Caruso, F., 2001.** Characterization of Thallium(I) saccharinate an unprecedented Coordination of the Saccharinate Ligand, *Z.Anorg. Allg. Chem.*, 627, 85-89.
21. **Zhang, Y., 1998.** Spectroscopic and Thermal Properties of Europium o-Sulphobenzimide Complexes, *Spectroscopy Letters*, 31 (8), 1609-1617.

22. Jovanovski, G., Naumov, P., Grupce, O. ve Kaitner, B., 1998. Tetraakuabis(pyridine)metal(II) saccharinate tetrahydrate,  $[M(H_2O)_4(py)_2](sac)_2 \cdot 4H_2O$ ; M = Co, Ni. Crystal structure determination *Eur. J. Sol. State. Inor.* 35 (8-9), 579-590.
23. Quinzani, O. V., Tarulli, S., Marcos, C., Granda, S. G., Baran, E. J., 1999. Crystal Structure and Thermal Behaviour of Bis(saccharinato)tetrakis(pyridine)nickel(II) Dipyridine, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 625 (11), 1848-1852.
24. Jovanovski, G., Naumov, P., Grupce, O. ve Kaitner, B., 1998. Structural study of monoakuabis(pyridine)bis(saccharinato)copper(II),  $[Cu(H_2O)(py)_2(sac)_2]$ , *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.*, 35, 231-242.
25. Quinzani, O. V., Tarulli, S., Piro, O. E., Baran, E. J., Castellano, E. E., 1997. Crystal Structure, Vibrational Spectra and Thermal Analysis of Bis(saccharinato)bis(pyridine)zinc(II), *Zeitschrift für Naturforsch.* 52 b, 183-187.
26. Grupce, O., Jovanovski, G., Kaitner, B., Naumov, P., (1999), Structural investigation of Di- $\mu$ -chloro-bis[saccharinatopyridinemercury(II)] by X-ray diffraction and IR spectroscopy *Croat. Chem. Acta* 72, 465
27. Quinzani, O.V., Tarulli, S.H., Garcia-Granda,S., Marcos, C., Baran, E.J. (2002) , Crystal structure and properties of  $[Cu(sac)_2(py)_3]$ , a new example of a mononuclear complex with both N- and O-bonded saccharinate ligands *Cryst. Res. Technol.* 37 , 12,1338-1343
28. Li JM; Zhang YG; Fan JF., 1990. The D-D Transition Spectrum and Cu(II)-N Bonds of  $[Cu(2,2'-Bipyridine)_2(Saccharin)] (Saccharin) \cdot 3H_2O$ . *Crystal Research And Technology*, 25(8), 977-981.
29. Li, J.M., Lin, W.B., Zhang, Y.G., Liu, S.X., Huang, J.L., 1991. X-Ray Crystal Structure and Spectral Study of  $[Cu(C_{10}H_8N_2)_2(C_6H_4COSO_2N)] (C_6H_4COSO_2N) \cdot 3H_2O$ . *Polyhedron*, 10(4-5), 403-407.
30. Hergold-Brundic, A., Grupce, O., Jovanovski, G., 1991. Structure of Bis(2,2'-bipyridyl)(saccharinato-N)Copper(II) Saccharinate Dihydrate. *Acta Crystallographica Section C*, C47, 2659-2660.

31. Dillon, K. B., Bilton, C., Howard, J. A. K., Hoy, V. J., Deng, R. M. K., Sethatho, D. T., 1999. The first manganese(II) compound with the saccharinate ligand present both in the complex cation and as the counter-ion:  $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$ . *Acta Crystallographica Section C*, C55, 330-332.
32. Hergoldbrundic, A., Kamenar, B., Jovanovski, G., (1989), Structure of the 1-1 complexes of mercury(II) saccharinate with 2,2'-bipyridyl, *Acta Cryst. C45*, 556-558
33. Grupce, O., Jovanovski, G., Soptrajanov, B., (1998) Structure of bis(2,21 - bipyridyl)(saccharinato-N)copper(II) saccharinate dihydrate, *Acta Cryst. C54*, 890-891
34. Johns, C. A., Hossairs, G. M. G., Malik, K. M. A., Haider, S.Z. ve Romman, U. K. R., 2001. Structural studies Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) complexes with sace and 2,2-bipyridine ligands, *Polyhedron*, 20, 721-726.
35. Liu, S.-X., Huang, J.-L., Li, J.M., Lin, W.B., 1991. Structure of a Copper Complex Containing Saccharin and Imidazole:  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COSO}_2\text{N})_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$ , *Acta Crystallographica Section C*, C47, 41-43.
36. Jianmin, L., Yanxiong, K., Quanming, W., XintÅ, W., 1997. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of  $\text{Cd}_2(\text{sacch})_4(\text{Im})_4$ , *Crystal Research and Technology*, 32 (3), 481-483.
37. Cotton, F.A., Falvello, L.R., Schwotzer, W., Murillo, C. A., Valle-Bourrouet, G., 1991. Two Chromium(II) Complexes with Amidato-Like Ligands: A Compound with the Longest Cr-Cr Bond and a Mononuclear Compound with  $D_{2d}$  Symmetry. *Inorganica Chimica Acta*, 190(1), 89-95.
38. Romman, U.K.R., Malik, K.M.A., Haider, S.Z., Hursthouse, M.B., 1992. Bis(1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one 1,1-dioxide)-Tripyridyl-Nickel(II) Dihydrate Bis(Saccharin)-Tripyridyl-Nickel(II) Dihydrate  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{Ni} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . *J. Bangladesh Acad. Sci.*, 16, 159.
39. Li, J.M., Chen, H.D., Wu, Q.J., Wu, X.T., 1993. Structure of a Manganese(II) Complex Containing Saccharin and 1,10-Phenanthroline  $[\text{Mn}(\text{Sacch})_2(\text{o-Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Research and Technology*, 28(2), 181-186.

40. Li, J.M., Wei, J., Wu, X.T., Zhu, N.Y., Zheng, Y.F., 1993. X-Ray Molecular and Crystal Structure Study of the Fe(II) Complex Containing 1,10-Phenanthroline and Saccharin -  $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{C}_6\text{H}_4\text{COSO}_2\text{N})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Research and Technology*, 28(1), 11-14.
41. Deng, R. M. K., Bilton, C., Dillon, K. B. ve Howard, J. A. K., 2000. Two saccharinate complexes:  $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$  and  $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]^+ \cdot \text{sac}^-$ , *Acta Crystallographica Section C*, C56, 142-145.
42. Robert M. K Deng, Sabitha Simon, Keith B. Dillon and Andres E. Goeta, (2001) A saccharinate-iron(II) complex with a free saccharin molecule present,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{sac}_2 \cdot \text{sacH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , *Acta Crystl* C57, 4-6
43. Pascual, I., 1995. Tetraamminebis(saccharinato-N)cadmium. *Acta Crystallographica Section C*, C51, 2028-2030.
44. Deng, R. M. K., Dillon, K. B., Goeta, A. E., Mapolelo, M., 2001. Two products from the reaction of dipyridylamine with  $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , including the first example of a mononuclear transition metal complex with both N- and O-bonded saccharinate ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 315, 245-248.
45. Ng, S.W., 1995. (Benzisothiazol-3(2H)-one 1,1-dioxide-N)-bis(triphenylphosphine)-silver(I). *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 210, 206-208.
46. Falvello, L. R., Gomez, J., Pascual, I., Toma's, M., Urriolabeitia, E. P., ve Schultz, A.Z., 2001. Saccharinate as a Versatile Polyfunctional Ligand. Four Distinct Coordination Modes Misdirected Valence, and a Dominant Aggregate Structure from a Single Reaction System, *Inorg. Chem.*, 40, 4455-4463.
47. Williams, P. A. M., Ferrer, E. G., Pasquevich, K. A., Baran, E. J., Chaia, Z., Castellano, E. E. ve Piro, O.E., 2000. Characterization of two new copper(II) complexes with saccharinate and benzimidazole as ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 12, 2509-2514.
48. Ablada, G. A., Riggio, I., Recdijk, J., Mutikainen, Turpeinen, U., (2002) Synthesis, spectroscopy, magnetism and X-ray structure of  $\mu$ -(bipyrimidine)-bis[akua(bipyrimidine)(saccharinato)coper(II)]bis(saccharinato)tetrahydrate, *Transition Metal Chemistry* 27(3), 341-345

49. **İçbudak, H., Yılmaz, V.T., 1997.** Synthesis and Characterization of New Mixed-Ligand Bis(Hydrazine) and Bis(Ethylenediamine) Complexes of Cobalt, Nickel and Copper Saccharinates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27, 1571.
50. **Yılmaz, V.T., Topcu, Y., Yılmaz, F., 1999.** Preparation and Spectroscopic Examination of New Mixed-Ligand 1,10-Phenantroline, Phenylhydrazine and Benzidine Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Saccharinates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29 (3), 407-417.
51. **Çakır, S., Naumov, P., Bulut, I., Bicer, E., Çakır, O., Jovanovski, G., Razak, I. A., Chantrapromma, S., Fun, H.-K. & Ng, S. W. (2001).** Diakuabis(nicotinamide)bis(o-sulfobenzimidato-N)cadmium(II). *Acta Cryst. E57*, m431-m432.
52. **Andaç, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2000).** X-ray crystal structure of trans-bis(monoethanolamine)bis(saccharinato)nickel(II). *Journal of Chemical Crystallography*, 30, 767-771.
53. **Andaç, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Güven, K. (2001).** Bis(triethanolamine)cadmium(II) and mercury(II) saccharinates: seven-coordinate complexes containing both tri- and tetradentate triethanolamine ligands. *Acta Crystallographica Section C*, C57, 1381-1384.
54. **Topcu, Y., Andaç, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2001).** Bis(triethanolamine-N,O,O')nickel(II) bis(saccharinate). *Acta Crystallographica Section C*, E57, m82-m84.
55. **Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Thöne, C. (2001).** Bis(triethanolamine-N,O,O')zinc(II) disaccharinate. *Acta Crystallographica Section C*, E57, m600-m602.
56. **Yılmaz, V.T., Andaç, O., Topcu, Y., Harrison, W. T. A. (2001).** trans-Bis(ethanolamine-N,O)bis(saccharinato-N)copper(II). *Acta Crystallographica Section C*, C57, 271-272.
57. **Andaç, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2001).** trans-Bis(diethanolamine-N,O)bis-(saccharinato-N)cadmium(II). *Acta Crystallographica Section C*, C58, m14-m16.

58. **Yılmaz, V.T., Topcu, Y., Yılmaz, F., Thöne, C. (2001).** Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of  $[\text{Zn}(\text{ea})_2(\text{sac})_2]$  and  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dea})_2(\text{sac})_2]$ . *Polyhedron*, 20, 3209-3217.
59. **Yılmaz, V.T., Topcu, Y., Karadağ, A. (2002).** Thermal Decomposition Characteristics of Triethanolamine and Monoethanolethylenediamine Complexes of Some Transition Metal Saccharinates. *Thermochimica Acta*, 383, 129-135.
60. **Topcu, Y., Andaç, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2002).** Synthesis and Structure of Trans-bis(ethanolamine)bis(saccharinato)mercury(II). *Crystal Research and Technology*, 37, 509-513.
61. **Topcu, Y., Andaç, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2002).** Synthesis, Molecular and Crystal Structure of Bis(triethanolamine)manganese(II) Saccharinate: A Seven-Coordinate Manganese Complex with Tri- and Tetradentate Triethanolamine Ligands. *Journal of Molecular Structure*, 610, 109-113.
62. **Topcu, Y., Andaç, O., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A. (2002).** Synthesis, Characterization and Spectral Studies of Triethanolamine Complexes of Metal Saccharinates. Crystal Structures of  $[\text{Co}(\text{tea})_2](\text{sac})_2$  and  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tea})_2(\text{sac})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 805-815.
63. **Yılmaz, V.T., Güney, S., Andaç, O., Harrison, W. T. A., 2002.** Different Coordination Modes of Saccharin in the Metal Complexes with 2-Pyridylmethanol: Syntheses, Spectroscopic, Thermal and Structural Characterization, *Polyhedron*, 21, 2393-2402.
64. **Yılmaz, V.T., Güney, S., Andaç, O., Harrison, W. T. A., 2002.** Bis(2-pyridylmethanol)bis(saccharinato)zinc(II) and -Cadmium(II) at 120 K: Three-dimensional Structures Containing Both N- and O-coordinated Ambidentate Saccharinate Ligands, *Acta Crystallographica Section C*, C58, m427-m430.

- 65. Andaç, O., Güney, S., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., Harrison, W. T. A., 2002.** Bis(2,6-dimethanolpyridine-N,O,O')cobalt and Copper(II) Saccharinates Dihydrates: Three-dimensional Structures with Extensive Hydrogen Bonds and Aromatic  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions. *Acta Crystallographica Section C*, C58, m-17, m-20.
- 66. Yılmaz, V.T., Güney, S., Andaç, O., Harrison, W. T. A., 2003.** Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Bis-2,6-Dimethanolpyridine Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Saccharinates. Crystal Structures of [Ni(dmpy)<sub>2</sub>](sac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and [Zn(dmpy)<sub>2</sub>](sac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, *Journal of Coordination Chemistry*, 56, 21-32.
- 67. Yılmaz, V.T., Güney, S., Thöne, C. (2002)** Different coordination modes of saccharin in the complexes of Lead(II) with 2-pyridylmethanol and pyridine-2,6-dimethanol synthesis, spectra and structural characterization *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 628, 1406-1410
- 68. Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C., (2003)** “Synthesis, special and structural characterization of the first Bis-2-pyridylethanol complex of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) saccharinates: Crystal structures of diakuabis(2-pyridylethanol)iron(II) and copper(II) saccharinates” *Journal Of Coordination Chemistry*, June 15, Vol. 56, No. 9, pp. 787-795 [81]
- 69. Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C. (2002).** Trans-Diakuabis(2-pyridylethanol-N,O)-cobalt(II) disaccharinate. *Acta Cryst. E58*, m702-704 [82]
- 70. Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Thöne, C. (2002).** Trans-Diakuabis(2-pyridylethanol-N,O)-nickel(II) disaccharinate. *Acta Cryst. E58*, m700-701 [83]
- 71. Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. Thöne, C. (2002).** Trans-Diakuabis(2-(2-pyridyl) ethanol- $\kappa^2$ N,O)zinc(II) disaccharinate. *Acta Cryst. E58*, m369-371 [84]
- 72. Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C., (2003)** “Trans-bis(saccharinato) Cadmium(II) Complexes with 2-Pyridylethanol: Synthesis, Crystal Structures, Spectral and Thermal Characterization of [Cd(sac)<sub>2</sub>(pyet)<sub>2</sub>] and [Cd(sac)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(dmsO)(pyet)]”, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, , Vol. 629, pp. 711-715. [85]



73. **Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C. (2002)** Synthesis, Crystal and Molecular Structure of 2-Pyridylethanolbis(saccharinato)mercury(II) *Cryst. Res. Technol.* 37, 10, 1143-1148 [86]
74. **Yılmaz, V.T., Kazak, C., Hamamcı, S. (2003)** The First Calcium(II) Complex with the Saccharinate Ligand: Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Characterization of Trans-diakuabis[(2-hydroxyethyl)pyridinium] bis(saccharinato)calcium(II) Disaccharinate,  $[\text{Ca}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hpyet})_2](\text{sac})_2$  *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 2013-2017 [87]
75. **Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Thöne, C., (2003)** Synthesis, spectra, thermal, analysis and crystal structure of trans-bis(2-pyridinepropanol)bis(saccharinato) cobalt(II) *J. Coord. Chem.*, Vol. 56, 12, pp. 1033-1039 [88]
76. **Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Thöne, C., (2003)** "Synthesis, Crystal and Molecular Structure of Trans-bis(-2-Pyridinepropanol)bis(saccharinato) nickel(II)", *Crystal Research And Technology*, Vol. 38, pp. 992-995 [89]
77. **Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Andaç, Ö., Thöne, C., Harrison, W.T.A (2003)** Mono- and binuclear copper(II) complexes of saccharin with 2-pyridinepropanol synthesis, spectral, thermal and structural characterization *Transition Metal Chemistry*, 28; 676-681 [90]
78. **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.
79. **Kazak, C., Hamamcı, S., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., (2003)** "An Eight-Coordinate Strontium Complex with Two Tetradentate Triethanolamine Ligands: Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of Bis(triethanolamine)strontium(II) Saccharinate", *Journal Of Molecular Structure*, Vol. 657, pp. 351-356
80. **Yılmaz, V.T., Karadağ, A., Thöne, C., 2002.** Metal Complexes of Saccharin with the N-(2-Hydroxyethyl)-Ethylenediamine Ligand: Synthesis, Characterization and Spectroscopic Examination. *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 609-618.

81. Naumov, P., Jovanovski, G., Drew, M. G. B., Ng, S. W., 2001. Outer-sphere coordination, *N*-coordination and *O*-coordination of the deprotonated saccharin in copper(II) saccharinato complexes. Implications for the saccharinato carbonyl stretching frequency *Inorganica Chimica Acta*, 314, 154–162.
82. Batsanov, A. S. , Bilton, C., Deng, R. M. K., Dillon, K. B. , Howard, J. A. K., Okatch-Nkala, H., 2000. Preparation of a novel uranyl-*o*-sulfamidobenzoate complex: its crystal and molecular structure at 150 K, *Inorganica Chimica Acta*, 309, 1-2, 163-165.
83. Yilmaz, V.T., Hamamcı, S., Andaç, Ö., Güven, K, (2003)., “A Three-Dimensional Lead(II) Polymer with Bridging Saccharinate and Unusually Coordinated Acetate Ligands - Synthesis, IR Spectra and Crystal Structure of [Pb(H<sub>2</sub>O)(μ-OAc)(μ -sac)]<sub>n</sub>”, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Vol. 629, pp. 172-176
84. Quiroz-Castro, M. E., van Albada, G. A., Mutikainen, I., Turpeinen, U., Reedijk, J., 2000. The crystal structure, spectroscopy and EPR of tetragonal bis(2-(aminomethyl)pyridine)Cu(II) compounds. Rare cases of the absence of Cu(II) plasticity, *Inorganica Chimica Acta*, 297, 129-133.
85. Zhu, T., Jackson, W. G., 2003. Synthesis and characterisation of seven geometric isomers of [Co(dien)(ampy)Cl]<sup>2+</sup>, *Inorganica Chimica Acta*, 343, 147-155.
86. Tanase, S., Ferbinteanu, M., Andruh, M., Mathoniere, C., Sterenger, I., Rombaut G., 2000. Synthesis and characterization of a new molecular magnet, [Ni(ampy)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, and synthesis, crystal structure and magnetic properties of its mononuclear precursor, *trans*-[Ni(ampy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (ampy = 2-aminomethylpyridine), *Polyhedron*, 19, 1967-1973.
87. Kooijman, H., Spek, A. L., Rehorst, D., Driessen, W. L., and Reedijk, J., 1997. Bis(2-aminomethylpyridine-*N,N'*)bis(nitrato-*O*)copper(II), *Acta Cryst*, C53, 1596-1598.

88. O'Connor, C. J., Etim, E., EduokFrank, R., Kahn, F., 1985. Synthesis, magnetic properties and molecular structure of  $\text{CuLCl}_2$ , where L = 4-aminomethylpyridine (amp) and 2,2'-aminoethylpyridine (aep). One-dimensional antiferromagnetic interactions in  $\text{Cu(amp)Cl}_2$ , *Inorganica Chimica Acta*, Vol 105, Issue 2, pp. 107-113.
89. Sheldrick, G. M., 1990. SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution, *Acta Crystallographica Section A*, 46, 467.
90. Sheldrick, G. M., 1997. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
91. Lee, J. D., 1991. Concise Inorganic Chemistry, *Chapman & Hall Ltd.*, London, 1032 s
92. Jovanovski, G., Kamenar, B., Ferguson, G., Kaitner, B., (1988) Structure of chloromercury(II) saccharinate, *Acta Cryst.* C44, 63-66

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Samsun'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi 23 Nisan İlköğretim Okulu'nda (Samsun), lise öğrenimimi Tülay Başaran Anadolu Lisesi'nde (Samsun) tamamladım. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimime başladım. Lisans öğrenimimi 2002 yılında tamamladım. Aynı yıl içinde Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda lisansüstü öğrenimime başladım. Halen aynı bölümde lisansüstü öğrenimime devam etmekteyim. Evliyim.