

T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

METAL *p*-HİDROKSİBENZOATLARIN KAFEİN KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdal TAŞDEMİR

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

ARALIK - 2016

KARS

T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

METAL *p*-HİDROKSİBENZOATLARIN KAFEİN KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdal TAŞDEMİR

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

ARALIK - 2016

KARS

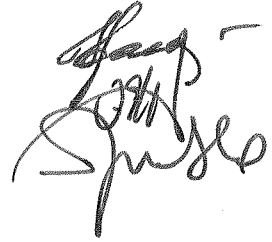
T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Erdal TAŞDEMİR'in Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Metal *p*-Hidroksibenzoatların Kafein Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri' adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından lisans üstü eğitim öğretim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ...birliği..... ile kabul edilmiştir.

23 / 12 / 2016

Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU  
Üye : Yrd. Doç. Dr. F. Elif ÖZTÜRKKAN ÖZBEK  
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20.. gün ve ...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans tezimin araştırmalarını yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan ve çalışmalarımın bütün aşamalarında bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na

X Ray yapı analizlerinin aydınlatılmasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e

Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. F. Elif ÖZBEK ÖZTÜRKKAN'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa Sertçelik'e, Uzman Musa ERDOĞAN' a

Yüksek lisans yapmış olduğum sürede benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ahmet Çağrı ATA, Kenan GÖREN'e, Mehmet BAĞLAN'a

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve her konuda bana destek olup bu günlere gelmemi sağlayan değerli anneme ve babama teşekkür ederim.

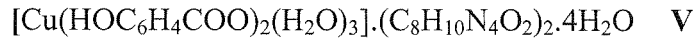
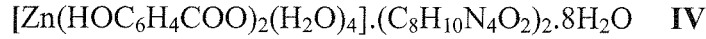
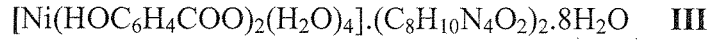
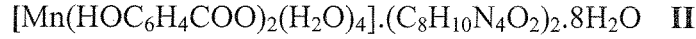
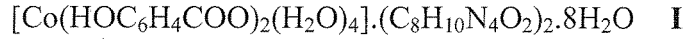
Aralık 2016

Erdal TAŞDEMİR

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>ii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Kafein Hakkında Genel Bilgi .....	1
1.2. Kafeinin Metal Kompleksleri .....	2
1.3. <i>p</i> -Hidroksibenzoik Asit Hakkında Genel Bilgi .....	15
1.4 <i>p</i> -Hidroksibenzoik Asidin Metal Kompleksleri .....	15
<b>2. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>38</b>
2.1. Sentez .....	38
2.2. Metot .....	40
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>41</b>
3.1. Elementel Analiz .....	41
3.2. Infrared Spektrum.....	41
3.3. Ultraviole Spektrumu .....	48
3.4. Molar İletkenlik .....	52
3.5. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri .....	53
3.6. Termik Analiz.....	54
3.7. X-Ray Yapı Analizi.....	64
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	<b>84</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>91</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>95</b>

## ÖZET

Kobalt(II), mangan(II), nikel(II), çinko(II) ve bakır(II) p-hidroksibenzoatların kafein komplekslerinin genel formülleri aşağıdaki gibidir.



Komplekslerin FT-IR, UV spektroskopisi, TG-DTA, ayrıca molar iletkenlik ve çözünürlük özellikleri incelendi.

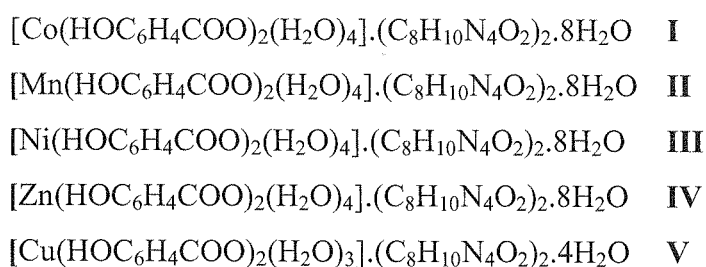
TG-DTG termik analiz metodu kullanılarak 20 – 1000°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde komplekslerin termal özellikleri incelendi. Komplekslerin termal bozunma sonucu ilk basamakta su moleküllerini, ikinci basamakta kafein moleküllerini kaybederler. Termal bozunma sonucunda son ürün olarak CoO (I) MnO<sub>2</sub> (II), NiO (III), ZnO (IV), CuO (V) oluştuğu gözlemlendi.

X ışını kırınımı yöntemiyle I – IV komplekslerinin yapısı aydınlatıldı.

**Anahtar kelimeler:** p-hidroksibenzoik asit, kafein supramoleküler kompleksleri, X ışını kırınım metodu,

## ABSTRACT

The general formulas of the caffeine complexes of *p*-hydroxybenzoates cobalt (II), manganese (II), nickel (II), zinc (II) and copper (II) are as follows.



The complexes FT-IR, UV spectroscopy, TG-DTA, molar conductivity and solubility properties were also investigated.

Thermal properties of the complexes have been studied by using TG-DTG thermal analysis method in nitrogen atmosphere, the temperature range 20 °C–1000°C. Caffeine molecules in the second step, water molecules in the first step of thermal destruction result of complexes, loses. It was observed to occur, CoO (I), MnO<sub>2</sub> (II), NiO (III), ZnO (IV), CuO (V) as last product in thermal decomposition.

The structure of the I - IV complexes have been recorded on by X-ray diffraction method.

**Keywords:** *p*-hydroxybenzoic acid, caffeine supramolecular complexes, X-ray diffraction

## SİMGELER VE KISALTMALAR

caf	: Kafein
DENA	: N,N'-Dietilnikotinamid
phba	: <i>p</i> -Hidroksibenzoik asit
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Me	: Metal
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$	: Birim Hücre Parametreleri
D <sub>x</sub>	: Kristalin Yoğunluğu
Å	: Angström
°	: Derece
K	: Kelvin
°C	: Santigrad Derece
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
MoK <sub><math>\alpha</math></sub>	: Molibden $\kappa$ -alfa (0.71069 Å)
q	: Gelme ve yansıma açısı ( Bragg )
v	: Birim Hücre Birimi
Z	: Birim Hücredeki asimetrik birim sayısı



## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo 1.</b> Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri.....	41
<b>Tablo 2.</b> Sentezlenen komplekslerin IR verileri .....	47
<b>Tablo 3.</b> Sentezlenen komplekslerin UV spektrum değerleri.....	51
<b>Tablo 4.</b> Sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik sayısal değerleri .....	52
<b>Tablo 6.</b> $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz verileri .....	55
<b>Tablo 7.</b> $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz verileri .....	57
<b>Tablo 8.</b> $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz verileri .....	59
<b>Tablo 9.</b> $[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz verileri .....	61
<b>Tablo 10.</b> $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz verileri .....	63
<b>Tablo 11.</b> $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik verileri .....	64
<b>Tablo 12.</b> $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	65
<b>Tablo 13.</b> $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi.....	66
<b>Tablo 14.</b> $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik verileri .....	69
<b>Tablo 15.</b> $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	70
<b>Tablo 16.</b> $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi.....	71
<b>Tablo 17.</b> $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik verileri .....	74
<b>Tablo 18.</b> $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	75

<b>Tablo 19.</b> $\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi.....	76
<b>Tablo 20.</b> $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristalografik verileri .....	79
<b>Tablo 21.</b> $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları .....	80
<b>Tablo 22.</b> $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağı geometrisi.....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kafein'in molekül yapısı .....	1
Şekil 2. Teobromin'in molekül yapısı .....	1
Şekil 3. Teofilin'in molekül yapısı . .....	2
Şekil 4. $[Zn_2(\text{benzoat})_4(\text{caf})_2].2\text{caf}$ kompleksinin molekül yapısı .....	6
Şekil 5. $[Zn_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4.(\text{caf})_2].2\text{caf}$ kompleksinin kristal yapısı .....	7
Şekil 6. $\text{Cu}_2(\text{o-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\text{caf})_2$ kompleksinin molekül yapısı .....	9
Şekil 7. $[\text{Cu}_2(\text{nap})_4(\text{caf})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	10
Şekil 9. Tetrakis( $\mu$ -3,5-dinitrobenzoat- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ )bis(kafein- $\kappa\text{o}$ )bakır(II) kompleksinin molekül yapısının $\pi$ etkileşimi gösterimi .....	12
Şekil 10. $[\text{Cu}_2(2\text{-bromopropiyonat})_4(\text{caf})_2]$ kompleksinin molekül yapısı .....	12
Şekil 11. <i>p</i> -hidroksibenzoik asit molekül yapısı .....	15
Şekil 12. $[\text{Cd}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ kompleksinin kristal yapısı [16].....	16
Şekil 13. Monoaqua- <i>bis</i> -( <i>p</i> -Hidroksibenzoat) kurşun(II)monohidrat $\text{Pb}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı .....	17
Şekil 14. Triaqua- <i>bis</i> -( <i>p</i> -hidroksibenzoato)bakır(II) $\text{Cu}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı .....	18
Şekil 15. $\text{M}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.8\text{H}_2\text{O}$ (M: Mg, Co) kompleksinin kristal yapısı .....	19
Şekil 16. Bis(piridin)- <i>bis</i> -( <i>p</i> -hidroksibenzoato)çinko(II) $[\text{Zn}(p\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2].\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ kompleksinin kristal yapısı .....	20
Şekil 17. $\text{Cd}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.7\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	21
Şekil 18. $\text{Ba}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	24
Şekil 19. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2] (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2.\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı .....	25
Şekil 20. Aqua[6,6'-dimetoksi-2,2'-[etan-1,2-dibis(nitrilometildien)]difenolat]-(4 - hidroksibenzoat)mangan(III) kompleksinin molekül yapısı .....	26
Şekil 21. Aqua[6,6'-dimetoksi-2,2'-[etan-1,2-dibis(nitrilometildien)]difenolat]-(4-hidroksibenzoat)mangan (III) kompleksinin kristal yapısı .....	27
Şekil 22. $\text{Mn}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bime})_n$ kompleksinin molekül yapısı.....	28
Şekil 23. $\text{Ni(II)}(p\text{-hba})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , $\text{Cu(II)}(p\text{-hba})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , $\text{Zn}(p\text{-hba})_2(\text{na})_2$ , $[\text{Ni(II)}(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Zn(II)}(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cu}(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2$ molekül yapıları .....	29
Şekil 24. $[\text{Ni(L)}(\text{hba})_2(\text{MeOH})_2].2\text{MeOH}$ kompleksinin molekül yapısı .....	30

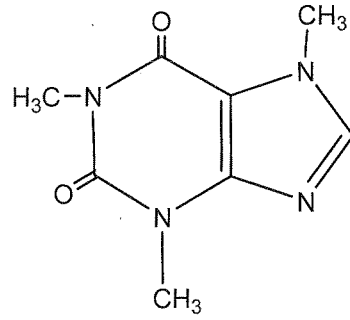
Şekil 25. [Zn(phba) <sub>2</sub> (btp)] <sub>2</sub> kompleksinin molekül yapısı .....	31
Şekil 26. [Cd(phba) <sub>2</sub> (btp)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> kompleksinin tek boyutlu zigzag zincir yapısı. ....	32
Şekil 27. [Zn( <i>p</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> L].CH <sub>3</sub> OH kompleksinin molekül yapısı .....	32
Şekil 28. <i>cis</i> -Cu( <i>p</i> -hidroksibenzoat) <sub>2</sub> (3-pikolin) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 29. [ <i>trans</i> -Cu(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]( <i>p</i> -hidroksibenzoat) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O kompleksinin kristal yapısı .....	34
Şekil 30. [Cu( <i>p</i> -OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (4,4'-BPNO) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> kompleksinin kristal yapısı. ....	35
Şekil 31. [Cu(Fen)(H <sub>2</sub> O)( <i>p</i> -Hbza)Cl] kompleksinin molekül yapısı.....	36
Şekil 32. [Cu( <i>p</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> L].2H <sub>2</sub> O molekül yapısı.....	37
Şekil 33. [Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	42
Şekil 34. [Mn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	43
Şekil 35. [Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	44
Şekil 36. [Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	45
Şekil 37. [Cu(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	46
Şekil 38. [Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin UV spektrumu .....	48
Şekil 39. [Mn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin UVspektrumu .....	49
Şekil 40. [Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin UVspektrumu .....	49
Şekil 41. [Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin UV spektrumu .....	50
Şekil 42. [Cu(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O kompleksinin UV spektrumu .....	50
Şekil 43. [Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O kompleksinin TG-DTA eğrileri .....	54

<b>Şekil 44.</b> $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTA eğrileri .....	56
<b>Şekil 45.</b> $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTA eğrileri .....	58
<b>Şekil 46.</b> $[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTA eğrileri .....	60
<b>Şekil 47.</b> $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG--DTA eğrileri .....	62
<b>Şekil 48.</b> $\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	67
<b>Şekil 49.</b> $\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin istiflenme diyagramı.....	68
<b>Şekil 50.</b> $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	72
<b>Şekil 51.</b> $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin istiflenme diyagramı.....	73
<b>Şekil 52.</b> $\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	77
<b>Şekil 53.</b> $\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin istiflenme diyagramı.....	78
<b>Şekil 54.</b> $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı .....	82
<b>Şekil 55.</b> $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin istiflenme diyagramı.....	83
<b>Şekil 56.</b> I, II, III, IV numaralı komplekslerin yapı formülleri .....	90
<b>Şekil 57.</b> $\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel molekül yapısı .....	90

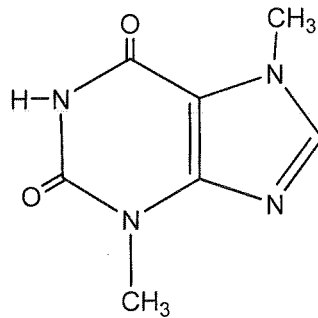
## 1.GİRİŞ

### 1.1. Kafein Hakkında Genel Bilgi

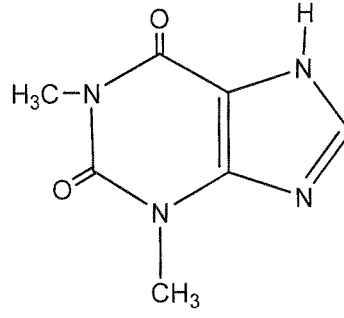
Kafein aşağıda gösterildiği gibi 1, 3, 7 pozisyonunda metil grubu taşıyan pürin ( $C_5N_4H_4$ ) türevi bir bitkisel alkaloiddir. Kafeine 1, 3, 7-trimetilksantin de denir. Kapalı formülü  $C_8H_{10}N_4O_2$ , molekül ağırlığı 194,19 g/mol olan kafein, erime noktası  $238^{\circ}C$ 'dir. Kapalı formülleri  $C_7H_8N_4O_2$  olan teobromin (3,7-dimetilksantin) ve teofilin (1,3-dimetilksantin) ile benzer yapıdadır. Kafein beyaz toz olarak veya uzun beyaz iplikli kristal iğnecikleri halinde mevcuttur. Doymun sulu çözeltilerinden elde edilen kristaller böyle olmakla beraber süblime kristalleri hegzagonal prizmalar şeklindedir. Kristaller açıkta bırakıldığında toz haline geçerler. Kafein kokusuzdur, ancak tadı acıdır. Doymun sulu çözeltileri nötr pH özellik gösterir; fakat zayıf mono asidik baz kabul edilir.



Şekil 1. Kafein'in molekül yapısı



Şekil 2. Teobromin'in molekül yapısı



Şekil 3. Teofilin'in molekül yapısı [1].

### 1.2. Kafeinin Metal Kompleksleri

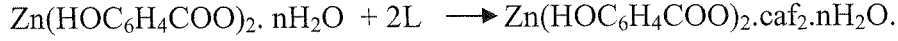
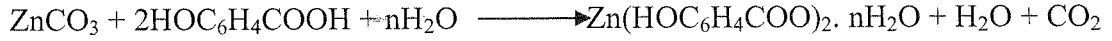
J. Chomic ve arkadaşları [2] genel formülü  $Zn[Hsal]_2 \cdot L_2 \cdot nH_2O$  [Hsal:  $OHC_6H_4COO^-$ , L: tiyoüre, nikotinamid, kafein, teobromin, n:2-4] olan yeni kompleks bileşikler sentezlemişlerdir. Elementel analizleri, IR spektrumları ve TG/DTG ve DTA metodlarıyla termal bozunmaları incelenmiştir.

$Zn(Hsal)_2 \cdot caf_2 \cdot 3H_2O$  kompleksinin termal bozunması, üç molekül suyun serbest kalmasıyla başlar. Sıcaklık aralığı  $70^\circ C - 115^\circ C$  aralığındadır ve  $100^\circ C$ 'de DTA eğrisi üzerinde asgari olarak gösterilmiştir, (deneysel kütle kaybı % 7,5 teorik kütle kaybı % 6,9'dur). Daha sonra  $170^\circ C - 280^\circ C$  aralığında 2 tane kafein molekülü ve salisilik asit yavaş yavaş salınır, (deneysel kütle kaybı % 60, teorik kütle kaybı ise %67,2'dir). Termal bozunmanın devamında  $380^\circ C - 500^\circ C$  aralığında  $CO_2$  ve  $H_2O$  salınır. Son ürün olarak katı ZnO oluşur. Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



Kompleksin  $800^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmasıyla son ürün olarak çinkooksit oluştuğu gözlemlenmiştir.

Zn(Hsal)<sub>2</sub>. caf<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezi aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



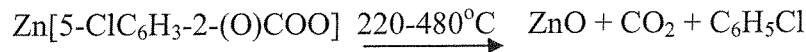
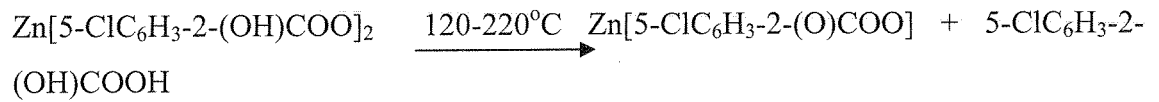
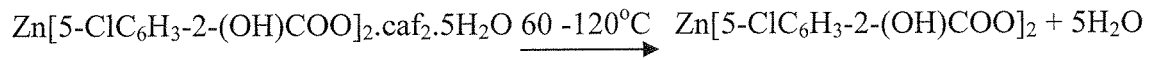
Zn(Hsal)<sub>2</sub>.caf<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O kompleksi su, metanol, etanol, amonyakta çözünür. Benzen, kloroform, karbon tetraklorürde çözünmez [2].

K. Györyova ve arkadaşları [3] genel formülü Zn[5-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(OH)COO]<sub>2</sub>·L<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [L:tiyoüre, nikotinamid, kafein, n:2-5] olan 3 yeni kompleks bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elementel analiz, IR spektroskopisi ve TG/DTG ve DTA metodlarıyla termal bozunmaları incelemişlerdir.

[5-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(OH)COO]<sub>2</sub>. caf<sub>2</sub>. 5H<sub>2</sub>O kompleksinin termal bozunması, 5 molekül suyun serbest kalmasıyla başlar. Sıcaklık aralığı 70°C – 140°C aralığındadır ve 100°C’de DTA eğrisi üzerinde asgari olarak gösterilmiştir, ( deneysel kütle kaybı % 10, teorik kütle kaybı % 10.22’dir ).

Daha sonra 140°C – 350°C aralığında 2 tane kafein molekülü ve 5-klorosalisilik asit yavaş yavaş salınır, ( deneysel kütle kaybı % 63, teorik kütle kaybı % 63,09’dur). Termal bozunmanın devamında 350°C – 550°C aralığında CO<sub>2</sub> ve C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl salınır. 480°C – 540°C aralığında ise son ürün olarak katı ZnO oluşur, ( deneysel kütle kaybı % 9, teorik kütle kaybı % 9,21’dir ).

Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



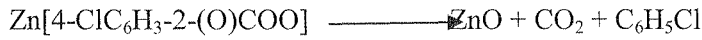
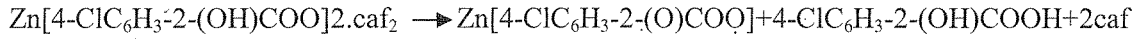


Zn[5-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(OH)COO]<sub>2</sub>. caf<sub>2</sub>. 5H<sub>2</sub>O kompleksinin IR değerleri:

$\nu(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  3448 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$  3100 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$  3021, 3010 cm<sup>-1</sup>,  
 $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3 \text{ kafein}}$  2920 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=O})_{\text{kafein}}$  1696 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  1640 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$   
1335 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-OH})_{\text{fenolik}}$  1244 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$  1560 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  1385 cm<sup>-1</sup>,  
 $\nu(\text{C-C})_{\text{aromatik}}$  1465 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{COO}^-)$  872 cm<sup>-1</sup>,  $\gamma(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$  756 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-Cl})$  712 cm<sup>-1</sup>  
[3].

K. Györyova ve arkadaşları [4] genel formülü Zn[4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(OH)COO]<sub>2</sub>·L<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [L:tiyoüre, nikotinamid, kafein, n:2-3] olan yeni kompleks bileşikler sentezlemişlerdir. Elementel analizleri, IR spektrumları ve TG/DTG ve DTA metodlarıyla termal bozunmaları incelenmiştir.

Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



Kompleksin 650°C'ye kadar ısıtılmasıyla son ürün olarak çinkooksit olduğu gözlenmiştir.

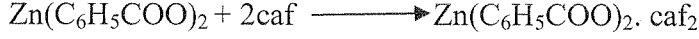
Termal ayrışmada ilk olarak dehidrasyon ile başladı. Dehidrasyondan sonra kafein serbest bırakılır ve daha sonra 4-klorosalisilik asit yerini alır. Daha sonra CO<sub>2</sub> ve C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl salınır.

Zn[4-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-(OH)COO]<sub>2</sub>. caf<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O kompleksinin IR verileri:

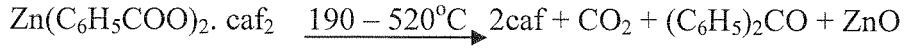
$\nu(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  3441 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$  3132 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H})_{\text{fenolik}}$  3036-3012 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3 \text{ kaf}}$   
2960 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=O})_{\text{nam kaf}}$  1696 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  1648 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{O-H})_{\text{fenolik}}$  1368 cm<sup>-1</sup>,  
 $\nu(\text{C-OH})_{\text{fenolik}}$  1240 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$  1558 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  1396 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-C})_{\text{fenolik}}$  1480-  
1464 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{COO}^-)$  872 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{C-H})_{\text{fenolik}}$  760 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-Cl})$  718 cm<sup>-1</sup> [4].

L. Findorakova ve arkadaşları [5] çinko(II) benzoatın kafein kompleksini, Zn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>caf<sub>2</sub> sentezlemiş, TG/DTG ve DTA, gaz analiz, kütle spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir.

$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot caf_2$  kompleksinin sentezi aşağıdaki denklem ile ifade edilir:



$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot caf_2$  kompleksinin termal bozunması  $190^\circ C$ ' de başlar. Daha sonra  $190^\circ C - 360^\circ C$  aralığında 2 molekül kafein ve 1 mol  $CO_2$  ayrılır. Son ürün olarak katı ZnO oluşur. Termal ayrışma mekanizması



$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot caf_2$  kompleksi; su, metanol, dietil eter, kloroformda çözünür. Etanol, aseton ve karbontetraklorürde çözünmez [5].

L. Findorakova ve arkadaşları [6]  $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot L_2$  (L: kafein, üre) genel formülüne sahip Zn(II) kompleks bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elementel analizleri ve IR spektrumları karakterize edilmiştir. Komplekslerin termal davranışları termogravimetri yöntemiyle belirlenmiştir.

Benzoat anyonlarının ayrışması  $400^\circ C$ 'de gerçekleşmiştir. Çinko(II) benzoat kompleks bileşikleri  $600^\circ C$ 'ye kadar ısıtılıp termal bozunmasıyla son ürün çinkooksit oluşmuştur. Elementel analiz, İnfrared spektrum, kütle spektroskopisi, ve termogravimetri sonuçları belirlenmiştir.

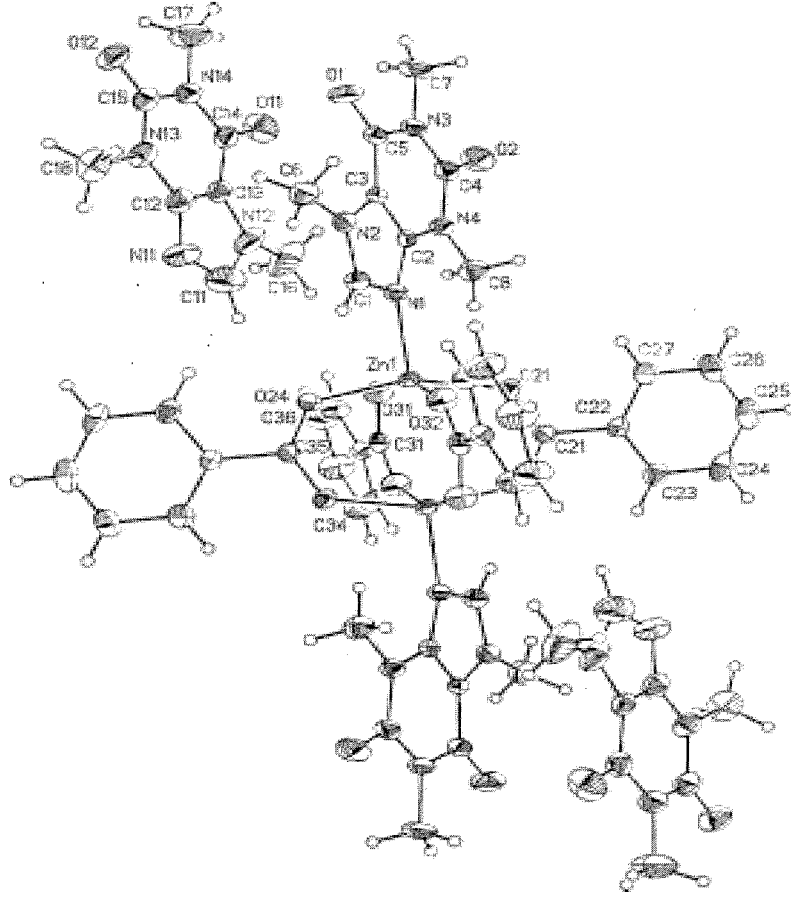
$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot caf_2$  kompleksinin termal bozunması  $150^\circ C$ 'de bozunmaya başlar.  $150^\circ C - 250^\circ C$  aralığında 2 kafein molekülü serbest kalmaya başlar. ( deneysel kütle kaybı % 56, teorik kütle kaybı % 55,80). Termal bozunmanın devamında  $250^\circ C - 340^\circ C$  aralığında  $(C_6H_5)_2CO$  ve  $CO_2$  oluşur, ( deneysel kütle kaybı % 28, teorik kütle kaybı % 32,50'dir). Son ürün olarak katı ZnO oluşur, ( deneysel kütle kaybı % 16, teorik kütle kaybı %11,69'dir).

$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot caf_2$  kompleksi; su, metanol, dietil eter ve kloroformda çözünür. Etanol, aseton, karbon tetraklorür çözünmez.

Kompleksin IR verileri:

$\nu(C-H)_{\text{fenolik}}$  3063-3120  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-H)_{(-CH_3)}$  2949  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=N)_{\text{kafein}}$  1657  $cm^{-1}$ ,  $\nu(COO^-)_{\text{as}}$  1632  $cm^{-1}$ ,  $\nu(COO^-)_s$  1409  $cm^{-1}$ ,  $\Delta$  223  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-C)$  1489  $cm^{-1}$ ,  $\delta(COO^-)$  872  $cm^{-1}$ ,  $\lambda$  (C-H) 717  $cm^{-1}$  [6].

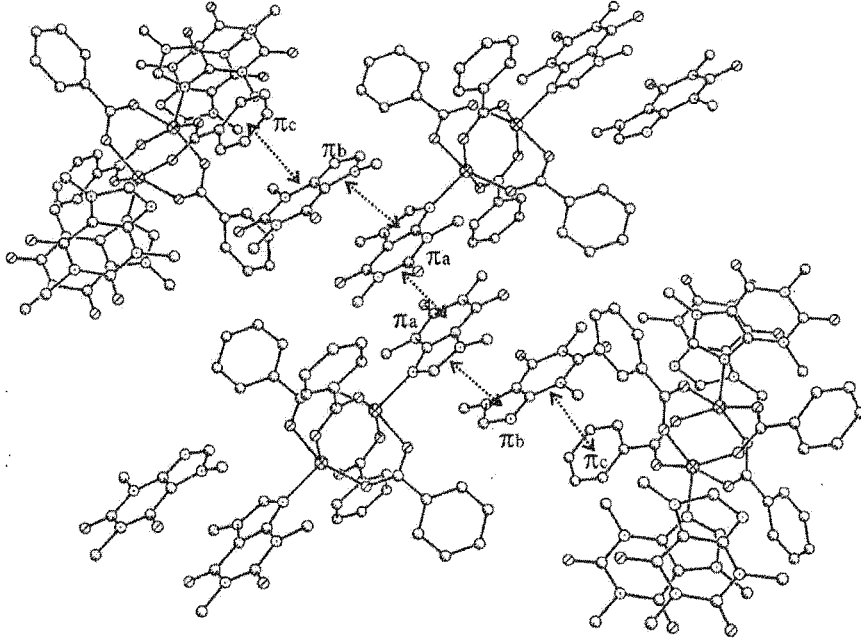
L. Findorakova ve arkadaşları [7]  $[Zn_2(\text{benzoat})_4(\text{caf})_2](\text{caf})_2$ 'nin kristal yapısını X ışınları analiz yöntemi ile belirlemişlerdir.



Şekil 4.  $[Zn_2(\text{benzoat})_4(\text{caf})_2] \cdot 2\text{caf}$  kompleksinin molekül yapısı

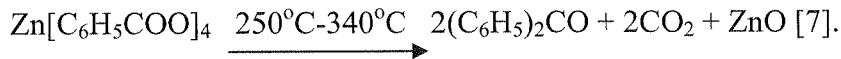
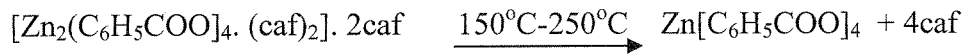
Kristal verileri ;

Formül:  $C_{30}H_{30}N_8O_8Zn$ , formül ağırlığı: 1.392,02, kristal sistem: monoklinik, uzay grubu:  $P2_1/n$ , a (Å): 10.929(1), b (Å): 22.185(2), c (Å): 1.907(1),  $\alpha$  (°) : 90,  $\beta$  (°): 99.75(1),  $\gamma$  (°) : 90  $V(\text{Å}^3)$ : 3084.20(5), Z: 4,  $\mu$  ( Mo  $K_\alpha$  ) (  $\text{mm}^{-1}$  ) : 0.861,  $\rho$ (  $\text{mg m}^{-3}$  ): 1.499,  $R_{\text{int}}$ : 0.0401, (  $\Delta\rho$  )<sub>max</sub> (  $e \text{ Å}^{-3}$  ) : 0.357, (  $\Delta\rho$  )<sub>min</sub> (  $e \text{ Å}^{-3}$  ) : -0.330, F(000) 1.440.



Şekil 5.  $[Zn_2(C_6H_5COO)_4.(caf)_2].2caf$  kompleksinin kristal yapısı

$[Zn_2(C_6H_5COO)_4.(caf)_2].2caf$  kompleksinin termal bozunması  $150^\circ\text{C}$ ' de başlar. Daha sonra  $150^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$  aralığında 4 mol kafein salınması ile devam eder. ( deneysel kütle kaybı % 56, teorik kütle kaybı % 55,80'dir ). Daha sonra  $250^\circ\text{C} - 340^\circ\text{C}$  aralığında 2 mol  $\text{CO}_2$  ve 2 mol  $(C_6H_5)_2\text{CO}$  salınır. ( deneysel kütle kaybı % 28, teorik kütle kaybı % 32,5'dur ). Son ürün olarak katı ZnO oluşur. ( deneysel kütle kaybı % 16, teorik kütle kaybı % 11,7'dir ). Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

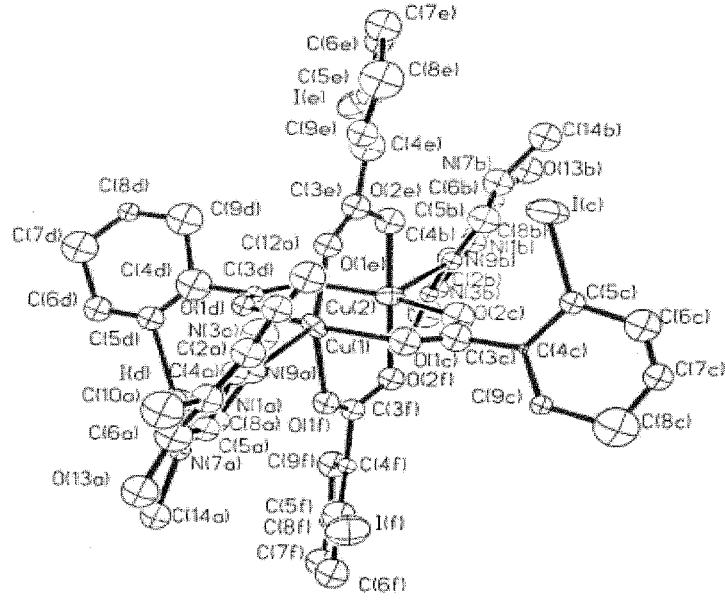


L. Findorakova ve arkadaşları [8]  $[Zn(2-ClC_6H_4COO)_2(L)_2]$  (L:kafein) formülüne sahip yeni çinko(II) benzoat kompleksini sentezlemişlerdir.

Elementel analizi, IR spektrumu karakterize edilmiştir. Kompleksin termal davranışı azot ve hava atmosferinde TG/DTG ve DTA metodlarıyla belirlenmiştir. Termal bozunma sırasında organik ligandların ayrılması 2-klorobenzoat anyonlarının ayrışmasından sonra olduğu belirlenmiştir. Azalan ayrışma kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir. 1000°K kadar yapılan termal bozunmada son ürün olarak ZnO oluşmuştur. Çeşitli bakteri, maya ve filamentöz mantar türlerine karşı Zn(II) komplekslerinin antimikrobiyal etkisi varlığı belirlenmiştir. Hazırlanan bileşikler sırasıyla Escherichia coli, Candida albicans, Rhizopus oryzae ve Microsporum gypseum büyümelerine azaltıcı etki göstermiştir.

Testlerde tüm bileşiklerin en dayanıklısı Lactobacillus plantarum probiyotik türü olmuştur. Hazırlanan bileşiklerde çinko ve ligandların varlığı, hazırlanan bileşiklerde serbest sodyum tuzuna kıyasla inhibitör etki yaptığı belirlenmiştir [8].

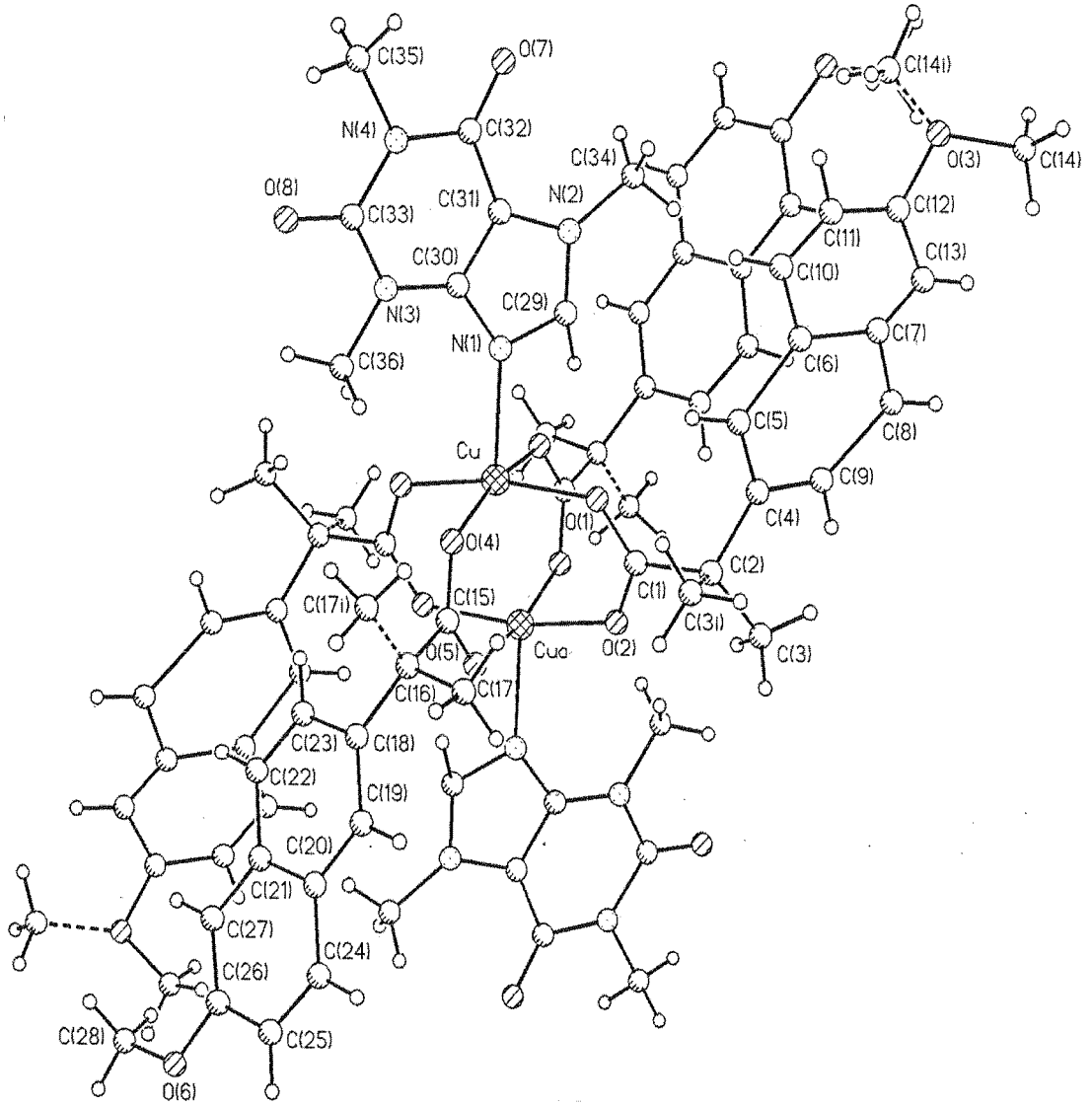
F. Valach ve arkadaşları [9]  $Cu_2(o-IC_6H_4COO)_4(caf)_2$ 'in kristal yapısını X ışınları analiz yöntemiyle belirlemişlerdir. İki çekirdekli komplekste iki bakır atomu dört o-iyodobenzoat anyonlarının hidroksilat grupları köprüleri vasıtasıyla birleşiyorlar. Her bakır atomunun etrafında dört adet karboksilat oksijeni kare düzlem oluşturuyor. Kafein molekülünün bir azot atomunun koordine edilmesiyle bakır atomunun koordinasyon çevresi kare-piramit biçimini alıyor. Cu-O ve Cu-N bağ kuvvetleri 0.197(1) nm ve 0.224(1)nm'dir. Cu...Cu uzaklıkları 0.2713 (2) nm olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 6.**  $\text{Cu}_2(\text{o-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\text{caf})_2$  kompleksinin molekül yapısı

Kristal verileri;  $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{Cu}_2\text{I}_4$ ,  $M_r = 1503.48$ , monoklinik,  $a = 1.4621(6)$  nm,  $b = 1.3700(3)$  nm,  $c = 1.3660(6)$  nm,  $\beta = 116.58(2)^\circ$ ,  $V = 2.451(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 2.01$  g cm<sup>-3</sup>,  $D_x = 2.03$  g cm<sup>-3</sup>, boşlukta  $P2_1$  (4),  $\text{MoK}\alpha$  ışını,  $\lambda = 0.071069$  nm,  $\mu = 3.5$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1444$  [9].

M. Koman ve arkadaşları [10] di-(caf).tetrakis(naproxanat)dibakır(II) kompleksinin kristal ve moleküler yapısını X-ışınları yöntemiyle belirlenmiştir. İki çekirdekli bileşikte her bakır(II) kare piramidal geometriye sahiptir. Uçlardaki ligandlar kafein molekülleri olmasına rağmen iki tane bakır(II) atomları arasındaki dört karboksilat grubu tarafından köprü oluşturduğu belirlenmiştir. Cu...Cu uzaklığı 2.649(2) Å'dır.

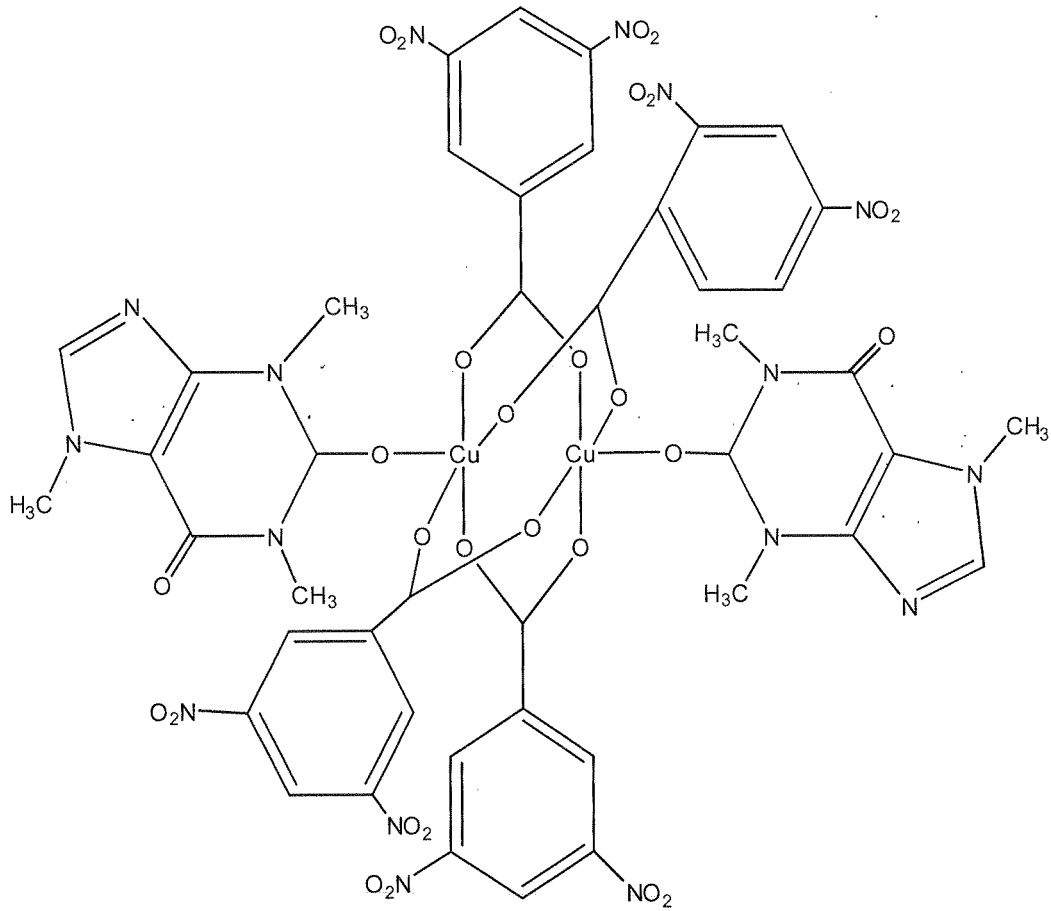


Şekil 7.  $[\text{Cu}_2(\text{nap})_4(\text{caf})_2]$  kompleksinin molekül yapısı

Kristal verileri ;

Formül:  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_8$ , formül ağırlığı: 714.21, kristal sistem: triklinik, uzay grubu: P-1, a(Å): 11.462(2), b(Å): 13.117(3), c(Å): 13.087(3),  $\alpha(^{\circ})$ : 66.77(3),  $\beta(^{\circ})$ : 76.81(3),  $\gamma(^{\circ})$ : 68.13(3),  $V(\text{Å}^3)$ : 1670.30(6), Z: 2,  $\mu$  ( Mo  $K_{\alpha}$  ) (  $\text{mm}^{-1}$  ): 1.419,  $\rho$  (  $\text{mg m}^{-3}$  ): 1.420,  $R_{\text{int}}$ : 0.000, GOF: 1.039, (  $\Delta\rho$  )<sub>max</sub> (  $e \text{ Å}^{-3}$  ): 0.835, (  $\Delta\rho$  )<sub>min</sub> (  $e \text{ Å}^{-3}$  ): -0.626, F(000) 742 [10].

P. Stachova ve arkadaşları [11] sistematik adı tetrakis( $\mu$ -3,5-dinitrobenzoat- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ )bis[(3,7 dihidro-1,3,7-trimetil-1H—pürin-2,6-dion- $\kappa\text{O}^2$ ) bakır(II) olan  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2]$  formüllü kompleksini sentezlemişlerdir.  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2]$  kompleksi, dimerik tetrakis( $\mu$ -3,5-dinitrobenzoat- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ )dibakır(II) ögesi ve O- pozisyonunda bağlı kafein molekülleri içerdiği belirlenmiştir (Şekil 8).

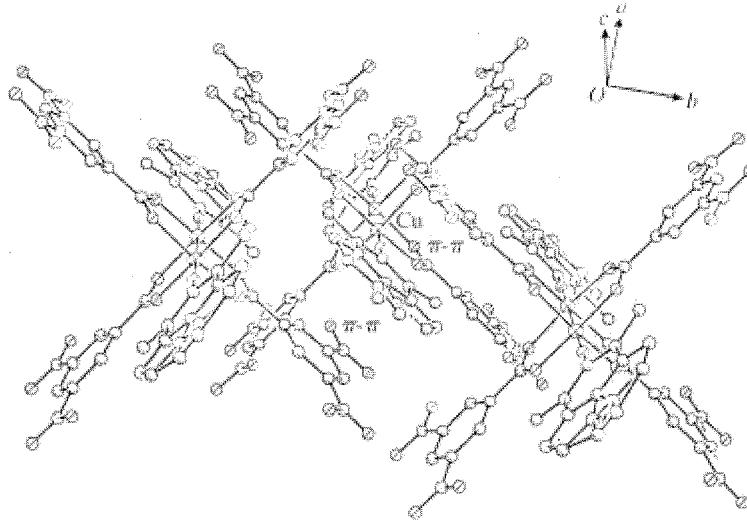


**Şekil 8.**  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2]$  kompleksinin molekül yapısı

Kristal verileri:

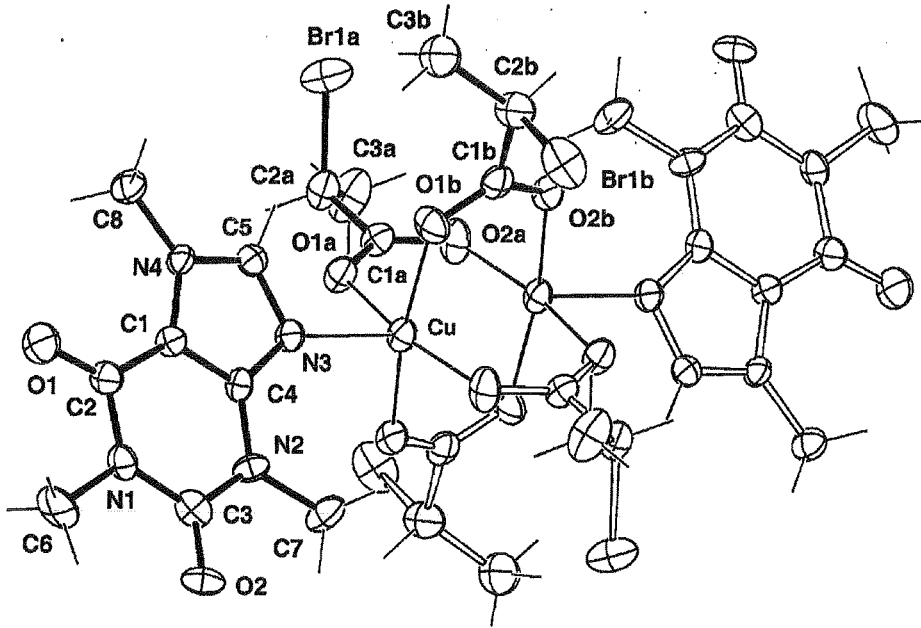
$[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_6)_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2]$ , formül ağırlığı: 1359.96, kristal sistem: tetragonal, uzay grubu:  $I4_1/a$ , kristal boyutu (mm) : 0.24 x 0.12 x 0.11, a (Å): 12.900(5), c (Å): 30.33(3),  $v(\text{Å}^3)$ : 5047(3), Z: 4,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)$  ( $\text{mm}^{-1}$ ) : 0.96,  $D_x(\text{mg m}^{-3})$ : 1.790,  $R_{\text{int}}$  0.067,  $W_r(F^2)$  : 0.078,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}$  ( $\text{e Å}^{-3}$ ) : 0.91,  $(\Delta\rho)_{\text{min}}$  ( $\text{e Å}^{-3}$ ) : -0.61.





Şekil 9. Tetrakis( $\mu$ -3,5-dinitrobenzoat- $\kappa^2$ O:O')bis(kafein- $\kappa$ O)bakır(II) kompleksinin molekül yapısının  $\pi$  etkileşimi gösterimi [11].

Fedor Valach ve arkadaşları [12]



Şekil 10.  $[\text{Cu}_2(2\text{-bromopropiyonat})_4(\text{caf})_2]$  kompleksinin molekül yapısı

Kristal verileri; Formül:  $C_{28}H_{36}Br_4Cu_2N_8O_{12}$ , formül ağırlığı: 1123.40, kristal sistem: triklirik, uzay grubu: P-1, kristal boyutu (mm) : 0.274 x 0.172 x 0.045, a (Å): 8.1483(10), b (Å): 9.8723(11), c (Å): 13.2438(13),  $\alpha$  (°) : 108.605(12),  $\beta$  (°): 96.690(13),  $\gamma$  (°) : 101.492(14),  $V(\text{Å}^3)$ : 970.7(3), Z: 1,  $\mu$  ( Mo  $K_{\alpha}$  ) (  $\text{mm}^{-1}$  ) : 5.28,  $D_x(\text{mg m}^{-3})$ : 1.922,  $W_r$  : 0.037,  $(\Delta\rho)_{\text{max}}$  (  $e \text{ Å}^{-3}$  ) : 0.89,  $(\Delta\rho)_{\text{min}}$  (  $e \text{ Å}^{-3}$  ) : -0.66.

Bakır 2-bromopropionatın kafein kompleksinin dimer yapıya sahip olduğunu X ışınları analiz yöntemiyle belirlemişler(Şekil ). Bu kompleksde bakır atomları dört karboksil köprüsü ile birleşmişlerdir (Cu-O 1,953-1,976 Å). Bakır atomunun kare piramidal çevresi kafeinin bir azot atomu ile tamamlanıyor (Cu-N 2,231 Å) [12].

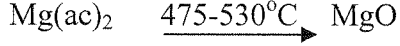
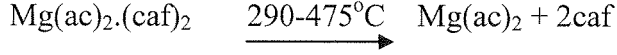
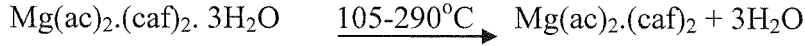
M. Melnik ve arkadaşı [13] X ışınları analizi sonucu monomerik olduğunu bakır karboksilatların kafein komplekslerinde kafein molekülünün koordinasyon modunu incelemişler [13].

S. C. Mojumdar ve arkadaşları [14]  $Mg(ac)_2(kaf)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg(Clac)_2(kaf) \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(Cl_2ac)_2(kaf) \cdot H_2O$  ve  $Mg(Cl_3ac)_2(kaf) \cdot 5H_2O$  (ac =  $CH_3CO^-$ , Clac =  $ClCH_2CO^-$ ,  $Cl_2ac = Cl_2CHCOO^-$ ,  $Cl_3ac = Cl_3CCOO^-$ , ve kaf = kafein) bileşiklerini termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) metodlarıyla termal bozunmalarını incelemişler. Bu bileşiklerin termal bozunması çok aşamalı bir süreçtir. Komplekslerin termal bozunma ürünleri elementel analiz ve titrasyon ile belirlenmiştir. Komplekslerin bozunma şekilleri gösterilmiştir. Bileşiklerin ısıtılmasıyla ilk olarak su ayrılması başlar. Daha sonra kafein ayrılıyor.

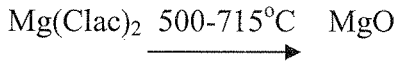
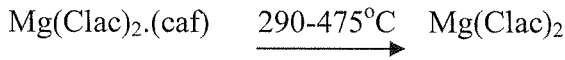
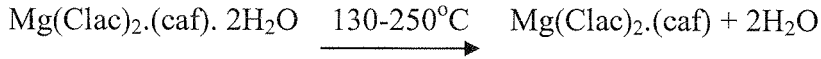
Bozunmada son ürün olarak Manganoksit oluştuğu belirlenmiştir. Komplekslerin termal stabilitelerinin artan sırasıyla  $Mg(ac)_2(kaf)_2 \cdot 3H_2O$  -  $Mg(Cl_3ac)_2(kaf) \cdot 5H_2O$ ,  $Mg(Clac)_2(kaf) \cdot 2H_2O$  -  $Mg(Cl_2ac)_2(kaf) \cdot H_2O$  olduğu belirlenmiştir.

$Mg(ac)_2 \cdot (caf)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksi için termal bozunma  $105^\circ\text{C}$ 'de başlar. İlk olarak 3 mol  $H_2O$  salınır. Daha sonra  $290-475^\circ\text{C}$  aralığında 2 mol kafein salınır.  $475-530^\circ\text{C}$  aralığında son ürün olarak MgO kalıyor.

Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:

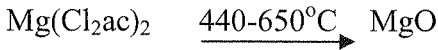
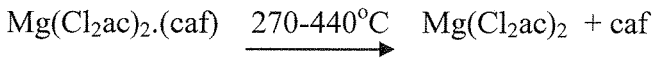
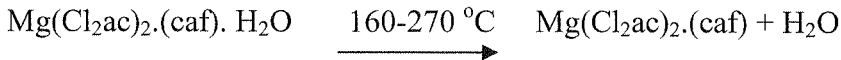


$\text{Mg}(\text{Clac})_2 \cdot (\text{caf}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi için termal bozunma  $130^\circ\text{C}$ 'de başlar. İlk olarak iki mol  $\text{H}_2\text{O}$  ayrılıyor. Daha sonra  $250-500^\circ\text{C}$  aralığında kafein molekülü ayrılır.  $500-715^\circ\text{C}$  aralığında son ürün olarak  $\text{MgO}$  kalıyor. Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



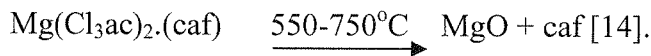
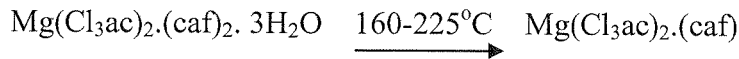
$\text{Mg}(\text{Cl}_2\text{ac})_2 \cdot (\text{caf}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksi için termal bozunma  $160^\circ\text{C}$ 'de başlar. İlk olarak bir mol  $\text{H}_2\text{O}$  ayrılıyor. Daha sonra  $270-440^\circ\text{C}$  aralığında kafein molekülü ayrılıyor.  $440-650^\circ\text{C}$  aralığında son ürün olarak  $\text{MgO}$  kalıyor.

Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



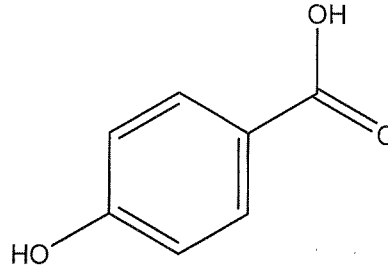
Mg(Cl<sub>3</sub>ac)<sub>2</sub>.(caf)<sub>2</sub>. 5H<sub>2</sub>O kompleksi için termal bozunma 110°C’de başlar. İlk olarak iki mol H<sub>2</sub>O ve sonra üç mol H<sub>2</sub>O salınır. Daha sonra 225-550°C aralığında ilk olarak bir mol kafein ve daha sonra bir mol kafein yine salınır. 550-750°C aralığında son ürün olarak MgO kalıyor.

Termal ayrışma mekanizması aşağıda gösterilmiştir:



### 1.3. *p*-Hidroksibenzoik Asit Hakkında Genel Bilgi

*p*-Hidroksibenzoik asit molekül formülü (4-hidroksi benzoik asit) C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, molekül ağırlığı 138,12 g/mol’dür. Erime noktası 214-217 °C’ dir. *p*-hidroksibenzoik asit benzoik asidin fenolik türevidir. Beyaz kristaller şeklinde bulunur. Suda çözünürlüğü azdır, ancak alkoller, eter ve asetonda oldukça iyi çözünür [15].

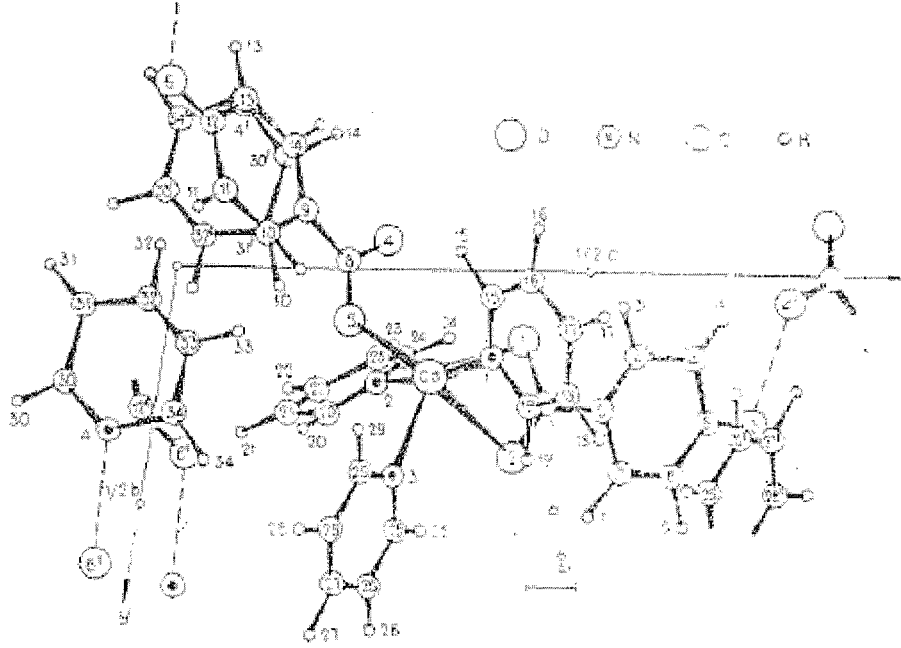


Şekil 11. *p*-hidroksibenzoik asit molekül yapısı

### 1.4 *p*-Hidroksibenzoik Asidin Metal Kompleksleri

N. Shnulin ve arkadaşları [16] [Cd(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kompleksinin triklinik kristallerinin X-ışınları yapı incelenmesi yöntemiyle (λMoK<sub>α</sub>, otomatik difraktometre, 3127 yansıma, ağır atom metodu, en küçük kareler yöntemiyle anizotropik-(H-izotropik) arındırma, R=0.073) incelemiştir. Kadmiyum atomu üç piridin molekülünü ve iki *p*-hidroksibenzoat anyonunu koordine etmektedir.

Asit anyonlarından biri merkez atomla şelat oluşturmaktadır (Şekil 12). Diğer anyon ise yalnız bir oksijen atomuyla koordinasyon bağı oluşturmaktadır. İkinci anyonun karboksil grubunun diğer oksijen atomu komşu kompleks molekülündeki hidroksil oksijen atomuyla moleküller arası hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu hidrojen bağı dimer yapı oluşumuna neden olmuştur. Koordinasyona katılmayan dördüncü piridin atomu da *p*-hidroksibenzoat anyonu ile hidrojen bağı oluşturmaktadır.

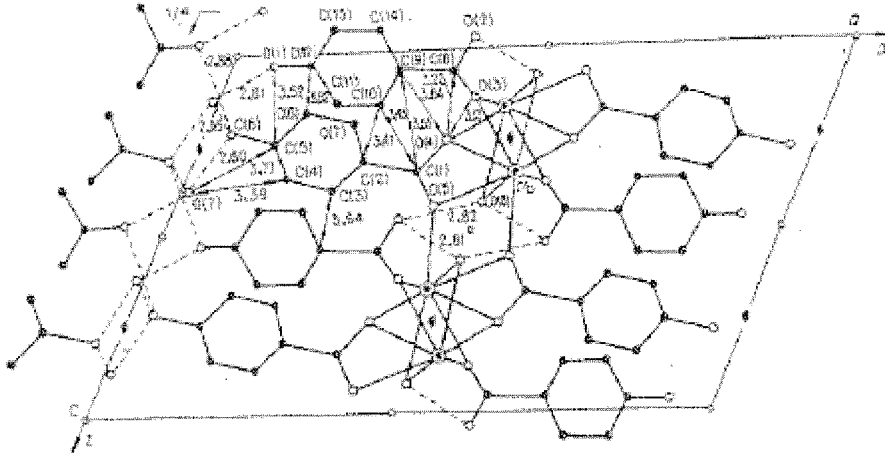


Şekil 12.  $[Cd(p-HOC_6H_4COO)_2(C_5H_5N)_3]C_5H_5N$  kompleksinin kristal yapısı [16].

N. Kh. Dzhafarov ve arkadaşları [17] monoaqua-bis-(*p*-Hidroksibenzoat) kurşun(II)monohidrat- $Pb(p-HOC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$  kompleksinin X-ışınları vasıtasıyla yapı incelenmesini ( $\lambda MoK_{\alpha}$ , otomatik difraktometre, ağır atom metodu, 1915 yansıma, anizotropik arındırma,  $R=0.098$ ) yapmışlardır.

Kristaller monoklinikler.  $a=18.735(9)$ ,  $b=7.464(3)$ ,  $c=11.650(4)$  Å,  $\beta=113.116(30)^\circ$ ,  $V=1498.31$  Å<sup>3</sup>,  $d_{hesap.}=2.15$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z=4$ , Uzay grubu  $P2_1/c$ . Organik ligand anyonlarından birinin karboksil grubu kurşun atomuyla şelat halkası oluşturmaktadır, (Pb-O 2.39(4), 2.52(5) Å) ve her bir oksijen atomu birbirine  $2_1$  ve 1 simetri ile bağlı olan komşu metal atomları arasında köprü rolünün oynamaktadır, (Pb-O 2.83(5), 2.89(3) Å). Ligandın ikinci anyonunun karboksil grubu iki komşu kurşun atomları arasında köprü rolünü almaktadır, (Pb-O 2.50(2), 2.65(3) Å).

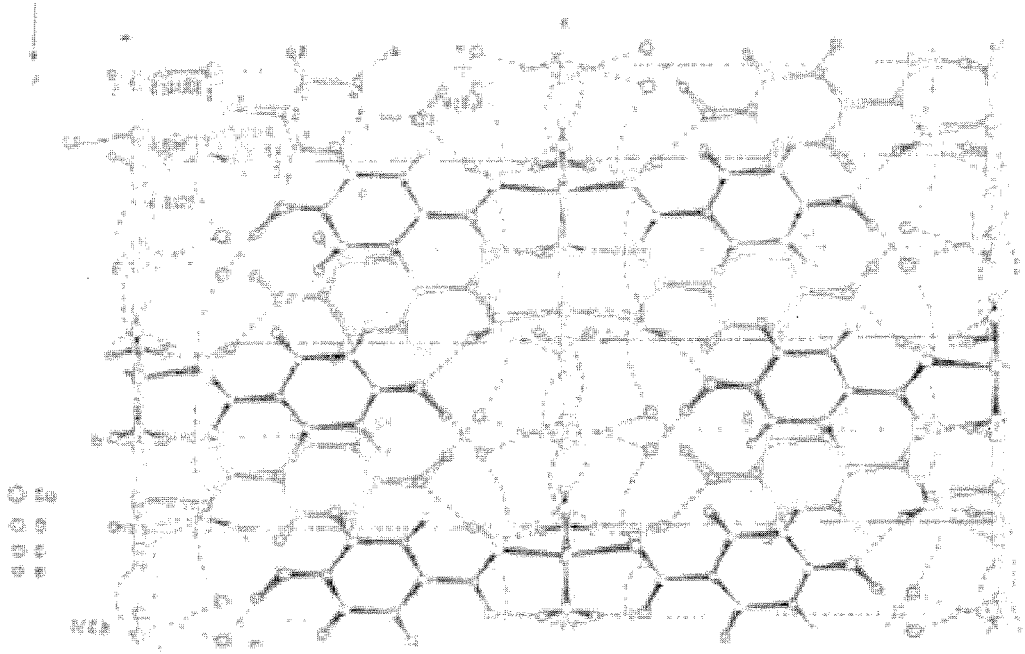
Bu grubun diğer oksijen atomu, metalin koordinasyonuna katılmamakta, ama iki su molekülü ile hidrojen bağları oluşturmaktadır, (O...O 2.83(5), 2.82(5) Å). Kurşun atomunun koordinasyon sayısı iki su molekülü vasıtasıyla (Pb-OH<sub>2</sub> 2.61(14), 2.70(3) Å) sekize tamamlanıyor (Şekil 13). Ligandın OH grubu koordinasyonda iştirak etmiyor lakin H- bağlarının oluşumuna katılıyor.



**Şekil 13.** Monoaqua-bis-(*p*-Hidroksibenzoat) kurşun(II)monohidrat Pb(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal yapısı [17].

N. Shnulin ve arkadaşları [18] triaqua-bis-(*p*-hidroksibenzoato)bakır(II) Cu(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal yapısını X-ışınları difraksiyon yöntemiyle ( $\lambda$ MoK <sub>$\alpha$</sub> , otomatik difraktometre, 788 yansıma, ağır atom metodu, anizotropik arındırma, R=0.057) incelemişlerdir. Kristaller ortorombiktir. a=24.47(2), b=11.47(1), c=7.265(5) Å, Z=4, uzay grubu Cmc2<sub>1</sub>. Bakır atomunun koordinasyon sayısı 5'tir. Koordinasyona katılan üç su molekülü simetri düzlemine yerleşmektedir ve diğer iki koordinasyon pozisyonları iki asit anyonunun karboksilat oksijenleriyle tutulmaktadır.

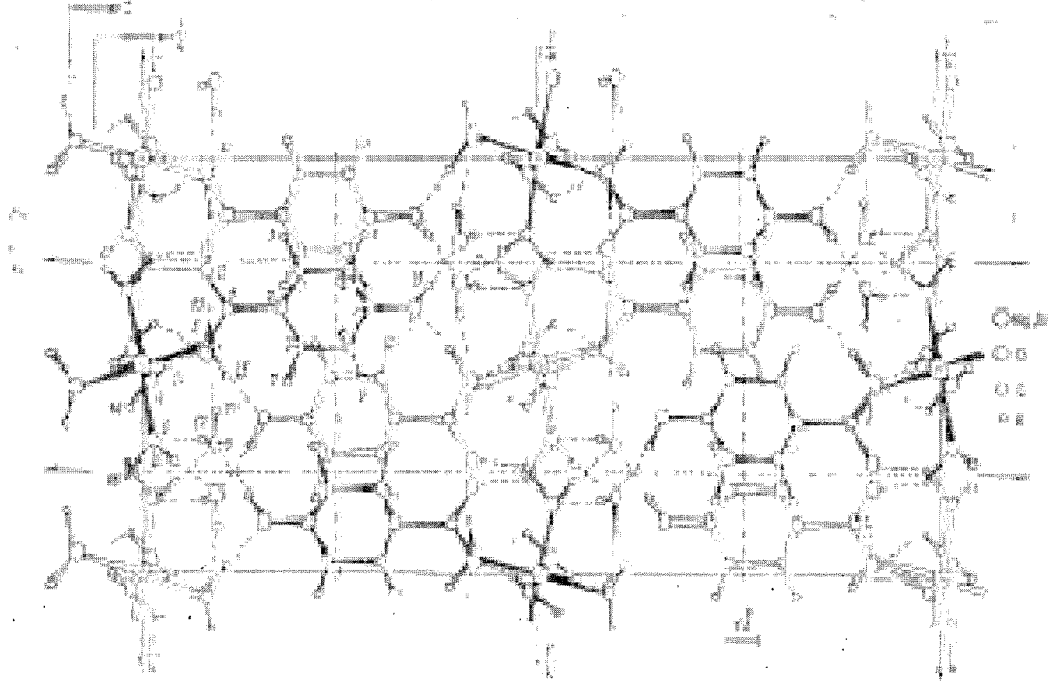
Kristal kafesinin birim parametrelerinin ve uzay grubunun Mg(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin uygun parametreleriyle eşit oldukları, ama bu kompleksin sonuncularla izostrüktür olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 14).



**Şekil 14.** Triaqua-*bis*-(*p*-hidroksibenzoato)bakır(II)  $\text{Cu}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal yapısı [18].

A.N. Shnulun ve arkadaşları [19] genel formülü  $\text{M}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  olan Mg(II) ve Co(II) *p*-hidroksibenzoatlarını tek kristalleri X-ışınları difraksiyon yöntemiyle ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , otomatik difraktometre, 1070 yansıma, ağır atom metodu, anizotropik-(H-izotropik) arındırma,  $R=0.073$  ve  $0.077$ ) incelemişlerdir. Kristaller ortorombiktirler.  $a=7.680(9)$ ,  $b=11.20(1)$ ,  $c=24.06(3)$  Å,  $V=2069(7)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{hesap.}}=1.421(1)\text{g/cm}^3$ ,  $d_{\text{ölç.}}=1.42\text{g/cm}^3$ , Mg kompleksi için;  $a=7.652(2)$ ,  $b=11.178(1)$ ,  $c=24.000(7)$  Å,  $V=2052(1)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{hesap.}}=1.544(1)\text{g/cm}^3$ ,  $d_{\text{ölç.}}=1.56\text{g/cm}^3$  Co kompleksi için,  $Z=4$ , uzay grubu  $\text{Pcab}$ .

Her iki bileşik izostrüktüredir. Metal atomu altı su molekülünü koordine ederek, oktaedrik çevreye sahiptir. Kompleksin yapıbirimleri; hekzaaqua-iyonlar, *p*-hidroksibenzoat anyonları ve metalin koordinasyonuna katılmayan su molekülleri didrojen bağları vasıtasıyla birleşmektedirler. *p*-hidroksibenzoat anyonları metalin koordinasyonunda iştirak etmiyorlar (Şekil 15).

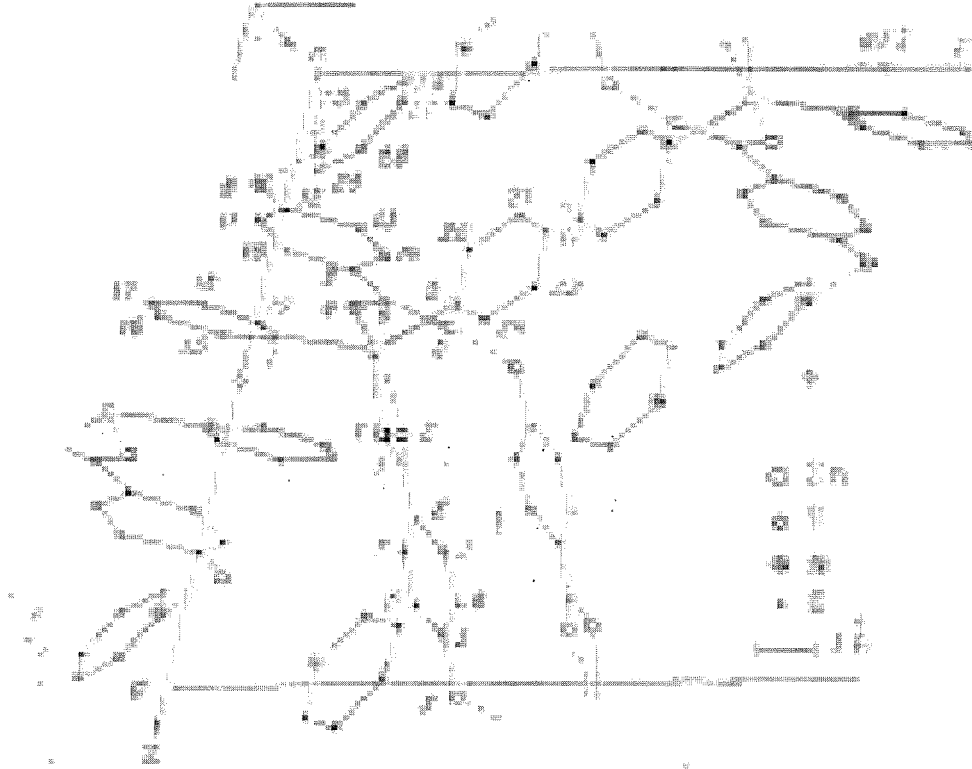


**Şekil 15.**  $M(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M: Mg, Co) kompleksinin kristal yapısı [19].

Nadzhafov G. N. Ve arkadaşları [20] bis(piridin)-bis(*p*-hidroksibenzoato) çinko(II)  $[\text{Zn}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ .  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  kompleksinin monoklinik kristallerinin X-ışınları yapı analizi yöntemi ile ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ , otomatik difraktometre, 2827 yansıma, ağır atom metodu, anizotropik-(H-izotropik) arındırma,  $R=0.104$ ) incelemiştirler.  $a=21.42(2)$ ,  $b=10.55(1)$ ,  $c=14.41(1)$  Å,  $\beta=101.73(7)^\circ$ ,  $Z=4$ , uzay grubu  $P2_1/n$ . Kompleksin yapısı, iki piridin ve  $[\text{Zn}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  moleküllerinden oluşur. Çinko atomunun koordinasyon polihedronu tetrahedron olup, bu tetrahedronun tepelerinde iki asit anyonunun karboksil gruplarının iki oksijen atomu (Zn-O 1.99(1) ve 2.03(1) Å) ve iki piridin molekülünün iki azot atomu çinkonun koordinasyon çevresinde şelat halkası oluşturur. (Zn-O 2.50(1) Å), neticede çinko atomunun koordinasyon sayısı beşe yükseliyor.



Metal atomunun koordinasyon çevresine girmeyen iki piridin molekülü kompleksler arası boşlukları doldurur (Şekil 16). Piridin atomlarından biri *p*-hidroksibenzoat anyonunun hidroksil grubuyla hidrojen bağı (N...O 2.66(2) Å) oluşturur. Diğer asit anyonunun OH grubu, komşu komplekste karbonil grubunun koordinasyonuna katılmayan oksijen atomuyla hidrojen bağı (O...O 2.67(2) Å) oluşturur. Böylece kompleks moleküller H- bağları sayesinde b eksenı boyunca sonsuz helızon oluşturur.

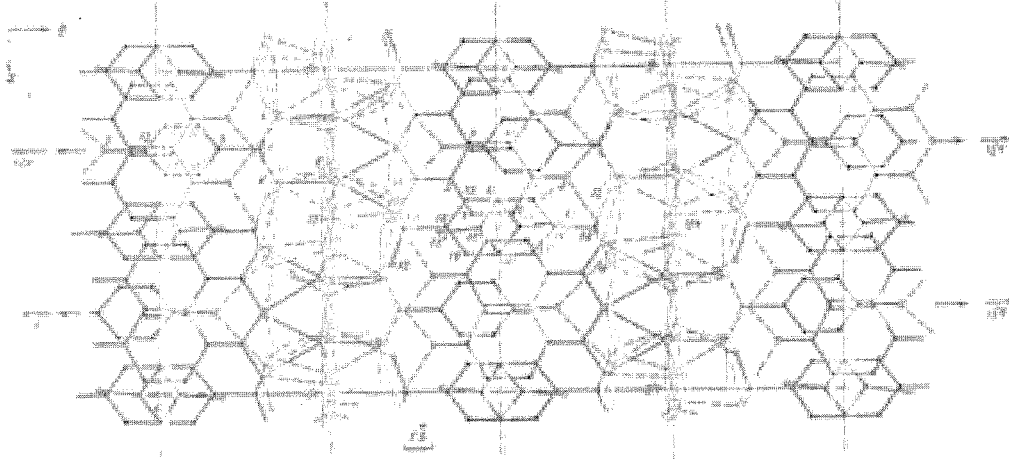


**Şekil 16.** Bis(piridin)-bis(*p*-hidroksibenzoato)çinko(II) [Zn(*p*HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>].  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N kompleksinin kristal yapısı [20].

G. N. Nadzhafov ve arkadaşları [21] kadmiyum(II) *p*-hidroksibenzoat heptahidrat Cd(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O kristal yapısını X-ışınları difraksiyon yöntemiyle ( $\lambda$ MoK $\alpha$ , otomatik difraktometre, 2537 yansıma, ağır atom metodu, anizotropik arındırma, R=0.095) incelemiştir. Kristal monoklinik: a=11.67(1), b=24.78(3), c=15.09(1) Å,  $\beta$ =112.08(6) $^\circ$  Z=8, uzay grubu A2/a. Kadmiyum atomunun koordinasyon sayısı 7'dir. asit anyonlarından birinin karboksil grubunun iki oksijen atomu metal atomuyla şelat halkası oluşturmaktadır. Diğer koordinasyon pozisyonlarını beş su molekülü tutmaktadır.

Koordinasyona katılmayan ikinci asit anyonu ikincil simetri ekseninin üzerinde yerleşmektedir (Şekil 17). Merkezi atomda koordinasyon bağı bulunmayan üç su molekülü, kompleksteki oksijen atomlarıyla hidrojen bağı oluşturuyor.

Kompleksin yapısında bazı detayların uygun Mg, Co, Ni ve Zn komplekslerine benzediği gözlenmektedir.



Şekil 17.  $\text{Cd}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı [21].

H. Necefoğlu tarafından [22] ilk defa olarak *p*-hidroksibenzoik asidin iki değerlikli magnezyum, kobalt, mangan(iki kompleks), bakır, kadmium, baryum komplekslerinin, Cd- ve Zn- komplekslerinin piridin ligandlarının, toplam dokuz kompleksin, X-ışınları analiz yöntemiyle kristal yapıları belirlenmiştir.

$\text{M}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  formüllü (M= Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn) altı kompleksin izostrüktür (eşyapılı) olduğunu belirlemiştir. Bu yapılarda metal atomlarıyla asit anyonları arasında doğrudan etkileşim görülmemektedir. Kristal yapılar, oktahedrik  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  aqua iyonları, iki asit anyonu ve iki kristalhidrat su molekülünden ibarettir. Bakır kompleksinde kafes parametreleri, singonileri, hidrat terkinin, belirtilen altı adet eş yapılı komplekslerdeki aynı parametrelerle uygun olduğu bulunmuştur. Lakin, uzay grubu farklıdır. Bu farklılık metalin koordinasyon çevresinin değişmesinde kendini göstermektedir. Cu- kompleksinde iki asit anyonu bakır atomuyla doğrudan etkileşmektedir.

Ama diğerk yapı birimlerinin (organik ligandlar ve bazı su molekülleri), bu birimlerin yerleşmelerindeki lokal simetrisinin ve yerleşme şemalarının ilginç benzerlilikleri gözlemlenmiştir. Cd- kompleksinin de yapısında yukarıda belirtilen yapılardaki detaylara sahip olduğu belirlenmiştir.

Bu yapıda *p*-hidroksibenzoik asit ligandının bakır kompleksi ve izostrüktür komplekslerde gözlediğimiz her iki hali (koordine olmuş ve koordinasyona girmemiş) mevcuttur. Bu da karşılaştırılmış yapılardaki bazı şemaların tekrarlanmasına neden oluyor.

İncelenmiş tüm yapılarda OH grubunun metal atomuyla doğrudan etkileşmediği saptanmıştır. *p*-hidroksibenzoik asit kompleksleri için üç yapı birimi(metal katyonu, asit anyonu ve su molekülleri) arasında var olan ve onları kristal kafesinde birleştiren üç tür kuvvet olduğu belirlenmiştir, (1. Metal atomunun koordinasyon polihedronunun yapısını ve geometrisini belirleyen M-O<sub>COO</sub> bağları. 2. asit anyonunun oksijen atomları ve gerek koordinasyon gerekse de kristalleşen su molekülleri arasındaki hidrojen bağları (hidrofil kuvvetler). 3. Genel olarak asit ligandları atomları arasında gerçekleşen Van der Waals kuvvetleri (hidrofob kuvvetler). Somut bir yapının gerçekleşmesi ilk iki kuvvet arasındaki etkileşme oranına bağlıdır. Birinci kuvvetlerin etkilerinin üstünlüğü hidrofob etkileşmenin güçlenmesine yapıyı pasif hidrofil hidrojen bağlarının rolünün artması ise bu kuvvetlerin zayıflamasına neden oluyor. İzomorf bileşikler, Cu- ve Cd-komplekslerinin yapısının incelenmesi neticesinde yapılarının benzerlilikleri *p*-hidroksibenzoik asidin yapısına (hidrat su molekülleriyle kuvvetli hidrojen bağlarının oluşmasına imkan veren OH grubunun karakterize ve *p*- pozisyonuna ) bağlıdır. Bu zaman merkez atomunun özelliklerinin etkisinin o kadar da açığa çıkmaz yapının oluşmasında ikincil rol oynar. M(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O - M(*p*-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O yapı çevrilemesinin katı fazda gerçekleştiği belirlenmiştir. Asit ligandlarının daha yoğun yerleşmesi sonucu, termodinamik dayanıklı az sulu kompleksin yoğunluğu fazladır.

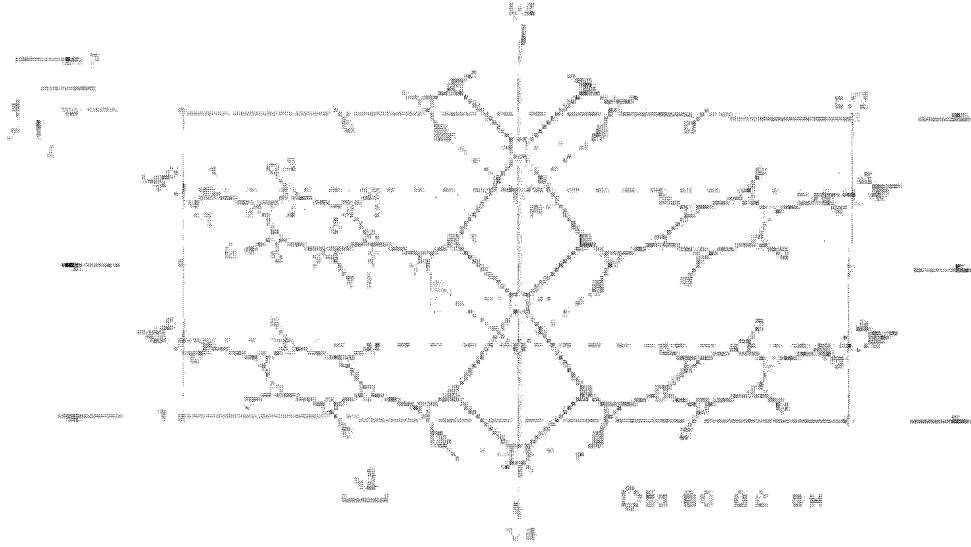
Az sulu Mn- kompleksinin yapısı, koordinasyon çevresinin taleplerinin diğerk faktörlere göre daha üstün olduğu bilinen metal komplekslerinin yapılarının önceden belirlenmesine imkan tanıdı. Ba- kompleksinin gerçek yapısı önceden düşünülen yapısı ile genel olarak benzer olduğu belirlenmiştir.

Kadmiyum ve çinko *p*-hidroksibenzoatların piridin molekülünün fonksiyonlarının uygun hidratlardaki sumoleküllerine benzediği belirlenmiştir. Araştırılan komplekslerin yapı verilerine dayanarak yapısal incelenmemiş susuz çinko *p*-hidroksibenzoatın  $-Zn(p-HOC_6H_4COO)_2$  yapısı önerilmiştir.

Elde edilen sonuçların analizi, bakılan metallerin benzoat komplekslerinin yapılarıyla bağlı öneride bulunmaya imkan verir. Hidrofil uçlara sahip olmayan bu ligandlar için, az sulu Mn- kompleksinin yapısına yakın bir yapı beklenebilir. Benzoat komplekslerinde polihedronların zincir veya katmanlar biçiminde birleşmesi mümkündür.

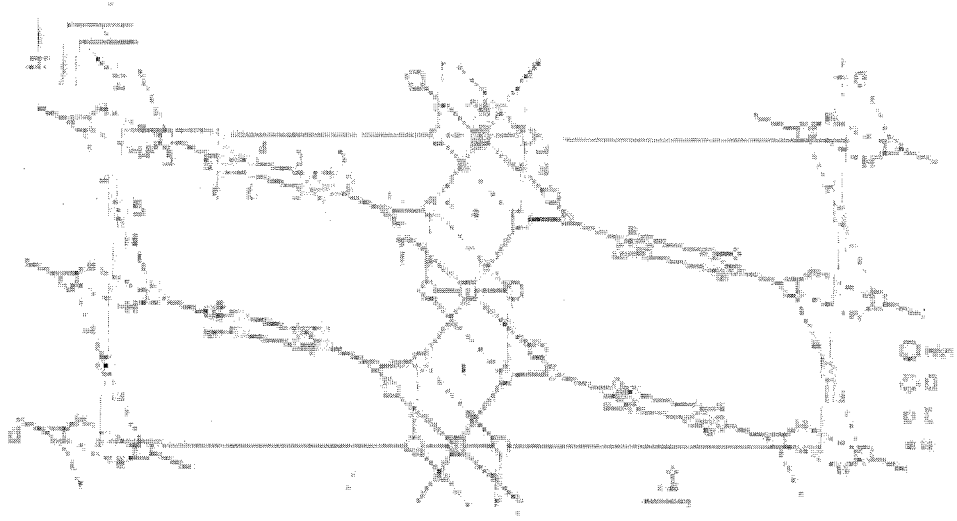
*p*-hidroksibenzoik asidin on kompleksi termografik analiz yöntemiyle incelenerek, termolizin ara ve son ürünlerinin X-ray toz analizleri yapılmıştır. Ba- kompleksi dışında, incelenmiş tüm komplekslerin termolizin son ürününün uygun metal oksitleri olduğu belirlenmiştir. Ba- kompleksinin termik parçalanması sonucu  $BaCO_3$  oluştuğu belirlenmiştir.  $Mg(p-HOC_6H_4COO)_2 \cdot 8H_2O$  ve  $Co(p-HOC_6H_4COO)_2 \cdot 8H_2O$  komplekslerinin arparın çimlenmesine yardımcı olduğu belirlenmiştir [22].

A. N. Shnulin ve arkadaşları [23] *p*-hidroksibenzoat monohidratın  $Ba(p-HOC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$  kristal yapısı X-ışınları analiz yöntemiyle ( $\lambda CuK_{\alpha}$ , otomatik difraktometre, 821 yansıma, ağır atom metodu, anizotropik arındırma,  $R=0.053$ ) incelemiştir. Kristal ortorombiktir:  $a=7.529(2)$ ,  $b=5.559(2)$ ,  $c=33.32(7)$  Å,  $Z=4$ , uzay grubu  $Pnam$ ,  $d_{hesap}=2.05$  g/cm<sup>3</sup>. Baryum iyonları ve su molekülleri simetri düzlemine yerleşmektedirler (Şekil 18). Bu iki su molekülü dışında baryumun koordinasyon çevresinde altı farklı karboksil grubuna ait oksijen atomu vardır. Böylece koordinasyon polihedronu ayna simetrisine sahip undekahedron şeklindedir. Koordinasyon polihedron olarak yüzlerle birleşerek *a* eksenini boyunca uzanan zincir oluşturuyor. Zincirler köprü karboksil grupları ve hidrojen bağları vasıtasıyla ( $xy1/4$ ) ve ( $xy3/4$ ) düzlemleri üzerinde yerleşen katmanlar oluşturuyorlar. Bu katmanlar asit anyonlarının OH gruplarının oluşturdukları hidrojen bağları ( $O...O$  2.99,  $O...H$  2.07 Å) vasıtasıyla birleşmektedir.



Şekil 18.  $Ba(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı [23].

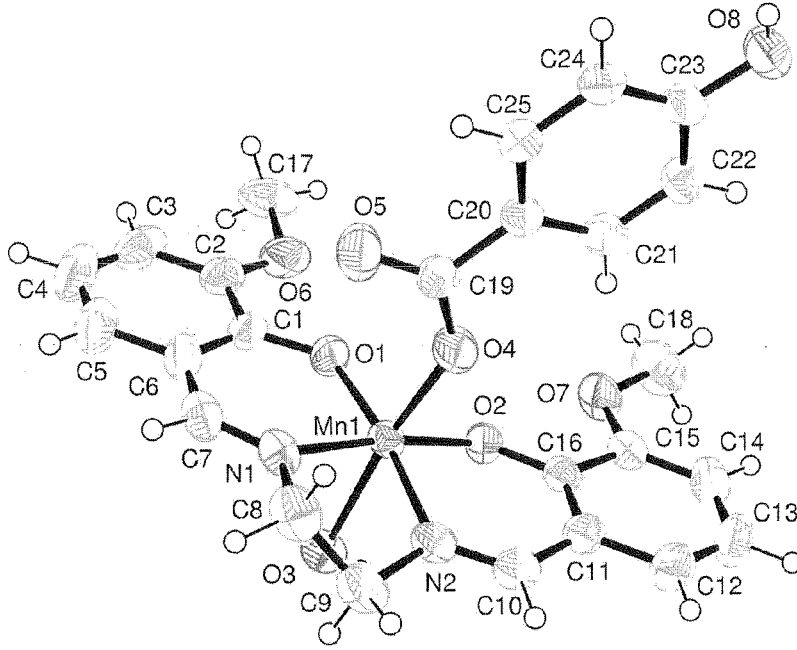
A. N. Shnulun ve arkadaşları [24]  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) ve  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2] (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) komplekslerinin kristal yapıları X-ışınları analiz metoduyla incelenmiştir. I. Kompleksin uygun Mg, Mn, Fe, Co, ve Zn kompleksleriyle izostrüktür olduğu belirlenmiştir. Bu kompleks, oktahedral  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  aqua iyonlarından ve koordinasyona katılmayan asit anyonları ve su moleküllerinden ibarettir. Kompleksin yapı birimi arasında hidrojen bağları mevcuttur. II. kompleksde merkezi atomun oktahedral çevresi iki su molekülünden ve dört karboksil grubunun dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Koordinasyon oktahedronu karboksilat köprüleri vasıtasıyla birleşerek (001) düzlemine paralel katmanlar yaratırlar. Bu katmanlar, her iki yönden ligandların OH grupları ve koordinasyon dışı su molekülleri arasındaki hidrojen bağları (2.73 Å) sayesinde birbirlerine bağlanırlar. I. Kompleksin ortorombik kristallerinin zamanla II. komplekse dönüştüğü gözlemlenmiştir. II. kompleksin monoklinik kristalleri yüksek sıcaklıkta I. Kompleksten elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 19.  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2] (p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristal yapısı [24].

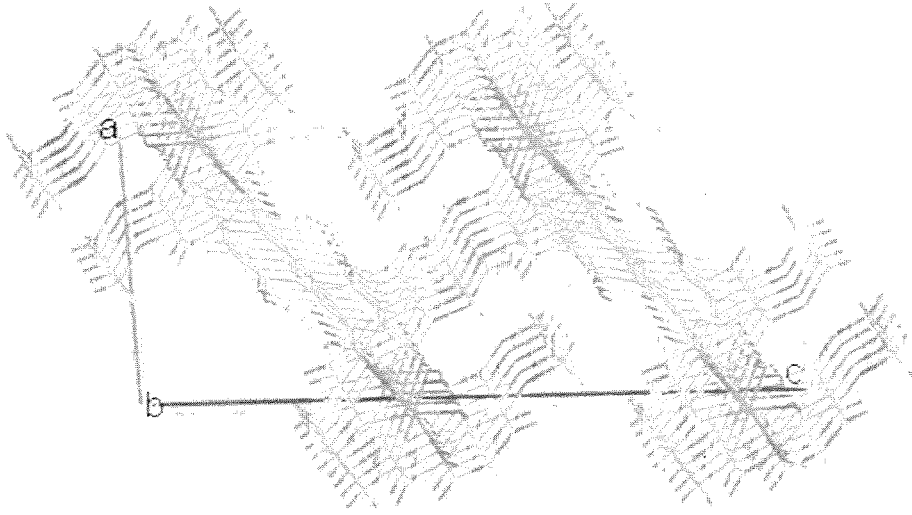
H. N. Nadjafov ve arkadaşları [25] Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd gibi iki değerlikli metallerin *p*-hidroksibenzoatlarının termal parçalanmaları (dinamik durum, hava atmosferi, 20-1000°C sıcaklık aralığında, ısıtma hızı, 10°C/dakika, etalon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) incelenmiştir. Katı ara ve son ürün belirlenmiştir. Komplekslerin mümkün parçalanma şemaları belirtilmiştir. X-ışınları toz analiz metoduyla ( $\lambda\text{CuK}_\alpha$  ışınlama,  $V=32\text{ Kv}$ ,  $I=20\text{ mA}$ ) termolizinin ara ürünleri incelenmiştir.

R. Reshma ve arkadaşları [26]  $[\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  kompleksini, etan-1,2-diamin, 3-metoksisalisilaldehit ve  $\text{Mn}(\text{II})$ -4-hidroksibenzoat reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Mangan atomu oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 20).



**Şekil 20.** Aqua[6,6'-dimetoksi-2,2'-[etan-1,2-dibis(nitrilometildien)]difenolat]-(4 - hidroksibenzoat)mangan(III) kompleksinin molekül yapısı

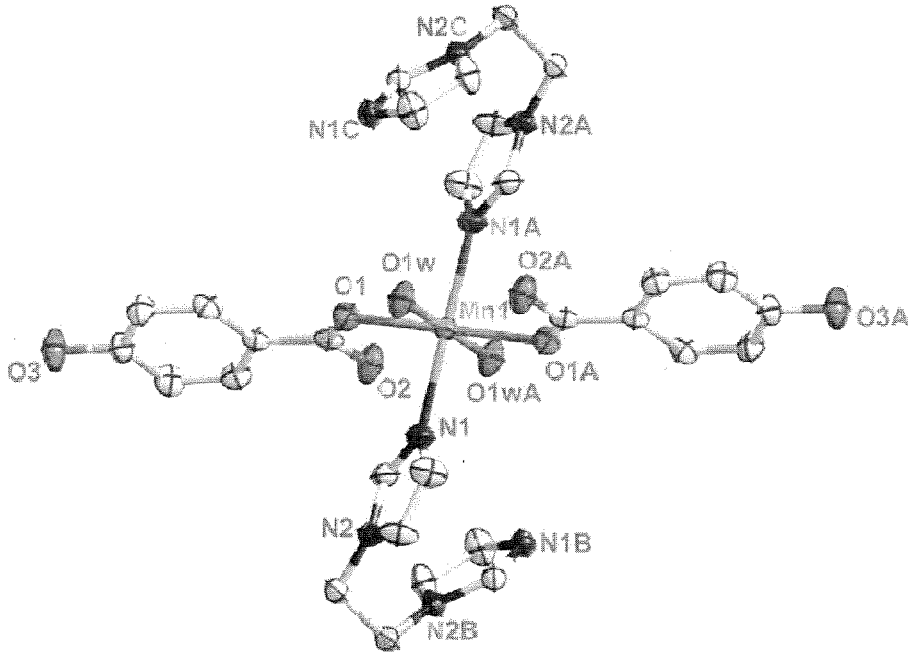
Kompleksin kristal verileri:  $[\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ , formül ağırlığı: 536.41, renk: kırmızı; kristal sistem: Monoklinik; uzay grubu:  $P2_1/c$ ,  $a$  (Å): 8.5988(3),  $b$  (Å): 13.5524(5),  $c$  (Å): 21.1335(8),  $\beta$  (°): 93.280(2),  $V$ (Å<sup>3</sup>): 2458.75(16),  $Z$ : 4, ( $\text{Mo K}_\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ ): 4.82, toplam yansıma sayısı: 26252,  $R_{\text{int}}$ : 0.033,  $\theta_{\text{max}}$  (°): 67.24,  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ : 0.229 / 0.388, parametre numarası: 329,  $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ : 0.029,  $W_r$ : 0.082, ( $\Delta\rho$ )<sub>max</sub> ( $\text{e Å}^{-3}$ ): 0.17, ( $\Delta\rho$ )<sub>min</sub> ( $\text{e Å}^{-3}$ ): -0.31.



**Şekil 21.** Aqua[6,6'-dimetoksi-2,2'-[etan-1,2-dibis(nitrilometildien)]difenolat]- (4-hidroksibenzoat)mangan (III) kompleksinin kristal yapısı [26].

Xiaofang Guo ve arkadaşları [27] tarafından, sulu etanolde farklı metal tuzlarıyla 1,2-bis(imidazol-1' yl)etan (bime), 4-hidroksibenzoik asit (HO-HBC)'in tepkimesi  $[M(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bime})]_n$  [ $M = \text{Mn(II), Co(II) ve Ni(II)}$ ] ile oluşan komplekslerin supramoleküler yapılar belirlenmiştir (Şekil 22). Tek kristal X-ışınları kırınım analizi ile komplekslerin izo yapıları oldukları aşikar edilmiştir. HO-BC metal bir karboksilat oksijen atomu sayesinde monodentat ligand olarak koordine olmuştur. Termogravimetrik analiz komplekslerin 273 °C'den önce kararlı olduğunu açıklar. Manyetik analiz komşu metal iyonlar arasında hiçbir etkileşim olmadığını göstermiştir.

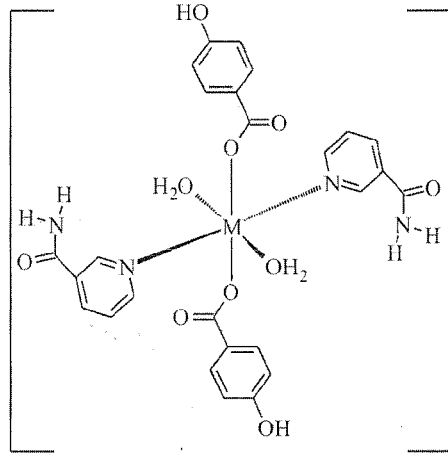




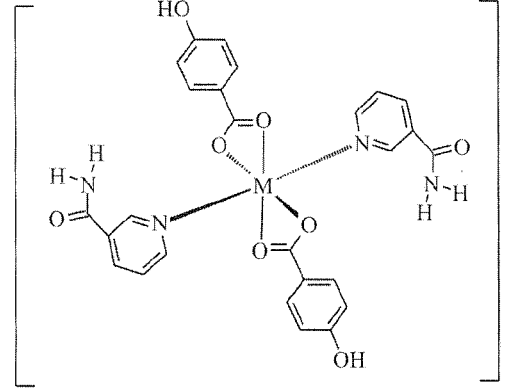
**Şekil 22.**  $\text{Mn}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bime})_n$  kompleksinin molekül yapısı

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_2\text{O}_4$  kompleksinin kristal verileri; formül: formül ağırlığı: 263.70, kristal sistem: monoklinik, uzay grubu:  $C2/c$ ,  $a$  (Å): 23.897(3),  $b$  (Å): 9.4755(8),  $c$  (Å): 11.0351(11),  $\beta$  (°): 111.060(4),  $V$  (Å<sup>3</sup>): 2331.8(4),  $Z$ : 8,  $\mu$  (Mo  $K_\alpha$ ) (mm<sup>-1</sup>): 0.622,  $R_{\text{int}}$ : 0.341, GOF: 1.094,  $wR$ : 0.0864,  $F(000)$ : 1092, bağımsız yansıma 8281, gözlenen yansıma 2669 [27].

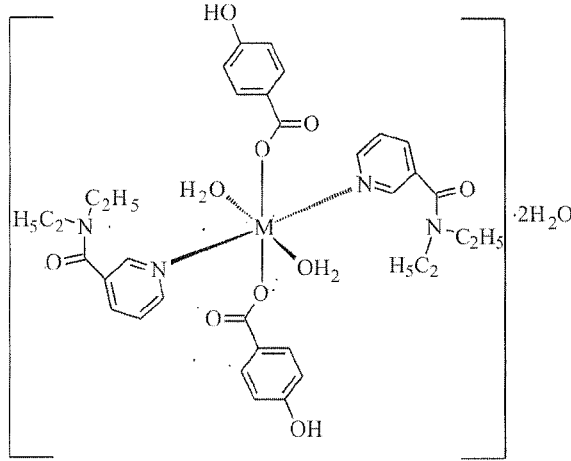
H. İçbudak ve arkadaşları [28]  $p$ -hidroksibenzoat kompleksleri, Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile nikotinamid (na) ve N-N'-dietilnikotinamid (dena) kullanılarak sentezlenmişlerdir. Kompleksler elementel analiz, manyetik duyarlılık ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin termal özellikleri statik hava atmosferinde TG, DTG ve DTA yöntemleriyle incelenmiştir, infrared spektrumları tartışılmıştır. Komplekslerin muhtemel yapıları çizilmiştir (Şekil 23).



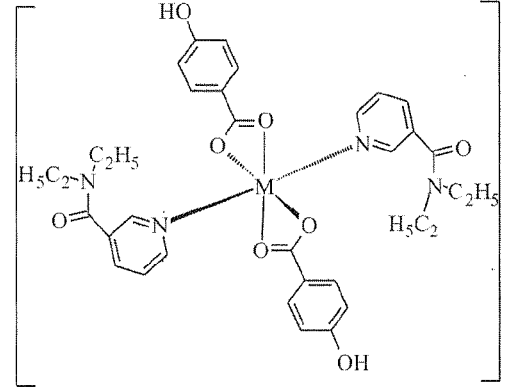
$[M(p\text{-hba})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   
 $[M=\text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})]$



$[\text{Zn}(p\text{-hba})_2(\text{na})_2]$



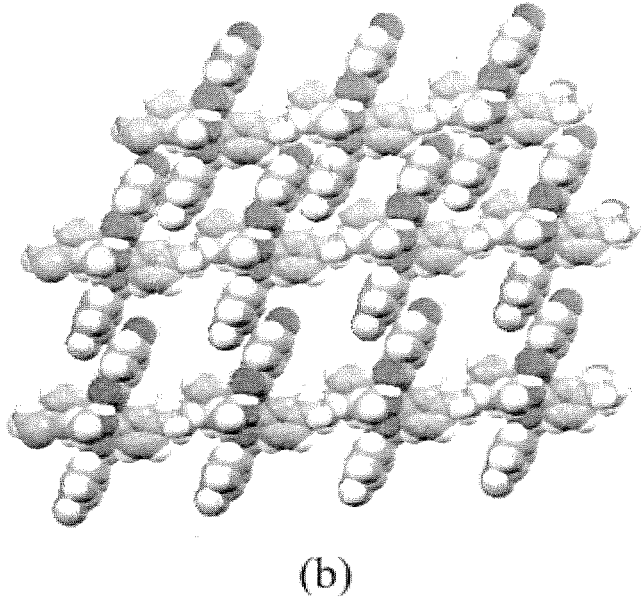
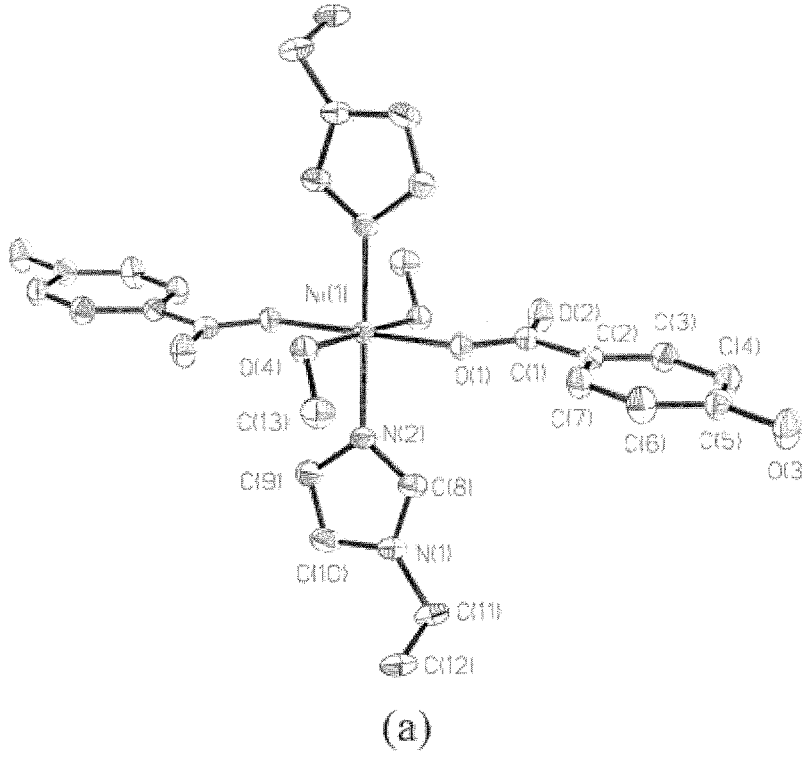
$[M(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $[M=\text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})]$



$[\text{Cu}(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2]$

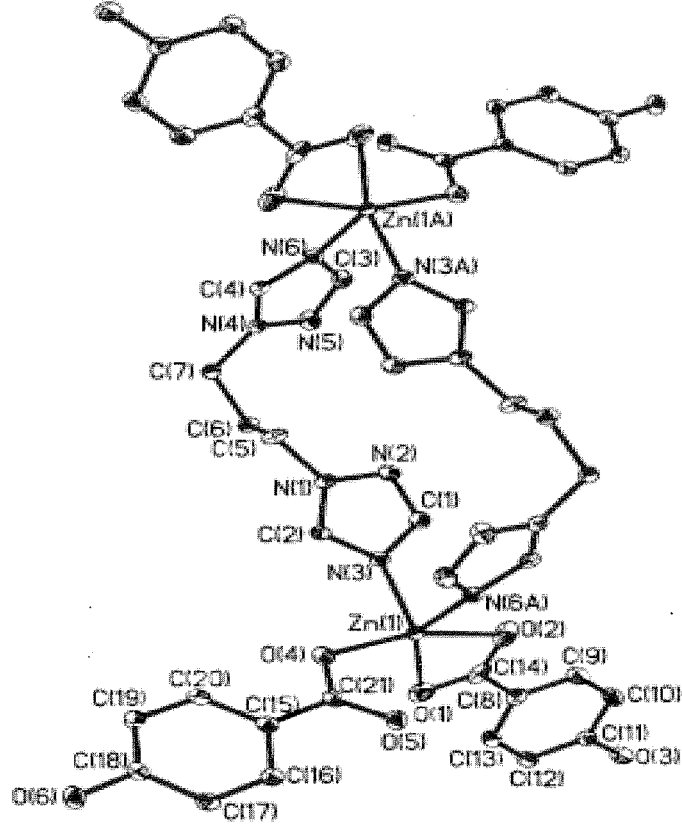
**Şekil 23.**  $\text{Ni}(\text{II})(p\text{-hba})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{II})(p\text{-hba})_2(\text{na})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Zn}(p\text{-hba})_2(\text{na})_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{II})(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{II})(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(p\text{-hba})_2(\text{dena})_2$  molekül yapıları [28].

Shouwen Jin ve arkadaşları [29]  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{hba})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$  (L:1,4-bis(N-imidazol)butan), hba = *p*-hydroxybenzoat, kompleksini sentezlemişlerdir. Ligandlarla metal tuzları reaksiyonundan elde edilmiş ve kompleksin yapıları tam olarak karakterize edilmiştir (Şekil 24).

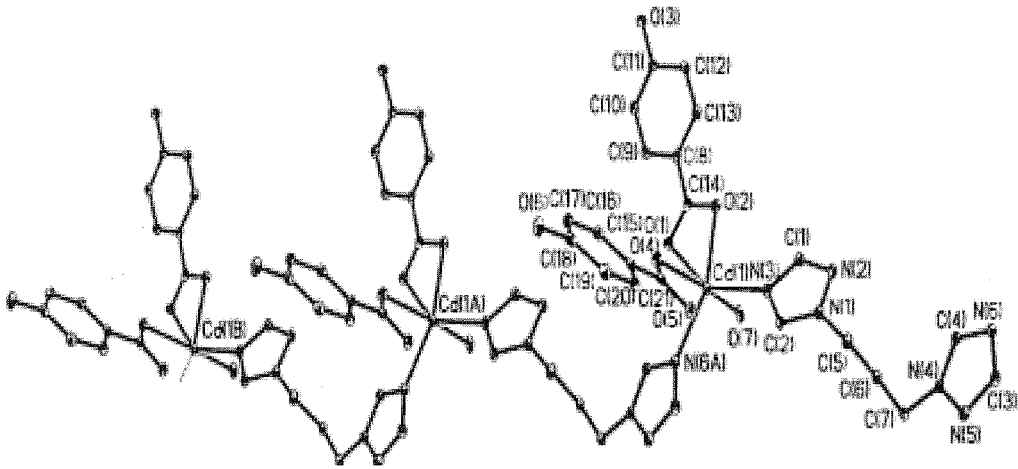


Şekil 24.  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{hba})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$  kompleksinin molekül yapısı [29].

Gui Yin ve arkadaşları [30] 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propan (btp) ve 4-hidroksibenzoik asit (phba) kullanarak  $[Zn(phba)_2(btp)]_2$  ve  $[Cd(phba)_2(btp)(H_2O)]_n$  olmak üzere 2 yeni kompleks sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır.

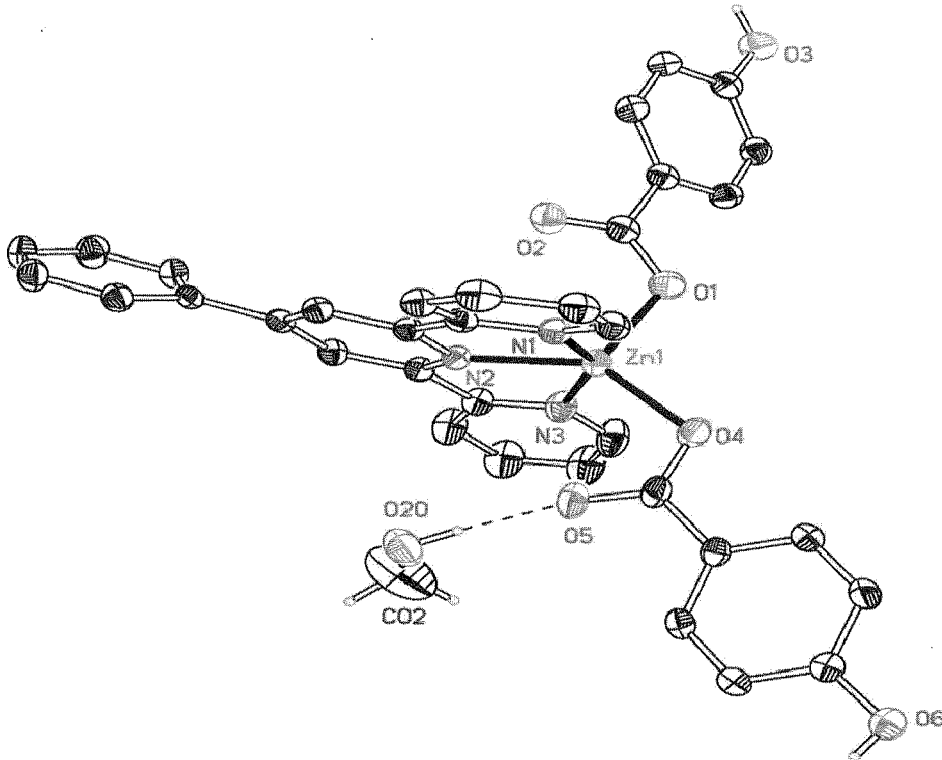


Şekil 25.  $[Zn(phba)_2(btp)]_2$  kompleksinin molekül yapısı



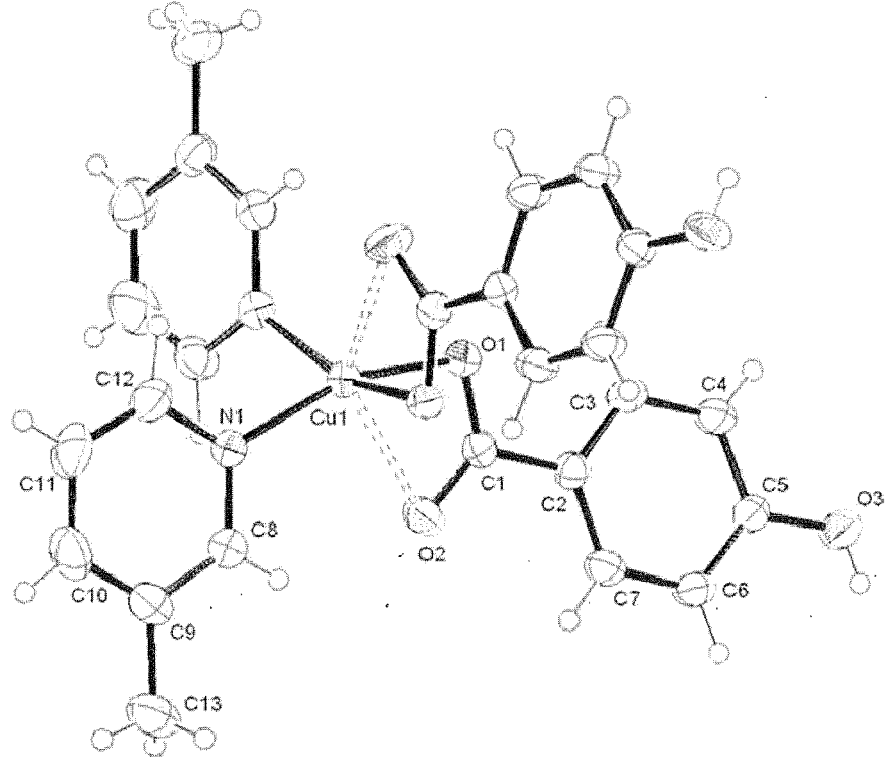
Şekil 26.  $[Cd(phba)_2(btp)(H_2O)]_n$  kompleksinin tek boyutlu zigzag zincir yapısı [30].

Zhen Ma ve arkadaşları [31] 4'-fenilpridin-teripridin ve  $Zn(II)$  *p*-hidroksibenzoat reaksiyonuyla  $[Zn(p-OCOPhOH)_2L]$  kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleksin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, tek kristal X-ışınları kırınım ve floresans spektroskopisi ile yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 27).

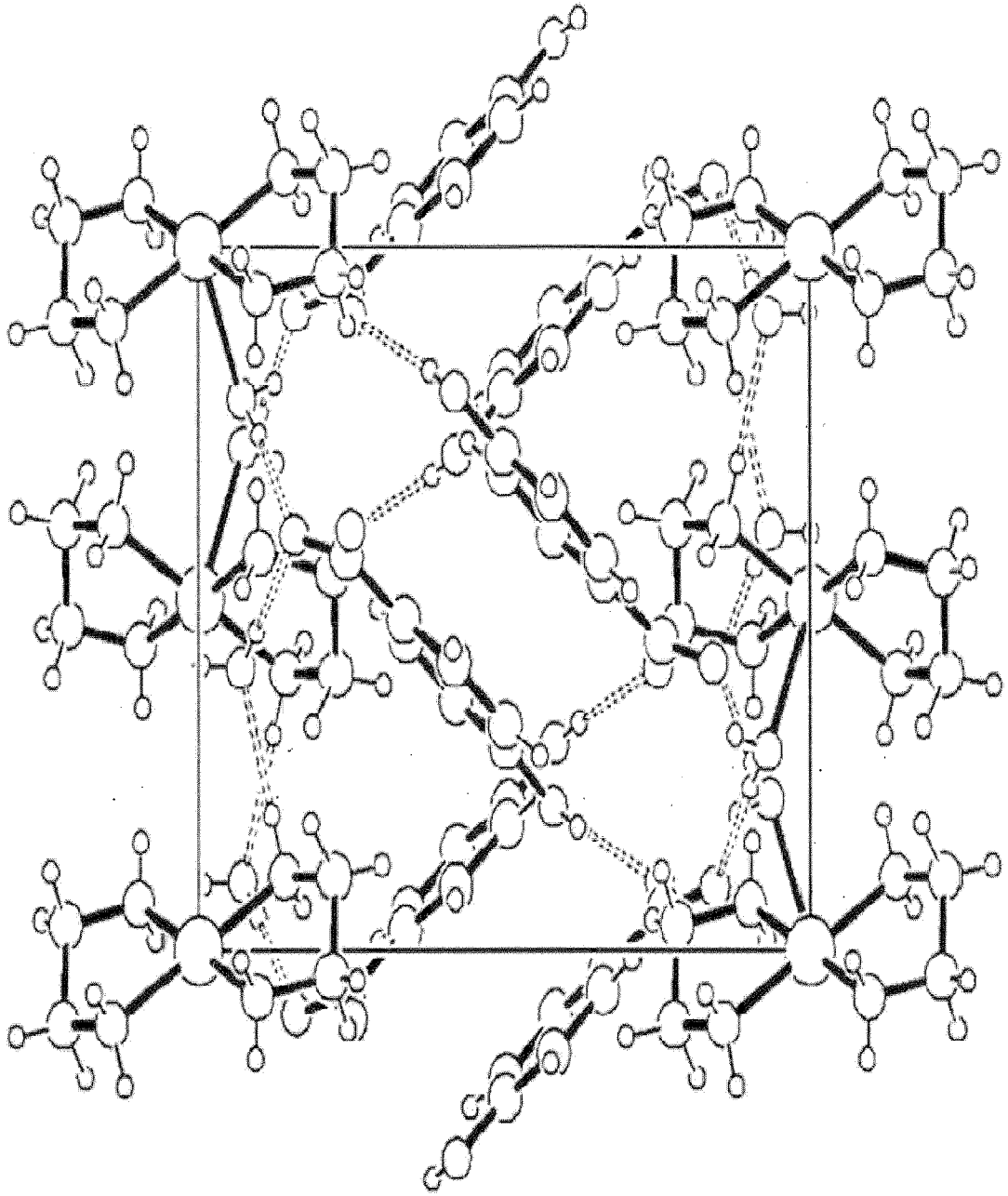


Şekil 27.  $[Zn(p-HOC_6H_4COO)_2L].CH_3OH$  kompleksinin molekül yapısı [31].

Raj Pal Sharma ve arkadaşları [32] [*trans*-Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](*p*-hidroksibenzoat)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve [*cis*-Cu(*p*-hidroksibenzoat)<sub>2</sub>(3-pikolin)<sub>2</sub>] olmak üzere iki yeni kompleks sentezleyerek kristal yapılarını belirlemişlerdir (Şekil 28).



Şekil 28. *cis*-Cu(*p*-hidroksibenzoat)<sub>2</sub>(3-pikolin)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

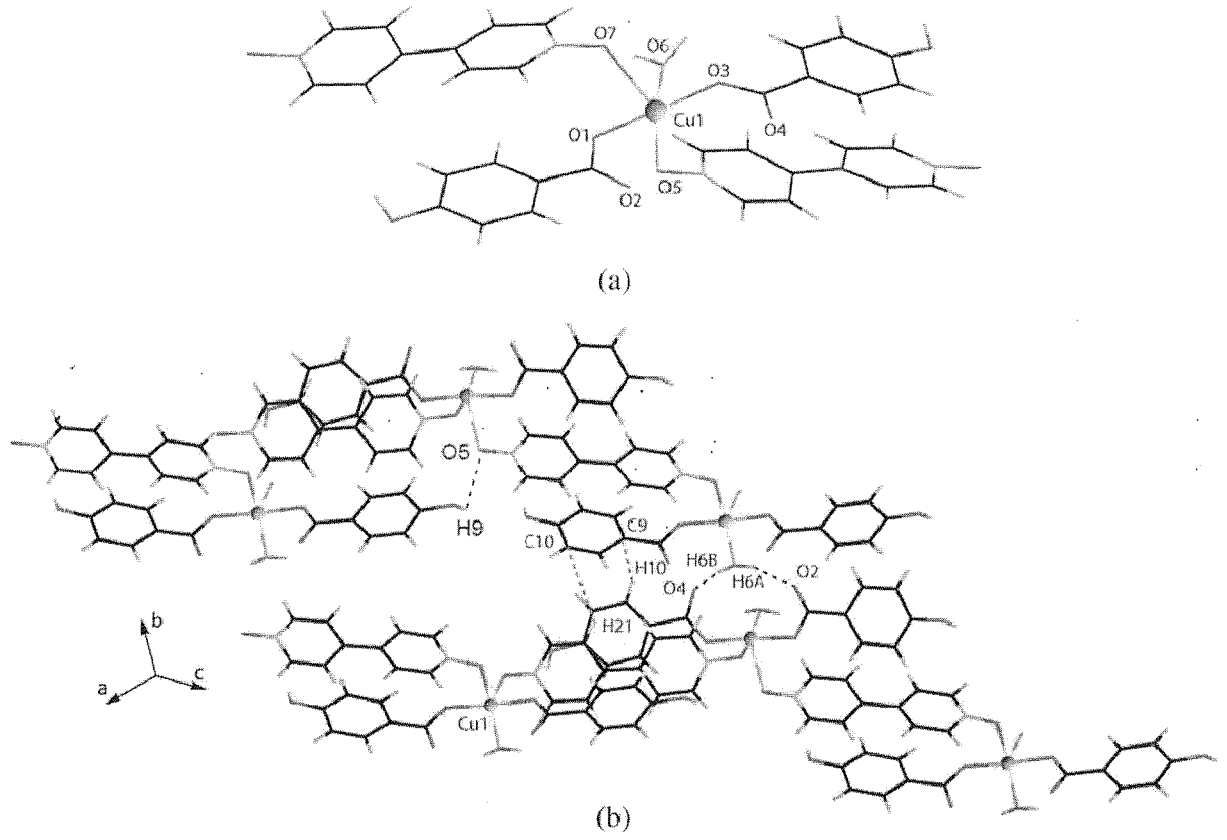


Şekil 29.  $[trans-Cu(en)_2(H_2O)_2](p\text{-hidroksibenzoat})_2 \cdot 2H_2O$  kompleksinin kristal yapısı

[32].

R. Sarma ve arkadaşları [33]  $[\text{Cu}(p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(4,4'\text{-BPNO})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ , 4,4'-BPNO = 4,4'-bipridil-N,N'-dioksit) kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleks polimerik yapıdadır (Şekil 30).

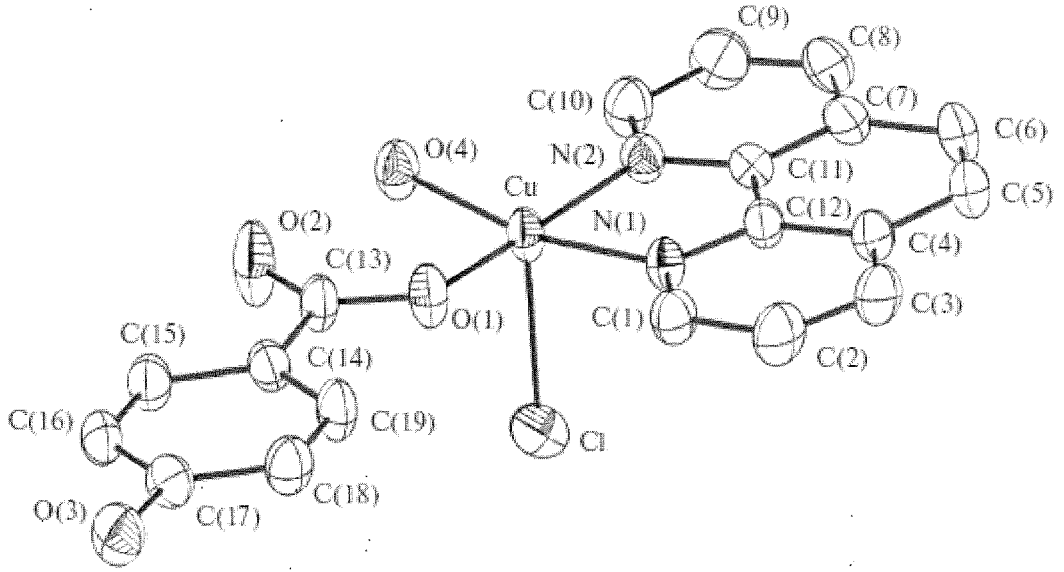
Kompleksin kristal verileri;  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_9$  formül ağırlığı: 543.96, kristal sistem: monoklinik, uzay grubu:  $C/c$ ,  $a$  (Å): 18.9930(7),  $b$  (Å): 15.8109(7),  $c$  (Å): 7.7635(3),  $\alpha$ : 90,  $\beta$  (°): 107.791(4),  $\gamma$ : 90,  $V$  (Å<sup>3</sup>): 2219.86(15),  $Z$ : 4,  $\mu$  (Mo  $K_\alpha$ ) (mm<sup>-1</sup>): 1.045,  $wR_2$ : 0.1113,  $\text{GOF}$ : 1.082,  $F(000)$ : 1116.



Şekil 30.  $[\text{Cu}(p\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(4,4'\text{-BPNO})_2\text{H}_2\text{O}]_n$  kompleksinin kristal yapısı [33].

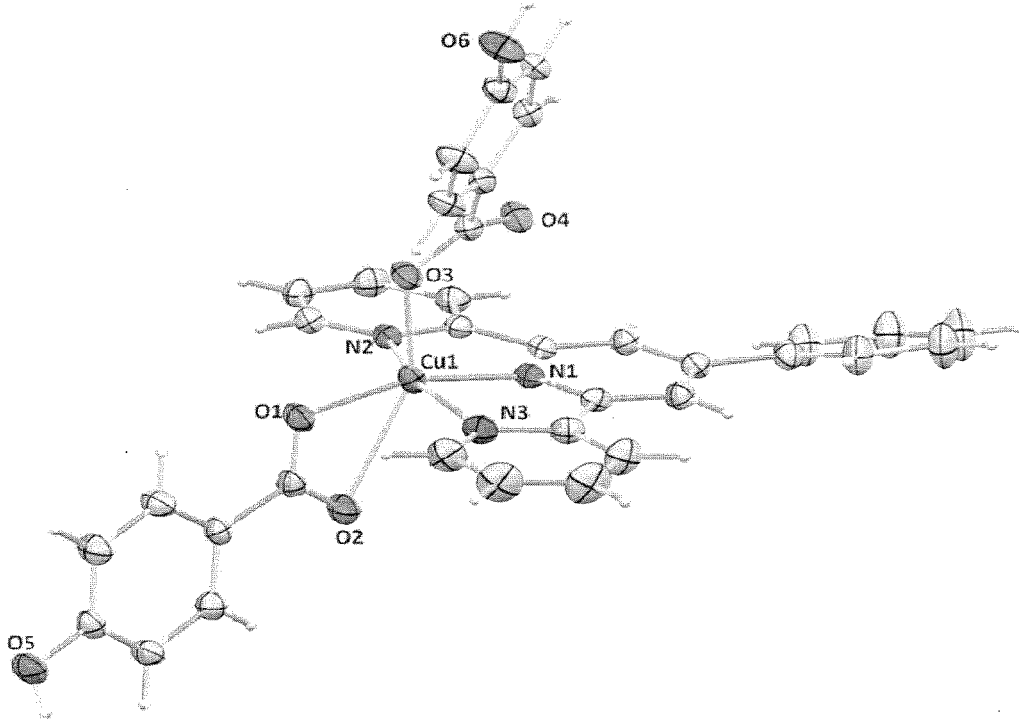


C. J. Lin ve arkadaşları [34]  $[\text{Cu}(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})(p\text{-Hbza})\text{Cl}]$   $\text{H}_2\text{O}$   $p\text{-Hbza} = p\text{-hidroksibenzoik asit}$ , Fen= 1,10-fenantrolin) formüllü kompleksi sentezlemişlerdir. Tek kırınım X-ışınları analizi, elementel analiz, IR spektroskopi, termal analizleri ve magnetik duyarlılıkları kullanılarak yapısı belirlenmiştir (Şekil 31).



Şekil 31.  $[\text{Cu}(\text{Fen})(\text{H}_2\text{O})(p\text{-Hbza})\text{Cl}]$  kompleksinin molekül yapısı [34].

Zhen Ma ve arkadaşları [35] 4'-fenil-teripridin (L) ve  $p\text{-hidroksibenzoat}$  arasındaki reaksiyon ile  $[\text{Cu}(p\text{-OCOC}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksini sentezleyerek elementel ve TG-DTA analizleri, ESI-MS, IR spektrumları ve tek kristal X-ışınları kırınımaları ile karakterize etmişler (Şekil 32).



Şekil 32.  $[\text{Cu}(p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molekül yapısı

Kristal verileri; formül:  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{CuN}_3\text{O}_6$  formül ağırlığı: 646.93, kristal sistem: monoklinik, uzay grubu:  $\text{P}2_1/\text{c}$ , a (Å): 17.8398(14), b (Å): 9.0056(7), c (Å): 27.0152(17),  $\alpha$  (°): 90,  $\beta$  (°): 128.221(4),  $\gamma$  (°): 90,  $V(\text{Å}^3)$ : 3409.8(5), Z: 4,  $\mu$  (Mo  $\text{K}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ ): 0.686,  $D$  ( $\text{mg m}^{-3}$ ): 1.260,  $R_{\text{int}}$ : 0.0240, GOF: 1.015, wR : 0.0986, F(000): 1332, bağımsız yansıma 9495, gözlenen yansıma 6772 [35].

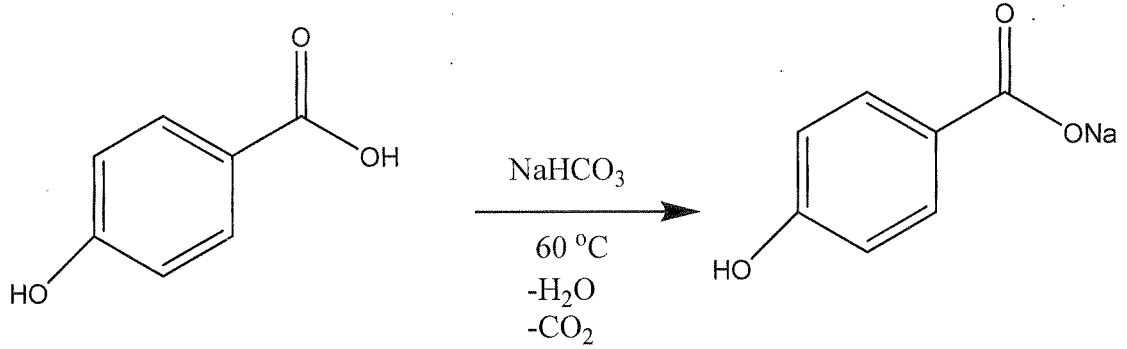
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), *p*-hidroksibenzoik asit ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ), bakır(II) sülfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) Emir Kimya ürünleri, kafein ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ ) Sigma-Aldrich ürünü, kobalt(II) sülfat heptahidrat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), mangan(II) sülfat monohidrat ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), nikel(II) sülfat heksahidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), çinko(II) sülfat heptahidrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Merck ürünleri kullanılmıştır.

Deneyle aşamalı olarak gerçekleştirildi.

Uygun büyüklükte bir beher magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 100 ml saf su ve 0,8401 g ( 0.01 mol)  $\text{NaHCO}_3$  eklendi.  $\text{NaHCO}_3$  çözününceye kadar  $60^\circ\text{C}$  sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti üzerine 1,3812 g ( 0.01 mol ) *p*-hidroksibenzoik asit eklenerek karıştırılmaya devam edildi.  $\text{CO}_2$  gaz çıkışı gözlemlendi. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.



Uygun büyüklükte bir beher magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 0.005 mol metal sülfat (kobalt(II) sülfat heptahidrat, mangan(II) sülfat monohidrat, nikel(II) sülfat heksahidrat, çinko(II) sülfat heptahidrat, bakır(II) sülfat pentahidrat) konuldu ve üzerine 25 ml saf su eklendi. Metal sülfat çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Başka bir behere ise 1,9419 g (0,01mol) kafein üzerine 25 ml saf su eklenip ısıtılarak çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen kafein çözeltisi soğumaya bırakıldı. Sonra metal sülfat çözeltisi üzerine eklendi. Daha sonra metalsülfat-kafein çözeltisi üzerine ilk başta soğumaya bıraktığımız sodyum *p*-hidroksibenzoat çözeltisi eklendi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı.

Birkaç gün sonra,

pembe  $[\text{Co}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

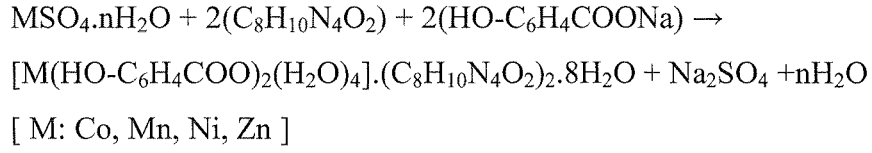
renksiz  $[\text{Mn}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

yeşil  $[\text{Ni}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

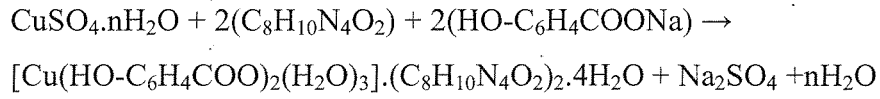
beyaz  $[\text{Zn}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

mavi  $[\text{Cu}(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

kristalleri oluştu. Kristaller süzülerek distile su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı.



Bakır için;



## 2.2. Metot

Elementel analizler (C, H ve N Analizi) LECO ve CHNS-912 cihazlarıyla ODTÜ Merkez Laboratuvarında aydınlatıldı.

İnfrared spektrumları Perkin Elmer Frontier™ FT-IR cihazından alındı. Sentezlenen katı ürün ATR dedektörlü cihazda 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi.

UV-Vis spektrumları 200-1000 nm arasında Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometresinde, komplekslerin 10<sup>-3</sup> M'lık sudaki çözeltilerinden ölçüldü.

Komplekslerin molar iletkenlik değerleri, oda sıcaklığında COND İSET315 cihazında DMF' de 10<sup>-3</sup> M çözeltilerinde ölçüldü.

Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerde (metanol, aseton, etanol, dimetil sülfoksit, dimetil formamid, karbontetraklorür, kloroform ve sudaki) çözünürlük durumları incelendi ve kaydedildi.

Komplekslerin termal özellikleri (Hacettepe Üniversitesi Ankara-Türkiye) Shimadzu DTG 60 Termal Analiz yardımı ile belirlenmiştir.

Termik Analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Isıtma Hızı: 10°C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot atmosferi,

Numune Miktarı: 10 mg,

Sıcaklık Aralığı: 10-1000°C

DTG duyarlılığı 0,05 mg<sup>-1</sup>'dir.

Komplekslerin tek kristal X ışını kırınım analizleri 296°K' de Bruker SMART BREEZE CCD difraktometresinde Mo K<sub>α</sub> ( $\lambda=0,71073$ ) ışınmasıyla aydınlatıldı.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Elementel Analiz

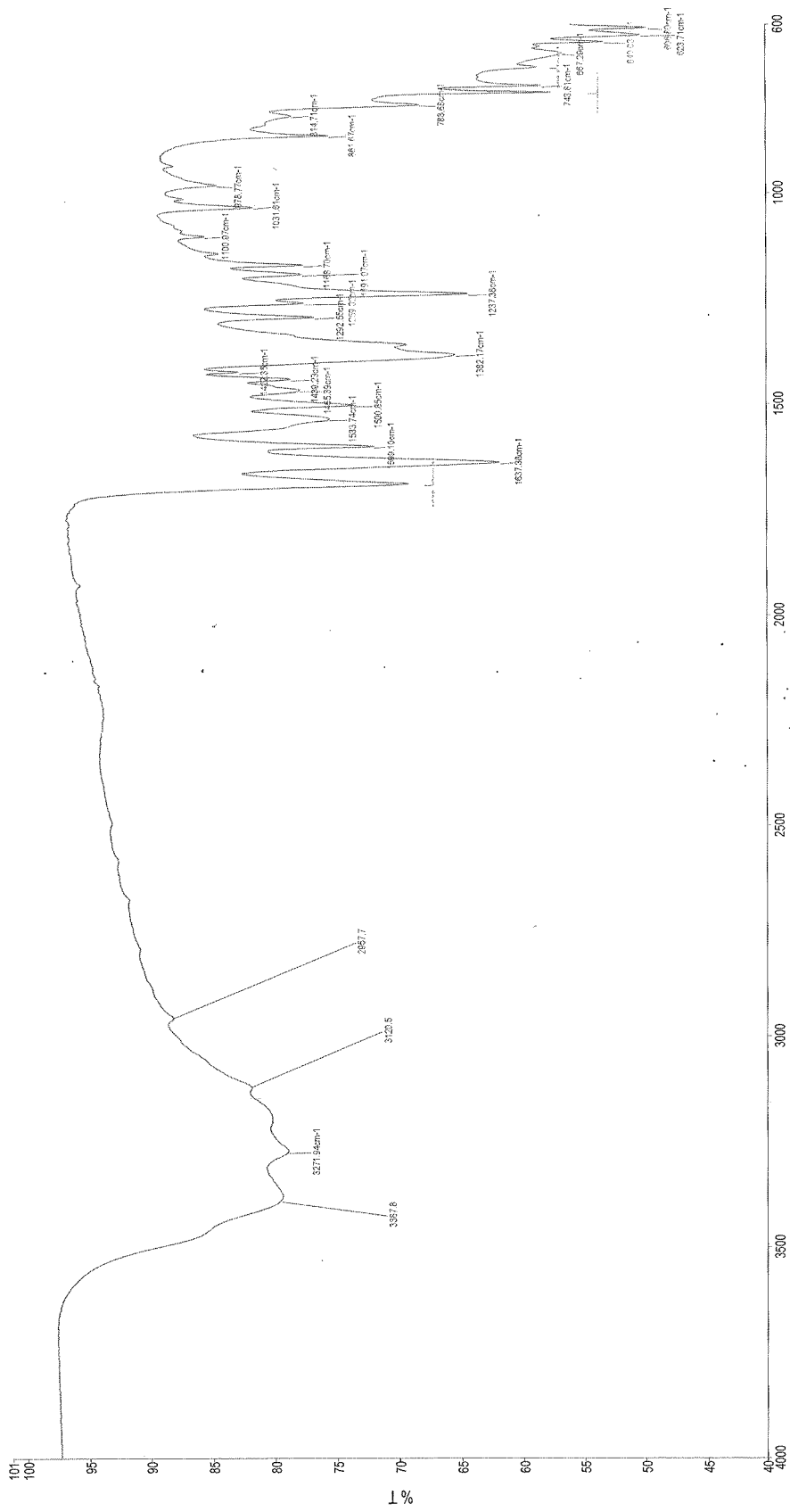
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları tablo 1’de verilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

KOMPLEKSLER	% C Deney- Teorik	% H Deney-Teorik	% N Deney-Teorik
$[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	38.22- 38.43	6.10- 5.80	11.95- 11.95
$[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	38.41- 38.59	6.10- 5.83	12.03- 12.00
$[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	38.24- 38.43	6.07- 5.81	11,97- 11.95
$[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	38.64- 38.16	5.60- 5.81	11.87 - 12.14
$[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.4\text{H}_2\text{O}$	42.51- 42.27	5.41-5.37	13.31-13.14

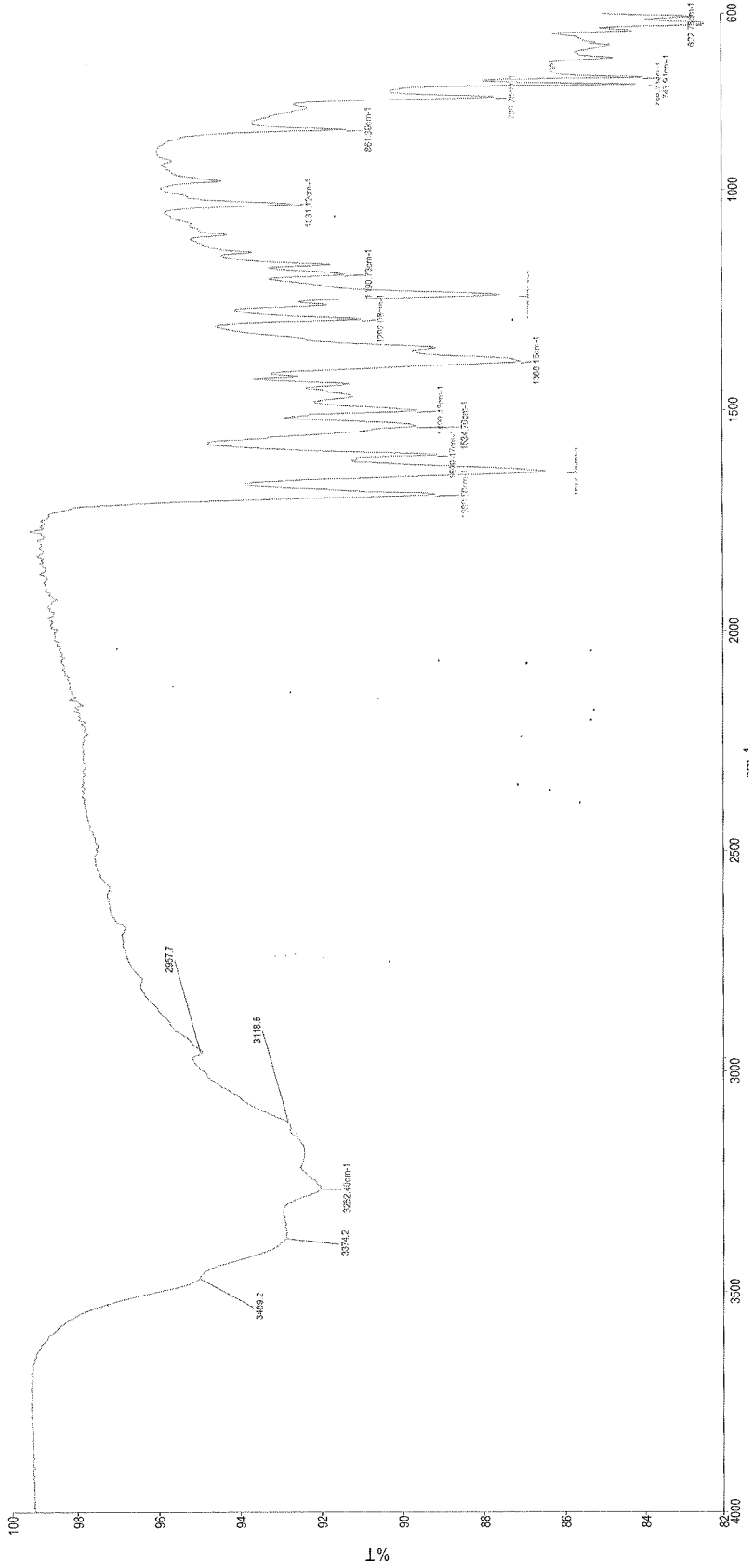
**Tablo 1.** Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri

#### 3.2. Infrared Spektrum

Sentezlenen komplekslerin İnfrared spektrumları şekil 33-37’de verilirken, IR spektrum verileri tablo 2’de verilmiştir.

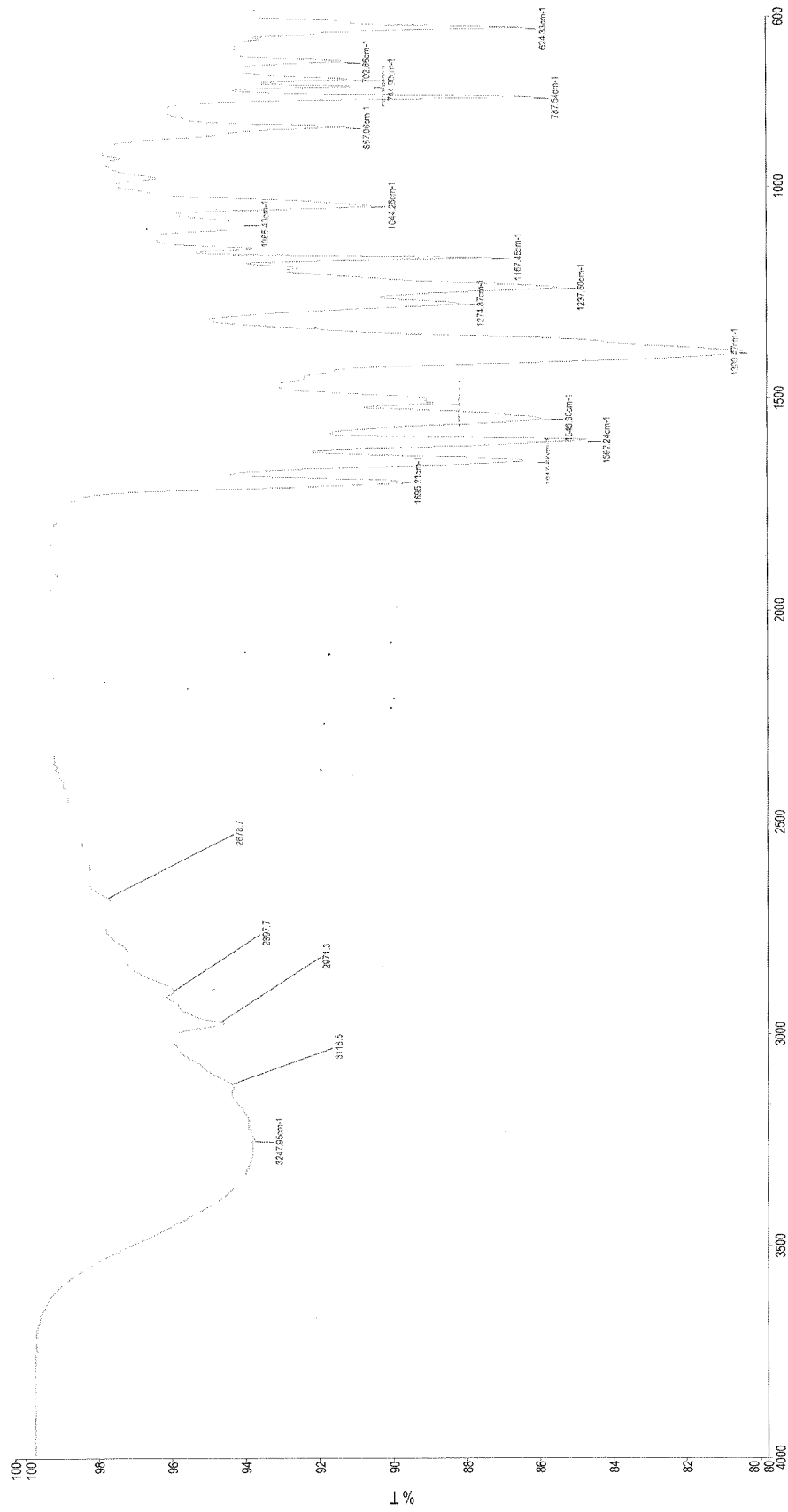


Şekil 33.  $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

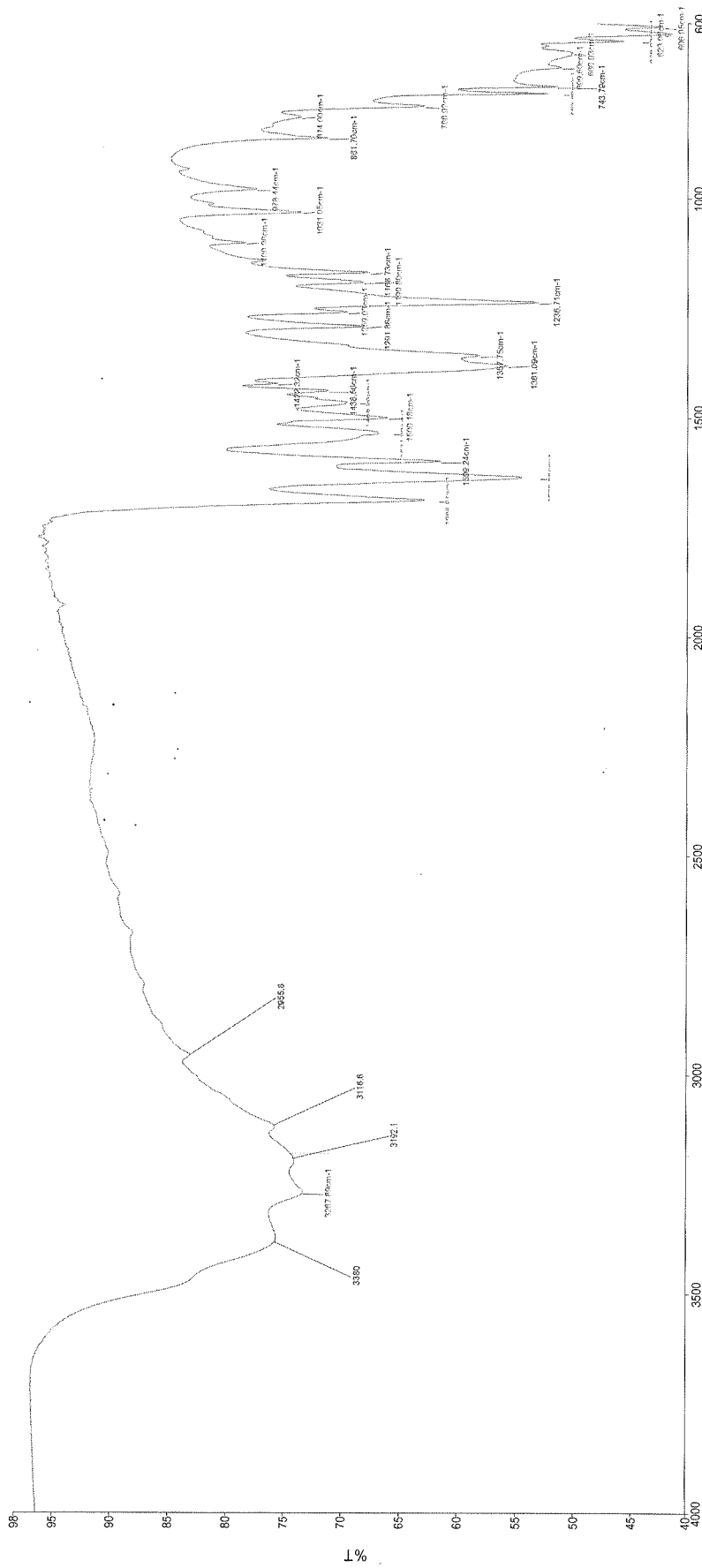


Şekil 34.  $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinin IR spektrumu

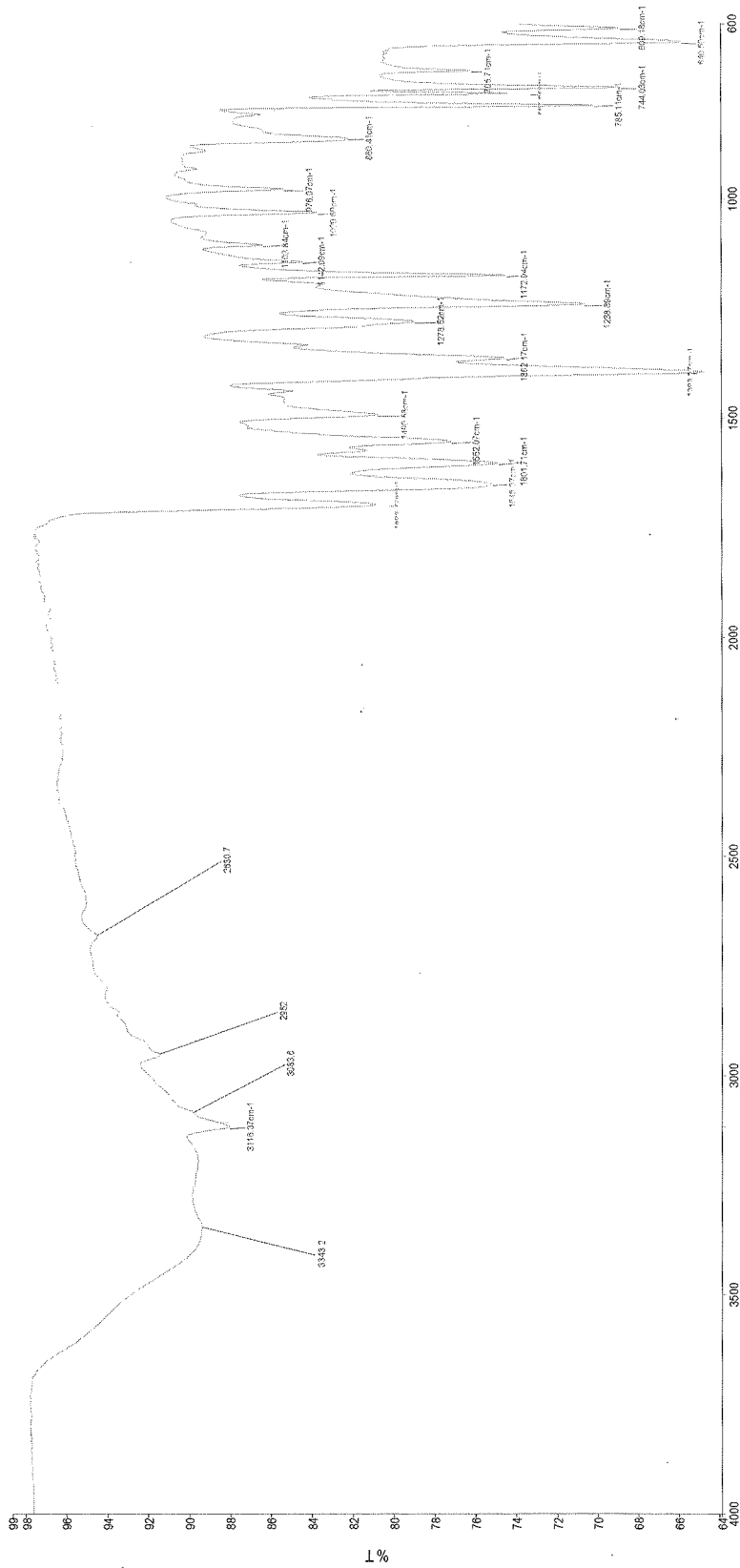




Şekil 35.  $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 36.  $[Zn(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4] \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin IR spektrumu



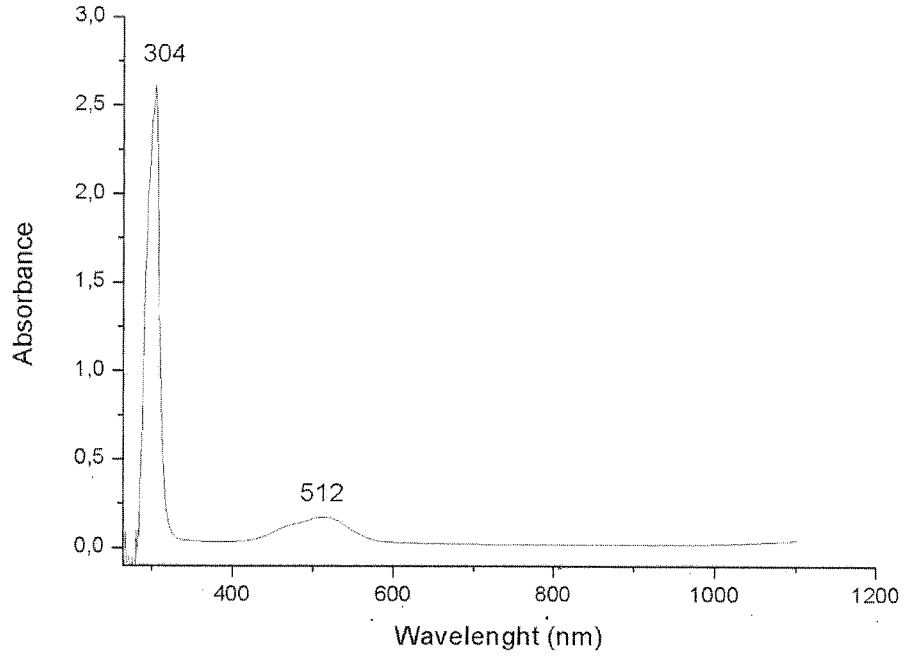
Şekil 37.  $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

**IR analiz verileri; ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ )****Tablo 2.** Sentezlenen komplekslerin IR verileri

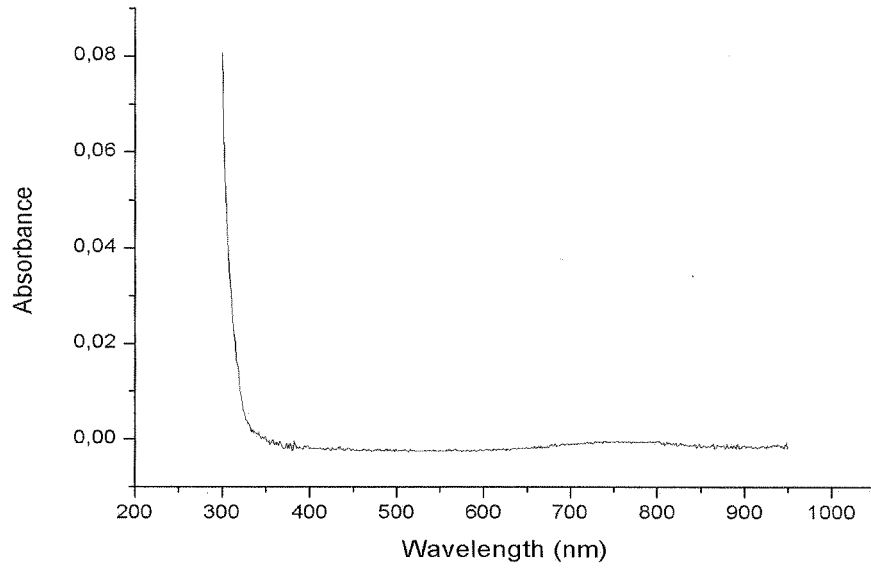
<b>Gruplar</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3387	3374	3247	3380	3343
$\nu(\text{OH})_{\text{fenolik}}$	3270	3262	3247	3267	3270
$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$	3120	3118	3118	3116	3116
$\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	2957	2957	2971	2955	3083
$\nu(\text{C=O})_{\text{kafein}}$	1688	1689	1695	1688	1688
$\nu(\text{C=N})_{\text{kafein}}$	1637	1637	1647	1635	1648
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as.}}$	1599	1599	1597	1599	1601
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1382	1388	1390	1381	1393
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	217	201	207	218	217
$\nu(\text{C-C})_{\text{fenolik}}$	1465	1465	1450	1465	1490
$\nu(\text{C-OH})_{\text{fenolik}}$	1237	1236	1237	1236	1238
$\delta(\text{COO}^-)$	861	861	855	861	860
$\delta(\text{C-H})_{\text{fenolik}}$	743	743	744	743	744
$\rho_{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})$	788	788	787	788	785
$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$	623	622	624	623	640

### 3.3. Ultraviole Spektrumu

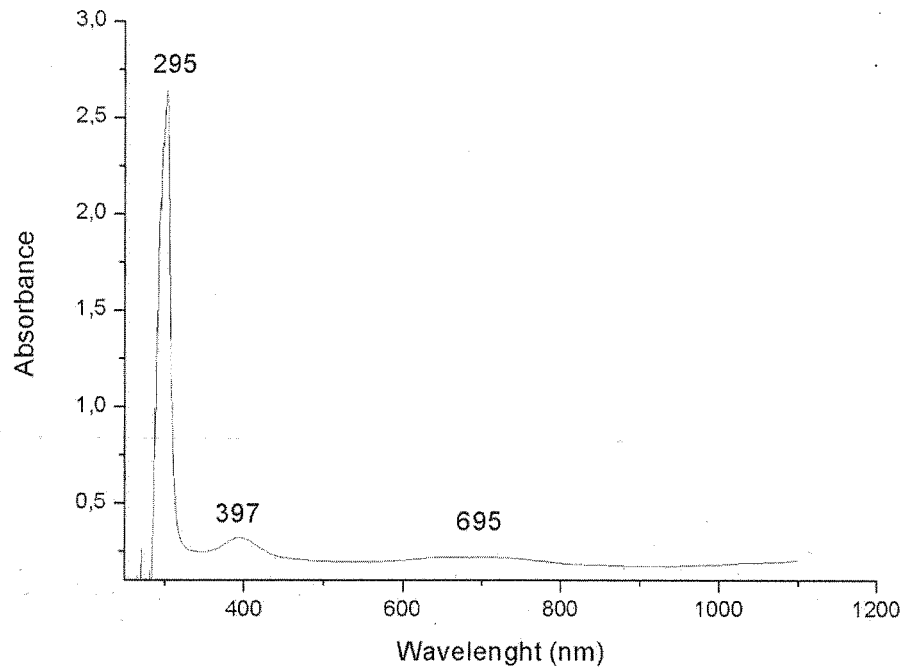
Sentezlenen komplekslerin UV – Vis (Şekil 38-42) spektrumları 200 – 1000 nm değerler arasında belirlendi.



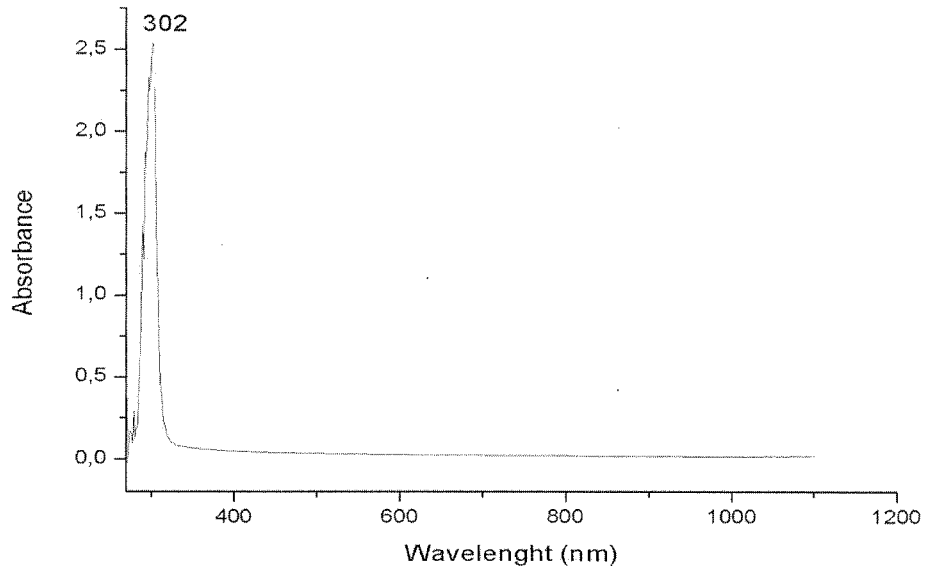
Şekil 38.  $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV spektrumu



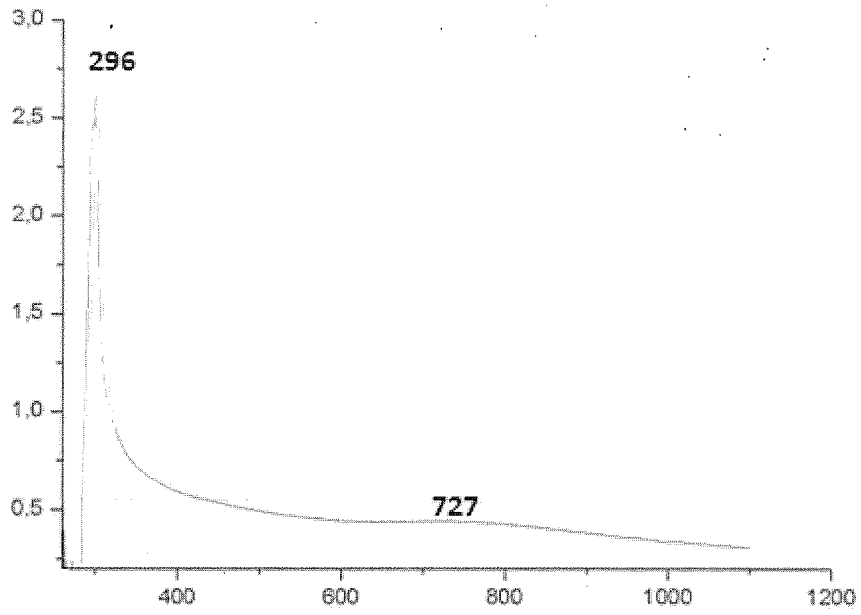
Şekil 39.  $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UVspektrumu



Şekil 40.  $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UVspektrumu



Şekil 41.  $[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV spektrumu



Şekil 42.  $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV spektrumu

Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrum değerleri aşağıdaki tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** Sentezlenen komplekslerin UV spektrum değerleri

UV-Vis	
KOMPLEKS	UV-Vis DEğERİ [ $\lambda$ (nm) ]
$[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	304,512
$[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-
$[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	295, 397, 695
$[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	302
$[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	296, 727



### 3.4. Molar İletkenlik

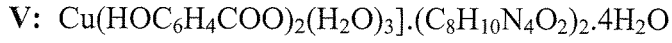
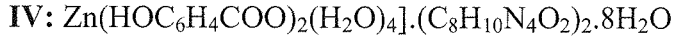
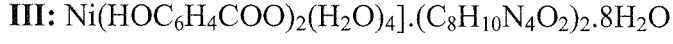
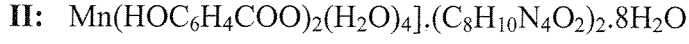
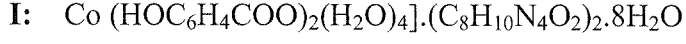
Sentezlenmiş kompleksler DMF’de  $10^{-3}$  M konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Komplekslerin iletkenlik değerleri elektrolit tipi 1:1 elektrolit tipi değerinden çok küçük olduğundan komplekslerin nötral olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin molar iletkenlik değerleri tablo 4’de verilmiştir.

**Tablo 4.** Sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik sayısal değerleri

MOLAR İLETKENLİK	
KOMPLEKS	İLETKENLİK DEĞERİ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
$\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	3.2
$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	7.7
$\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	4.8
$\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$	3.4

### 3.5. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri

Komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünme durumları aşağıdaki tablo 5'de gösterilmiştir.

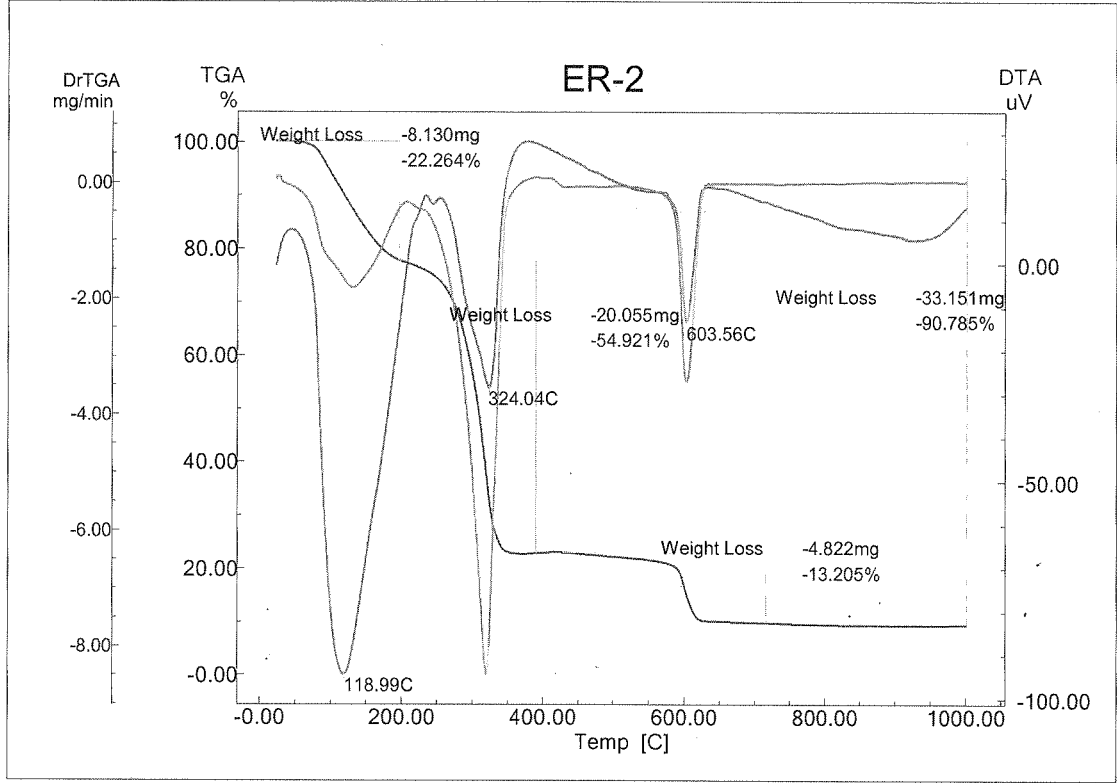


**Tablo 5.** Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

KOMPLEKS	ÇÖZÜCÜ							
	$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
<b>I</b>	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi	çözünmez	çözünmez	iyi
<b>II</b>	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi	çözünmez	çözünmez	iyi
<b>III</b>	az	iyi	az	iyi	iyi	çözünmez	çözünmez	iyi
<b>IV</b>	az	iyi	iyi	iyi	iyi	çözünmez	çözünmez	iyi
<b>V</b>	az	iyi	çözünmez	iyi	iyi	çözünmez	çözünmez	iyi

### 3.6. Termik Analiz

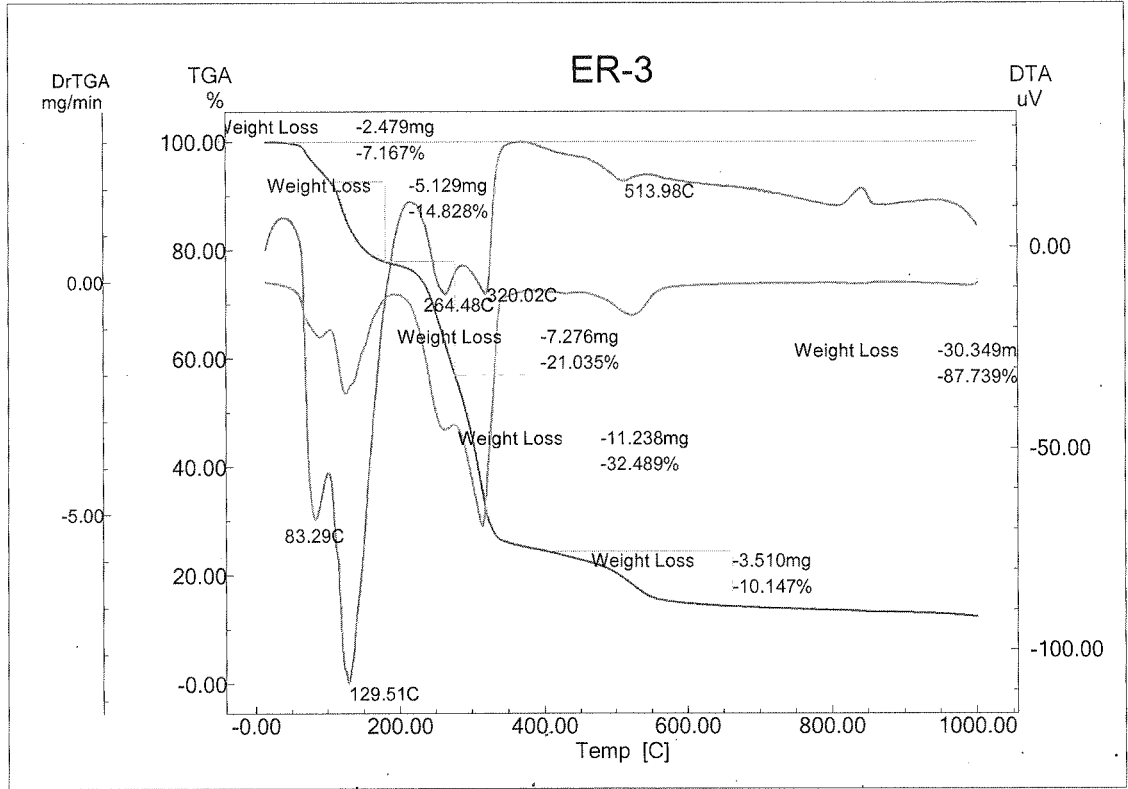
Komplekslerin termik analiz eğrileri şekil 43-47' de verilirken, termik analiz verileri kısaca tablo 6-10'da özetlenmiştir.



Şekil 43.  $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG-DTA eğrileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	54-200 °C	119 °C	H <sub>2</sub> O	22.26-23.05	Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	200-384°C	324 °C	Kafein	54.92-53.82	Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
Co(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	384-700 °C	603 °C	Asit anyonu		CoO

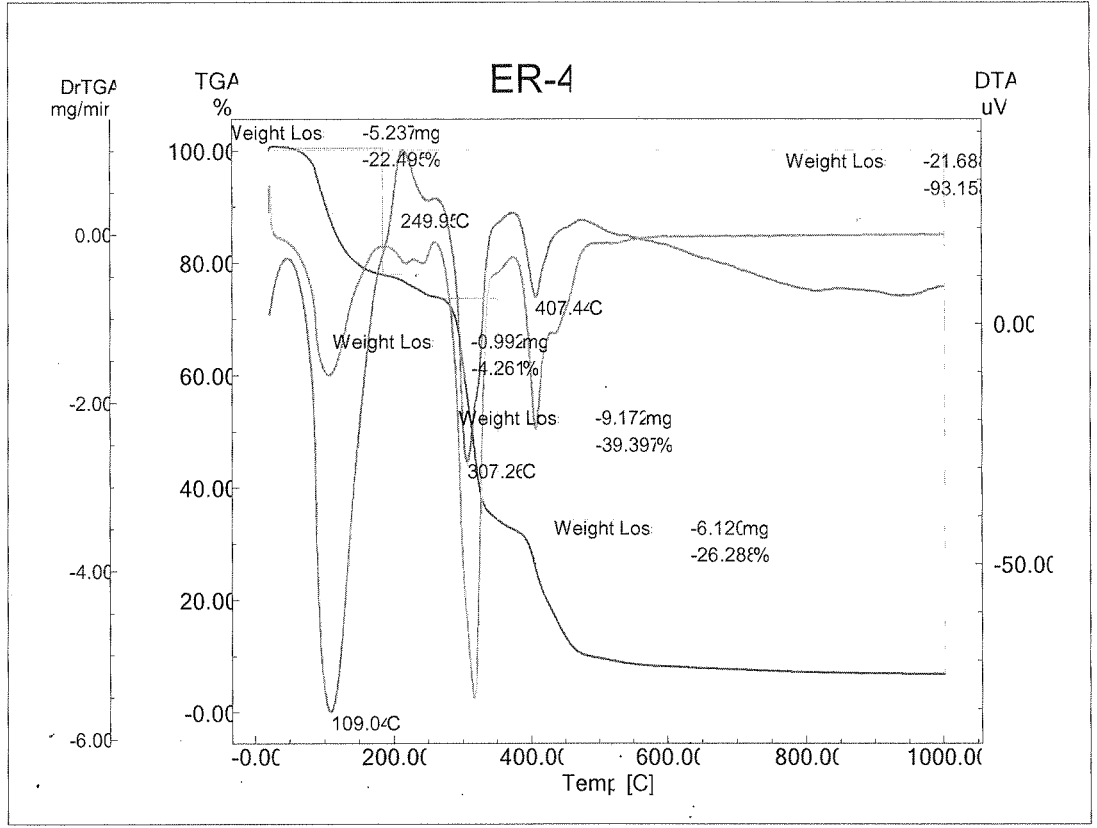
**Tablo 6.** [Co(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz verileri



**Şekil 44.**  $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG-DTA eğrileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel -Teorik	Katı Bozunma Ürünü
$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$ .8H <sub>2</sub> O	44-184 °C	130 °C	H <sub>2</sub> O	21,99- 23,16	$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$
$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$	184-400 °C	320 °C	Kafein	53,52- 54,16	$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	400-647 °C	514 °C	Asit anyonu		MnO <sub>2</sub>

**Tablo 7.**  $[\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal analiz verileri

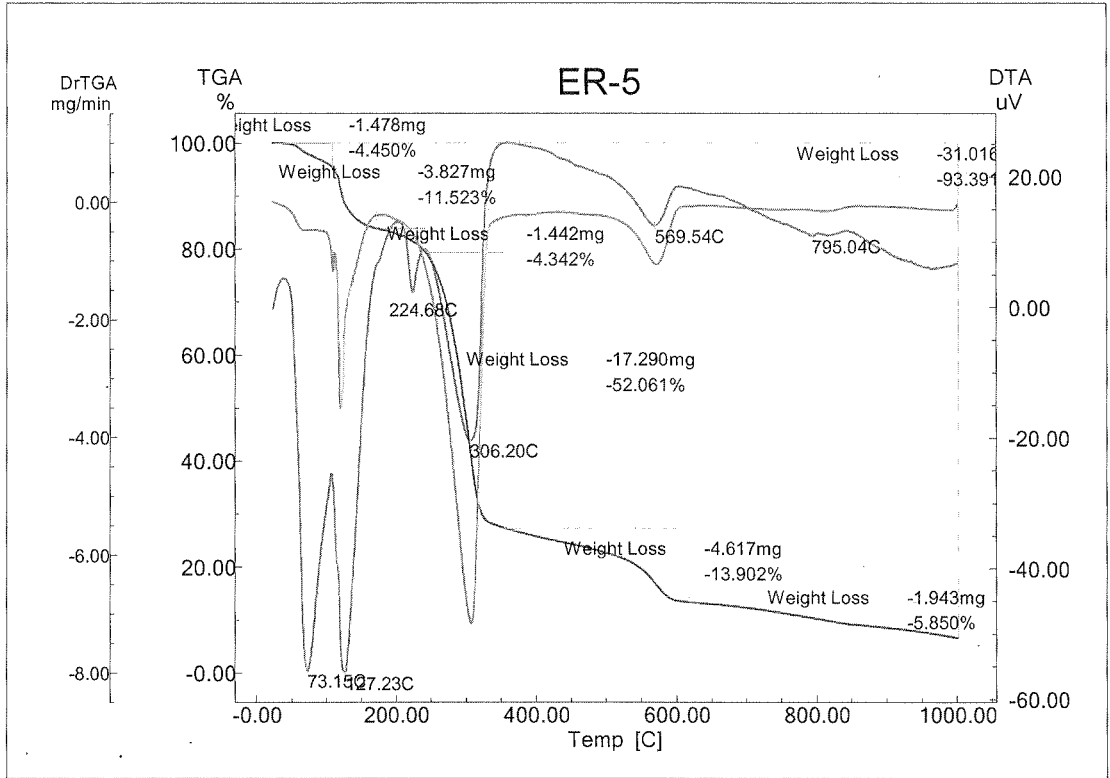


**Şekil 45.**  $[\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG-DTA eğrileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sic. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	25-160 °C	109 °C	H <sub>2</sub> O	22.49-23.06	Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	160-320 °C	307 °C	Kafein	53.93-53.79	Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
Ni(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	320-620 °C	407 °C	Asit anyonu		NiO

**Tablo 8.** [Ni(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz verileri

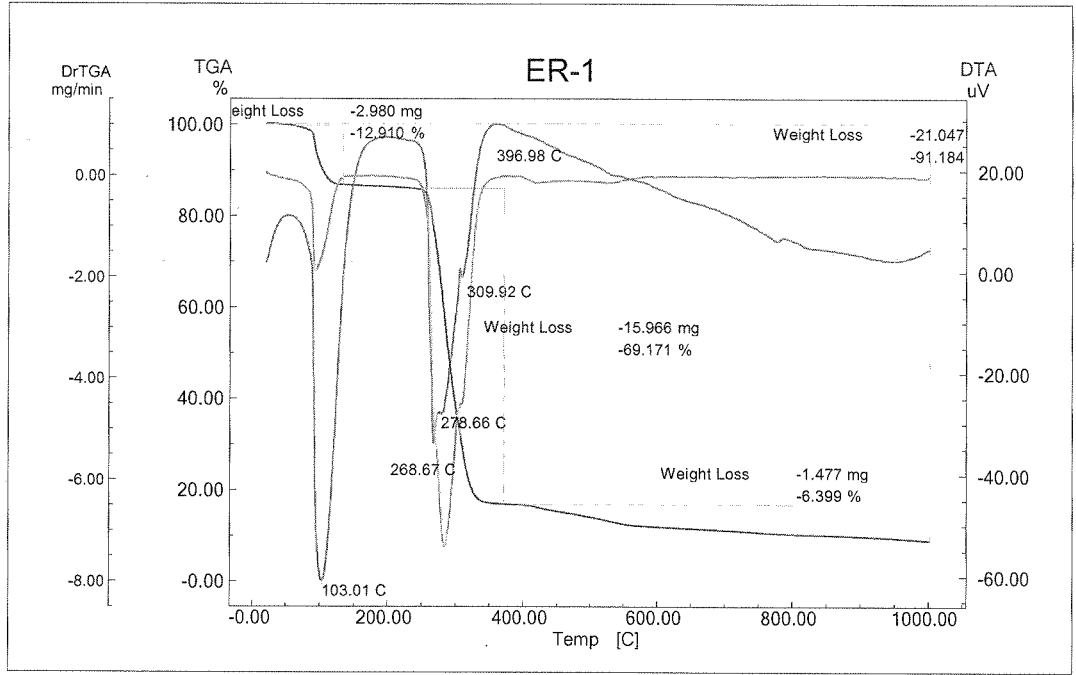




Şekil 46.  $[\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG-DTA eğrileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sic. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	56-180 °C	127 °C	H <sub>2</sub> O	22.36-22.89	Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	180-354 °C	306 °C	Kafein	52.06-53,35	Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]
Zn(HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	354-614 °C	569 °C	Asit anyonu		ZnO

**Tablo 9.** [Zn (HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin termal analiz verileri



Şekil 47.  $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG--DTA eğrileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sic. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58-127 °C	103 °C	$\text{H}_2\text{O}$	12.91-14.79	$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$
$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2$	127-340 °C	278 °C	Kafein	69.17-69.77	$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$
$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$	340-814 °C		Asit anyonu		$\text{CuO}$

**Tablo 10.**  $[\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal analiz verileri

### 3.7. X-Ray Yapı Analizi

Sentezlenen komplekslerin molekül yapısı X-ışını kırınımıyla aydınlatılmıştır. Komplekslerin parametreleri tablo 11-22'de verilmiştir.

Kristal verileri
Formül: $C_{30}H_{54}CoN_8O_{22}$
Formül ağırlığı: 937.74
Renk: Pembe/prizma
Kristal sistem: Monoklinik,
Uzay grubu: $P2_1/c$
a (Å): 11.1083(3)
b (Å): 14.1929(4)
c (Å): 13.4831(4)
$\alpha$ (°) : 90
$\beta$ (°): 101.76(3)
$\gamma$ (°) : 90
V (Å <sup>3</sup> ): 2081.12(10)
Z: 2
$\mu$ ( Mo $K_{\alpha}$ ) ( mm <sup>-1</sup> ) : 0.506
$\rho$ ( mg m <sup>-3</sup> ) : 1.497
Toplam yansıma sayısı: 5229
$R_{int}$ : 0.0318
$2\theta_{max}$ (°) : 56.90
$T_{min}/T_{max}$ : 0.770 / 0.900
Parametre numarası: 333
GOF: 1.054
$R [ F^2 > 2\sigma(F^2) ]$ : 0.0548
$W_r$ : 0.1565
$(\Delta\rho)_{max}$ ( e Å <sup>-3</sup> ) : 1.449
$(\Delta\rho)_{min}$ ( e Å <sup>-3</sup> ) : -0.493

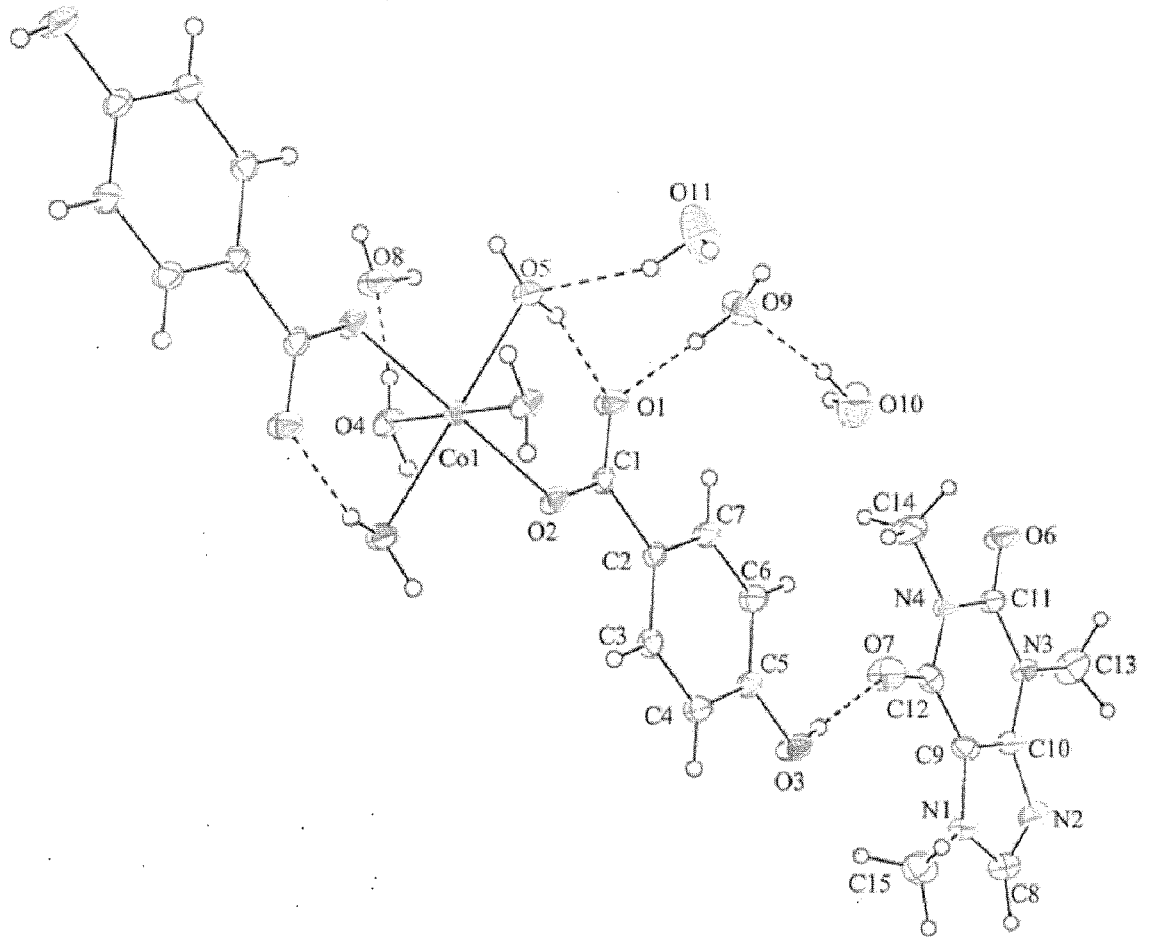
**Tablo 11.**  $[Co(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4] \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin kristalografik verileri

**Tablo 12.**  $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Co – O2	2.0695(17)
Co – O4	2.1139(18)
Co – O5	2.1277(18)
O1 – C1	1.263(3)
O2 – C1	1.258(3)
O3 – C5	1.365(3)
O6 – C11	1.224(3)
O7 – C12	1.246(3)
O2 – Co – O4	88.09(7)
O2 – Co – O4 <sup>1</sup>	91.91(7)
O2 – Co – O5	92.78(7)
O2 – Co – O5 <sup>1</sup>	87.22(7)
O4 – Co – O5	91.96(8)
O4 – Co – O5 <sup>1</sup>	88.04(8)
O1 – C1 – O2	124.1(2)

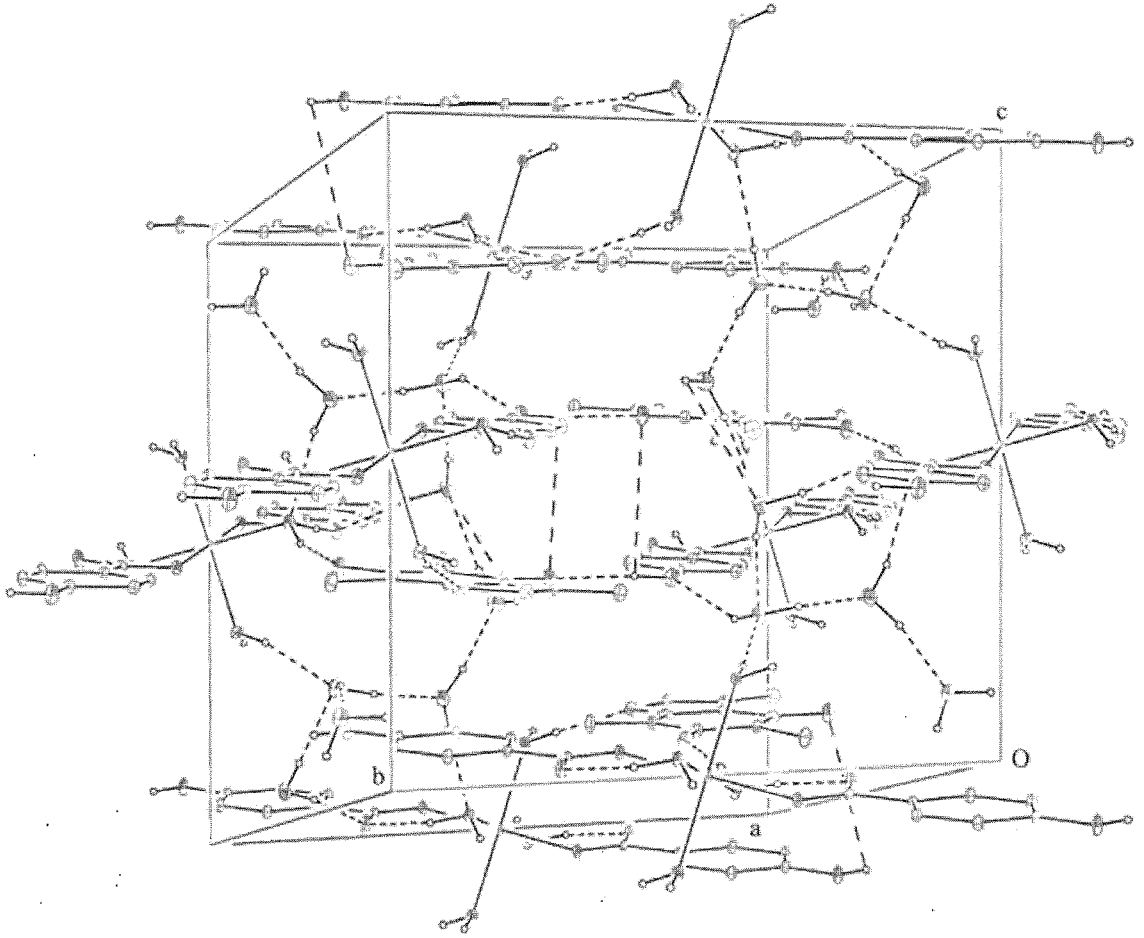
**Tablo 13.**  $[\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağı geometrisi

D-H...A	D-H	H.....A	D....A	D-H.....A
O3-H3A...O7	0.80(6)	1.97(6)	2.766(3)	173(5)
O4-H41...O8.	0.81(3)	2.01(3)	2.809(3)	168(3)
O4-H42...N2 <sup>i</sup>	0.93(3)	1.95(3)	2.863(3)	169(3)
O5-H51...O6 <sup>ii</sup>	0.90(2)	1.93(2)	2.804(3)	162(2)
O5-H52...O1	0.83(3)	1.83(2)	2.596(3)	155(3)
O8-H81...O11 <sup>iii</sup>	0.948(19)	1.713(19)	2.660(4)	178(3)
O8-H82...O3 <sup>iv</sup>	0.81(2)	2.09(3)	2.854(3)	158(4)
O9-H91...O8 <sup>v</sup>	0.84(4)	2.00(4)	2.838(4)	171(4)
O9-H92...O1	0.96(3)	1.73(3)	2.695(3)	177(3)
O10-H101...O9 <sup>ii</sup>	0.84(3)	2.00(3)	2.830(4)	169(5)
O10-H102...O9	0.94(3)	1.93(5)	2.860(4)	171(5)
O11-H111...O10 <sup>vi</sup>	0.81(3)	1.91(3)	2.712(4)	172(3)
O11-H112...O5	0.90(5)	2.01(4)	2.867(4)	158(5)



Şekil 48.  $\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı





Şekil 49.  $[Co(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4] \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin istiflenme diyagramı

**Tablo 14.**  $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristalografik verileri

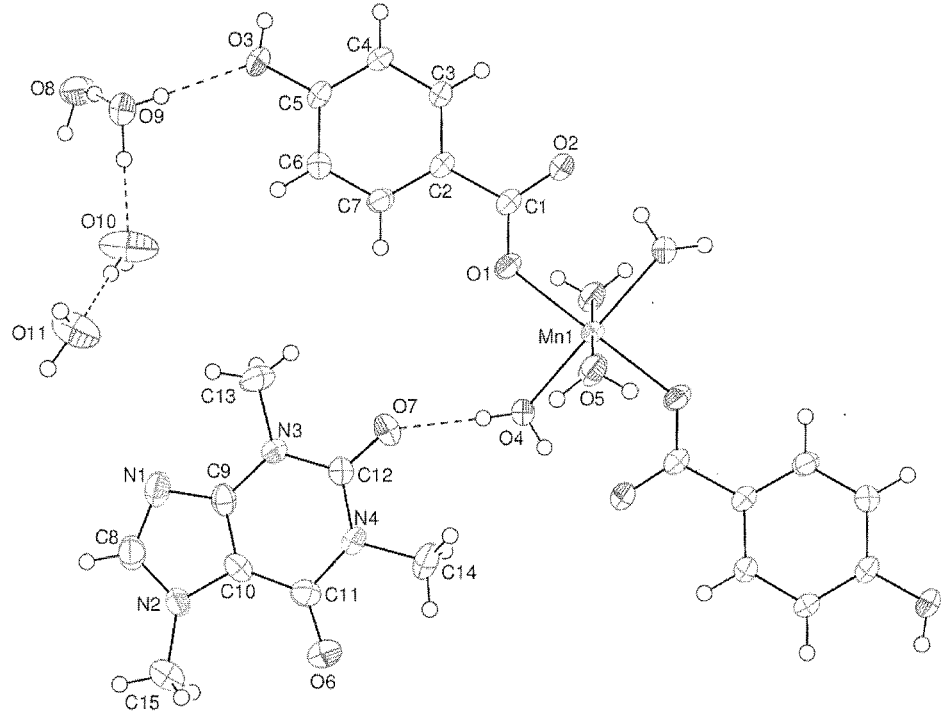
Kristal verileri
Formül: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{MnN}_8\text{O}_{22}$
Formül ağırlığı: 933.75
Renk: Renksiz
Kristal sistem:monoklinik
Uzay grubu: $P 2_1c$
a (Å): 11.1311(2)
b (Å): 14.3579(3)
c (Å): 13.5383(3)
$\alpha$ (°) : 90
$\beta$ (°): 101.879(2)
$\gamma$ (°) : 90
$V(\text{Å}^3)$ : 2117.34(8)
Z: 2
$\mu$ ( Mo $K_\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ ):0.403
$\rho$ ( $\text{mg m}^{-3}$ ): 1.465
Toplam yansıma sayısı:5245
$R_{\text{int}}$ : 0.0322
$2\theta_{\text{max}}$ (°) : 56.66
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ : 0.8238 / 0.9129
Parametre numarası: 328
GOF: 1.068
$R [ F^2 > 2\sigma(F^2) ]$ : 0.0488
$W_r$ : 0.1398
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ ) :1.186
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ ( $e \text{ Å}^{-3}$ ) : -0.374

**Tablo 15.**  $\text{Mn}(\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

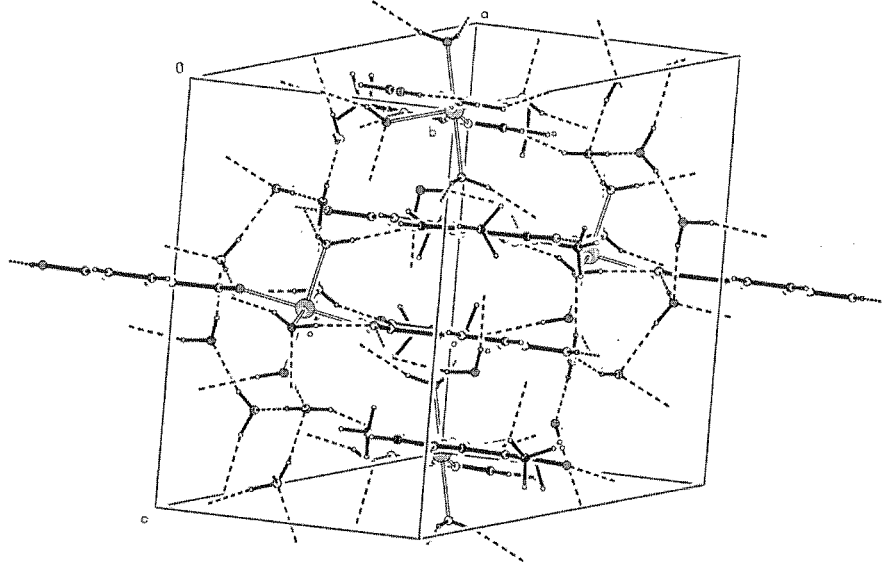
Mn1 – O1	2.1441(14)
Mn1 – O4	2.2087(15)
Mn1 – O5	2.2160(16)
O1 – C1	1.259(3)
O2 – C1	1.259(3)
O3 – C5	1.369(2)
O6 – C11	1.241(2)
O7 – C12	1.224(3)
O1 – Mn1 – O4	89.04(6)
O1 – Mn1 – O4 <sup>1</sup>	90.96(6)
O1 – Mn1 – O5	92.55(6)
O1 – Mn1 – O5 <sup>1</sup>	87.45(6)
O4 – Mn1 – O5	92.55(6)
O4 – Mn1 – O5 <sup>1</sup>	87.45(6)
O1 – C1 – O2	123.83(18)

**Tablo 16.**  $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağı geometrisi

D-H...A	D-H	H.....A	D....A	D-H.....A
O3-H3A...O6 <sup>ii</sup>	0.82	1.94	2.760(3)	177
O4-H41..O7	0.90(2)	1.92(2)	2.788(3)	162(2)
O4-H42...O2 <sup>i</sup>	0.84(3)	1.84(3)	2.617(2)	155(3)
O5-H51...O9 <sup>iii</sup>	0.90(3)	1.93(3)	2.812(3)	167(3)
O5-H52...N1 <sup>iv</sup>	0.84(3)	2.02(3)	2.850(3)	169(3)
O8-H81...O2 <sup>v</sup>	0.94(3)	1.76(3)	2.697(3)	175(4)
O8-H82...O9	0.83(3)	2.01(3)	2.838(3)	171(3)
O9-H91...O10	0.97(2)	1.70(2)	2.669(3)	178(1)
O9-H92...O3	0.82(2)	2.06(3)	2.841(3)	159(4)
O10-H101...O4 <sup>vi</sup>	0.88(4)	2.00(3)	2.871(3)	167(5)
O10-H102...O11	0.80(3)	1.93(3)	2.709(4)	167(3)
O11-H111...O8 <sup>vii</sup>	0.83(3)	2.01(3)	2.835(4)	171(4)
O11-H112...O8 <sup>viii</sup>	0.92(3)	1.96(3)	2.869(3)	168(4)



Şekil 50.  $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 51.  $\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin istiflenme diyagramı

**Tablo 17.** Ni(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin kristalografik verileri

Kristal verileri
Formül: C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>22</sub>
Formül ağırlığı: 937.50
Renk: Yeşil/prizma
Kristal sistem: Monoklinik,
Uzay grubu: P2 <sub>1</sub> /c
a (Å): 11.0894(3)
b (Å): 14.1405(4)
c (Å): 13.4735(4)
α (°) : 90
β (°): 101.767(3)
γ (°) : 90
V(Å <sup>3</sup> ): 2068.37(10)
Z: 2
μ ( Mo K <sub>α</sub> ) ( mm <sup>-1</sup> ) : 0.563
ρ( mg m <sup>-3</sup> ): 1.505
Toplam yansıma sayısı: 5211
R <sub>int</sub> : 0.0260
2θ <sub>max</sub> (°) : 56.96
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub> : 0.800 / 0.884
Parametre numarası: 332
GOF: 1.066
R [ F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ) ] : 0.0508
W <sub>r</sub> : 1.468
( Δρ ) <sub>max</sub> ( e Å <sup>-3</sup> ) : 1.567
( Δρ ) <sub>min</sub> ( e Å <sup>-3</sup> ) : -0.511

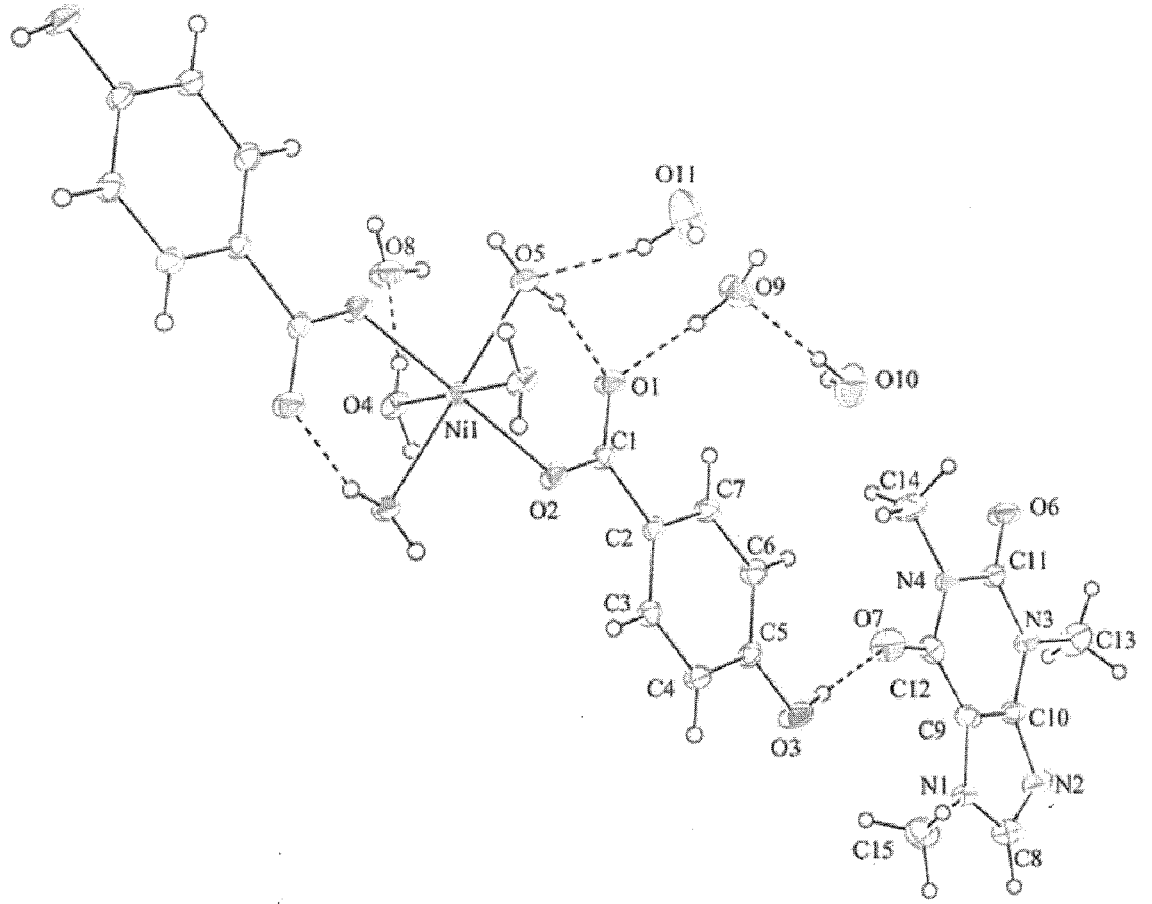
**Tablo 18.** Ni(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Ni – O2	2.0435(15)
Ni – O4	2.0855(17)
Ni – O5	2.0747(16)
O1 – C1	1.265(3)
O2 – C1	1.256(3)
O3 – C5	1.363(3)
O6 – C11	1.226(3)
O7 – C12	1.248(3)
O2 – Ni – O4	88.58(7)
O2 – Ni – O4 <sup>1</sup>	91.42(7)
O2 – Ni – O5	92.70(7)
O2 – Ni – O5 <sup>1</sup>	87.30(7)
O4 – Ni – O5	92.64(7)
O4 – Ni – O5 <sup>1</sup>	87.36(7)
O1 – C1 – O2	124.3(2)

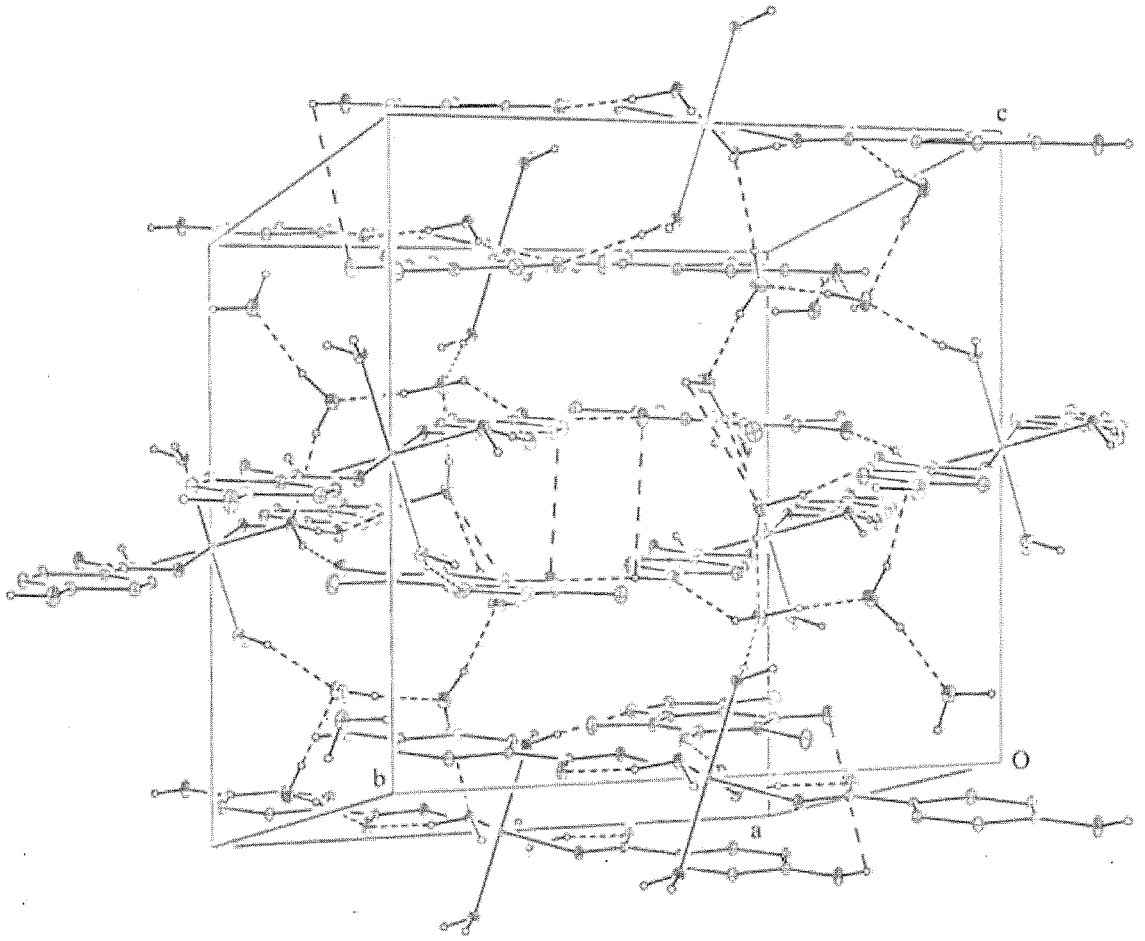


**Tablo 19.** Ni(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağı geometrisi

D-H...A	D-H	H.....A	D....A	D-H.....A
O3-H3A...O7	0.85(2)	1.92(2)	2.771(3)	173(5)
O4-H41...N2 <sup>i</sup>	0.92(3)	1.97(3)	2.875(3)	166(2)
O4-H42...O8	0.80(3)	2.03(3)	2.816(3)	167(3)
O5-H51...O1	0.92(3)	1.73(3)	2.574(2)	153(3)
O5-H52...O6 <sup>ii</sup>	0.82(3)	2.04(2)	2.816(3)	158(2)
O8-H81...O11 <sup>iv</sup>	0.96(2)	1.705(19)	2.660(3)	175(4)
O8-H82...O3 <sup>v</sup>	0.82(3)	2.12(4)	2.856(3)	149(5)
O9-H91...O1	0.93(3)	1.78(3)	2.700(3)	173(4)
O9-H92...O8 <sup>iii</sup>	0.83(4)	2.01(4)	2.836(3)	171(5)
O10-H101...O9	0.93(4)	1.94(4)	2.857(4)	169(5)
O10-H102...O9 <sup>ii</sup>	0.85(3)	1.99(3)	2.831(4)	171(5)
O11-H111...O10 <sup>vi</sup>	0.90(3)	1.83(3)	2.712(4)	172(3)
O11-H112...O5	0.80(5)	2.10(4)	2.876(3)	158(5)



Şekil 52.  $\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 53.  $\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin istiflenme diyagramı

**Tablo 20.**  $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kristalografik verileri

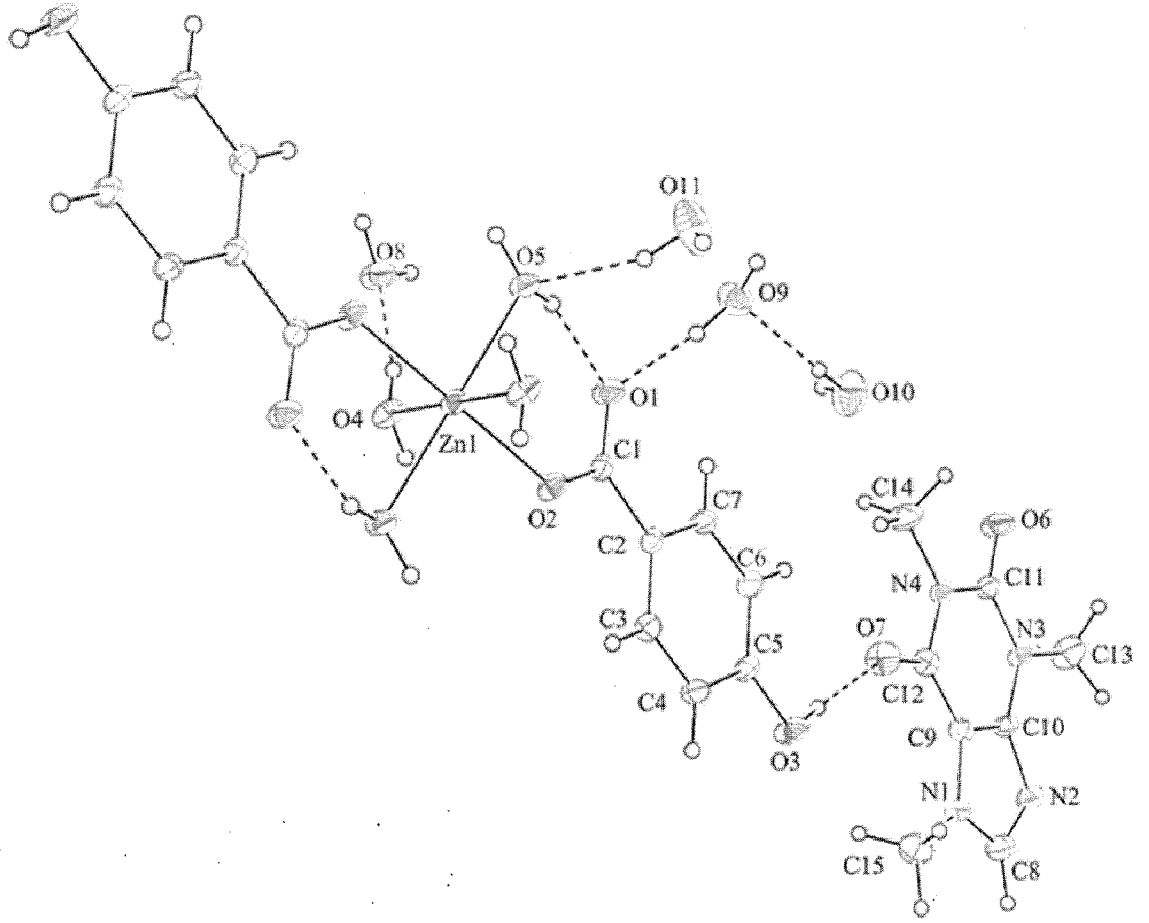
Kristal verileri
Formül: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_{22}\text{Zn}$
Formül ağırlığı: 944.20
Renk: Renksiz
Kristal sistem: Monoklinik,
Uzay grubu: $\text{P2}_1/\text{c}$
a (Å): 11.0851(3)
b (Å): 14.1911(4)
c (Å): 13.4709(4)
$\alpha$ (°): 90
$\beta$ (°): 101.655(3)
$\gamma$ (°): 90
V(Å <sup>3</sup> ): 2075.41(10)
Z: 2
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> ): 0.685
$\rho$ (mg m <sup>-3</sup> ): 1.511
Toplam yansıma sayısı: 5095
R <sub>int</sub> : 0.1040
2 $\theta$ <sub>max</sub> (°): 57.24
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub> : 0.745 / 0.927
Parametre numarası: 332
GOF: 1.030
R [ F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> ) ] : 0.0542
W <sub>r</sub> : 0.1030
( $\Delta\rho$ ) <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> ): 0.688
( $\Delta\rho$ ) <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> ): -0.417

**Tablo 21.**  $\text{Zn}(\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

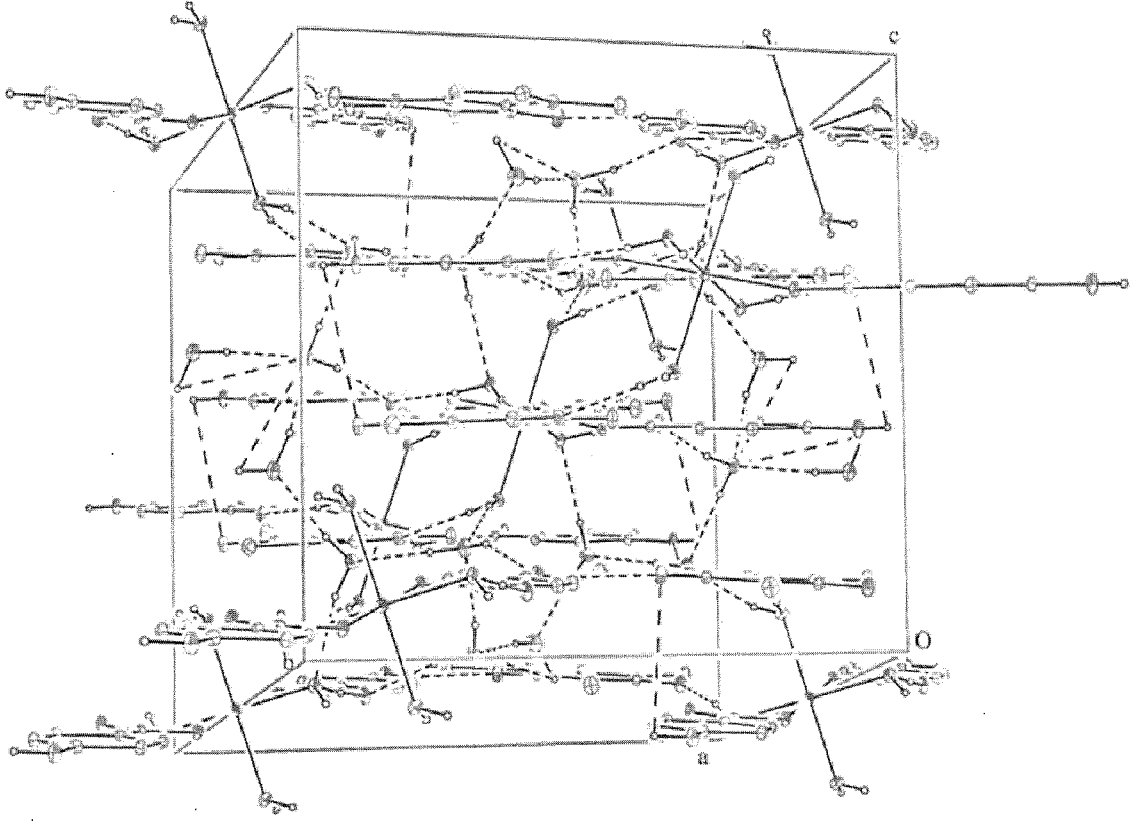
Zn – O2	2.0572(17)
Zn – O4	2.134(2)
Zn – O5	2.115(2)
O1 – C1	1.257(3)
O2 – C1	1.259(3)
O3 – C5	1.365(3)
O6 – C11	1.219(3)
O7 – C12	1.238(3)
O2 – Zn – O4	88.45(8)
O2 – Zn – O4 <sup>i</sup>	91.55(8)
O2 – Zn – O5	92.42(8)
O2 <sup>i</sup> – Zn – O5 <sup>i</sup>	87.58(8)
O4 – Zn – O5	92.59(9)
O4 – Zn – O5 <sup>i</sup>	87.41(9)
O1 – Zn – O2	124.0(2)

**Tablo 22.**  $Zn(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4 \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin hidrojen bağı geometrisi

D-H...A	D-H	H.....A	D....A	D-H.....A
O3-H3A...O7	0.82(3)	1.94(2)	2.772(3)	175(4)
O4-H41...N2 <sup>i</sup>	0.90(3)	1.97(3)	2.853(3)	168(2)
O4-H42...O8	0.78(3)	2.07(3)	2.822(3)	163(3)
O5-H51...O1	0.83(3)	1.83(3)	2.586(3)	150(3)
O5-H52...O6 <sup>ii</sup>	0.90(2)	1.92(2)	2.807(3)	168(2)
O8-H81...O11 <sup>iii</sup>	0.82(2)	1.84(2)	2.662(4)	180(4)
O8-H82...O3 <sup>iv</sup>	0.89(3)	2.02(3)	2.843(3)	154(4)
O9-H91...O1	0.95(3)	1.76(3)	2.695(3)	167(4)
O9-H92...O8 <sup>v</sup>	0.85(4)	1.99(4)	2.831(4)	167(3)
O10-H101...O9	0.82(3)	2.04(4)	2.855(4)	172(4)
O10-H102...O9 <sup>ii</sup>	0.96(3)	1.86(3)	2.819(4)	170(4)
O11-H111...O10 <sup>vi</sup>	0.81(3)	1.90(3)	2.701(4)	172(3)
O11-H112...O5	0.88(3)	2.03(3)	2.869(3)	159(4)



Şekil 54.  $Zn(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4] \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin molekül yapısı



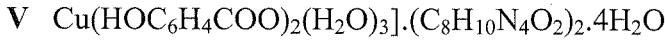
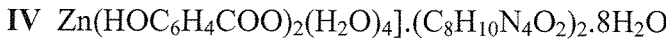
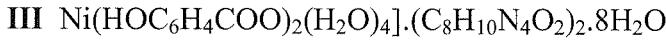
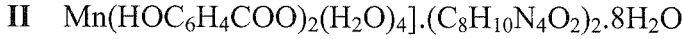
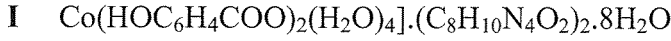
Şekil 55.  $Zn(HOC_6H_4COO)_2(H_2O)_4 \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot 8H_2O$  kompleksinin istiflenme diyagramı



#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında kobalt(II), mangan(II), nikel(II), çinko(II) ve bakır(II) *p*-hidroksibenzoatların kafein komplekslerinden oluşan beş adet kompleks sentezlendi.

İlk defa sentezlenen komplekslerin elemental analiz sonuçlarına göre (tablo 1’de) komplekslerin formülleri aşağıda belirtilmiştir.



Koordine ve koordine olmayan su moleküllerine ait pikler 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında pik gözlemlendi. *p*- hidroksibenzoik asidin fenolik (C-OH)’i titreşimleri yaklaşık olarak 1250  $\text{cm}^{-1}$  gözlemlendi. Genel olarak bu pik tüm sentezlenmiş komplekslerde hemen hemen aynı yerde gözlemlenmiştir [28].

Fenolik (OH)’ın ve fenolik (C-OH)’ın absorpsiyon bantları 3200-1250  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi.  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değeri karboksilat grubunun koordinasyon modu hakkında bilgi verir.  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değeri karboksilat grup bantlarının simetrik ve asimetric gerilme frekanslarının farkından hesaplanmaktadır. Bu değerlerden *p*- hidroksibenzoat ligandının karboksilat grubunun koordinasyon tipi monodentat olarak tespit edildi. Çünkü elde edilen komplekslerin  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerleri Na-*p*- hidroksibenzoat tuzunun değerinden daha yüksektir (131  $\text{cm}^{-1}$ ) [36-37].

Bütün kompleksler için kafeinin karakteristik absorpsiyon bantları  $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C=N})$  sırasıyla yaklaşık 2950, 1680 ve 1630  $\text{cm}^{-1}$  ‘de görüldü. Bu değerler diğer kafein komplekslerinde benzerdir [38].

Tüm kompleksler  $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$  ve  $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$  bantları sırasıyla 788, 788, 787, 788, 785 ve 623, 622, 624, 623 640  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlendi ve koordine olarak bağlanan suyunun varlığını gösterdi [39].

Komplekslerin IR spektrumları Şekil 33-37’de görülmektedir.

Komplekslerde sudaki (OH) gerilme bantları 3387  $\text{cm}^{-1}$  **I**, 3374  $\text{cm}^{-1}$  **II**, 3247  $\text{cm}^{-1}$  **III**, 3380  $\text{cm}^{-1}$  **IV**, 3343  $\text{cm}^{-1}$  **V** titreşimler verdiği görülmektedir.

Komplekslerde aromatik (C-H) gerilme bantları 3120  $\text{cm}^{-1}$  **I**, 3118  $\text{cm}^{-1}$  **II**, 3118  $\text{cm}^{-1}$  **III**, 3116  $\text{cm}^{-1}$  **IV**, 3116  $\text{cm}^{-1}$  **V** titreşimler vermiştir.

Komplekslerde alifatik (C-H) gerilme bantları 2957 cm<sup>-1</sup> **I**, 2957 cm<sup>-1</sup> **II**, 2971 cm<sup>-1</sup> **III**, 2955 cm<sup>-1</sup> **IV**, 3083 cm<sup>-1</sup> **V** titreşimler verdiği görülmüştür.

Karbonil grubu (C=O) için absorpsiyon bantları 1688 cm<sup>-1</sup> **I**, 1689 cm<sup>-1</sup> **II**, 1695 cm<sup>-1</sup> **III**, 1688 cm<sup>-1</sup> **IV**, 1688 cm<sup>-1</sup> **V** titreşimler verir.

Karboksil grubun (COO<sup>-</sup>) absorpsiyon bantları 1382 cm<sup>-1</sup> **I**, 1388 cm<sup>-1</sup> **II**, 1390 cm<sup>-1</sup> **III**, 1381 cm<sup>-1</sup> **IV**, 1393 cm<sup>-1</sup> **V** titreşimler verdiği görülmektedir.

Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları 10<sup>-3</sup> M sulu çözeltileri kullanılarak kaydedildi. Komplekslerin UV spektrumlarında görünür bölgede *d-d* geçişlerine ait bir veya iki absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. **I**, **III**, **IV** ve **V** numaralı kompleksler 290-310 nm aralığında güçlü absorpsiyon bantları gösterdi. Bu komplekslerde  $\pi-\pi^*$  geçişleri görüldü. **I** nolu bileşiğin elektronik spektrumu 512 nm'de absorpsiyon bandı gösterdi. Bu oktahedral kobalt komplekslerinde karakteristik geçişi  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  'dir. **III** numaralı kompleks Ni(II) merkezinin çevresinde oktahedral geometriyi gösteren sırasıyla  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  geçişlerine atfedilen 697-395 nm olan bant sergiledi. Sentezlenen **IV** numaralı kompleks *d-d* geçişleri için herhangi bir pik göstermedi. Hazırlanan komplekslerin gözlenen absorpsiyon bantları literatür ile uyum içerisindedir [40-41].

Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrum değerleri belirlenmiştir (Şekil 38-42'de). UV-Vis spektrum değerleri 304-515  $\mu\text{S/cm}$  **I**, 295-397-695  $\lambda(\text{nm})$  **III**, 302  $\lambda(\text{nm})$  **IV**, 305  $\mu\text{S/cm}$  **V** değerlerindedir.

Sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik değerleri belirlenmiştir (tablo 4). Molar iletkenlik değerleri 3.2  $\mu\text{S/cm}$  **I**, 7.7  $\mu\text{S/cm}$  **II**, 4.8  $\mu\text{S/cm}$  **III**, 3.4  $\mu\text{S/cm}$  **IV** değerlerindedir. Kompleksler DMF'de 10<sup>-3</sup> M konsantrasyonda çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Komplekslerin iletkenlik değerleri elektrolit tipi 1:1 elektrolit tipi değerinden çok küçük olduğundan komplekslerin nötral olduğu belirlenmiştir.

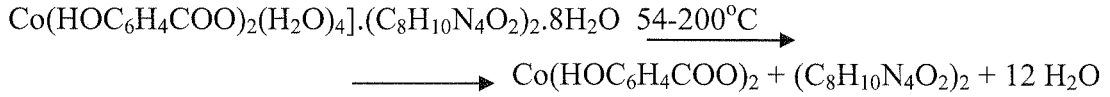
Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünme durumları belirlendi ve entezlenen kompleksler aseton, DMSO ve DMF ve su gibi polar çözücülerde iyi çözüldüğü görüldü. Elde edilen kompleksler apolar organik çözücü olan karbon tetraklorür ve kloroformda hiç çözünmediği görüldü (tablo 5).

Sentezlenen komplekslerden **I** ve **II** metanolde iyi çözünürken **III**, **IV**, **V** az çözüldüğü görülmüştür. Etanol' de ise **I** ve **IV** iyi çözünürken **II** ve **III** az çözünürken **V** hiç çözünmediği görüldü.

Kompleksler yaklaşık 60°C'ye kadar kararlı oldukları görülmüştür.

$\text{Co}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DTA eğrisi incelendiğinde 190°C, 324°C ve 603 °C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu görülmektedir (Şekil 43).

54-200°C sıcaklık aralığında ilk bozunma basamağında kompleksin yapısındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmüştür (Deneysel kütle kaybı % 22,26- teorik kütle kaybı % 23,05).

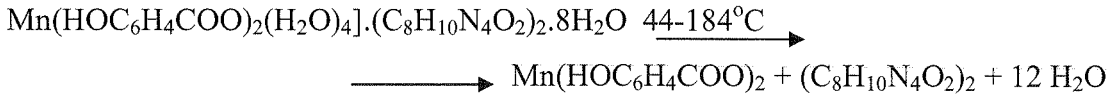


Su moleküllerini kaybeden kompleksin yapısındaki organik moleküllerin bozunması 200-700°C sıcaklıklarda gerçekleşir (Deneysel kütle kaybı % 54,92- teorik kütle kaybı % 53,82).

Termik bozunmanın sonucunda CoO katı bozunma ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir.

$\text{Mn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DTA eğrisi incelendiğinde 130°C, 310°C ve 514°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu görülmektedir (Şekil 44).

44-184°C sıcaklık aralığında ilk bozunma basamağında kompleksin yapısındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmüştür (Deneysel kütle kaybı % 21,99-teorik kütle kaybı % 23,16).

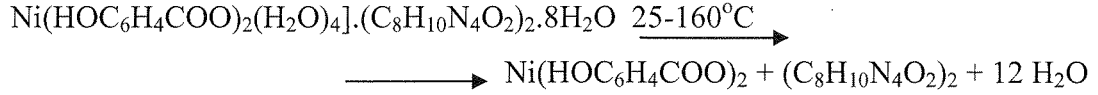


Su moleküllerini kaybeden kompleksin yapısındaki organik moleküllerin bozunması 184-647°C sıcaklıklarda gerçekleşir (Deneysel kütle kaybı % 53,52-teorik kütle kaybı % 54,16).

Termik bozunmanın sonucunda MnO<sub>2</sub> katı bozunma ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir.

$\text{Ni}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DTA eğrisi incelendiğinde  $190^\circ\text{C}$ ,  $307^\circ\text{C}$  ve  $407^\circ\text{C}$  maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu görülmektedir (Şekil 45).

$25-160^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ilk bozunma basamağında kompleksin yapısındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmüştür (Deneysel kütle kaybı % 22,49-teorik kütle kaybı % 23,06).

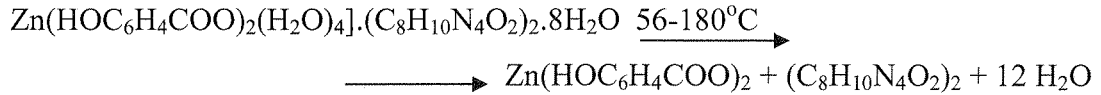


Su moleküllerini kaybeden kompleksin yapısındaki organik moleküllerin bozunması  $160-620^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda gerçekleşir.

Termik bozunmanın sonucunda NiO katı bozunma ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir.

$\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.8\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DTA eğrisi incelendiğinde  $127^\circ\text{C}$ ,  $306^\circ\text{C}$  ve  $569^\circ\text{C}$  maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu görülmektedir (Şekil 46).

$56-180^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ilk bozunma basamağında kompleksin yapısındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmüştür (Deneysel kütle kaybı % 20,31-teorik kütle kaybı % 22,89).

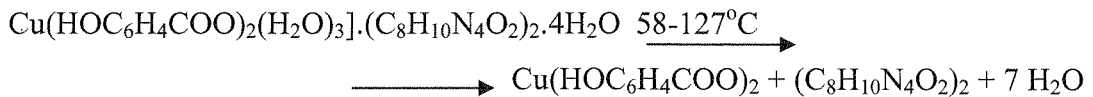


Su moleküllerini kaybeden kompleksin yapısındaki organik moleküllerin bozunması  $180-614^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda gerçekleşir (Deneysel kütle kaybı % 52,06-teorik kütle kaybı % 53,35).

Termik bozunmanın sonucunda ZnO katı bozunma ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir.

$\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3].(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2.4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin DTA eğrisi incelendiğinde  $103-278^\circ\text{C}$  maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu görülmektedir.(Şekil 47).

$58-127^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ilk bozunma basamağında kompleksin yapısındaki su moleküllerinin ayrıldığı görülmüştür (Deneysel kütle kaybı % 12,91-teorik kütle kaybı % 14,79).



Su moleküllerini kaybeden kompleksin yapısındaki organik moleküllerin bozunması 127-814°C sıcaklıklarda gerçekleşir (DeneySEL kütle kaybı % 69,17-teorik kütle kaybı % 53,48).

Termik bozunmanın sonucunda CuO katı bozunma ürünü oluştuğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin termal özellikleri eş zamanlı olarak incelendi. Sulu komplekslerin dayanıklılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Susuz komplekslerin termal kararlılıkları ise aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



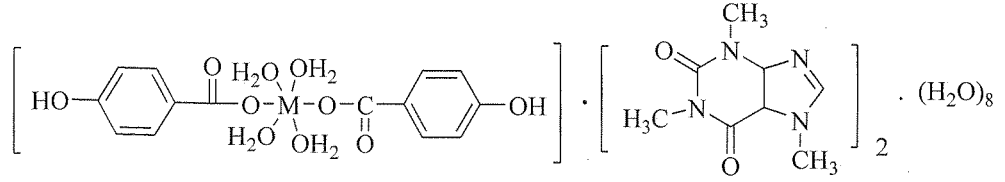
**I, II, III, IV** nolu komplekslerin X-Ray analizleri yapılmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Kristal verileri, birim hücre parametreleri, geometrik parametreler ve atomik yer değiştirme parametreleri tablo 11-22' de verilirken molekül yapıları ve istiflenme diyagramları şekil 48-55' de verilmiştir.

X-ray sonuçları **I, II, III, IV** numaralı komplekslerin spektroskopik verilerden belirlenen yapıların doğruluğunu sonuçlamaktadır. Moleküllerin X-ray analizi sonuçları (bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ geometrisi) tablo 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21 ve 22' de verilmiştir. Yine atom numaralandırma şemaları ile birlikte bileşiklerin moleküler yapıları ve istiflenme diyagramları şekil 48-55' de verilmiştir. Komplekslerin merkez atomları Co, Mn, Ni ve Zn' dur ve bu atomlara iki *p*-hidroksibenzoat anyonu ve dört su molekülü ile koordine olmuştur. Komplekslerin asimetrik birimleri aynı zamanda koordine olmamış dört su molekülü ve bir kafein ligandı içerir. Dört simetrik su molekülünün oksijen atomları (O<sub>4</sub>, O<sub>4</sub>', O<sub>5</sub> ve O<sub>5</sub>') tahrif olunmuş kare-düzlemsel çevre oluşturur. Metalin koordinasyon çevresi eksen pozisyonlarda yerleşen iki karboksilat ligandının simetrik oksijen atomlarıyla tahrif olunmuş oktahedrona tamamlanıyor. Moleküler arası hidrojen bağları koordine olmayan su moleküllerini birbirine bağlarken koordine (O-H...O) su molekülüne ve *p*-hidroksibenzoat anyonuna bağlar.

Karboksilat gruplarının çok benzer C1-O1 ve C2-O2 bağ uzunlukları lokalize olmuş tek ve çift bağlardan ziyade delokalize bağ düzenlemelerini gösterir. Ortalama M-O (M: Metal) bağ uzunlukları 2,0695 (17) Å **I**, 2,1441(14) Å **II**, 2,0435 (15) Å **III** ve 2,0572(17) Å **IV**, benzoat-oksijen atomları için 2,1208 (18) Å **I**, 2,0801 (17) Å **III** ve 2,1245 (20) Å **IV**' dir. Metal atomları 0,3428 Å **I** altında, 0,3931 (1) Å **II** altında, 0,3222 Å **III** altında ve 0,3443 Å **IV** altında (O1-C1-O2) düzlemsel karboksilat grupları uzanır. O-M-O açıları ortalama değerle 90,00(7)° **I**, 90,00 (6)° **II**, 89,96(7)° **III**, 90,00(8)° **IV** ideal açılardan biraz sapma gösterir. Düzlemsel karboksilat grupları (O1-C1-O2) ve bitişik benzen halkası [A (C2-C7)] arasındaki açı 0,19 (16)° **I**, 0,51 (20)° **II**, 0,65(19)° **III**, 0,63(22)° **IV**' dir. Bu nedenle yaklaşık eş düzlemedirler. Kafein halka sistemleri D (N1-N4/C8-C12) 0,0233(22) Å (N3) **I**, 0,0215(19) Å (N3) **II**, 0,0257(21) Å (N3) **III**, 0,0226 (24) Å (N3) **IV** maksimum sapmaları ile düzlemseldir ve A/D=1,84(6)° **I**, A/D=1,70(5)° **II**, A/D=1,92(6)° **III**, A/D=1,81(7)° **IV** dihedral yapı olarak benzen halkasına yönlendirilir. **I**, **II**, **III**, **IV** numaralı kompleks moleküller molekül dahili O-H<sub>w</sub>...O<sub>car</sub> güçlü hidrojen bağlarıyla karboksilat oksijen atomları su molekülüyle koordine olur. **I**, **II**, **III**, **IV** moleküllerinin kristal yapılarında O-H<sub>OH</sub>...O<sub>caf</sub>, O-H<sub>w</sub>...O<sub>caf</sub>, O-H<sub>w</sub>...O<sub>car</sub> güçlü hidrojen bağlarıyla üç boyutlu kristal yapılara bağlar. Benzen [A(C2-C7)], kafein [B(N1/N2/C8-C10) ve C(N3/N4/C9-C12)] halkaları arasındaki etkileşim π-π, Cg2-Cg1, Cg2-Cg1<sup>i</sup>, Cg3-Cg1 ve Cg3-Cg1<sup>i</sup> (burada Cg1, Cg2, Cg3 sırasıyla A(C2-C7), B(N1/N2/C8-C10) ve C(N3/N4/C9-C12) halkalarının kütle merkezleridir. 3,627(2) Å, 3,668(2) Å, 3,560(1) Å ve 3,658(1) Å **I**, 3,685(1) Å, 3,580(1) Å ve 3,500(1) Å **II**, 3,618(1) Å, 3,659(1) Å ve 3,500(1) Å **III** ve 3,615(2) Å, 3,658(2) Å, 3,563(2) Å ve 3,490(2) Å **IV**' nin merkezi ve kütle merkezi uzaklıkları benzer olabilir.

Simetri merkezinde lokalize olmuş M(II) katyonlarının bütün sentezlenen kompleksleri ve hafif yapısı bozulmuş MO<sub>6</sub> oktahedron içindeki O atomları iki karboksilat O atomu ve dört su molekülü ile koordine olmuştur. Mononükleer kompleksin asimetric birimi bir M(HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, bir kafein ve dört su molekülünden oluşmuştur. Bir koordine olmamış kafein ve dört su molekülü hidrojen bağı ile birbirlerine bağlanmıştır. Üç boyutlu ağda supramoleküler yapı O-H<sub>OH</sub>...O<sub>caf</sub>, O-H<sub>w</sub>...O<sub>w</sub>, O-H<sub>w</sub>...N<sub>caf</sub>, O-H<sub>w</sub>...O<sub>caf</sub> ve O-H<sub>w</sub>...O<sub>caf</sub> hidrojen bağlarıyla oluşmaktadır.

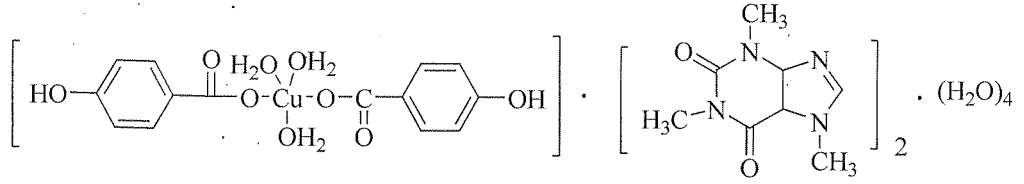
I, II, III, IV nolu komplekslerin yapı formülü aşağıda gösterilmiştir.



M: Co; Mn, Ni, Zn

Şekil 56. I, II, III, IV numaralı komplekslerin yapı formülleri

I, II, III, IV nolu komplekslerin yapılan analiz sonuçları ve verilen literatür örneklerinden yola çıkılarak V nolu kompleksin muhtemel molekül yapısının şekil 57’de olduğu gibi düşünülmektedir.



Şekil 57.  $\text{Cu}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin tahmini molekül yapısı

## KAYNAKLAR

1. Keleş F., Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi cilt 16, sayı 1-4, s121-s128 (1985).
2. Chomic J. et al, "Thermal study of zinc(II) salicylate complex compounds with bioactive ligands", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 76, s33-s41 (2004).
3. Györyova K. et al, "Thermal behaviour of zinc(II) 5-chlorosalicylate complex compounds", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 80, s375-s380 (2005).
4. Györyova K. et al, "Thermal study of zinc(II) 4-chlorosalicylate complex compounds with bioactive ligands", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 84, s727-s732 (2006).
5. Findorakova L. et al, "Use of emanation thermal analysis and evolved gas analysis in thermal study of zinc(II) benzoate complex compounds", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 98, s765-s769 (2009).
6. Findorakova L. et al, "Novel zinc(II) benzoate complex compounds with caffeine and urea", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 95, s923-s928 (2009).
7. Findorakova L. et al, "Crystal structure and physical characterisation of  $[Zn_2(benzoato)_4(caffeine)_2 \cdot 2caffeine]$ ", Journal of Chemical Crystallography 40, s145-s150 (2010).
8. Findorakova L. et al, "Thermal decomposition study and biological characterization of zinc(II) 2-chlorobenzoate complexes with bioactive ligands", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 111, s1771-s1781 (2013).
9. Valach F. et al, "Structure and 1,3,7-trimethyl-2,6-dioxopurine copper(II) *o*-iodobenzoate", Chemical Papers 52, s140-s146 (1998).
10. Koman M. et al, "Caffeine in copper(II) complexes: crystal and molecular structure of di(caffeine)tetrakis(naproxenato)dicopper(II)", Inorganic Chemistry Communications 3, s489-s492 (2000).
11. Stachova P. et al, "Unusual *O*-coordination of caffeine in tetrakis( $\mu$ -3,5-dinitrobenzoato- $\kappa^2 O:O'$ )bis[(caffeine- $\kappa O$ )copper(II)]", Acta Crystallographica Section C62, m375-m377 (2006).



12. Valach F. et al, "A structural study of copper(II) carboxylates: Crystal structure and physical characterisation of  $[\text{Cu}_2(2\text{-bromopropanoato})_4(\text{caffeine})_2]$ ", Journal of Chemical Crystallography 36(9), s571-s580 (2006).
13. Melnik M. et al, "Coordination mode of caffeine in copper(II) carboxylates", Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae 56, s10-s15 (2009).
14. Mojumdar S. C. et al, "Thermal decomposition and IR spectra of mg(II) compounds with caffeine", Chemical Papers 53(5), s309-s314 (1999).
15. Anonim, <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenols>", (2016).
16. Shnulin A. N. et al, "Crystal structure of the molecular complex of pyridine and bis(*p*-hydroxybenzoato)tris(pyridine)cadmium(II)", Plenum Publishing Corporation 22 (3), s106-s112 (1981).
17. Dzharfarov N. Kh. et al, "Crystal and molecular structure of monoqua-bis(*p*-hydroxybenzoato) lead(II) monohydrate", Plenum Publishing Corporation 22 (2), s125-s129 (1981).
18. Shnulin A. N. et al, " Crystal and molecular structure of triaquabis(*p*-hydroxybenzoato) copper(II)", Plenum Publishing Corporation 7 (10), s1544-s1555 (1982).
19. Shnulin A. N. et al, "Ionic structures of Mg(II) and Co(II) *p*-hydroxybenzoate", Journal of Coordination Chemistry 7(9), s1410 (1981).
20. Nadzhafov G. N. et al, "Kristalliçeskaya struktura bis-piridin-bis(*p*-oksibenzoato)tsink(II)dipiridina", Journal of Coordination Chemistry 7(5), s770 (1981).
21. Nadzhafov G. N. et al, "Molecular and crystal structure of cadmium(II) *p*-hydroxybenzoate heptahydrate", Plenum Publishing Corporation 8 (9), s1276-s1282 (1981).
22. Necefov H. N. et al, "*p*-Hidroksibenzoik asidin metallere komplekslerinin sentezi ve yapıları", Doktora Tezi Özet. Azərbaycan Bilimler Akademisi Anorganik ve Fizikokimya Enstitüsü Yayını, Bakü 27 sayfa (1982).
23. Shnulin A. N. et al, "Crystal structure of barium *p*-hydroxybenzoate monohydrate", Plenum Publishing Corporation 25 (4), s89-s94 (1982).
24. Shnulin A. N. et al, "Crystal structures of manganese(II) *p*-hydroxybenzoate octahydrate and trihydrate", Acta Cryst. 25(3), s91 (1984).

25. Nadjafov H. N. et al, Thermal behavior of metal *p*-hydroxybenzoates", *Thermochimica Acta* 93, s53 (1985).
26. Reshma R. et al, "Aqua{6,6'-dimethoxy-2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}- (4-hydroxybenzoato)manganese(III)", *Acta Crystallographica Section E* 65, m1110-m1111 (2009).
27. Xiaofang G. et al, "Construction of 3D supramolecular networks based on 1D chains from flexible bis(imidazolyl) and 4-hydroxybenzoate", *Journal of Molecular Structure* 1008, s63-s68 (2012).
28. İçbudak H. vd., "Bis(nicotinamide) and bis(N,N-diethylnicotinamide) *p*-hydroxybenzoate complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) spectrothermal studies", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 76, s837-s851 (2004).
29. Shouwen J. et al, "Syntheses and structural characterization of a one-dimensional chain, two-dimensional noninterpenetrated grid, and three-dimensional polycatenane coordination polymers assembled from flexible bidentate imidazolyl ligands", *Crystal Growth&Design* 7(10), s2071-s2079 (2007).
30. Yin G. et al, "Syntheses, structures and luminescent properties of a dimer and an one-dimensional chain coordination polymer with the flexible bis(triazole) and hydroxybenzoate ligands", *Journal of Molecular Structure* 837, s263-s268 (2007).
31. Ma Z. et al, "Synthesis, characterization, photoluminescent properties of zinc(II) 4'-phenyl-terpyridine compounds", *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique* 37, 1529 (2013).
32. Sharma R. P. et al, "Controlling the ligating behaviour of biologically important *p*-hydroxybenzoate towards copper(II) by the use of nitrogen bases: Synthesis, characterization and single crystal X-ray structure determination of [trans-Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O L<sub>1</sub>: *p*-hydroxybenzoate, L<sub>2</sub> = 3-picoline", *Journal of Molecular Structure* 923, s78-s84 (2009).
33. Sarma P. et al, "Aromatic N-oxide bridged copper(II) coordination polymers, Synthesis, characterization and magnetic properties", *Inorganica Chimica Acta* 363, s2279-s2286 (2010).

34. Lin C. J. et al, "Syntheses, crystal structures, and characterization of copper(II) carboxylate complexes incorporating *o*-hydroxybenzoic acid and *p*-hydroxybenzoic acid", Russian Journal of Coordination Chemistry 40(12), s932-s942 (2014).
35. Ma Z. et al, "Synthesis, characterization, thermal properties and antiproliferative potential of copper(II) 4'-phenyl-terpyridine compounds", Royal Society of Chemistry 45, s5339-s5355 (2016).
36. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, p.283 (1986).
37. Hamzova K. et al, "Synthesis, thermal, spectral and biological properties of zinc(II) 4-hydroxybenzoate complexes", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 116 (1), 77-91 (2004).
38. Bellamy Lj., "The Infrared Spectra of Complex Molecules, second ed., Methuen, London (1958).
39. Zhang H. J. et al, "Synthesis, characterization and luminescence property of N-N'- di(pyridine N-oxide-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide and corresponding lanthanide (III) complexes", Spectrochim. Acta Part A 66 289-294 (2007).
40. Lever A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy, second ed., Elsevier, New York, (1984).
41. Chohan Z. et al, "Metal-based antibacterial and antifungal agents: synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of Co(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with amino acid-derived compounds", Bioinor. Chem. App 2006 1-3 (2006).

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Erdal TAŞDEMİR

**Doğum Yeri:** KARS

**Doğum Tarihi:** 01.06.1988

**Medeni Hali:** Bekar

**Yabancı Dili:** İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

**Lise:** Alpaslan Lisesi - 2006

**Lisans:** Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü – 2013

**Yüksek Lisans:** Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Anabilim Dalı – 2016

### Yayımları

1. Supramolecular complexes of Co(II), Ni(II) and Zn(II) *p*-hydroxybenzoates with caffeine: Synthesis, spectral characterization and crystal structure, Journal of Molecular Structure 1119, s472-s478 (2016).