

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI LANTANİD GRUBU METAL KATYONLARININ
TEK VE KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONLARI

Leriman ZEYBEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE

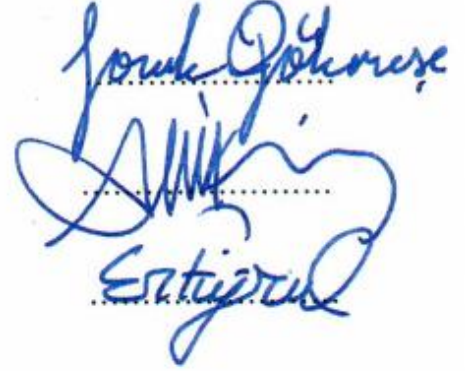
ARALIK 2018
ÇORUM

Leriman ZEYBEL tarafından hazırlanan “Bazı Lantanid Grubu Metal Katyonlarının Tek ve Karışık Ligand Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonları” adlı tez çalışması 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Faruk GÖKEŞE (Başkan)

Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE

Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM



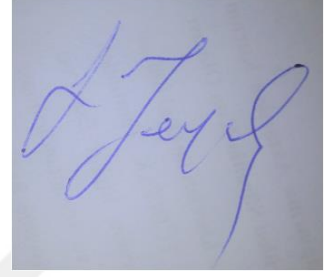
Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 21.02.2019 tarih ve 2019/26 sayılı kararı ile (Öğrenci İsmi) Leriman ZEYBEL Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

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



Leriman ZEYBEL

**BAZI LANTANİD GRUBU METAL KATYONLARININ TEK VE KARIŞIK
LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONLARI**

Leriman ZEYBEL

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

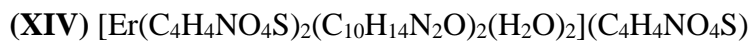
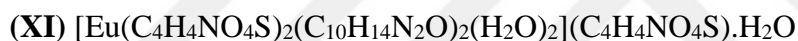
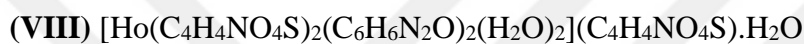
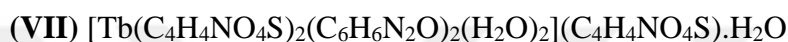
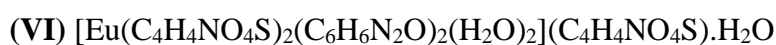
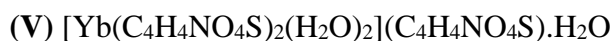
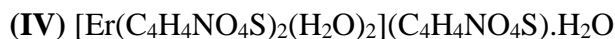
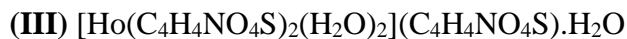
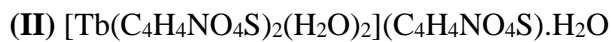
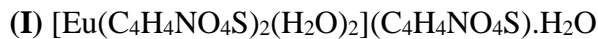
Aralık 2018

ÖZET

Lantanid ve Aktinid yarı gruplarına ait katyonların koordinasyon bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin yapısal özelliklerinin incelenmesine dair çalışmalar çok yenidir. Lantanid yan grubu metal katyonlarının organik ligandlarla yapmış olduğu kompleks yapıları üzerine çalışmalara olan ilgi son yıllarda artmıştır. Geçiş metal katyonlarının koordinasyon bileşikleriyle kıyaslandığında lantanit katyonlarının koordinasyon bileşikleri çok geç keşfedilmişlerdir. Ancak lantanit komplekslerinin gösterdikleri fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından geçiş metallerine göre farklanmaları önemlerini artırmaktadır. Bu metal katyonlarının sahip olduğu +3 yükseltgenme basamağı ve yarıçaplarına bağlı olarak gösterdikleri yüksek koordinasyon sayısı, metal katyonu çevresine bir çok organik ligandın koordinasyonuna kolaylık sağlamaktadır. Anyonik veya nötral özellikli organik ligandlarla yapılan saf metal-organik ligand kompleksleri pek çok özellikleri açısından önemli özelliklere sahiptir.

Bu tez çalışması kapsamında, Evropiyum(III), Terbiyum(III), Holmiyum(III), Erbiyum(III) ve İtterbiyum(III) nadir toprak elementlerinin Asesülfam K-Nikotinamid/N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşikleri sentezlenerek yapıları; elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), kütle spektroskopisi (GC-MS) ve erime noktası tayini

yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı. Bu sonuçlara göre sentezlenen komplekslerin molekül formülleri aşağıdaki gibi önerilmektedir:



Anahtar Kelimeler: Asesülfam, Asesülfam Potasyum, N,N-dietilnikotinamid, Nikotinamid, lantanidler

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SINGLE
AND MIXED LIGAND COMPLEXES SOME LANTANID GROUP METAL
CATIONS**

Leriman ZEYBEL

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

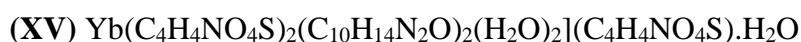
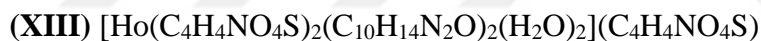
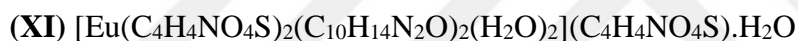
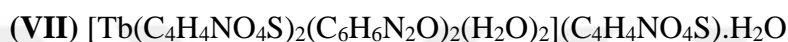
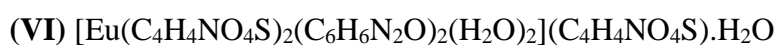
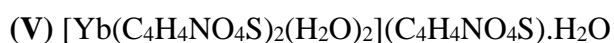
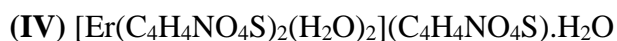
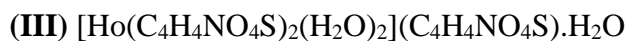
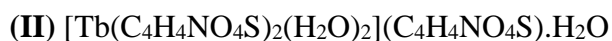
December 2018

ABSTRACT

The synthesis of the coordination compounds of the cations of the Lanthanide and Actinide moieties and the study of the structural properties of these compounds are very recent. The interest in the studies on the complex structures of the metal cations of the lanthanide side group with organic ligands has increased in recent years. The coordination compounds of the lanthanide cations were discovered too late compared to the coordination compounds of transition metal cations. However, in terms of physical and chemical properties of lanthanide complexes, their differences according to transition metals increase their importance. The high coordination number of these metal cations due to the oxidation step +3 and the radiuses of these metal cations allows the coordination of many organic ligands around the metal cation. Pure metal-organic ligand complexes with anionic or neutral organic ligands have important properties in many aspects.

Within the scope of this thesis, the synthesis of mixed ligand coordinate compounds containing the ligands of Acesulfame K-Nicotinamide / N, N-diethylnicotinamide of the rare earth elements of Evropiyum (III), Terbiyum (III), Holmiyum (III), Erbiyum (III) and İtterbiyum (III) structures; Elemental analysis, fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA / DTA), solid ultraviyole-visible region spectroscopy (UV-VIS), mass spectroscopy (GC-MS) and melting point

determination methods were tried to be elucidated. The molecular formulas of the complexes synthesized according to these results are proposed as follows:



Keywords: Acesulfame, Acesulfame Potassium, N, N-diethylnicotinamide, Nicotinamide, Lanthanides

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca akademik olarak önderlik yapan, bilimsel araştırma ve çalışmaların yürütülmesinde desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen çalışma grubu arkadaşım Tuğrul YILDIRIM'a da ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

İlk Üniversitemin kapısından girerken yanımda olan, bana güç veren, maddi-manevi her zaman yanımda olduğunu ve sevdiğini söyleyen rahmetli babam Ali BOZKURT'a, beni yüreklendiren canım annem Nurdan BOZKURT'a sonsuz sevgimi, saygımı ve Őükranlarımı sunarım.

Hayat yolculuğumda her daim bana destek olan, yol gösteren değerli eőim Murat ZEYBEL'e, bana güç veren sevgili çocuklarım İpek ve Kaan ZEYBEL'le, duasını ve sevgisini üzerimden hiç eksik etmeyen kayınvalidem Sebahat ZEYBEL'e sevgi, saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasına, FEF19004.16.004 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Asesülfam.....	3
2.2. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri ile İlgili Çalışmalar.....	4
2.3. Nikotinamid/N,N-dietilnikotinamid.....	9
2.4. Nikotinamid/N,N-Dietilnikotinamid Ligandlarının Metal Kompleksleri.....	11
2.5. Lantanit Komplekslerinin Termal Kararlılıkları.....	16
2.6. Lantanit komplekslerinin yapısal özellikleri.....	16
2.7. Lantanitlerin Metal Değişirme Reaksiyonlarında Kullanımı.....	16
2.8. Dinükleer Lantanit Kompleksleri.....	17
2.9. Lantanit Komplekslerinin Tıpta Kullanımı.....	17
2.10. Lantanit Komplekslerinin Spektroskopide Kullanılmaları.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.2. Sentez.....	21
3.2.1. Saf potasyum lantanid asesülfam kompleksleri.....	21
3.2.2. Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı lantanid komplekslerinin sentezi.....	21

Sayfa

3.2.3. Asesülfam/N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı lantanid komplekslerinin sentezi.....	22
3.3. Analiz Yöntemleri	23
3.3.1. Elementel analiz	23
3.3.2. İnfrared spektroskopisi	24
3.3.3. Termik analiz	24
3.3.4. Erime noktası tayini	25
3.3.5. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi.....	25
3.3.6. Gaz Kromatografisi (GC).....	25
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Elementel Analiz Çalışmaları	27
4.2. İnfrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmaları.....	29
4.2.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	33
4.2.3. Metal-asesülfam- <i>N, N</i> -dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	38
4.3. Termik Analiz Çalışmaları	41
4.3.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerin termik analiz verileri	42
4.3.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termik analiz... verileri.....	47
4.3.3. Metal-asesülfam- <i>N,N</i> -dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin	54
termik analiz verileri	54
4.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi	66
4.4.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerinin katı hal UV spektroskopisi verileri	66

4.4.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerinin UV spektroskopisi verileri	68
4.4.3. Metal-Asesülfam-N,N-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri.....	70
4.5. Gaz Kromatografisi (GC / MS)	72
4.5.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerine ait spektrumlar	72
4.5.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerine ait spektrumlar	75
4.5.3. Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerine ait spektrumlar	79
5. SONUÇLAR	82
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Komplekslerin elementel analiz verileri.....	28
Çizelge 4.2. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerin IR spektrumları.....	33
Çizelge 4.3. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları.....	37
Çizelge 4.4. Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR Spektrumları.....	41
Çizelge 4.5. Metal-Asesülfam içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri.....	61
Çizelge 4.6. Metal-Asesülfam/Nikotinamid içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri.....	62
Çizelge 4.7. Metal-Asesülfam/N,N-dietilnikotinamid içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Asesülfamın yapısı.....	3
Şekil 2.2. <i>trans</i> -bis(acesülfamato-N)tetraakuakobalt(II) kompleksinin kristal yapısı.....	4
Şekil 2.3. $K_2[PtCl_2(acs)_2]$ kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 2.4. di- μ -asesülfamato- κ -3N,O:O; κ -3:N,O-bis[(acesülfamato- κ -2N,O)bis (3-metilpridin)kadmiyum(II)] kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 2.5. X-ışını difraksiyon analizi ile elde edilen $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ 'ün moleküler çizimi.....	6
Şekil 2.6. <i>trans</i> -bis(acesülfamato-O)tetraakuanikel(II) kompleksinin yapısı.....	6
Şekil 2.7. $[Cu(C_4H_4NO_4S)_2(C_4H_5N_2)_2]$ kompleksinin yapısı.....	7
Şekil 2.8. <i>trans</i> -diakuabis(N, N'-dimetiletilediamin)bakır(II) acesülfamatın yapısı.....	8
Şekil 2.9. $[Mg(H_2O)_6](ace)_2$ acesülfamatın yapısı.....	8
Şekil 2.10. $[Ca(H_2O)_6](ace)_2$ acesülfamatın yapısı.....	8
Şekil 2.11. Nikotinamidin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.12. N,N-dietilnikotinamidin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.13. $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.....	11
Şekil 2.14. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı.....	12
Şekil 2.15. $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksinin yapısı.....	12
Şekil 2.16. $[ZnCl_2(DENA)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	14
Şekil 2.17. Antibakteriyel özellikleri incelenen bazı bis salisiitiyosemikarbazid schiff bazı metal kompleksleri.....	19
Şekil 2.18. Asetil-L- karnitin içindeki D enantiyomerinin miktarını tespit için NMR kaydırma reaktifi olarak kullanılan bazı Lantanit kompleksleri.....	20

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. $[M(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksinin sentez Reaksiyonu.....	21
Şekil 3.2. $[M(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksinin sentez reaksiyonu.....	22
Şekil 3.3. $[M(C_4H_4NO_4S)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksinin sentez reaksiyonu.....	23
Şekil 4.1. $[Eu(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.2. $[Tb(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.3. $[Ho(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 4.4. $[Er(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 4.5. $[Yb(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	32
Şekil 4.6. $[Eu(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IRspektrumu.....	33
Şekil 4.7. $[Tb(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 4.8. $[Ho(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.9. $[Er(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.10. $[Yb(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.11. $[Eu(C_4H_4NO_4S)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.12. $[Tb(C_4H_4NO_4S)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	38

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.14. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.15. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.16. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	42
Şekil 4.17. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	43
Şekil 4.18. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	44
Şekil 4.19. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	45
Şekil 4.20. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	46
Şekil 4.21. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	48
Şekil 4.22. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	49
Şekil 4.23. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	50
Şekil 4.24. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	51
Şekil 4.25. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	52
Şekil 4.26. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	54
Şekil 4.27. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	55

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	57
Şekil 4.29. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	58
Şekil 4.30. $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	59
Şekil 4.31. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu.....	66
Şekil 4.32. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu.....	66
Şekil 4.33. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu.....	67
Şekil 4.34. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	67
Şekil 4.35. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine katı hal UV-Vis-NIR spektrumu.....	67
Şekil 4.36. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 4.37. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 4.38. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	69
Şekil 4.39. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	69
Şekil 4.40. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	69
Şekil 4.41. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	70
Şekil 4.42. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	70

Şekil	Sayfa
Şekil 4.43. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil 4.44. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil 4.45. $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	71
Şekil 4. 46. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu	73
Şekil 4. 47 $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	73
Şekil 4. 48. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	74
Şekil 4. 49. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	74
Şekil 4. 50. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	75
Şekil 4.51. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	76
Şekil 4.52. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	76
Şekil 4.53. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	77
Şekil 4.54. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle Spektrumu.....	77
Şekil 4.55. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	78
Şekil 4.56. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	79
Şekil 4.57. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.58. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle spektrumu.....	80
Şekil 4.59. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle spektrumu.....	80
Şekil 4.60. $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	81
Şekil 5.1. Asesülfam ligandı içeren saf ligand komplekslerinin genel yapı formülü ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ve Yb^{3+}).....	85
Şekil 5.2. Asesülfam-nikotinamid ligandları içeren karışık ligandlı komplekslerinin genel yapı formülü ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ve Yb^{3+} ; $n=0$ ve 1)	85
Şekil 5.3. Asesülfam – N , N - dietilnikotinamid ligandları içeren karışık ligandlı komplekslerinin genel yapı formülü ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ve Yb^{3+} ; $n=0$ ve 1)	86

SİMGELER KISALTMALAR**Simgeler****Açıklama**

°C

Santigrat derece

Å

Ångström

ç

Çözelti

g

Gaz

Kısaltmalar**Açıklama**

BM

Bohr Magnetonu

DTA

Diferansiyel Termal Analiz

TG

Termogravimetri

DTG

Derivatif Termogravimetri

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

DENA

N,N-dietilnikotinamid

NA

Nikotinamid

ACE

Asesülfam

1. GİRİŞ

Periyodik cetvelde IIIB grubu elementlerinin üçüncüsü olan Lantan ile başlayan ve kendisi ile benzer on dört tane f bloku elementinden oluşan gruba Lantanitler denir. Atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 70 olan itterbiyum arasında yer alan ve 14 elementten oluşan lantanitler, nadir toprak elementleri olarak adlandırılmaktadır.

Lantanit tuzları Tetrakloroaurik asit tetrahidratlarından elde edilmektedir ve kristal yapılarını incelemeye dayalı çalışmalar çok yenidir. Keşfedilmesinden bu yana sadece bu asidin birkaç tuzunun yapısı incelenmiştir (Büchner, 2005). Lantanitler geçiş metallerine göre oldukça geç keşfedilmiştir. 14 elementin, diğer elementlerin içerisinde ayrılması karmaşık ve uzun zaman alan bir sürece neden olmuştur.

Lantanitlerin periyodik cetvelde yer almaları, 1794 de J. Gadolinin tarafından günümüzde gadolinit minerali olarak bilinen Yitria isimli saf olmayan Yitriumoksit bileşimini elde etmesi ile başlar. Daha sonra 1803 de Berzelius ve Klaproth ilk Ce (Cerium) bileşimini elde etti. Takip eden yıllarda araştırmacılar Yitria'nın Yitrium (Y), Erbiyum (Er) ve Terbium (Tb) elementlerinin oksitlerinden oluştuğunu bulmuşlardır. Mosander tarafından 1839-1843 yılları arasında lantan ve seryum oksitlerinden oluşan serit ve erbiyumoksit bileşiklerini elde etmiştir. Sonra Cleve ve Marignac 1878-1880 yılları arasında erbiyum oksitin erbiyum, holmiyum, tholyum ve itterbiyum oksitlerinden oluştuğunu göstermiş ve 1907'de lutesyumun da keşfiyle bütün seri tamamlanmıştır. Lantanitler içinde Prometyum doğada bulunmayan radyoaktif bir element olup en kararlı izotopu ^{147}Pm ($t_{1/2}=2,6$ yıl) bir β -ışını yayıcısıdır ve ağır çekirdeklerin parçalanması sonucunda oluşmaktadır.

Lantanitlerde bir elementten diğerine gidildikçe atom yarıçapında önemsenmeyecek ölçüde küçülme gözlenir. Ancak lantanitler grubunun sonuna varıldığında bu küçülme önemli büyüklüklere varır. *d* ve *f* orbitalleri çekirdek yükünü etkin olarak perdelemediğinden bu orbitallerin dolmasından sonra iyon büyüklükleri önemli ölçüde azalır. Bu küçülmeye Lantanit büzülmesi denmektedir. Bunun bir sonucu olarak 2. ve 3. sıra geçiş elementlerinin atom ve iyon büyüklükleri yaklaşık aynı kalır. $\text{La}^{+3} > \text{Ce}^{+3} > \text{Pr}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{Pm}^{+3} > \text{Sm}^{+3} > \text{Eu}^{+3} > \text{Gd}^{+3} > \text{Tb}^{+3} > \text{Dy}^{+3} > \text{Ho}^{+3} > \text{Er}^{+3} > \text{Tm}^{+3} > \text{Yb}^{+3}$

r:1,032>1,01>0,99>0,983>0,97>0,958>0,947>0,93>0,923>0,912>0,901>0,89>0,88
>0,868

Lantanitlerin birbirlerinden ayrılması ve birbirine benzemelerinden dolayı saf halde elde edilmeleri çok zor olmuştur. Lantanitleri birbirinden ayırmak için genellikle ayrımsal kristallendirme yöntemi kullanılmıştır. Uzun süreli işlemler gerektiren bu yöntem yerine günümüzde iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineye uygun bir kompleksleşme maddesi (EDTA gibi) eklenir ve azalan atom numarasına göre uzun kolonlar kullanılarak lantanitler birbirinden ayrılır.

Lantanitlerin endüstride önemli kullanım alanları vardır. Bu elementler ham petrolün rafinasyonunda katalizör olarak kullanılır. Cam-seramik sanayinde, cam parlaticı bileşik, UV absorplayıcısı, cam ve seramik renklendirici ajanı olarak, optik lenslerde ve camlarda, çeliği desülfürize etmek için, süper alaşımlar ve magnezyum, alüminyum ve titanyum alaşımlarının özelliklerini geliştirmek için alaşım katı maddesi olarak da kullanılırlar.

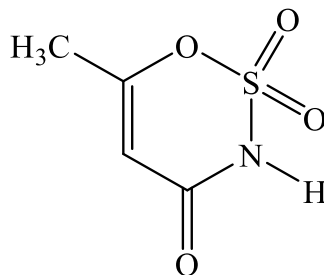
Lantanitlerin pillerde kullanılması, hızla gelişim gösteren uygulamaları arasındadır. Karışım metali (mischmetal), diz üstü bilgisayarları ve mobil telefonları gibi taşınabilir elektronik ekipmanlarda kullanılan pilleriyle yer değiştiren nikel metal hidrür pillerinin bir parçasıdır.

Lantanitler ayrıca, sürekli mıknatıs üretiminde de kullanılmaktadır. ($Nd_2Fe_{14}B$) neodyyum-demir-bor mıknatısı kompakt disk çalarlarda, bilgisayar disk sürücülerinde, kamera motorlarında, medikal manyetik görüntüleme ve endüstriyel motorlarda kullanılır (Büchner, 2005).

Lantanitlerin makrosiklik kompleksleri radyasyon ile bağışıklık sisteminin tedavisinde, pozitron emisyon tomografisinde, manyetik rezonans gözlemlenmesinde (MRI), protein ve biyolojik maddelerin relaksasyon ve NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) tekniğinde kaydırma reaktifi olarak kullanılmaktadır. Luminesans özellikteki lantanit kompleksleri bağışıklık sistemi üzerindeki çalışmalarda yer bulur (Alexander V,1995).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Asesülfam



Şekil 2.1. Asesülfamın yapısı

Asesülfam ($C_4H_5SO_4N$) bir oksotiazinon dioksittir. Sistemik olarak 6-metil-1,2,3-oksotiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit olarak adlandırılır. Alman kimyager Karl Claus tarafından yanlışlıkla 1967 yılında keşfedilmiştir (Claus ve Jensen, 1973). Molekül yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir. Asesülfam, 1983 yılından bu yana Avrupa'da suni tatlandırıcı ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Amerika'da ise 1988 yılında FDA (Food Drug Administration) tarafından verilen izin ile kullanımı serbest hale gelmiştir (Duffy ve ark., 1998).

Asesülfam, pastörizasyon şartlarına uyumludur ve geniş pH aralığında bozunmadan kalabilir. Kalorisiz olan asesülfam, şekerden 180 ile 200 kata kadar daha tatlı olmasına rağmen vücuda alındığında sindirime uğramaz, depolanmaz. Bu özelliklerinden dolayı şeker hastaları tarafından tatlandırıcı olarak kullanılabilir. Raf ömrünün uzun olmasından dolayı soğuk içecekler, sakızlar, diş macunlarında kullanılmaktadır (Mukherjee ve ark., 1997). Kanserojen olup olmadığı tartışılmaktadır. Ama kanserojen olmadığı görüşü daha yaygındır (Çetin, 2005).

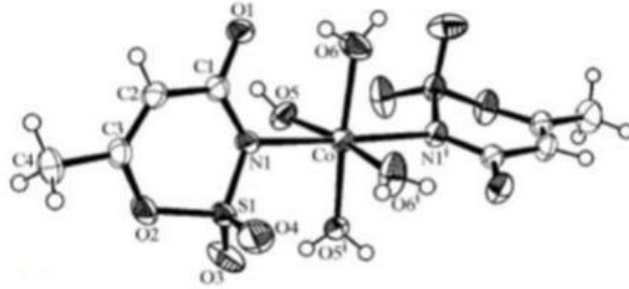
Asesülfamın yapısında; sülfonil, imin, metil grupları, halka azotu ve halka oksijeni bulunmaktadır. Metil grubu alfa karbon atomuna süstitüe olmuş, alfa ve beta karbonları arasında çift bağ yer almaktadır.

Asesülfam biyolojik bir önem taşımakla birlikte, koordinasyon kimyası için de önemli bir ligandır. İçerdiği farklı fonksiyonel gruplar (-CO, -NH, -SO₂) sayesinde, asesülfam ligandı birbirinden farklı potansiyel verici atomlara sahiptir. Bu nedenle

değişik metal iyonlarına imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijeni ya da halka oksijeni üzerinden bağlanabilecek özelliğe sahip çok fonksiyonlu ligandır.

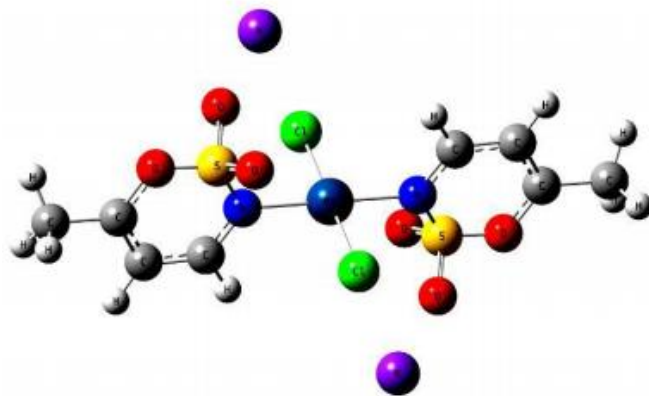
2.2. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri ile İlgili Çalışmalar

Asesülfam metal kompleksi bileşiği olarak yapılan ilk çalışma, $[M(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (M: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} ; $[M(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (M: Zn^{2+} ve Cd^{2+}) genel formülüne sahip komplekslerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesine ait çalışmalardır (Çetin, 2005). Sentezlenen komplekslerden $[\text{Co}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 'nin kristal yapısı incelediğinde asesülfamato ligandının imin azotu üzerinden *trans*- pozisyonda koordine olduğu bilinmektedir (Şekil 2.2.). Ayrıca aynı komplekste, asesülfamato ligandının karbonil oksijenleri ile su ligandlarının hidrojenleri arasında moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı vardır.



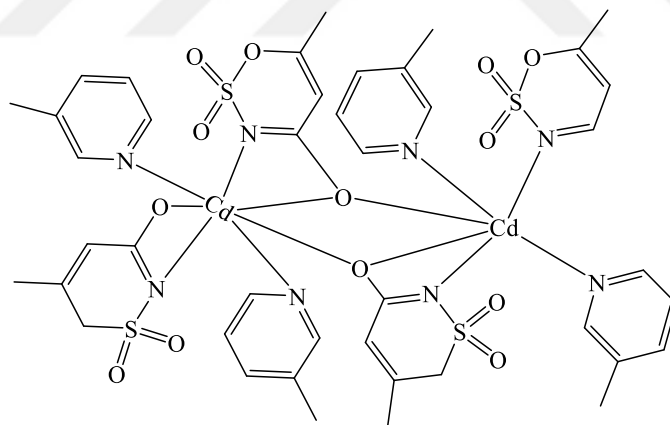
Şekil 2.2. *trans*-bis(acesülfamato-N)tetraakuakobalt(II) kompleksinin kristal yapısı (Çetin, 2005)

Platin atomu, iki tane Cl^- iyonu ve iki adet asesülfamat iyonunun imin azotu ile koordine olarak *trans*-kare düzlemsel geometri oluşturmaktadır (şekil 2.3). Tamamlayıcı atomlar olan K^+ katyonları her bir asesülfamatın sülfonil grubunun oksijen atomlarıyla etkileşim içerisinde. Komplekse ait IR spektrumunda SO_2 grubuna ait S-O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1329 cm^{-1} ve 1175 cm^{-1} pik verdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni ise K^+ iyonları ile kompleksteki sülfonil oksijenleri arasındaki etkileşim olduğu düşünülmektedir (Cavicchiolive ark., 2010).



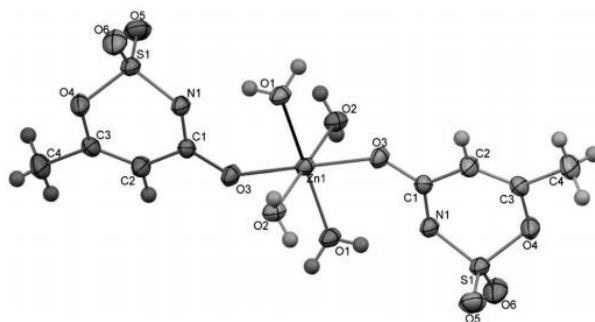
Şekil 2.3. $K_2[PtCl_2(acs)_2]$ kompleksinin yapısı (Cavicchiolive ark., 2010)

di- μ -asesülfamato- κ -3N,O:O; κ -3N,O-bis[(asesülfamato- κ -2N,O)bis(3-metilpridin) kadmiyum(II)] kompleksinde (Şekil 2.4) asesülfamato ligandının karbonil oksijenleri Cd(II) iyonları arasında köprü oluşturduğu gözlenmiştir. Cd(II) iyonlarının her biri ekvator düzleminde asesülfamato ligandlarının üç oksijeni, iki azotu ve 3-metilpridin ligandının azot atomu tarafından koordine edilmiştir (Şahin ve ark., 2009).



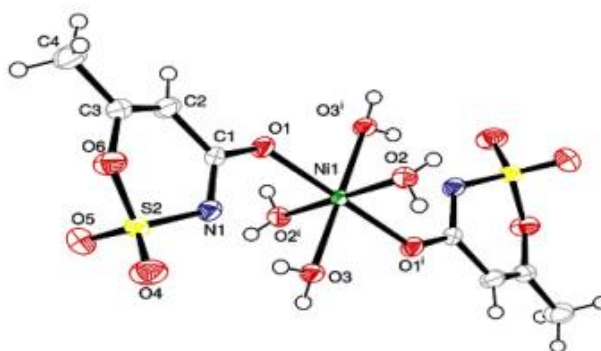
Şekil 2.4. di- μ -asesülfamato- κ -3N,O:O; κ -3:N,O-bis[(asesülfamato- κ -2N,O)bis(3-metilpridin)kadmiyum(II)] kompleksinin yapısı (Şahin ve ark., 2009)

İki asesülfam ligandı, oktahedral eksenler olduğu kabul edilen çizgi boyunca karbonil gruplarının oksijen atomları vasıtasıyla Zn(II) katyonu tarafından koordine edilmişlerdir. Dört su ligandı ise oktahedronun ekvatoral düzleminde koordine edilmiştir (Şekil 2.5). Asesülfam ligandlarının sülfonil grupları birbirleriyle *trans*-durumdadırlar (Fidan ve ark., 2011).



Şekil 2.5. X-ışını difraksiyon analizi ile elde edilen $Zn(acs)_2(H_2O)_4$ 'ün moleküler çizimi (Fidan ve ark., 2011)

Bu grup ligantlara ait diğer bir örnek $[Ni(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksidir. Bu kompleksin kristal yapısı ve termokromik özellikleri yapılan çalışmalarla aydınlatılmıştır. $[Ni(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinde asesülfamato ligandı; aynı genel formüle sahip olan $[Co(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleksinden farklı olarak karbonil oksijeni üzerinden *-trans* pozisyonunda nikel iyonuna bağlandığı bulunmuştur (Şekil 2.6). Ayrıca, Asesülfamato ligandının karbonil ve sülfonil oksijenleri iki, su ligandının hidrojen atomları ile moleküller arası hidrojen bağı oluşturdukları gözlenmiştir (İçbudak ve ark., 2006).

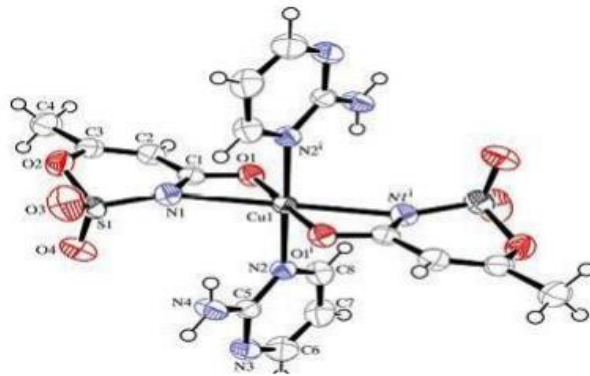


Şekil 2.6. *trans*-bis(asesülfamato-O)tetraakuanikel(II) kompleksinin yapısı (İçbudak ve ark., 2006)

Asesülfamato ligandının karbonil oksijeni üzerinden koordine olduğu $[Ni(acs)_2(H_2O)_4]$ kompleks yapısının salvatokromik ve iyonokromik özellikler taşıdığı görülmüştür (İçbudak ve ark., 2005).

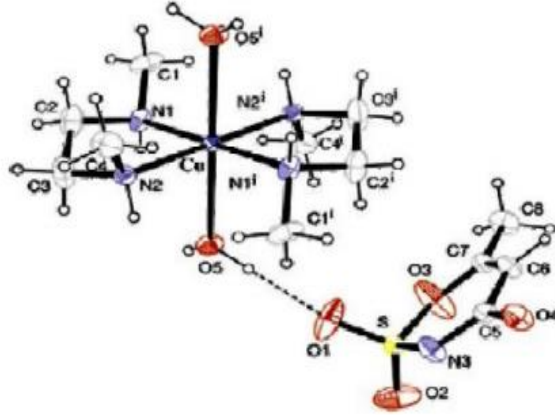
Simetri merkezinde bakır iyonu bulunan, *trans*-bis(acesülfamato-O,N)bis(2-

aminopirimidin)bakır(II) kompleksi dört üyeli şelat halkalarının bulunduğu ve Jahn-Teller etkisi sebebiyle bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 2.7). Ekvatoryal düzlemi, iki aminopirimidin ligandının azot atomları ve asesülfamat ligandlarının karbonil oksijenleri oluşturur. Asesülfamat ligandlarının azot atomları ise daha uzamış ve eksen pozisyonundadırlar. Asesülfamat ligandının merkezdeki bakır katyonuna karbonil oksijeni ve halka azotu üzerinden çift dişli olarak bağlandığı gözlenmiştir. Tek dişli davranan iki adet nötral 2-aminopirimidin ligandı, halka azotu üzerinden bakır atomu ile koordine olarak kompleksin oktahedral geometri yapısını tamamlamıştır. Yük denklığı sağlanmış olan kompleks nötraldir. İlginç olan; asesülfamat ligandına benzer yapıdaki sakkarinat ligandının birinci sıra geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerde tek dişli davranmasına karşın asesülfamat ligandının birinci sıra geçiş metali olan bakır iyonuna çift dişli koordine olmasıdır. Sakkarinat ligandı, lantanit iyonları gibi yarıçapı büyük olan metal katyonlarıyla oluşturduğu kompleksler de çift dişli olarak davranmaktadır (İçbudak ve ark., 2002).



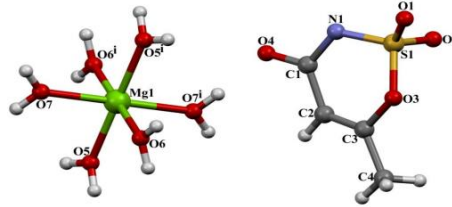
Şekil 2. 7. $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2]$ kompleksinin yapısı (İçbudak ve ark., 2002)

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

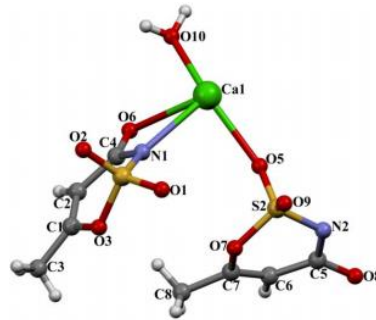


Şekil 2.8. *trans*-diakuabis(N, N'-dimetiletilendiamin)bakır(II) acesülfamatın yapısı (İçbudak ve ark., 2002)

[Mg(H₂O)₆](ace)₂ kompleksinde acesülfamatın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı ve magnezyum(II) katyonuna altı su ligandının oktahedral geometride bağlanmaktadır (Şekil 2.9). Aynı çalışmada [Ca(H₂O)₆](ace)₂ kompleksi ise acesülfamat ligandlarının hem köprü hem de çok dişli ligand olarak bağlanmaktadır (Şekil 2.10). Ayrıca kalsiyum(II) katyonlarına ait komplekslerin sekiz koordinasyona sahip olduğu görülmektedir (Yurdakul, 2013).



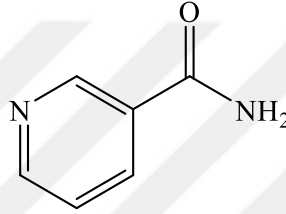
Şekil 2.9. [Mg(H₂O)₆](ace)₂ acesülfamatın yapısı



Şekil 2.10. [Ca(H₂O)₆](ace)₂ acesülfamatın yapısı (Yurdakul, 2013)

2.3. Nikotinamid/N,N-dietilnikotinamid

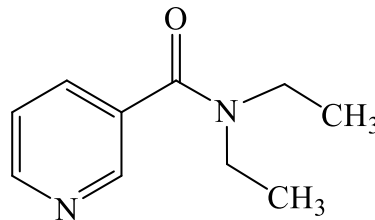
Kapalı formülü $C_6H_6N_2O$ olan nikotinamid, B vitaminlerinden niasin molekülünün amid formudur. Molekül ağırlığı 122,12 g/mol, erime sıcaklığı 128-131°C olan bu bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Nikotinamid ve nikotinic asit özdeş vitaminler olmalarına karşın ilaç etkileri birbirinden çok farklıdır. 20°C'de sudaki (100g/100) ve etanoldeki (666g/100) çözünürlükleri karşılaştırıldığında etanolde sudan daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu saptanmıştır. Yağlarda çözünmekle beraber eterde çok yavaş çözünür.



Şekil 2.11. Nikotinamidin molekül yapısı

Şekil 2.11.'de molekül yapısı verilen nikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid sahip olduğu piridin halkasından dolayı piridin karakteristlik tepkimlerini vermektedir (Tsivadze ve ark. , 1975).

Nikotinamidin diğer bir türevi kapalı formülü $C_{10}H_{14}N_2O$ olan N,N-dietilnikotinamidin molekül ağırlığı 178,12 g/mol olup, IUPAC ismi 3-piridin dietilkarboksamid'dir. Genelde N,N-dietilnikotinamid olarak adlandırılan bu bileşiğin kordiamin, niketamid olarak ticari olarak satılmaktadır. Yağlarda ve eterde çözünmez iken, sudaki çözünürlüğü iyidir.



Şekil 2.12. N,N-dietilnikotinamidin molekül yapısı

Şekil 2.12.'de molekül yapısı verilen N,N-dietilnikotinamid renksiz, kendine has

kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid gibi N, N-dietilnikotinamid de sahip olduğu piridin halkasından dolayı pyridine ait karakteristik reaksiyonlarını vermektedir.

Nikotinamid, nikotinin oksidasyonu sonucunda 1887'de elde edilmiştir. Keşfinden 40 yıl sonra önemli bir vitamin olduğu fark edilmiştir. Biyolojik açıdan nikotinamidin önemi son yıllarda ön plana çıkmıştır (Tsivadze ve ark., 1977). Özdeş vitaminler olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir (Tsivadze ve ark., 1978).

Nikotinamid canlıların yapısında önemli rol oynamaktadır. B3 vitamini olan nikotinamid (niasin) suda kolayca çözünebildiğinden fazlası böbreklerden atılır (Tsivadze ve ark., 1975). Nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit gibi B vitaminleri biyolojik yükseltgenme ve indirgenme koenzimlerinin temel yapısında bulunur. Birçok koenzimin yapısında Nikotinamid bulunmaktadır (Hökelek ve Necefoğlu, 1999a).

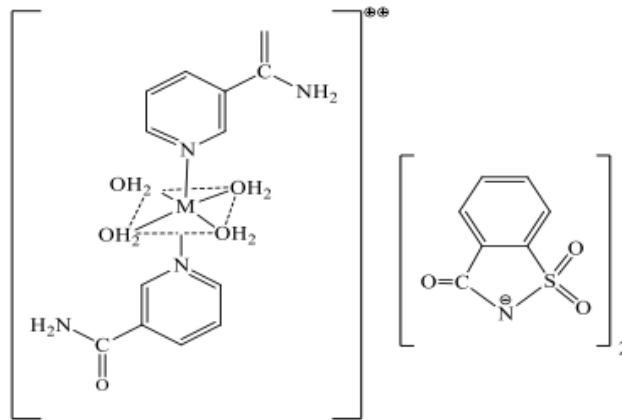
Canlı yapısında nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) formlarında bulunur (vitamin nikotinic asit şeklinde alındığında ilk olarak amid formuna daha sonra ise koenzim formuna dönüştürülür) (Tsivadze ve ark., 1975). Vitaminin nikotinic asit formu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

Nikotinamidin yapısından dolayı; NAD ve NADP koenzimleri, piridin koenzimleri olarak da adlandırılırlar (Hökelek ve Necefoğlu, 1999b). Nikotinamid, yer fıstığı ve bira mayası dışında meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbreklerde çokça bulunmaktadır (Tsivadze ve ark., 1975. Tsivadze ve ark., 1977. Hökelek ve Necefoğlu., 1998). Kuşlar, çoğu bakteri ve bitkiler nikotinamidi triptofandan sentezleyebilirler. Ayrıca kediler haricindeki memelilerde nikotinamidi triptofandan sentezleyebilirler (Hoang ve ark., 1995. Hoang ve ark., 1999).

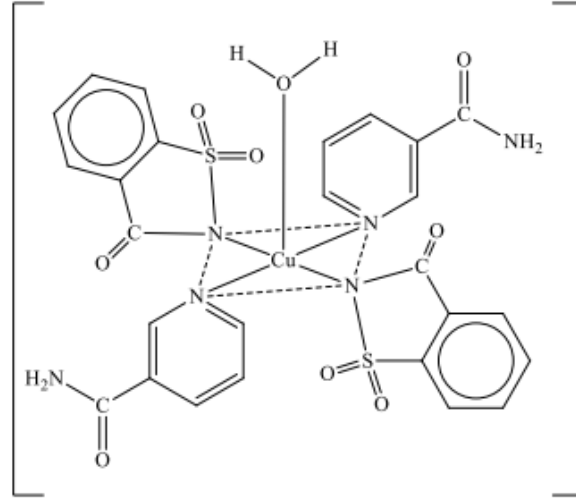
2.4. Nikotinamid/N,N-Dietilnikotinamid Ligandlarının Metal Kompleksleri

Nikotinamidin B3 vitamini olarak ve ilaçlarda kullanılmasından dolayı son zamanlarda geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler hakkında olan çalışmaların önemi artmıştır (Bukowska-Strezewsta, 1965). Yapılan bu çalışmalarda elde edilen komplekslerin spektral açıdan incelenmesinin sonucu, nikotinamidin tek dişli bir ligand olduğu görülmüştür (Kirijima ve ark., 1954; Tsintadze ve ark., 1984; Usabaliyev ve ark., 1980). Hem nikotinamidin hem de N,N-dietilnikotinamidin metal komplekslerinde piridin halkasında bulunan azot üzerinden tek dişli olarak koordine olduğu gözlenmiştir (Kirijima ve ark., 1954; Tarkhova ve ark., 1968).

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

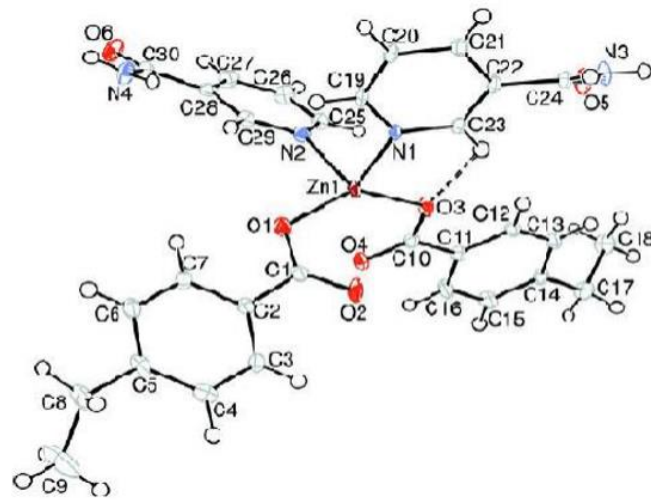


Şekil 2.13. ([M(NA)₂(H₂O)₄](Sac)₂) genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları (Çakır ve ark., 2001)



Şekil 2.14. $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı
(Çakır ve ark., 2001)

Zn atomuna bağlı iki nikotinamid ve 4-etilbenzoat ligandı ile bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrisine sahip $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksi Necefoğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Piridin ve benzen halkaları arasındaki açılar sırasıyla $68,46^\circ$ ve $81,09^\circ$ dir. Karboksilat grupları ve komşu benzen halkası arasındaki açılar ise sırasıyla $10,33^\circ$ ve $2,38^\circ$ dir. Kompleks monoklinik düzlemde kristallenmiştir (Necefoğlu ve ark, 2011).

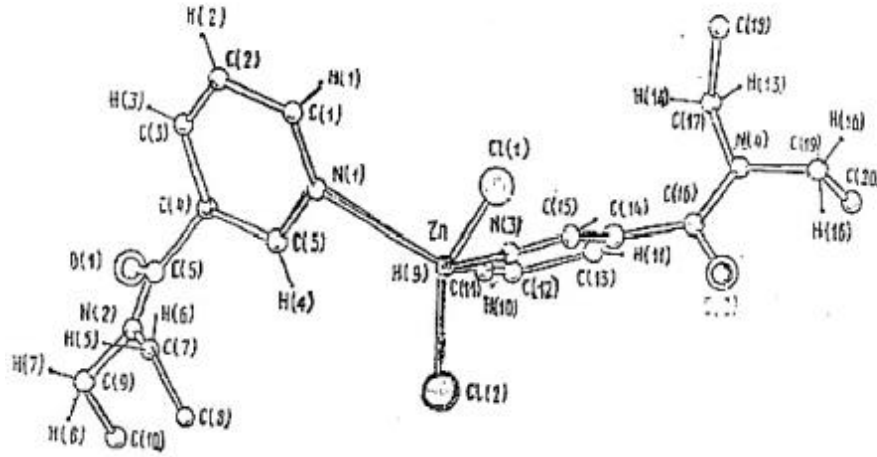


Şekil 2.15. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı
(Necefoğlu ve ark, 2011)

[Co(C₇H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)(H₂O)₂] (Davey ve Stephens, 1970),
 [Co(pH₂NC₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)(H₂O)₄] (Minacheva ve ark., 1979),
 [Co(C₇H₄NO₄)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] (Antsyshkina ve ark., 1980),
 [Cu(C₇H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)₂] (Davidovich ve ark., 1995), *trans*-
 [Cu(C₇H₃ClFO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂] (Skorsepa ve ark., 1995) formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına nikotinamid, piridin halkası üzerindeki heteroazot atomu üzerinden koordine olmuştur. Komplekslerin molekül yapıları birbirlerine benzerdir.

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

[ZnCl₂(DENA)₂] kompleksinin kristal yapısı çözülmüş olup, deforme olmamış tetrahedral çevresinde iki klor atomu ile DENA molekülünün piridin halkasında bulunan heteroazot atomları üzerinden çinko atomuna koordine olduğu bulunmuştur. Yapıdaki her bir Zn-Cl mesafeleri sırasıyla 2,211 ve 2,216Å'dür. Bu durumda mesafelerin eşit olduğu söylenebilir. Aynı durumu, Zn-N bağ uzunlukları için de geçerlidir. Bağ uzunlukları sırasıyla 2,54 ve 2,055Å'dür. N-Zn-N ve Cl-Zn-Cl bağ açıları tetrahedral yapının sonuçlarına yakındırlar (105,5-109,8°). DENA moleküllerinde her iki piridin halkası da düzlemsel olup, geometrilerinde fazla fark gözlenmemektedir. C=O düzlemleri ile piridin halkaları arasındaki açılar 49 ve 86° dir. C_{karbonil} ve N_{amid} düzlemleri arasındaki açılar daha az farka sahip olup (1,5 ve 7,3°), amid atomları çevresinde bağ koordinasyonları düzleme oldukça yakındırlar. Buradan yapıda piramidal yapının bozulmadığı anlaşılmaktadır. N-O bağ uzunlukları farklı olup N-C_{karbonil} 1,34Å, N-C bağ uzunlukları 1,45-1,48Å değerlerindedir. Buradaki geometrik özellikler N_{amid} atomundaki σ-bağlarının tam sp³ hibritleşmesinin gerçekleşmediğinin ve N-C_{karbonil} bağı kuvvetlendiren π-karşılıklı etkileşmesinin sonucudur (Khodashova ve ark., 1978).



Şekil 2.16. $[\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2]$ kompleksinin molekül yapısı (Khodashova ve ark., 1978)

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

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

Geçiş metallere olduğu gibi lantanitler dizisinde de farklı elektron dizilişleri vardır. Ancak +3 değerli Lantanit iyonlarının hepsinde değerlik elektronları 4f orbitalindedir. Geçiş metallere d orbitallerindeki oktahedral alan yarıma enerjisi 200-400 kJ/mol iken lantanit iyonlarının f orbitallerindeki oktahedral alan yarıma enerjisi yaklaşık 1 kJ/mol dur. Bu bakımdan +3 değerlikli lantanit iyonları ligant alanından pek fazla etkilenmezler.

Diğer elementlerin kimyasal özelliklerinde olduğu gibi lantanitler oksijen ve flor

bileşiklerinde yüksek değeriğe varırken, diğeri halojenlerle özellikle iyot ile yaptığı bileşiklerde düşük değeriğindedir. Örneğini metalik iletkenliğe sahip LaI_2 bileşiginde lantan +2 değeriğindedir.

Lantanitler için en kararlı değeriğ +3 denilebilir. Ancak f alt kabuğundaki elektron dağılımının küresel olması kararlılığı etkiler. Örneğini $4f^0$ ve $4f^7$ elektron dizilişine sahip Ce^{+4} ve Tb^{+4} kararlıdır ve +4 değeriğli lantanit iyonlarına göre daha güç indirgenirler. Aynı nedenle Eu^{+2} ($4f^0$) ve Yb^{+2} ($4f^{14}$), +2 değeriğli lantanitlere göre daha güç yükseltgenirler.

Lantanitler koordinasyon sayısı 6'dan büyük (genellikle 8-9) bileşikler oluştururlar. Kullanılan lantanitin iyon yarıçapına göre koordinasyon sayısı değeriğir. İyon yarıçapı azaldıkça koordinasyon sayısı da azalır.

Metaller gümüş-beyaz renkli ve çok reaktiftir. Hepsisi su ile; soğukta yavaş, sıcakta hızlı, hidrojen salarak direkt reaksiyona girer. Yüksek potansiyelleri elektropozitif karakterlerini gösterir. Metaller ayrıca C, N_2 , Si, P, S, halojenler ve diğeri metal olmayanlarla yüksek sıcaklıkta kolaylıkla reaksiyona girerler.

Üç iyonlaşma entalpilerinin toplamı nispeten düşük olup, elementler hayli elektropozitiftir. Katılarda oksitleri ve $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{+3}$ iyonlarındaki gibi ve komplekslerde kolaylıkla +3 formuna dönüşerek, sulu çözelti ve katılarda seryum Ce^{+4} ve Sm, Eu ve Yb M^{+2} iyonları verebilir.

Lantanitlerin manyetik ve spektroskopik özellikleri d-blok elementlerinden önemli farklılıklar gösterir. Spektroskopik davranışında en önemli bir özelliğini belirli lantanit iyonlarının (Tb, Ho ve Eu) floresans ve fosforesansıdır. Paramanyetik lantanit iyonlarının birçoğünü özellikle Pr^{+3} , Eu^{+3} ve Yb^{+3} NMR değeriğim (dönüşüm) ayırıcı olarak kullanılırlar. Kompleks NMR spektrumlu bir organik molekül bu iyonlardan biriyle koordine olduğunda iyonların geniş manyetik momenti yer değeriğimi ve spektrumun yayılmasına (geniş spektrum) neden olur ve pikin işaretlenmesine ve yorumlanmasına neden olur (Cotton ve Wilkinson,1988).

2.5. Lantanit Komplekslerinin Termal Kararlılıkları

Lantanitlerin Schiff bazı kompleksleri çok yüksek termal kararlılığa sahiptir. Eğer kompleks yapılarında su varsa bu suyun 60°C nin altında yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Ancak susuz olan ürün tekrar atmosferden su alabilir. Diasetat içeren kompleksler de 180-220°C arasında asetat kaybedebileceği ve kalan katyonun kararlılığını 240-260°C aralığına kadar koruyabilmektedir (De Cola L., 1986). Eğer kompleksler kristal yapılarında çözücü içeriyorsa, çözücünün cinsine bağlı olarak yapıdan 150°C ye kadar uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir (Aspinall CH. ve ark., 1993)

2.6. Lantanit komplekslerinin yapısal özellikleri

Lantanitlerin 6 dan büyük (8-12) koordinasyona sahip olmaları iyonik yarıçaplarının büyük olmaları ve $4f-5f$ orbitallerinin kristal alan etkilerinin düşüklüğüyle açıklanabilir. Lantanitlerin $4f$ orbitalleri $5s$ ve $5p$ elektronları tarafından perdelenir ve lantanit serisi boyunca orbitallerde büzülme gözlenir (lantanit büzülmesi). Ayrıca bir periyotta iyonik yarıçap atom numarası arttıkça azalır. Çok büyük iyonik yarıçapa sahip olmaları ve metal-ligand arasındaki bağların iyonik karakterlerinin yüksek olması koordinasyon sayısının artmasına sebep olduğu bildirilmiştir (Hart FA.,1987).

Tsiouri ve çalışma arkadaşları N,N-bis(piridin-2-ilmetilen) benzen-1,2- diamin Schiff bazı ile $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 'ın direkt reaksiyonu sonucunda kompleksler elde etmişlerdir. Kullanılan ligandı L ile tanımlayacak olursak Lantan ile koordinasyon küresi içine girmiş bir hidrat suyu içeren $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ kompleksi, diğer metallerle de $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$ (Ln=Sm, Gd, Pr) kapalı formülüne sahip kompleksleri elde etmişlerdir. Lantan kompleksi iyonik yarıçapından dolayı su veya çözücü moleküllerini koordinasyon küresine alabilmektedir. Samaryum kompleksinin yapısı X-ışınları kırınımı ile aydınlatılmıştır (Tsiouri M. ve ark., 2002).

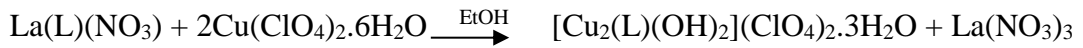
2.7. Lantanitlerin Metal Değiştirme Reaksiyonlarında Kullanımı

Çok büyük Schiff bazlarıyla geçiş metallerinin yerdeğiştirme sentezi her zaman kompleks vermeyebilir. Bu durum geçiş metallerinin doğasından kaynaklanmaktadır.

Abid ve arkadaşları tarafından aşağıdaki ligandla La kompleksi hazırlanmış ve oluşan

kompleks Cu^{+2} ile reaksiyonundan Lantan elementi ile 2 adet bakırın yer değiştirmesi sağlanmıştır.

Ligand L ise gösterildiğinde bu yer değiştirme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilebilir. (Abid KK. ve ark.,1984)



2.8. Dinükleer Lantanit Kompleksleri

İki adet lantanit katyonu içeren ilk kompleks 1986 da Kahwa ve arkadaşları tarafından aşağıdaki ligand kullanılarak elde edilmiştir.

Sentezleme aşamasında reaksiyon ortamına lantanitlerin nitrat tuzları eklenerek $[\text{Ln}_2(\text{L})(\text{NO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ veya 2) ve $[\text{Ln}_2(\text{L})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{4-x}]$ ($x=2$ veya 3) kompleksleri elde edilmiştir. X-Ray alışmalarıyla Lantanitlerin kristal içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermişlerdir (Kahwa IA. ve ark.,1986).

2.9. Lantanit Komplekslerinin Tıpta Kullanımı

Lantanitler tıpta teşhis koyabilmek için görüntüleme (imaging) sıklıca kullanılmaktadır. Özellikle MR temel prensip olarak kimyadaki spektroskopiye çok benzer. Kimyadaki tanıma göre bir kaynaktan örneğe gönderilen radyasyon bir örnekle karşılaştığında absorblanır ve bu absorblanan miktar bir detektör tarafından tespit edilir. Tıpta kullanılan örnek, insan vücududur. İnsan vücudunda bulunan doku boşluklarına kontrast sağlayıcı ancak insana zararı olmayan ilaçlar verilerek dokuların gözlenmesi sağlanır. Bu maddelerin dokuda bulunduğu ve bulunmadığı yerlerdeki hareketlerinin gözlenmesi ile teşhis yapılmaya çalışılır.

Lantanitler özellikle manyetik rezonans gözlemeleme (MRI) amacıyla tıpta kullanılır. NMR gözlemeleme tomografik bir teknik olup dokunun 3 boyutlu ve parçalar halinde gözlenmesini sağlar. Pratikte tıbbi gözlemeleme protonlarla sınırlıdır. Çünkü en duyarlı ve en çok bulunan çekirdek protonlardır. Su protonları özellikle insan vücudunda en çok bulunan protonlardır. Protonlar manyetik alanda uyarıldıktan sonra tekrar temel durumlarına dönerler yani gevşerler. Bu durum örneğe gönderilen radyasyonun şiddetini etkiler. Ancak kanın hareketi bu durumun gözlenmesini zorlaştırdığından dolayı daha yeni maddelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu tür maddelere

MRI kontrast maddeler denmektedir. Bu maddeler normal ve hasta dokularda farklı görüntüler verirler. Ayrıca bu özellikleri ile organ fonksiyonları ve kan akışının izlenmesinde de kullanılırlar. MRI kontrast maddeler paramanyetik özellikte olup dokuların farklı yerlerine yerleşip dokulardaki su protonlarının gevşeme hızlarını değiştirerek kontrastı artırır.

Özellikle Gd^{+3} çok yüksek olan manyetik momenti ($\mu=63$), uzun süreli elektron spin gevşeme süresi ve çok büyük gevşemeye ($f=20$ MHz) sahip olmaları nedeniyle MRI maddesi olarak kullanılabilir. Yapısında su içeren Gd kompleksleri en yüksek gevşemeye (relaxivity) sahiptirler. Koordinasyon küresinin içinde yer alan su, Gd^{+3} iyonuna çok yakındır (3.1 Å). Bu durum Gd-O bağıyla birlikte su protonlarının yerleşimi için önemlidir. Koordine olmuş suyun protonlarının gevşeme süresi koordine olmamışlara göre 106 kat azalır.

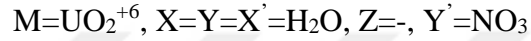
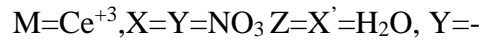
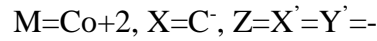
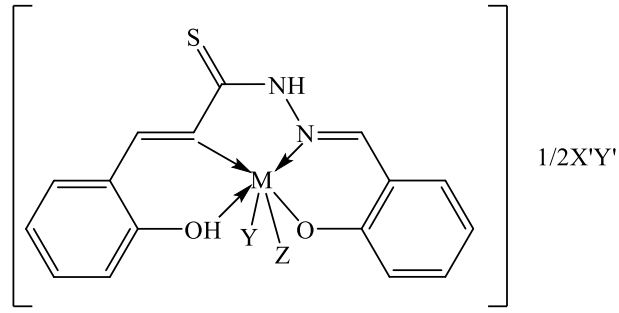
Kontrast maddelerde aranan bazı özellikler; suda çözünürlük, yüksek derecede su proton gevşemesine sahip olması, vücutta iyi derecede dağılması, metal iyonunu kaybetmeye dirençli olması, canlı vücudunda çok az tolere edilmesidir.

Temel olarak Gd^{+3} komplekslerinin kontrast maddesi olarak kullanılabilirliği için iki özellik aranır.

1. Yüksek derecede termodinamik ve kinetik kararlılığa sahip olmaları,
2. En az 1 adet su molekülünün koordinasyon küresi içinde yer alması.

Dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) ile gadolinyumun anyonik (-2 yüklü) kompleksi insan vücudunda da kullanılabilen bir kontrast maddesidir (Alexander V,1995; Lauffer RB,1987).

Lantanit komplekslerinin antibakteriyel özellikleriyle ilgili olarak Z.H.Abd El Wahab ve çalışma arkadaşları bis salisitiyosemikarbazid Schiff bazı ile hazırladıkları Co(II), UO₂(VI) ve Ce(III) komplekslerinin antibakteriyel özelliklerini incelemişler ve *Septarine* ve *Cefoboid* isimli antibiyotiklerin etkinlikleriyle karşılaştırmışlardır. Ligand ve komplekslerin karşılaştırılan antibiyotiklerden daha iyi antibakteriyel özellikte olduğunu göstermişlerdir. Ce(III) kompleksinin (Şekil 2.17.)



Şekil 2.17. Antibakteriyel özellikleri incelenen bazı bis salisiitiyosemikarbazid schiff bazı metal kompleksleri

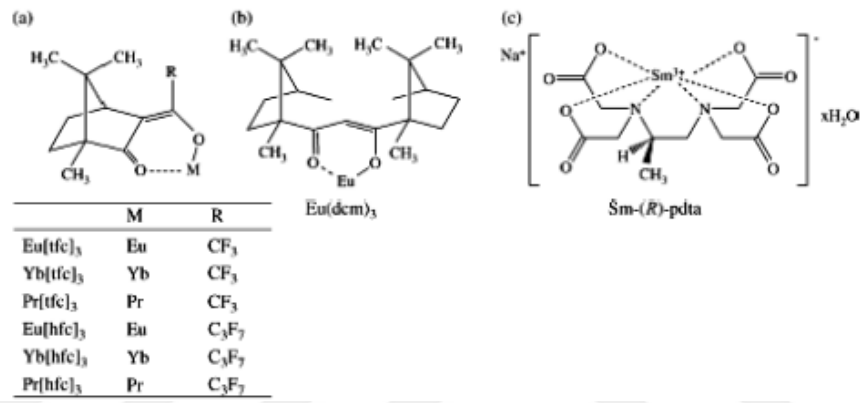
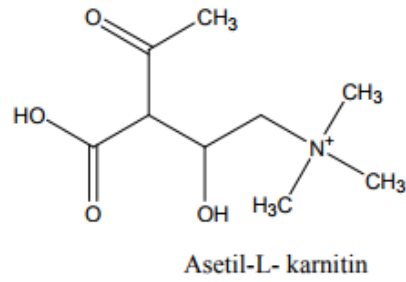
2.10. Lantanit Komplekslerinin Spektroskopide Kullanılmaları

Bir bileşiğin NMR spektrumu ne kadar karmaşık ise analizi de o kadar güçtür. Spektrum analizinin kolay yapılabilmesi için spektrumun basite indirgenmesi gerekir. Bu basite indirgemede kaydırıcı reaktiflerin kullanılması sıkça başvurulan yöntemlerdendir.

Bir metal ile kompleks yapabilecek gruplar (N,O...vb) içeren herhangi bir organik bileşiğin 1H -NMR spektrumu paramanyetik tuzların varlığında alınırsa protonların kimyasal kayma değerlerinin beklenen değerlerden saptığı gözlenir. Örneğin dar bir bölgede (2,0 ile 3,0 ppm arası) görülen pikler daha geniş bir alana yayılır ve yorumlanması kolaylaşır. Bugüne kadar yapılan çalışmalardan lantanit bileşiklerinin etkili olduğu ve en iyi sonuçların Eu(III) ve Yb(III) tuzlarıyla elde edildiği bilinmektedir (Balcı M.,).

Kagawa ve çalışma arkadaşları enantiyomerlerin birbirlerinden farklı özellikler gösterebildiklerini belirttikten sonra ilaçlardaki farklı enantiyomerlerden kaynaklanan safsızlığın tespiti için lantanit komplekslerinin kullanılabileceğini söylemişler. Bunun için aşağıda formülü verilen asetil-L-karnitin klorür ile bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada farklı lantanit kompleksleri kullanılarak asetil-L karnitin klorür içinde bulunan D enantiyomerinin miktarını tespit etmeye çalışarak özellikle Pr(III)

kompleksiyle çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Asetil-L- karnitin içindeki D enantiyomerinin miktarını tespit için NMR kaydırma reaktifi olarak kullanılan bazı Lantanit kompleksleri

3. MATERYAL VE YÖNTEM

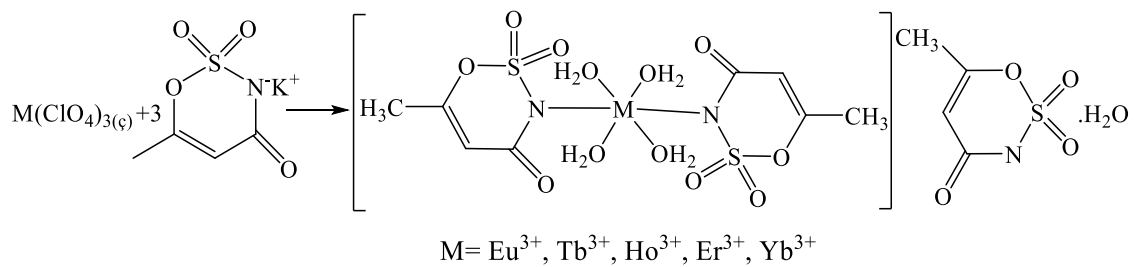
3.1. Materyal

Sentez aşamasında kullanılan $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ (evropiyum(III) perklorat) $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3$ (terbiyum(III) perklorat), $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ (holmiyum(III) perklorat), $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ (erbiyum(III) perklorat), $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ (itterbiyum(III) perklorat), potasyum asesülfam, nikotinamid ve N,N-dietilnikotinamid analitik *Sigma-Aldrich* firmasından temin edilmiştir.

3.2. Sentez

3.2.1. Saf potasyum lantanid asesülfam kompleksleri

Komplekslerin sentezinde 0,01 mol Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} kationlarının perklorat (ClO_4^-) tuzlarını 30 ml suda çözerek, 20 mL 0,03 mol asesülfam K'yı sudaki çözeltisiyle karıştırıldı ve potasyum perklorat'ın (KClO_4) çökmesini beklendi. Çökmenin tamamlanması için çözeltiye bir miktar soğuk etil alkol ilave edilerek potasyum perkloratın çökmesi hızlandırıldı. Çökme gerçekleştikten sonra süzme işlemi yapıldı ve oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı. Metal-asesülfam komplekslerinin sentez reaksiyonları Şekil 3.1 ile 3.3 arasında gösterilmiştir.

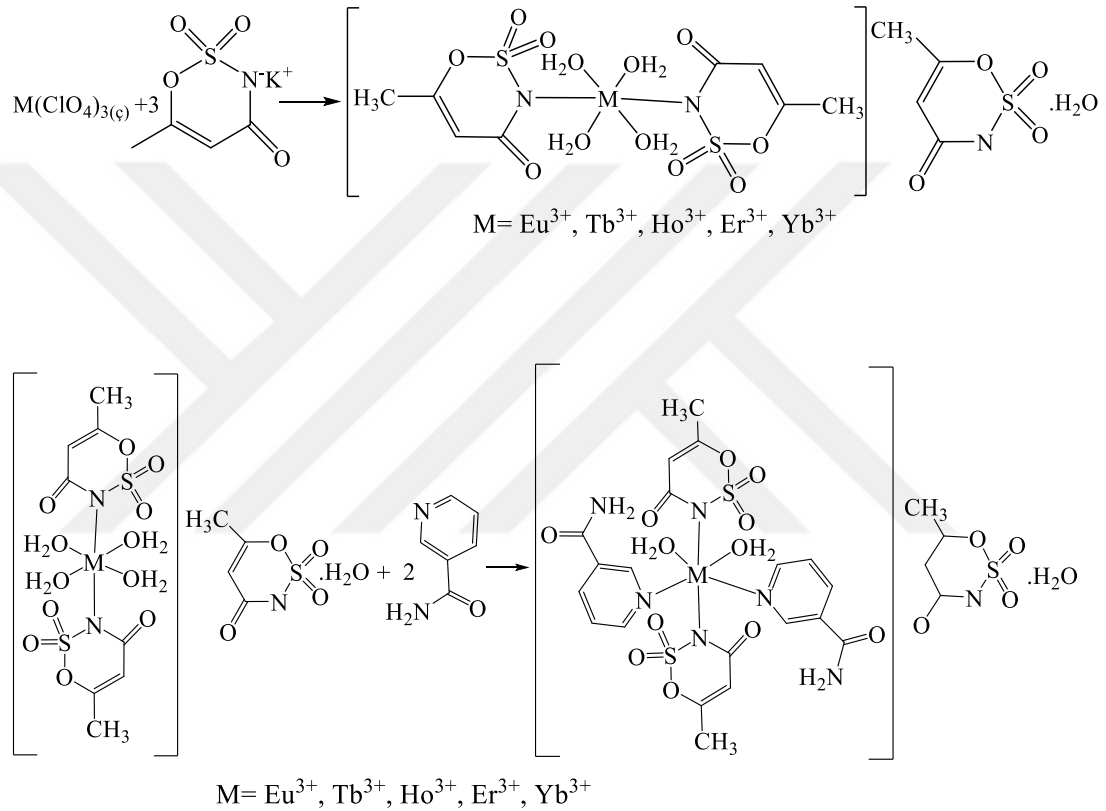


Şekil 3.1. $[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.2. Asesülfam/Nikotinamid karışık ligandlı lantanid komplekslerinin sentezi

Komplekslerin sentezinde 0,01 mol Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} kationlarının perklorat (ClO_4^-) tuzlarını 30 ml suda çözerek, 20 mL 0,03 mol asesülfam K'yı sudaki çözeltisiyle karıştırıldı ve potasyum perklorat'ın (KClO_4) çökmesini beklendi.

Çökeltmenin tamamlanması için çözeltiliye bir miktar soğuk etil alkol ilave edilerek potasyum perkloratın çökmesi hızlandırıldı. Çökme gerçekleştikten sonra süzme işlemi yapıldı ve çözeltili saklandı. 0,02 mol nikotinamid 50 mL suda çözüldü ve saklanan çözeltilinin üzerine ilave edildi. Daha sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı.

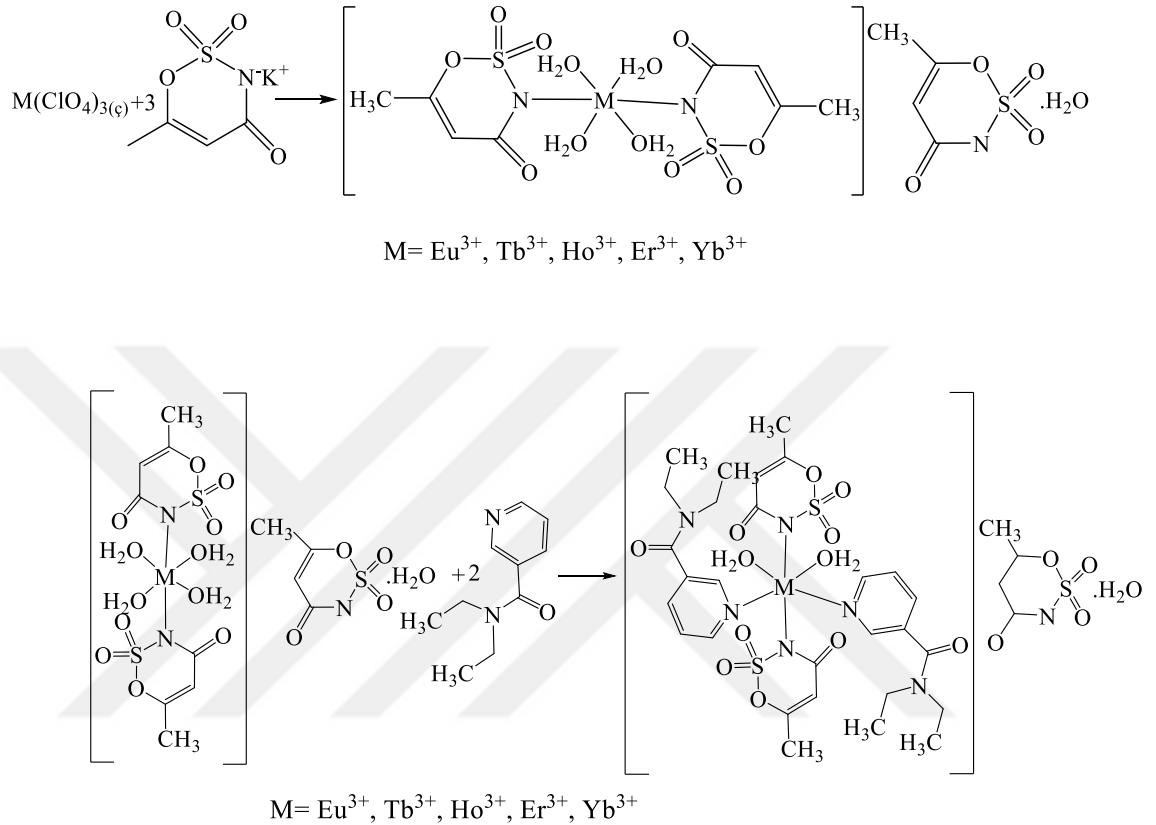


Şekil 3.2. $[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

3.2.3. Asesülfam/*N,N*-dietilnikotinamid karışık ligandlı lantanid komplekslerinin sentezi

Komplekslerin sentezinde 0,01 mol Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} kationlarının perklorat (ClO_4^-) tuzlarını 30 ml suda çözerek, 20 mL 0,03 mol asesülfam K'yı sudaki çözeltisiyle karıştırıldı ve potasyum perklorat'ın (KClO_4) çökmesini beklendi. Çökeltmenin tamamlanması için çözeltiliye bir miktar soğuk etil alkol ilave edilerek potasyum perkloratın çökmesi hızlandırıldı. Çökme gerçekleştikten sonra süzme

işlemi yapıldı ve çözelti saklandı. 0,02 mol N,N-dietilnikotinamid 50 mL suda çözüldü ve saklanan çözeltinin üzerine ilave edildi. Daha sonra oda koşullarında kristallenmeye bırakıldı.



Şekil 3.3. $[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentez reaksiyonu

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Elementel analiz

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

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

3.3.2. İnfrared spektroskopisi

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

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

3.3.3. Termik analiz

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

Kontrollü ısıtmaya tabi tutulan kompleksteki madde miktarının sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. Termogravimetri yöntemiyle tepkime stokiyometrisi kolayca takip edilebilir. Ayrıca TG analizi bozulmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin termik kararlılıkları hakkında da bilgi verir. Komplekslerin bozunma mekanizmaları, bozunma ürünlerinin tespiti sayesinde tahmin 25 edilebilmektedir (Köse, 2001). Termogravimetri sonuçları ve onlara karşılık gelen DTG eğrileri, komplekslerin bozunma kinetiklerinin tanımlanmasında son derece önemli rol oynamaktadır (Dodd ve Tonge, 2003).

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

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

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

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

Isıtma Hızı: 10 °C/dak

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot Atmosferi

Gaz Akış Hızı: 180 mL/dak

Numune Miktarı: 5-10 mg

Sıcaklık Aralığı: 25-1000 °C

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

3.3.4. Erime noktası tayini

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

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

3.3.5. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. UV-Vis çalışmaları, Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı komplekslerin UV-Vis spektrumları, 200-900 nm aralığında kaydedilmiştir.

3.3.6. Gaz Kromatografisi (GC)

Kütle analizlerinde numune gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazında bulunan katı prop modülüne yerleştirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda gaz haline getirilerek, yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürülür. Bu örneklerin kolondan geçmesi sonucu zamana göre kütle/yük grafiği elde edilir. Kütle/yük oranı genellikle m/z şeklinde gösterilir ve elde edilen grafiğe göre numunenin yapısı aydınlatılmaya çalışılır. Dengeleyici iyon olarak metal katyonu içermeyen pentaborat tuzlarının kütle spektrofotometresi Thermo Scientific DSQ II Single Quadrupole GC/MS Eİ 70 eV model cihaz kullanılmış olup RT zaman dilimine göre en uygun kütle diyagramı seçilerek gerçekleştirilmiştir.

GC günümüzde;

- Amino asitlerin kantitatif ve kalitatif tayininde
- Bitkisel yağlardan sterollerin birbirlerinden ayrılmasında
- Adli tıp toksikoloji laboratuvar incelemelerinde
- Farmakoloji, petrokimya, biyokimya ve biyoteknoloji
- Genetik gıda alanında
- Atık yağ, atık, katı atık, su ve temiz su örneklerinde düşük oranlarda hidrokarbonların ve minerallerin belirlenmesi amacı ile analiz ve ayırma için kullanılır.

Verilen bir örneğin içerisindeki uçucu maddelerin miktarının tayini; verilen örnekten elde edilen her bir pik ayrı bir maddeyi göstermektedir. Bu durum gaz kromatografisinin en önemli taraflarından birisidir. Bir maddenin saf mı saf değil mi araştırılması; saflık durumunu kontrol eden madde birden daha çok pik vermiş ise eğer saf değildir. Piklerin altında kalan yerlerin birbirlerine oranı ise yabancı madde ile madde karışımına oranı kadardır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Metal-asesülfam komplekslerinin ve metal-asesülfam-nikotinamid ve metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından görüldüğü üzere deneysel değerler hesaplanan değerlerle uyum içindedir. Komplekslerin merkez atomu lantanid +3 kanyonlarına bağlı olarak renkleri solgun beyazdır. Metal içi elektronik geçişler *d* grubu geçiş metallерinde olduğu gibi çok kolay olmadığından renklenme çok kısıtlı kalmaktadır.

Ayrıca komplekslerin hesaplanan deneysel verimlerinin de %40-63 arasında orta verim diyebileceğimiz bir aralıkta gerçekleştiği görülmektedir. Erime noktası tayin cihazı ile de bileşiklerin bozunma sıcaklıkları tespit edilerek Çizelge 4.1.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin elementel analiz verileri

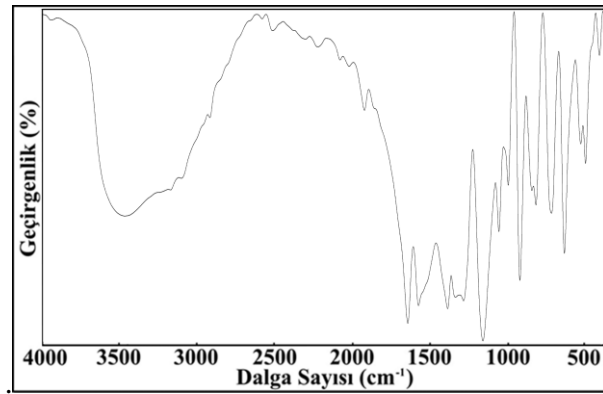
	Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	Bileşim (%) Deneysel (Teorik)				Renk	Bozunma Sıcaklığı (°C)
				C	H	N	S		
Metal-asesülfam	[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ EuN ₃ O ₁₅ S ₃	692.44	61	20.49 (20.81)	3.27 (2.62)	6.17 (6.07)	14.06 (13.89)	soluk beyaz	113
	[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ TbN ₃ O ₁₅ S ₃	699.40	57	20.21 (20.61)	3.19 (2.59)	5.93 (6.01)	13.96 (13.75)	soluk beyaz	99
	[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ HoN ₃ O ₁₅ S ₃	705.41	60	20.98 (20.43)	3.19 (2.57)	5.79 (5.96)	13.97 (13.64)	soluk beyaz	102
	[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ ErN ₃ O ₁₅ S ₃	707.74	63	21.11 (20.36)	3.22 (2.56)	6.03 (5.94)	13.01 (13.59)	beyaz	133
	[Yb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ YbN ₃ O ₁₅ S ₃	713.53	53	20.12 (20.20)	2.97 (2.54)	5.95 (5.89)	13.88 (13.48)	soluk beyaz	117
Metal-asesülfam-nikotinamid	[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ EuN ₇ O ₁₇ S ₃	936.69	47	30.49 (30.77)	4.11 (3.23)	10.53 (10.47)	10.66 (10.27)	soluk beyaz	122
	[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ TbN ₇ O ₁₇ S ₃	943.65	43	30.03 (30.55)	3.91 (3.20)	10.27 (10.39)	9.87 (10.19)	soluk beyaz	136
	[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ HoN ₇ O ₁₇ S ₃	949.66	45	30.81 (30.35)	3.94 (3.18)	10.26 (10.32)	9.81 (10.13)	soluk beyaz	127
	[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S) C ₂₄ H ₂₈ ErN ₇ O ₁₆ S ₃	933.97	51	31.33 (30.86)	3.77 (3.02)	10.63 (10.50)	9.97 (10.30)	beyaz	82
	[Yb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₂₈ YbN ₇ O ₁₆ S ₃	957.78	41	30.71 (30.10)	3.96 (3.16)	10.14 (10.24)	10.41 (10.04)	soluk beyaz	133
Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid	[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₃₂ H ₄₆ EuN ₇ O ₁₇ S ₃	1048.90	44	37.03 (36.64)	4.98 (4.42)	9.51 (9.35)	9.66 (9.17)	soluk beyaz	100
	[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₃₂ H ₄₆ TbN ₇ O ₁₇ S ₃	1055.86	42	36.82 (36.40)	5.13 (4.39)	9.40 (9.29)	9.43 (9.11)	soluk beyaz	93
	[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S) C ₃₂ H ₄₄ HoN ₇ O ₁₆ S ₃	1043.85	40	36.25 (36.82)	5.16 (4.25)	9.32 (9.39)	8.87 (9.22)	soluk beyaz	86
	[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S) C ₃₂ H ₄₄ ErN ₇ O ₁₆ S ₃	1046.18	41	36.36 (36.74)	4.93 (4.24)	9.43 (9.37)	9.71 (9.19)	beyaz	104
	[Yb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₃₂ H ₄₆ YbN ₇ O ₁₇ S ₃	1069.99	43	36.21 (35.92)	5.08 (4.33)	9.29 (9.16)	8.31 (8.99)	soluk beyaz	91

4.2. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmaları

Metal-asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin (FT-IR) Spektrumları Çizelge 4.2.'de, M-asesülfam-nikotinamide Karışık Ligandlı Komplekslerin (FT-IR) Spektrumları Çizelge 4.3.'de ve Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin (FT-IR) Spektrumları Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

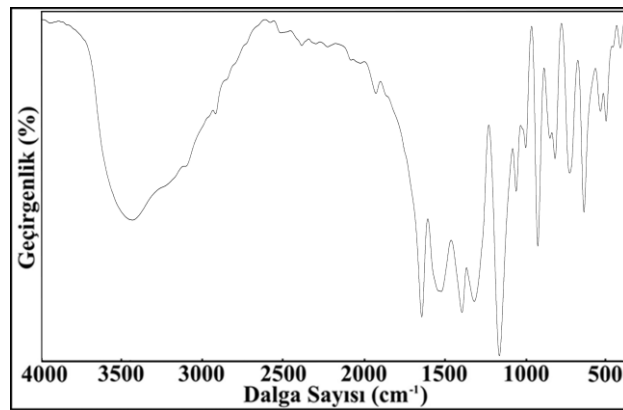
Sentezlenen M-asesülfam ve M-asesülfam-nikotinamide (M: Eu, Tb, Ho, Er, Yb) komplekslerinin 4000-400 cm^{-1} aralığındaki FT-IR spektrumları incelenmiş ve karakteristik titreşimler belirlenerek bu titreşimler ile komplekslerin yapıları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Komplekslerin koordinasyon özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için asesülfamat ligandına ait imin, karbonil ve sülfonil gibi grupların gerilme titreşimleri potasyum asesülfam tuzunun titreşimleri ile karşılaştırılarak titreşimlerdeki değişimler araştırılmıştır. Literatürde asesülfamat ligandına benzer ligandların (sakkarin) metal komplekslerinde sülfonil grubunun asimetrik ve simetrik titreşimleri arasındaki fark 140 cm^{-1} civarındadır. 3100-2800 cm^{-1} aralığında C-H titreşimleri bulunmaktadır. S (C-N-S) ve as(C-N-S) gerilme titreşimlerine ait keskin bant sırasıyla 1364 ve 941 cm^{-1} olduğu belirtilmektedir (Yılmaz ve ark., 2001, 2002; Topçu ve ark., 2002).

Yurdakul (2013), Mg(II), Ca(II), Sr(II) ve Ba(II) metallerinin ilk defa asesülfam (ace, acs) ve asesülfam-nikotinamid (na) karışık ligand komplekslerini sentezlemiştir. Bu komplekslerden $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{na})_2](\text{acs})_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumunda 3577 cm^{-1} ve 3520 cm^{-1} 'de görülen keskin bantlar O-H grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3370 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise N-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3143-3070 ve 2824 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1706_(amit) cm^{-1} , 1675 cm^{-1} ve 1656_(acs) cm^{-1} 'de görülen keskin bantlar, karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimlerine aittir. NH_2 grubu eğilme titreşimi 1610 cm^{-1} 'de, C=C çifte bağ gerilme titreşimi 1588 cm^{-1} 'de görülmektedir. Sülfonil grubu(SO_2) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1251 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} 'de, C-N-S grubuna ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise sırasıyla 936 cm^{-1} ve 1358 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 4.1. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

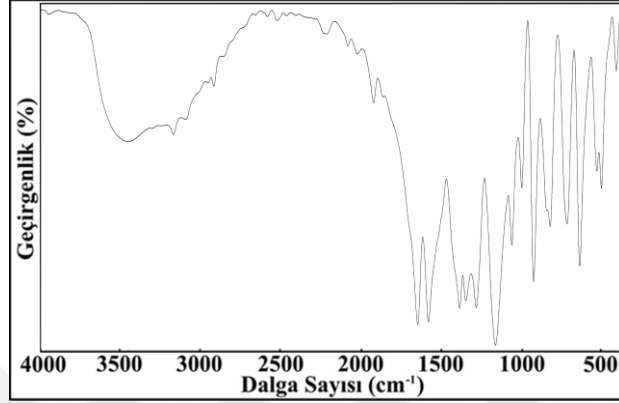
$[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.1.'de verilmiştir. 3625 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3474 cm^{-1} ve 3165 cm^{-1} 'dir. $1659_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1590 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1176 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1403 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.2. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

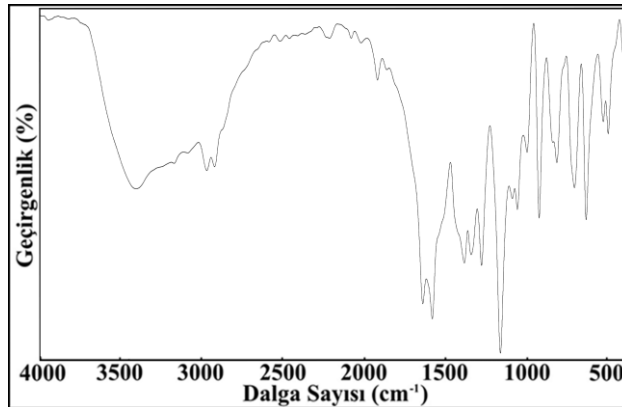
$[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.'de verilmiştir. 3650 cm^{-1} ve 300 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3441 cm^{-1} ve 3157 cm^{-1} 'dir. $1657_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine

aittir. C=C gerilmesi ise 1589 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1177 cm^{-1} ve 1289 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1408 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



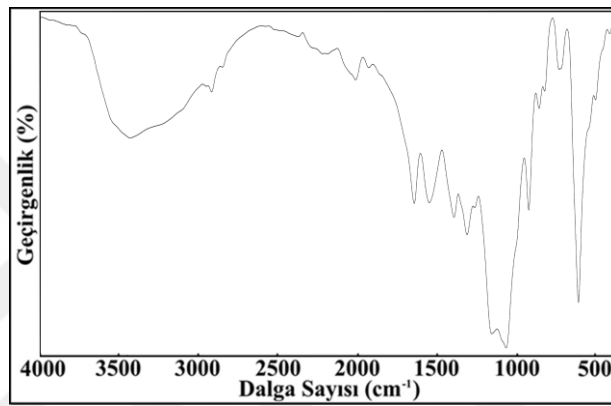
Şekil 4.3. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

$[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.3.'de verilmiştir. 3650 cm^{-1} ve 300 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3454 cm^{-1} ve 3177 cm^{-1} 'dir. $1660_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1593 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1177 cm^{-1} ve 1296 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1399 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 940 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.4. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

[Er(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.4.'de verilmiştir. 3600 cm⁻¹ ve 2900 cm⁻¹ aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3413 cm⁻¹ ve 3159 cm⁻¹'dir. 1655_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1596 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1178 cm⁻¹ ve 1294 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1400 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 941 cm⁻¹'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



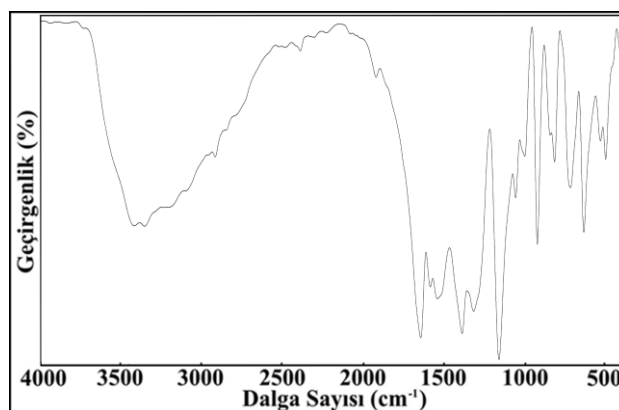
Şekil 4.5. [Yb(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait FT-IR Spektrumu

[Yb(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.5.'de verilmiştir. 3550 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹ aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3439 cm⁻¹ ve 3155 cm⁻¹'dir. 1657_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1563 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1174 cm⁻¹ ve 1286 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1408 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm⁻¹'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerin IR spektrumları

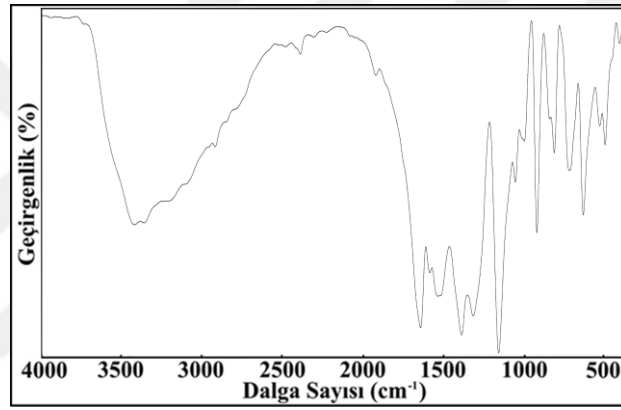
Gruplar	Eu-ace	Tb-ace	Ho-ace	Er-ace	Yb-ace
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3625-2950	3650-300	3650-300	3600-2900	3550-2950
$\nu(\text{C-H})$	3474	3441	3454	3413	3439
$\nu(\text{C=O})_{\text{ace}}$	1659	1657	1660	1655	1657
$\nu(\text{C=C})$	1590	1589	1593	1596	1563
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{ace}}$	1362	1338	1361	1358	1336
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1300/1176	1289/1177	1296/1177	1294/1178	1286/1174
$\nu_{\text{as-s}}$	124	112	119	116	112
$\nu(\text{ring})$	1074-836	1073-833	1075-837	1074-832	1081-874
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})_{\text{ace}}$	1403/939	1408/939	1399/940	1400/941	1408/939
$\nu(\text{C-N})$	1013-737	1014-732	1018-732	1015-724	1012-746
$\nu(\text{M-N})_{\text{ace}}$	653	655	653	652	627
$\nu(\text{M-O})_{\text{su}}$	518	518	518	517	519

4.2.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları



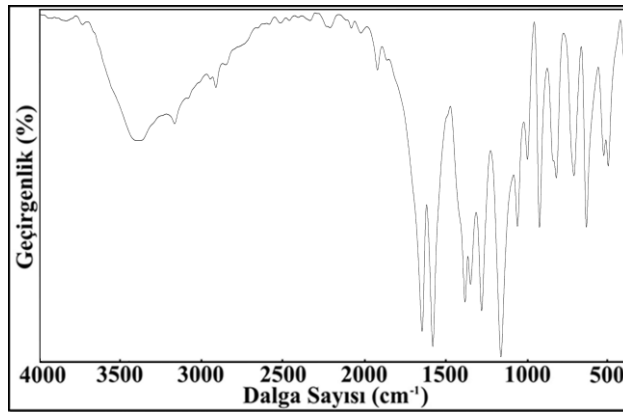
Şekil 4.6. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

[Eu(C₄H₄NO₄S)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. 3550 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3462 cm⁻¹ bandı NH₂ grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3220 cm⁻¹ ve 3087 cm⁻¹'dir. 1658_(ace) cm⁻¹ piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C-O eğilme titreşimleri 1599 cm⁻¹'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1555 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1175 cm⁻¹ ve 1298 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1331 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 938 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



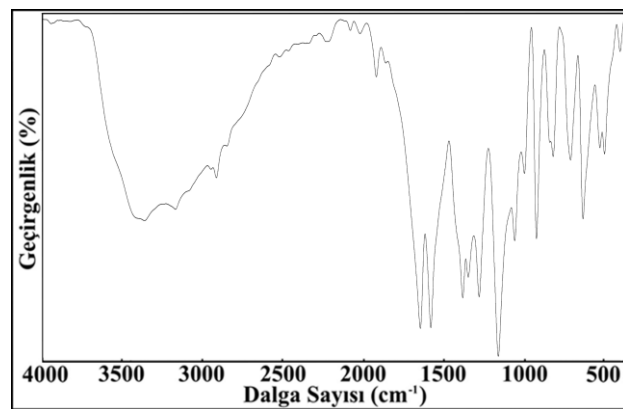
Şekil 4.7. [Tb(C₄H₄NO₄S)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait FT-IR spektrumu

[Tb(C₄H₄NO₄S)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.7.'de verilmiştir. 3550 cm⁻¹ ve 3000 cm⁻¹ aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3427 cm⁻¹ bandı NH₂ grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3217 cm⁻¹ ve 3065 cm⁻¹'dir. 1658_(ace) cm⁻¹ piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C-O eğilme titreşimleri 1601 cm⁻¹'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1551 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1299 cm⁻¹ ve 1173 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1329 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 940 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.8. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

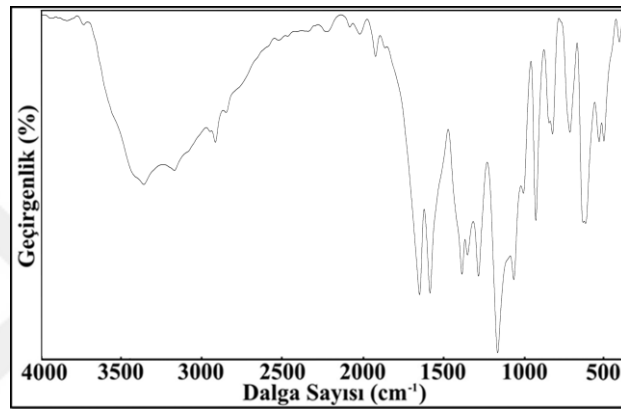
$[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir. 3550 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3396 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3221 cm^{-1} ve 3072 cm^{-1} 'dir. $1660_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C-O eğilme titreşimleri 1597 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1549 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1299 cm^{-1} ve 1173 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1329 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 940 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.9. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR Spektrumu

$[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.9.'da verilmiştir. 3600 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3370 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme

titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3221 cm^{-1} ve 3067 cm^{-1} 'dir. $1660(\text{ace})\text{ cm}^{-1}$ piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C-O eğilme titreşimleri 1596 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1545 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1298 cm^{-1} ve 1176 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1321 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 938 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



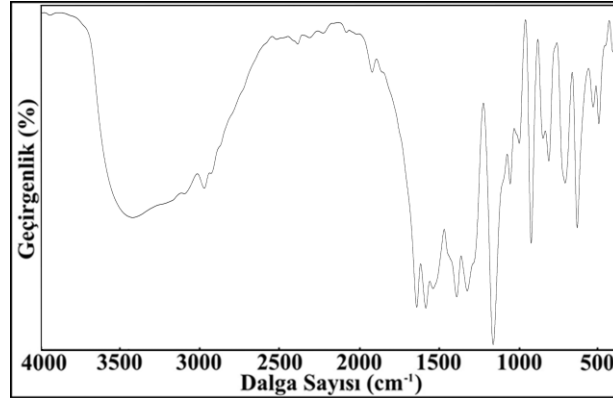
Şekil 4.10. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

3550 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} aralığında ki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. 3369 cm^{-1} bandı NH_2 grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3219 cm^{-1} ve 3069 cm^{-1} 'dir. $1660(\text{ace})\text{ cm}^{-1}$ piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C-O eğilme titreşimleri 1595 cm^{-1} 'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1547 cm^{-1} 'de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1176 cm^{-1} ve 1297 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1326 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

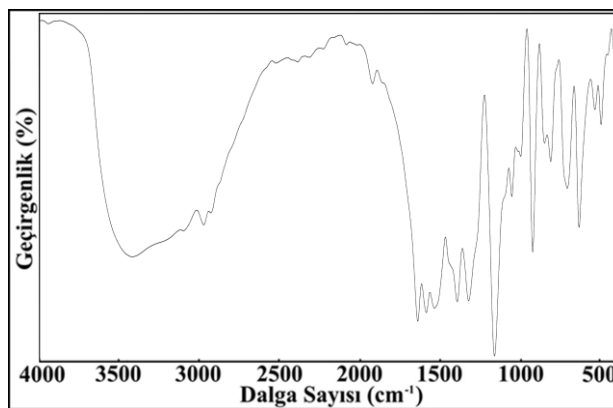
Gruplar	Eu-ace-na	Tb-ace-na	Ho-ace-na	Er-ace-na	Yb-ace-na
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3550-2850	3550-3000	3550-2900	3600-2850	3550-2900
$\nu_{\text{ger}}(\text{N-H})_{\text{pyrd}}$	3462	3427	3396	3370	3369
$\nu(\text{C-H})$	3220	3217	3221	3220	3219
$\nu(\text{C=O})_{\text{ace}}$	1658	1658	1660	1660	1660
$\nu_{\text{eg}}(\text{C=O})_{\text{na}}$	1599	1601	1597	1596	1595
$\nu(\text{C=C})$	1555	1551	1549	1545	1547
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{ace}}$	1361	1359	1363	1363	1362
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{pyrd}}$	1403	1403	1397	1397	1397
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1298/1175	1300/1175	1299/1173	1298/1176	1297/1176
$\nu_{\text{as-s}}$	123	125	126	122	121
$\nu(\text{ring})$	1072-832	1072-830	1075-836	1075-836	1076-836
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})_{\text{ace}}$	1331/938	1332/938	1329/940	1321/939	1326/939
$\nu(\text{C-N})$	1016-734	1017-735	1014-729	1014-728	1020-728
$\nu(\text{M-N})_{\text{ace}}$	651	652	652	651	631
$\nu(\text{M-N})_{\text{pyrd}}$	550	557	547	546	547
$\nu(\text{M-O})_{\text{su}}$	517	516	518	518	517

4.2.3. Metal-asesülfam-*N, N*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları



Şekil 4.11. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

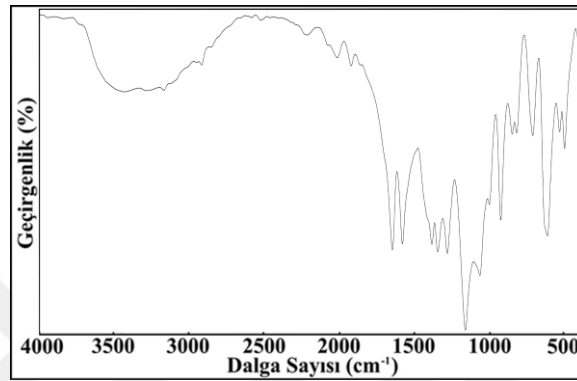
$[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.11.'de verilmiştir. 3560 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3408 cm^{-1} ve 3096 cm^{-1} 'dir. $1660_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1467 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1187 cm^{-1} ve 1289 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1322 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.12. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

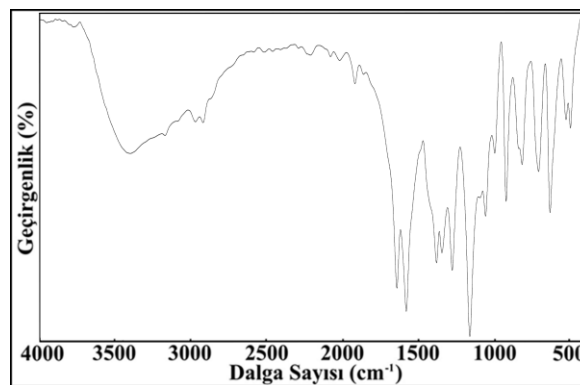
$[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.12.'de verilmiştir. 3560 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-

H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3451 cm^{-1} ve 3117 cm^{-1} 'dir. $1650_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1499 cm^{-1} de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1182 cm^{-1} ve 1286 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1331 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 943 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



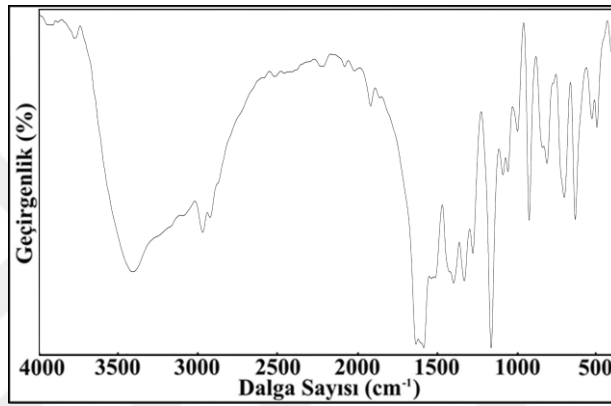
Şekil 4.13. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

$[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.13.'de verilmiştir. 3650 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3372 cm^{-1} ve 3131 cm^{-1} 'dir. $1655_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi 1540 cm^{-1} , N-H gerilmesi de 3521 cm^{-1} ve N-H eğilmesi 1586 cm^{-1} görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1165 cm^{-1} ve 1314 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1323 cm^{-1} 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 935 cm^{-1} 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.14. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu

[Er(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S) kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.14.'de verilmiştir. 3650 cm⁻¹ ve 3150 cm⁻¹ aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3370 cm⁻¹ ve 3133 cm⁻¹'dir. 1654_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi 1540 cm⁻¹, N-H gerilmesi de 3517 cm⁻¹ ve N-H eğilmesi 1588 cm⁻¹ görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1165 cm⁻¹ ve 1314 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1321 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 934 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.15. [Yb(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait FT-IR spektrumu

[Yb(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.15.'de verilmiştir. 3550 cm⁻¹ ve 3150 cm⁻¹ aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3406 cm⁻¹ ve 3063 cm⁻¹'dir. 1652_(ace) cm⁻¹ pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1554 cm⁻¹ de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1173 cm⁻¹ ve 1319 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 1309 cm⁻¹'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 938 cm⁻¹'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları

Gruplar	Eu-ace-dena	Tb-ace-dena	Ho-ace-dena	Er-ace-dena	Yb-ace-dena
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3560-2850	3560-3380	3650-2850	3650-3150	3550-3150
$\nu_{\text{ger}}(\text{N-H})$	-	-	3521	3517	-
$\nu(\text{C-H})$	3408	3451	3372	3370	3406
$\nu(\text{C=O})_{\text{ace}}$	1660	1650	1655	1654	1652
$\nu_{\text{eg}}(\text{N-H})$	-	-	1586	1588	-
$\nu(\text{C=C})$	1467	1499	1540	1540	1554
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{ace}}$	1357	1356	1357	1357	1363
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{pyrd}}$	-	-	1393	1393	1394
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1289/1187	1286/1182	1314/1162	1314/1165	1319/1173
$\nu_{\text{as-s}}$	102	104	152	149	146
$\nu(\text{ring})$	1098-827	1078-831	1061-834	1060-833	1090-840
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})_{\text{ace}}$	1322/939	1331/943	1323/935	1321/934	1309/938
$\nu(\text{C-N})$	1007-727	1015-732	1013-735	1014-734	1014-723
$\nu(\text{M-N})_{\text{ace}}$	629	653	649	649	620
$\nu(\text{M-N})_{\text{pyrd}}$	-	-	673	673	645
$\nu(\text{M-O})_{\text{su}}$	512	518	516	516	516

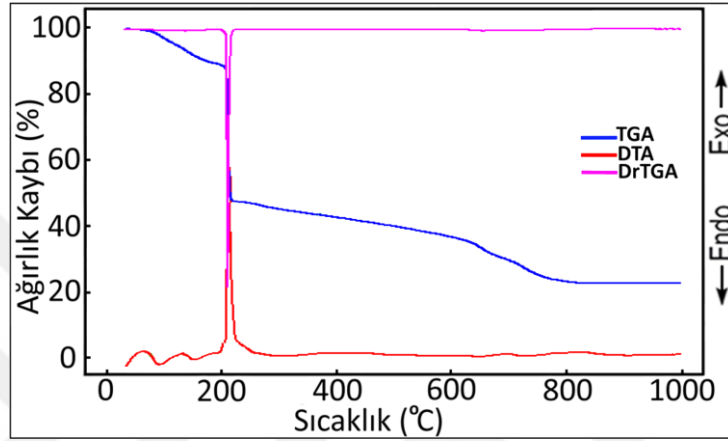
4.3. Termik Analiz Çalışmaları

Metal-asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin Termik Analiz Verileri Çizelge 4.5.'de, M-asesülfam-nikotinamide Karışık Ligandlı Komplekslerin Termik Analiz Verileri Çizelge 4.6.'de ve Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin Termik Analiz Verileri Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Komplekslerin termal analizi (TG-DTG, DTA) Shimadzu DTG-60H sistemi ile, inert azot atmosferinde (100 mL/dak), 10°C/dakika ısıtma hızında, referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

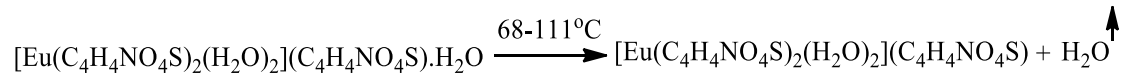
kullanılarak platin krozede gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplanmıştır. Ağırlık azalması ve son kalan bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulunmuştur.

4.3.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerin termik analiz verileri

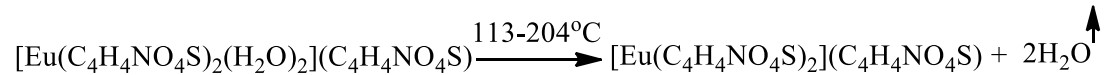


Şekil 4.16. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

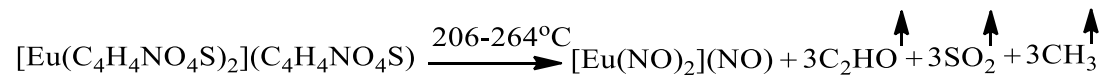
Eu(III) tek ligandlı (I) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. $[\text{Eu}(\text{ace})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ace})\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



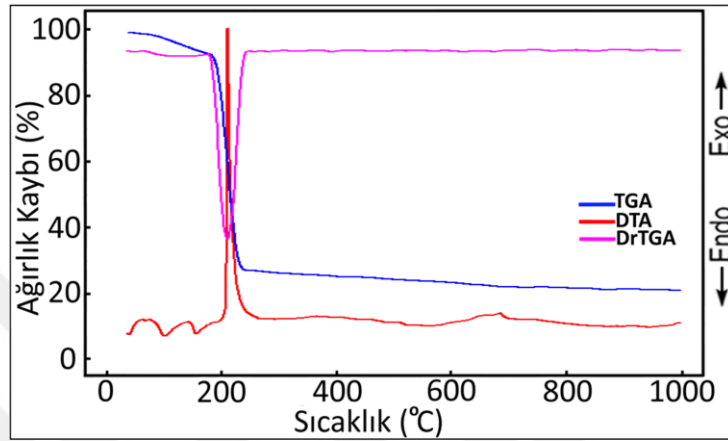
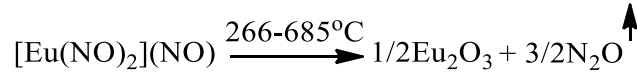
113-204°C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



206-264°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozularak içerisindeki C_2HO , SO_2 ve CH_3 ortamdan 3'er mol olarak uzaklaşmaktadır.

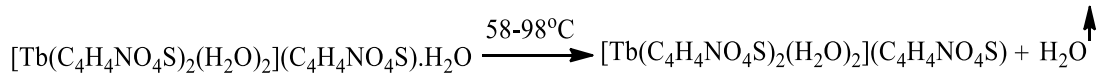


266-685°C sıcaklık aralığına karşılık gelen 4. adımda birincil koordinasyon küresindeki asesülfam ligandı bozunarak 3/2 mol N₂O ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma ürünü olarak geriye Eu₂O₃ bileşiği kalmaktadır.

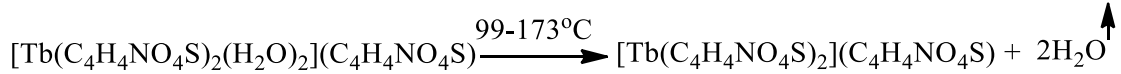


Şekil 4.17. [Tb(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Tb(III) tek ligandlı (II) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. [Tb(ace)₂(H₂O)₂](ace)H₂O kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.

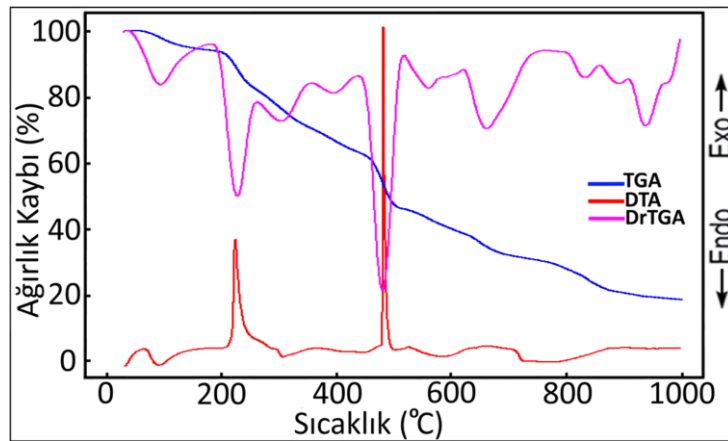


99-173°C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



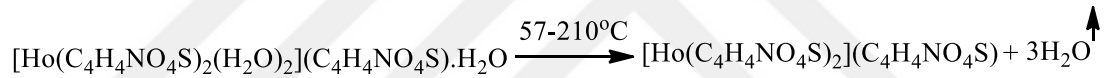
174-699°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozunarak içerisindeki C₂HO, SO₂, CH₃ ve N₂O ortamdan 3'er mol olarak uzaklaşmıştır. Bozunma ürünü olarak geriye Tb₂O₃ bileşiği kalmaktadır.



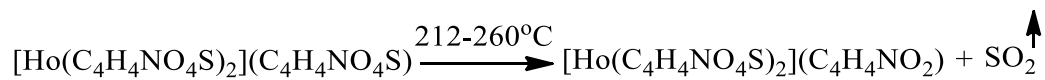


Şekil 4.18. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

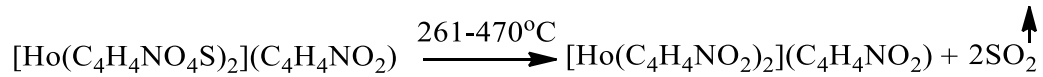
Ho(III) tek ligandlı (III) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. $[\text{Ho}(\text{ace})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ace})\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



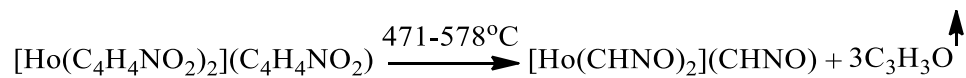
212-260°C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 1 mol SO_2 yapıdan uzaklaşmaktadır.



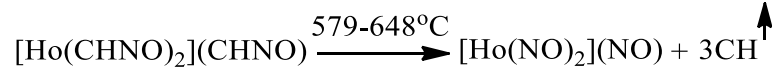
261-470°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozularak içerisindeki 2 mol SO_2 ortamdandan uzaklaşmaktadır.



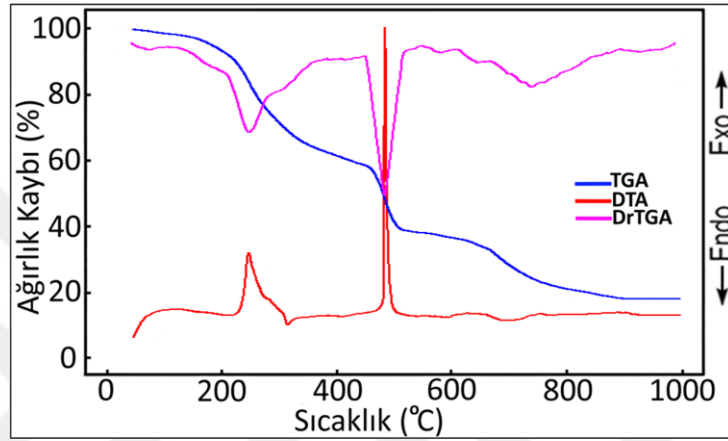
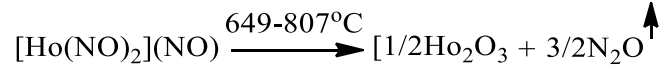
471-578°C sıcaklık aralığına karşılık gelen 4. adımda birincil koordinasyon küresindeki asesülfam ligandı bozularak $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ ortamdandan uzaklaşmıştır.



579-648 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 5. adımda 3 mol CH ortamdandan uzaklaşmaktadır.

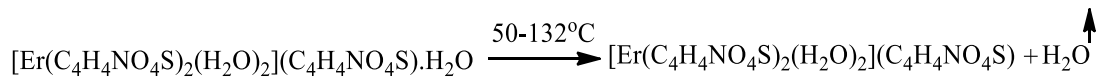


649-807 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 6. adımda 3/2 mol N₂O ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye Ho₂O₃ bileşiği kalmaktadır.

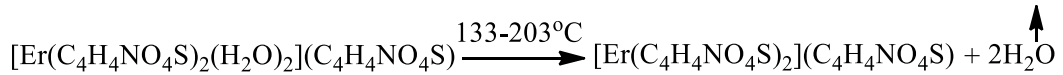


Şekil 4.19. [Er(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

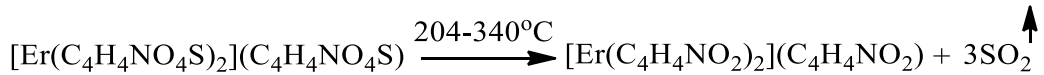
Er(III) tek ligandlı (IV) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. [Er(ace)₂(H₂O)₂](ace)H₂O kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



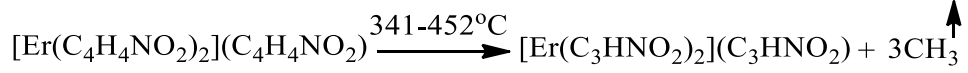
133-203°C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



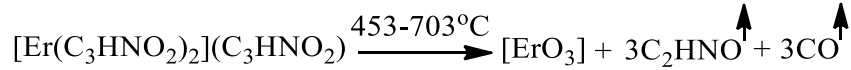
204-340°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozunarak içerisindeki SO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır.



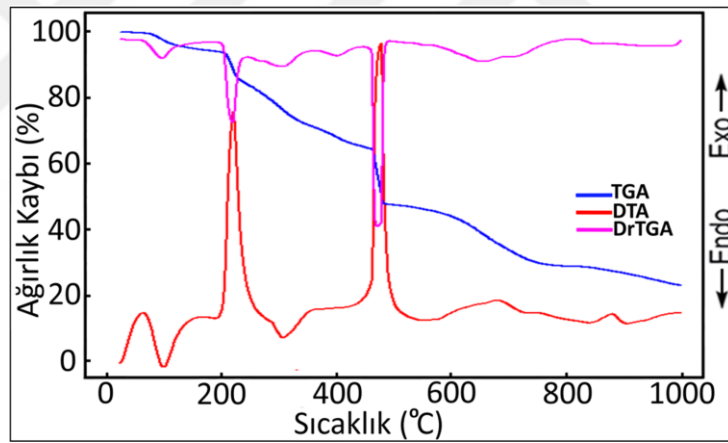
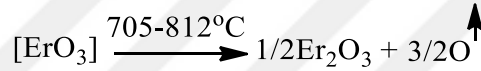
341-452°C sıcaklık aralığına karşılık gelen 4. adımda birincil koordinasyon küresindeki asesülfam ligandı bozunarak 3 mol CH₃ ortamdan uzaklaşmıştır.



453-703 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 5. adımda 3 mol C₂HNO iyonu ve 3 mol CO ortamdan uzaklaşmaktadır.

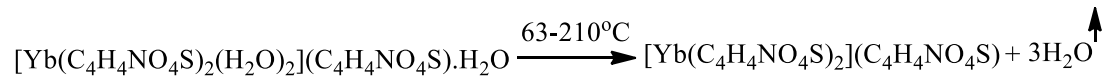


705-812 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 6. adımda 3/2 mol O uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye Er₂O₃ bileşiği kalmaktadır.

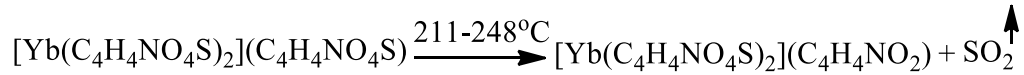


Şekil 4.20. [Yb(C₄H₄NO₄S)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

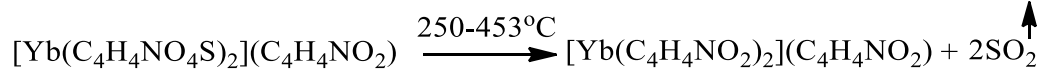
Yb(III) tek ligandlı (V) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. [Yb(ace)₂(H₂O)₂](ace)H₂O kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



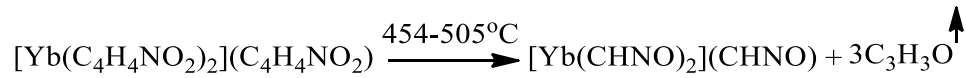
211-248°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozunarak içerisindeki SO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır.



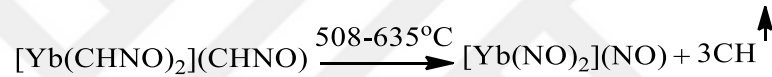
250-453 °C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozunarak içerisindeki 2 mol SO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır.



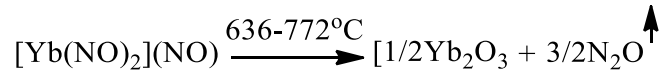
454-505 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 4. adımda birincil koordinasyon küresindeki asesülfam ligandı bozunarak 3 mol C₃H₃O ortamdan uzaklaşmıştır.



508-635 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 5. adımda 3 mol CH ortamdan uzaklaşmaktadır.

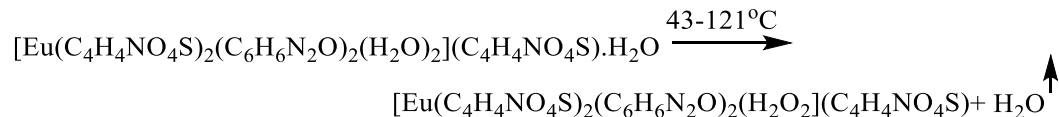


636-772 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 6. adımda 3/2 mol N₂O ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye Yb₂O₃ bileşiği kalmaktadır.

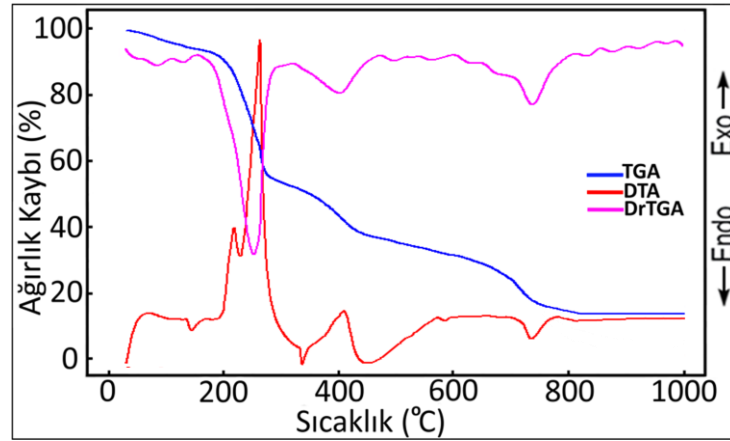


4.3.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termik analiz verileri

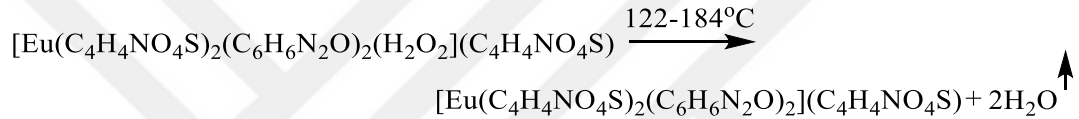
Eu(III) karışık ligandlı (VI) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



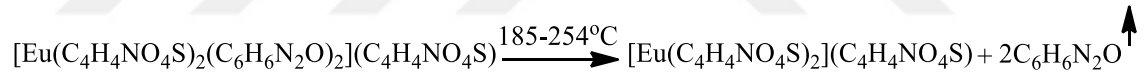
İkinci aşamada koordinasyon küresi içerisinde son kalan 2 mol hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



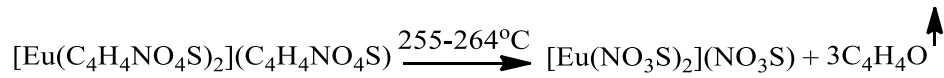
Şekil 4.21. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri



Üçüncü aşamada $185-254^\circ\text{C}$ sıcaklığında birincil koordinasyon küresi bozunarak 2 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ gaz çıkışı gözlenmiştir.



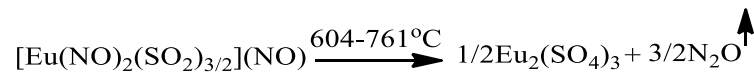
Dördüncü aşamada ise birincil koordinasyon küresi ve küreye bağlanmış tüm ligandlardan toplamda 3 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ uzaklaşmaktadır.

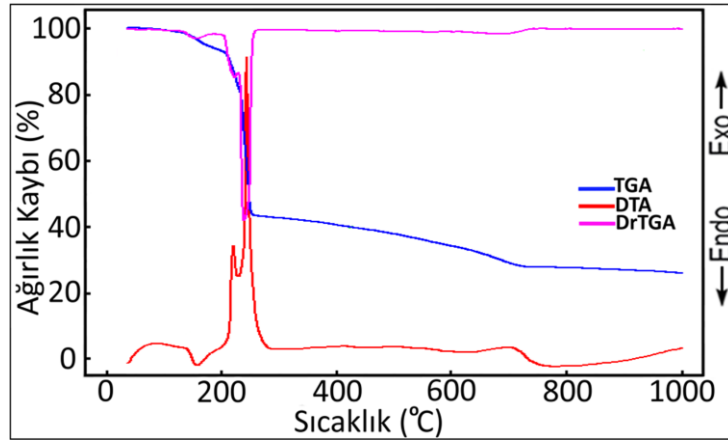


Beşinci aşamada ise birincil koordinasyon küresi ve küreye bağlanmış tüm ligandlardan toplamda $3/2$ mol SO_2 uzaklaşmaktadır.



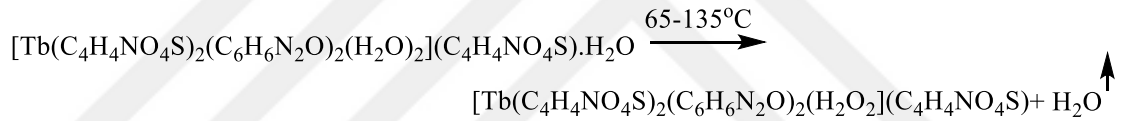
Son basamakta $604-761^\circ\text{C}$ sıcaklığında birincil koordinasyon küresi ve küreye bağlanmış iyonundan toplamda $3/2$ mol N_2O uzaklaşarak, son ürün olarak $1/2$ mol $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ kalmıştır.



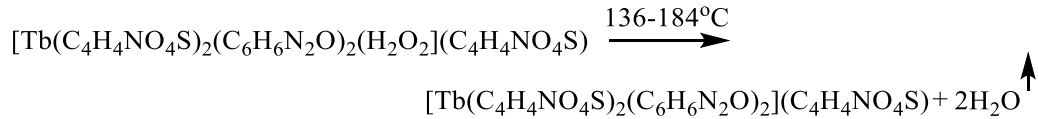


Şekil 4.22. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

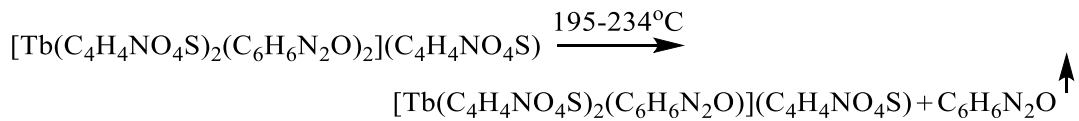
Tb(III) karışık ligandlı (VII) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



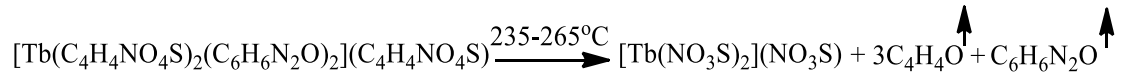
İkinci aşamanın bozunma basamağında yine hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



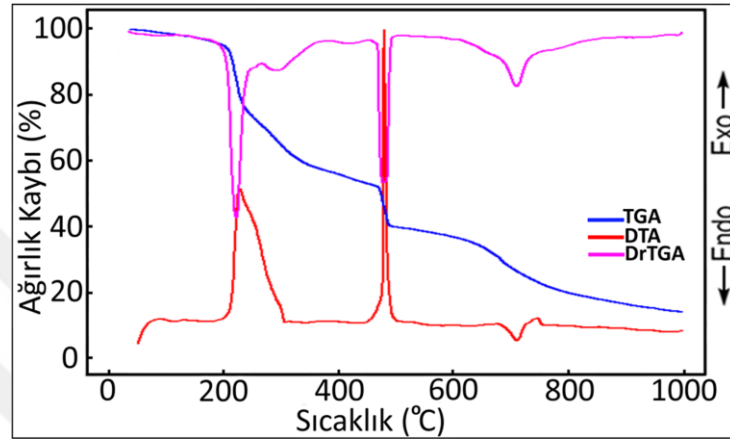
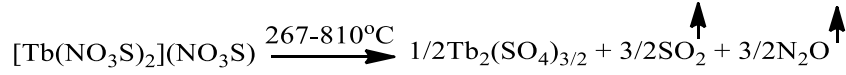
Üçüncü aşamada koordinasyon küresi içerisinde olan 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ tamamen bozularak yapıdan ayrılmıştır.



Dördüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozularak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ gaz çıkışı gözlenmiştir.

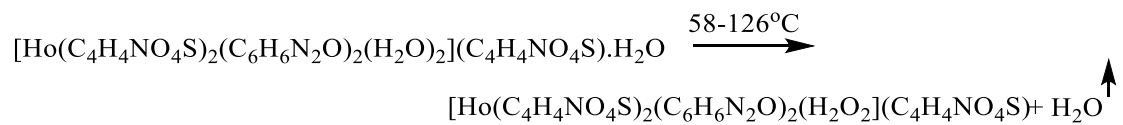


Beşinci ve son aşamada ise tüm ligandlardan toplamda 3/2 mol SO₂ ve 3/2 mol N₂O uzaklaşarak son ürün olarak 1/2 mol Tb₂(SO₄)_{3/2} kalmıştır.

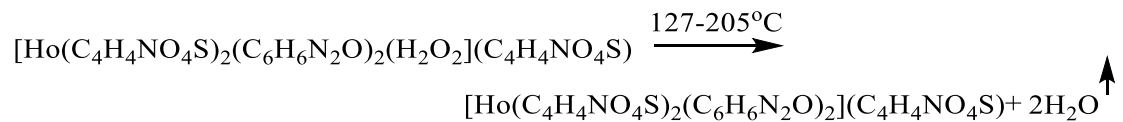


Şekil 4.23. [Ho(C₄H₄NO₄S)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

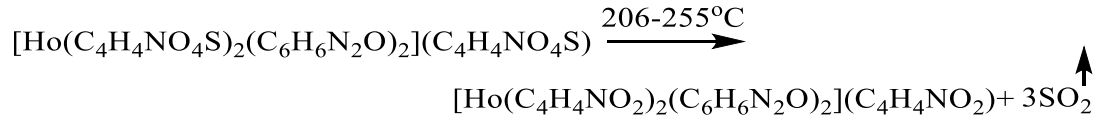
Ho(III) karışık ligandlı (**VIII**) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



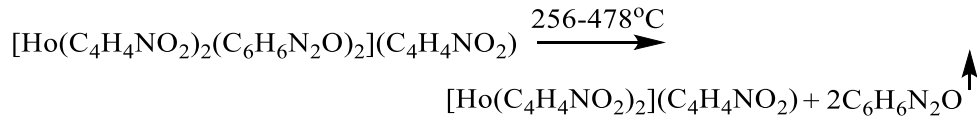
İkinci aşamada ise yine hidrat suyu 2 mol olarak uzaklaşmaktadır.



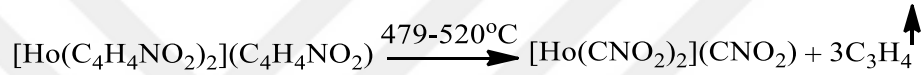
Üçüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozularak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol SO₂ gaz çıkışı gözlenmiştir.



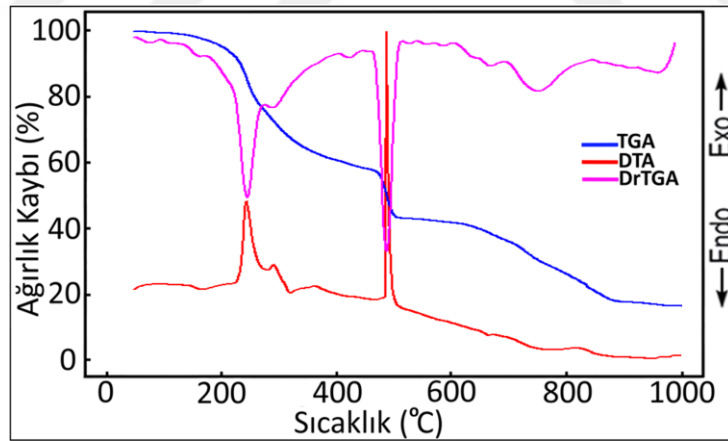
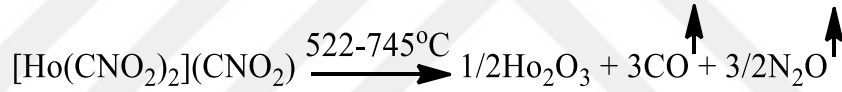
Dördüncü aşamada birincil koordinasyon küresi bozunarak 2 mol $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ koordinasyon küresinden ayrılmıştır.



Beşinci aşamada ise birincil koordinasyon küresine metale kovalentle bağlanmış olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol C_3H_4 açığa çıktığı gözlenmiştir.

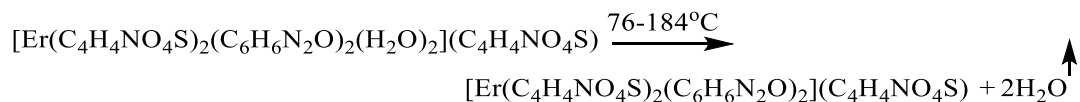


Altıncı ve son aşamada $522-745^\circ\text{C}$ de 3 mol CO ve $3/2$ mol N_2O gazı açığa çıkararak, son ürün olarak $1/2$ mol Ho_2O_3 kalmıştır.

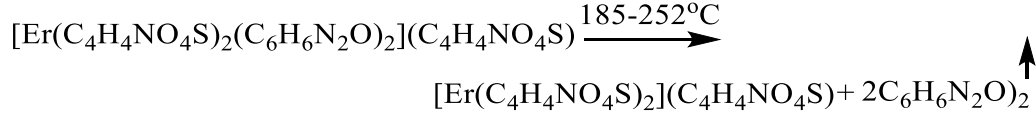


Şekil 4.24. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Er(III) karışık ligandlı (**IX**) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



İkinci aşamada ise koordinasyon küresi içindeki nikotinamid ligandı bozunarak 2 mol $C_6H_6N_2O$ çıkışı gözlenmiştir.



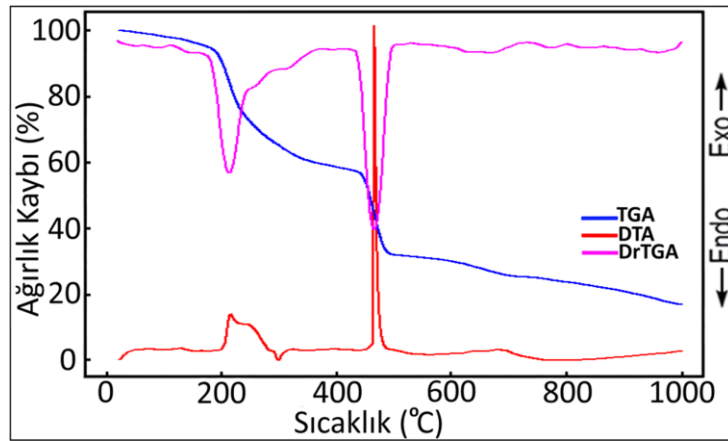
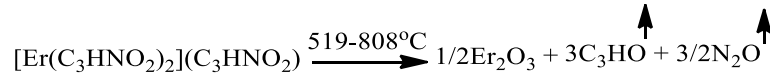
Üçüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol SO_2 gaz çıkışı gözlenmiştir.



Dördüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol CH_3 gaz çıkışı gözlenmiştir.



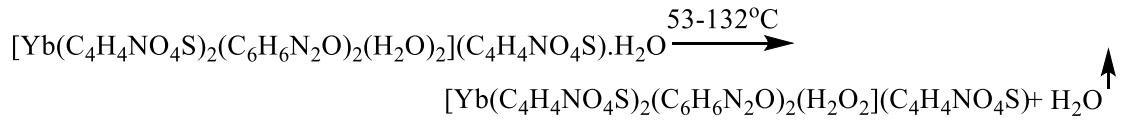
Beşinci ve son aşamada ise tüm ligandlardan toplamda 3 mol C_3HO ve $3/2$ mol N_2O gazının uzaklaştığı, son ürün olarak da 1,5 mol Er_2O_3 kalmıştır.



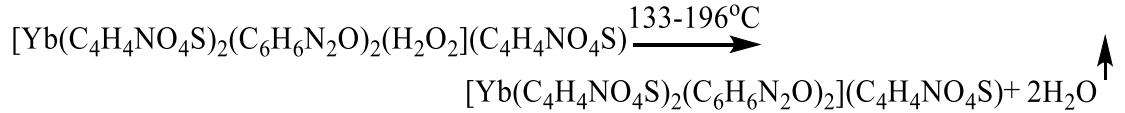
Şekil 4.25. $[Yb(C_4H_4NO_4S)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Yb(III) karışık ligandlı (X) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 7 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu

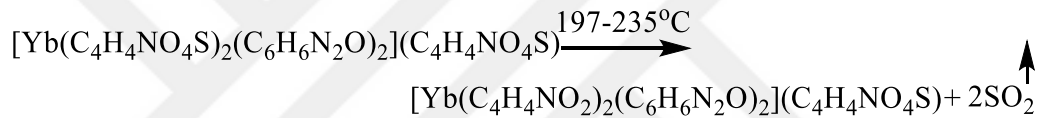
uzaklaşmaktadır.



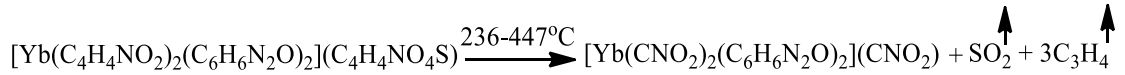
İkinci aşamada ise birincil koordinasyon küresi içinde yer alan 2 mol suyu uzaklaşmaktadır.



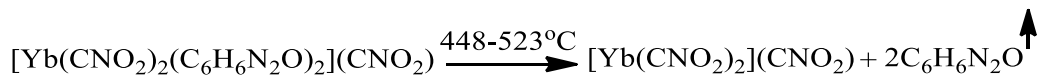
Üçüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda toplamda 2 mol SO₂ gaz çıkışı gözlenmiştir.



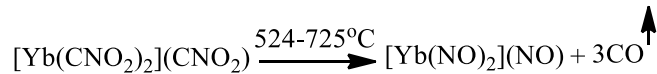
Dördüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda 1 mol SO₂ gazı ve 3 mol C₃H₄ gaz çıkışı gözlenmiştir.



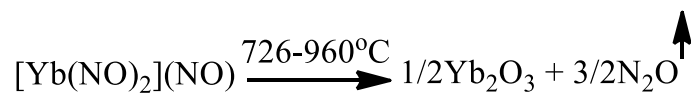
Beşinci aşamada tüm ligandlardan toplamda 2 mol C₆H₆N₂O uzaklaşmaktadır.



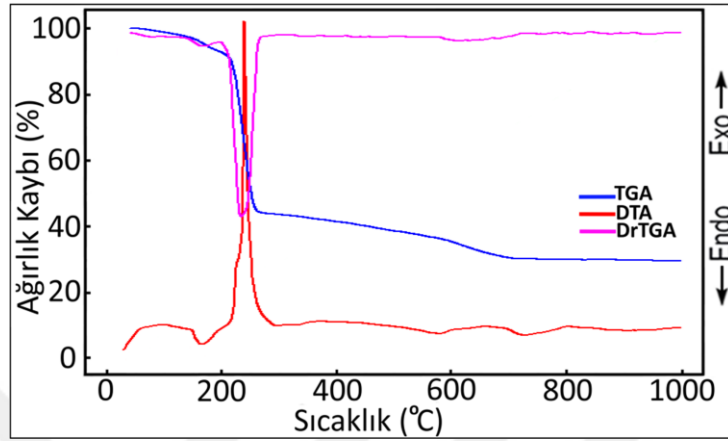
Altıncı aşamada 524-725 °C sıcaklığında tüm ligandlardan 3 mol CO gazının çıktığı gözlemlenmiştir.



Yedinci ve son aşamada ise 3/2 mol N₂O uzaklaşarak son ürün olarak 1/2 mol Yb₂O₃ kalmıştır.

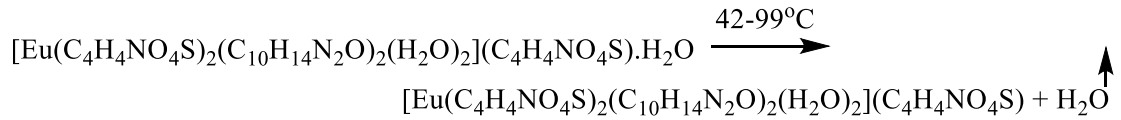


4.3.3. Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termik analiz verileri

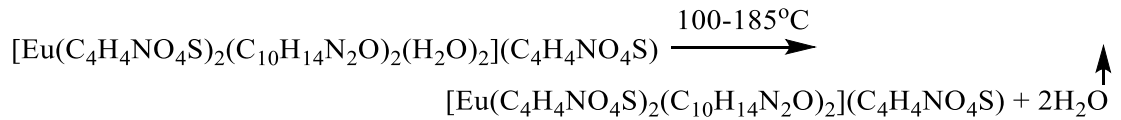


Şekil 4.26. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

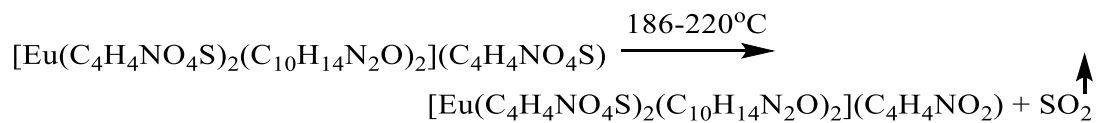
Eul(III) karışık ligandlı (XI) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 7 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde yer alan 2 mol hidrat suyu uzaklaşmaktadır.

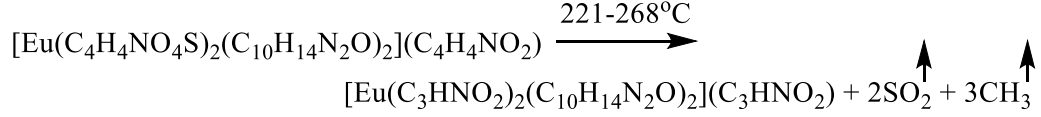


Üçüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozularak reaksiyondan 1 mol SO_2 çıkışı gözlenmiştir.

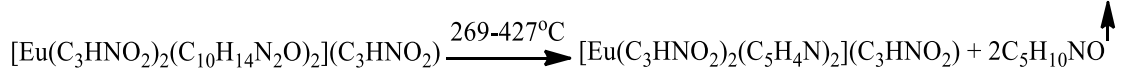


Dördüncü bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ

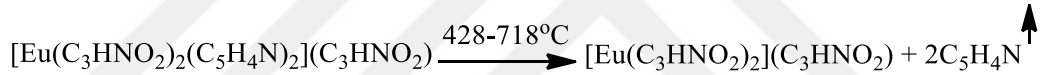
ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan 2 mol SO₂ ve 3 mol CH₃ çıkışı gözlenmiştir.



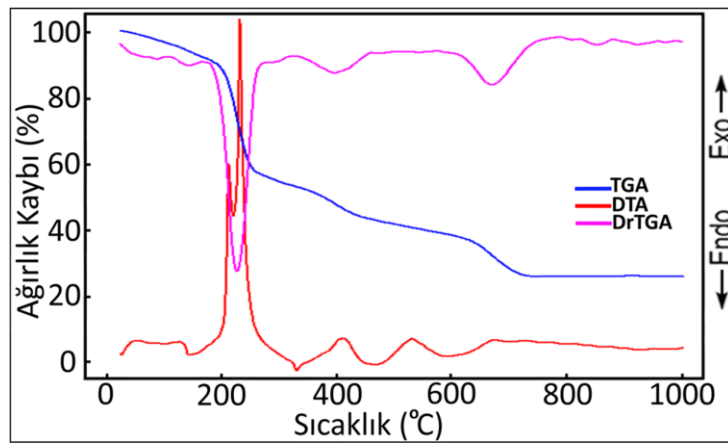
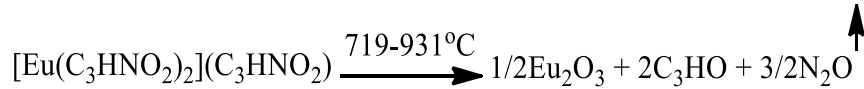
Beşinci bozunma basamağında 269-427°C sıcaklıkta koordinasyon küresi içinde yer alan *N,N*-dietilnikotinamid bozunarak 2 mol C₅H₁₀NO olarak bir kısmı ortamdandır ayrılmıştır.



Altıncı bozunma basamağında ise 428-718°C sıcaklıkta koordinasyon küresi içinde yer alan, *N,N*-dietilnikotinamidin bozulan son parçasının ortamdandır 2 mol C₅H₄N olarak ayrıldığı gözlemlenmiştir.

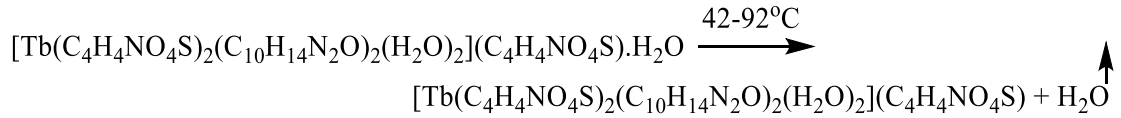


Yedinci ve son bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içindeki C₃HNO₂ ile tamamlayıcı olan diğer C₃HNO₂ ligandı bozunarak reaksiyondan 3/2 mol NO₂'nin uzaklaştığı, son ürün olarak da 1/2 mol Eu₂O₃ ve 2 mol C₃HO kaldığı gözlemlenmiştir.

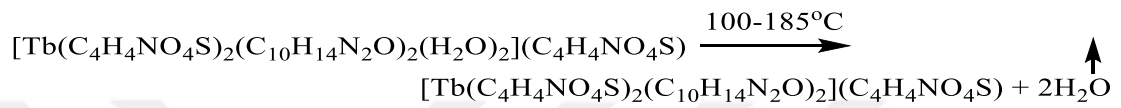


Şekil 4.27. [Tb(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

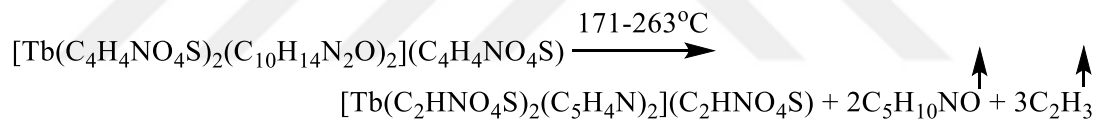
Tb(III) karışık ligandlı (XII) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



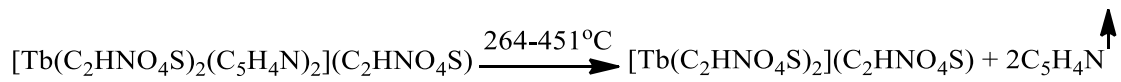
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde yer alan 2 mol hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



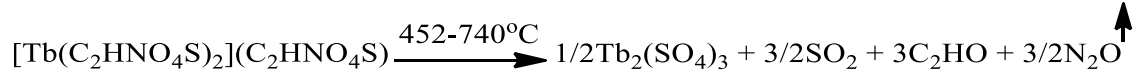
Üçüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan toplamda 2 mol $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$ ve 3 mol C_2H_3 ortamdan ayrıldığı gözlemlenmiştir.

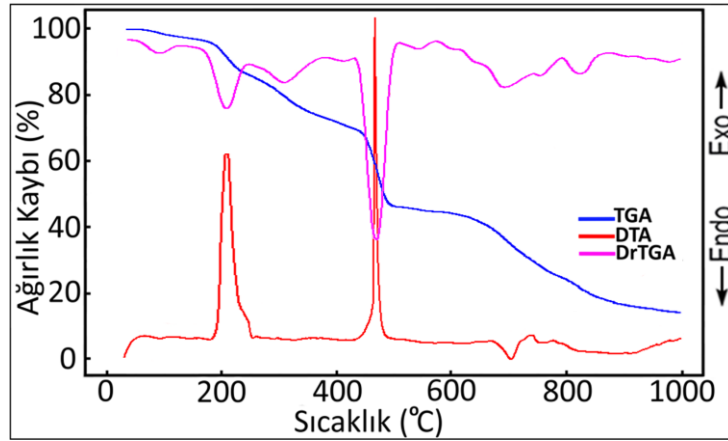


Dördüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde yer alan $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 2 mol olarak ortamdan uzaklaştığı görülmüştür.



Beşinci ve son bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak 3/2 mol N_2O 'nun uzaklaştığı ve son ürün olarakta 1/2 mol $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$, 3/2 mol SO_2 ve 3 mol C_2HO oluştuğu görülmüştür.

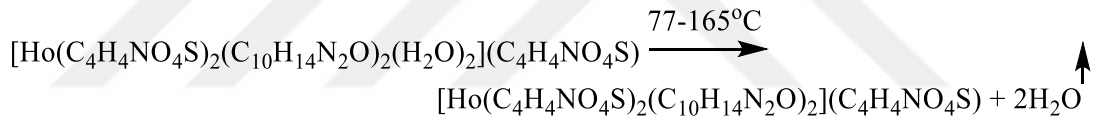




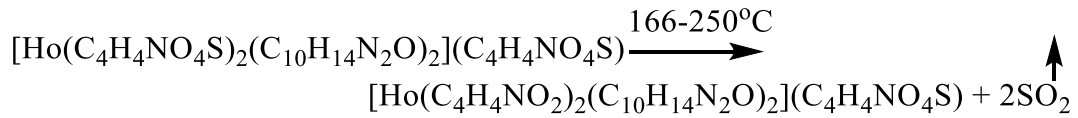
Şekil 4.28. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Ho(III) karışık ligandlı (**XIII**) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir.

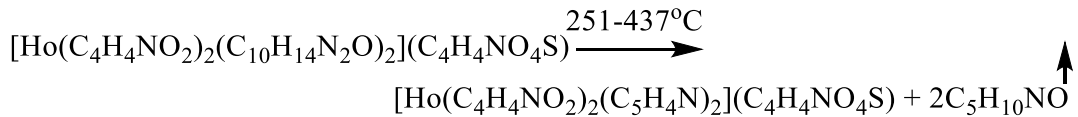
Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde yer alan H_2O bozularak ortamdaki 2 mol su olarak ayrıldığı gözlemlenmiştir.



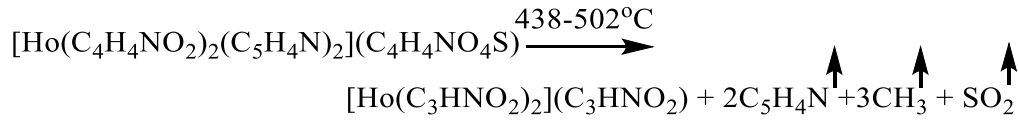
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozularak reaksiyondan toplamda 2 mol SO_2 çıkışı gözlenmiştir.



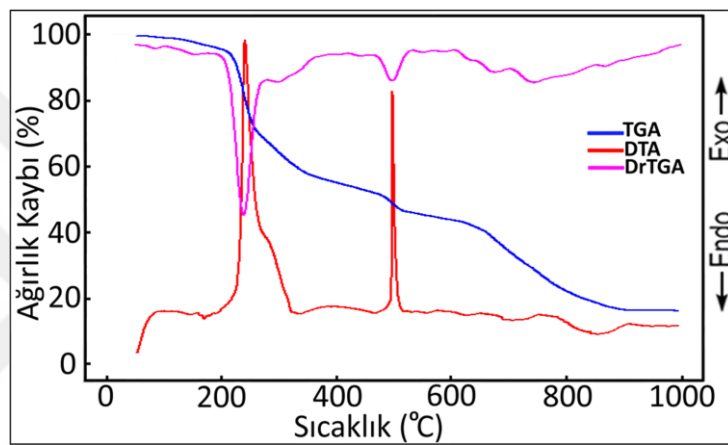
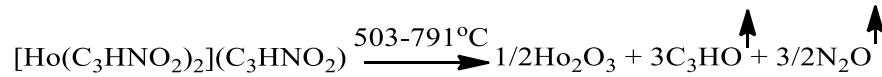
Üçüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde yer alan N,N-dietilnikotinamid bozunmuş ve ortamdaki 2 mol $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$ uzaklaşmıştır.



Dördüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozularak reaksiyondan toplamdan 2 mol $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, 3 mol CH_3 ve 1 mol uzaklaşmıştır.



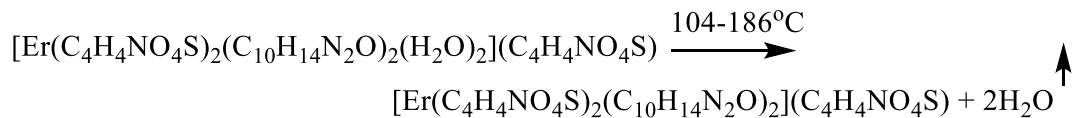
Beşinci ve son bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak 3/2 mol N₂O ve 3 mol C₃HO uzaklaştığı ve son ürün olarakta 1/2 mol Ho₂O₃ oluştuğu görülmüştür.



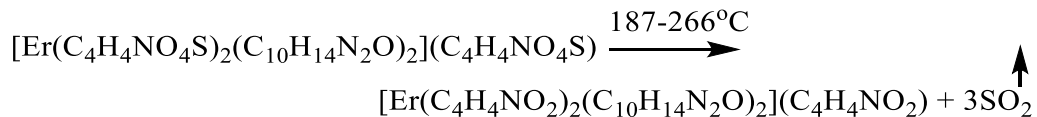
Şekil 4.29. [Er(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S) kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Er(III) karışık ligandlı (XIV) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir.

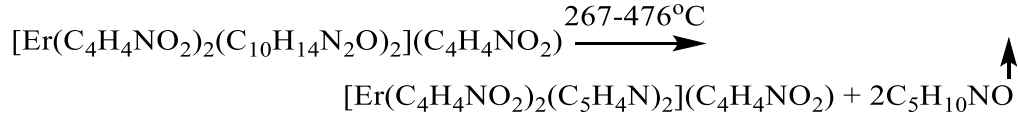
Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde yer alan H₂O bozunarak ortamdan 2 mol su olarak uzaklaşmıştır.



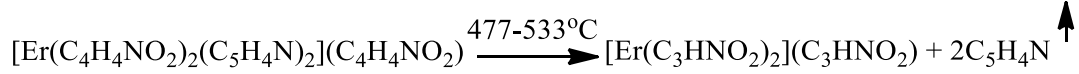
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan toplamdan 3 mol SO₂ olarak uzaklaşmıştır.



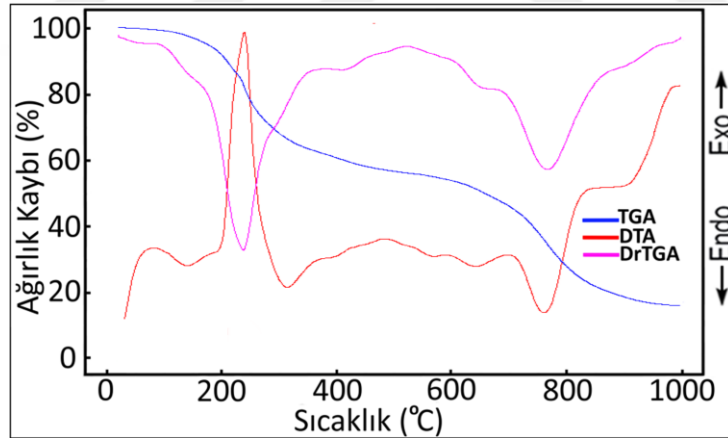
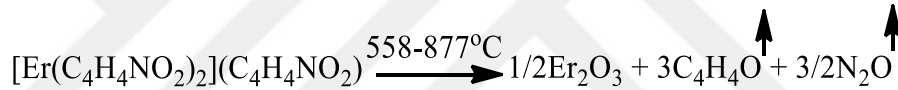
Üçüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde yer alan N,N-dietilnikotinamid bozunmuş ve ortamdan 2 mol C₅H₁₀NO olarak uzaklaşmıştır.



Dördüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan toplamdan 2 mol C₅H₄N uzaklaşmıştır.



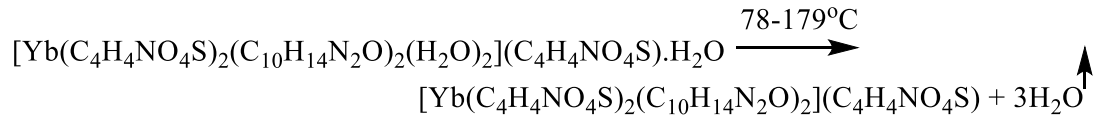
Beşinci ve son bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak 3/2 mol N₂O ve 3 mol C₃H₄O uzaklaştığı ve son ürün olarakta 1/2 mol Er₂O₃ oluştuğu görülmüştür.



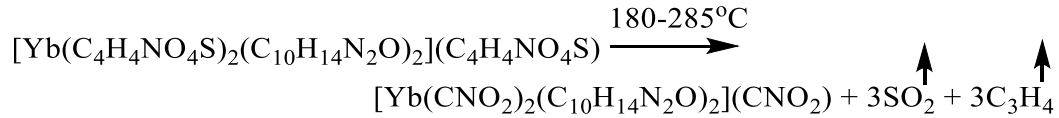
Şekil 4.30. Yb(C₄H₄NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂](C₄H₄NO₄S).H₂O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Yb(III) karışık ligandlı (XV) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 4 basamakta bozunduğu görülmektedir.

Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde yer alan H₂O bozunarak ortamdan 2 mol su olarak uzaklaşmıştır.



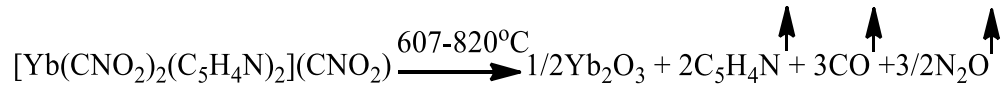
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan toplamdan 3 mol SO₂ ve 3 mol C₃H₄ uzaklaşmıştır.



Üçüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde yer alan N,N-dietilnikotinamid bozunmuş ve ortamdan 2 mol C₅H₁₀NO olarak uzaklaşmıştır.



Dördüncü bozunma basamağında ise koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozunarak reaksiyondan 2 mol C₅H₄N, 3 mol CO ve 3/2 mol N₂O uzaklaşmış ve son ürün olarakta 1/2 mol Yb₂O₃ olduğu görülmüştür.



Çizelge 4.5. Metal-Asesülfam içeren tek ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik.	Deney	Teorik.		
[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ EuN ₃ O ₁₅ S ₃ 692.44 g/mol	1	68-111	82	H ₂ O	2.92	2.60			beyaz
	2	113-204	146	2H ₂ O	5.68	5.20			
	3	206-264	-238	3SO ₂ ;3CH ₃ ; 3C ₂ HO	51.78	52.05			
	4	266-685	314;658	3/2N ₂ O	9.21	9.53	24.82	25.41	1/2Eu ₂ O ₃
[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ N ₃ O ₁₅ S ₃ Tb 699.40 g/mol	1	58-98	86	H ₂ O	2.36	2.57			soluk beyaz
	2	99-173	142	2H ₂ O	5.12	5.15			
	3	174-699	-218;534	3SO ₂ ;3CH ₃ ; 3C ₂ HO;3/2N ₂ O	61.28	60.96	25.85	26.16	1/2Tb ₂ O ₃
[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ HoN ₃ O ₁₅ S ₃ 705.41 g/mol	1	57-210	85	H ₂ O;2H ₂ O	7.17	7.66			beyaz
	2	212-260	-238	SO ₂	9.17	9.08			
	3	261-470	313;455	2SO ₂	18.92	18.16			
	4	471-578	-517	3C ₂ H ₃ O	17.81	18.30			
	5	579-648	595	3CH	5.11	5.54			
	6	649-807	775	3/2N ₂ O	9.98	9.37	25.92	26.78	1/2Ho ₂ O ₃
[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ ErN ₃ O ₁₅ S ₃ 707.74 g/mol	1	50-132	110	H ₂ O	2.65	2.54			soluk beyaz
	2	133-203	188	2H ₂ O	5.25	5.09			
	3	204-340	-249	3SO ₂	26.97	27.15			
	4	341-452	411	3CH ₃	7.02	6.37			
	5	453-703	-	C ₃ HNO;3CO	28.85	28.41			
	6	705-812	490;577;651 762	3/2O	3.42	3.39	26.28	27.02	1/2Er ₂ O ₃
[Yb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₁₂ H ₁₈ N ₃ O ₁₅ S ₃ Yb 713.53 g/mol	1	63-210	98	H ₂ O;2H ₂ O	6.95	7.57			beyaz
	2	211-248	-236	SO ₂	8.77	8.97			
	3	250-453	316	2SO ₂	18.75	17.96			
	4	454-505	-497	3C ₂ H ₃ O	17.63	18.09			
	5	508-635	562	3CH	5.12	5.48			
	6	636-772	729	3/2N ₂ O	9.42	9.25	26.49	27.62	1/2Yb ₂ O ₃

Çizelge 4.6. Metal-Asesülfam/Nikotinamid içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik.	Deney	Teorik.		
[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ EuN ₇ O ₁₇ S ₃ 936.69 g/mol	1	43-121	71	H ₂ O	2.12	1.92			soluk beyaz
	2	122-184	146	2H ₂ O	4.20	3.84			
	3	185-254	-225	2C ₆ H ₆ N ₂ O	25.17	26.75			
	4	255-264	-252	3C ₄ H ₄ O	22.08	21.80			
	5	265-602	367;582	3/2SO ₂	9.42	10.26			
	6	604-761	660;732	3/2N ₂ O	6.11	7.05	30.27	31.60	
[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ N ₇ O ₁₇ S ₃ Tb 933.97 g/mol	1	65-135	89	H ₂ O	1.96	1.91			beyaz
	2	136-194	144	2H ₂ O	4.14	3.82			
	3	195-234	-220	C ₆ H ₆ N ₂ O	12.54	12.94			
	4	235-265	-259	C ₆ H ₆ N ₂ O; 3C ₄ H ₄ O	33.78	34.58			
	5	267-810	412;625; 788	3/2SO ₂ ; 3/2N ₂ O	15.97	17.18	30.97	32.10	
[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₃₀ HoN ₇ O ₁₇ S ₃ 949.66 g/mol	1	58-126	102	H ₂ O	1.67	1.90			soluk beyaz
	2	127-205	161	2H ₂ O	4.13	3.79			
	3	206-255	-230	3SO ₂	21.08	20.24			
	4	256-478	345;441	2C ₆ H ₆ N ₂ O	25.16	25.72			
	5	479-520	-495	3C ₃ H ₄	12.17	12.66			
	6	522-745	637;717	3CO;3/2N ₂ O	16.42	15.80	18.67	19.90	
[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₂₄ H ₂₈ ErN ₇ O ₁₆ S ₃ 933.97 g/mol	1	76-184	148	2H ₂ O	3.72	3.86			soluk beyaz
	2	185-252	-232	2C ₆ H ₆ N ₂ O	25.62	26.15			
	3	253-475	322;423	3SO ₂	19.82	20.57			
	4	476-517	-499	3CH ₃	4.67	4.83			
	5	519-808	583;674; 743	3C ₃ HO; 3/2N ₂ O	24.67	24.10	19.72	20.48	

Çizelge 4.7. Metal-Asesülfam/*N,N*-dietilnikotinamid içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

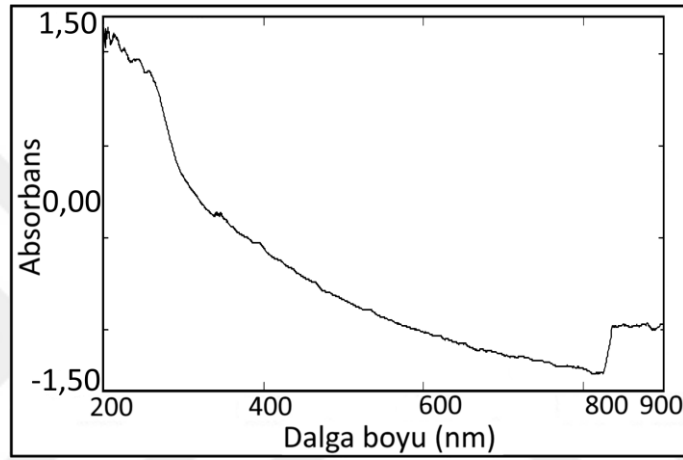
Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik.	Deney	Teorik.		
[Eu(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₃₂ H ₄₆ EuN ₇ O ₁₇ S ₃ 1048.90 g/mol	1	42-99	89	H ₂ O	2.07	1.72			soluk beyaz
	2	100-185	144	2H ₂ O	3.34	3.43			
	3	186-220	-214	SO ₂	6.67	6.11			
	4	221-268	-259	2SO ₂ ;3CH ₃	16.41	16.51			
	5	269-427	335	2C ₅ H ₁₀ NO	19.52	19.09			
	6	428-718	450;586	2C ₅ H ₄ N	14.16	14.89			
	7	719-931	737	3C ₃ HO; 3/2N ₂ O	20.98	21.46	15.42	16.78	
[Tb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O C ₃₂ H ₄₆ N ₇ O ₁₇ S ₃ Tb 1055.86 g/mol	1	42-92	80	H ₂ O	1.92	1.71			beyaz
	2	93-170	140	2H ₂ O	3.77	3.41			
	3	171-263	-223;- 251	2C ₅ H ₁₀ NO; 3C ₂ H ₃	25.97	26.67			
	4	264-451	338	2C ₅ H ₄ N	13.99	14.80			
	5	452-740	477;603	3/2SO ₂ ; 3C ₂ HO;3/2N ₂ O	26.82	27.27	27.62	28.71	
[Ho(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S) C ₃₂ H ₄₄ HoN ₇ O ₁₆ S ₃ 1043.85 g/mol	1	77-165	87	2H ₂ O	3.42	3.45			soluk beyaz
	2	166-250	-206	3SO ₂	12.22	12.27			
	3	251-437	305	2C ₅ H ₁₀ NO	18.67	19.18			
	4	438-502	-464	SO ₂ ;3CH ₃ ; 2C ₅ H ₄ N	25.35	25.41			
	5	503-791	703;772	3C ₃ HO; 3/2N ₂ O	20.88	21.57	17.07	18.10	
[Er(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S) C ₃₂ H ₄₄ ErN ₇ O ₁₆ S ₃ 1046.18 g/mol	1	104-186	146	2H ₂ O	4.04	3.44			soluk beyaz
	2	185-266	-243	3SO ₂	19.13	18.37			
	3	267-476	314	2C ₅ H ₁₀ NO	19.57	19.13			
	4	477-533	-521	2C ₅ H ₄ N	13.86	14.93			
	5	558-877	670;785	3C ₄ H ₄ O; 3/2N ₂ O	24.82	25.83	17.12	18.28	
Yb(C ₄ H ₄ NO ₄ S) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₄ H ₄ NO ₄ S).H ₂ O	1	78-179	146	H ₂ O;2H ₂ O	5.42	5.05			beyaz

$C_{32}H_{46}N_7O_{17}S_3Yb$	2	180-285	-243	$3SO_2;$	29.51	29.19				
1069.99 g/mol	3	286-606	404;573	$3C_3H_4$	19.11	18.72				
	4	607-820	646;764	$2C_5H_{10}NO$	27.97	28.62	17.63	18.42	$1/2Yb_2O_3$	siyah
				$2C_5H_4N;$						
				$3CO;3/2N_2O$						

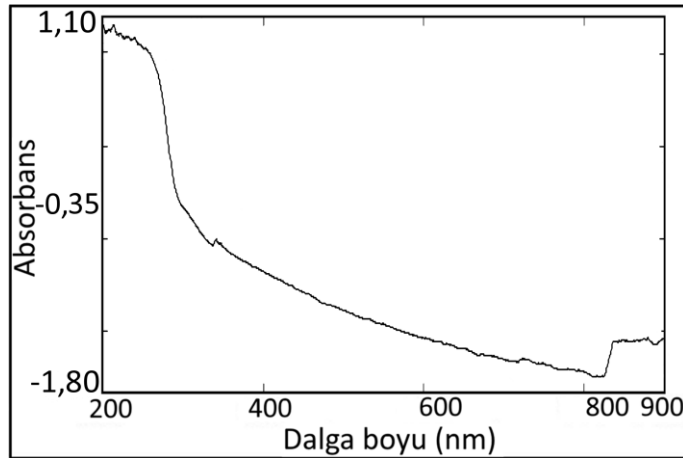
4.4. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

4.4.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerinin katı hal UV spektroskopisi verileri

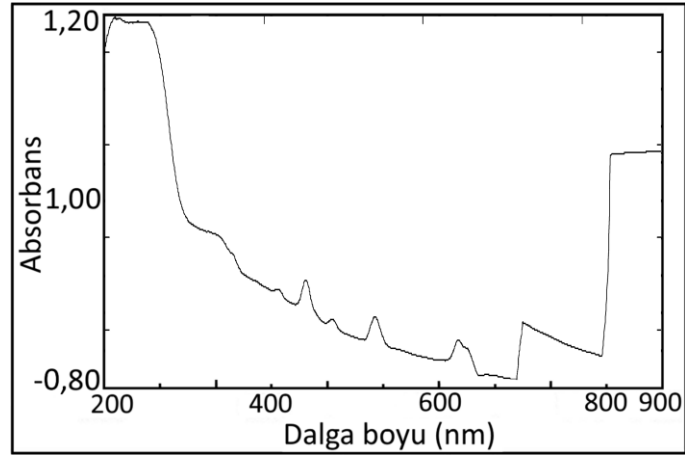
Sentezlenen metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerin yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen katıhal UV-vis-NIR spektrumları Şekil 4.31-35 arasında verilmiştir.



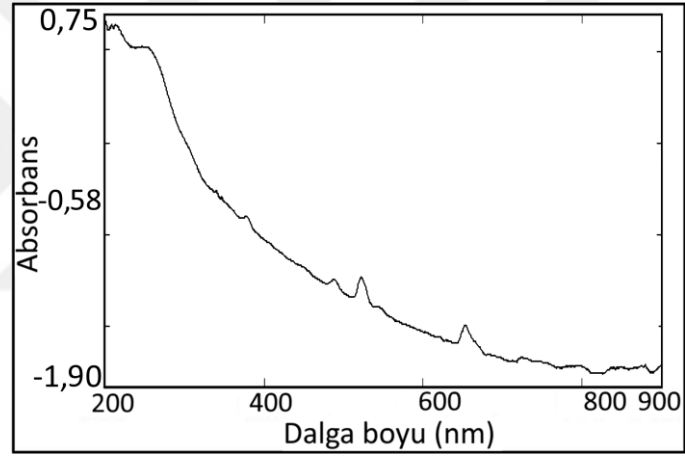
Şekil 4.31. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu



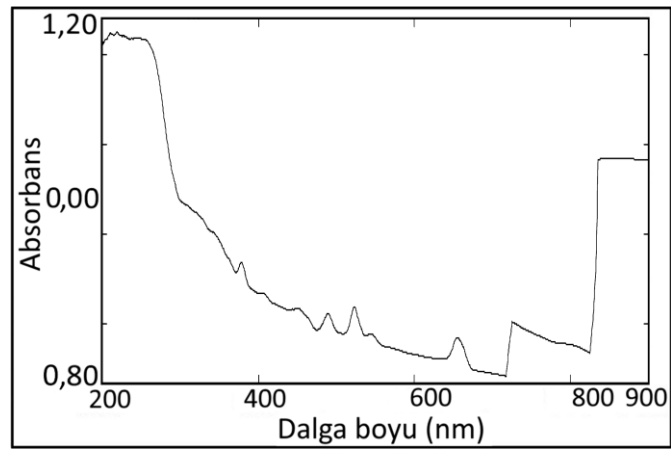
Şekil 4.32. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu



Şekil 4.33. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait katı hal UV-Vis-NIR spektrumu



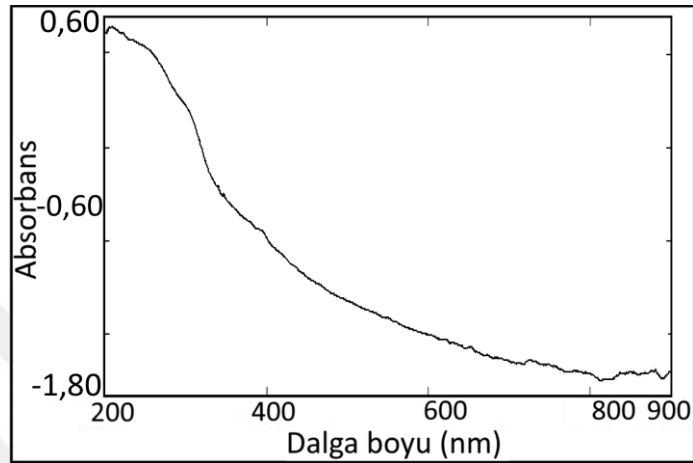
Şekil 4.34. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



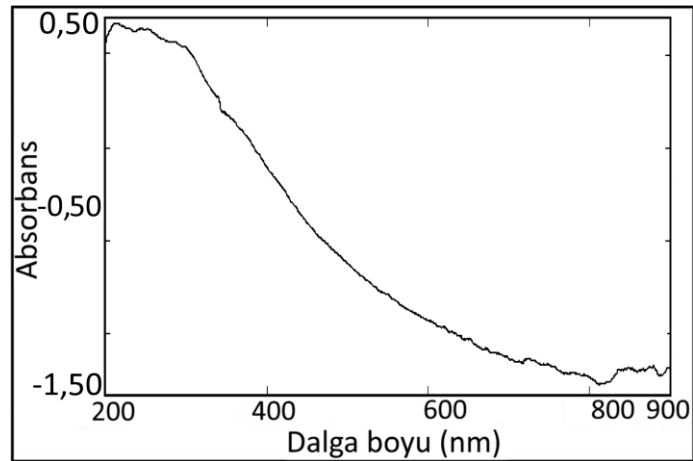
Şekil 4.35. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine katı hal UV-Vis-NIR spektrumu

4.4.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerinin UV spektroskopisi verileri

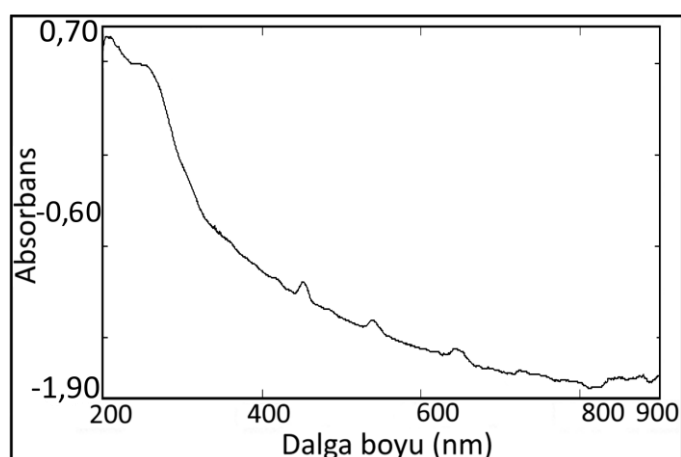
Sentezlenen metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen UV-Vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



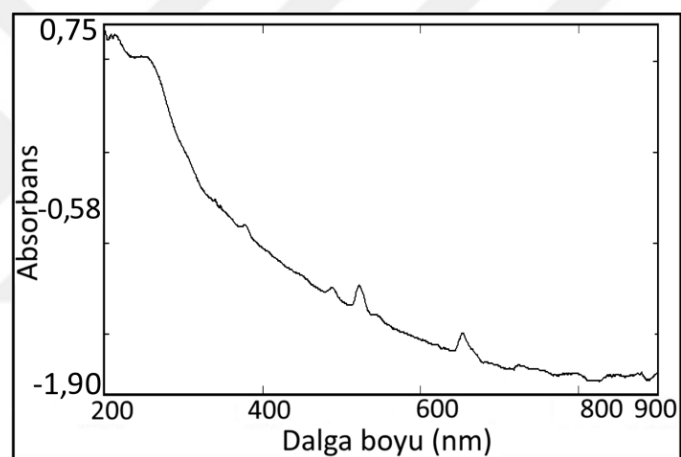
Şekil 4.36. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



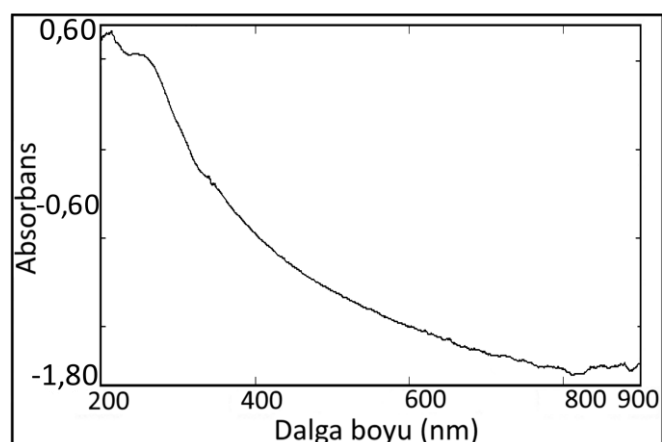
Şekil 4.37. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.38. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



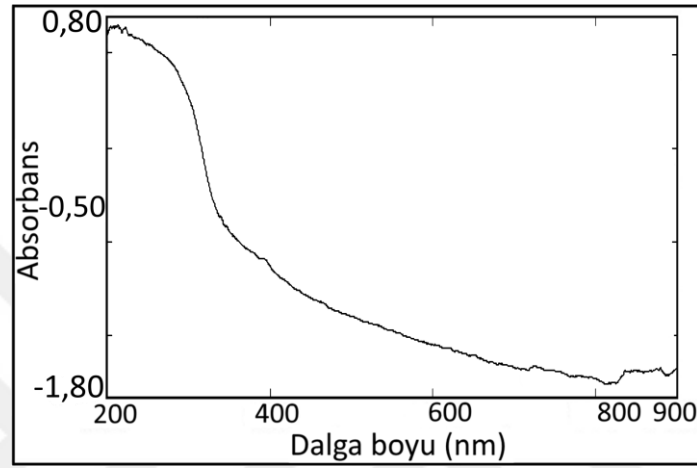
Şekil 4.39. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



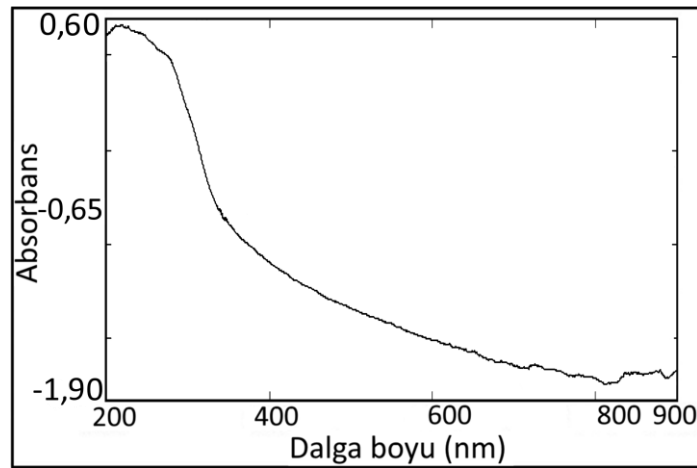
Şekil 4.40. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu

4.4.3. Metal-Asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı Komplekslerinin UV spektroskopisi verileri

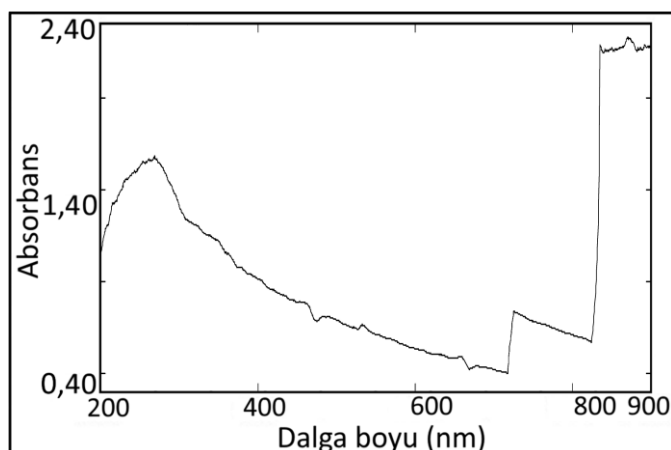
Sentezlenen metal-asesülfam- N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen UV-vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



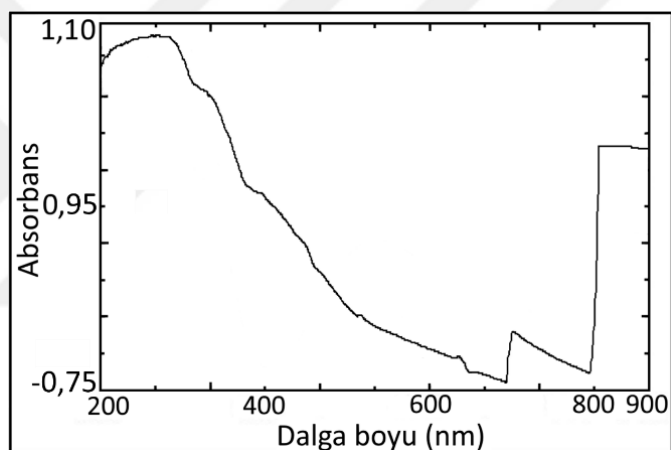
Şekil 4.41. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



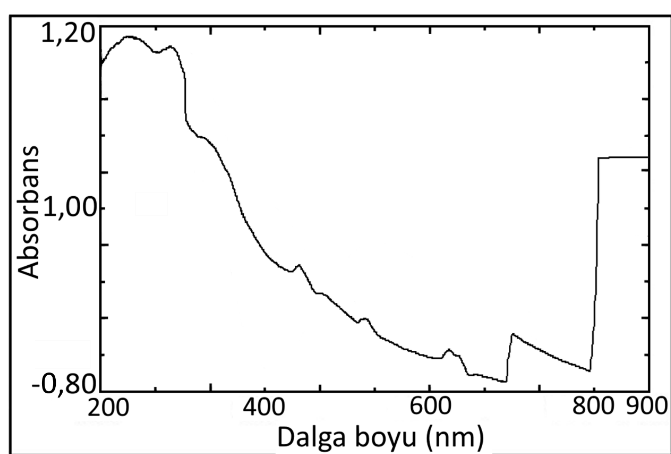
Şekil 4.42. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.43. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



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



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

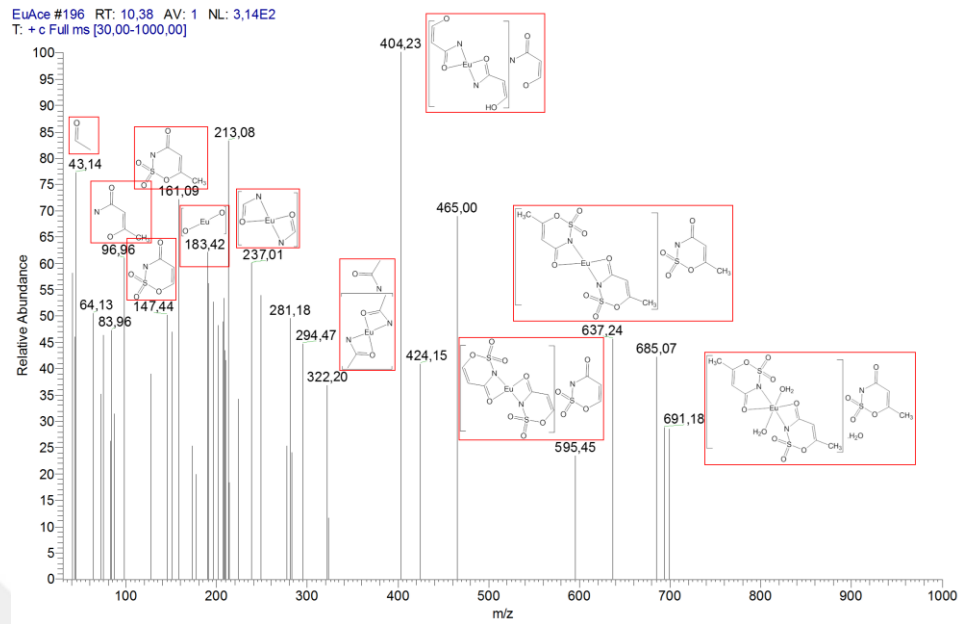
Lantanit grubu 3+ kation yük değerliğine sahip metal iyonlarının kaydedilen katı hal UV-VIS-MR spektroskopisi eğrileri incelendiğinde metallerin bant geçiş bölgelerine denk gelen 750-400 nm aralığında belirgin bir pik gözlenmemiştir. 3+ kationik yükseltgenme basamağında nadir toprak elementlerinin UV ışık altında yarılmaya uğrayan son yörünge *f* orbitallerindeki elektronlar yüksek enerji seviyeleri nedeniyle üst enerji bölgelerine geçiş göstermektedir. *d* orbitalleri de tam dolu olduğundan ve herhangi bir yarılmaya uğramadıklarından geçiş metallere görülen *d-d* geçişleri gözlenmez. Bu etkinin en bariz sonucu sentezlenen komplekslerinin renklerinde ortaya çıkmış olup tüm komplekslerin rengi ya renksiz ya da solgun beyaz renge yakındır. Sadece Ho^{+3} metal kationunun sentezlenen tüm kompleks yapılarında küçük titreşim pikleri olarak yorumlayabileceğimiz kırılmalar mevcuttur. Bu durum Ho^{+3} kationuna da Eu^{+3} ve Tb^{+3} kationlarına göre artan elektron yoğunluğuna bağlanabilir. Er^{+3} ve Yb^{+3} metal kationu komplekslerinde gözlenmemesinin sebebi olarakda metal kationlarının lantanik büzüşmesine bağlı olarak kısıtlanmasıyla açıklanabilir. Bu sebeple Ho^{+3} metal kationu merkezli komplekslerin renklerinin diğerlerine göre daha kirli beyaz veya solgun beyaz olması durumunu oraya çıkarır.

Tüm metal kompleksler 300-200 nm bölgesinde ortaya çıkan şiddeti yüksek ancak sayısal olarak değerlendirilebilecek pikler (M-L) metalden ligandlara elektron geçişlerine ait edilebilirler.

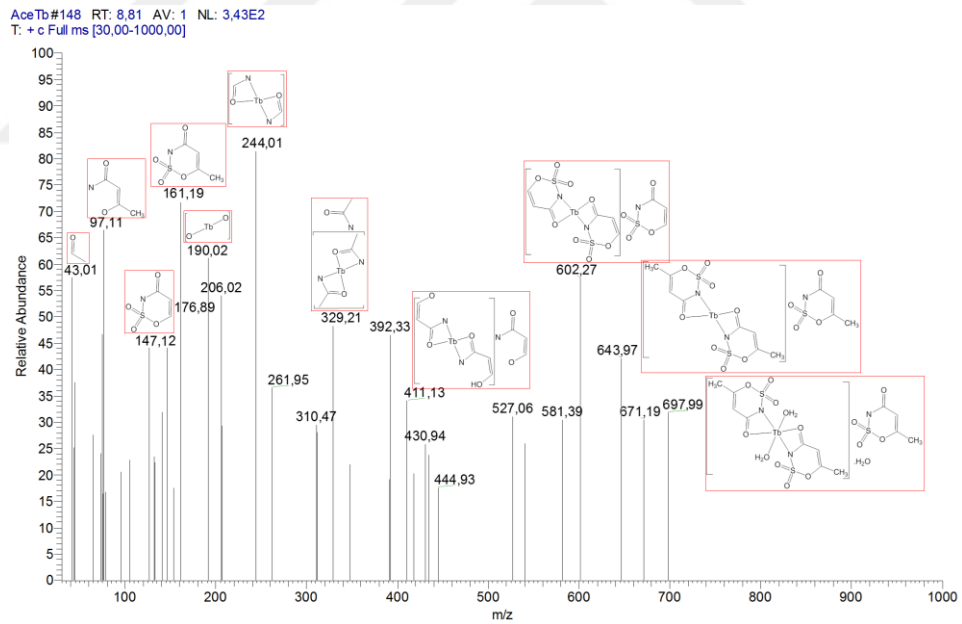
4.5. Gaz Kromatografisi (GC / MS)

4.5.1. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerine ait (GC / MS) spektrumlar

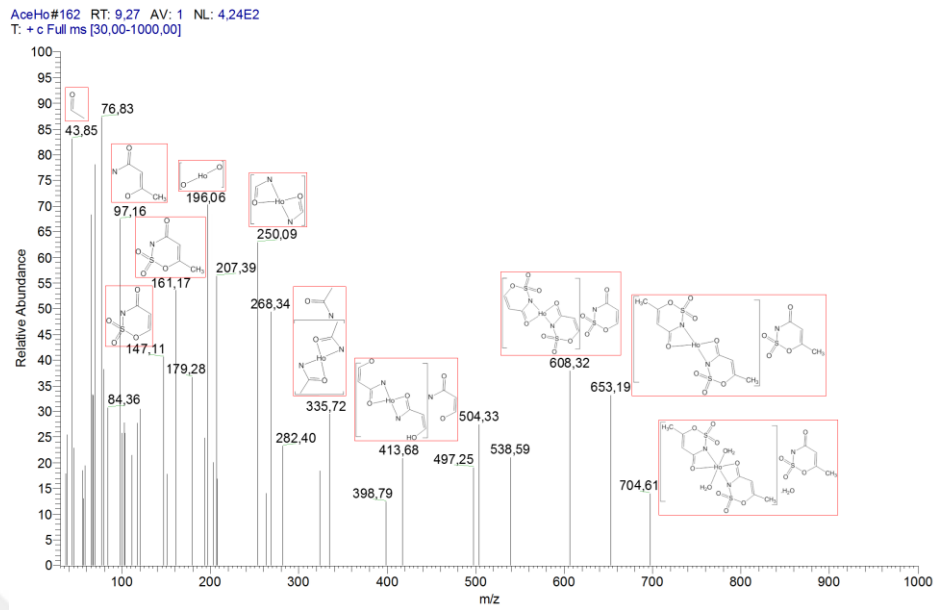
Saf asesülfam ligandı içeren **I**, **II**, **III**, **IV** ve **V** numaralı lantanid-asesülfam komplekslerinin GC-MS spektrumları ve parçalanma ürünlerini gösteren grafikleri sırasıyla Şekil 4. 46-4.50 arasında verilmiştir.



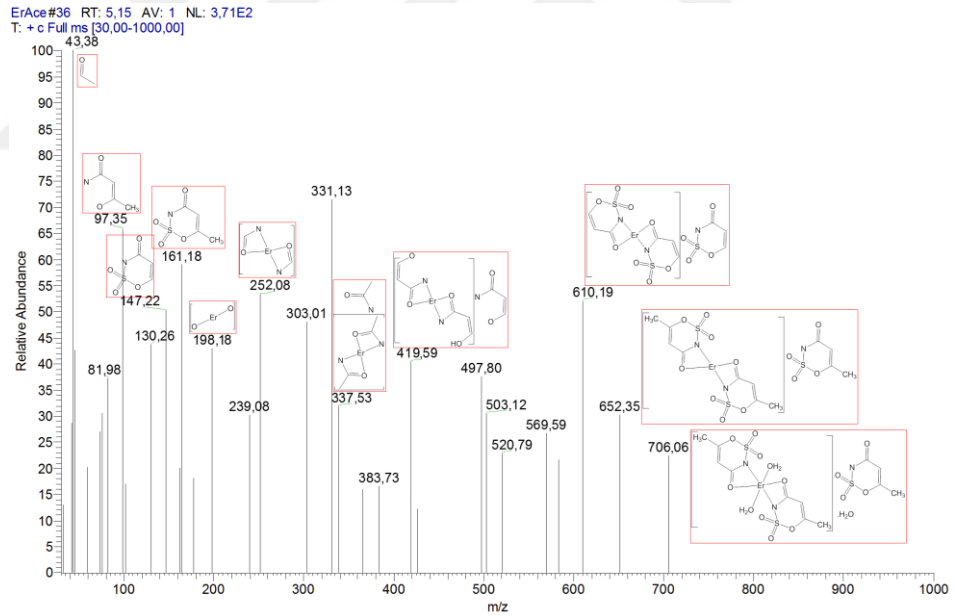
Şekil 4. 46. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



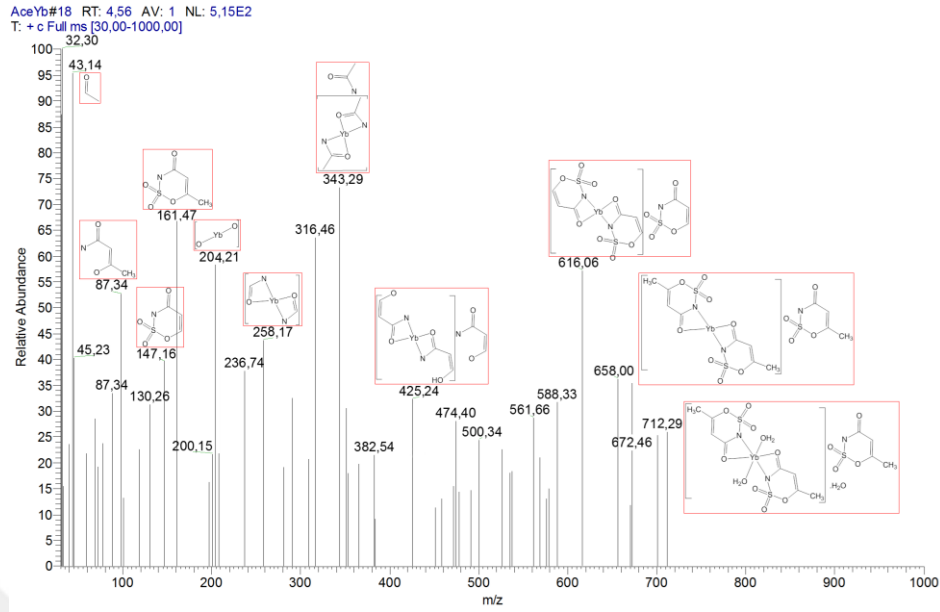
Şekil 4. 47 $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle Spektrumu



Şekil 4. 48. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4. 49. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



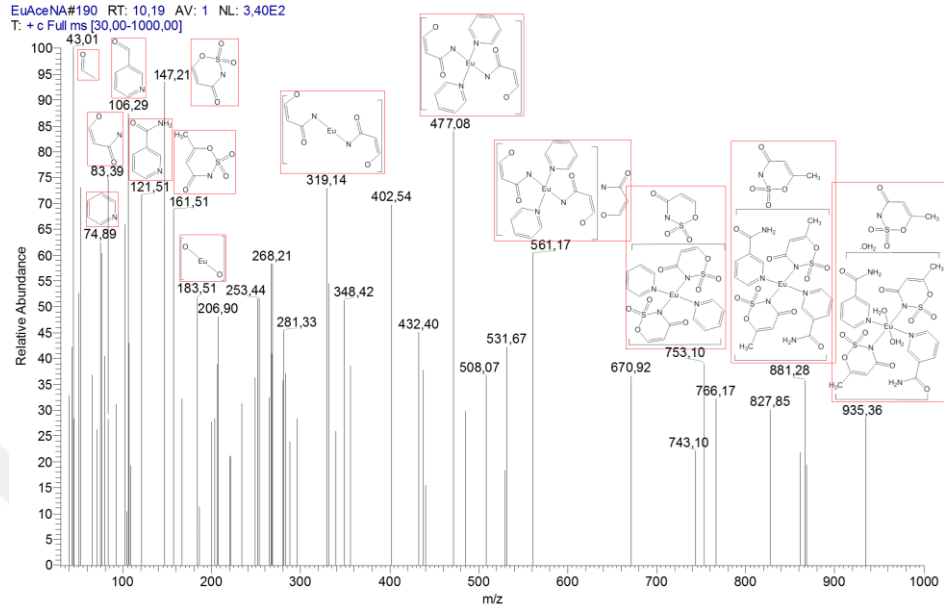
Şekil 4. 50. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle Spektrumu

Saf asesülfam ligandı içeren metal komplekslerin GC-MS spektrumlarında moleküllerin parçalanma ürünlerine atfedilebilecek bir takım pikler tespit edilmiştir. 0-1000m/z aralığında çalışılan spektrumda moleküllerin moleküler iyon piklerine ait olduğu düşünülen Eu(III)-ace kompleksi için 691,18; Tb(III) –ace kompleksi için 697,99; Ho(III)-ace kompleksi için 704,61; Er(III)-ace kompleksi için 706,06 ve Yb(III)-ace kompleksi içinde 712,29 m/z bölgelerinde pikler tespit edilmiştir. Yapıların GC-MS piklerinde ortak olarak asesülfam ligandının blok tek bir parçalanma ürünü olarak elde edildiğini ve ligandın ara basamaklar halinde farklı parçalanma ürünlerine dönüştüğünü gösteren pikler gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 161 m/z bölgesinde asesülfam grubunun moleküler iyon piki elde edilirken 43 m/z bölgesinde de en küçük parçalanma ürünü olarak yorumlanabilecek metal oksit kalıntılarına ait pikler ise sırası ile Eu(III) için 183,42; Tb(III) için 190,02; Ho(III) için 196,06; Er(III) için 198,18 ve Yb(III) için 204,21 m/z bölgelerinde ortaya çıkmıştır.

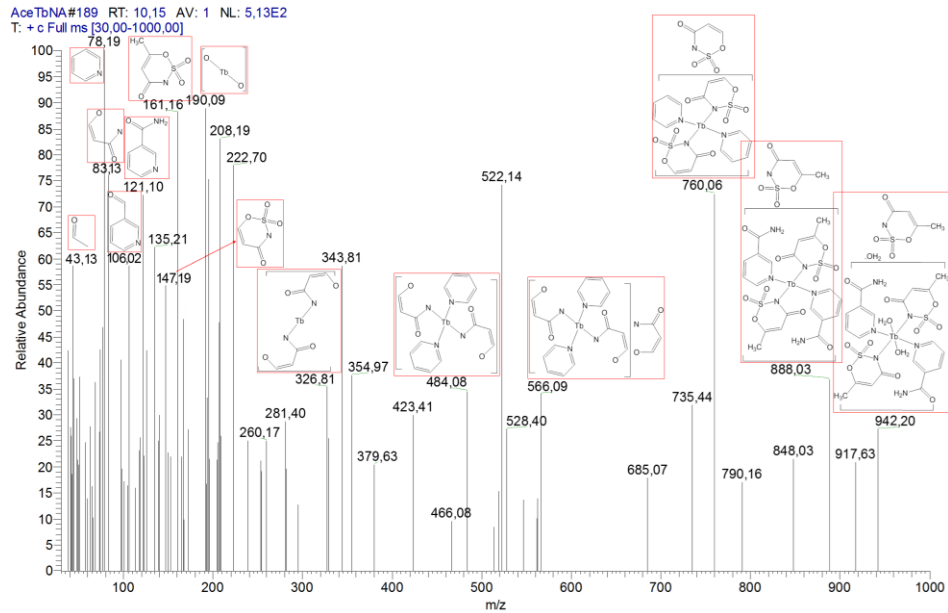
4.5.2. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerine ait (GC / MS) spektrumlar

Karışık ligandlı komplekslerden asesülfam/nikotinamid ligandları içeren **VI**, **VII**, **VIII**, **IX** ve **X** numaralı lantanid-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin GC-MS

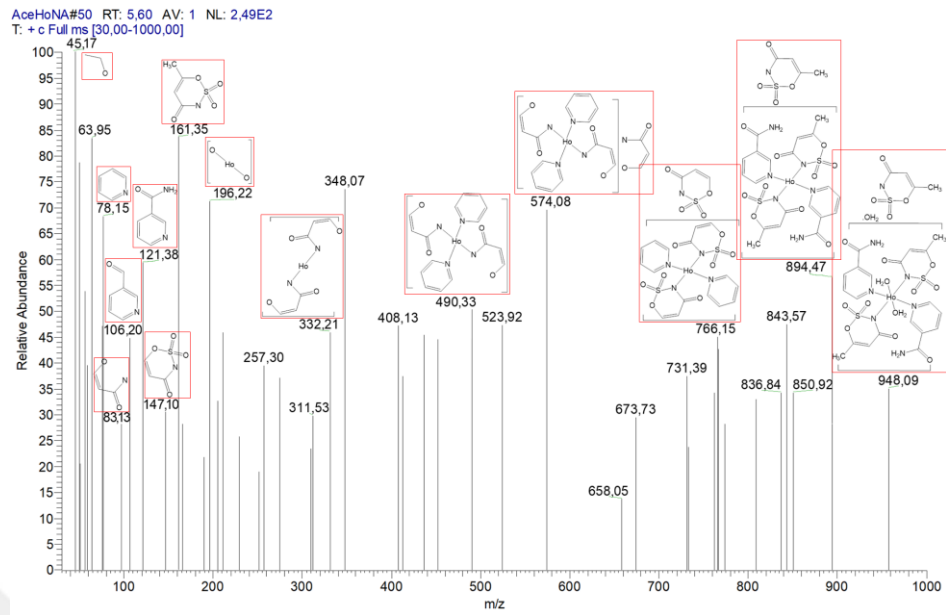
spektrumları ve parçalanma ürünlerini gösteren grafikleri sırasıyla Şekil 4.51-4.55 arasında verilmiştir.



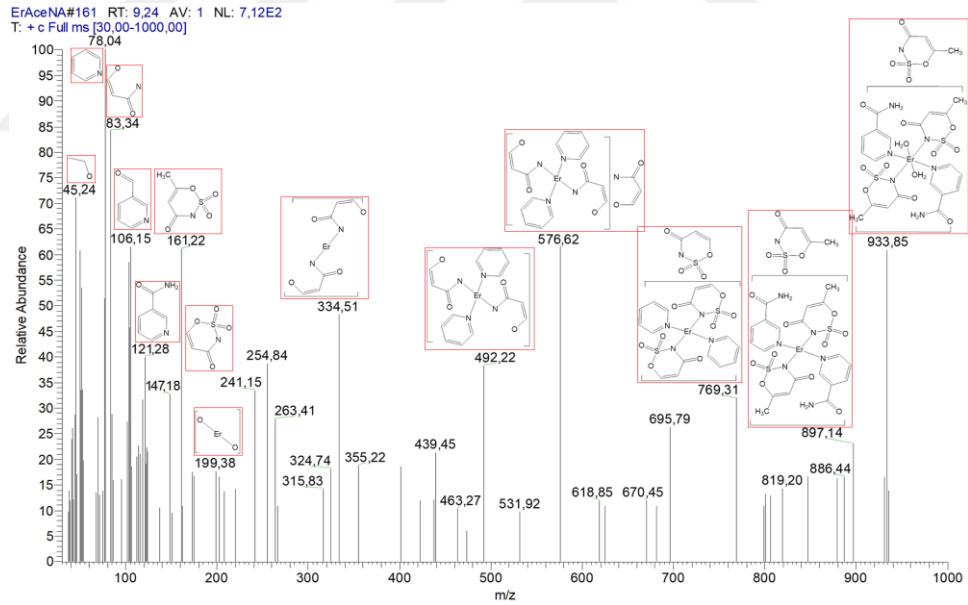
Şekil 4.51. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



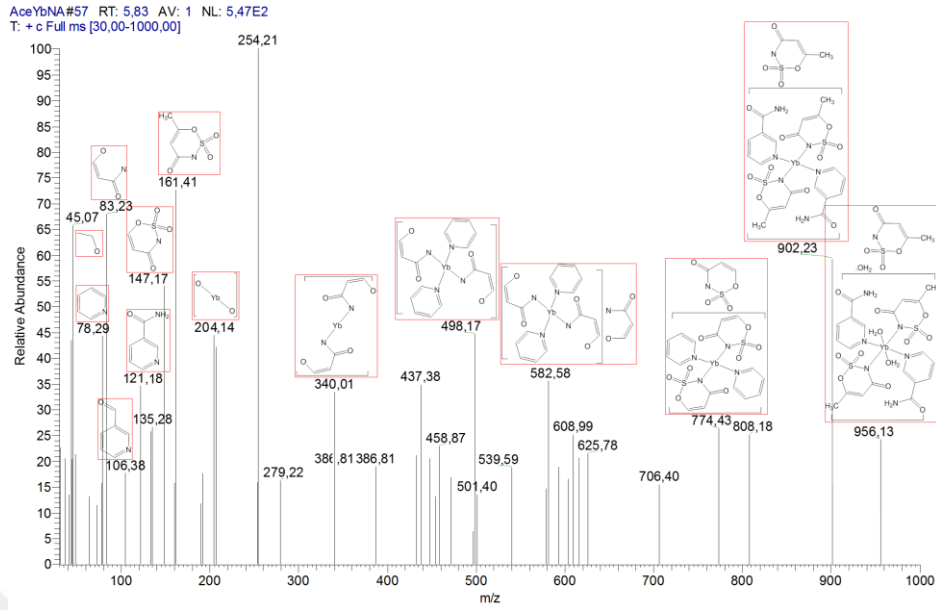
Şekil 4.52. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4.53. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4.54. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle Spektrumu

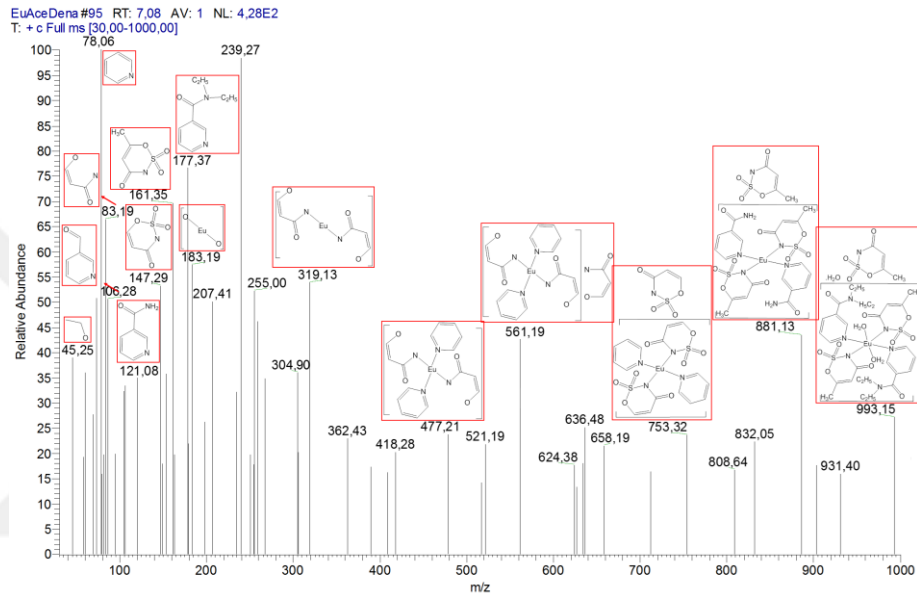


Şekil 4.55. $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu

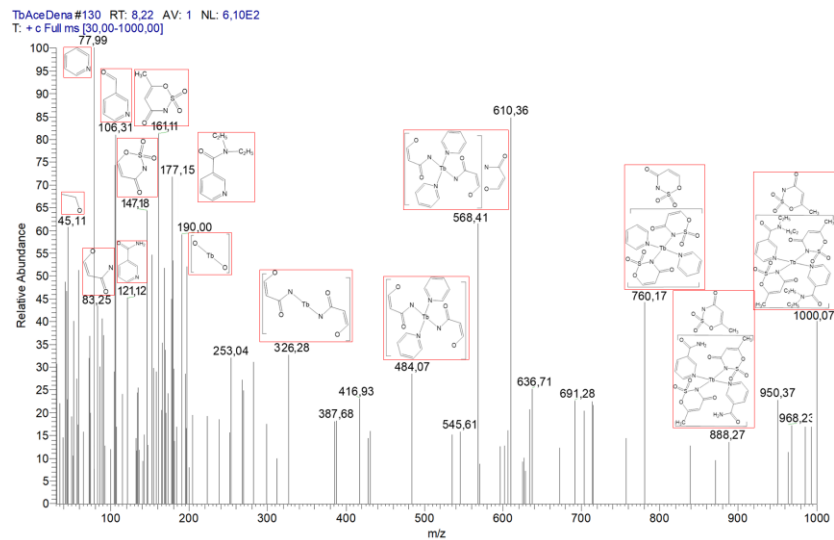
Karışık ligantlı komplekslerin M(III)-na-ace genel formül komplekslerin 0-1000 m/z bölgesinde kaydedilen GC-MS spektrumları metallerin Eu^{+3} , Tb^{+3} , Hb^{+3} , Er^{+3} ve Yb^{+3} sırasına göre Şekil 4.51-4.55 arasında verilmiştir. Genel olarak aynı yapısal formül yapısına sahip oldukarıdüşünülen M(III)-na-ace komplekslerinin GC-MS parçalanma ürünlerinde benzerlik göstermektedir. Yapıların molekül ağırlıkları 1000'den küçük olduğundan her bir kompleks için moleküler için iyon piki gözlenmiştir. Eu^{+3} , Tb^{+3} , Hb^{+3} , Er^{+3} , ve Yb^{+3} metal katyon kompleks sıralamasına göre; 935,36-942,20-948,09-933,85 ve 956,13 bölgelerin moleküler iyon pikleri belirlenmiştir. Komplekslerin yapısında bulunan asesülfam ve nikodinamid ligandlarının da moleküler iyon piklerisırasıyla yaklaşık olarak 161 ve 121 m/z bölgelerinde pikler verilmiştir. Ayrıca hem asesülfam hem de nikotinamidin parçalanma ürünlerine ait edilebilecek çeşitli pikler spektrumda belirlenmiştir. Özellikle piridin halkasına ait pikler tüm komplekslerde 78 m/z bölgesinde kendini göstermiştir. Ayrıca yine saf metal komplekslerinde olduğu gibi bu yapılarda ada son parçalanma ürünleri olarak düşünülebilecek ilgi metal katyonlarının oksitlerine ait piklerde gözlemlenmiştir.

4.5.3. Metal-asesülfam-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerine ait (GC / MS) spektrumlar

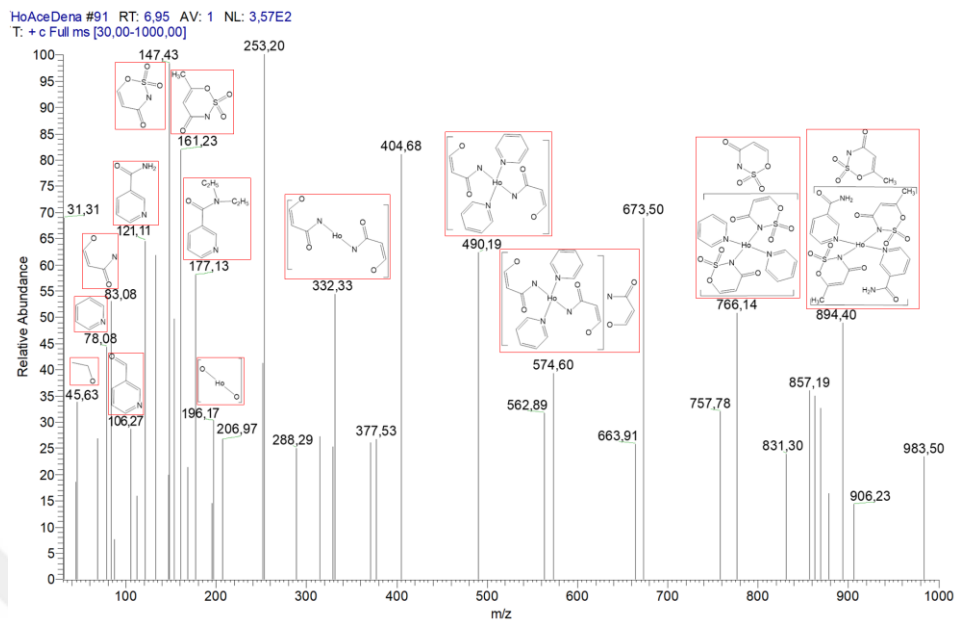
Karışık ligandlı komplekslerden asesülfam/N,N-dietilnikotinamid ligandları içeren **XI, XII, XIII, XIV** ve **XV** numaralı lantanid-asesülfam/nikotinamid komplekslerinin GC-MS spektrumları ve parçalanma ürünlerini gösteren grafikleri sırasıyla Şekil 4.51-4.55 arasında verilmiştir.



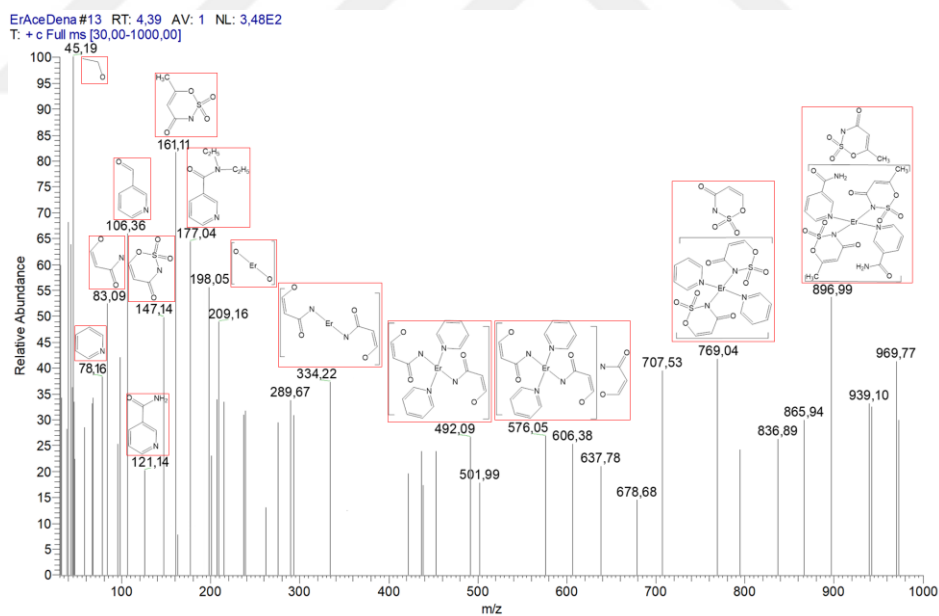
Şekil 4.56. $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



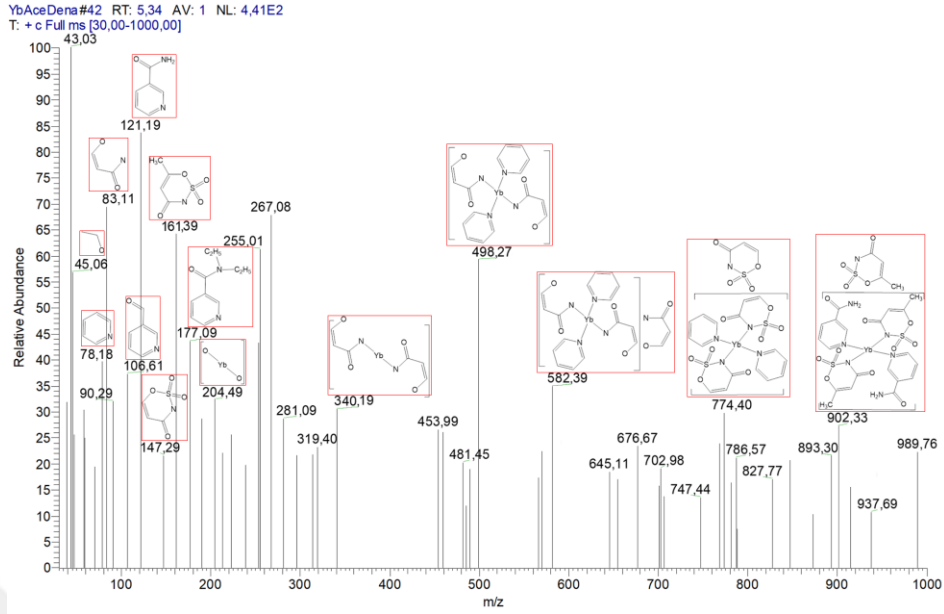
Şekil 4.57. $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4.58. $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle Spektrumu



Şekil 4.59. $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4.60. $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu

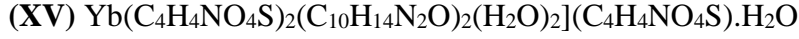
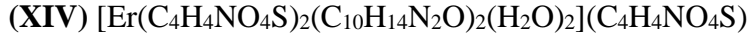
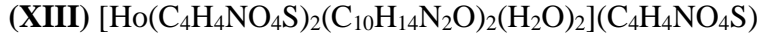
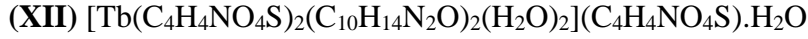
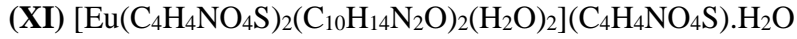
Eu^{+3} , Tb^{+3} , Hb^{+3} , Er^{+3} , ve Yb^{+3} metal katyonlarının asesülfam ve N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı komplekslerinin 0-1000 m/z arasında kaydedilen GC-MS spektrumları sırasıyla Şkil 4.56-4.60 arasında verilmiştir. Spektrum şekillerinin içinde önemli olduğu düşünülen moleküler iyon piklerin ait olabileceği molekül yapıları da her bir pikin üzerine çizilmiştir. M(III)-dena-ace genel formülü karışık ligand komplekslerinin molekül ağırlıkları 1000'in üzerinde olduğundan molekül formülleri için moleküler iyon pikleri kaydedilmemiştir. Ancak ligantların moleküler iyon piklerine atfedilecek pikler gözlenmiştir. Bu pikler genel olarak asesülfam ligandı için diğer komplekslerde olduğu gibi 161 m/z bölgesinde gözlemlenirken, N,N-dietilnikotinamid ligandı için 177 m/z bölgesinde ortaya çıkmıştır. Nikotinamid içeren komplekslere benzer olarak bu yapılar GC-MS spektrumlarında da N,N-dietilnikotinamidin temel iskelet yapısını oluşturan piridin halkasına ait moleküllerin pikleri yaklaşık olarak 78 m/z bölgelerinde belirlenmiştir. Yine bu komplekslere ait spektrumlarda ilgili metal katyonlarına ait oksitlerin de moleküler iyon pikleri gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, Evropiyum(III), Terbiyum(III), Holmiyum(III), Erbiyum(III) ve İterbiyum(III) nadir toprak elementlerinin asesülfam tek ligandlı ve asesülfam nikotinamid ve asesülfam/ N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı yeni kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), kütle spektroskopisi (GC-MS) ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı. Komplekslerin elementel analiz sonucuna göre tek ligandlı komplekslerde metal:ligand (asesülfam) oranlarının 1:3 ve karışık ligandlı komplekslerinde metal: ligand1 (asesülfam): ligand2 (nikotinamid)/(N,N-dietilnikotinamid) oranlarının 1:3:2 oldukları öngörülmektedir.

$[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$,
 $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ ve
 $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksleri hariç sentezlenen diğer bütün komplekslerin yapılarında, koordinasyon küresinin dışında yerleşen hidrat suyu bulunduğu termal analiz verilerinden tespit edilmiş olup, gerçekleştirilen elementel analiz sonuçlarından elde edilen komplekslerin molekül formülleri de bu yapıları desteklemektedir. Analiz sonuçlarından elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle sentezlenen moleküllerin kapalı formülleri aşağıdaki gibi önerilmiştir:

- (I) $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (II) $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (III) $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (IV) $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (V) $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (VI) $[\text{Eu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (VII) $[\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (VIII) $[\text{Ho}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$
- (IX) $[\text{Er}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$
- (X) $[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).\text{H}_2\text{O}$



Saf ligand (asesülfam) komplekslerinde yükseltgenme basamağı +3 olan metal katyonları yük denkliliklerini, yapıya dahil olan halkadaki asidik–N–H grubunun iyonlaşmasıyla -1 değerlik alan 3 adet monoanyonik asesülfam ile sağlamışlardır. Koordinasyon sayısının literatürde görülen kompleks yapılarıdaki gibi 6 olduğu varsayılan metal katyonları koordinasyon küresine giren iki mol monoanyonik çift dişli asesülfam ve iki mol koordinasyon suyu ile koordinasyonlarını sağlamaktadırlar. Koordinasyon küresinin dışında yerleşen ve yük denkliliğinin sağlanmasını gerçekleştiren bir mol asesülfam ve bir mol hidrat suyu ile tüm saf ligand metal katyon komplekslerinin yapılarının oluştuğunu söyleyebiliriz. Asesülfam ligandının literatürde sık görülen asidik–N atomu ve komşu–C=O oksijeni üzerinden çift dişli koordinasyonla metallerle koordine olduğu varsayılmaktadır. Bu bağlanmalar infrared spektrum pikleri ile de desteklenmektedir. Ayrıca termal analiz sonuçları da komplekslerin yapısal özellikleri hakkında öne sürdüğümüz varsayımları desteklemektedirler. Kütle spektrumlarında tespit edilen moleküler iyon pikleri, ligandlara ait edilebilecek moleküler iyon pikleri ve komplekslerin muhtemel parçalanma ürünlerine atfedilebilecek moleküler iyon pikleri de öne sürdüğümüz yapıyı desteklemektedirler.

Karışık ligand komplekslerinden nikotinamid ligandı içeren yapılarda, nikotinamid ligandının güçlü elektron donör grubu olan piridin azotu üzerinden metallerle koordinasyonu gerçekleşmektedir. İki mol nikotinamid ve iki mol su ligandının koordinasyonu ile metalin etrafında meydana gelen sterik engele bağlı olarak saf ligand komplekslerinde çift dişli bağlanma gösteren asesülfam, bu yapılarda sterik engele bağlı olarak metale çok iyi yaklaşamayıp sadece asidik – N grubu üzerinden monoanyonik tek dişli bağlama gösterdiği düşünülmektedir. Koordinasyon çevreleri 6'ya tamamlanan metal (III) katyonları yük denkliliklerini, yine koordinasyon küresinin dışına yerleşen 1 mol asesülfamla sağlamaktadırlar. Er(III) yapısı hariç diğer nikotinamid ligandı içeren karışık ligand komplekslerinin 1 mol hidrat suyu içerdikleri

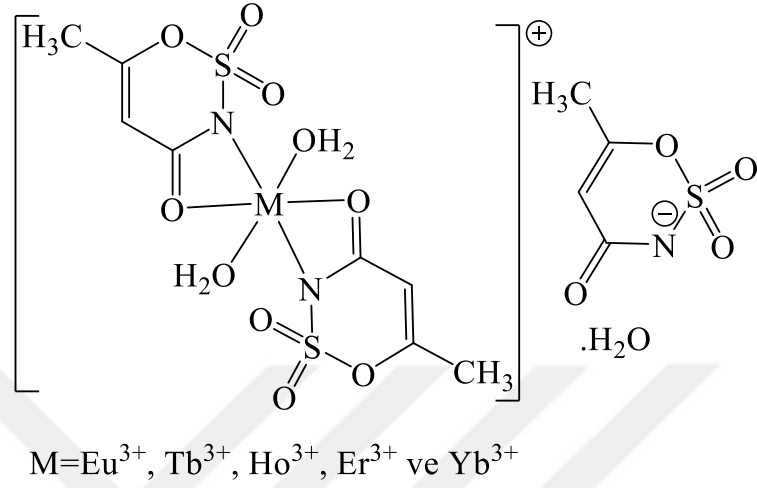
termal analiz eğrileri tarafından doğrulanmıştır. Er(III) yapısında hidrat suyu bulunmamaktadır. Komplekslerin muhtemel yapıları kütle spektrumlarındaki moleküler iyon pikleri ile de desteklenmiştir. Kütle spektrumlarında asesülfam ve nikotinamid ligandlarına ve bunların parçalanma ürünlerine ait edilebilecek pikler gözlemlenmiştir.

İkincil ligand olarak N,N-dietilnikotinamid içeren karışık ligand komplekslerinde de nikotinamid komplekslerinde olduğu gibi sterik engele bağlı olarak iki mol asesülfam ligandı, monoanyonik asidik – N grubu üzerinden tek dişli olarak koordinasyona girmiştir. İki mol N,N- dietilnikotinamid ligandı da piridin halkasındaki güçlü elektron donor –N- grubu üzerinden koordinasyona katılmıştır. Diğer kompleks yapılarında olduğu gibi bu yapılarda da 6'lı koordinasyon sergiledikleri tahmin edilen M(III) kationları koordinasyon küresine giren iki mol su ligandı ile koordinasyon çevrelerini 6'ya tamamlamaktadırlar. +3 karakteristik yükseltgenme basamağına sahip metal kationları yük denkliliklerini koordinasyon küresinin dışına yerleşen dengeleyici iyon görevi yapan bir mol asesülfam ligandı ile sağlamaktadırlar. Ho(III) ve Er(III) kompleksleri koordinasyon küresi dışında herhangi bir hidrat ve ligand sularının termal analiz verileri ile doğrulanmıştır. Ayrıca termal analiz verileri, komplekslerin sıcaklığa bağlı tüm muhtemel parçalanma ürünleri de karakterize ederek deneysel ve teorik ağırlık kayıplarını doğrulamaktadır. Yine kütle analizi metodu ile komplekslerin ilgili ligandlarına ve ara ürünlerine bağlı moleküler iyon pikleri tespit edilmiştir. N,N-dietilnikotinamid içeren komplekslerin, kompleksin bütününe ait moleküler iyon pikleri teyit edilememiştir. Çünkü kullanılan GC-MS spektroskopisinin çalışma aralığı 0-1000 m/z olup, komplekslerin muhtemel yapı formüllerinin molekül ağırlıkları 1000'den büyük olduğundan spektrumda ölçülen sınırlarının dışında kalmıştır.

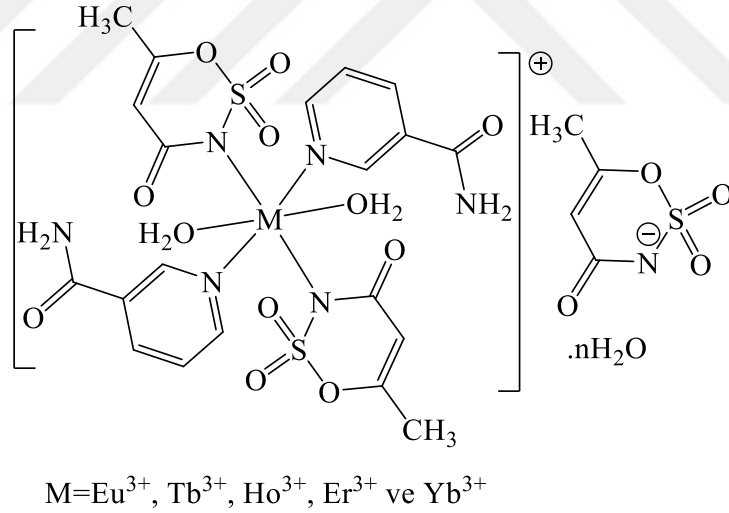
Ayrıca elemental analiz verilerinden elde edilen sonuçlara göre kompleks yapıları için önerdiğimiz moleküler yapı formülleri desteklenmektedir.

Yapılan analiz ve ölçümlerden elde edilen analitik sonuçların mevcut literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslanıp yapılan yorumlara bağlı olarak tek ligand (asesülfam) içeren kompleksler için Şekil 5.1'deki moleküler yapı formülü önerilmiştir. Karışık ligandlı komplekslerden asesülfam-nikotinamid içeren koordinasyon bileşikleri için Şekil 5.2 ve son olarak asesülfam-N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık

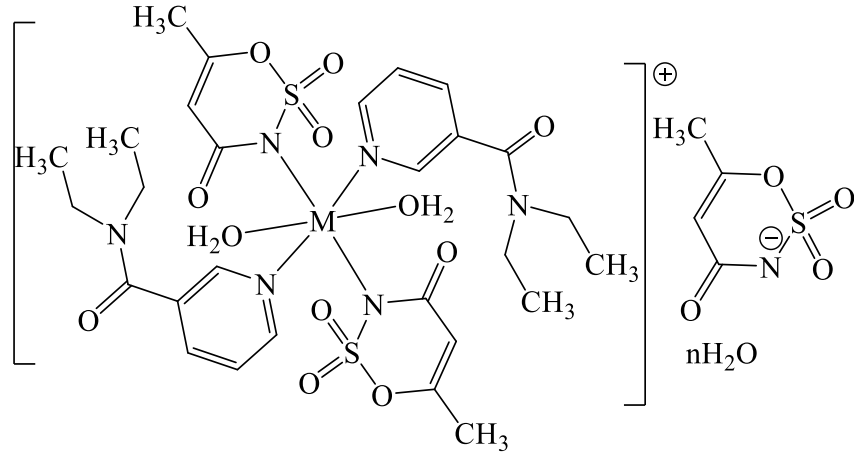
ligandlı kompleks yapıları içinde Şekil 5.3'deki moleküler yapı formülünün önerilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 5.1. Asesülfam ligandı içeren saf ligand komplekslerinin genel yapı formülü



Şekil 5.2. Asesülfam-nikotinamid ligandları içeren karışık ligandlı komplekslerinin genel yapı formülü ($n=0$ ve 1)



M=Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ ve Yb³⁺

Şekil 5.3. Asetülfam-N,N-dietilnikotinamid ligandları içeren karışık ligandlı komplekslerinin genel yapı formülü (n=0 ve 1)

KAYNAKLAR

- Abid K.K., Fenton D.E., (1984). Lanthanide complexes of some macrocyclic schiff bases derived from pyridine-2,6-dicarboxaldehyde α,ω -primary diamines. *Inorganica Chimica Acta*, 95 (3), 119-125.
- Alexander V., (1995). Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. *Chem. Rev*, 95, 273.
- Antsyshkina, A.S., Chiragov, F.M., Poray-Koshist, M.A., (1980). *Koordinatsionnaya Khimiya*, 15, p.1098-1103.
- Aspinall C.H., Black J., Dodd I., Harding M.M., Winkley S., (1993). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,709.
- Bukowska-Strezewsta M., (1965). The crystal structure of copper(II) formate dihydrate. *Acta Crystallographica*, 19, 357.
- Büchner, O., 2005. Doktora Tezi, Münzmetalle mit und in komplexen Anionen: Synthese, Struktur und Eigenschaften. Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg, Aralık, Oldenburg.
- Cavicchiolive Mauricio, Antonio C. Massabni ., Tassiele A. Heinrich ., Claudio M. Costa-Neto , Emiliana P. Abrão , Benedito A.L. Fonseca , Eduardo E. Castellano ., Pedro P. Corbi , Wilton R. Lustris , Clarice Q.F. Leite, (2010). *Journal of Inorganic Biochemistry* 104 (2010) 533–540.
- Clauss, K., Jensen H., (1973). Oxathiazinone dioxides – A new group of sweetening agents. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 12, 869-942 s.
- Cotton, F.,Wilkinson, G., (1988). *Advanced Inorganik Chemistry a Comprehensive Text- Fourth Edition*, completely revised from the original literature, 983-985 s.
- Çakır, S., Bulut, I., Naumov, P., (2001). Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 560, 1-7.
- Çetin, N., (2005). Bazı Acesülfam-Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısı, Spektroskopik, Termik ve Kromotropik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Davey, G., Stephens, F.S., (1970). Crystal and molecular structure of mono- α -picolinecopper(II) chloroacetate. *Journal of the Chemical Society (A)*, 17, 2803-2805 s.
- Davidovich, R.L., Tkachev, V.V., Atıvmyan, L.O., (1995). Crystal structure of ethylene diaminediaminonium(2+) hexachlorobismuthate(1)clihydrate. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 21, 20-25 s.
- De Cola, L., (1986). *Spectroscopic Properties of Inorganik and Organikmetallic Compounds*. The Royal Society of Chemistry. London, 3s.
- Dodd, J. W., Tonge, K. H., (2003). *Termal Yöntemler*. Ankara, 11 s.

- Duffy, V.D., Anderson G.H., (1998). Use of nutritive and nonnutritive sweeteners. *Journal of The American Dietetic Association*, 98, 580-587.
- Edebalı, S., (2007). Çinko p-Floro ve p-Bromobenzoatların Nikotinamid, İzonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Fidan M.S, Komut O., Öz M., Yaşar M., (2011). Gümüşhane ili florasında bulunan tıbbi bitkiler ve kullanım alanları. II. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, Isparta, 219-228.
- Hart FA., (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson G., Gillard RD., McClaverty JA. Eds., Pergamon Press Oxford.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Dunajjurco, M., (1995). Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II). *Acta Crystallographica Section, C-Crystal Structure Comm.*, 51, Iss Jun, 1095-1097.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Menlik, M., (1999). Structure of bis(salicylato)di(nicotinamide)copper(II). *Zeitschrift Für Kristallographie*, 208, Iss 1, Part 1, 27-33.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H. (1999). trans-Diaquabis(nicotinamide) bis-(p-hydroxybenzoato) cobalt(II), *Acta Crystallographica*, C55, 1438-1440.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., (1998). Trans-diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)cobalt(II). *Acta Crystallographica*, C54, 1242-1244.
- İçbudak, H., Heren, Z., Uyanık, A., Odabaşoğlu, M., (2005). Prediction of the decomposition pathway of diaquabis(N,N ϕ -dimethyl-1,2-ethanediamine) nickel(II) acesulfamate by thermal and mass spectroscopic data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82(2), 303-306.
- İçbudak, H., Adıyaman, E., Çetin, N., Bulut, A., Büyükgüngör, O., (2006). Synthesis, structural characterization and chromotropism of a Ni(II) and a Co(II) compound with acesulfamate as a ligand. *Transition Metal Chemistry*, 31, 666-672.
- Kahwa IA., Selbin J., Hsieh TCY., Lane RA., (1986). Synthesis of homodinuclear macrocyclic complexes of lanthanides and phenolic schiff bases. *Inorg. Chim. Acta*, 179-185.
- Khodashova, T. S., Poray-Koshits, M. A., Rubinchik, B. Ya., Butman, L. A., Tsintzade, G. V., *Koord. Khim.*, (1978) 1753.
- Kirijima, R., Ibomoto, H., (1954). The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$. *Acta Crystallographica*, 7, 482.
- Köse, D.A., (2001). Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.

- Kupriyel-Gorgol, R. , (1991a). Polish Journal of Chemistry, 65, p.1185.
- Kupriyel-Gorgol, R. , (1991b.) Polish Journal of Chemistry, 65, p.2175.
- Lauffer RB., (1987). Chem Rev. 87, 901.
- Minacheva, L.K., Khodashava, T.S., Poray-Koshist, M.A., Sadikov, G.G., Butman, L.A., Sakharova, V.G., Tsintsadze, G.V., (1979). Koorinatsionnaya Khimiya, 5(12), 1889-1995.
- Mukherjee, A., Chakrabarti, J., (1997). In vivo cytogenetic studies on mice exposed to acesulfame-K-a non –nutritive sweetener. Food and Chemical Toxicology, 35, 1177-1179.
- Necefoğlu, H., Hökelek, T., (1999a). trans-diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II). Acta Crystallographica, C55, 1438-1440.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1999b. trans-diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II). Analytical Sciences, 15, 1043-1044.
- Skorsepa, J.S., Gyoryova, K., Menlik, M., (1995)a. Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II). Journal of Thermal Analysis, 44, (1), 169-171.
- Şahin Z.S., İçbudak H., ,Işık Ş., (2009). Di- μ -acesulfamato κ 3N,O:O; κ 3O:N,Obis[(acesulfamato- κ 2N,O)bis(3-methylpyridine)cadmium(II)] Acta Crystallographica C65, 463–465.
- Tarkhova T.N. and Ablov A.V., (1968). Kristallografiya, 13, 4, p.611.
- Topçu, Y., Andaç, Ö. Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., (2002). Synthesis, characterization and spectral studies of triethanolamine complexes of metal saccharinates. Crystal structures of [Co(tea)₂](sac)₂ and [Cu₂(tea)₂(sac)₂].2(CH₃OH). Journal of Coordination Chemistry, 55, 805-815.
- Tsintadze G.V., Kiguradze R.A., et al., (1984). Zh.Strut.Khim., 25(6), p.82-87.
- Tsiouri M., Plakatouras J C., Garoufis A, Nastopoulos V., Hadjiliadis N , (2002). Interactions of trivalent lanthanide cations with tetradentate Schiff bases. Synthesis and characterization of lanthanide(III) complexes with N,N'-bis(pyridin-2 ylmethylene)benzene 1,2-diamine, Inorganic Chemistry Communications 5, 844.
- Tsivadze, A. Yu., Tsintsadze, G., et. al., (1975a). Koord. Khim., 1-1221.
- Tsivadze, A. Yu., Tsintsadze, G., et. al., (1975b). Koord. Khim., 9, 1212-1220.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,(1977). Koord.Khim., pp.3-564p.
- Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,(1978a) ,Zh Neorg.Khim., 23/2, pp.447-453.
- Yılmaz, V. T., Güney, S., Andaç, Ö., Harrison, W. T. A., (2002). Different coordination modes of saccharin in the metal complexes with 2-pyridylmethanol: synthesis, spectroscopic, thermal and structural characterization. Polyhedron, 21, 2393-2402.

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



ÖZGEÇMİŞ

SOYADI, Adı : ZEYBEL, Leriman
 Uyuğu : TC
 Doğum yeri ve tarihi : Almanya 26/03/1972
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 537 347 2772
 E-posta : lerimanzeybel@hitit.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Hoca Ahmet Yesevi Uluslararası Türk-Kazak Üniversitesi Beşeri Bilimler Fakültesi/(YL) (Tezsiz) Eğitim Yönetimi ve Denetimi	2011-2012
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi/Kimya Bölümü	1991-1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-	Hitit Üniversitesi	ISO 9001/2015 İç Denetçi
2016-	Hitit Üniversitesi	Turizm Fakülte Sekreteri
2013-	Hitit Üniversitesi	BAP Şube Müdürü (V)
2013-2013	Hitit Üniversitesi	Sağlık Bilimleri Enstitüsü Sekreteri
2011-2012	Çorum Tanyeri İlköğretim Okulu	Müdür Yardımcılığı
1997-2013	Çorum MEM	Öğretmen

2010-2012	Çorum Tanyeri İlköğretim Okulu	TKY-Toplam Kalite Yönetimi okul temsilciliği
2011-2012	Çorum MEM ARGE	'Bu Benim Eserim Projesi' kapsamında İl Değerlendirme Komisyon Üyesi
2012	Ankara MEM ARGE	'Bu Benim Eserim Projesi' kapsamında Bölge Çalışma Grubu Komisyon Üyesi
1996-1997	Hayat Tıbbi Aletler ve Oluklu Mukavva San. ve Tic. A.Ş.	Mesul Müdür (Sağlık Bakanlığı onaylı)
1996	Çorum SSK Hastane Laboratuvarı	Laborant

Yabancı Dil

İngilizce