



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(AMİNOMETİL)PİRİDİN VE 2-(AMİNOETİL)PİRİDİN
İÇEREN PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) SAKKARİNAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE FLUORESANS
ÖZELLİKLERİ

Ahsen ERTEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(AMİNOMETİL)PİRİDİN VE 2-(AMİNOETİL)PİRİDİN
İÇEREN PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) SAKKARİNAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE FLUORESANS
ÖZELLİKLERİ

Ahsen ERTEM

Prof. Dr. Veysel T.YILMAZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2010

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-(AMİNOMETİL)PİRİDİN VE 2-(AMİNOETİL)PİRİDİN
İÇEREN PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) SAKKARİNAT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI,
SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE FLUORESANS
ÖZELLİKLERİ

Ahsen ERTEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 10/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy
çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ
Danışman

Prof. Dr. Sezai TÜRKEL

Yrd. Doç. Dr. Naciye TÜRKEL

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(aminometil)piridin (ampy) ve 2-(aminoetil)piridin (aepy) ligantları içeren toplam 4 adet yeni palladyum(II) ve platin(II) sakkarinat kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin termik davranışları ve floresans özellikleri araştırıldı. X-ışını kırınımı, elementel analiz ve IR sonuçları, komplekslerin $[M(\text{ampy})_2](\text{sac})_2$ ve $[M(\text{aepy})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M = Pd(II) ve Pt(II)] yapısına sahip olduklarını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: 2-(aminometil)piridin, 2-(aminoetil)piridin, sakkarinat kompleksleri, palladyum(II), platin(II).

ABSTRACT

In this study, four new palladium(II) and platinum(II) complexes of saccharinate (sac) with 2-(aminomethyl)pyridine (ampy) and 2-(aminoethyl)pyridine (aepy) were synthesized. The complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffractometry. In addition, the thermal behaviour and fluorescence properties of the complexes were investigated. The X-ray diffractometry, elemental analysis and IR studies reveal that the complexes have $[M(\text{ampy})_2](\text{sac})_2$ and $[M(\text{aepy})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M = Pd(II) ve Pt(II)] structures.

Key Words: 2-(aminomethyl)pyridine, 2-(aminoethyl)pyridine, saccharin complexes, palladium(II), platinum(II).

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Sakkarin	5
1.1.1. Sakkarinin Ligant ve Tamamlayıcı İyon Özelliği	6
1.1.2. Literatürdeki Metal Sakkarinat Kompleksleri	11
1.2. 2-Aminometilpiridin ve 2-Aminoetilpiridin'in Özellikleri ve Metal Kompleksleri	13
2. MATERYAL VE YÖNTEM	15
2.1. Materyal	15
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	15
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	15
2.2. Yöntem	16
2.2.1. [Pd(COD)Cl₂] Sentezi	16
2.2.2. <i>trans</i>-[Pd(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Sentezi	17
2.2.3. <i>trans</i>-[Pt(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Sentezi	18
2.2.4. <i>trans</i>-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Sentezi	19
2.2.5. <i>trans</i>-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Sentezi	20
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	21
3.1. Komplekslerin IUPAC adlandırılması	21
3.2. Fiziksel Özellikler	21
3.3. Elementel analiz ve % Verim	22
3.4. UV-VIS Çalışmaları	22
3.5. Infrared (IR) Çalışmaları	25
3.6. Termik Analiz Çalışmaları	30
3.6.1. <i>trans</i>-[Pd(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Termik Analizi	32
3.6.2. <i>trans</i>-[Pt(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Termik Analizi	33
3.6.3. <i>trans</i>-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Termik Analizi	34
3.6.4. <i>trans</i>-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Termik Analizi	35

3.7. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	36
3.7.1. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi	37
3.7.2. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi	41
3.7.3. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi	45
3.7.4. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi	49
3.7. Floresans Çalışmaları	53
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	56
KAYNAKLAR	58
TEŞEKKÜR	66
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Komplekslerin renk, erime-bozunma sıcaklığı ve molekül ağırlığı	21
Çizelge 3.2. Komplekslerin elementel analizi ve yüzde verimi	22
Çizelge 3.3. Nasac, ligant ve komplekslerin UV-VIS verileri	23
Çizelge 3.4. Komplekslerin FTIR spektrumlarından elde edilen veriler	27
Çizelge 3.5. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	31
Çizelge 3.6. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksine ait kristalografik veriler	38
Çizelge 3.7. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	39
Çizelge 3.8. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksine ait kristalografik veriler	42
Çizelge 3.9. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	43
Çizelge 3.10. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksine ait kristalografik veriler	46
Çizelge 3.11. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	47
Çizelge 3.12. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksine ait kristalografik veriler	50
Çizelge 3.13. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	51
Çizelge 3.14. Komplekslerin ve ligantların Ekzitasyon ve Emisyon dalga boyları.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kültür ortamında <i>cis</i> -diamindiklorür platin(II) oluşum tepkimesi.....	2
Şekil 1.2. Antitümör aktivite gösteren ve ilaç olarak kullanılan Pt(II) kompleksleri.....	4
Şekil 1.3. (a) Sakkarin'in; (b) Sodyum sakkarinat' ın açık yapısı	6
Şekil 1.4. Sac anyonunun gözlenen koordinasyon şekilleri	9-10
Şekil 1.5. Tetraaquabis(sakkarinato)metal(II)dihidrat' ların açık yapısı	12
Şekil 1.6. 2-Aminometilpiridin molekülünün açık yapısı ve koordinasyon şekli	13
Şekil 1.7. 2-Aminoetilpiridin molekülünün açık yapısı ve koordinasyon şekli.....	13
Şekil 2.1. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin sentez şeması	17
Şekil 2.2. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin sentez şeması	18
Şekil 2.3. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin sentez şeması	19
Şekil 2.4. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin sentez şeması	20
Şekil 3.1. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin UV-VIS spektrumu	23
Şekil 3.2. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin UV-VIS spektrumu	24
Şekil 3.3. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin UV-VIS spektrumu	24
Şekil 3.4. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin UV-VIS spektrumu	26
Şekil 3.5. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin IR spektrumu	28
Şekil 3.6. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin IR spektrumu	28
Şekil 3.7. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	29
Şekil 3.8. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin IR spektrum	29
Şekil 3.9. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin termik analiz eğrileri	32
Şekil 3.10. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin termik analiz eğrileri	33
Şekil 3.11. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri	34
Şekil 3.12. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri	35
Şekil 3.13. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı	39
Şekil 3.14. <i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi	40
Şekil 3.15. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı	43
Şekil 3.16. <i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ kompleksinin kristal yapıda ac düzlemindeki istiflenmesi	44
Şekil 3.17. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı	47
Şekil 3.18. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi	48
Şekil 3.19. <i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı	51

Şekil 3.20. <i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi	52
Şekil 3.21. Komplekslerin emisyon spektrumları	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: santigrat derece	PPh ₃	: trifenilfosfin
cm	: santimetre	phen	: 1,10-fenantrolin
d/s	: döngü/saniye	pyet	: 2-piridiletanol
DTA	: diferansiyel termik analiz	pypr	: 2-piridilpropanol
E.N	: erime noktası	sac	: sakkarinat
g	: gram	tea	: trietanolamin
IR	: kızılötesi	py	: piridin
M.A	: molekül ağırlığı	dach	: 1,2-diaminosikloheksan
mL	: mililitre	en	: etilendiamin
M	: molarite		
TA	: termik analiz		
TGA	: termogravimetrik analiz		
ampy	: 2-aminometilpiridin		
aepy	: 2-aminoetilpiridin		
aim	: alilimidazol		
apy	: 4-aminopiridin		
bipy	: 2,2'-bipiridin		
bpym	: bipirimidin		
dipy	: dipiridilamin		
dmen	: N,N-dimetilendiamin		
dien	: dietilentriamin		
dmpy	: 2,6-dimetanolpiridin		
Hsac	: sakkarin		
Hpyet	: 2-etanolpiridinim katyonu		
im	: imidazol		
mpy	: 2- piridilmethanol		
nic	: nikotinamid		
OAc	: asetoksi		
ox	: okzalat		

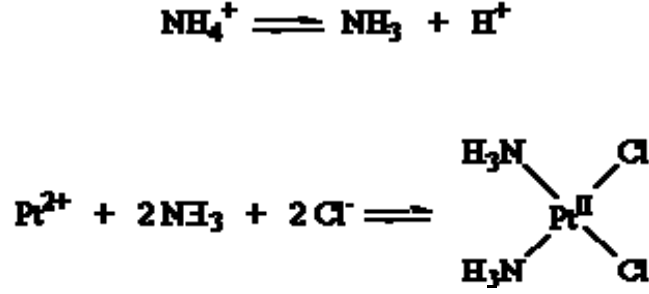
1.GİRİŞ

Pd(II) ve Pt(II) birbirine çok benzeyen çoğunlukla kare düzlem geometrili ve nadiren üçgen bipiramit geometrili kompleksler oluştururlar. Pd(II) ve Pt(II) yumuşak Lewis asitleridir. Her iki iyon da azot ve kükürt gibi verici uçları olan yumuşak bazlarla güçlü kompleksler oluştururlar. Genel olarak Pt(II) kompleksleri termodinamik ve kinetik olarak Pd(II) komplekslerinden daha kararlıdır. Pd(II) komplekslerinin çözünme ve ligant yer değiştirme reaksiyonları benzer Pt(II) komplekslerinden 10^5 kez daha hızlıdır. Pd(II) ve Pt(II) iyonları özellikle azot ve kükürt uçlu ligantlarla anti-viral, anti-tümör ve sitotoksitate etkisi gösteren kompleksler oluşturur (Garoufis ve ark. 2009).

İlk anti-tümör aktivite gösteren Pt(II) kompleksi Fizik profesörü Barnett Rosenberg tarafından bulundu. B. Rosenberg' in araştırmasının çıkış noktası mitoz bölünme sırasında hücrenin aldığı şeklin elektrik ve manyetik alan çizgileriyle büyük benzerlik göstermesiydi. B. Rosenberg ve arkadaşlarının hipotezi bu benzerliğin rastlantısal olmadığı, hücrenin elektromanyetik ışıma maruz kalarak enerji absorplaması sonucu benzerliğin ortaya çıkmasıydı (Rosenberg 1980).

Rosenberg hipotezini ispatlamak için glukoz ve magnezyum klorür içeren ortamda *Escherichia coli* B ve *Escherichia coli*-12 bakterisi hücrelerini elektrik alanına maruz bıraktılar. Bu alan 50–100000 döngü/saniye (d/s) şiddetinde sinüzoidal voltaj verebilen bir osilatör tarafından yaratıldı. Osilatörün sinyalleri amfilikatör (yüksekteç) kullanarak güçlendirildi ve bir çift Platin elektrot ile kültür odasına verildi. Platin' in seçilme nedeni kimyasal olarak inert olmasıydı. Değişik voltajlarda ve sürelerle elektrik alanı verilmesi sonucu Rosenberg ve arkadaşları şaşırtıcı ve beklenmedik bir fenomenle karşılaştılar. Elektrik alanı uygulanıp kesildikten sonra bakteri hücrelerinin bölünmesinin durduğunu fakat hücrelerin boylarının uzun iplikçikler halinde uzamaya başladığını gördüler. Yapılan pek çok kontrol deneyi sonucu elektrik akımının bakterilerin büyümesinde etkili olmadığı fakat ortamda bulunmayan yeni bir kimyasalın bölünmeyi durdurarak bakterilerin boyunun uzamasına neden olduğu anlaşıldı. Bakterilerin içinde bulunduğu kültür ortamına amonyum klorür eklendiğinde ortamda bölünmenin durduğu ve bakterilerde iplikçik şeklinde uzamanın başladığı en ideal

şartların oluştuğunu gördüler. Yaptıkları kantitatif deneyler sonunda Platin elektrottan gelen Pt(II) iyonunun amonyum klorür varlığında yeni bir kimyasal tür oluşturduğu gözlemlendi (Rosenberg ve ark. 1965).



Şekil 1.1. Kültür ortamında *cis*-diamindiklorür platin(II) oluşum tepkimesi

Barnett Rosenberg ve arkadaşları yaptıkları bir dizi deneyin sonucunda kapalı formülü $\text{Cl}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{Pt}$ olan *cis*- $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]$ yapısının Şekil 1.1' de gösterildiği gibi ortamdaki NH_4Cl ile platin elektrotun verdiği tepkime sonucunda oluştuğundan emin oldular.

Kültür ortamında oluşan yapı *cis*-diamindikloroplatinat(II) Peyron klorürü olarak bilinen, 1845 yılında rapor edilmiş ilk koordinasyon bileşiklerinden biridir. Bileşik *cis*-DDP kısaltmasıyla gösterilir. Bileşiğin yaygın ticari adı cisplatin'dir. Bileşiğin özellikleri ve yapısı 1893' te Alfred Werner tarafından aydınlatılmıştı. 300,1 g/mol ağırlığındaki molekül oda sıcaklığında koyu sarı renkli kristaller şeklinde bulunur. Madde kare düzlem geometriye sahiptir. 270 °C de klor gazı ve azot oksit vererek bozunur. 25 °C de 1 mL suda 2,53 mg cisplatin çözünür.

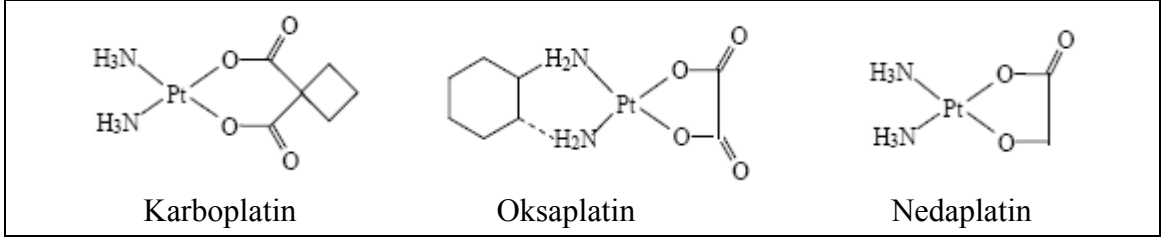
Rosenberg ve arkadaşları cisplatinin hücre bölünmesini önlemesi özelliğini kanserli hücreler üzerinde denemek için fareleri seçtiler. Farelerin deri altına metastazik olmayan Sarcoma 180 ve Leukemia L1210 kanser hücreleri yerleştirildi. Yapılan denemeler farelere uygulanan cisplatin' in tümörde küçülmeye neden olduğunu göstermiştir. Fareler üzerinde gerçekleştirilen denemelerin etkileyici sonuçları hayvan

deneylerinin sayısını ve çeşitliliğini çoğaltmıştır. Bu çalışmalarda kür düşük, güvenli dozla başlayıp, yan etkiler görülene dek arttırılmıştır. En şiddetli toksik etki böbreklerde ve kemik iliğinde tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar cisplatin' in metabolizma içinde DNA' yı etkilediğini ortaya koymuştur. Cisplatin DNA da bulunan pürin bazları guanin ve adenin ile etkileşir. Guanin ve adenin DNA sarmalının kolay ulaşılabilir konumda bulunur ve nükleofilik özellik gösterirler. Pürin bazlarına seçici olarak bağlandığı düşünülen cisplatin guanine bağlanmayı daha çok tercih eder. Cisplatin metabolizma içinde takribi 2,5 saat içinde önce hidroliz olur daha sonra bu uçlardan DNA sarmalına bağlanır. Cisplatin' in DNA etkileşimi sonucu hücre bölünmesinde DNA sentezini imkânsız hale getirmekte ve DNA' sını tamir edemeyen hücre ölmektedir.

Cisplatin' in kanser tedavisinde kullanımı için onay FDA (Amerika yiyecek ve ilaç dairesi) tarafından 1978 yılında verildi. En yaygın kullanılan anti tümör ilaçlarından biri olan cisplatin özellikle mesane, yumurtalık ve kemik kanseri tedavisinde etkin olarak kullanılmaktadır. Bazı kanser tümörleri ise cisplatine doğal dirençlidir, belirli tip kanser hücreleri ise zamanla direnç kazanır ([http:// chemcases.com](http://chemcases.com). 2009).

Cisplatin' in başarısı, Pt(II) iyonunun daha çok kompleksinin sentezlenmesine ve anti tümör aktivitelerinin araştırılmasına öncü oldu. *trans*-diamindikloroplatinat(II) bileşiminde ise herhangi bir antitümör aktiviteye rastlamamıştır. Cisplatinden sonra antitümör aktiviteye sahip karboplatin, oksaplatin ve nedaplatin bileşikler sentezlendi. Yapılan testler sonucu bu üç bileşik antitümör ilaçlarda kullanılmak üzere onay almıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Antitümör aktivite gösteren ve ilaç olarak kullanılan Pt(II) kompleksleri

Son yıllarda henüz ilaç olarak kullanılmaları da antitümör aktiviteleri incelenen bileşiklerin sayısı çoğalmaktadır. Sadece cisplatin örneğini izleyen *cis* izomerler değil *trans* geometriye sahip Pt(II) kompleksleri de sentezlenerek antitümör aktiviteleri araştırılmıştır (Kalinowska-Lis ve ark. 2008).

Pt(II) komplekslerinin antitümör etkilerinin hem klinik testlerle hem de gerçek tedavilerle pekişmesi, özellikleri platine çok benzer olan platin grubu elementlerden palladyuma olan ilgiyi arttırdı. Cisplatin örnek alınarak *cis*-[Pd(en)Cl₂] ve *cis*-Pd(DACH)₂Cl₂ bileşikleri sentezlendi ve anti-tümör özellikleri araştırıldı (Garoufis ve ark. 2009).

Sentetik ve katalitik reaksiyonlarda özellikle alkenlerin hidrojenasyon, karbonlama, oligomerizasyon, hidrasyon, asetillenerek yükseltgenmesinde Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri aktif katalizör olarak kullanılırlar. Pt(II) kompleksleri içinde en sık rastlanan bileşik yükseltgenme katalizörü olarak otomobillerin katalitik konvertörlerin de kullanılan PtCl₂' dir. PdCl₂ ise alkileri *cis*-alkenlere indirgeyen ideal ve seçici bir katalizördür. Bunların yanı sıra [Pd₂(PPh₃)₂Cl₄], *trans*-[Pd(py)₂Cl₂], Pd(OCOCH₃)₂, Pd(NO₃)₂ ve [Pt(PPh₃)₂Cl₂] kompleksleri en çok kullanılan katalizörlerdir (Chaloner 1986).

1.1. Sakkarin

Sakkarin dünyada en çok bilinen ve en yaygın kullanılan yapay tatlandırıcıdır. Şekerden 550 kez daha tatlı ve kalorisizdir. Sakkarin vücuttan değişikliğe uğramadan yani metabolize olmadan atılır (Nabors ve Robert 1991).

Sakkarin 1878 yılında Remsen ve Fahlberg tarafından *o*-toluensulfonamid araştırmaları sırasında rastlantıyla bulunmuştur. 1887 yılında endüstriyel kullanıma başlanmıştır. Sakkarin karbonhidrat içermeyen ilk yapay tatlandırıcıdır. Sakkarin I. Dünya savaşına kadar yaygın kullanıma sahip değildi. I. Dünya savaşında şeker kıtlığı sonucu toz ve tablet olarak üretilmeye ve yaygın olarak kullanılmaya başlandı. Sakkarin kullanımını kısıtlayan tek engel tüketilirken ağızda bıraktığı keskin metalik tattı. Gıda üreticileri bu sorunu sakkarini kalorisiz başka bir tatlandırıcı olan siklamet ile karıştırarak çözdüler. Sakkarin-siklamet karışımının kullanımı içecek sektörü başta olmak üzere gıda üretiminin geniş bir alanında 1960'lara kadar sürdü (Anderson ve Deskins 1995).

1960' larda yapılan farklı çalışmalar siklamet' in laboratuvar farelerinde kansere sebep olduğunu duyurdu. Benzer çalışmaların çoğalmasından dolayı 1969 da siklamet yasaklandı. Bu yıllarda başka bir kalorisiz yapay tatlandırıcı bulunmadığından sakkarin kullanımında ani bir artış oldu (Ager ve ark. 1998). Sakkarinin siklamet ile karıştırılmadan kullanılmaya başlanmasıyla beraber güvenilirliği de sorgulanmaya başlandı. Sakkarin üzerine yapılan testler sonucunda, sakkarinin laboratuvar fareleri üzerinde mesane kanserine neden olduğu ileri sürüldü (Allen ve ark. 1957, Price ve ark. 1970). Bu nedenle 1972' de FDA (ABD İlaç ve Gıda İdaresi), sakkarinin güvenilirlik listesinden silmiş ve 1977–2000 yılları arasında sakkarinin laboratuvar hayvanlarında kansere yol açtığı bilgisini vermiştir. Kanserojen etkinin tehdit ettiği risk grubunda çocuklar, hamile kadınlar, sigara tiryakisi beyaz erkekler ve siyah kadınlar bulunmaktadır.

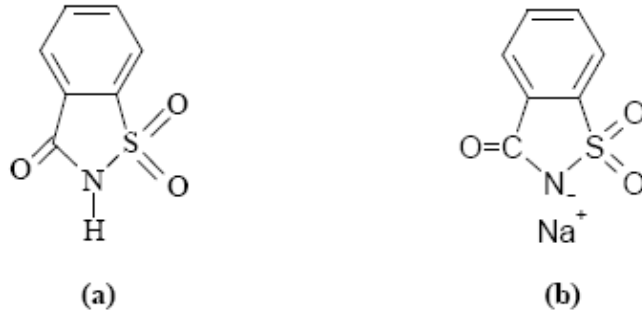
Sakkarin kullanımı 1977- 2000 yılları arasında Kanada ve İngiltere' de yasaklanmış, Fransa'da ise sadece reçete ile satılmasına izin verilmiştir. Diğer taraftan Amerika' da ise sakkarin içeren ürünlerin üzerinde 'kansere etkisi olabilir' uyarısı ile satılmasına izin verildi. Sakkarin' in kanserojen etkisi üzerine birçok çalışma yapıldı, ancak sakkarin ile kanser arasında doğrudan bir ilişki belirlenemedi (Schmahl 1983, Schmahl ve Habs 1984). Mayıs 2000' de Amerikan hükümeti yayınladığı raporda sakkarini kanser şüpheli maddeler listesinden çıkardı (<http://www.wikipedia.com/saccharine>,2009). Günümüzde sakkarin (Hsac) güvenilir bir yapay tatlandırıcı olarak gıda ve ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ager ve ark. 1998).

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

1.1.1. Sakkarinin Ligant ve Tamamlayıcı İyon Özelliği

Sakkarin, sistematik olarak 1,2-benzoizotiazol-3(2H)-on-1,1-dioksit, benzoik sülfinit veya *o*-sulfobenzimit şeklinde adlandırılan molekül ağırlığı 183,19 g/mol, erime noktası 225-227 °C olan beyaz renkli organik bir bileşiktir (Şekil 1.3.a).

Sakkarinin azot üzerindeki asidik protonunu kaybetmesiyle oluşan -1 yüklü anyona sakkarinat adı verilir ve sac kısaltmasıyla gösterilir. Sakkarinat tuzlarının suda çözünürlüğü yüksektir. Sakkarinin suda çözünürlüğü 20 °C' de 3,3 g/L iken sodyum tuzu olan sodyum sakkarinatın çözünürlüğü ise (Şekil 1.3.b) 20°C' de 830 g/ L' dir.



Şekil 1.3. (a) Sakkarin' in; (b) Sodyum sakkarinat' ın açık yapısı

Sac anyonu beş üyeli halka üzerinde bulunan hem negatif yüklü azot atomu hem de karbonil ve sülfonil gruplarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri üzerinden metal atomunu koordine edebilen çok yönlü ve fonksiyonlu bir liganttır. Sac, geçiş metalleriyle azot üzerinden etkileşime girerken alkali ve toprak alkalilerle oksijen atomları üzerinden etkileşir (Cotton ve ark. 1986). Günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde sac anyonunun metale olan koordinasyonu on farklı bağlanma modeli göstermiştir (Şekil 1.4) (Baran ve Yılmaz 2006).

$[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) komplekslerinde sac anyonları *trans* pozisyonunda azot atomu üzerinden tek dişli koordinasyon gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 1.4).

Sac anyonunun nadiren gözlenen bağlanma şekillerinden biri de Şekil 1.4.b' de gösterilen karbonil üzerinden tek dişli koordinasyonudur. Bu bağlanmanın görüldüğü yapılar $[M(\text{pypr})_2(\text{sac})_2]$ (M = Co(II), Ni(II) ve Cu(II)) komplekslerindeki pypr gibi hacimli ligantların varlığında gözlenmektedir (Yılmaz ve ark. 2003a,c).

Sac'ın gözlenen en ilginç koordinasyon davranışı $[M(\text{sac})_2(\text{mpy})_2]$ (M = Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II)) komplekslerindeki gibi çift karakterli ligant davranışı sergilemesidir. Aynı molekülde yer alan iki sac ligantından biri N atomu üzerinden diğer sac ligantı karbonil grubu üzerinden koordine olur (Yılmaz ve ark. 2002).

Sac anyonu metale hem azot hem de karbonil üzerinden koordine olarak çift dişli koordinasyon özelliği gösterebilir. Bu tip koordinasyona $[\text{Pb}(\text{sac})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi örnek verilebilir (Şekil 1.4.c) (Jovanovski ve ark. 1988).

Sakkarinin amidato benzeri köprü ligant olarak davranışı Şekil 1.4.d' de gösterilmektedir. Bu tip koordinasyonda sac, azot atomunu ve karbonil grubunu kullanarak N ve O atomları üzerinden iki metal atomu arasında köprü ligant olarak davranmaktadır. Bu tip bağlanmalara örnek olarak $[\text{Pb}(\text{sac})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{sac})(\text{PPh}_3)]$ ve $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-sac})_2]$ kompleksleri verilebilir (Baran ve ark. 2000, Falvello ve ark. 2001, Yılmaz ve ark. 2003).

[Hg(sac)₄(mpy)₂] kompleksinde sac anyonu Şekil 1.4.e' de gösterilen köprü koordinasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu komplekste sac ligantı N atomu ile bir dimerik birimin Hg atomuna koordine olurken, sülfonil O atomu ile de komşu dimerik birimin Hg atomuna koordine olarak iki dimerik birim arasında köprü vazifesi görmektedir (Yılmaz ve ark. 2002b).

Sac' ın iki veya üç dişli olarak koordine olduğu komplekslerle nadiren karşılaşılır. Bu kompleksler genellikle merkezinde Pb(II) ve Ag(I)' in bulunduğu yapılardır. Polimerik Ag(I) kompleksi [Ag(sac)(dmpy)] birim hücresinde tek boyutlu bir zincir oluşturur. Sac azot atomu üzerinden dmpy ile aynı Ag atomuna koordine olurken sülfonil grubundaki iki O atomu bir diğer yandaki Ag atomunu koordine ederek Şekil 1.4.f' de gösterilen köprüyü oluştururlar (Hamamcı ve ark. 2005).

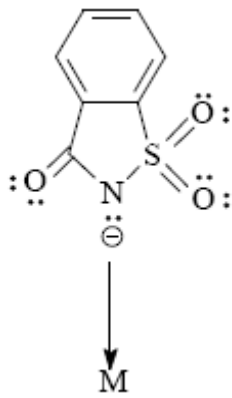
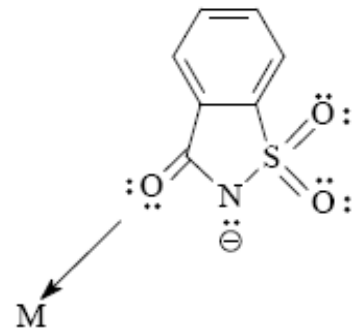
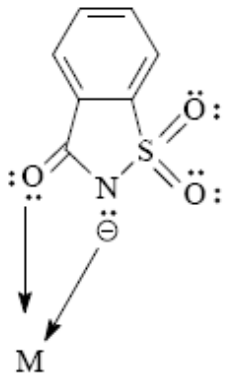
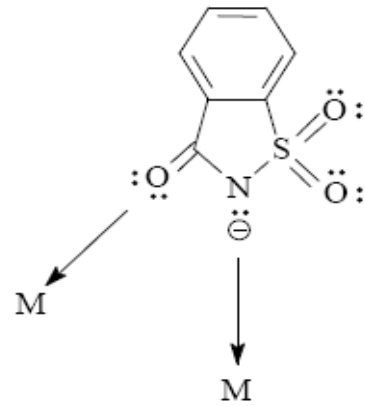
Sac' ın üç donör grubu ile koordine olduğu belirlenen ilk kompleks iki merkezli [Tl₂(sac)₂(H₂O)] yapısıdır. Bu kompleks de sac ligantlarından biri azot ve sülfonil oksijeni üzerinden bir talyum(I) katyonuna çift dişli koordine olur. Aynı sac ligantının N atomu bikoordinasyon yaparak diğer talyum(I) katyonuna da koordine olarak köprü görevi görmektedir. Diğer sac ligantı azot ve karbonil oksijeni ile ilk talyum(I) katyonuna ve yine azot ve sülfonil oksijeni ile de diğer talyum(I) katyonuna çift dişli koordine olmuştur (Baran ve ark. 2001).

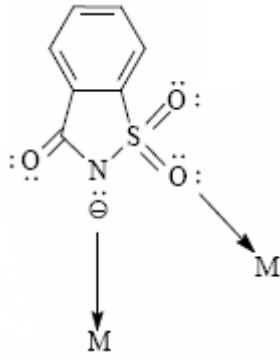
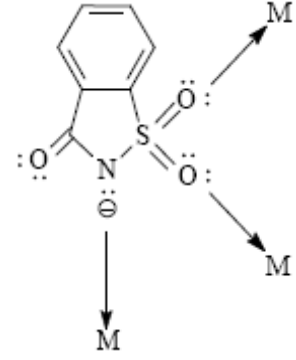
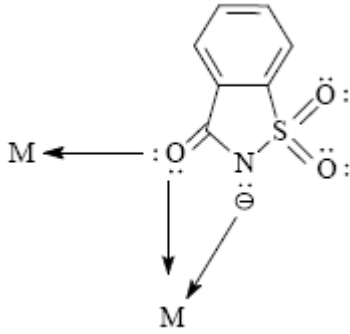
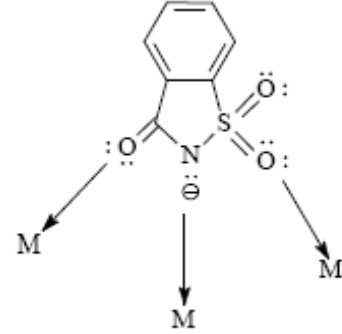
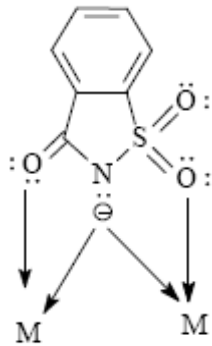
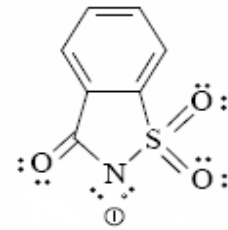
Sac' ın iki veya üç dişli olarak bağlanabildiği diğer koordinasyon şekilleri 1.4.g, 1.4.h ve 1.4.ı' da gösterilmektedir (Baran ve Yılmaz 2006).

Çok sayıda kompleks de ise sac anyonu koordinasyona katılmayıp, tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresi dışında kalır (Şekil 1.4.j). Bu kompleksler genellikle karışık ligantlı metal sakkarinat komplekslerinde ikincil ligant olarak trietanolamin, 1,10-fenantrolin, 2,6-dimetanolpiridin, okzalot, dietilentiamin gibi hacimli ligantların kullanıldığı yapılardır. Sac anyonu katyonik komplekse elektrostatik etkileşimin yanı sıra H-bağıda oluşturarak supramoleküler yapısını güçlendirir (Baran ve Yılmaz 2006).

Sterik engel olmasa da bazı metal-sac-piridin komplekslerinde de sac tamamlayıcı iyon özelliği gösterir. $[M(H_2O)_2(py)_2](sac)2 \cdot 4H_2O$, ($M = Co(II), Ni(II)$) bu tip komplekslere örnek verilebilir (Jovanovski ve ark. 1998).

Bazı komplekslerde ise sac' lardan biri azot atomu üzerinden koordine olurken diğer sac tamamlayıcı iyon olarak davranır. Az rastlanan koordinasyon türlerinden biri de sac' ın oksijen atomu ile koordine olması ve tamamlayıcı iyon olarak da sac içermesidir (Baran ve Yılmaz 2006).

(a) Tek dişli *N*-donör(b) Tek dişli *O*(co)-donör(c) Çift dişli (*N* ve *O*(co))(d) *N* ve *O*(co) üzerinden köprü

(e) N ve $O(\text{SO}_2)$ üzerinden köprü(f) N ve iki $O(\text{SO}_2)$ üzerinden köprü(g) N , ve $O_{(\text{CO})}$ üzerinden köprü(h) N , $O_{(\text{CO})}$ ve $O(\text{SO}_2)$ üzerinden köprü(i) N , $O_{(\text{CO})}$ ve $O(\text{SO}_2)$ çift dişli ve N üzerinden köprü

(j) Tamamlayıcı iyon olarak sac

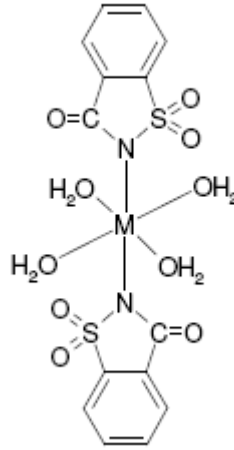
Şekil 1.4. Sac anyonunun gözlenen koordinasyon şekilleri

1.1.2. Literatürdeki Metal Sakkarinat Kompleksleri

Sakkarinin yapısı ilk olarak 1969' da Okaya tarafından tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı (Okaya 1969). Sakkarinatın metallerle etkileşimiyle ilgili ilk makale ise 1969' da Malik ve Sharma tarafından rapor edilmiştir. Bu çalışmada Malik ve Sharma metal-sakkarinat komplekslerinin bileşimini ve kararlılığını incelemişlerdir (Malik ve Sharma 1969). Bu çalışmalardan sonra 1980 yılına kadar yapılan metal-sakkarinat çalışmaları sistematikten uzak ve karışıktır.

1980 yılında Magri ve arkadaşlarının rapor ettiği bazı metal-sakkarinat komplekslerinin sentezini ve termik davranışlarını içeren çalışmalar, ilk sistematik çalışmayı oluşturmaktadır (Magri ve ark. 1980). Bu alandaki sistematik ve en kapsamlı çalışmalar Haider, Jovanovski ve Cotton' un liderlik ettiği çalışma grupları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda +2 yüklü geçiş metalleriyle sakkarinatın vermiş olduğu kompleksler sentezlenerek, yapıları başta tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi olmak üzere çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Haider ve arkadaşları 1983 yılında Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) sakkarinatlarının yapılarını tek kristal X-ışını kırınımı ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır ve bu metal-sakkarinat komplekslerinin $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ genel formülünde olduğu rapor edilmiştir (Şekil 1.3) (Haider ve ark. 1983). Bu çalışmadan sonra benzer yapıda metal-sakkarinat kompleksleri rapor edilmeye başlanmıştır. Jovanovski ve Kamehar, sodyum ve magnezyum sakkarinatların yapısını tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır. Yine aynı grup tarafından mangan(II) ve civa(II)' nin sakkarinat kompleksleri sentezlendi (Jovanovski ve Kamenar 1982, Kamenar ve Jovanovski 1982, Kamenar ve ark. 1982).

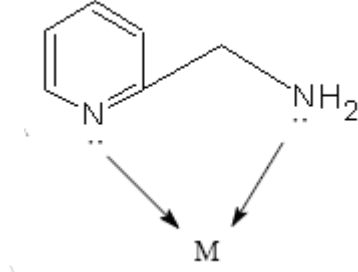


Şekil 1.5. Tetraaquabis(sakkarinato)metal(II)dihidrat' ların açık yapısı
[M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)]

Yukarıda verilen geçiş metalleri dışında Pt(II) ve Pd(II)-sakkarinatlar (Handerson ve ark. 1999), potasyum(I), sodyum(I), rubidyum(I), sezyum(I), ve amonyum sakkarinatlar (Weng 1998, Naumov ve ark. 2000, Naumov ve Jovanovski 2000). IIA grubu metal-sakkarinatlar (Jovanovski ve Kamenar 1982, Nather ve ark. 1997, Yılmaz ve ark. 2003), p-blok metallere kurşun(II) (Jovanovski ve ark. 1988) ve talyum(I) sakkarinatlar (Baran ve ark. 2001) ve f-blok metallere europiyum(III) ve prasodimyum(III) (Zhang 1998, İçbudak ve ark. 2002) sakkarinatlar rapor edilmiştir.

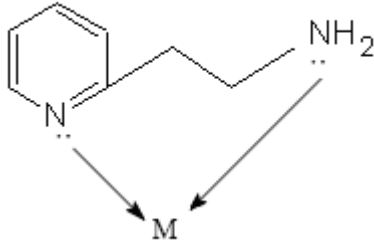
1984–1990 arası yapılan çalışmalar yeni metal-sakkarinat komplekslerinin sentezi ve sentezlenen metal-sakkarinat komplekslerinin çeşitli özelliklerinin araştırılmasıyla ilgilidir. 1989 yılından itibaren karışık ligant içeren sakkarin kompleksleri ve bu komplekslerin özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar rapor edilmeye başlandı. Bu çalışmalar Baran ve Yılmaz' ın 2006 da yayınladığı çalışmada (Review) ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları, karışık ligantlı sakkarin-piridin, bipiridin, imidazol, tetrahidrofuran, tripiridil, 1,10-fenantrolin, amin, dipiridilamin, trifenilfosfin ve benzilimidazol kompleksleridir.

1.2. 2-Aminometilpiridin ve 2-aminoetilpiridin'in Özellikleri ve Metal Kompleksleri



Molekül Formülü: C₆H₈N₂
Molekül Ağırlığı: 108,14 g/mol

Şekil 1.6. 2-aminometilpiridin molekülünün açık yapısı ve koordinasyon şekli



Molekül Formülü: C₇H₁₀N₂
Molekül Ağırlığı: 122,17 g/mol

Şekil 1.7. 2-aminoetilpiridin molekülünün açık yapısı ve koordinasyon şekli

2-Aminometilpiridin (ampy) ve 2-aminoetilpiridin (aepy) ligantları hem piridin halkasındaki azot, hem de amin grubundaki azot üzerinden metale koordine olarak şelat halkası oluşturabilen iki uçlu ligantlardır. Literatürde birçok metalle oluşturdukları koordinasyon bileşikleri rapor edilen ampy ve aepy ligantları, birçok karışık ligantlı metal-sakkarinat kompleksinde kullanılmışlardır.

Rapor edilen ampy, aepy, sac içeren bazı karışık ligantlı metal-sakkarinat komplekslerinde ligantların metalin karakterine ve ligant sayısına göre bir atomdan veya iki atomdan koordine olabildikleri görülmüştür.

trans-[Cu(ampy)(sac)₂] ve [Cu(H₂O)(aepy)(sac)₂] komplekslerinde bakır(II)' ye ampy azot ve karbonil oksijeni üzerinden bağlanırken aepy sadece azot atomundan bağlanır (Yılmaz ve ark. 2005). *trans*-[Ni(sac-N)₂(ampy-N,N')₂] ve *trans*-[Ni(sac-O)₂(aepy-N,N')₂] komplekslerin de ampy ve aepy iki uçlu koordine olurken sac'ın bağlandığı atom değişiklik gösterir (Yılmaz ve ark. 2004a). Zn(II)ve Cd(II) metallerine ampy ve aepy ligantları her iki ucundan koordine olur (Yılmaz ve ark. 2004b, c). [Pb(ampy)(μ-sac)₂] yapısında ampy azot atomuyla kurşuna bağlanırken sac köprü ligantı görevi görür ve polimerik yapıyı birbirine bağlar (Yılmaz ve ark. 2004d). Civa(II) ve Ag(I) metalleri de ampy ve aepy ligantları ile kompleksleri oluşturulmuş diğer metallerdir (Yılmaz ve ark. 2004e, 2005).

Daha önce rapor edilen ampy ve aepy ligantlarının Fe(II), Cu(II) ve Pt(II) metalleriyle oluşturduğu komplekslerin antitümör aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Bamgboye 1988, Brunner ve ark. 1991).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Komplekslerin sentezinde çıkış maddeleri olarak Merck marka % 99' luk K_2PtCl_4 ve Acros marka % 99,95' lik $Na_2PdCl_4 \cdot 3H_2O$ kompleksleri kullanıldı. Sakkarin, iki su içeren sodyum tuzu olarak Acros firmasından temin edildi. Kullanılan %97' lik 1,5-siklootadien Acros, 2-aminometilpiridin Merck, 2-aminoetilpiridin ise Aldrich firmalarının ürünleridir.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

1. Infrared (IR) spektrumları Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrometresiyle 4000–400 cm^{-1} aralığında KBr ile disk yapılarak alınmıştır.
2. Erime noktaları tayininde Büchi Melting Point B-540 erime noktası cihazı kullanıldı.
3. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) TÜBİTAK Bursa Araştırma Merkezinde Costech marka elementel analiz cihazında yapılmıştır.
4. UV-VIS. spektrumları Varian Cary CONC 50 UV-VIS spektrometresi ile alındı.
5. Termogravimetrik analiz (TGA ve DTA) çalışmalarında Seiko SII Exstar TG/DTA 6200 termik analiz cihazı kullanıldı. Komplekslerden üçünün ölçümü kuru hava ortamında, birinin ölçümü ise durgun havada, 10 °C/dak ısıtma hızında, referans olarak sinterleşmiş $\alpha-Al_2O_3$ alınarak, platin krozede 20–900 °C sıcaklık aralığında ve 5–10 mg numune kullanılarak yapıldı.
6. Floresans spektrumları Varian Cary Eclipse floresans spektrometresi ile alındı.
7. Sentezlenen komplekslerin tek kristal X-ışınları Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde ve İngiltere Cambridge Üniversitelerinde alındı. Verilerin toplanmasında grafit monokromatörlü ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) STOE IPDS II ve Xcalibur-Eos-Gemini Ultra difraktometreleri kullanıldı. Yapı çözümünde SHELXS97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve F^2 ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi

2.2. Yöntem

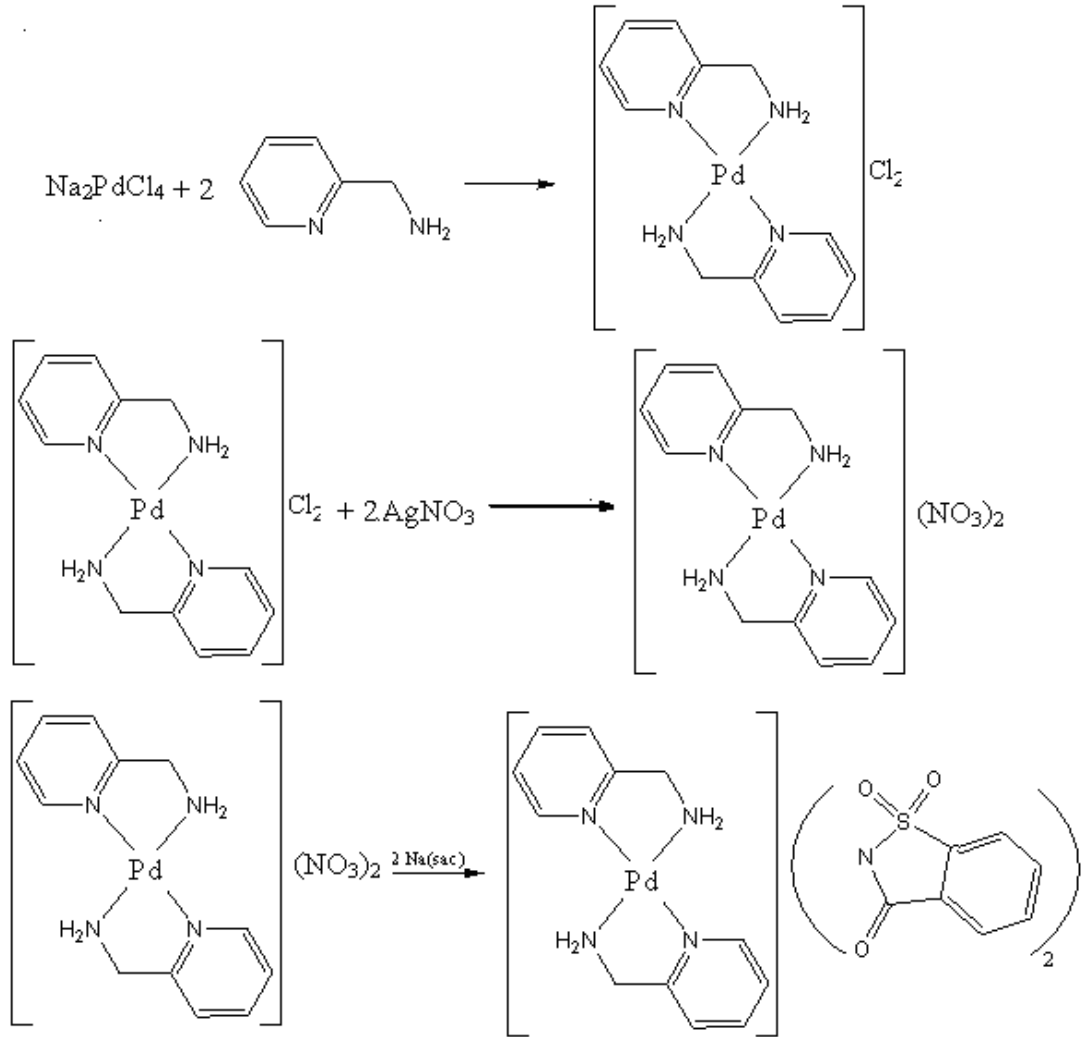
Komplekslerin sentezlenmesinde iki farklı yöntem izlenmiştir. Birinci yöntemde önce $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ile 1,5-siklooktadien tepkimeye sokulur ve elde edilen dikloro(1,5-siklooktadien)palladyum(II) ile ligantın tepkimesi sonucu elde edilen $[\text{M}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$ ' ye $\text{Na}(\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenmesiyle kompleksler sentezlenir. İkinci yöntemde $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ile ligant tepkimeye sokulur. Elde edilen $[\text{M}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$ kompleksi önce AgNO_3 ile geri soğutucuda karıştırılır, AgCl uzaklaştırıldıktan sonra $\text{Na}(\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile geri soğutucuda karıştırılarak kompleksler sentezlenir.

2.2.1. $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ Sentezi

2 g (7 mmol) $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5 mL derişik HCl içinde ısıtılarak çözülür. Soğutulan çözelti 150 mL mutlak etanolla seyreltilir. Çözelti süzöldükten sonra karıştırılarak damla damla 3 mL 1,5 siklooktadien eklenir. Oluşan açık sarı renkli katı süzölür ve üç kez dietileterle yıkanarak kurtulur (Drew ve Doyle 1990).

2.2.2. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Sentezi

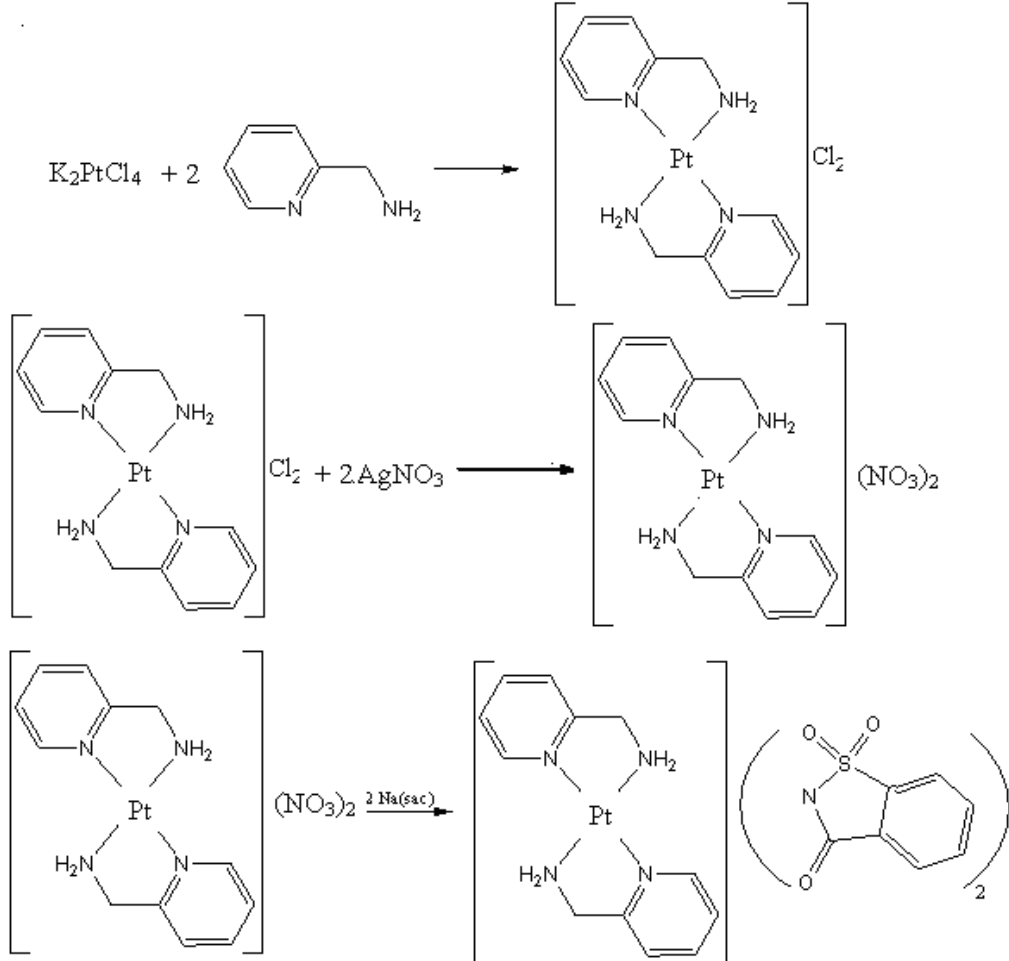
5 mL saf suda çözülen 0,40 mmol (0,14 g) Na₂PdCl₄·3H₂O' a 15 mL metanol içinde çözülen 0,80 mmol (84 µL) 2-aminometilpiridin ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Oluşan sarı çökelek süzülür. Çökeleğe 200 mL saf su ve 0,8 mmol (0,14 g) AgNO₃ ilave edilerek geri soğutucuda 6 saat karıştırıldı. Beyaz renkli çözelti celite üzerinden süzüldü. Çözelti hacmi 10–15 mL olana kadar evaporatör ile çözücü uzaklaştırıldı. Az miktarda saf suda çözünmüş olan 0,80 mmol (0,2 g) Na(sac)·2H₂O eklenerek 55 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Sarı renkli kristaller birkaç haftada oluştu.



Şekil 2.1. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin sentez şeması

2.2.3. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin Sentezi

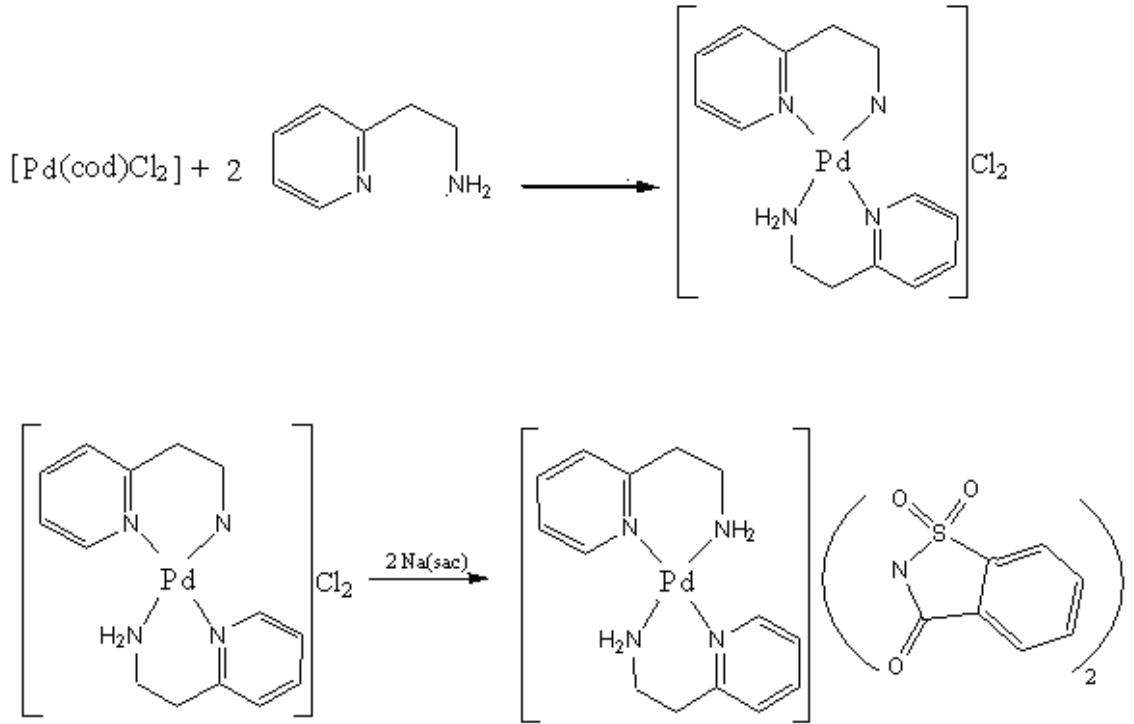
0,4 mmol K₂PtCl₄ 5 mL su içinde çözülerek üzerine 15 mL metanolde çözülen 0,80 mmol (100 µL) 2-aminoetilpiridin damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 5 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Oluşan çökelek süzülerek 200 mL saf suda ve 0,8 mmol (0,14 g) AgNO₃ eklenerek geri soğutucuda 6 saat süre ile karıştırıldı. beyaz renkli çökelek önce celite üzerinden süzüldü. Daha sonra hacmi 10-15 mL olana kadar evaporatör yardımıyla çözücü uzaklaştırılır. Az miktarda saf suda çözülmüş olan 0,80 mmol (0,2 g) Nasac eklenerek 55 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakıldı, birkaç hafta sonra sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 2.2. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin sentez şeması

2.2.4. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Sentezi

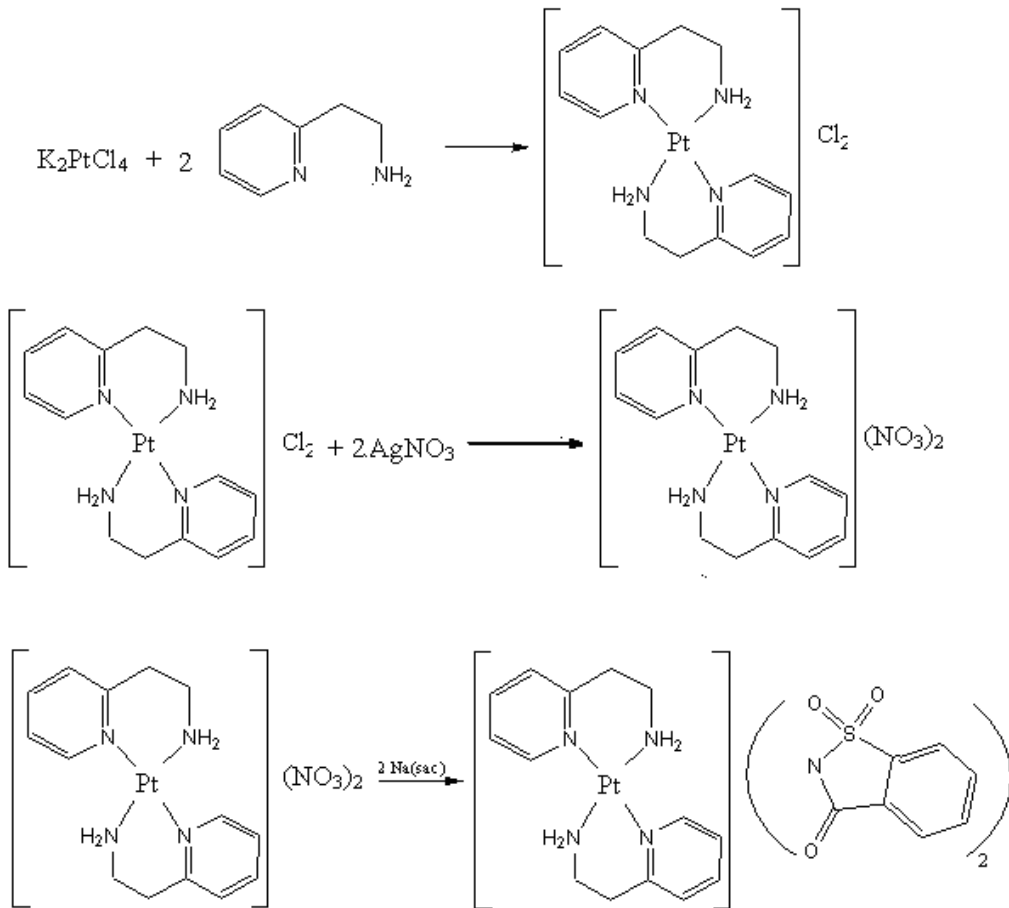
0,40 mmol (0,11 g) [Pd(COD)Cl₂] 40 mL diklorometan içinde çözülerek üzerine 0,80 mmol (100 µL) 2-aminoetilpiridin ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzülür ve 30 mL saf suda çözülerek, az miktarda saf suda çözülmüş olan 0,80 mmol (0,2 g) Nasac eklenerek 55 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında buharlaştırmaya bırakıldı, birkaç hafta sonra sarı renkli kristaller oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 2.3. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin sentez şeması

2.2.5. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin Sentezi

5 mL saf suda çözülen 0,4 mmol K₂PtCl₄' ye 15 mL metanolde çözülen 0,8 mmol (100 µL) 2-aminoetilpiridin damla damla eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Süzülen katı üzerine 200 mL saf su ve 0,8 mmol (0,14 g) AgNO₃ ilave edilerek geri soğutucuda 6 saat karıştırıldı. Beyaz renkli çözelti celite üzerinden süzüldü. Çözelti hacmi 10–15 mL olana kadar evaporatör ile çözücüsü uzaklaştırıldı. Az miktarda saf suda çözülmüş olan 0,80 mmol (0,2 g) Nasac eklenerek 55 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Birkaç hafta sonra sarı renkli kristaller elde edildi.



Şekil 2.4. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin sentez şeması

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

3.1. Komplekslerin IUPAC Adlandırmaları

trans-[Pd(ampy)₂](sac)₂: *trans*-bis(2-aminometilpiridin)palladyum(II) sakkarinat

trans-[Pt(ampy)₂](sac)₂: *trans*-bis(2-aminometilpiridin)platin(II) sakkarinat

trans-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O: *trans*-bis(2-aminoetilpiridin)palladyum(II) sakkarinat dihidrat

trans-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O: *trans*-bis(2-aminoetilpiridin)platin(II) sakkarinat dihidrat

3.2. Fiziksel Özellikler

Sentezlenen komplekslerin renk, erime (bozunma) sıcaklığı, molekül ağırlığı özellikleri Çizelge 3.1' de verildi. Komplekslerin dördünün de tek kristali elde edilmiştir. Kompleksler suda çok iyi çözünmekte, etanol ve metanolde ısıtıldıklarında kısmen çözünmektedirler.

Çizelge 3.1. Komplekslerin renk, erime-bozunma sıcaklığı ve molekül ağırlığı

Kompleksler	Renk	Erime (Bozunma) Sıcaklığı (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂ C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₆ S ₂ Pd	Açık sarı	248 (erime)	687,08
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂ C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₆ S ₂ Pt	Açık kahverengi	310 (bozunma)	775,72
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O C ₂₈ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₂ Pd	Açık sarı	230 (bozunma)	751,14
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O C ₂₈ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₂ Pt	Açık sarı	145 (erime)	839,81

3.3. Elementel Analiz ve % Verim

Sentezlenen komplekslerin elementel analizi (C, H ve N analizi) ile ve tepkimelerin yüzde verimi Çizelge 3.2' de verilmiştir. Komplekslerin hesaplanan elementel değerleri tabloda verilmiştir. Hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri oldukça uyum içindedir. Komplekslerin verimleri karşılaştırıldığında birbirlerine yakın olduğu görülür.

Çizelge 3.2. Komplekslerin elementel analizi ve yüzde verimi

Kompleksler	% Bileşim			Verim (%)
	C	H	N	
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂	45,6 (45,5)	3,9 (3,5)	12,2 (12,2)	49,2
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂	40,0 (40,2)	2,9 (3,2)	10,6 (10,8)	60,4
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	44,5 (44,8)	4,2 (4,3)	10,9 (11,3)	48,4
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	40,2 (40,0)	3,7 (3,5)	10,1 (10,0)	60,6

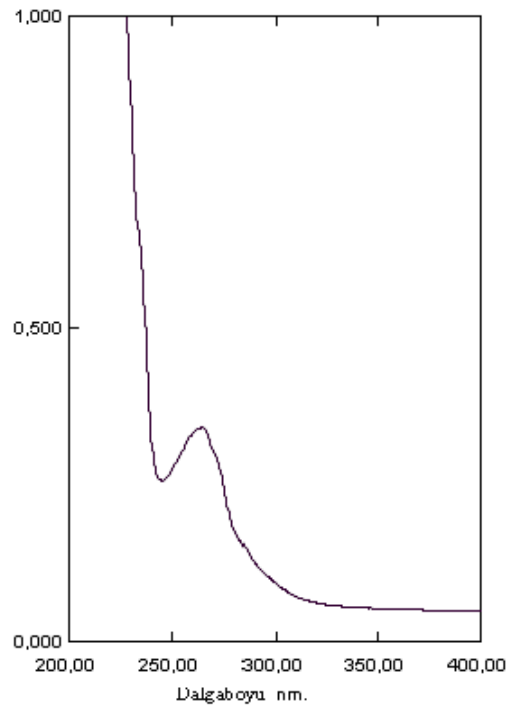
* Hesaplanan değerler parantez içinde verildi

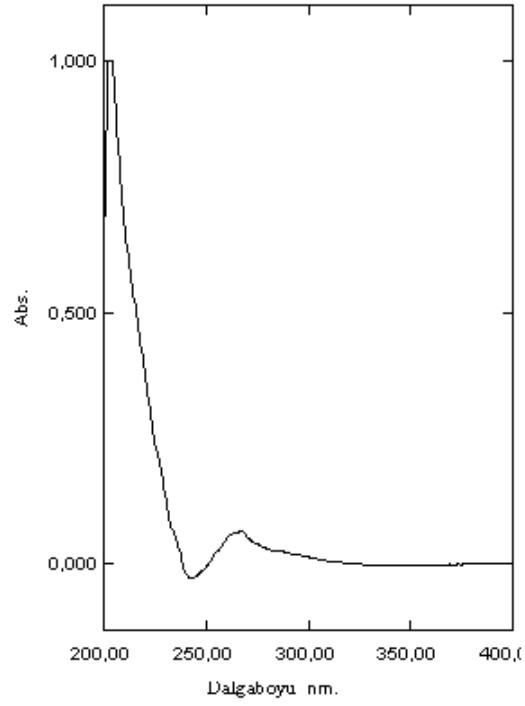
3.4. UV-VIS Çalışmaları

Sentezlenen Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-VIS spektrumları 10⁻⁵ M sulu çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin, ligantların ve sodyum sakkarinatın UV-VIS çalışmalarına ait veriler Çizelge 3.3' de verilmiştir. Komplekslerin dalga boyuna (nm) karşı absorpsiyonu' nun (Abs.) kaydedildiği UV-VIS spektrumları ise Şekil 3.1-3.4' te görülmektedir. Komplekslerin UV-VIS spektrumları genel olarak değerlendirildiğinde, 262-268 nm arasında değişen ve Nasac ile ligantların düşük şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon pikleri gözlenmektedir.

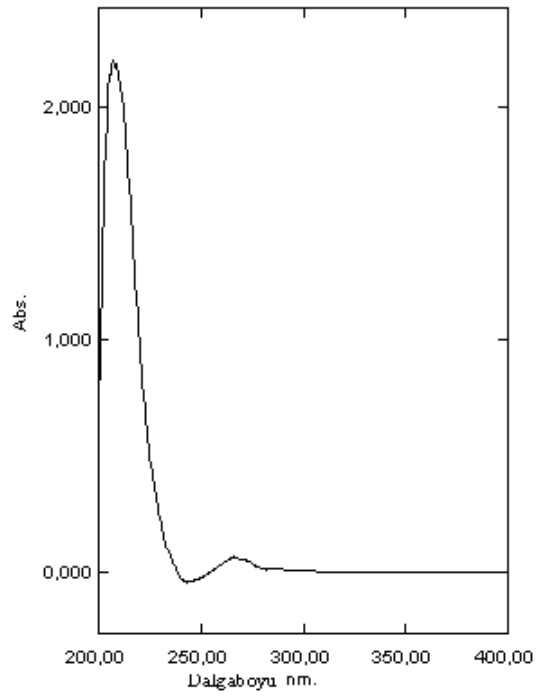
Çizelge 3.3. Nasac, ligant ve komplekslerin UV-VIS verileri

Kompleks	λ_{mak} (nm)	ϵ (L/mol cm)
Nasac	266-221	2300-15900
Ampy	261	12420
Aepy	262	12510
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂	265	34300
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂	267	6300
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	268	6500
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	262	21400

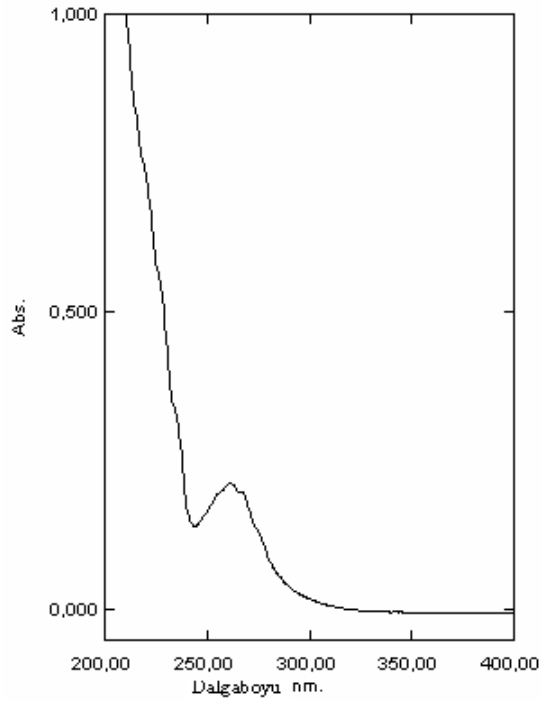
**Şekil 3.1.** *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.2. $trans-[Pt(ampy)_2](sac)_2$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.3. $trans-[Pd(aepy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin UV-VIS spektrumu



Şekil 3.4. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin UV-VIS spektrumu

3.5. Infrared (IR) Çalışmaları

Sentezlenen metal-sac-ampy/aepy komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak kaydedildi. Spektrumlar incelenerek karakteristik absorpsiyon bantları belirlendi ve sentezlenen komplekslerle grafikteki absorpsiyon bantları arasında ilişki kurulmaya çalışıldı. 4000–400 cm⁻¹ arasındaki bantların incelendiği spektrumlarda 4000-1300 cm⁻¹ arasında kalan kısımda karşılaşılan bantlar moleküllerde bulunan çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlardır. 1300-650 cm⁻¹ arasındaki bantlar ise molekülün yapısından etkilenir. Bu aralıktaki bantların tümü incelenen moleküle özgüdür (Yıldız ve ark. 1997).

Sentezlenen dört komplekse ait seçilmiş IR spektrumları Şekil 3.5–3.8 de verilmektedir. Bu spektrumlardan elde edilen seçilmiş IR bantları ise çizelge 3.4' te verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları birbirine çok benzerdir. Özellikle su

içermeyen *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ ile *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ nin, iki su içeren *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O ile *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O' un spektrumları daha çok benzerlik göstermektedir. Su içeren yapılar 3550–3440 cm⁻¹ arasında şiddetli fakat yayvan piklere sahiptir. Bu pikler O-H gerilme titreşimlerini gösterir. Yayvan olan bu pikler H-bağına işaret eder. Metale koordine olan ampy ve aepy ligantlarındaki primer amin gruplarına ait N-H bantlarının gerilme titreşimleri 3280–3100 cm⁻¹ arasında keskin pikler vermiştir. 3050–2900 cm⁻¹ aralığında görülen orta kuvvette veya zayıf bantlar aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Metal sakkarinatların IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda karbonil ve sülfonil gruplarının gerilme titreşimleri dikkate alınır. Bu gruplardaki oksijenlerin metal iyonuna koordine olması veya hidrojen bağına katılması sonucu, IR bantları daha düşük dalga sayısına kayar (Tanceva ve ark. 1992). Sodyum sakkarinatın IR spektrumu incelendiğinde karbonil piki 1642 cm⁻¹ de gözlenir (Quinzani ve ark. 1999). Sakkarinat azot atomu ile metale koordine olduğunda karbonil piki 1650 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir (Naumov ve Jovanovski 2001). Çalışmada alınan IR spektrumlarında 1637–1618 cm⁻¹ aralığında sakkarinin karakteristik karbonil grubu bandı çok kuvvetli olarak gözlenir. Hidrojen bağı oluşumu karbonil grubunun gerilme bandını daha düşük frekansa kaydırır çünkü hidrojen bağı oluşması bağıın uzunluğunu arttırarak kuvvet sabitinin değerini azaltır (Erdik 1998). Literatür incelendiğinde de sakkarinatın ligant olarak bulunduğu komplekslerdeki $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme bantları daha yüksek frekansta, tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu kompleksler de daha düşük frekansta gözlenmektedir. Sakkarinatın karbonil grubunun O atomu üzerinden metale koordine olduğu yapılarda da aynı kayma gözlenir (Yılmaz ve ark. 2001, Kazak ve ark. 2003). Yapılan X-ışını analiz sonuçları sakkarinatın tüm kompleksler de tamamlayıcı iyon olarak bulunduğunu göstererek spektrum yorumlarını doğrulamıştır. Spektrumlarda 1600 cm⁻¹ de görülmesi gereken piridin halkasının C=N gerilme titreşimi C=O gerilme titreşimi ile üst üste çakıştığından açıkça görülemez.

Sülfonil gruplarının asimetric/simetrik gerilme titreşimleri literatürde 1300 cm⁻¹ / 1180 cm⁻¹ olarak görülür (Naumov ve Jovanovski 2001). Çalışmada elde edilen komplekslerin spektrumlarında sülfonil grubu' nun 1275–1254 cm⁻¹ arasında asimetric, 1151-1143 cm⁻¹ arasında simetrik gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Sülfonil gruplarının

literatür de verilen değerlerinden daha düşük değerlere kayması bu gruplarında hidrojen bağı yaptığını gösterir.

Simetrik/asimetrik CNS gerilme titreşimi frekansları da sakkarinat için karakteristik bantları gösterir. Simetrik CNS gerilme titreşimleri $1333\text{--}1326\text{ cm}^{-1}$ ve asimetrik CNS gerilme titreşimleri $950\text{--}945\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür ve literatürdeki değerlerle uyumludurlar (Naumov ve Jovanovski 2000).

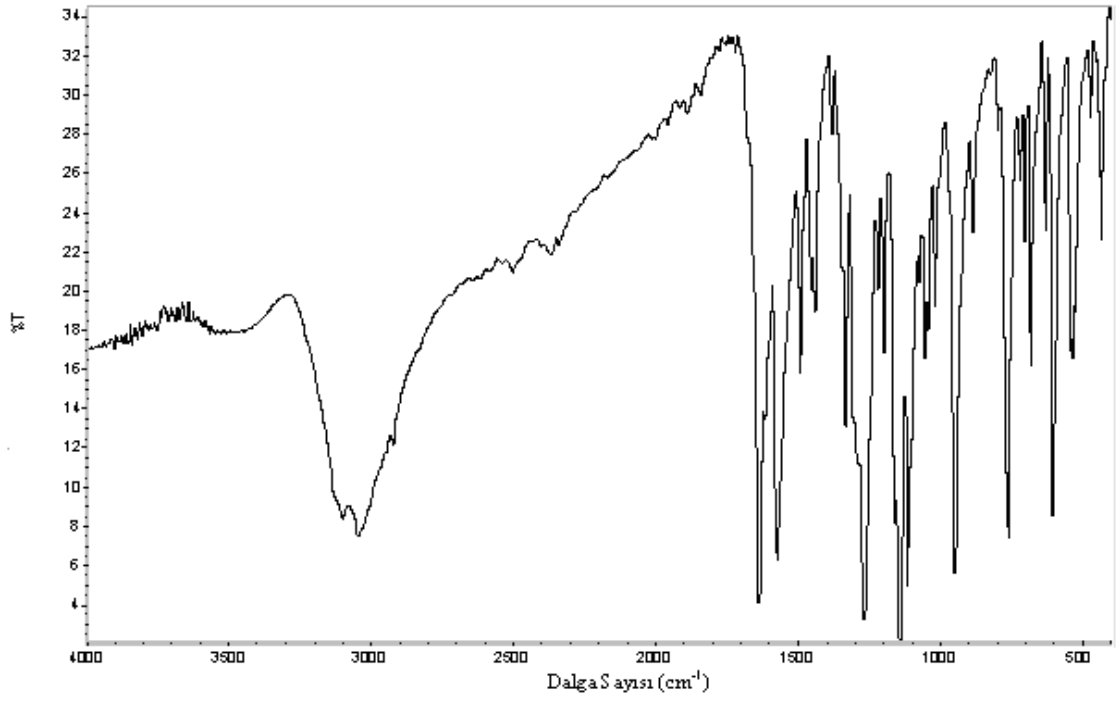
Bunların yanı sıra $1600\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ ve $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ arasında halkanın karbon-karbon titreşimlerini gözlenir. $900\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ise halkadaki =CH bantlarının düzlem dışı eğilme titreşimleri neden olduğu bantlar gözlenir (Erdik 1998).

1450 cm^{-1} civarında primer amitlerin C-N gerilme bantları ve $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ arasında orta şiddetli N-H düzlem dışı eğilme bantları spektrumlarında yer alır. 500 cm^{-1} ve civarındaki bantlar ise metal-azot arasındaki bağa aittir (Erdik 1998).

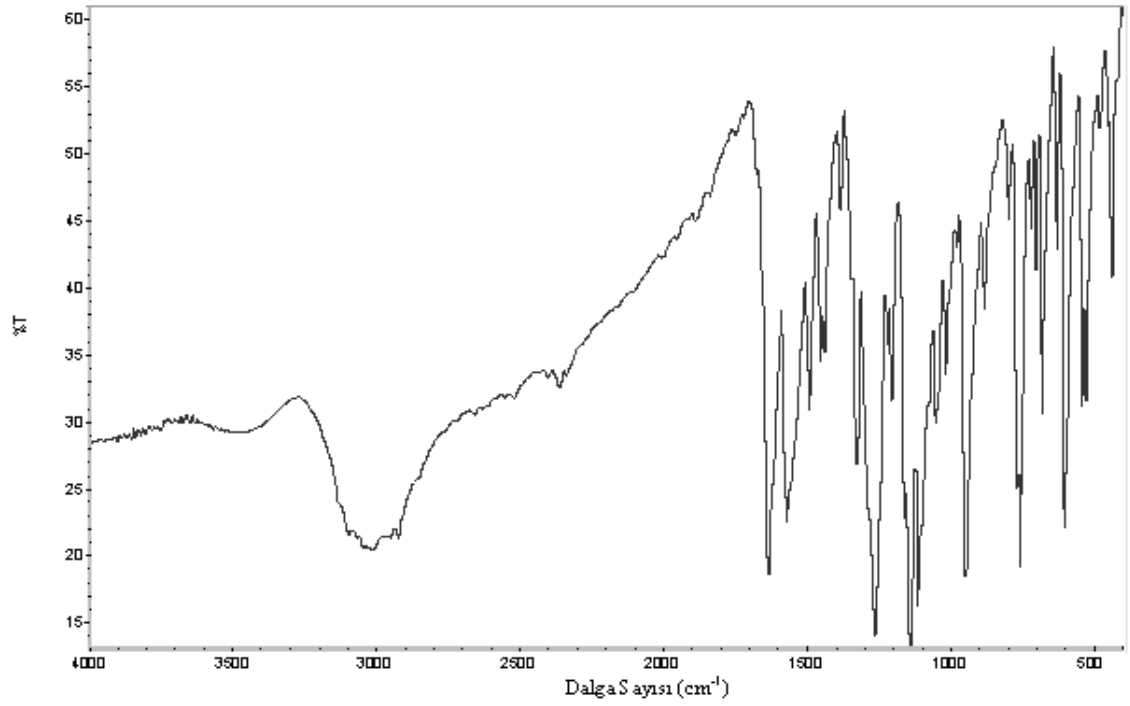
Çizelge 3.4. Komplekslerin FTIR spektrumlarından elde edilen veriler

Kompleksler	$\nu(\text{NH})$	$\text{N}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{CNS})$
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂	3101 ok	1637 çk	1269 çk	1143 çk	1333 ok	948 çk
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂	3138 ok	1631 çk	1275 çk	1149 çk	1331 ok	945 çk
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	3281 ok	1618 çk	1254 çk	1144 çk	1328 ok	948 çk
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	3183 ok	1623 çk	1255 çk	1151 çk	1326 ok	950 çk

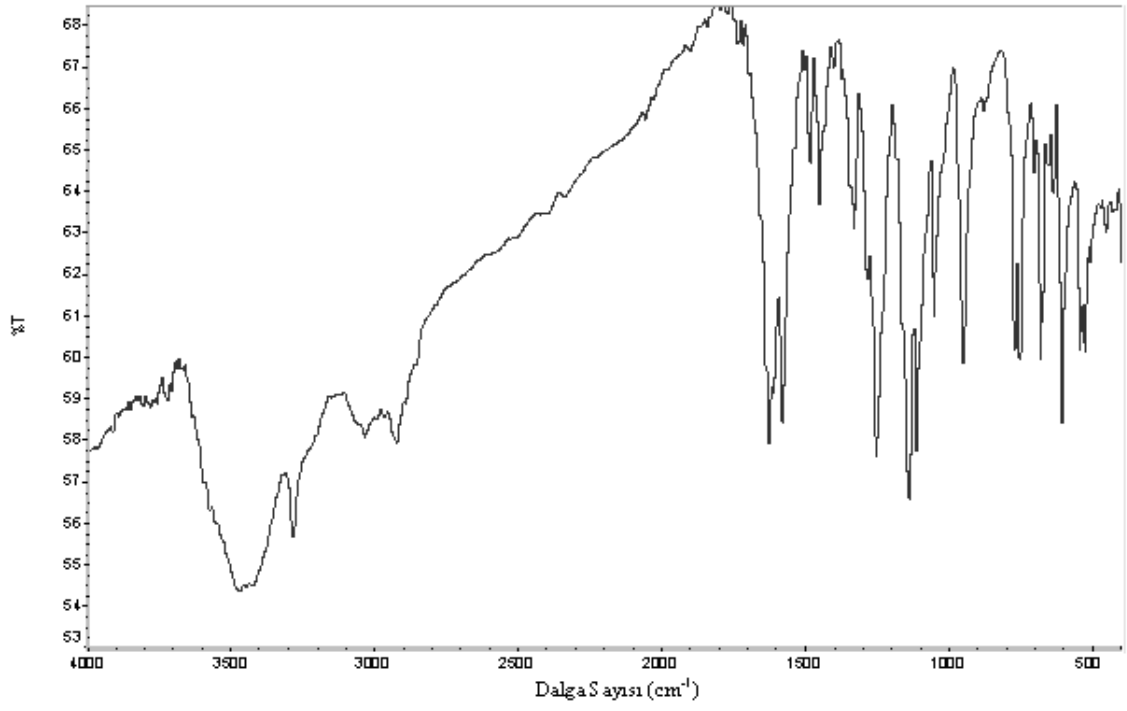
çk: çok kuvvetli, ok: orta kuvvetli



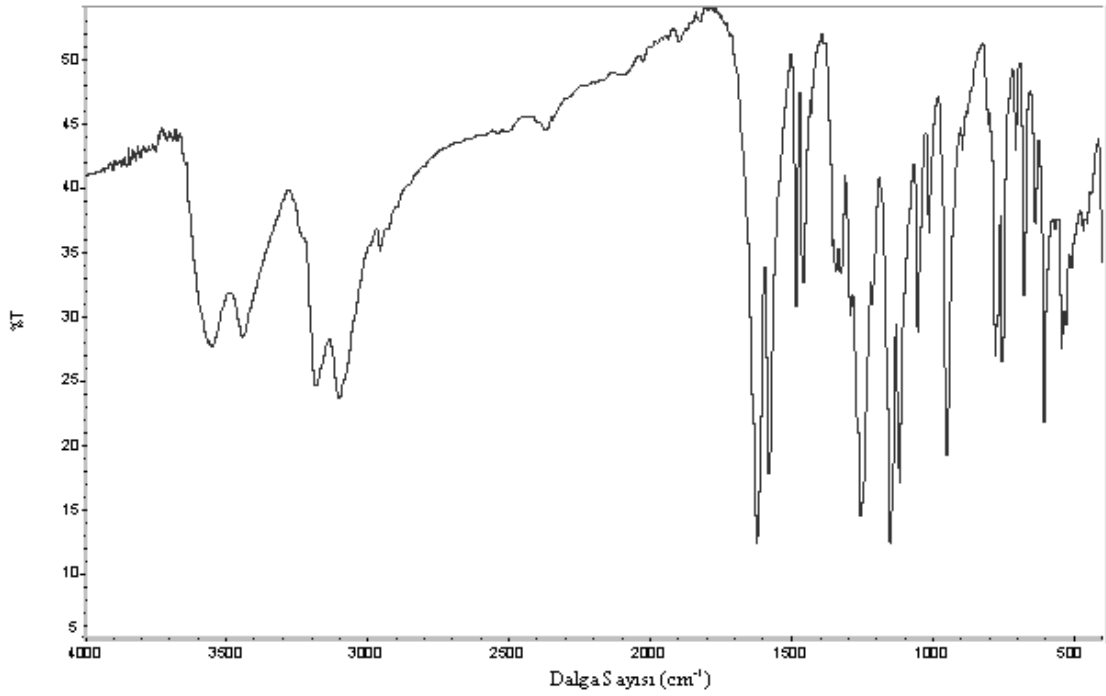
Şekil 3.5. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.6. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.7. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.8. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin IR spektrum

3.6. Termik Analiz Çalışmaları

Termik analiz yöntemlerinde katının özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçüm esnasında sıcaklık programlı bir şekilde değiştirilir. Termik analiz yöntemi birkaç yöntemin genel adıdır. Bu yöntemlerden termogravimetri de (TG) kontrollü bir sıcaklık programı ile maddenin ağırlık kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analiz madde miktarındaki değişimle ilgili bilgi verir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin bozunmasıdır. Diferansiyel termik analiz (DTA) yönteminde ise numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Madde sıcaklığın artırılmasıyla tepkimeye girer buharlaşma, süblimleşme, sinterleşme veya bozunma gibi değişimlere uğrar. DTA eğrileriyle bu değişim tepkimelerinin endotermik ya da ekzotermik olduğunu belirler.

Sentezlenen komplekslerden üçünün eşzamanlı TG ve DTA eğrileri kuru hava atmosferinde, birinin ise durgun hava atmosferinde, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ dak}^{-1}$ ısıtma hızı uygulanarak Seiko SII Exstar TG/DTA 6200 termik analiz cihazında alındı. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler Çizelge 3.5' de özetlenmiştir.

Termik analiz çalışması yapılan dört kompleksin termik analiz eğrileri Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12' de görülmektedir. Su içermeyen *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ ve *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ bileşikleri iki basamakta bozunurken, iki suya sahip olan *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O ve *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O yapıları üç basamakta bozunmaktadır. Koordinasyon küresinin içinde yer alarak metale koordine olan ampy ve aepy ligantlarının yapıdan uzaklaşması DTA eğrilerinde endotermik olarak gözükmemektedir. Termik analiz eğrileri incelendiğinde sac iyonunun ampy ve aepy yapıdan uzaklaşmadan bozunmaya başladığı gözlenir. Bu nedenle de TG eğrilerinde sac ve ligantların bozunmaları basamakları birbirlerinden net olarak ayırt edilemediği görülmektedir. Sac iyonunun bozunması DTA grafiğinde büyük ve belirgin bir ekzotermik pik olarak ortaya çıkar ve bu sakkarinat anyonu için karakteristiktir (İçbudak ve ark. 1998, Yılmaz ve ark. 2002b, 2006, 2007).

Pt(II) komplekslerinde termik analiz $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında metalik Pt kalarak sonlanır. Pd(II) komplekslerinde ise kalan ürün önce PdO' dur. PdO' nun bozunmasının ardından

kalan son ürün metalik palladyumdur. Tüm komplekslerin termik analiz verileri alt başlıklar halinde verilmiştir.

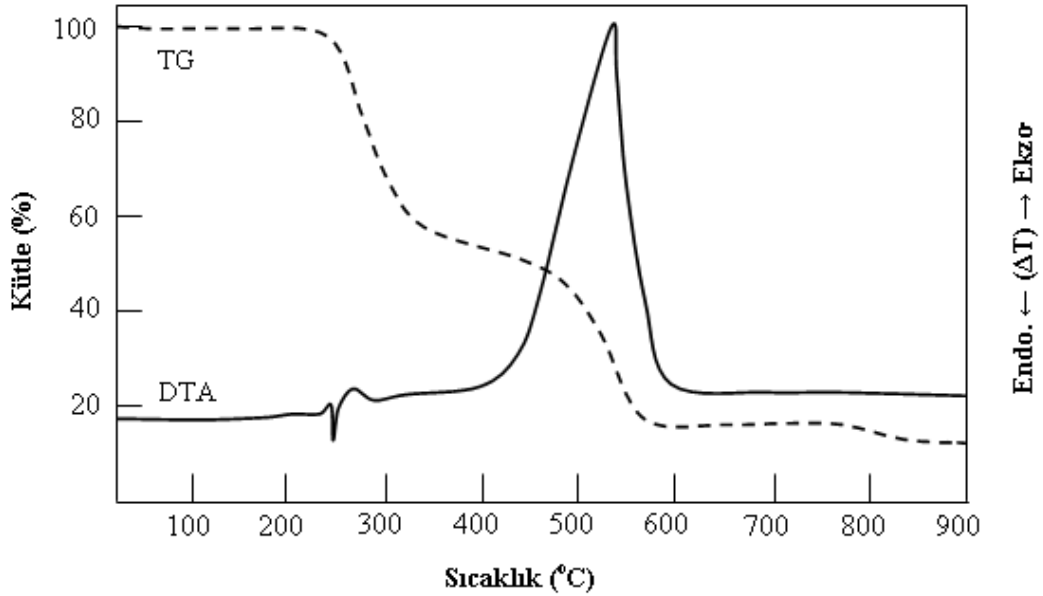
Çizelge 3.5. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleksler	Sıcaklık Aralığı (C°)	DTA Maks	Ayrılan Grup	Toplam Kütle Kaybı (%)		Kalan Madde
				Hesap	Bulunan	
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂	224–585	248(+) 536(-)	2(ampy) +2(sac)	84,5	81,9	PdO
	772–844	819(+) 295(+)		2,6	3,2	Pd
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂	275–537	447(-) 471(-)	2(ampy) +2(sac)	74,9	75,7	Pt
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	25–200	139(+) 222(+)	2(H ₂ O)	4,8	4,6	[Pd(aepy) ₂](sac) ₂
	220–518	232(+) 256(+) 474(-)	2(aepy) +2(sac)	81,0	78,6	PdO
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	750–827	809(+)	2(H ₂ O)	2,1	2,6	Pd
	25–125	68(+)		4,3	5,0	[Pt(aepy) ₂](sac) ₂
	190–440	220(+) 270(-)	2(aepy)	72,4	71,6	Pt
		292(+) 391(-)	+2(sac)			

(+):Endotermik; (-):Ekzotermik

3.6.1. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin termik analizi

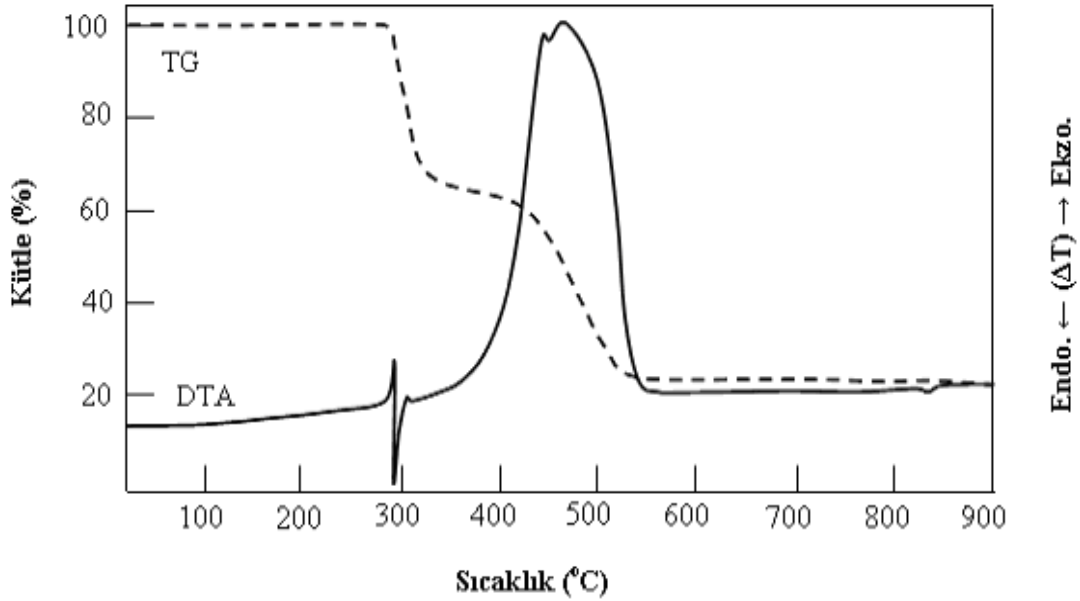
trans-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 3.9' da görülmektedir. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksi su içermediğinden 230 °C ye kadar herhangi bir kütle kaybı görülmez. 230–587 °C arasında ampy ve sac bozunmaktadır. Sakkarinat' in karakteristik piki 536 °C de kuvvetli ekzotermik olarak gözlenmektedir. Termik analiz eğrisi incelendiğinde 350 °C de % 45' lik, 500 °C' de ise % 57' lik kütle kayıplarını gösteren basamaklar göze çarpsa da bunlar birbirlerinden ayrı değerlendirilemez. Sakkarinat ampy ligandı yapıdan tamamen uzaklaşmadan bozunmaya başladığından ampy ile sac' ın toplam kütleleri ile yorum yapılabilir. İki yapı toplam olarak % 84,5 lik (hesaplanan % 83,5) kütle kaybı ile ayrılır. Kalan ürün 780 °C de önce % 16,3 (hesaplanan % 17,8) ile PdO iken 850 °C' de elde edilen son ürün ise % 13,1'lik (hesaplanan % 15,5) kütle yüzdesi ile metalik palladyumdur.



Şekil 3.9. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin termik analiz eğrileri

3.6.2. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin termik analizi

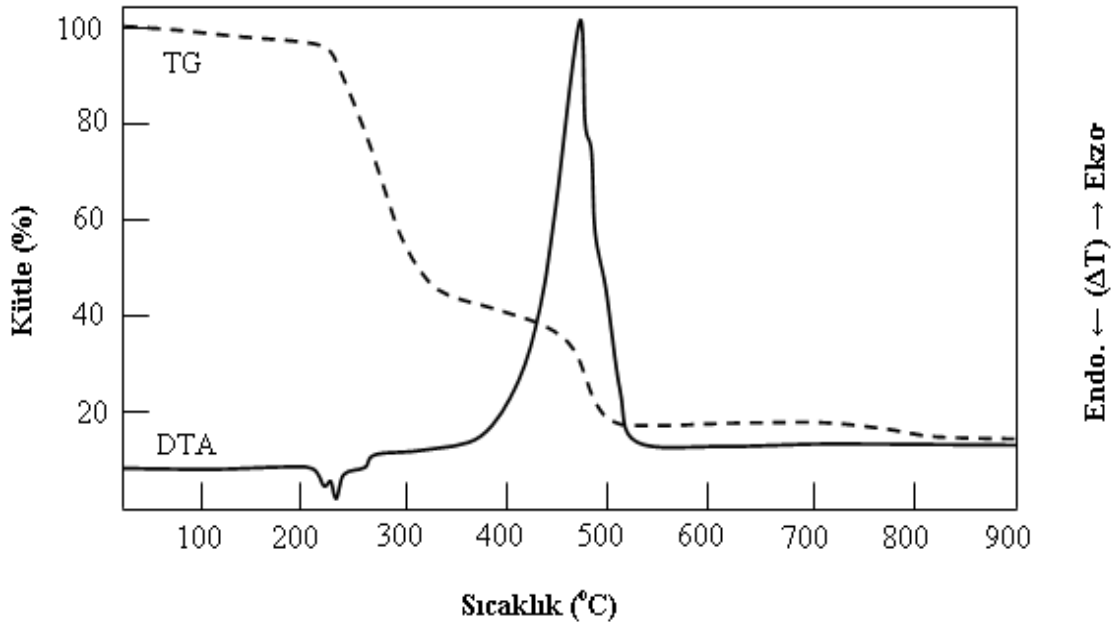
Termik analiz eğrisi Şekil 3.10' da görülen *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksi de *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksi gibi su içermemektedir. Kompleks 310 °C ye kadar kararlı olup 310 °C 'de bozunur. İlk kütle kaybı 273 °C de gözlenmeye başlar 320 °C de % 32 lik ve 450 °C de % 43' lük kütle kayıplarını gösteren basamaklar görülse de, sakkarinat, ampy ligantı yapıdan ayrılmadan bozunmaya başladığından iki yapının toplam kütlelerini hesaplamak daha doğru olur. Ampy ve sac ligantlarının % 75,9' luk (hesaplanan % 74,9) toplam kütle kaybı ile ayrıldığı gözlenir. Sakkarinatın bozunmasına ait ekzotermik pik 447 ve 470 °C de iki maksimum vererek ortaya çıkmıştır. Analiz *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinden farklı olarak oksit bileşiği vermeden % 23,5 (hesaplanan % 25,2) metalik Pt kalmasıyla sonlanır.



Şekil 3.10. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin termik analiz eğrileri

3.6.3. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin termik analizi

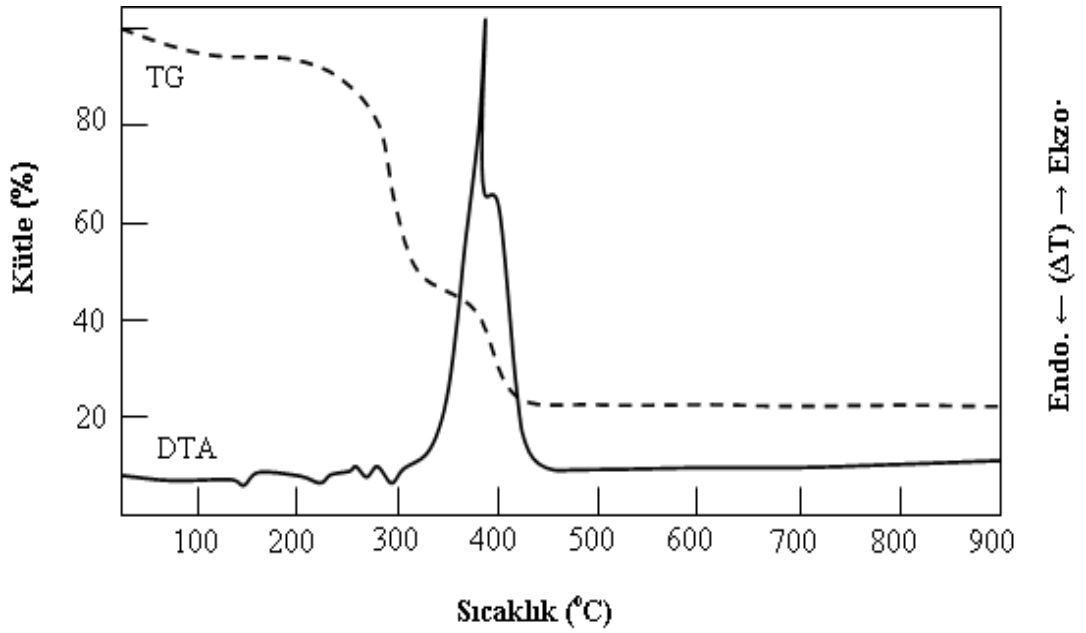
trans-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 3.11' de verilmiştir. TG eğrisinde suyun % 4,6 lık (hesaplanan % 4,8) kütle kaybıyla ayrıldığı görülür. Kompleks 230°C' ye kararlı olup 230°C' de bozunmaktadır. Sakkarinatın ayrılması DTA grafiğinde 474 °C de keskin ekzotermik pik ile gözükmemektedir. 260–530 °C arasında ile önce aepy bozunmaya başlar, aepy tamamen yapıdan uzaklaşmadan sac bozunmaya başlamaktadır. 320 °C de % 58 lik kütle kaybı gözlenir. 530 °C de aepy ile sac 'ın toplam % 78,6' lık (hesaplanan % 81) kütle kaybı gözlenir. Kalan ürün % 17 (hesaplanan % 16,3) ile PdO, onun bozunmasının ardından son ürün % 14,3 (hesaplanan % 14,2) ile metalik palladyumdur.



Şekil 3.11. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

3.6.4. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin termik analizi

Şekil 3.12' de termik analiz eğrisi verilen *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinden ilk basamakta % 5,2' lik (hesaplanan % 4,3) kütle kaybı ile su ayrılır. 145 °C de yapının eridiği gözlenir. 270°C de % 15, 310°C de % 50' lik ve 390°C de 60' lık kütle kayıpları gözlenir. 125-443 °C arası aepy ve sac toplam % 71,6' lık (hesaplanan % 72,5) kütle kaybı ile yapıdan ayrılır. 392°C de karakteristik sac piki gözlenir. Kalan ürün ise % 23,2 (hesaplanan % 23,2) metalik Pt' dir.



Şekil 3.12. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

3.7. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Daha önce belirtildiği gibi literatürdeki metal-sakkarinat kompleksleri incelendiğinde sac' ın ligant olarak, tamamlayıcı iyon olarak bazı kompleksler de ise hem ligant hem de tamamlayıcı iyon olarak bulunabildiği görülür. Sakkarinatın koordinasyon küresinin dışında yer alarak tamamlayıcı iyon olarak yer bulduğu birçok yapı daha önce rapor edilmiştir. Molekül içi H-bağları sakkarinat ile metali koordine eden ligantlar arasında oluşur. Literatürde bazı yapılarda bir, bazılarında ise birkaç çeşit H-bağı oluşumu görülür (Baran ve Yılmaz 2006).

Uygun tek kristali elde edilen dört kompleksin de yapısı X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapıları Şekil 3.13, 3.15, 3.17 ve 3.19' da, kristal yapıdaki istiflenmesi Şekil 3.14, 3.16, 3.18 ve 3.20' de verilmektedir.

Komplekslerde Pd(II)/Pt(II) nötral olan ampy/aepy ligantları ile koordine edilmiştir. Tüm kompleksler PdN₄ ve PtN₄ çevresine sahiptir. Çalışmamızda elde edilen komplekslerden aynı ligantı içeren *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ ile *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂, *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O ile *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O izomorf yapıdadırlar. İki sac anyonunun birinci koordinasyon küresinin dışında kalarak yük denkliliğini sağladığı görülür. Sac anyonlarının her komplekste koordinasyon küresindeki ligantlarla farklı H-bağları oluşturarak molekül içi bağ yaptığı gözlemlendi. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.7.1. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi

P-1 uzay grubuna sahip *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.13' te verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.6' da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 3.7' de yer almaktadır.

Pd(II) iyonları çift dişli bir ligant olan ampy ile koordine edilir. 2 ampy ligandı Pd(II) iyonunu piridin halkasındaki azot ve amin grubundaki azot atomları koordine eder. 2 ampy ligandı birbirlerine *trans* konumda yer almaktadır. Merkez atomun aynı ligantla yaptığı iki bağın arasındaki açı 82,04°, ampy ligandının piridin halkasındaki azot ile diğer ampy' nin amin azotuyla yaptığı açı 97,96° olarak ölçülmüştür. Ligantlar ile merkez atom arasındaki açı 90°' den farklı olduğundan yapı bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Piridin halkası içeren iki çift dişli ligantın koordinasyonu sonucu metal etrafında oluşan dört halkalı yapı gözlenir. Pd-N_(py) arasındaki bağ uzunluğunun 2,015 Å, Pd-N_(NH₂) bağ uzunluğunun 2,053 Å olduğu gözlenir. Çalışmadaki bağ uzunluğu değerleri ampy ligantının kompleks oluşturduğu diğer geçiş metalleri ile arasındaki bağ uzunluklarından biraz daha kısa olduğu görülmektedir. [Pb(ampy)(μ-sac)₂] kompleksinde bu uzunluklar Pb-N_(py) için 2,481 Å, Pb-N_(NH₂) için 2,443 Å ölçülmüştür (Yılmaz ve ark. 2004d). Aynı ligantın yer aldığı koordinasyon sayısı altı olan [Cd(sac)(ampy)₂] kompleksinde ise Cd-N_(py) için 2,131 Å, Cd-N_(NH₂) için 2,315 Å bulunmuştur (Yılmaz ve ark. 2004c). Ampy' nin koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak bulunan iki sac anyonunun azot atomu üzerinden amin gruplarıyla hidrojen bağı yaptığı görülmektedir. Aynı sac anyonları azot üzerinden etkileştiği grubun aksi yönündeki amin grubu ile sülfonil oksijeni üzerinden hidrojen bağı yapmaktadır. Böylece yan yana sıralanan ve üst üste paralel olarak bağlanan iki boyutlu supramoleküler bir yapı oluşturmaktadır (Şekil 3.14).

Çizelge 3.6. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksine ait kristalografik veriler

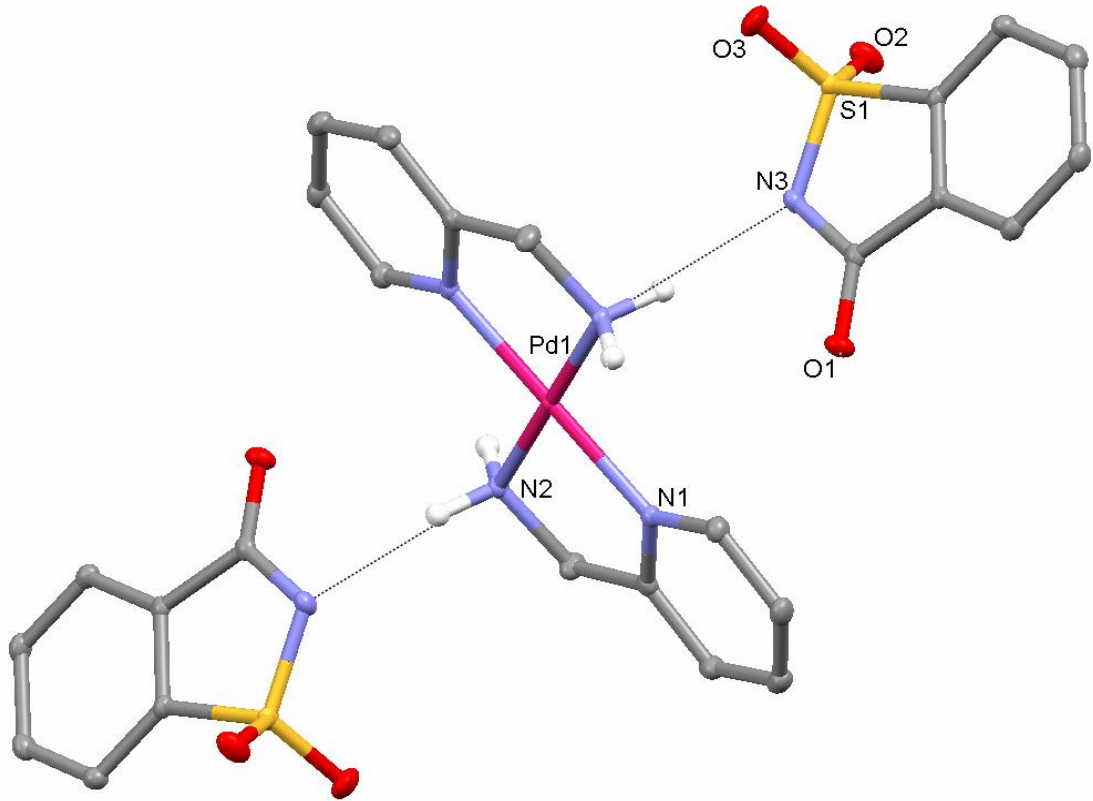
Kimyasal formül	C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₆ PdS ₂
Formül ağırlığı	687,3
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7,392(5)
<i>b</i> (Å)	8,090(4)
<i>c</i> (Å)	9,088(5)
α (°)	97,0(4)
β (°)	99,09(4)
γ (°)	102,38(5)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	643,3(6)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	1
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1,72
Elektron sayısı (<i>F</i> ₀₀₀)	348
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,40
Kristal boyutları (mm)	0,540x0,297x0,215
X-ışını ve dalga boyu	MoK α , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	100(2)
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{mak.}	0,847/ 0,938
<i>R</i> _{int}	0,0312
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-10/10; -11/11; -13/13
θ _{min} / θ _{mak.} aralığı (°)	2,95/29,09
Toplanan yansıma sayısı	14165
Bağımsız yansıma sayısı	3179
Parametre sayısı	187
<i>R</i> ; <i>R</i> _w (<i>I</i> > σ (<i>I</i>))	0,0520; 0,0200
<i>S</i>	1,076
$\Delta\rho$ _{min} / $\Delta\rho$ _{mak.} (e/ Å) ³	-0,625/0,449

Çizelge 3.7. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

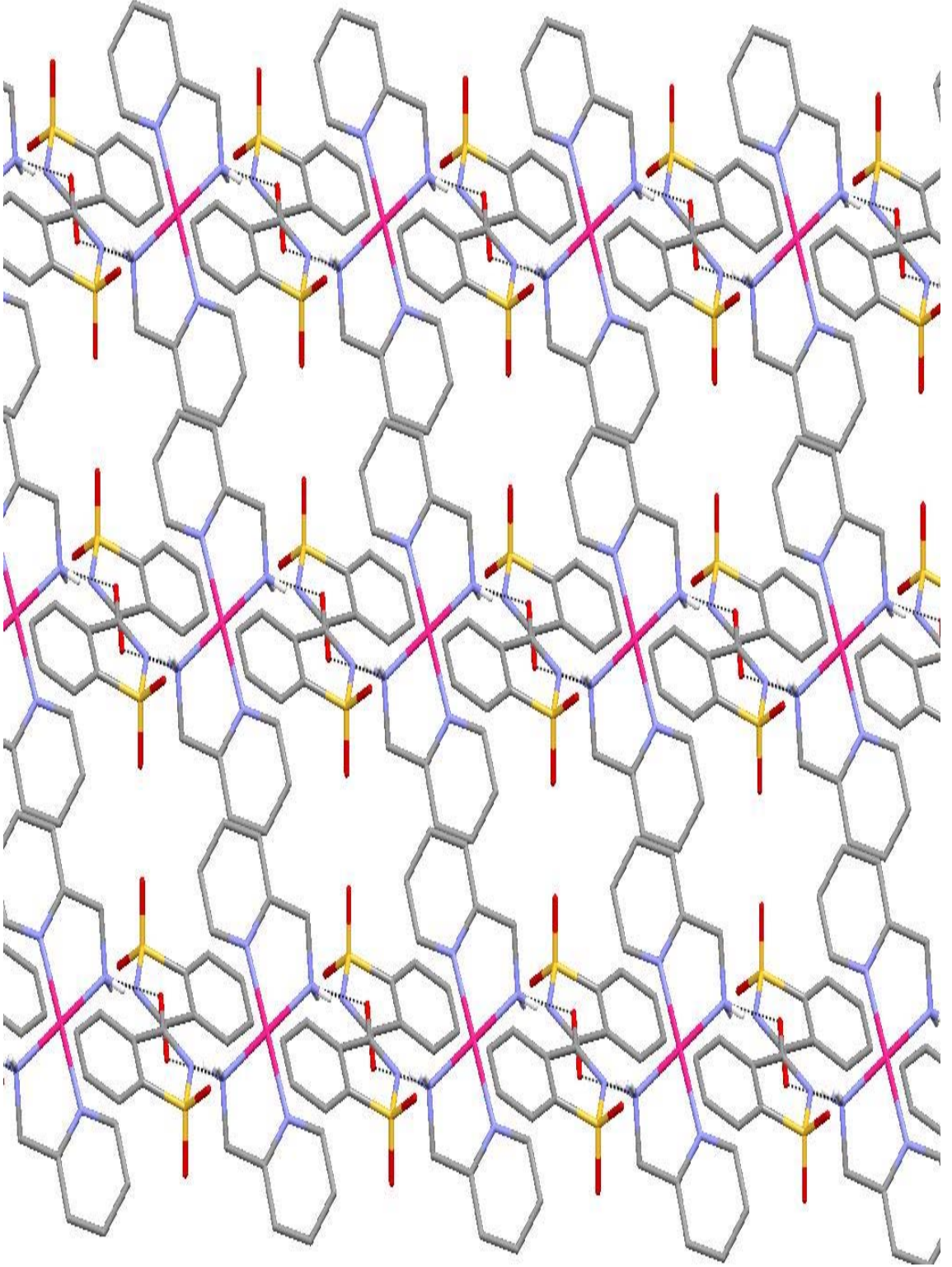
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
Pd1–N1	2,015(13)	N1–Pd1–N1	180,00(3)
Pd1–N2	2,037(13)	N2–Pd1–N2	180,00(3)
		N1–Pd1–N2 ⁱ	82,04(5)
		N1–Pd1–N2	97,96(5)

Hidrojen Bağları				
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N2–H1A···O1	0,90	1,94	2,831(17)	168
N2–H1B···N3 ⁱⁱ	0,90	2,09	2,954(18)	161

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



Şekil 3.13. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı



Şekil 3.14. $trans$ -[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi

3.7.2. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi

[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksi $P2_1/c$ uzay grubuna sahiptir. Molekül yapısı Şekil 3.15' de kristalografik veriler Çizelge 3.8' de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 3.9' da yer almaktadır.

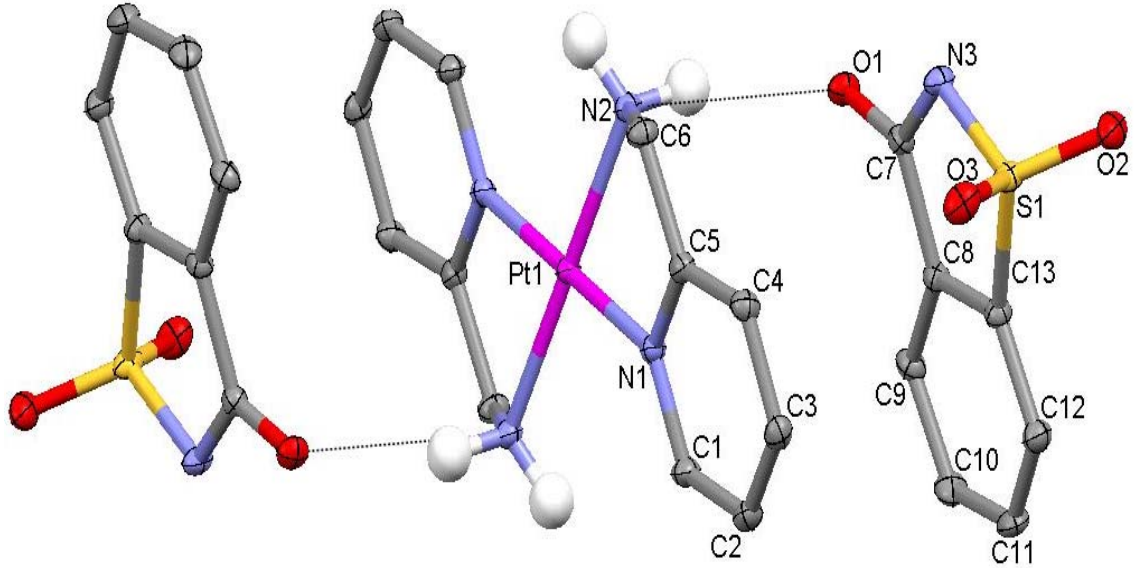
Pt(II) iyonları çift dişli bir ligant olan ampy ile koordine edilir. İki ampy ligantı ile koordine edilen Pt(II)' nin aynı ligantla yaptığı açı 79,8 Å, karşılıklı ligantlar arasındaki açı 100,17 Å olarak ölçülmüştür. Yapı bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Ampy ligantları birbirine *trans* konumda yer alır. Piridin halkasındaki amin grubunda yer alan azot atomları ile çift dişli ligant özelliği gösteren iki ampy ligantının koordinasyonu sonucu metal etrafında dört halkalı yapı gözlenir. Piridin halkası her iki ampy ligantı ve Pt(II) ile aynı düzlemde yer alır fakat amin gruplarındaki azotlar 0,536 Å' luk bir sapma gösterirler. Pt(II) iyonu ile azot atomları arasında Pt-N_(py) 2,017 Å ve Pt-N_(NH₂) 2,051 Å uzunluğunda bağlar oluşur. Aynı ligantın Cd(II) ile yaptığı bağın uzunlukları Cd-N_(py) 2,275 Å ve Cd-N_(NH₂) 2,420 Å gözlenmiştir (Yılmaz ve ark. 2004c). Daha önce ampy ligantının köprü olarak yer aldığı [Pt₂(μ-ampy)₂(C₆F₅)₄] kompleksinin X-ışını kırınımı kristalografik verileri rapor edilmiştir (Casas ve ark. 2008). Bu komplekste köprü oluşturan Pt-N_(py) bağları için ölçülen 2,102 Å ve 2,069 Å, Pt-N_(NH₂) bağları için ölçülen 2,177 Å ve 2,169 Å değerleri [Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksindeki bağlardan biraz daha uzundur. Buna ek olarak Pt(II)' nin ampy gibi piridin halkası içeren bir ligant olan 4-hidroksimetilpiridin ile oluşturduğu Pt-N_(py) bağının uzunluğu 2,048 Å ile incelenen komplekste 2,017 Å değeri uyumludur. Koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak iki sac anyonu ampy ligantları arasında hidrojen bağı oluşmuştur. Sac' ın fenil halkası ile ampy arasında $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri gözlenir. Halkaların düzlem içi uzaklıklarının 3,627 Å ve 3,680 Å olması molekül içi aromatik etkileşimleri artırır. Ligantın amin hidrojeniyle sakkarinatın karbonil oksijeni arasında kurulan H-bağı ile amin grubunun diğer hidrojeniyle başka bir sac' ın azot ucu arasındaki H-bağı iki boyutlu supramoleküler yapıyı oluşturur (Şekil 3.16).

Çizelge 3.8. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksine ait kristalografik veriler

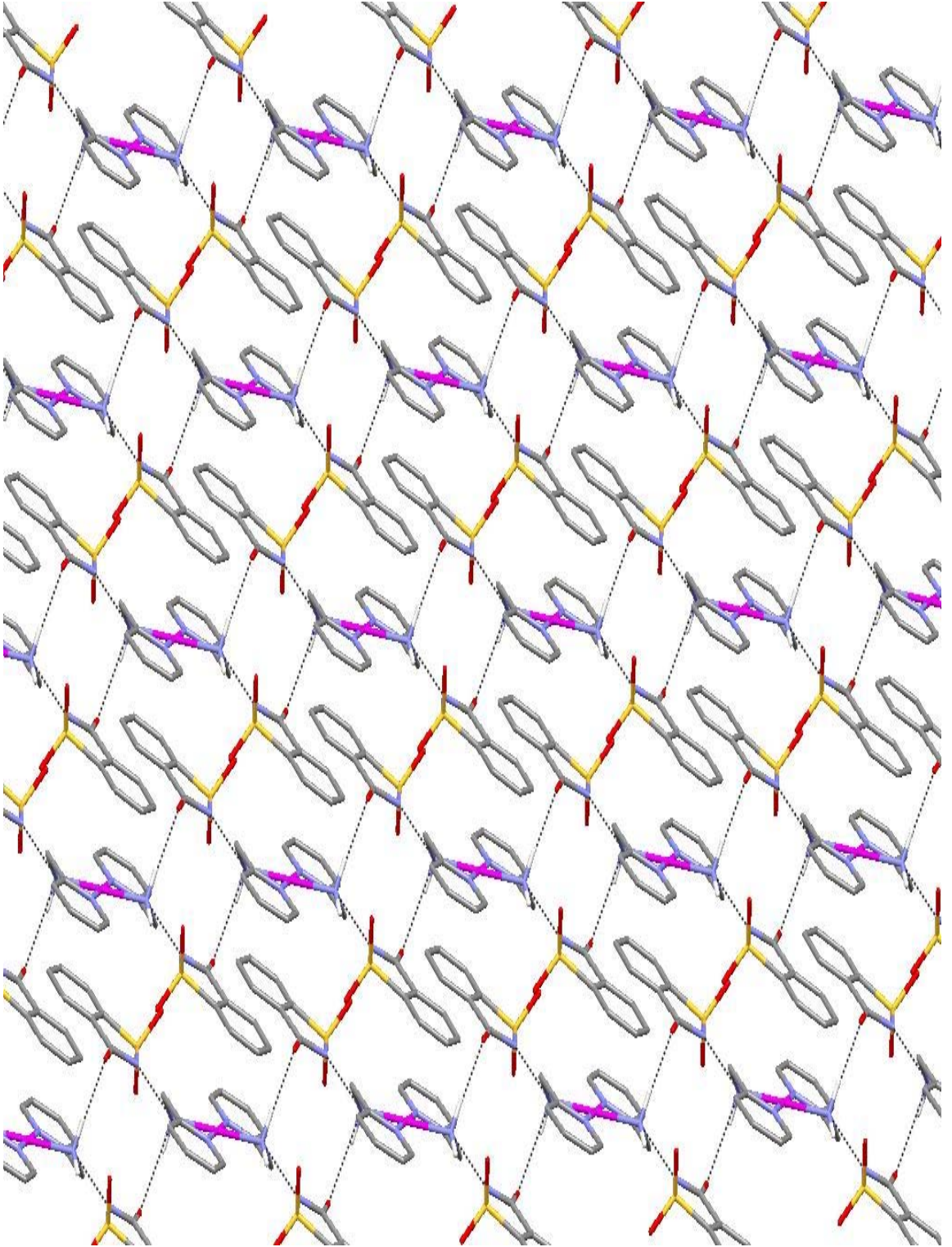
Kimyasal formül	C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₆ S ₂ Pt
Formül ağırlığı	775,72
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7,267(4)
<i>b</i> (Å)	24,071(9)
<i>c</i> (Å)	8,5557(5)
α (°)	90,00
β (°)	118,928(4)
γ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	1302,61(12)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1,692
Elektron sayısı (<i>F</i> ₀₀₀)	760
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	5,603
Kristal boyutları (mm)	0,560x0,413x0,200
X-ışını ve dalga boyu	MoK α , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	150(2)
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{mak} .	0,1055/ 0,3610
<i>R</i> _{int}	0,0527
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-8/9;-30/30;-10/10
θ _{min} / θ _{mak} . aralığı (°)	1,69/26,50
Toplanan yansıma sayısı	9842
Bağımsız yansıma sayısı	2692
Parametre sayısı	187
<i>R</i> ; <i>R</i> _w (<i>I</i> > σ (<i>I</i>))	0,0581; 0,0252
<i>S</i>	1,047
$\Delta\rho$ _{min} / $\Delta\rho$ _{mak} .(e/ Å) ³	-1,657/1,387

Çizelge 3.9. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		
Pt1–N1	2,017(3)	N1–Pt1–N1	180,00(1)	
Pt1–N2	2,051(3)	N2–Pt1–N2	180,00(1)	
		N1–Pt1–N2 ⁱ	79,83(10)	
		N1–Pt1–N2	100,17(10)	
Hidrojen Bağları				
D–H [⋯] A	d(D–H)	d(H [⋯] A)	d(D [⋯] A)	<(DHA)
N2–H2A [⋯] O1 ⁱⁱ	0,90	2,06	2,879(4)	150
N2–H2B [⋯] N3 ⁱⁱⁱ	0,90	2,15	2,979(4)	152
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z$.				



Şekil 3.15. *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı



Şekil 3.16. $trans-[Pt(ampy)_2](sac)_2$ kompleksinin kristal yapıda ac düzlemindeki istiflenmesi

3.7.3. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi

P-1 uzay grubuna sahip *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.13' de verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.10' da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 3.11' de yer almaktadır.

trans-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinde Pd(II) iyonu iki nötral aepy ligantı ile koordine edilmiştir. Aepy gibi iki dişli olan aepy ligantı metale *trans* izomeri oluşturacak düzende bağlanarak iki tane altı üyeli metalosiklik şelat halkası oluşturur. Merkez atomun aynı ligantın iki ucu oluşan bağlar 85,66° lik açı yaparken, karşılıklı yer alan ligantlar arasında 94,34° açı gözlenir. Bu nedenle yapı bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Koordinasyon küresinde iki aepy ligantı yer alırken tamamlayıcı iki sac ve iki su bulunmaktadır. Piridin halkası Pd(II) ile aynı düzlemde bulunmaz 12,46° lik dihedral açı yapar. Kompleksin ölçülen Pd-N_(py) bağı 2,025 Å, Pd-N_(NH₂) bağı 2,050 Å değerleri *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ ve *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ komplekslerinde ölçülen değerlerle uyumludur. Ayrıca daha önce sentezlenen [PdCl(Me)aepy] kompleksindeki Pd-N_(py) 2,053 Å ve Pd-N_(NH₂) 2,009 Å bağ uzunluğu değerleri ile de benzerdir (Ankersmit ve ark. 1996). Sac iyonları sülfonil grubundaki oksijen ile aepy' nin amin grubundaki hidrojen ile H-bağı oluşturur. Aynı sac karbonil oksijeni ile hem [Pd(aepy)₂]²⁺ kationuyla hem de bir su molekülü ile çoklu hidrojen bağı yaparak yapının iki boyutlu geometride devam etmesini sağlar (Şekil 3.18).

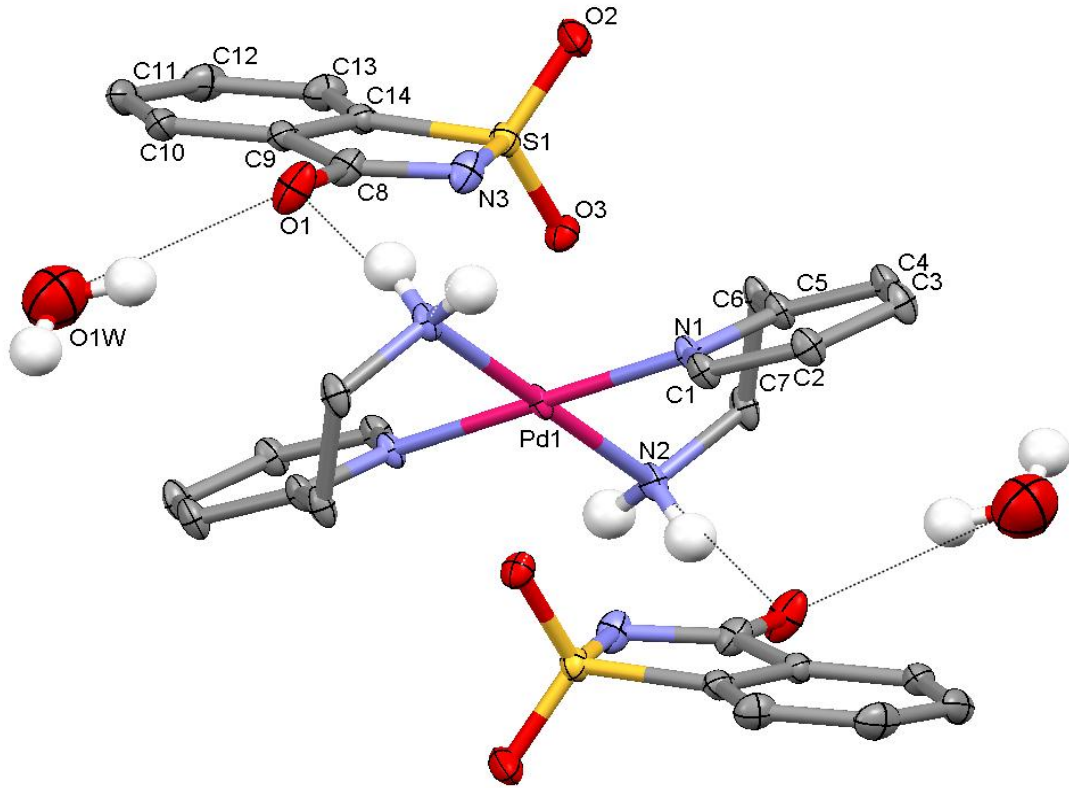
Çizelge 3.10. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C ₂₈ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₂ Pd
Formül ağırlığı	751,14
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7,9287(4)
<i>b</i> (Å)	8,0454(4)
<i>c</i> (Å)	12,5150(7)
α (°)	75,254(4)
β (°)	77,837(4)
γ (°)	75,160(4)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	737,19(7)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	1
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1,692
Elektron sayısı (<i>F</i> ₀₀₀)	384
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,833
Kristal boyutları (mm)	0,480x0,300x0,050
X-ışını ve dalga boyu	MoK α , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, T(K)	150
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{mak} .	0,7401/ 0,9568
<i>R</i> _{int}	0,0235
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-9/9;-10/10;-15/15
θ _{min} / θ _{mak} . aralığı (°)	1,70/26,50
Toplanan yansıma sayısı	7884
Bağımsız yansıma sayısı	3044
Parametre sayısı	211
<i>R</i> ; <i>R</i> _w (<i>I</i> > σ (<i>I</i>))	0,0779; 0,0306
<i>S</i>	1,083
$\Delta\rho$ _{min} / $\Delta\rho$ _{mak} .(e/ Å) ³	-0,737/ 0,553

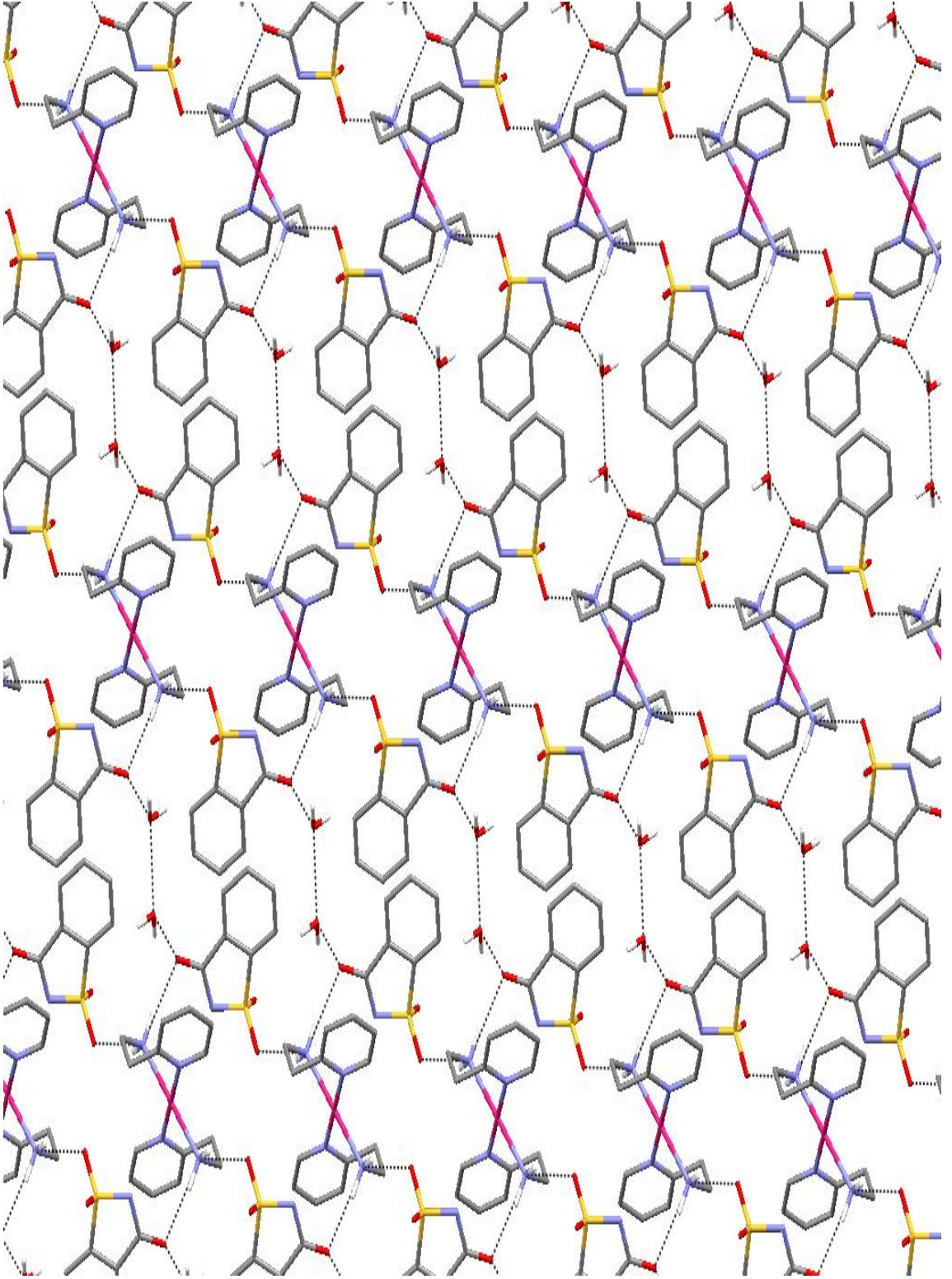
Çizelge 3.11. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		
Pd1–N1	2,025(2)	N1–Pd1–N1	180,00(1)	
Pd1–N2	2,050(2)	N2–Pd1–N2	180,00(1)	
		N1–Pd1–N2 ⁱ	85,66(9)	
		N1–Pd1–N2	94,34(9)	
Hidrojen Bağları				
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N2–H2A···O1	0,90	1,97	2,837(3)	161
N2–H2B···O3 ⁱⁱ	0,90	2,24	3,025(3)	145
O1W–H1W···O2 ⁱⁱⁱ	0,88(2)	2,39 (3)	3,251(7)	167(8)
O1W–H1W···O1	0,88(2)	2,21 (5)	3,001(7)	149(8)

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



Şekil 3. 17. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı



Şekil 3.18. *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi

3.7.4. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O Kompleksinin X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi

Kristal yapısı incelenen son kompleks olan *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin *P*-1 uzay grubuna sahip olduğu belirlendi. Molekül yapısı Şekil 3.15' de verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.12' de, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ise Çizelge 3.13' de yer almaktadır.

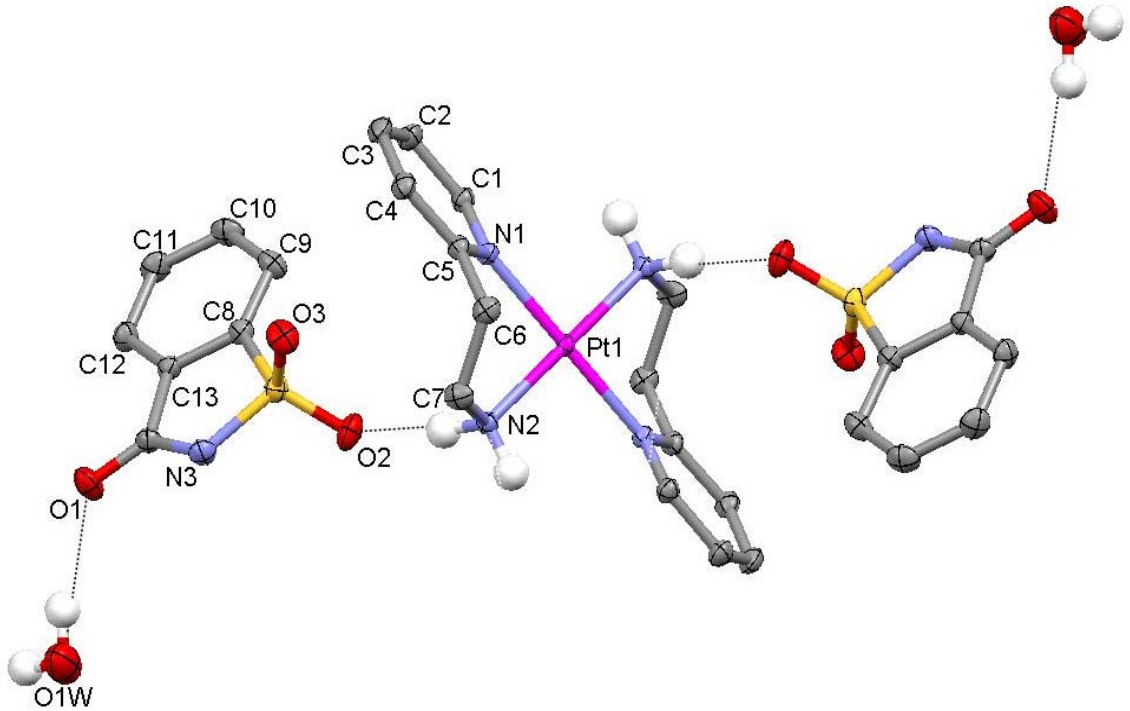
trans-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin Pt(II) iyonunun iki aepy ligantı ile koordine olarak iki tane altı üyeli metalosiklik şelat halkası oluştururken, koordinasyon küresinin dışında iki sac anyonunun ve iki suyun bulunduğu görülür. Merkez atom aynı ligantın iki ucu ile 86,31°, karşılıklı yer alan iki ligant arasında 93,69° lik açı yaptığından yapı bozulmuş kare düzlem geometri gösterir. Piridin halkası Pt(II) ie aynı düzlemde yer alır. Kompleksin aepy ligantı ile arsındaki bağların uzunlukları Pt-N_(py) için 2,018 Å Pt-N_(NH₂) için 2,059 Å ölçülmüştür. Bu değerler *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ kompleksinde ölçülen Pt-N_(py) 2,017 Å, Pt-N_(NH₂) 2,051 Å değerleri ile oldukça uyumludur. Sac anyonunun sülfonil oksijenlerinden biriyle [Pt(ampy)₂]⁺² katyonunun amin grubu arasında H-bağı ve aynı amin grubuyla başka bir sac' ın azot ucu arasında H-bağı olduğu gözlenmiştir. Her sac anyonu karbonil ucuyla iki su molekülü arasında H-bağları oluşturarak supramoleküler yapının iki boyutlu olarak devam etmesini sağlar (Şekil 3.20).

Çizelge 3.12. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksine ait kristalografik veriler

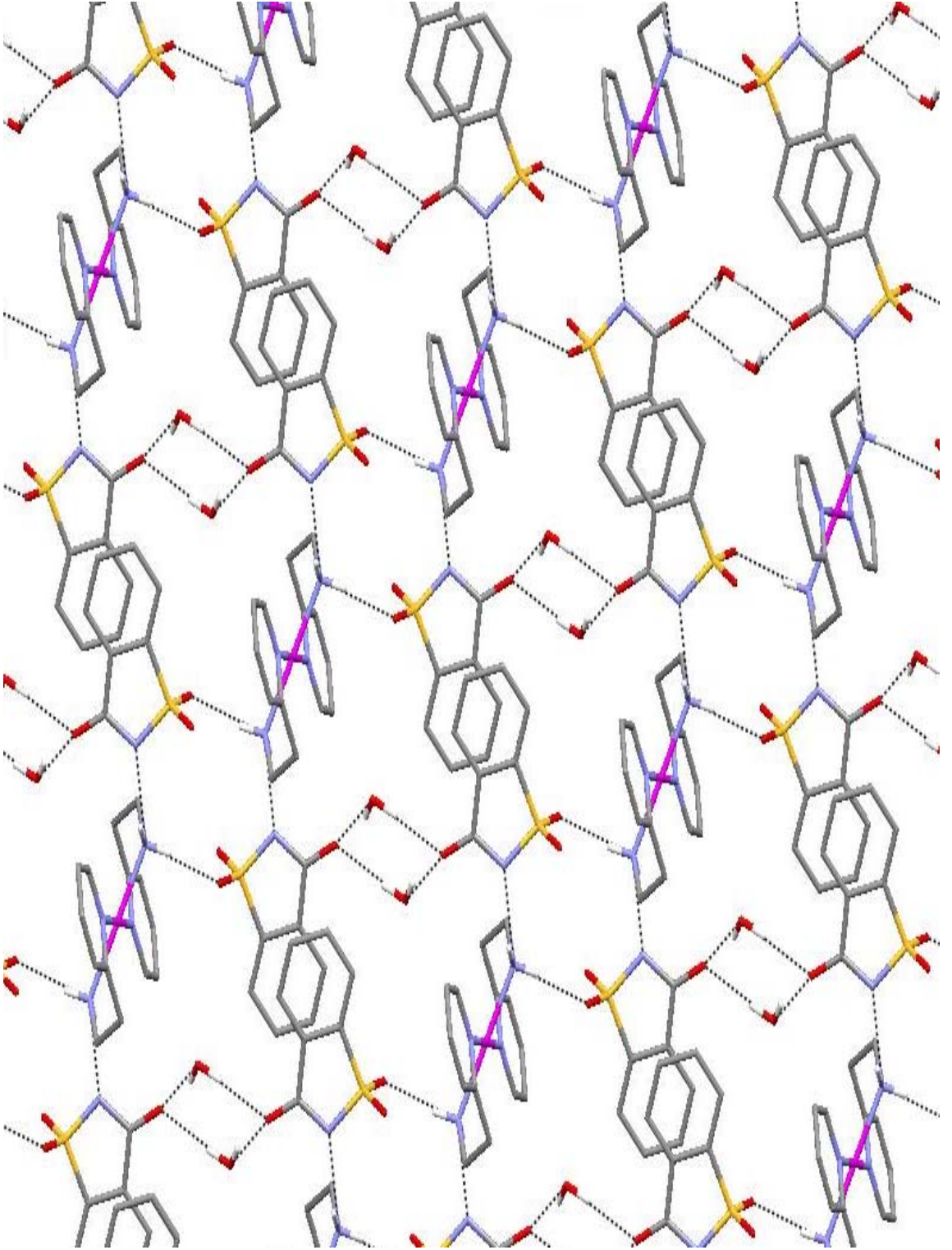
Kimyasal formül	C ₂₈ H ₃₂ N ₆ O ₈ S ₂ Pt
Formül ağırlığı	839,81
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7,6861(10)
<i>b</i> (Å)	8,9917(12)
<i>c</i> (Å)	11,5101(14)
α (°)	94,349(10)
β (°)	91,252(11)
γ (°)	104,882(10)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	765,87(17)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	1
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1,21
Elektron sayısı (<i>F</i> ₀₀₀)	416
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	4,77
Kristal boyutları (mm)	0,540x0,400x0,270
X-ışını ve dalga boyu	MoK α , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{mak} .	0,1682/0,3963
<i>R</i> _{int}	0,0225
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-8/9; -11/11; -14/14
θ _{min} ; θ _{mak} . aralığı(°)	2,35; 26,49
Toplanan yansıma sayısı	11124
Bağımsız yansıma sayısı	3181
Parametre sayısı	211
<i>R</i> ; <i>R</i> _w (<i>I</i> > σ (<i>I</i>))	0,0317; 0,0124
<i>S</i>	1,114
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$.(e/ Å) ³	-0,701/0,472

Çizelge 3.13. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		
Pt1–N1	2,018(15)	N1–Pt1–N1	180,00(1)	
Pt1–N2	2,059(14)	N2–Pt1–N2	180,00(1)	
		N1–Pt1–N2 ⁱ	86,31(6)	
		N1–Pt1–N2	93,69(6)	
Hidrojen Bağları				
D–H···A	d(D–H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N2–H2A···O2	0,90	2,04	2,942(2)	172
N2–H2B···N3 ⁱⁱ	0,90	2,22	3,013(2)	146
O1W–H1W···O1 ⁱⁱⁱ	0,90(4)	2,03(2)	2,929(3)	174(5)
O1W–H2W···O1	0,88(6)	2,21 (6)	3,001(7)	164(5)
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $x-1, y+1, z$.				



Şekil 3.19. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatılan molekül yapısı



Şekil 3.20. *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin kristal yapıda bc düzlemindeki istiflenmesi

3.8. Floresans Çalışmaları

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund kuralına göre yerleşimi ile ortaya çıkar. Bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini kısaca temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir, böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak luminesans denir.

Atom veya moleküllerin elektronları, orbitallere spinlere ters olarak yerleşmiş ise, bu hale singlet hal, orbitalleri her birinde tek elektron varsa dublet hal, iki ayrı orbitalde spinleri birbirine paralel birer elektron varsa triplet hal ortaya çıkar. Singlet, dublet ve triplet haldeki bir sistem temel enerji düzeyinde bulunabileceği gibi, uyarılmış enerji düzeyinde de bulunabilir. Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans ($h\nu_2$) denir.

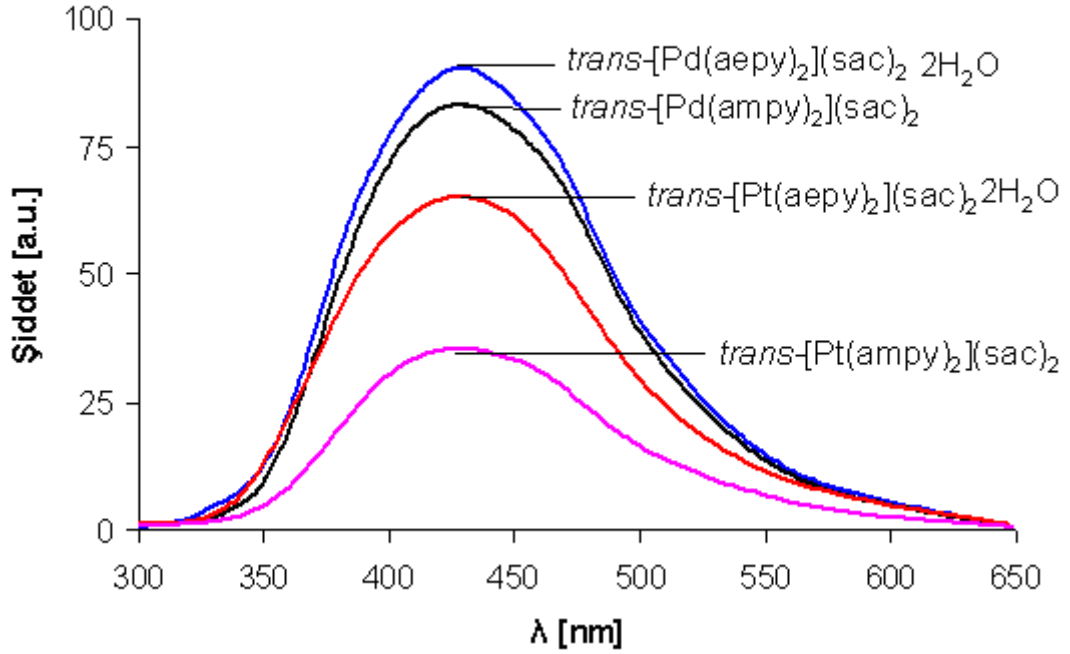
Floresans ölçümlerinde UV ve görünür bölgede ışık yayan bir ışık kaynağından gelen ışık bir monokromatörden geçtikten sonra örneğe gönderilir. Örnekten kaynaklanan ışığa genellikle uyarıcı ışığa göre 90° lik bir açıdan toplanarak detektöre ulaşır. Işık kaynağı olarak civa ark lambası veya ksenon gaz boşalım lambası kullanılır. Örnek kapları ise kuarz veya silika olmalıdır (Yıldız ve ark. 1997).

Kompleksler ile ampy, aepy ligantları ve Nasac' ın floresans özellikleri hazırlanan 1×10^{-3} M sulu çözeltilerinden ölçülmüştür. Komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 3.17' de verilmektedir ve kompleksler ile ligantların ekzitasyon ve emisyon dalga boyları ise Çizelge 3.13 te gösterilmektedir. Komplekslerin spektrumları incelendiğinde emisyon spektrumlarının birbirine benzerlik gösterdiği görülmektedir. *trans*-[Pd(ampy)₂](sac)₂ kompleksi ile *trans*-[Pd(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin 294 nm' de uyarılmakta ve 432 nm' de emisyon göstermektedir. Aynı benzerlik *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ ve *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O kompleksleri içinde gözlenir. Bu iki

kompleksin ekzitasyon dalga boyu 297 nm iken, emisyon dalga boyu *trans*-[Pt(ampy)₂](sac)₂ için 429 nm, *trans*-[Pt(aepy)₂](sac)₂·2H₂O için 427 nm olarak gözlenir.

Çizelge 3.14. Komplekslerin ve ligantların Ekzitasyon ve Emisyon dalgaboyları

Yapı	Ekzitasyon	Emisyon
<i>Nasac</i>	287 nm	429 nm
<i>ampy</i>	334 nm	414 nm
<i>aepy</i>	360 nm	540 nm
<i>trans</i> -[Pd(ampy) ₂](sac) ₂	294 nm	432 nm
<i>trans</i> -[Pt(ampy) ₂](sac) ₂	297 nm	429 nm
<i>trans</i> -[Pd(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	294 nm	432 nm
<i>trans</i> -[Pt(aepy) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	297 nm	427 nm



Şekil 3.21. Komplekslerin emisyon spektrumları

Literatürde daha önce floresans özellikleri çalışılan ampy veya aepy ligantı içeren karışık ligantlı Cd(II) kompleksleri bulunmaktadır (Chattopadhyay ve ark. 2008). Bu çalışmada metanol çözeltileri hazırlanan karışık ligantlı ampy ve aepy Cd(II) komplekslerinin emisyon dalga boyları 419-449 nm arasında değerler almaktadır. İncelenen karışık ligantlı Cd(II) komplekslerindeki geçişlerin aromatik halkalardan kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu belirtilmiştir. Çalışmamızda yer alan Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin emisyon dalga boyları literatürdeki değerler ile benzerdir. Komplekslerde gözlenen emisyon bantlarının komplekslerin yapısında yer alan ligantların aromatik halkalarından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu düşünülmektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada ampy ve aepy içeren dört adet yeni karışık metal-sac kompleksleri sentezlenerek, bu komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi teknikleri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla belirlendi. Bunlara ek olarak komplekslerin luminesans özellikleri araştırıldı.

Kompleksler çok yüksek olmayan verimlerle elde edilmiş ve havaya karşı kararlıdır. Kompleksler suda ve ısıtıldıklarında metanolde ile etanolde iyi çözüldükleri, diğer yaygın çözeltilerde çözünmedikleri görülmüştür.

Sentezlenen tüm komplekslerin termik analiz çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde, yapısında su bulunan komplekslerin yapılarından öncelikle suyun uzaklaştığı, ardından ligantların uzaklaşmaya başladığı fakat ligantlar yapıdan tamamen uzaklaşmadan sac gruplarının da bozunmaya başladığı ve bu iki basamağın birbirine karıştığı gözlenir. Pd(II) komplekslerin de önce PdO oluştuğu, son basamakta metalik Pd kaldığı, Pt(II) komplekslerinin ise oksit bileşiği oluşturmadan son bozunma ürünü olarak metalik Pt verdiği belirlendi.

Uygun tek kristalleri elde edilen dört kompleksin kristal yapıları X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatıldı. Komplekslerin monoklinik ve triklinik sistemde kristallendikleri belirlendi. Kristal örgüdeki H-bağları açıklandı. Tüm komplekslerin bozulmuş kare düzlem geometriye sahip olduğu, ampy ve aepy ligantlarının çift dişli olarak koordine olarak koordinasyon küresini tamamladığı görülmüştür. Sakkarinat anyonları tüm yapılarda tamamlayıcı iyon olarak yer almıştır.

Bu çalışmanın sonuçları özetlenecek olursa Pd(II) ve Pt(II) iyonlarının ampy ve aepy ligantları ile tamamlayıcı iyon olarak sac içeren kompleksleri ilk kez oluşturuldu. Ampy ve aepy ligantlarının 1:2 mol oranında tepkimeye girdiğini, sakkarinat anyonunun ikincil ligant olarak koordinasyon küresinin içinde yer almadığı, tamamlayıcı iyon olarak komplekslerde buldukları belirlendi. Bu komplekslerin tümünün tek kristali elde edildi.

Elde edilen bulgular ışığında gelecekte yapılacak çalışmalar için şunlar önerilebilir.

- ❖ Elde edilen komplekslerin biyolojik aktivitelerini ve elektrokimyasal davranışlarını araştırmak.
- ❖ Sakkarinatın aynı ligantlarla karışık ligant olarak metale koordine olduğu kompleksler sentezlemek.
- ❖ Azot uçlu ligantlar seçilerek karışık ligantlı kompleksler elde etmek.

Tezden elde edilen sonuçlar aşağıdaki kongre ve uluslararası dergi aracılığıyla paylaşılmıştır.

- ❖ **Ahsen ERTEM, Veysel T. YILMAZ.** ‘2-(Aminometil)piridin ve 2-(Aminoetil)piridin içeren Pt(II) ve Pd(II) sakkarin komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi.’ II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16–19 Mayıs 2009, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ, Poster sunumu (P-10).
- ❖ **Veysel T. YILMAZ, Ahsen ERTEM, Emel GÜNEY, Orhan BÜYÜKGÜNGÖR.** 'Palladium(II) and Platinum(II) Saccharinate Complexes with 2-Aminomethylpyridine and 2-Aminoethylpyridine: Synthesis, Characterization, Crystal Structures and Thermal Properties. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* (Basımda).

KAYNAKLAR

<http://chemcases.com/cisplatin> Erişim tarihi: 30.07.2009. Konu: Cisplatin; The Invention of an Anticancer Drug

<http://wikipedia.com/cisplatin> Erişim tarihi: 14.07.2009. Konu: Saccharin; Properties, History, Chemistry, Saccharin and government regulation, Saccharin and cancer.

AGER, D.J. D .P., PANTALEONE, S. A. HENDERSON, A. R. KATRITZKY, I. PRAKASH. D.E. WALTERS. 1998. Commercial, Synthetic Nonnutritive Sweeteners, *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 37, 1802-1817.

ALLEN, M.J., E. BAYLAND, C. E. DUKES, E.S. HORNING, J.G. WATSON. 1957. Cancer of the urinary bladder induced in mice with metabolities of aromatic amines and tryptophan, *Brit. Journal of Cancer*, 11, 212.

ANDERSON, J. ve B. DESKINS. 1995. The Nutrition Bible, William Morrow and Company.

ANKERSMIT, H.A., N. VELDMAN, A. L. SPEK, K. ERIKSEN, K. GOUBITZ, K. VRIEZE, G. KOTEN. 1996. Amine-thioether and amine-pyridine complexes of palladium(II) and the reactivity of the methyl complexes towards CO and allenes, *Inorg. Chim. Acta*, 252, 203-219.

BAMGBOYE, T.T. 1988. Synthesis Stereochemistry and Inhibition of Tumor-cell Transplantability by The Iron and Copper-Complexes of 2-aminomethylpyridine and 2-(2'-Aminomethyl)pyridine, *Inorg. Chim. Acta-Bioinorg. Chem.*, 151, 4 291-295.

BARAN, E.J., C.C. WAGNER, M. ROSSI, F.CARUSO. 2000. Crystal Structure and IR spectrum of Diaqua(*o*-phenanthroline) bis(saccharinato), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 701-705.

BARAN, E.J., C.C. WAGNER, M. ROSSI, F.CARUSO. 2001. Characterization of Thallium(I) Saccharinate an unprecedented Coordination of the Saccharinate Ligand *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, 85-89.

BARAN, E.J. ve V.T. YILMAZ. 2006. Metal complexes of saccharin. *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1981-1999.

BRUNNER, H., G. NERL, E. VONANGERER, 1991. Antitumor-active Platinum(II) Complexes With Substituted 2-Aminomethylpyridine Ligands. *Arch. Pharm.*, 324, 10, 779-784.

CASAS, J.S., B.E. DIOSDADO, J. FORNIES, A. MARTIN, A.J. RUEDA, A.G. ORPEN. 2008. Synthesis of Binuclear Platinum Complexes Containing the Ligands 8-Naphthridine, 2-Aminopyridine, and 7-Azaindolate. An Experimental Study of the Steric Hindrance of the Bulky Pentafluorophenyl Ligands in the Synthesis of Binuclear Complexes, *Inorg. Chem.*, 47, 8767-8775.

CHALONER, P.A. 1986. Palladium and Platinum. *Coord. Chem. Rev.*, 72, 1-195.

CHATTOPADHYAY, T., A. BANERJEE, K.S. BANU, E. SURESH, M. NETAHJI, G. BIRARDA, E. ZANGRANDO, D. DAS. 2008. Cadmium-halide and mixed cadmium-halide-dicyanamide polymers mediated by ancillary 2-aminoalkylpyridine ligands: Synthesis, X-ray single crystal structures and luminescence property, *Polyhedron*, 27, 2452-2458.

COTTON, F.A., L.R. FALVELLO, R. LIUSAR, E. LIBBY, C.A. MURILLO, W.SCHWOTZER. 1986. Synthesis and Characterization of Vanadium(II) Compounds, Including Vanadium(II) Sulfate Hexahydrate and Vanadium(II) Saccharinates, *Inorg. Chem.*, 25, 3423-3428.

DREW, D. ve J.R. DOYLE. 1990. Cyclic Diolefin Complexes of Platinum and Palladium. *Inorg. Synthesis*. 28. 346-349.

ERDIK, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 2.Baskı. Gazi Büro Kitapevi. Ankara.

FALVELLO, L. R., J. GOMEZ, I. PASCUAL, M. TOMAS, E.P. URRIOLABEITIA, A.Z. SCHULTZ. 2001. Saccharinate as a Versatile Polyfunctional Ligand. Four Distinct Modes Misdirected Valence, and a Dominant Aggregate Structure from a Single Reaction System, *Inorg. Chem.*, 40, 4455-4463.

GAROUFIS, A., S.K. HADJIKAKOU, N. HADJILIADIS. 2009. Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents. *Coord. Chem. Rev.*, 253, 9-10, 1384-1397.

HAIDER, S.Z., K.M.A. MALIK, K.J. AHMED. 1983. X-Ray Crystal-Structures of Metal Saccharin Complexes of General Formula $[M(C_7H_4NO_3S)_2 \cdot (H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, Where M= Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II). *Inorg. Chim. Acta-Articles* 72, 1, 21-27.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, W.T.A. HARRISON, C.THÖNE. 2005. Silver(I)-Saccharin Coordination Polymers with 2-Pyridylmethanol and 2,6-Pyridylmethanol. Synthetic, Spectroscopic, Thermal and Structural Studies of $[Ag(sac)(\mu\text{-mpy})]_n$ and $[Ag(\mu\text{-sac})(dmpy)]_n$, *Solid State Sciences*, 7, 423-429.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, W.T.A. HARRISON. 2005a. Synthesis, I.R Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of A One- Dimensional Coordination Polymer Containing Both Three- and Four- Coordinate Silver(I) Centers Bridged by Both Saccharinate and N-(2-Hydroxyethyl)piperazine Ligands, *J. Mol. Struct.*, 734, 191-195.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, W.T.A. HARRISON. 2005b. Silver(I)-Saccharinato Complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylpyridine Ligands [Ag(sac)(ampy)] and [Ag₂(sac)₂(μ-aepy)], *Z. Natur. B*, 60, 978-982.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, C.THÖNE. 2002a. *trans*-Diaquabis(2-pyridylethanol-N,O)-nickel(II) disaccharinate, *Acta Cryst. Sec. E*, E58, m700-m701.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, C.THÖNE. 2002b. *trans*-Diaquabis[2-(2-pyridyl)ethanol-κ²N,O]zinc(II) disaccharinate, *Acta Cryst. Sec. E*, E58, m369-m371.

HAMAMCI, S., V.T. YILMAZ, C.THÖNE. 2003. Synthesis, spectra, thermal, analysis and crystal structure of *trans*-bis(2-pyridinepropanol) bis(saccharinato)cobalt(II), *J. Coord. Chem.*, 56,(12): 1033-1039.

IÇBUDAK, H., P. NAUMOV, M. RISTOVA, G. JOVANOVSKI. 2002. Structural Studies of Bis(*o*-sulfobenzimidato)praseodymium(III) Chloride Hexahydrate, *J. Mol. Struct.*, 606, 77-86.

ICBUDAK, H. ve V.T. YILMAZ. 1997. Synthesis and Characterization of New Mixed-Ligand Bis(Hydrazine) and Bis(Ethylenediamine) Complexes of Cobalt, Nickel and Copper Saccharinates, *Synth. and React. in Inorg. and Metal-Org. Chem.*, 27, 1571.

ICBUDAK, H., V.T. YILMAZ, H. ÖLMEZ. 1998. Thermal studies on solid complexes of saccharin with divalent transition metal ions, *J. Ther. Analy. Cal.*, 53, 843-854.

JOVANOVSKI, G., A. HERGOLD-BRUNDIC, B.KAMENAR. 1988. Structure of lead(II) disaccharinate monohydrate, *Acta Cryst. Sec. C*, C44, 63-66

JOVANOVSKI, G. ve B. KAMENAR. 1982. Two Ionic Saccharinates (1a)Sodium Saccharinate 2/3 Hydrate; C₇H₄NO₃SNa·2/3H₂O (1b) Magnesium Disaccharinate Heptahydrate, (C₇H₄NO₃S)₂Mg·7H₂O, *Cryst. Struct. Com.*, 11, 247-255.

JOVANOVSKI, G., P. NAUMOV, O. GRUPCE, B. KAITNER. 1998. Tetraaquabis(pyridine) metal(II) saccharinate tetrahydrate, [M(H₂O)₂(py)₂](sac)₂·4H₂O; M = Co, Ni. Crystal Structure Determination, *Europ. J. Sol. State. Inorg.* 35(8-9), 579-590.

KALINOWSKA-LIS, U., J. OSHOCKI, K. MATLAWSKA-WASOWSKA. 2008. *trans* geometry in platinum antitumor complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 252, 1328-1345.

KAMENAR, B. ve G. JOVANOVSKI. 1982. Manganese(II) Saccharinate Hexahydrate, Mn(C₇H₄NO₃S)₂·6H₂O, and Isomorphism with the Analogous Fe, Co, Ni, Zn and Cd Complexes, *Cryst. Struct. Com.*, 11, 257-261.

KAMENAR, B., G. JOVANOVSKI, D. GRDENIC. 1982. Mercury(II) Saacharinate, Hg(C₇H₄NO₃S)₂, *Cryst. Struct. Com.*, 11, 263-268.

KAZAK, C., S. HAMAMCI, Y. TOPÇU, V.T. YILMAZ. 2003. An eight-coordinate strontium complex with two tetradentate triethanolamine ligands: synthesis, IR spectra, thermal analysis and crystal structure of bis-(triethanolamine) strontium(II) saccharinate, *J. Mol. Struct.*, 657, 351-356.

MAGRI, A.D., G. DASCENZO, S.N. CESARO, E. CHIACHIERINI. 1980. Coordination Compounds of Biological Interest: Thermal Properties of Some Compounds of Saccharin with Divalent Metal Ions. *Therm. Acta* , 36,279-286.

MALIK, W.U. ve C. L. SHARMA . 1969. Composition and Stability of Metal Saccharin Complexes. *Ind. J. Chem.*, 7 (9):920-924.

NABORS, L.O. ve C.G. ROBERT. 1991. Alternative Sweeteners 2 nd ed. Marcel Dekker. NewYork p. 560.

NATHER, C., T. HAUCK, H. BOCK. 1997. Bis(bariumdisaccharinatetriglyme), *Acta Cryst. Sec. C*, C53 1244-1246.

NAUMOV, P., G. JOVANOVSKI, S. ABBRENT. 2000. Thermal Behavior of the Saccharinates of K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ and NH_4^+ : Structural Inferences, *Thermochimica Acta*, 359(2):123-130.

NAUMOV, P. ve G. JOVANOVSKI. 2000. Vibrational study and Spectra-Structure correlaations in Ammonium Saccharinate, Comparison with the Alkali Saccharinates, *Spectrochimica Acta*,A56(7): 1305-1318.

NAUMOV, P. ve G. JOVANOVSKI. 2001. An update to the combined vibrational-diffraction experimental and theoretical studies of small biologically important cyclic imides : Refence to saccharin *Curr.Or. Chem.*5, 10, 1059-1077.

OKAYA, Y. 1969. Cystal Structure of Saccharin *o*-Sulfobenzoimide, $C_6H_4CO.NH.SO_2$, an Artificial Sweetening. *Acta Cryst. Sec. B-Struct. Cryst. Crystal Chem.*, B25, 2257-2263.

ÖLMEZ, H. ve V.T. YILMAZ. 2008. Anorganik Kimya Temel Kavramlar 4.baskı mkm yayınları, Bursa.

PRİCE, M.J., G.C. BİAVA, L.B. OSER, E.E. VOGİN, J. STEİNFİELD, L.H. LEY. 1970. Bladder Tumors in Rats fed cyclohexylamine or High Doses of a Mixture of Cyclamate and Saccharin, *Science* 167. 1131-1132.

QUINZANI, O.V, S. TARULLI, C. MARCOS, S.G. GRANDA, E.J. BARAN. 1999. Crystal Structure and Thermal Behaviour of Bis(saccharinato)tetrakis(pyridine) nickel(II) Dipyridine, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, (11): 1848-1852.

ROSENBERG, B. 1980. In Nucleic Acid-Metal Ion Interactions, T.G.Spiro Ed, John Wiley&Sons Inc NewYork, Vol:1, p.1-29.

ROSENBERG, B., L. VANCAMP, T. KRİĞAS. 1965. Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Product from a Platinum Electrode, *Nature*, 205, 698-699

SCHMAHL, D. 1983. Studies of the Possible Carcinogenic Effect on Rats of Cylamate, Saccharin, Cyclohexylamine, a Product of Their Metabolism and the ortho-Toluene Sulfonamide Admixture. *Eksp. Onk.*, 5(4):21-23.

SCHMAHL, D. ve M. HABS. 1984. Investigations on the Carcinogenicity of the Artificial Sweeteners Sodium Cyclamate and Sodium Saccharin in Rats in A-2 Generation Experiment. *Arzneimittel-Forschung/Drug Research*, 34-1(5):604-605.

TANCEVA, S. JOVANOVSKI, G. SOPTRAJANOV B. 1992. Infrared-spectra of Protiated and Deuterated Lead(II) Saccharinate Monohydrate Spectra-Structure Correlations, *Spect. Let.*, 25, 7, 927-941.

TOPCU, Y., V.T. YILMAZ, C.THÖNE. 2001. Bis(triethanolamine- N, O, O')zinc(II) disaccharinate, *Acta Cryst. Sec. E*, E57, m600-m602.

WENG, S. 1998. Ammonium Saccharin, *Acta Cryst. Sec. C*, C54, 649- 651.

YILDIZ, A., Ö. GENÇ., S. BEKTAŞ. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. 2.Baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara. s. 177-184.

YILMAZ, V.T., O. ANDAC, Y. TOPCU, W.T.A. HARRISON. 2001. *trans*-Bis(ethanolamine-N,O)bis(saccharinato-N)copper(II), *Acta Cryst. Sec. C*, C57, 271-272.

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2004a. Bis(saccharinato)nickel(II) Complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylethylpyridine: Synthesis, Crystal Structures, Spectral and Thermal Analyses of *trans*-[Ni(sac-N)₂(ampy-N,N')₂] and *trans*-[Ni(sac-O)₂(aepy-N,N')₂], *Trans. Metal Chem.*, 29, 477-482.

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2004b. Bis(saccharinato-4N)zinc(II) complexes with N,N-bidentate 2-aminomethylpyridine and 2-amino ethylpyridine, *Acta Crstal. Sec., C*, C60, m35-m38

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2004c. Trans-bis(Saccharinato)Cadmium(II) Complexes withn 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylethylpyridine. Synthesis, Crystal Structures, Spectral and Thermal caharacterizations of *trans*-[Cd(sac)₂(ampy)₂] and *trans*-[Cd(sac)₂(aepy)₂], *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1126-1130.

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2004d. A one-dimensional Lead(II) Coordination Polymer with Bridging Saccharinate and 2-aminomethylpyridine Ligands: Synthesis, I.R Spectra and Crystal Structure of [Pb(ampy)(μ-sac)₂]_n, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 948-951.

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2004e. Synthesis, I.R Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of bis(Saccharinato)Mercury(II) Complexes with 2-ampy and 2-aepy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1516-1530.

YILMAZ, V.T., S. ÇAĞLAR, W.T.A. HARRISON. 2005. Bis(saccharinato)copper(II) Complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylethylpyridine: Synthesis, Crystal Structures, Spectral and Thermal caharacterizations of *trans*-[Cu(ampy)(sac)₂] and [Cu(H₂O)(aepy)(sac)₂], *J. Coord. Chem.*, 58, 549-558.

YILMAZ, V.T., S. GÜNEY, O. ANDAC, W.T.A. HARRISON. 2002a. Bis(2-pyridylmethnol)bis(saccharinato)zinc(II) and Cadmium(II) at 120 K: Threedimensional Structures Containing Both N- and O- coordinated Ambidentate Saccharinate Ligands, *Acta Cryst. Sec. C*, C58, m427-m430.

YILMAZ, V.T., S. GÜNEY, O. ANDAC, W.T.A. HARRISON. 2002b. Different Coordination Modes of Saccharin in the Metal Complexes with 2-Pyridylmethanol: Synthesis, Spectroscopic, Thermal and Structural Characterization, *Polyhedron*, 21, 2393-2402.

YILMAZ, V.T., S. GÜNEY, O. ANDAC, W.T.A. HARRISON. 2003. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Bis-2,6-Dimethanolpyridine Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Saccharinates. Crystal Structures of [Ni(dmpy)₂](sac)₂·2H₂O and [Zn(dmpy)₂](sac)₂·2H₂O, *J. Coord. Chem.*, 56, 21-32.

YILMAZ, V.T., S. GÜNEY, W.T.A. HARRISON. 2005. *trans*-Bis (saccharinato)zinc and Cadmium Complexes with N-(2-Aminoethyl)piperazine: Synthesis, Crystal Structures and I.R Spectra, *Z. Natur. B*, 60, 403-407.

YILMAZ, V.T., S. GÜNEY, C. THÖNE. 2002. Different coordination modes of saccharin in the complexes of Lead(II) with 2-pyridylmethanol and pyridine -2,6-dimethanol synthesis, spectra and structural characterization, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 1406-1410.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, O. ANDAC, K. GÜVEN. 2003. A Three-Dimensional Lead(II) Polymer with Bridging Saccharinate and Unusually Coordinated Acetate Ligands- Synthesis, IR Spectra and Crystal Structure of [Pb(H₂O)(μ-sac)]_n, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 172-176.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, O. ANDAC, C.THÖNE, W.T.A. HARRISON. 2003. Mono- and binuclear copper(II) complexes of saccharin with 2-pyridinepropanol synthesis, spectral, thermal and structural characterization, *Trans. Metal Chem.*, 28, 676- 681.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, W.T.A. HARRISON, C.THÖNE. 2005. Di- and Tetranuclear Silver(I)-Saccharinate Complexes with 2-Pyrineethanol and 2-Pyridinepropanol: Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses of [Ag₂(sac)₂(pyet)₂] and [Ag₄(sac)₄(pypr)₂], *Polyhedron*, 24, 693-699.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, C.THÖNE. 2002a. *trans*-Diaquabis(2-pyridylethanol-N,O)-cobalt(II) disaccharinate, *Acta Cryst. Sec. E*, E58, m702-m704.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, C.THÖNE. 2002b. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of 2-Pyridylethanolbis(saccharinato)mercury(II), *Crystal Res. Tech.*, 37(10): 509-513.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, C.THÖNE. 2003a. Synthesis, special and structural characterization of the first Bis-2-pyridylethanol complex of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) saccharinates: Crystal structures of diaquabis(2-pyridylethanol)iron(II) and copper(II) saccharinates, *J. Coord. Chem.*, 56,(9): 787-795.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, C.THÖNE. 2003b. Trans-bis(saccharinato) Cadmium(II) Complexes with 2-Pyridylethanol: Synthesis, Crystal Structures, Spectral and Thermal Characterization of $[Cd(sac)_2(pyet)_2]$ and $[Cd(sac)_2(H_2O)(dmsO)(pyet)]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 711-715.

YILMAZ, V.T., S. HAMAMCI, C.THÖNE. 2003c. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of *trans*-bis(2-Pyridinepropanol)bis(saccharinato)nickel(II), *Crystal Res. Tech* 38, 992-995.

YILMAZ, V.T., V. KARS, C. KAZAK. 2006. *cis*-bis(Saccharinato)cobalt(II) and-zinc(II) complexes with 2-dimethylaminoethanol:syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal studies, *J. Coord. Chem.*, 59, 1937-1944.

YILMAZ, V.T., C. KAZAK, S. HAMAMCI. 2003. The First Calcium(II) Complex with the Saccharinate Ligand: Synthesis, Crystal Structure, Spectral and Thermal Characterization of *trans*-diaquabis[(2-hydroxyethyl)pyridinium]bis(saccharinato) calcium(II) Disaccharinate, $[Ca(sac)_2(H_2O)(Hpyet)_2](sac)_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 2013-2017.

YILMAZ, V.T., E. SENEL, C. KAZAK. 2007. One-dimensional pyrazine bridged M(II)-saccharinato coordination polymers: Synthesis, characterization, crystal structures and thermal studies, *Polyhedron*, 26, 3199-3204.

YILMAZ, V.T., Y. TOPCU, A. KARADAĞ. 2002. Thermal Decomposition Characteristics of Triethanolamine and Monoethanolethylenediamine Complexes of Some Transition Metal Saccharinates, *Thermochimica Acta*, 383, 129-135.

YILMAZ, V.T., Y. TOPCU, F. YILMAZ. 1999. Preparation and Spectroscopic Examination of New Mixed-Ligand 1,10-Phenantroline, Phenylhydrazine and Benzidine Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Saccharinates, *Synth. React. Inorg. Metal- Org. Chem.*,29,(3), 407-417.

YILMAZ, V.T., Y. TOPCU, F. YILMAZ, C. THÖNE. 2001. Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of $[\text{Zn}(\text{ea})_2(\text{sac})_2]$ and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dea})_2(\text{sac})_2]$, *Polyhedron*, 20, 3209-3217.

ZHANG, Y. 1998. Spectroscopic and Thermal Properties of Europium *o*-Sulphobenzimide Complexes, *Spec. Let.*, 31(8): 1609-1616.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Ankara' da doğdum. İlkokulu Ankara Etlik İlkokulunda, ortaokul ve liseyi Ankara Atatürk Lisesinde tamamladım. Lisans öğrenimini Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladım. 2007 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı' nda lisansüstü öğrenimine başladım. Halen Fen-Edebiyat Fakültesi bünyesinde çalışmaktayım.

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışma 106T664 No' lu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Çalışmalarımızın gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

X-ışınları tek kristal ölçümlerini yapan Ondokuz Mayıs Üniversitesinde görevli değerli hocalarım Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e ve Doç. Dr. Canan KAZAK' a teşekkür ederim. Termik analiz, floresans spektrumları olmak üzere bütün tez çalışmam boyunca yardım ve önerilerini esirgemeyen çalışma arkadaşım ve kardeşim Arş. Gör. Emel GÜNEY' e, manevi desteğinden dolayı yüksek lisans öğrencisi, arkadaşım ve kardeşim Eda SOYER' e teşekkür ederim.

Maddi manevi her türlü destekleriyle yanımda olan başta Rezzan ve Ethem KUMBAY olmak üzere tüm aileme ve yaşamımda olduğu gibi bu çalışmada da özellikle tezimin yazılması döneminde hep yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mine ERTEM' e teşekkür ederim.