

**T.C**  
**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI III A GRUBU METAL KATYONLARININ TEK VE  
KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
TERMAL VE YAPISAL KARAKTERİZASYONLARI**

**Halide KUNDAKCI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**ARALIK 2018**  
**ÇORUM**



Halide KUNDAKÇI tarafından hazırlanan "III A Grubu Metal Katyonlarının Tek Ve Karışık Ligand Komplekslerinin Sentezi, Termal 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 2019/25 sayılı kararı ile (Öğrenci İsmi) Halide KUNDAKÇI 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.



Halide KUNDAKCI

**BAZI III A GRUBU METAL KATYONLARININ TEK VE KARIŞIK  
LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, TERMAL VE YAPISAL  
KARAKTERİZASYONLARI**

Halide KUNDAKCI

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2018

**ÖZET**

Bu tez çalışması kapsamında, 3A grubunda bulunan ve +3 yükseltgenme basamağına sahip olan Alüminyum (Al) ve İndiyum (In) metal katyonlarının asesülfam ligandı ile tek ligand ve asesülfam-nikotinamid, *N,N*-dietilnikotinamid ve 1,10-fenantrolin içeren karışık ligandlı kompleks yapılarının sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen karışık ligand komplekslerin bileşimleri elemental analizle, yapısal özellikleri FTIR, UV-GB ve GC spektroskopisi ile, ısısız davranışları TGA/DTA/DrTGA analizi yöntemleri ile çalışılmıştır.

Suni tatlandırıcı molekülü olarak endüstride çok sık kullanılan asesülfam ligandı yapısında bulundurduğu birçok aktif grup sayesinde koordinasyon kimyası içinde değerli bir ligand olarak dikkat çekmektedir. Kompleks yapılarında tek kristal elde edilecek şekilde çökelen katı malzeme oluşturma yeteneği ile de çalışılması kolay olan bir ligandır. Literatürde daha çok geçiş metalleri ile yapılmış olan çalışmaları bulunmakla beraber toprak elementleri ile olan çalışmalarına henüz rastlanmamıştır. Literatüre katkısı ve elde edilecek yapıların karakterizasyon çalışmaları ile endüstri için kullanılacak malzeme yönünden yapılacak çalışmalar önem arz etmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Asesülfam, Nikotinamid, 1,10-fenantrolin, *N,N*-dietilnikotinamid.

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

Halide KUNDAKCI

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2018

**ABSTRACT**

Within the scope of this thesis, Aluminum (Al) and Indium (In) metal cations in Group 3A with +3 oxidation state were mixed with the acesulfame ligand as a single ligand and mixed ligand containing acesulfame-nicotinamide/*N,N'*-diethylnicotinamide and 1,10-phenanthroline complex structures. Compositions of the synthesized mixed ligand complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis and GC spectroscopy techniques as well as TGA / DTA / DrTGA analysis were studied.

As an artificial sweetener molecule, acesulfame ligand which is often used in the industry, is a valuable ligand in coordination chemistry, owing to the many active groups that are involved in the structure of it.

It is also a ligand that is easy to work with the ability to form precipitated solid material to obtain a single crystal in complex structures. There are studies in the literature mostly obtained with transition metals, but these studies with earth elements have not been found yet.

Literature contribution and characterization studies of the structures to be obtained and studies can be used for industry are important.

**Keywords:** Acesulfame, Nicotinamide, 1,10-phenanthroline, *N,N*-diethylnicotinamide.

## TEŞEKKÜR

Bir kadın olarak toplumda özgür bir birey olarak yer alabilmemi ve ilk öğrenimimden lisansüstü öğrenimime kadar medeni bir eğitim alabilmeme zemin hazırlamış ulu önder Başöğretmen Mustafa Kemal Atatürk'e teşekkür boynumun borcudur. Sonsuz saygı ve minnetle...

Deneyimleriyle ve bilgisiyle kendimce idealist bir eğitimci nasıl olunur sorusunun cevabı olan ve daima desteğini arkamda hissettiğim çok sevgili hocam ve danışmanım Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim öğretim hayatım boyunca tecrübe ve bilgilerini bana aktaran, beni yetiştiren bütün öğretmen ve hocalarıma desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman her konuda destekleyen ve güvenen babam Abdurrahman Kundakcı ve annem Nurten Kundakcı'ya çok teşekkür ederim.

Destekleri ve gösterdiği hayat tecrübeleriyle geleceğime nasıl yön vermem gerektiği hakkında derin bilgileriyle daima yardımcı olan amcam E. Korg. Hasan Kundakcı'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Yapay (Suni) Tatlandırıcılar.....	3
2.2. Asesülfam.....	5
2.3. Oksatiazinon Dioksit Bileşiklerinin Özellikleri ve Sentez Yöntemleri.....	8
2.3.1. Alkinlerden sentezi .....	11
2.3.2. Ketonlardan sentezi .....	11
2.3.3. $\beta$ -diketonlardan sentezi .....	11
2.3.4. $\beta$ -oksokarboksilik asitlerden sentezi.....	12
2.3.5. Benzileter metodu .....	13
2.3.6. Fenoksit metodu.....	13
2.3.7. KSI (klorosülfonilizosiyonat) metodu .....	14
2.3.8. Halka kapanması.....	14
2.4. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri ile İlgili Çalışmalar .....	15
2.5. Nikotinamid (NA) ve <i>N,N</i> -dietilnikotinamid (DENA).....	21
2.5.1. Nikotinamid (NA) ve <i>N,N</i> -dietil nikotinamidin (DENA) Metal Kompleksleri.....	22
2.6. 1,10-Fenantrolin .....	26
2.6.1. 1,10-Fenantrolin Ligandının Önemi .....	28
2.6.2. 1,10-Fenantrolin ile Yapılan Çalışmalar.....	30



3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	33
3.1. MATERYAL.....	33
3.1.1. Sentez.....	33
3.1.1.1. Metal – Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerinin Sentezlenmesi ...	34
3.1.1.2. Metal-Asesülfam Karışık Ligandlı Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	34
3.2. YÖNTEM.....	35
3.2.1. Elementel Analiz .....	35
3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	36
3.2.3. Termal Analiz .....	36
3.2.4. Erime Noktası Tayini.....	37
3.2.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi .....	38
3.2.6. Kütle Spektroskopisi (GC-MS) .....	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	43
4.1. Elementel Analiz Çalışmaları.....	43
4.2. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmaları .....	44
4.2.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları .....	45
4.2.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları .....	46
4.2.3. Metal-Asesülfam- <i>N,N</i> -dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları.....	47
4.2.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları .....	49
4.3. Termal Analiz Çalışmaları .....	52
4.3.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri ..	52
4.3.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı komplekslerin Termal Analiz Verileri.....	55
4.3.3. Metal-Asesülfam- <i>N,N</i> -dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri .....	57
4.3.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri.....	59

4.4. Erime Noktası Tayini Çalışmaları .....	66
4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışmaları .....	66
4.5.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri .....	67
4.5.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri .....	68
4.5.3. Metal-Asesülfam- <i>N,N</i> -dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri.....	69
4.5.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri .....	70
4.6. Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Çalışmaları.....	71
4.6.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerine Ait Spektrumlar .....	72
4.6.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Spektrumlar .....	75
4.6.3. Metal-Asesülfam- <i>N,N</i> -dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Spektrumlar .....	78
4.6.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Spektrumlar .....	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	84
KAYNAKLAR .....	90
ÖZGEÇMİŞ .....	96

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Potasyum Asesülfam'ın Bazı Fiziksel Özellikleri .....	6
Çizelge 4.1. Komplekslerin Elementel Analiz Verileri .....	43
Çizelge 4.2. Metal-Asesülfam Tek ve Metal-Asesülfam Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları .....	51
Çizelge 4.3. Metal-Asesülfam, Metal-Asesülfam-Nikotinamid, Metal-Asesülfam/ <i>N,N</i> -dietilnikotinamid ve Metal-Asesülfam-1,10 Fenantrolin İçeren Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri .....	63
Çizelge 4.4. Potasyum Asesülfam ve Komplekslerin Erime Noktaları .....	66

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Aspartam,sakkarin ve siklamat yapıları.....	5
Şekil 2.2. Potasyum asesülfamın yapısı.....	6
Şekil 2.3. Asesülfam (a) ve Potasyum asesülfam (b) tuzunun molekül yapısı .....	8
Şekil 2.4. Oksatiazinon dioksit bileşiklerinin genel yapısı .....	9
Şekil 2.5. Asesülfamın çözelti fazında sıcaklık etkisiyle bozunması .....	10
Şekil 2.6. Asesülfamın asetilenden sentezi.....	11
Şekil 2.7. Asesülfamın asetondan sentezi.....	11
Şekil 2.8. Asesülfamın β-diketonlardan sentezi.....	12
Şekil 2.9. Asesülfamın tert-bütül asetoasetattan sentezi.....	12
Şekil 2.10. Benzil salisilik asitten benzil oksatiazinon dioksit sentezi .....	13
Şekil 2.11. Asesülfamın aseton ile fenoksoşülfonilizosiyonattan sentezi .....	13
Şekil 2.12. Asesülfamın klorosülfonilizosiyonat yöntemi ile tert-bütül asetoasetattan sentezi.....	14
Şekil 2.13. trans-bis(asesülfamato-N)tetraakua kobalt(II)kompleksinin molekül yapısı .....	15
Şekil 2.14. bis(acesulfamato-κ2N3, O4)bis(2-aminopyrimidine-κN1)copper(II) kompleksinin kristal yapısı.....	16
Şekil 2.15. [Ni(dmen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](acs) <sub>2</sub> kompleksinin yapısı .....	17
Şekil 2.16. trans-bis(asesülfamato-O)tetraakuanikel(II) kompleksinin yapısı .....	18
Şekil 2.17. trans-bis(asesülfamato-O)tetraakuaçinko(II) kompleksinin yapısı .....	19
Şekil 2.18. [Cu(acs) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı .....	20
Şekil 2.19. [Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](ace) <sub>2</sub> kompleksinin yapısı .....	20
Şekil 2.20. [Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](ace) <sub>2</sub> kompleksinin yapısı .....	21

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 2.21.</b> Nikotinamidin yapısı .....	21
<b>Şekil 2.22.</b> <i>N,N</i> -dietilnikotinamidin yapısı .....	22
<b>Şekil 2.23.</b> III,IV ve V komplekslerinin yapıları .....	24
<b>Şekil 2.24.</b> VI kompleksinin yapısı.....	25
<b>Şekil 2.25.</b> VII kompleksinin yapısı .....	25
<b>Şekil 2.26.</b> VIII, IX ve X komplekslerinin yapısı .....	26
<b>Şekil 2.27.</b> 1,10-fenantrolinin yapısı.....	27
<b>Şekil 2.28.</b> Fenantrolin heterosiklik halka sistemlerinin yapısı .....	28
<b>Şekil 2.29.</b> $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı .....	30
<b>Şekil 2.30.</b> $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ (R: -OH, -NO <sub>2</sub> ) kompleksinin yapısı .....	31
<b>Şekil 2.31.</b> 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2il-benzen bileşiğinin yapısı .	31
<b>Şekil 2.32.</b> $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$ kompleksinin yapısı.....	32
<b>Şekil 2.33.</b> Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı ...	32
<b>Şekil 4.1.</b> Potasyum asesülfamın (K-ace) FT-IR spektrumu .....	44
<b>Şekil 4.2.</b> $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	45
<b>Şekil 4.3.</b> $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	45
<b>Şekil 4.4.</b> $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	46
<b>Şekil 4.5.</b> $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	47
<b>Şekil 4.6.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	47
<b>Şekil 4.7.</b> $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	48

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.8.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	49
<b>Şekil 4.9.</b> $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	49
<b>Şekil 4.10.</b> $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	52
<b>Şekil 4.11.</b> $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	53
<b>Şekil 4.12.</b> $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	55
<b>Şekil 4.13.</b> $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	56
<b>Şekil 4.14.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	57
<b>Şekil 4.15.</b> $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	58
<b>Şekil 4.16.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	59
<b>Şekil 4.17.</b> $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri .....	61
<b>Şekil 4.18.</b> $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	67
<b>Şekil 4.19.</b> $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	67
<b>Şekil 4.20.</b> $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu .....	68
<b>Şekil 4.21.</b> $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu .....	68
<b>Şekil 4.22.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	69

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.23.</b> $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu .....	69
<b>Şekil 4.24.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu .....	70
<b>Şekil 4.25.</b> $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu .....	70
<b>Şekil 4.26.</b> $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu .....	72
<b>Şekil 4.27.</b> $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu .....	72
<b>Şekil 4.28.</b> $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	73
<b>Şekil 4.29.</b> $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	74
<b>Şekil 4.30.</b> $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu .....	75
<b>Şekil 4.31.</b> $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu .....	75
<b>Şekil 4.32.</b> $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	76
<b>Şekil 4.33.</b> $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	77
<b>Şekil 4.34.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.35.</b> $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin kütle spektrumu .....	78
<b>Şekil 4.36.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	79
<b>Şekil 4.37.</b> $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	80

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 4.38.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	81
<b>Şekil 4.39.</b> $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kütle spektrumu.....	81
<b>Şekil 4.40.</b> $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	82
<b>Şekil 4.41.</b> $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni.....	83
<b>Şekil 5.1.</b> Al ve In metal katyonlarının asesülfam ile saf ligand kompleksleri. ....	85
<b>Şekil 5.2.</b> Al ve In metal katyonlarının asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı kompleksleri.....	86
<b>Şekil 5.3.</b> Al ve In metal katyonlarının asesülfam- <i>N,N</i> -dietil nikotinamid karışık ligandlı kompleksleri.....	87
<b>Şekil 5.4.</b> Al ve In metal katyonlarının asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı kompleksleri.....	88



**SİMGELER VE KISALTMALAR**

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
°C	Santigrat derece
Å	Ångström
μ	Manyetik süseptibilite
g	Gaz
k	Katı
<b>Kisaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
BM	Bohr Magnetonu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
DrTGA	Derivatif Termogravimetrik Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SC-XRD	Tek Kristal X-ışını Kırınımı Difraktometresi
DENA	<i>N,N</i> -dietilnikotinamid
NA	Nikotinamid
ACE	Asesülfam
PHEN	Fenantrolin

## 1. GİRİŞ

Asesülfam ligandı inorganik ve organometalik kimyada oldukça kullanışlı bir ligand olarak öne çıkmaktadır. Bir oksotiazinon dioksit bileşiği olan asesülfam sistematik olarak 6-metil-1,2,3-oksotiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit olarak adlandırılır (Clauss ve Jensen, 1973). Asesülfam, endüstriyel kullanımının yanısıra, metal komplekslerinde ilginç bir ligand olarak da kullanılmaktadır. Bunun nedeni hem biyolojik öneme hem de iyi koordinasyon özelliklerine sahip olmasıdır (İçbudak ve ark.). 1967 yılında Alman kimyager Karl Clauss tarafından keşfedilen asesülfam ile biyokimya, gıda kimyası, inorganik kimya, biyoinorganik kimya, analitik kimya ve ilaç kimyası gibi alanlarda birçok çalışma yapılmıştır. İnorganik kimya alanında asesülfamın ilk metal kompleksleri 2005 yılında sentezlenmiştir (Bulut ve ark., 2005; İçbudak ve ark., 2005). En çok bilinen bileşiği potasyum tuzu; potasyum asesülfamdır (Ace-K). Bu tuz benzer bir analogu olan 5,6-dimethyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit'in kazara keşfedilmesinden sonra Karl Clauss ve Harald Jensen tarafından geliştirilmiştir. Beyaz, kokusuz, organik ve sentetik bir tuzdur. Potasyum asesülfam, birçok gıda ve içeceklerde yaygın olarak kullanılan ancak besleyici özelliği olmayan bir tatlandırıcıdır (Yalamanchi ve ark., 2015). Potasyum asesülfam, en uygun sinerjiyi aspartam ile karıştırıldığında gösterir ve bu durumda şekere çok yakın bir tat oluşur. Sinerjist etki genel olarak, kimyasal maddelerin ve süreçlerin kombinasyonları oluşturarak, beraber tepkimeye girme ve bunun sonucunda da tek başlarına sahip olduklarından belirgin bir biçimde daha güçlü ya da tamamıyla farklı bir etki gösterme eğilimidir. Sakkarine çok benzer, sükrözden 130-200 kat daha tatlı olmasının yanı sıra düşük kalorilidir. Çok fazla miktarda kullanıldığında Ace-K metalik acı bir tat verir. Ace-K ayrıca gıda endüstrisinden kozmetiğe varan oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmuştur. Karbonhidrat bazlı bir tatlandırıcı olmadığından dolayı vücutta metabolize olmaz ve kalori sağlamaz. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından verilen izinle 1983'te Avrupa'da, 1988'de Amerika'da kalorisiz bir tür yapay tatlandırıcı olarak kullanılmaya başlamıştır (Duffy ve Anderson, 1998). Yapılan çeşitli araştırmalarda bazı fare türlerinde sinir sistemine olan etkileri şüphe uyandırmasına rağmen insanlarda benzer etkilere işaret eden hiçbir veri bulunmadığı görülmüştür. Ace-K'nın sağlık üzerindeki etkisini daha kapsamlı bir şekilde anlamak için ileri araştırmalara

ihtiyaç duyulmasına rağmen, kabul edilebilir sınırlar içerisinde yaygın olarak kullanımı kabul görmektedir (Yalamanchi ve ark., 2015).

Asesülfamın Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri Çetin tarafından sentezlemiştir (Çetin, 2005). İmin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijenleri ve halka oksijeni gibi donör (verici) atomlara sahip olan asesülfamat ligandının koordinasyon özelliklerini saptamaya çalışmıştır.

Asesülfam ligandı ile yapılan diğer metal kompleks sentez çalışmalarına II A grubu elementlerinden Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) metallerinin asesülfam kompleksleri örnek verilebilir. Bu metallerin asesülfam kompleksleri ve asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları X-ışınları tek kristal spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz, termal analiz (TG-DTG ve DTA) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Yapısal karakterizasyonu yapılan komplekslerin anti-mikrobiyal etkinlikleri incelenmiştir (Yurdakul, 2013).

Kobalt(II), mangan(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) geçiş metallerinin asesülfam K-nikotinamid/*N,N*-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşikleri ise ilk defa Yıldırım tarafından yapılmıştır (Yıldırım, 2017).

Bu tez çalışmasında literatürde daha önceden sentezlenmemiş Al(III) ve In(III) metallerinin asesülfam kompleksleri ve asesülfam-nikotinamid, *N,N*-dietilnikotinamid, 1,10- fenantrolin içeren karışık ligandlı kompleksleri sentezlenmiş, sentezlenen komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz, termal analiz (TG-DTG ve DTA) ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Yapay (Sunî) Tatlandırıcılar

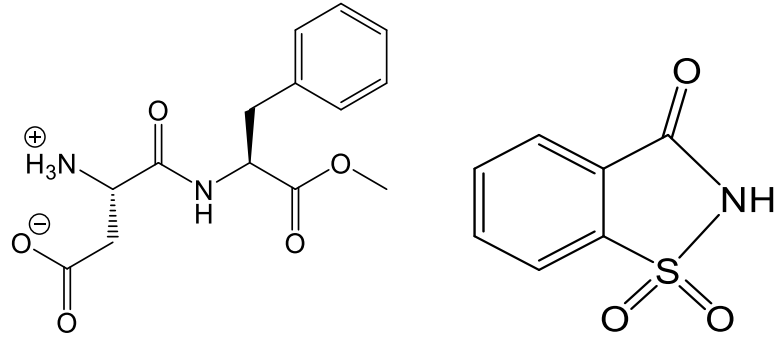
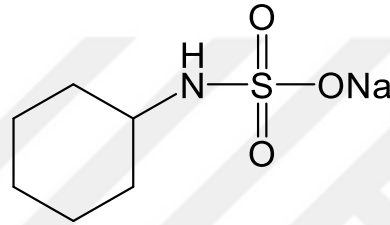
İnsanlık tarihi boyunca tatlılık hissi daima önemli bir konu olmuştur. Tatlılık, içecekler ve herhangi bir gıda maddesi için en önemli duyuşsal özelliktir. Tatlılık ile ilgili en önemli teorilerden biri, yaklaşık 3Å ile ayrılmış bir çift hidrojen bağının tatlılık hissi için gerekli şart olmasıdır (Schiffman ve ark., 1986). Tatlı tat hissi, genellikle "altın standardımız" olarak düşünölen sakkarozun (çay şekerı, sükroz) tatlılık profiline uyarlanmıştır. Bunun için de şeker yerine geöen ikame maddeler her zaman önem kazanmıştır.

Dünyada kabul gören "tatlandırıcı" ifadesi, karbonhidrat sınıfında yer alan glukoz, fruktoz ve sakkaroz gibi kalorili tüm maddelerin yanı sıra tatlılık hissi veren her çeşit madde için kullanılmaktadır. Tatlandırıcıların bir kısmı doğal olarak bulunan bazı bitkilerden elde edilirken, bir kısmı kimyasal sentez yolu ile üretilmekte, bir kısmı ise doğadan elde edildikten sonra kimyasal yollarla formölasyonunda bazı değişiklikler yapılarak üretilmektedir. Tatlandırıcılar, kimyasal yapılarına göre kalorili olan karbonhidrat türü tatlandırıcılar ve kalorili olmayan yapay (sunî) tatlandırıcılar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Karbonhidrat türü tatlandırıcılar, kimyasal yapıları karbonhidrat yapısında olan sakkaroz ve nişasta bazlı şekerlerdir (fruktoz, sorbitol, mannitol ve ksilitol, vs.). Yapay tatlandırıcılar ise; karbonhidrat sınıfındaki tatlandırıcılara alternatif olarak piyasaya sunulan, enerji içermeyen ve tatlılık veren çok değişik gruptaki maddelerden oluşmaktadır. Yüksek tatlılıkları sebebiyle şekerle oranla çok daha az miktarlarda kullanılıp şekerle aynı tatlılığı vermektedir. Başka bir deyişle beyaz şeker eşdeğerleri tatlandırıcılar bazında değişmekle birlikte oldukça yüksektir. Tatlılık derecesi ölçümü için referans olarak sakkaroz (sakkaroz=1) alınarak yapay tatlandırıcıların tatlılık eşdeğerleri ölçölmüştür. Örneğin, 1 kilogram neotam, 8 ton şekerle eşdeğerdir (Leblebici, J., Leblebici F., 2011).

Aspartam, Ace-K, sakarin, siklamat ve neotam başlıca kullanılan yapay tatlandırıcılarıdır. Çay şekerı baz alınarak yapılan ölçömlerde ise tatlandırıcı kuvvetlerinin, sakarinde çay şekerinin yaklaşık 500-700 katı (Whitehouse ve ark., 2008), neotamda yaklaşık 7000- 13000 katı (Mayhew ve ark., 2012) ve aspartamda yaklaşık 180 katı (Rowe, 2009) olduğu yapılan bazı çalışmalarda belirtilmiştir. Fakat

sakkarozun besleyici özellikleri, obeziteyi önlemek veya tedavi etmek için enerji alımını sınırlamak isteyenler için özellikle istenmemektedir (Lisansky ve Corti, 1997). Şekerden ortalama olarak 200 ila 300 kez daha tatlı olan yapay tatlandırıcılar, önceleri diyabet hastalarının tatlandırma ihtiyacının giderilmesi amacıyla kullanılmasına rağmen, daha sonra zayıflama ve diş çürüklerinin önlenmesi gibi çeşitli amaçlar için de kullanılmaya başlanmıştır. Yapay tatlandırıcılar sindirime katılmadıkları için kalorisizdir ve kilo problemi olan kişiler tarafından tercih edilmektedir. Kandaki glikoz moleküllerine yol gösteren insülin hormonu yeterince salgılanmayan şeker hastaları, yapay tatlandırıcılara rağbet etmektedir. Ayrıca çay şekerinin ağızdaki sindirimi sonucunda oluşan maddelerin bazı bakteriler tarafından kullanılarak diş çürüğüne sebep olması da yapay tatlandırıcıların çok kullanılmasının bir diğer nedenidir (Hodgin G., 2002).

Yaygın olarak kullanılan bir diğer yapay tatlandırıcı olan aspartam, kimyasal formülü aspartil-fenilalanin-1-metil ester olan bir tatlandırıcıdır. Kimyasal olarak aspartat ve fenil alanin aminoasitlerinden oluşmuş bir dipeptidin metil esteridir. Sakkarozdan yaklaşık 180 kat daha tatlıdır. İlk kez James M. Schlatter tarafından 1965 yılında keşfedilmiş, ABD'de 1974'te kullanımının onaylanmasından sonra uzun süre kullanım güvenliği açısından ciddi tartışmalara neden olmuş, yapılan araştırmalarda bir zararı olduğuna dair bir kanıt bulunamamıştır. Avrupa Birliği'nde gıda katkı maddesi olarak E951 kod adını almıştır. Aspartam 30°C üzerinde ve asidik ortamda bozunmaktadır. Bu sıcaklık yapay tatlandırıcıları içeren içecekleri tüketenlerin sağlığı açısından çok önemlidir. Bu nedenle aspartam pişirilerek yapılan yiyeceklerde kullanılmamaktadır. Aspartam vücutta fenilalanine dönüştüğü için fenilketonüri hastalarının günlük fenilalanin tüketimleri ile aspartam tüketimlerini birlikte değerlendirmeleri gerekir. Fenilketonüri hastaları fenilalanini metabolize edemedikleri için bu amino asitten fazla almamaları gerekir. Aspartam kısmen sindirime uğradığından sindirim sonucunda 4 kcal/g enerji açığa çıkar. Vücuda alındığında fenilalanin, aspartik asit ve metanol olmak üzere 3 bileşene ayrılır. Fenilalanin ve aspartik asit enzimler tarafından parçalanır ve metabolize olur. Metanol çok tehlikeli bir madde olmasına rağmen aspartamda ağırlıkça %10 bulunmasından dolayı önemsiz olduğu belirtilmektedir (Duffy ve Anderson, 1998; Clauss ve Jensen, 1973). Şekil 2.1.'de aspartam, sakkarin ve siklamatin yapıları görülmektedir.

*Sakkarin**Aspartam**Siklamat***Şekil 2.1.** Aspartam, sakkarin ve siklamat yapıları

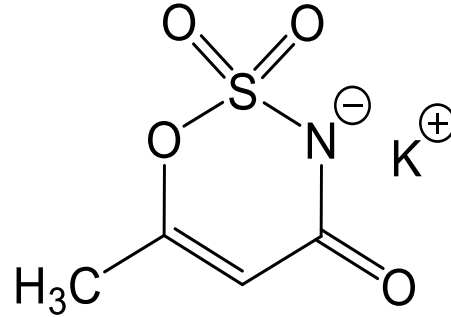
## 2.2. Asesülfam

Asesülfam, 1967 yılında Alman kimyager Karl Clauss tarafından Hoechst AG'de (şimdi Nutrinova) laboratuvarında çalışırken kazara keşfedilmiştir (Clauss ve Jensen 1973). Asesülfam, bir tür oksotiazinon bileşiği türevidir. Ticari olarak “Sunett” veya “Sweet One” isimleriyle bilinir.

Asesülfam sistematik olarak 6-metil-1,2,3-oksotiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit olarak adlandırılır. Ayrıca IUPAC'a göre 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oksotiazin-4-on-2,2-dioksit, 1,2,3-oksotiazin-4(3H)-on-6-metil-2,2-dioksit, 6-metil-2,2-dioksooksotiazin-4-on olarak da isimlendirilmektedir (Clauss ve Jensen, 1973). Oksotiazinon, 6 üyeli doymamış heterosiklik, 3 karbon atomu (bunlardan biri karbonil grubu olarak) ve oksijen, azot ve kükürttten birini içeren bileşiklere verilen addır.

Asesülfam; halka azotu ve oksijeni, sülfonil, metil ve karbonil grubu gibi gruplar içermektedir. Metil grubu alfa karbona süstitüe olmuştur. Alfa ve beta karbonlar

arasında çift bağ bulunur. Halka oksijeninden sonra sırasıyla sülfonil ve imin grubu gelir. En yaygın kullanılan tuzu, yapısı Şekil 2.2’de görülen Ace-K’dır (Hodgin, 2002).



**Şekil 2.2.** Potasyum asesülfam’ın (Ace-K) yapısı

Ace-K, beyaz, kokusuz, organik, sentetik ve kristalin bir tuzdur. Kimyasal adı için ise 5,6-methyl-1,2,3-oxathiazine-4(3H)-one-2,2-dioxide, ya da 3,4-dihydro-6-methyl-1,2,3-oxathiazine-4-one-2,2-dioxide in potasyum tuzu da denebilir ve  $C_4H_4NO_4SK$  kapalı formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 201,242 g/ mol’dür. Erime noktası 225 °C olmasına rağmen 250°C’ye kadar stabildir. Tatlandırıcının serbest asit formu 123,5°C’lik ayrı bir erime noktasına sahiptir. Özgül yoğunluğu 1,83 g/cm<sup>3</sup>tür. Su içerisinde çözüldüğünde, neredeyse nötr bir solüsyon oluştururken, serbest halde kuvvetli asidik özeliğe sahiptir (0.1 mol/L hacminde sulu solüsyonun pH’ı 1,15’dir). Ace-K, H<sub>2</sub>O, DMSO ve DMF’de yüksek oranda çözünürlüğe sahiptir. Etanol-su (60/40, V/V) ve gliserin-su (80/20, V/V) karışımında da çözünmektedir. Aseton ve alkolde ise çok az miktarda çözünmektedir. Ace-K’nın sıcaklığa bağlı olarak sudaki 0, 20, 50, 100° C’deki çözünürlüğü sırasıyla 150, 270, 580, 1300 g/L’dir ve çözünürlüğü sıcaklık ile önemli ölçüde artar (Çizelge 2.1.)

**Çizelge 2.1.** Potasyum Asesülfam’ın Bazı Fiziksel Özellikleri

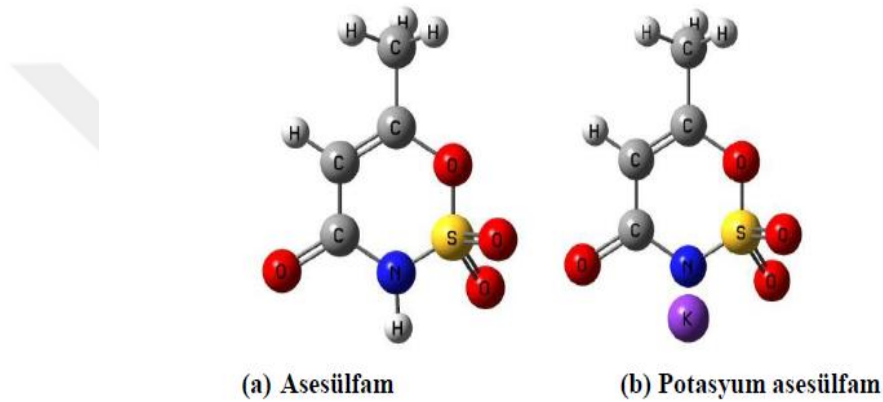
Molekül formülü	$C_4H_4NO_4SK$
Molekül Ağırlığı	201,242 g/mol
Yoğunluk	1,82 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	225°C
Çözünürlük	270g/L (su), 20 °C

Potasyum asesülfam yeni nesil, karbonhidrat bazlı olmayan, kalorisiz bir tatlandırıcı madde olarak birçok alanda kullanım yeri bulmuştur. Özellikle gıda endüstrisinde oldukça yüksek sıcaklarda bozunur olmaması nedeniyle sıkça tercih edilmektedir. Saf ve katı halinin oda sıcaklığındaki raf ömrü oldukça uzundur ve ışıktan etkilenmez. Potasyum asesülfam, pH=3–7 arasında kararlıdır, fakat pH=3'ün altına inmeye başladığında düşük miktarlarda parçalanma başladığı gözlenmiştir. Gıdalara ve içeceklere uygulanan normal işlem koşullarında parçalanmaz, ayrıca pişirme, pastörizasyon ve mikrodalga uygulamalarında da yapısında değişiklik oluşmaz. İlk olarak 1983 yılında, Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi (JECFA) tarafından değerlendirilmeye alınmıştır. FDA, 1988 yılında alkolsüz içeceklerde tatlandırıcı olarak kullanılmasını onaylamıştır. Ace-K'nın FDA tarafından onaylanmasıyla, 1983'te Avrupa'da 1988'de Amerika'da kalorisiz suni tatlandırıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Duffy ve Anderson, 1998). Günümüzde de birçok ülkede Ace-K'nın soğuk içecekler, şekerlemeler, diş macunları, gargaralar, kozmetikler ve ilaçlar gibi pek çok üründe kullanımına izin verilmiştir (Mukherjee ve Chakrabarti, 1997). Asesülfam, diğer tatlandırıcılarla olan avantajlı sinerjik özellikleri, ısı direnci ve uzun raf ömrü nedeniyle 100'den fazla ülkede kullanımına izin verilmiştir (Von Rymon Lipinski ve Hanger, 2001). Ace-K'nın tatlandırma gücü ısıtma ile azalmaz ve diğer besleyici ve besleyici olmayan tatlandırıcıların tatlandırma gücüne iyi bir sinerjistik alternatif oluşturmaktadır (Abe ve ark., 2000, Ilback ve ark., 2003). Ace-K en uygun sinerjiyi aspartam ile karıştırıldığında gösterir, şekerle çok yakın bir tat oluşur. Aspartam ile en uygun sinerjik etki oranları 1:1 ve 1:5 oranlarıdır. Potasyum asesülfam vücutta değişime uğramaz, depolanmaz ve enerji vermez (Suami ve ark., 1998). Bağırsaktan yutulduktan ve emildikten sonra, herhangi bir metabolizmaya uğramadan idrarla birlikte değişmeden atılır (Renwick, 1986, Von Rymon Lipinski ve Hanger, 2001). Asesülfam tat olarak sakkarine çok benzer, sükrozdan (sakkaroz) (çay şekeri) 130-200 kat daha tatlıdır fakat düşük kalorisidir. %3'lük çözeltisi çay şekerinden 200 kat daha tatlıdır, nonkarsinogeniktir ve enerji sağlamaz (Peck, 1994). Ace-K'nın diğer tatlandırıcılardan en önemli farkı konsantrasyonu arttıkça tatlılık şiddeti azalır ve gıdaya katılan miktarı arttıkça acı metalik tat ve tat sonrası izlenim oluşmaktadır. Kroger ve ark. (2006)'na göre bilimsel literatürde tüketimiyle ilişkili hiçbir sağlık sorunu bildirilmemiştir. Ancak 2008 yılında, asesülfam maruziyetine bağlı DNA



hasarının bildirildiği bir çalışma yayınlanmıştır (Bandyopadhyay ve ark., 2008). Kanserojen etkiye sahip olup olmadığı hala tartışılmaktadır. Ancak kanserojen olmadığı görüşü daha yaygındır. (Çetin, 2005). Mart 2000 yılında FDA, Ace-K'nın güvenilirliğini tekrar onaylamış ve genel amaçlı kullanımına izin vermiştir.

Asesülfamın azot atomuna bağlı olan hidrojen atomu oldukça asidiktir ( $pK_a \sim 2$ ) ve kolaylıkla hidrojeni vererek tuz oluşturur. Azot atomu üzerindeki hidrojen atomunun ayrılması ile anyonik bir ligand olan asesülfamat oluşur.



**Şekil 2.3.** Asesülfam (a) ve Potasyum asesülfam (b) tuzunun molekül yapısı

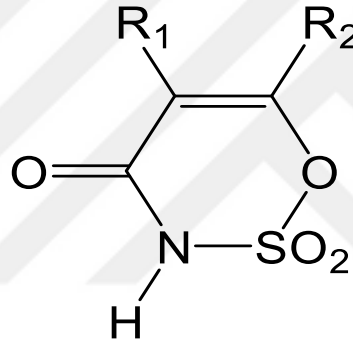
### 2.3. Oksatiazinon Dioksit Bileşiklerinin Özellikleri ve Sentez Yöntemleri

1967 yılında Clauss ve Jensen tesadüfen ilk defa yeni bir halka sistemine sahip bir tatlı tatlandırıcı bileşiği 5,6-dimetil-1,2,3-oksatiazin-4(3H)-on-2,2-dioksit'i keşfettiler. Dihidrooksatiazinon dioksitler üzerinde yapılan araştırmalarda, bu madde grubunda oldukça fazla tatlı tada sahip bileşikler sentezlenmiştir. Halka sisteminin 5 ve 6 pozisyonlarındaki süstitüentlerin varyasyonları, tatlılığın yoğunluğu ve saflığı üzerinde dikkate değer bir etki göstermiştir. Maksimum tatlılık, kısa zincirli alkil gruplarına sahip bileşiklerde bulunmuştur (Clauss ve Jensen, 1973). Bu tür bileşiklere "Oksatiazinon Bileşikleri" denir.

Genel yapısı Şekil 2.4'te verilen oksatiazinon dioksit bileşiklerinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu bileşiklerden 6-metil oksatiazinon dioksit türevi "asesülfam" olarak bilinir. Asetilen, keton,  $\beta$ -diketon,  $\beta$ -oksokarboksilik asit ve benzil

eterlerin florosülfonilizosiyanat (FSI) ile reaksiyonlarından elde edilebilmektedirler. (Clauss ve Jensen, 1973).

Asesülfam, 1960'ların sonlarında Hoechst AG tarafından sentezlenen bir dizi tatlı maddelerden biriydi. Bunların hepsinde oksatiazinon dioksit halka yapısı vardı. Sentez, fluorosülfonil izosiyanatın ya asetilen türevleri ya da  $\alpha$ -diketonlar,  $\alpha$ -keto asitleri ya da esterleri gibi aktif metilen bileşikleriyle reaksiyonunu içermektedir. Sentez işlemi için pek çok analog hazırlanmış ve tat özellikleri için değerlendirilmiştir. 6-metil türevinin asesülfam potasyum tuzu, en iyi duyuşsal ve fiziksel özellikler sergilemiştir. Bu nedenle diyet gıdalarındaki kullanım için onay almak için kapsamlı testlere tabi tutulmuştur.

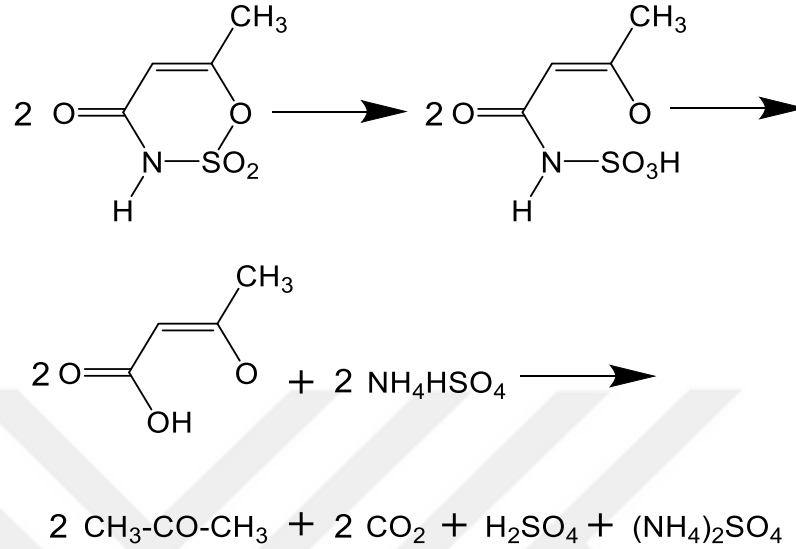


**Şekil 2.4.** Oksatiazinon dioksit bileşiklerinin genel yapısı

Potasyum asesülfamın sentezi, asetoasetik asit ter-bütül-ester ile florosülfonil izosiyanat reaksiyonu ile başlar (Arpe, H., J.,1978). Her iki bileşik de  $\alpha$ -N-florosülfonilkarbonil asetoasetik asit ter t-bütül esterinin ara maddesini oluşturur. Bu bileşik kararsızdır. CO<sub>2</sub> ve izobüten salınımıyla N-florosülfonil asetoasetik asit amidlerine dönüştürülür (Wolfhard ve Lipinski, 1985). Potasyum hidroksit varlığında fluorürler ayrılarak dihidrotiyazin dioksit halka sistemine dahil olur. Bunlar güçlü asidik bileşikler olduğundan, bu halka bileşiğinin tuzları KOH, NaOH veya Ca(OH)<sub>2</sub> ile reaksiyonları sonucunda oluşur (Wolfhard ve Lipinski, 1985).

Oksatiazinon bileşikleri kuvvetli asit olduklarından suda tamamıyla çözünürler. Asidik özelliklerinden dolayı tatlarına yalnızca nötral tuzlar kullanılarak bakılabilir. Serbest asesülfam, kaynatıldığında %90 olarak aseton, CO<sub>2</sub>, amonyum sülfat ve sülfirik asit

bileşiklerine dönüşür. Bu bozunma ürünleri bozunmanın asetoasetik asit üzerinden başladığını gösterir (Şekil 2.5).

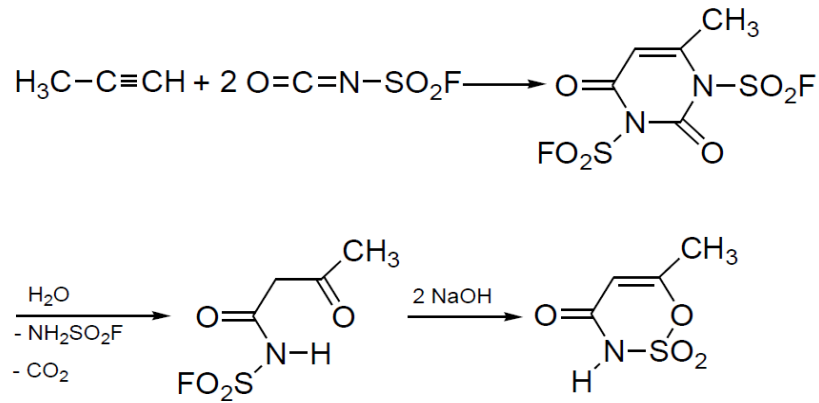


**Şekil 2.5.** Asesülfamın çözelti fazında sıcaklık etkisiyle bozunması

Kalsiyum ve alkali metallerle ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozunma noktasına sahip kararlı tuzlar oluşturur. %0,2'lik kalsiyum asesülfam çözeltisi pH=7'de  $120^\circ\text{C}$ 'de 8 saat kalabilmektedir. Yüksek sıcaklıkta Ace-K tuzunun sudaki çözünürlüğü saflaştırılması açısından uygundur. Bu nedenle potasyum tuzu kullanılmaktadır. Bazı oksatiazinon dioksit türevlerinin tuzları toksik özellik göstermektedir. Asesülfam tuzları hidroliz olmaz. Asidik içeceklerde aylarca bozunmadan kalabilir ve tadında bir değişiklik olmaz (Clauss, K., Jensen, H., 1973).

### 2.3.1. Alkinlerden sentezi

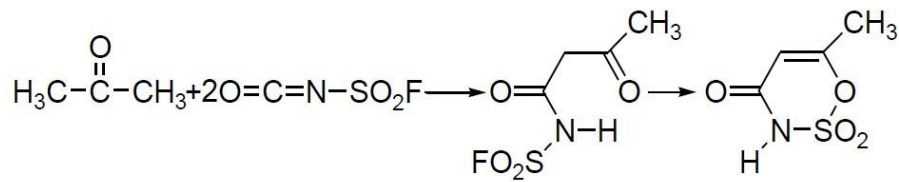
Alkinler, FSI (florosülfonilozosiyonat) ile tepkimeye girdiklerinde oksatiazinon dioksit bileşikleri elde edilir. Asesülfamın elde edilebilmesi için başlangıç maddesi olarak asetilen alınmalıdır. Ara ürünün hidrolizi ve ardından NaOH çözeltisinin etkisiyle halka kapanması meydana gelir ve sonuç olarak 6-metil oksatiazinon dioksit yani asesülfam elde edilmiş olur.



Şekil 2.6. Asesülfam'ın asetilenden sentezi

### 2.3.2. Ketonlardan sentezi

Ketonlarla FSI (florosülfonilizosiyonat) reaksiyonu,  $\alpha$ -hidrojen atomunun halosülfonil ile yer değiştirmesi sonucu başlar. Bazı durumlarda bu ara ürün kristal olarak izole edilir. Aslında, halka kapanması ile reaksiyon ürünü elde edildiğinden izolasyona ya da saflaştırmaya gerek yoktur. Asetonun başlangıç maddesi olarak seçildiği reaksiyonda asesülfam (6-metil oksatiazinon dioksit) yan ürün olarak elde edilmektedir ve verim yaklaşık %13 civarındadır. Bu nedenle yüksek verimle ve ana ürün olarak asesülfamın elde edilebildiği değişik yöntemler de bulunmuştur.

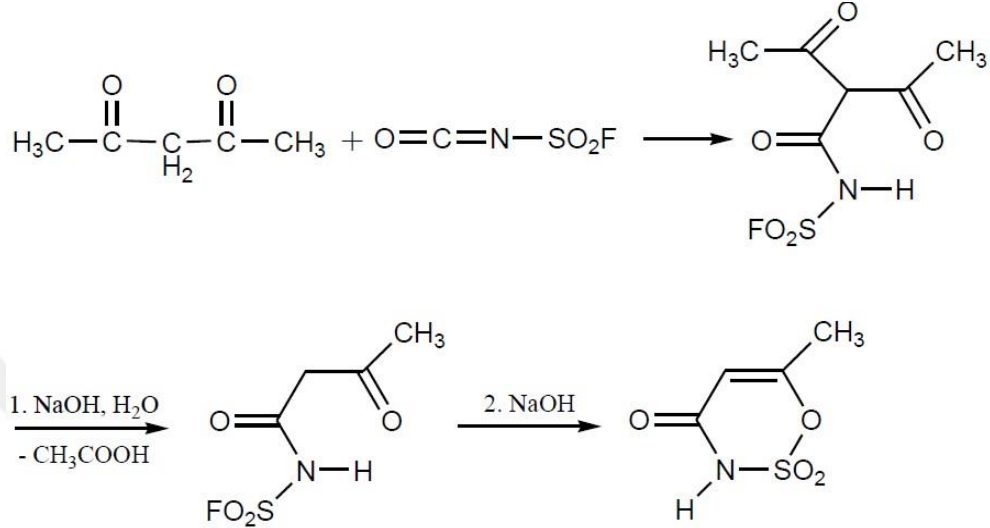


Şekil 2.7. Asesülfamın asetondan sentezi

### 2.3.3. $\beta$ -diketonlardan sentezi

$\beta$ -diketonlar FSI ile tepkimeye sokulduklarında N-florosülfonil diaçilamitler meydana gelir. Ara ürün etanolde ısıtıldığında ya da 1 mol NaOH ile etkileşime girdiğinde açıl

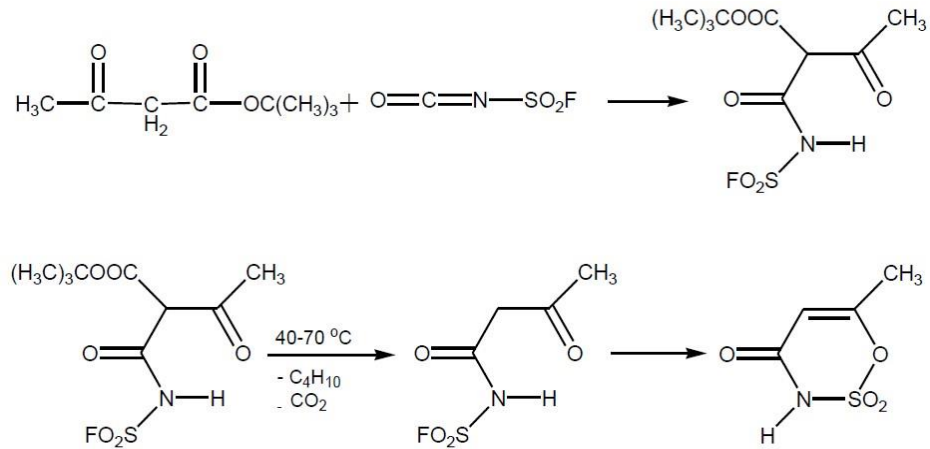
grubunu kaybeder. Ardından 2 mol NaOH ilavesi ile halka kapanır ve oksatiazinon dioksit oluşur. Sonuç olarak asetilasetondan başlanarak 6-metil oksatiazinon dioksit (asesülfam), %80 verimle sentezlenebilir.



Şekil 2.8. Asesülfamın β-diketonlardan sentezi

#### 2.3.4. β-oksokarboksilik asitlerden sentezi

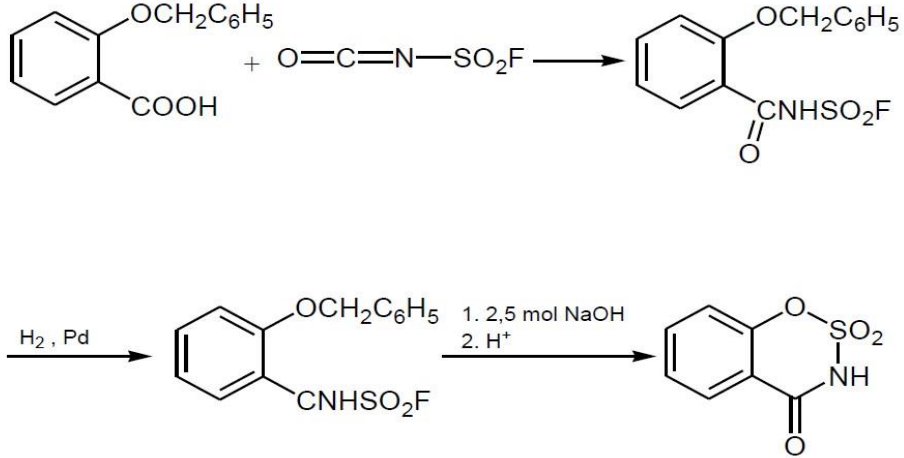
*tert*-bütil asetoasetat, FSI ile tepkimeye sokulduğunda termolabil α- sübstitüe ürün meydana gelir. Şayet oda sıcaklığında bekletilirse veya 40-70°C’de bir süre ısıtılırsa CO<sub>2</sub> ve izobüten ayrışarak %85 verimle asesülfam sentezlenebilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Asesülfamın *tert*-bütil asetoasetattan sentezi

### 2.3.5. Benzileter metodu

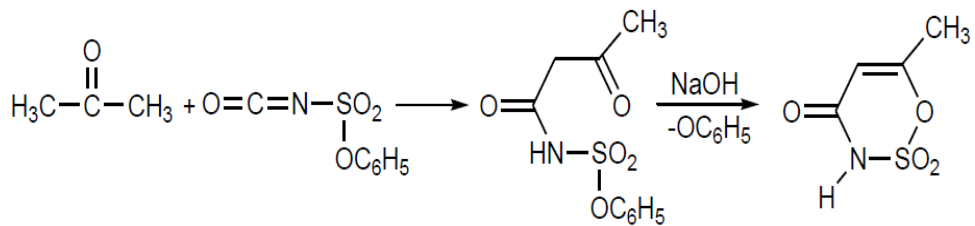
Sakkarinin yapısına çok benzer olan benzil oksatiazinon dioksit bileşiği *o*-benzil salisilik asitten başlanarak elde edilmiştir. Tadında biraz da acılık vardır.



Şekil 2.10. Benzil salisilik asitten benzil oksatiazinon dioksit sentezi

### 2.3.6. Fenoksit metodu

Şimdiye kadar bahsedilen yöntemlerin her birinde florosülfonilizosiyonat (FSI) kullanılmaktadır. Flor yerine fenoksit türevi bileşikler seçilirse, yine aynı maddeler tepkimeye sokularak da oksatiazinon dioksit bileşikleri sentezlenebilir.  $C_6H_5-$ ,  $4-Cl-C_6H_4-$ ,  $2,4,6-Cl_3C_6H_4-$ , flor yerine geçebilecek fenoksit gruplarıdır. Şekil 2.11’de asetonun fenoksosülfonilizosiyonat ile tepkimesinden asesülfam elde edilmesi gösterilmiştir.

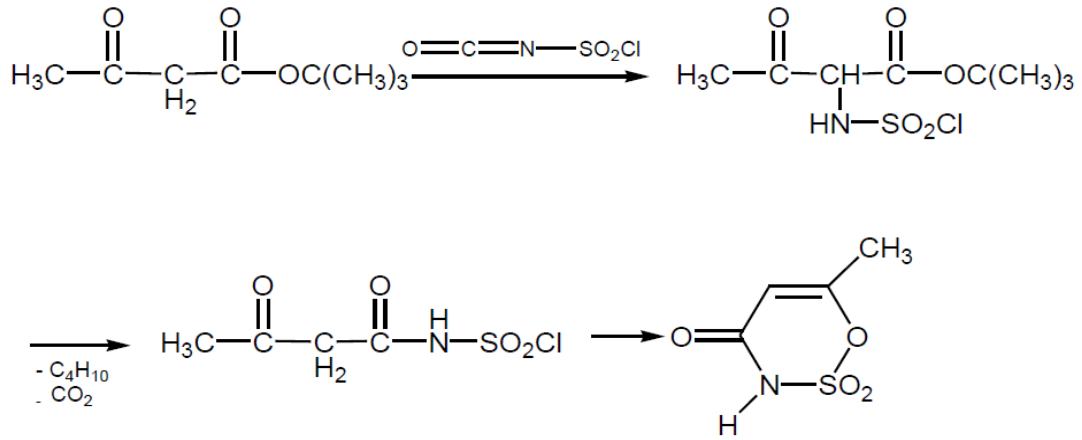


Şekil 2.11. Asesülfamın aseton ile fenoksosülfonilizosiyonattan sentezi

### 2.3.7. Klorosülfonilizosiyonat (KSI) metodu

S-F bağının oldukça kuvvetli olmasından dolayı F<sup>-</sup> iyonunun kolayca ayrılması şaşırtıcıdır. FSI bileşiği yerine KSI bileşiği kullanılarak yapılan denemeler ise başarısız olmuştur. Bunun nedeni klorür florürden daha kolay ayrıldığı halde florürler için kullanılan şartlarda klorosülfonil grubunun hızla hidroliz olmasıdır. Fenol ya da florür iyonunun reaksiyon ürününden ayrılması zordur. Bunun yanı sıra klor, tatlandırıcı olarak kullanılan oksatiazinon dioksit bileşikleri için toksik durumların oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle KSI kullanılan yöntemlerin araştırılması halen devam etmektedir.

Ketonlar direkt ve kolaylıkla KSI ile tepkimeye girmezken, β-dikarbonil türevleri kolaylıkla tepkimeye girebilir. Tert-bütül asetoasetat 0-20 °C aralığında %91 verimle α-(N-klorosülfonilkarbomoil) asetoasetata dönüşür. Isıtıldığında CO<sub>2</sub> ve izobüten ayrışır ve %85 verimle N-klorosülfonilasetoasetamit sentezlenir.



**Şekil 2.12.** Asesülfamın klorosülfonilizosiyonat yöntemi ile tert-bütülasetoasetattan sentezi

### 2.3.8. Halka kapanması

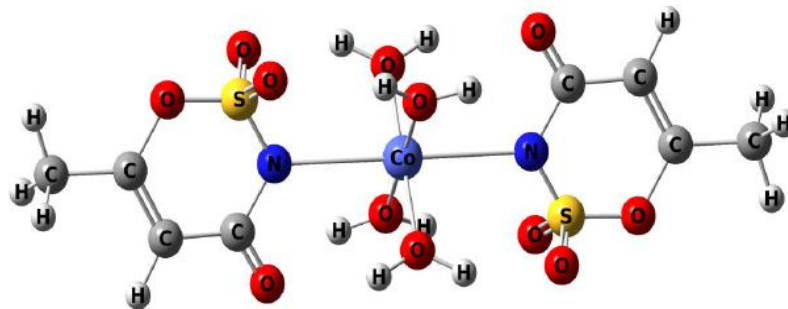
Yukarıda bahsedilen tüm metotlarla hazırlanan ara ürünlerde halka kapanması genellikle sulu çözeltilerde ya da yeteri kadar alkalinin yavaşça eklenmesi ile oluşan çözeltilerde meydana gelir. Tuzlar gibi oksatiazinon bileşikleri de çoğunlukla suda hazırlanır. Asitlendirilerek ya da organik çözücüler yardımıyla ayrıştırılarak izole edilirler.

## 2.4. Asesülfam Ligandının Metal Kompleksleri ile İlgili Çalışmalar

1967 yılında keşfedilerek kullanımı yaygınlaşan asesülfam ile biyokimya, gıda kimyası, inorganik kimya, biyo-inorganik kimya, analitik kimya ve farmakolojik kimya gibi bilimsel alanlarda birçok çalışma yapılmıştır. İnorganik kimya alanında asesülfamın ilk metal kompleksleri 2005 yılında kaydedilmiştir (Bulut ve ark., 2005; İçbudak ve ark., 2005). Asesülfam, çeşitli sayıda metal atomuna imin azotu, karbonil oksijeni, sülfonil oksijeni ya da halka oksijeni üzerinden bağlanabilecek özellikteki çok fonksiyonel bir ligandır. Fazla sayıda elektron verici atoma sahip olması asesülfamat ligandını koordinasyon kimyasında ve diğer branşlarda kullanışlı bir ligand haline getirmektedir.

Asesülfam ligandının metal kompleksleriyle ilgili olarak yapılan ilk deneysel çalışmalar  $[M(acs)_2(H_2O)_4]$  (M:  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$ ;  $[M(acs)_2(H_2O)_2]$  (M:  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$ ) genel formülüne sahip komplekslerin sentezi ve yapısal özellikleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Çetin, 2005). Elde edilen bu komplekslerden  $[Co(acs)_2(H_2O)_4]$ 'nin kristal yapısı irdelenmiş ve asesülfamat anyonunun Co(II) iyonuna, *trans*- pozisyonunda imin azotu üzerinden koordine olduğu görülmüştür. Bu komplekste, asesülfamato ligandının sülfonil oksijenleri ile su ligandlarının hidrojenleri arasında moleküller arası; asesülfamat ligandının karbonil oksijeni ile su ligandlarının hidrojenleri arasında hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen bağları vardır (İçbudak ve ark., 2005).

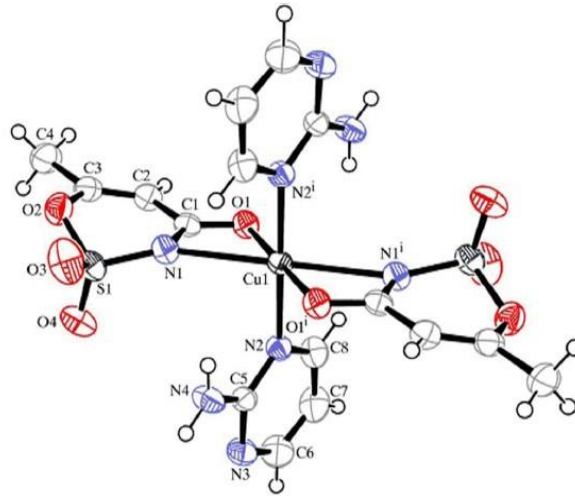
Şekil 2.13'de  $[Co(acs)_2(H_2O)_4]$  kompleksinin molekül yapısı, Çizelge 2.2.'de ise kristale ait veriler görülmektedir.



**Şekil 2.13.** *trans*-bis(asesülfamato-*N*) tetraaquakobalt(II) kompleksinin molekül yapısı (İçbudak ve ark., 2005)



bis(asesülfamato- $\kappa^2N^3, O^4$ )[bis(2-aminopirimidin- $\kappa N^1$ )]bakır(II) kompleksi, asesülfamın ilk karışık ligandlı kompleksidir. Bu kompleksin yapısı x ışınları yöntemiyle aydınlatılmış ve asesülfamato ligandlarının *trans*- konumda, imin azotu ve karbonil oksijeni üzerinden iki dişli (bidentat) bağlandığı gözlenmiştir. Ek olarak bu komplekste ikincil ligand 2-aminopirimidin (ampym) hemen hemen düzlemsel olduğu görülmüştür. Jahn-Teller ve dört üyeli şelat halkası etkisi sebebiyle bu kompleksin yapısının bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu ve simetri merkezinin olmadığı bulunmuştur. Ayrıca asesülfamat anyonunun karbonil oksijeni ve 2-aminopirimidin ligandının amin grubu arasında moleküller arası hidrojen bağı olduğu gözlemlenmiştir. Dört üyeli şelat halkasının bulunduğu bis(asesülfamato- $\kappa^2N, O^4$ ) bis(2-aminopirimidin- $\kappa N^1$ )bakır(II) kompleksi bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Bulut ve ark., 2005). Şekil 2.14'te bis(asesülfamato- $\kappa^2N^3 O^4, O^4$ ) bis(2-aminopirimidin- $\kappa N^1$ ) bakır (II) kompleksinin yapısı verilmiştir.

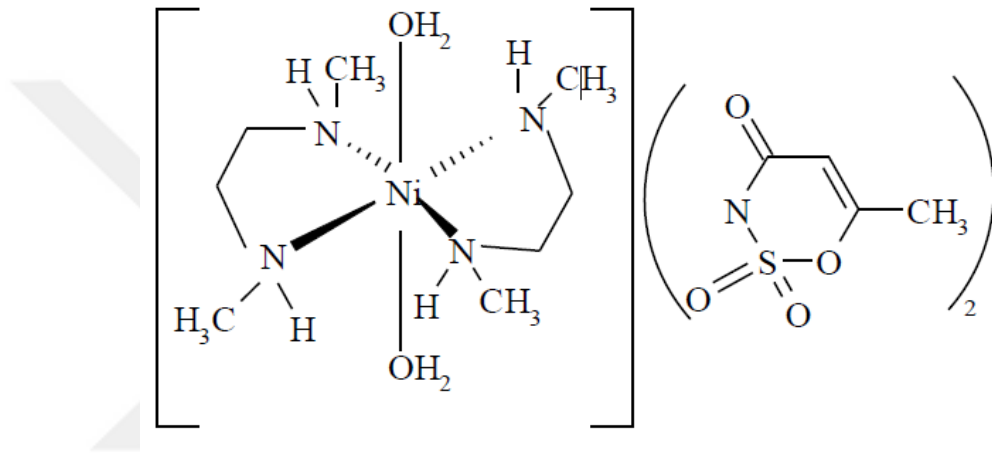


**Şekil 2.14.** bis(asesülfamato- $\kappa^2N^3, O^4$ ) bis (2-aminopirimidin- $\kappa N^1$ ) bakır (II) kompleksinin kristal yapısı (Bulut ve ark., 2005)

Bu komplekste ekvatoryal düzlem iki ampym ligandının azot atomları ve asesülfamat ligandlarının karbonil oksijenleri sayesinde oluşturulur. Asesülfamat ligandının halka azotu üzerinden oluşan ve eksen pozisyonundaki koordinasyon bağı, oksijen üzerinden gerçekleşen bağa göre daha fazla uzamıştır. Yapıda *trans*- durumdaki asesülfamat ligandları Cu(II) iyonuna halka azotu ve karbonil oksijeni üzerinden çift dişli

bağlanmışlardır. Oktahedral geometri monodentat davranan iki nötral 2-ampym ligandı ile tamamlanmaktadır.

Asesülfamat anyonunun iyonik komplekste tamamlayıcı iyon olarak davrandığı ve kayıtlarda yer alan ilk deneysel çalışma diakuabis (*N,N*-dimetiletilediamin) nikel(II) asesülfamat kompleksidir. Şekil 2.15'te yapısı verilen  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{acs})_2$  bileşiğinin termal bozunma süreci, termal analiz (TG-DTG ve DTA) teknikleri ve kütle spektroskopisi yöntemleri yardımıyla incelenmiştir (İçbudak ve ark., 2005).



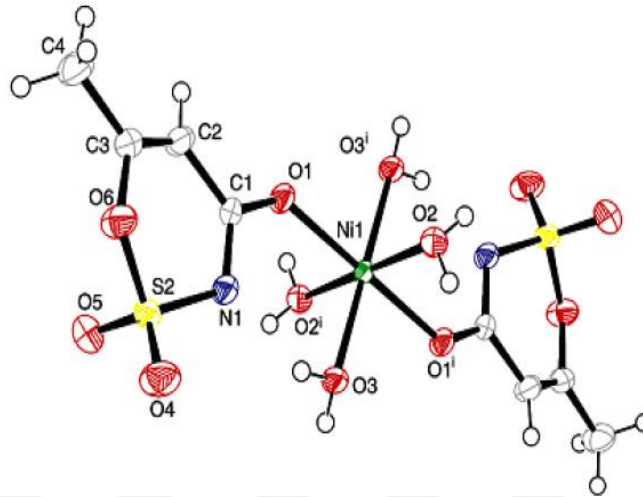
**Şekil 2.15.**  $[\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{acs})_2$  kompleksinin yapısı (İçbudak ve ark., 2005)

$[\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{acs})_2$  kompleksinin termik bozunma mekanizmasının ilk aşamasının deakuasyon olduğu ve 84-132 °C sıcaklık aralığında iki mol akua ligantının ayrıldığı belirtilmektedir. Dehidrasyon sonucunda tamamlayıcı iyon asesülfamatın birincil koordinasyon küresine katılması sonucu aşağıda gösterildiği gibi yeni bir kompleksin  $[\text{Ni}(\text{acs})(\text{dmen})_2](\text{acs})$  oluştuğu görülmüştür.

Asesülfamat anyonunun  $\text{SO}_2$  çıkışı ile bozunduğu ve son bozunma ürününün  $\text{NiO}$  olduğu rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada termik bozunma işlemi ile iyonlaşma sürecinin bir dereceye kadar örtüştüğü ve termik bozunma sonucu oluşan ürünlerin iyonlaşma sürecinde de gözlemlendiği belirtilmektedir. Asesülfamatın  $\text{SO}_2$  çıkışıyla bozunduğu kütle spektroskopisi çalışmalarıyla da doğrulanmıştır (İçbudak ve ark., 2005.)

$[\text{Ni}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinde de asesülfamat anyonu Ni (II) iyonuna, aynı genel formüle sahip  $[\text{Co}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinden farklı olarak *trans*- pozisyonunda

karbonil oksijeni üzerinden bağlanarak koordinasyona katıldığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde iki akua ligandının hidrojen atomları ile asesülfamato ligandının karbonil ve sülfonil oksijenleri arasında da moleküller arası hidrojen bağı olduğu kanıtlanmıştır (İçbudak ve ark., 2006).

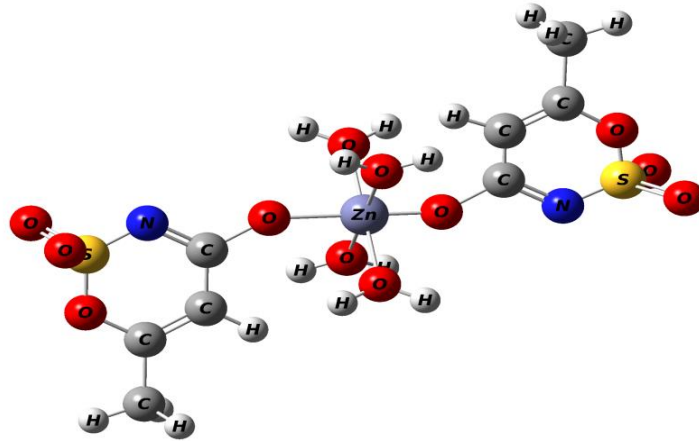


**Şekil 2.16.** *trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuanikel (II) kompleksinin yapısı (İçbudak ve ark., 2006)

*trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuanikel(II) ( $[\text{Ni}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ), kompleksi incelendiğinde, hem faz geçişi olduğu, hem de yapıda su ayrılmasına bağlı olarak termokromik özellikler görülmüştür. Ni(II) iyonuna karbonil oksijeni üzerinden koordine olan asesülfamato ligandına ait  $[\text{Ni}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin ise solvatokromik ve iyonokromik davranışları gözlenmemiştir (İçbudak ve ark., 2005).

*trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuabakır(II)  $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin solvatokromik aktiviteleri incelendiğinde, çözücünün Lewis özelliğinin artışı ile UV-Vis spektroskopisinde absorpsiyon bandının kırmızıya doğru kaydığı izlenmiştir. İyonokromik özelliğinde ise,  $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin Lewis bazı olarak davrandığı ve iyonların asesülfamato ligandına bağlandığı bilinmektedir (Çetin, 2005).

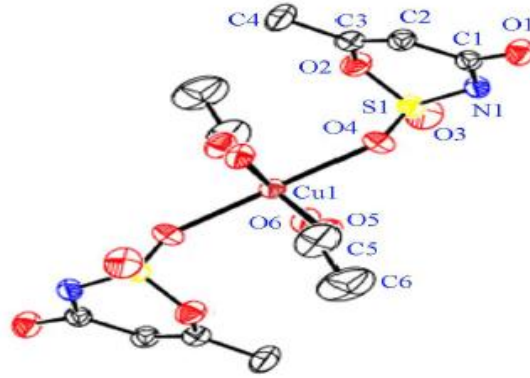
*trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuaçinko(II) ( $[\text{Zn}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ), kompleksinde asesülfamato ligandı Zn(II) iyonuna *trans*-pozisyonunda karbonil oksijeni üzerinden bağlanmıştır (Şahin ve ark., 2010). Bu komplekste karbon ile oksijen arasındaki çift bağ karbonil karbonu ile azot atomu arasına kaymıştır. Kompleksin yapısı Şekil 2.17.'de görülmektedir.



**Şekil 2.17.** *trans*-bis(asesülfamato-*O*)tetraakuaçinko(II) kompleksinin yapısı (Şahin ve ark., 2010)

[Cd(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinde dehidrasyondan önce ve sonra faz geçişi gözlenmiştir. [Zn(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi ile [Cd(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin elementel analiz sonucunda stokiyometrilerinin aynı olduğu ve IR spektrumlarının da benzer olduğu saptanmıştır (Çetin, 2005).

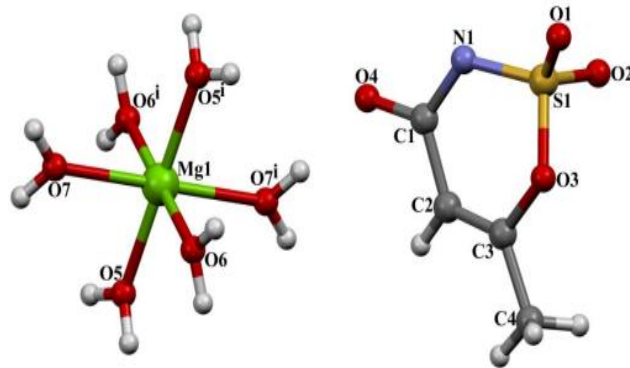
[Ni(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], [Zn(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ve [Cd(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] komplekslerinde dehidrasyonun tek basamakta; Mn(II) ve Co(II) komplekslerinde ise iki adımda gerçekleştiği belirlenmiştir. [Cu(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] kompleksinde ise deakuasyonun diğerlerinden daha düşük bir sıcaklıkta başladığı ve iki basamakta olduğu görülmüştür. [M(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] genel yapısına sahip komplekslerin dehidrasyon basamağına ilişkin termal kararlılık (DTG<sub>maks</sub>) sıralaması: Ni(II) (150°C) > Cd(II) (135°C) > Zn(II) (125°C) > Co(II) (118°C) > Mn(II) (85°C) > Cu(II) (54°C) olarak bulunmuştur (Çetin, 2005). [Cu(acs)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>2</sub>] kompleksinde asesülfamato ligandlarının merkezi atom olan Cu<sup>2+</sup> kasyonu ile yaptığı koordinasyonun sülfonil grubunun oksijeni üzerinden gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca bu kompleksin solvatokromik, termokromik ve iyonokromik davranışları da gözlenmiş ve kayıtlarda yer almıştır. Kompleksin solvatokromik özelliğinden yola çıkarak çözücülerin elektron alıcı atom sayısı (Lewis asitliği) ve verici atom sayılarını (Lewis bazlığı) belirlemek mümkün olmaktadır.



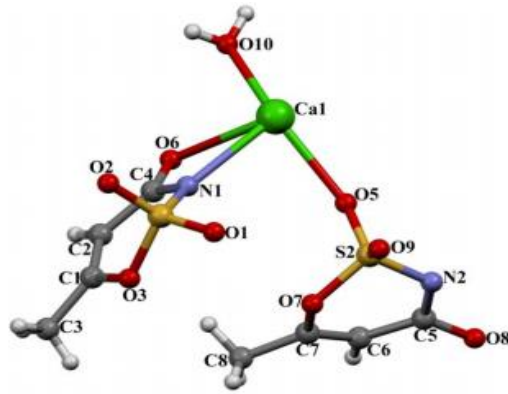
**Şekil 2.18.**  $[\text{Cu}(\text{acs})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$  kompleksinin yapısı (İçbudak ve ark., 2006)

Metal kompleksleri ile ilgili diğer bir çalışma Mg(II), Ca(II), Sr(II) ve Ba(II) toprak alkali metallerinin ilk defa asesülfam ve asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı kompleksleriyle yapılmıştır. Bu komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemiyle analiz edilmiştir. Asesülfamat anyonu Mg(II) kompleksinde tamamlayıcı iyon rolü üstlenmektedir. Ca(II), Sr(II) ve Ba(II) komplekslerinde ise asesülfamat iyonunun polidentat olarak koordinasyon küresine girdiği belirlenip, bu komplekslerin polimerik yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Yurdakul, Ö., 2013).

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ace})_2$  kompleksinde asesülfamat tamamlayıcı iyon olarak magnezyum(II) kationuna altı su ligandıyla oktahedral geometride bağlanmaktadır (Şekil 2.19). Aynı çalışmada  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ace})_2$  kompleksinde asesülfamat, hem köprü hem de çok dişli ligand olarak bağlanmaktadır (Şekil 2.20). Ayrıca Ca(II) kationlarına ait komplekslerin sekiz koordinasyona sahip olduğu görülmektedir (Yurdakul, 2013).



**Şekil 2.19.**  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ace})_2$  kompleksinin yapısı (Yurdakul, 2013)

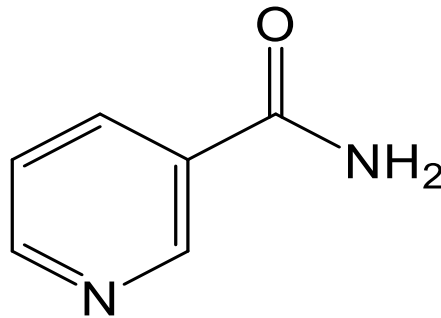


Şekil 2.20.  $[Ca(H_2O)_6](ace)_2$  kompleksinin yapısı (Yurdakul, 2013)

Asesülfam ligandı ile yapılan çalışmalara ek olarak Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ve Zn(II) geçiş metalleriyle ilk defa asesülfam-nikotinamid/*N,N*-dietilnikotinamid ile karışık ligandlı kompleksleri sentezlenmiştir (Yıldırım, T., 2017).

### 2.5. Nikotinamid (NA) ve *N,N*-dietilnikotinamid (DENA)

Nikotinamid (veya niyasinamid), nikotinik asitin yani vitamin B<sub>3</sub> olarak bilinen niyasinin amid halidir. Nikotinamid ayrıca, niyasinamid, niyasin, nikotin asit amid, vitamin PP olarak da adlandırılmaktadır. Nikotinamid ve nikotinik asit özdeş vitaminler olmalarına karşın farmakolojik etkileri birbirinden çok farklıdır. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O kimyasal formülüne sahip nikotinamidin (Şekil 2.19), molekül ağırlığı 122,12 g/mol, erime noktası 128-131°C arasında değişmektedir. Bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Sindirim için gerekli olan hidroklorik asit üretimi, ayrıca protein, yağlar ve karbonhidrat metabolizması için insanlar tarafından gereksinim duyulan bir vitamindir. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 100 g/100 ml iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 ml'dir. Ayrıca eterde oldukça yavaş çözünürken yağlarda çözünmez.

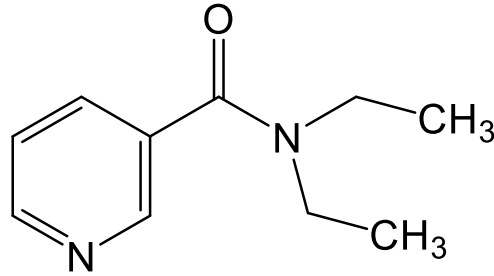


Şekil 2.21. Nikotinamidin yapısı

Nikotinamid karakteristik bir kokusu ve tadı olan renksiz ve kristal bir maddedir. Nikotinamid piridin halkasına sahip olduğu için de piridin halkasına özgü reaksiyonları da birebir vermektedir (Edebalı, 2007).

Tsivadze ve ark. (1978)'na göre 1887 yılında tütünün alkaloidi olan nikotinin oksidasyonu sonucunda elde edilen bu bileşiğin çok önemli bir vitamin olduğunun farkına yaklaşık 40 yıl sonra varılmıştır. Aynı vitamin değerine sahip olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun süredir bilinmektedir (Edebalı, 2007).

*N,N*-dietilnikotinamid (DENA) bileşiğinin kapalı formülü  $C_{10}H_{14}N_2O$  olup molekül ağırlığı 178,12 g/mol'dür. Bileşiğin IUPAC adı 3-piridin dietilkarboksiamiddir. Genel olarak *N,N*-dietilnikotinamid olarak isimlendirilen bu bileşiğin kordiamin, niktamid gibi ticari adları da bulunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü iyi olmasına karşın yağlarda ve eterde çözünmez. Aşağıdaki şekil 2.20.'de DENA'nın yapısı görülmektedir. Nikotinamid gibi *N,N*-dietilnikotinamid de renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristal yapıda bir madde olup, sahip olduğu piridin halkasından dolayı piridin reaksiyonlarını vermektedir.



Şekil 2.22. *N,N*-dietil nikotinamidin yapısı

### 2.5.1. Nikotinamid (NA) ve *N,N*-dietil nikotinamidin (DENA) Metal Kompleksleri

Koordinasyon kimyası alanında yapılan çalışmalar, son yıllarda azot, kükürt, oksijen donör ligantlar ile koordine olan geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu ve bu komplekslerin çeşitli uygulama alanları üzerine yoğunlaşmıştır (Dey ve ark., 2011, Köse ve ark., 2008). Metallerin komplekslerinin yapısına farklı ligantların katılması ile elde edilen karışık metal kompleksleri, genellikle başlangıç

maddelerinden daha nitelikli ve değerlidir. (Köse ve ark., 2012).  $N^-$  ve  $S^-$  gibi verici (donör) iyonları içeren ligand kompleksleri fiziksel kimyasal ve biyolojik açıdan birçok özelliğe sahiptir (Köse ve ark., 2008). Heterosiklik azot verici atomu bulunan piridin türevleri nikotinamid ve *N,N*-dietilnikotinamid de bir çok yönden aktif ligantlardır (Köse ve ark., 2008, Şahin ve ark., 2008).

Nikotinamid 1887 yılında tütünün alkaloidi olan nikotinin oksidasyonu sonucu elde edilmiştir.  $B_3$  ve PP (pellegra preventive) vitamini olan nikotinamid suda çözüldüğünden vücuttaki fazla kısmı idrarla atılır. Nikotinamid ve nikotinic aside verilen ortak ad niyasin (niasin de denebilir) olup, bu vitaminin eksikliğinde pellegra adı verilen hastalık görülmektedir. Bundan dolayı niyasine, pellegra hastalığını önleyici (pellegra preventive) anlamına gelen PP vitamini de denilmektedir (Aktaş, 2012). B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit biyolojik yükseltgenme ve indirgenmede kullanılan yardımcı enzimlerin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturur (Hökelek ve Necefoğlu, 1999a). Nikotinamid  $B_3$  vitamini olarak görev yapar ve ilaç preparatlarında kullanılır. Ayrıca nikotinamidin geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerle ilgili araştırmalar önem kazanmıştır (Edebalı, 2007). Bu metallerle gerçekleştirdiği komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu nikotinamidin tek dişli (monodentat) ligand özellikte olduğu belirlenmiştir (Kirijima ve Ibomoto, 1954). Nikotinamidin metallere piridin aromatik halkasındaki azot atomu üzerinden tek dişli olarak bağlandığı belirlenmiştir (Edebalı, 2007). Metal komplekslerinde nikotinamid ve *N,N*-dietilnikotinamidin aromatik halkadaki (piridin halkası) azot atomu üzerinden tekdişli olarak koordine olduğu görülmüştür (Kirijima ve Ibomoto, 1954).

Bir tür nikotinamid türevi olan *N,N*-dietilnikotinamid (DNA), metabolizmada önemli bir solunum uyarıcısı görevi görür. Yapısındaki (piridin halkası) azot atomu üzerinden metal ile bağ oluşturur.

Nikotinamidin ilk defa  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Mn(II)$  ve  $Zn(II)$  4-etilbenzoatların, nikotinamid/ *N,N*-dietilnikotinamid ligandları ile I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX ve X numaraları verilen 10 adet kompleks sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin termal davranışları incelendiğinde su ligandı içeren komplekslerde su molekülleri ilk bozunma basamağında yapıdan ayrılmaktadır. İleriki basamaklarda



organik ligandlar tamamen veya kısmen bozunmaya uğramaktadır. Komplekslerin nihai termal bozunma ürünleri metal veya metal oksittir (Aktaş ve ark., 2015).

Sentezlenen I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X komplekslerinin formülleri şu şekildedir;

**I** nolu kompleks  $[\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,

**II** nolu kompleks  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

**III** nolu kompleks  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

**IV** nolu kompleks  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

**V** nolu kompleks  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

**VI** nolu kompleks  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ ,

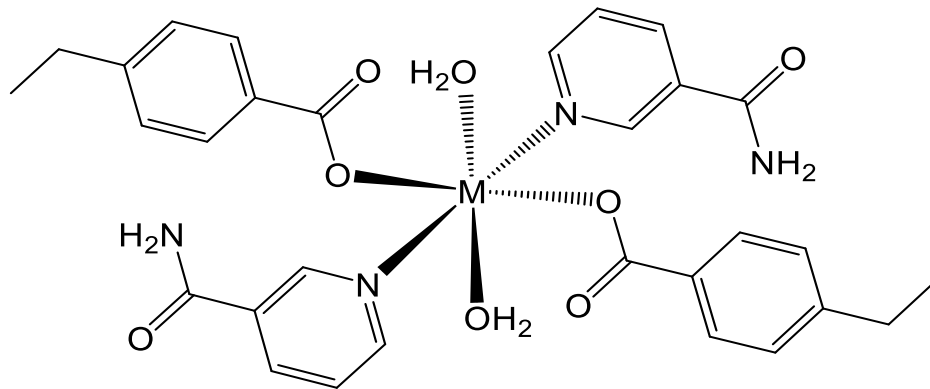
**VII** nolu kompleks  $\{[\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2] \text{H}_2\text{O}\}_n$ ,

**VIII** nolu kompleks  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

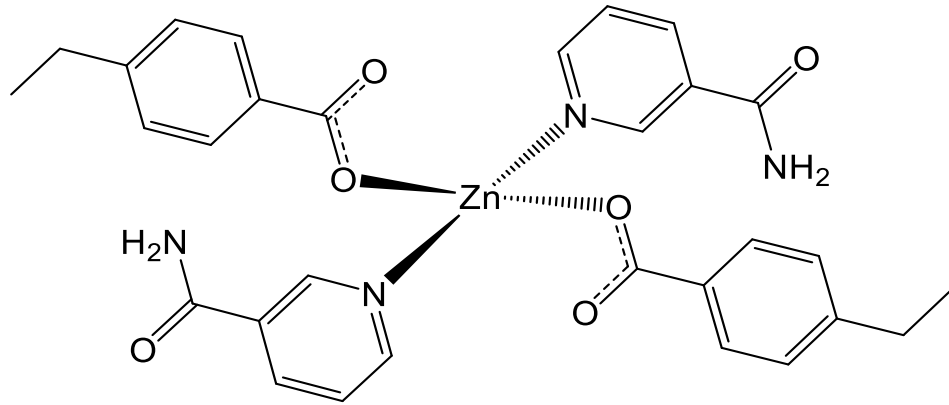
**IX** nolu kompleks  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,

**X** nolu kompleks  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Sentezlenen III, IV, V kompleksleri eş yapıdırlar. Şekil 2.21’de verilen yapı spektroskopik veriler ışığında çizilmiştir. Komplekslerde merkez metal atoma bağlı iki mol 4-etilbenzoat anyonu, iki mol nikotinamid ve iki mol su molekülü ile oktahedral koordinasyon oluşturmaktadır. VI kompleksinin kristal yapısında tek dişli bağlanmış iki 4-etilbenzoat ve iki nikotinamid ligandı ile Zn atomu çevresinde tetrahedral koordinasyon oluşturmuştur (Aktaş ve ark., 2015).

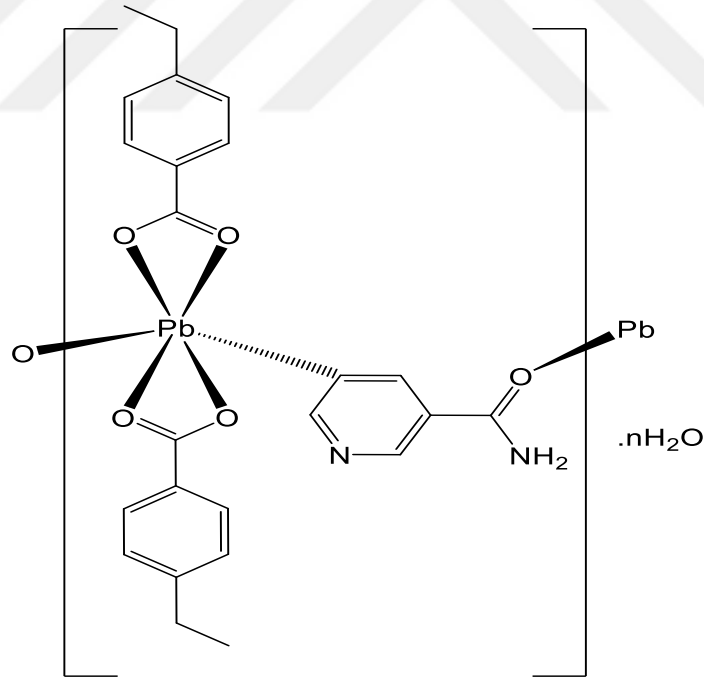


Şekil 2.23. III, IV ve V komplekslerinin yapıları (Necefoğlu ve ark., 2011)



Şekil 2.24. VI kompleksinin yapısı (Necefoğlu ve ark., 2011)

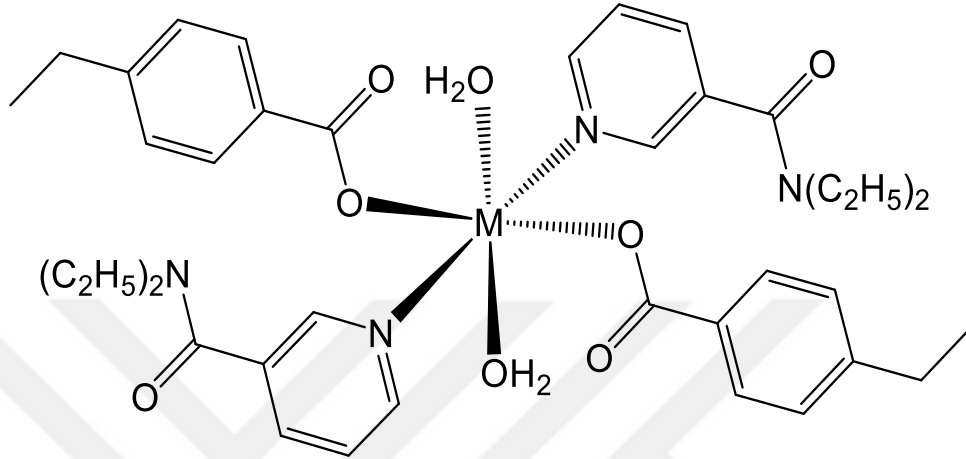
{[Pb(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> genel formüllü VII kompleksi polimerik yapıdadır. Kurşun atomunun koordinasyon çevresi köprü oluşturan iki nikotinamid (NA) ligandı ve şelat oluşturan iki 4-etil benzoat anyonundan oluşmaktadır. Kompleks bozunmuş bir oktahedral geometridedir (Hökelek ve ark., 2011) (Şekil 2.23).



Şekil 2.26. VII kompleksinin yapısı (Necefoğlu ve ark., 2011)

VIII, IX ve X komplekslerinin yapıları incelendiğinde, kompleksler merkez metal atoma bağlı iki 4-etilbenzoat ligandı, iki dietilnikotinamid (DENA) ligandları ve iki mol su içermektedir. 4-etilbenzoat ligandlarından gelen iki oksijen atomu ile hafif

bozulmuş kare düzlem oluştururken, dietilnikotinamid ligandlarından gelen iki azot atomu koordinasyonu ile hafif bozuk oktahedral geometri tamamlanmaktadır (Necefoğlu ve ark.,2011) (Şekil 2.24).



Şekil 2.25. VIII, IX ve X komplekslerinin yapısı (Necefoğlu ve ark., 2011)

Diğer bir kompleks  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  monomeriktir ve simetri merkezli bir kobalt kompleksi olduğu görülmektedir. Nikotinamid;  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Davey ve Stephens, 1970),  $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Minacheva ve ark., 1979),  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$  (Davidovich ve ark., 1995), *trans*- $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{ClFO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$  (Skorsepa ve ark., 1995) arilkarboksilat komplekslerine piridin halkasındaki azot atomu üzerinden koordine olmaktadır. Komplekslerin yapıları birbirine benzerdir.

Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamid komplekslerinde nikotinamid, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla tekdişli olarak metal atomuna bağlanmaktadır (Kirijima ve Ibomoto, 1965).

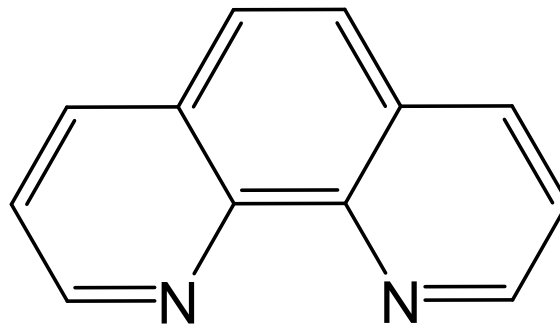
## 2.6. 1,10-Fenantrolin

Fenantrolin gibi aromatik azot içeren heterosiklik bileşikler geçiş metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturan önemli ligandlardır. Metale koordine olan bu tür moleküller arasındaki etkileşimler büyük önem taşımaktadır (Wandlowski ve ark.,

1998). Aromatik halka içeren ligand ve türevleri, biyolojik etkileri nedeniyle oldukça önemli bileşiklerdir. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler, hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de tıpta oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fenantrolin, heterosiklik halka sistemlerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Bu heterosiklik halkalar, fenantren halka sistemindeki  $-CH$  gruplarının yerine  $-N=$  gruplarının gelmesiyle oluşmaktadır. Bu halka sistemleri 4,5-diazafenantren(I), 1,5-diazafenantren(II) ve 1,8-diazafenantren(III) olarak adlandırılır. Bu adlandırma IV numaralı yapı esas alınarak yapılır. I, II ve III numaralı yapılar genel olarak fenantrolin olarak adlandırılmaktadır. Sırasıyla I, II ve III numaralı heterosiklik halkalar orto, meta ve para-fenilendiaminden elde edildiği için bu yapılar *o*-fenantrolin, *m*-fenantrolin ve *p*-fenantrolin adı verilmektedir (Şekil 2.26).

Fenantrolin, organik çözücülerde çözünen, heterosiklik, beyaz, organik bir katıdır. Koordinasyon kimyasında ligand olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Castellano ve ark.,2003). Bu bileşiğe ait diğer isimler; 4,5-diazafenantren ve *o*-fenantrolindir. Bileşiğin kapalı formülü  $C_{12}H_8N_2$  olup molekül ağırlığı 180,3 g/mol'dür. Sudaki çözünürlüğü düşük olmakla birlikte alkol, aseton, eter ve benzen gibi diğer organik çözücülerde çözünürlüğü oldukça iyidir. 1,10-fenantrolinin erime noktası  $117\text{ }^{\circ}C$ 'dir (Dervişoğlu, 2011). Aşağıdaki şekilde sistematik ismi 1,10-fenantrolin olan yapı görülmektedir.

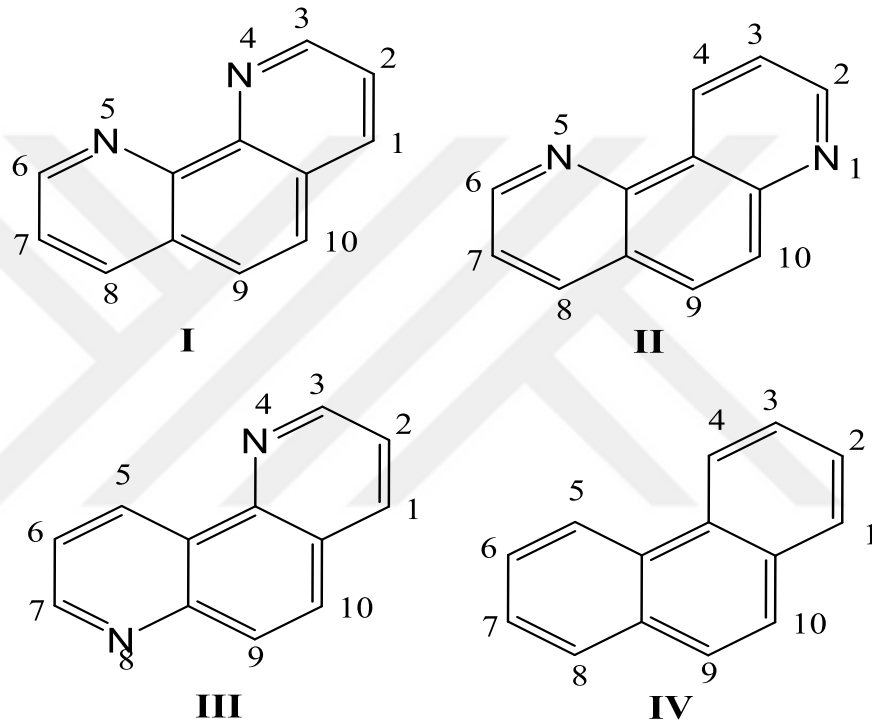


**Şekil 2.27.** 1,10-fenantrolinin molekül yapısı

Yapıdaki azot atomları arasında  $2,5\text{Å}$ 'luk bir uzaklık bulunmaktadır. Böylece molekül bir metal veya hidrojen iyonu ile beşli şelat oluşturmak için iki dişli bir ligand gibi davranır (Schilt, 1969).

Çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden geçiş metallerinin birçoğuyula kararlı koordinasyon kompleksler oluşturur (Chao ve ark.,1999). Koordinasyon özellikleri açısından 2,2'-bipiridin'e (bipy) benzer ancak şelatlayıcı azot vericileri metallerle daha kuvvetli bağ oluşturur.

1,10-fenantrolin ve türevleri ligand olarak biyokimya çalışmalarında özellikle de metaloenzimlerin inhibisyonlarında sıkça kullanılmaktadır.



Şekil 2.28. Fenantrolin heterosiklik halka sistemlerinin yapısı

### 2.6.1. 1,10-Fenantrolin Ligandının Önemi

Çift dişli 1,10-fenantrolin ligandı ve türevlerinin supramoleküler yapılarıdaki metal kompleksleri oldukça kararlıdır. Bu komplekslerin, fenantrolin halkalarındaki süstitüentlere bağlı olarak fotokimyasal ve redoks özellikleri değişmektedir. 1,10-fenantrolin ve türevleri şelat tipi kompleksler oluştururlar, bu yüzden de analitik çalışmalarda kullanılabilirler gibi biyoorganik araştırmaların gelişimine de katkı sağlarlar (Akgül, 2007).

1,10-fenantrolin ve türevlerine olan ilgi, elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra kataliz, analitik kimya, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi alanlardaki çok yönlü rollerinden dolayı artmaktadır (Zhang ve ark., 2007).

Fenantrolin ve türevlerinden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarının karakterizasyonunda faydalanılmaktadır. (Uçar ve ark., 2005). 1,10-fenantrolin ve türevlerine olan ilgi kataliz, analitik kimya, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi alanlarda artmaya başlamıştır (Zhang ve ark., 2007).

1,10-fenantrolin, düzlemsel heterosiklik bir yapıya sahip olduğundan ötürü geçiş metalleriyle güçlü kompleksler oluşturur (Castellano ve ark., 2003). Bu kararlı kompleksler alan etkili transistörler, LEDler, lazerler ve fotovoltaj piller gibi birçok elektronik cihazda oldukça sık kullanılır (Mirochnik ve ark., 2001; De Farias ve ark., 2003; Leontie ve ark., 2005). Ayrıca sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır (Calucci ve ark., 2006).

1,10-fenantrolin, ek olarak fosforesans emisyonu, iyi redoks yatkınlığı ve yüksek kararlılık gibi birçok özelliğe sahiptir. Rutenyum(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için ışık sensörü olarak; bakır(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri ise optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion çok yönlü bir molekül olduğundan dolayı optik ve elektriksel özellikli yeni türde materyallerin bulunması konusunda önem arz etmektedir (Yue ve ark., 2007).

Ayrıca 1,10-fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri antiseptik özellikleri ve kanser, tümör oluşumunu engellemeleri gibi birçok biyolojik etki göstermelerinden dolayı çok sayıda çalışma alanı sağlamaktadır (Mudasir ve ark., 1999).

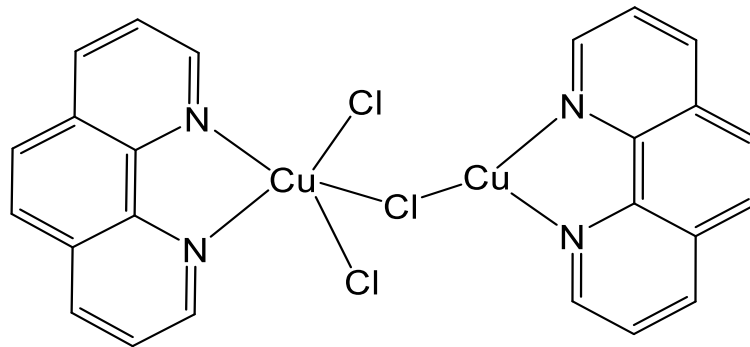
1,10-fenantrolinin yapısı düzlemsel olduğu için DNA çift zincir yapı ile etkileşip zincirin baz çiftleri arasına eklenmeye başlamıştır. Bu etkinin fark edilmesiyle 1,10-fenantrolin ve türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından pek çok çalışmaya konu olmuştur. Platin-1,10-fenantrolin komplekslerinden kanser tedavisinde etkin bir

şekilde faydalanılmaktadır. Böylece kanser önleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle olan etkileşimlerinin incelenmesine duyulan ilgiyi arttırmıştır. Nükleik asitlerle etkileşim zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının, bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanılmasını sağlayacağı öngörülmektedir (Caferoğlu, 2002).

### 2.6.2. 1,10-Fenantrolin ile Yapılan Çalışmalar

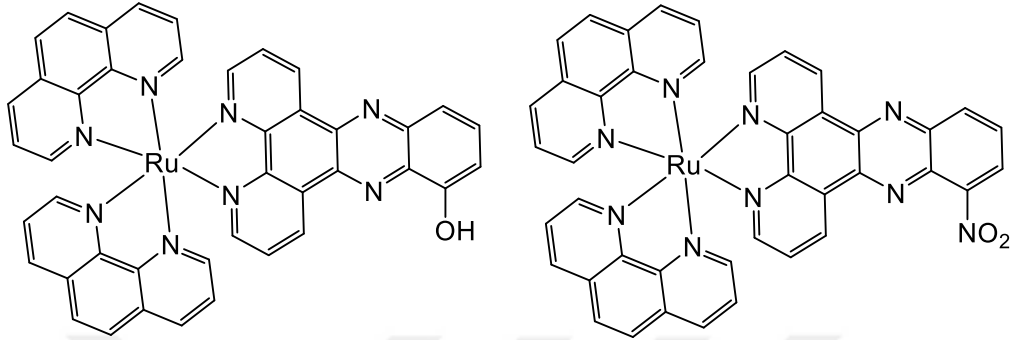
1,10- fenantrolin alkil lityum reaktiflerinin bir inhibitörü olarak kullanılır. Alkillityum veya organolityum (R-Li) reaktifleri, karbon-lityum bağları içeren organometalik bileşiklerdir. Organik sentezde önemli reaktiflerdir ve organik grubu veya lityum atomunu nükleofilik katılma veya basit protonasyon yoluyla aktarmak için sıklıkla kullanılırlar (Zabicky, J., 2009). Alkillityum reaktifleri, fenantrolin ile derin renk türevleri oluştururlar. Çözeltilerin alkillityum içeriği, az miktarda 1,10 fenantrolin (yaklaşık 1 mg) ile bu reaktiflerin muamele edilmesi, ardından alkoller ile renksiz son noktaya kadar titrasyonu ile belirlenebilir. (Fagan J. P., Nugent W. A., 1998).

Qian-qian Zhang ve arkadaşları (2006), 1,10-fenantrolin (phen)'in dimerik yapıdaki  $[Cu_2(phen)_2Cl_4]$  kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleksin yapısında bulunan dört koordinasyonlu Cu(II) atomunun bozulmuş kare düzlem yapıda, beş koordinasyonlu Cu(II) atomunun ise bozulmuş kare piramit yapıda olduğu X-ışını difraksiyonu ile aydınlatılmıştır.



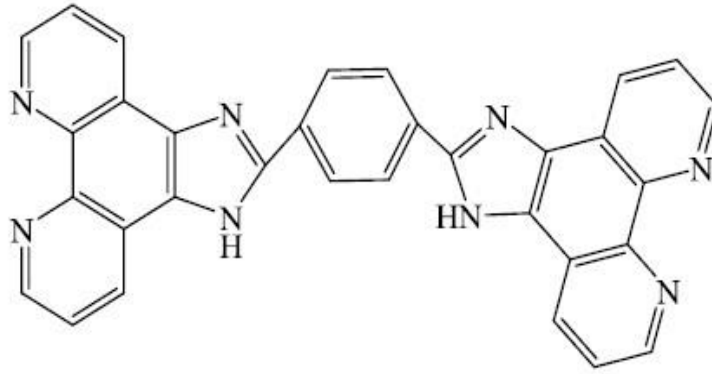
**Şekil 2.29.**  $[Cu_2(phen)_2Cl_4]$  kompleksinin yapısı (Qian-qian Zhang ve ark., 2006)

Xue-Wen Liu ve arkadaşları (2005),  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$  ve  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$  komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları incelenmiştir.



**Şekil 2.30.**  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$  (R: -OH, -NO<sub>2</sub>) kompleksinin yapısı (Xue-Wen Lui ve ark., 2005)

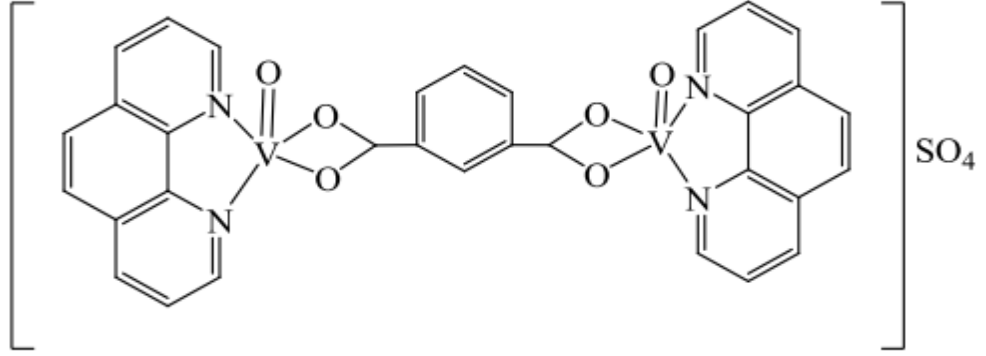
Hui Chao ve arkadaşları (2000), 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il benzen bileşiğinin rutenyum koordinasyon bileşiğini sentezleyip asidik ve bazik karakterlerini incelemişlerdir.



**Şekil 2.31.** 1,3-bis(1,10) fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il-benzen bileşiğinin yapısı (Hui Chao ve ark., 2000)

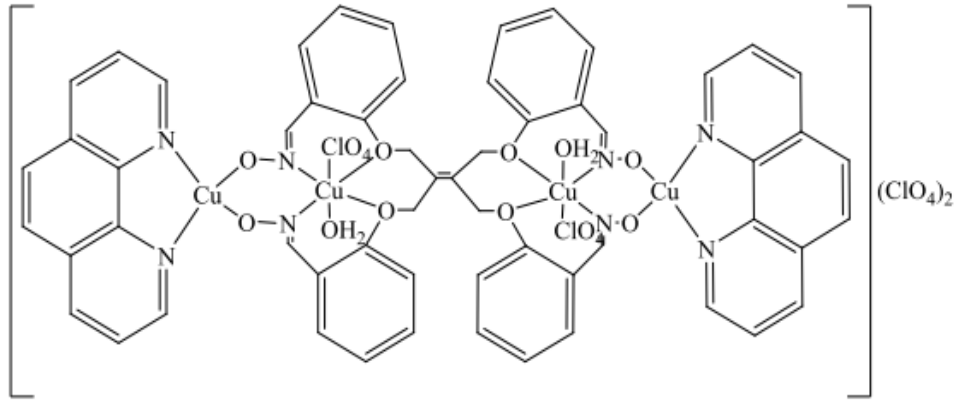
Yan-Tuan Li ve arkadaşları (1997), 1,10-fenantrolin ve izoftalatın  $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$  kompleksini sentezleyerek bu kompleksin (4-300°K) sıcaklık aralığındaki manyetik moment değerlerini bulup kompleksin antiferromanyetik özellik sergilediğini saptamışlardır. Kompleksin UV-görünür bölge spektrumları incelenerek kare piramit yapıda olduğunun tespit edilmiştir.





**Şekil 2.32.**  $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$  kompleksinin yapısı  
(Yan-Tuan Li ve ark., 1997)

Karaböcek ve arkadaşları (1998) tarafından, oksim türevi ve fenantrolin ligandları kullanılarak Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, bu kompleksin yapısı IR, UV, ESR, elementel analiz ve manyetik duyarlılık yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Yapıdaki her bir Cu(II) atomu için manyetik moment değeri 1.46 BM olarak tespit edilmiştir. Bu değer Cu(II) komplekslerinde ölçülen değerlerden düşük çıkması, molekülde Cu(II) atomları arasındaki etkileşimle açıklanabilir.



**Şekil 2.33.** Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı  
(Karaböcek ve ark., 1998)

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

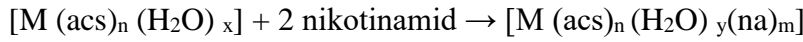
Komplekslerin sentezinde Aldrich marka  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ , Merck marka ve Fluka marka Potasyum asesülfam (Kacs, Kace), çözücü olarak saf su ve Aldrich marka etanol kullanılmıştır. Nikotinamid, *N,N*-dietilnikotinamid ve 1,10-fenantrolin maddeleri de Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.

##### 3.1.1. Sentez

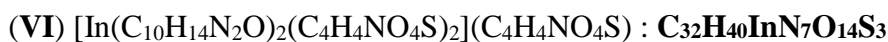
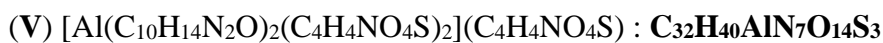
Komplekslerin sentezinde, metal perklorat/potasyum asesülfam mol oranı 1:3 olacak şekilde yeterli miktarda alınarak ayrı ayrı beherlerde çözülmüş, oluşan çözeltiler yavaş yavaş karıştırılarak, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi,  $\text{KClO}_4$  tuzunun çökmesiyle kompleksler sentezlenmiştir.

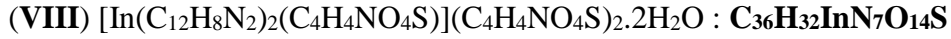


Karışık ligandlı kompleksler ise;  $[\text{M}(\text{acs})_n(\text{H}_2\text{O})_x]$  kompleksi sentezlendikten sonra metal/nikotinamid, metal/*N,N*- dietilnikotinamid ve metal/1,10-fenantrolin oranları 1:2 olacak şekilde her bileşenin sulu çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir.



Bu yöntemlerle aşağıdaki formüllere sahip 8 adet kompleksin sentezlenmesi hedeflenmiştir.





### 3.1.1.1. Metal – Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerinin Sentezlenmesi

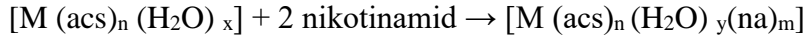
Komplekslerin ilk sentez aşamasında 0,0075 mol potasyum asesülfam bir beherde 50 ml saf suda çözüldükten sonra üzerine ayrı ayrı 0,0025 mol  $\text{Al}^{3+}$  ve 0,0020 mol  $\text{In}^{3+}$  metallerinin perklorat tuzu eklenip tepkimeye sokuldu. Yük denklığı gereği tepkimede 1:3 (metal: ligand) oranı esas alındı. Az miktarda etil alkol ilaveleriyle (yaklaşık 5-10 mL) potasyum perklorat tuzunun çözeltiden iyice ayrışması sağlandı. Atık madde olarak beherlerin dibinde potasyum perklorat beyaz bir çökelek halinde birikti ve biriken atık tuz ortamdan uzaklaştırıldı. Potasyum perklorat inorganik bir madde olduğu için etanolde çözünmez. Bu sayede çözeltiden iyice uzaklaşması sağlanarak izole edilerek ortamdan alındı. Madde kaybı olmaması için beyaz potasyum perklorat çökeleğinin saf su ile iyice yıkanıp uzaklaştırılmasına özen gösterildi. Son çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık olarak 2-4 hafta içerisinde oluşan kristaller süzülerek toplandı.



### 3.1.1.2. Metal- Asesülfam Karışık Ligandlı Komplekslerinin Sentezlenmesi

Komplekslerin ilk sentez aşamasında 0,0075 mol asesülfam bir beherde 50 ml saf suda çözüldükten sonra üzerine ayrı ayrı 0,0025 mol Al ve 0,0020 mol In metallerinin perklorat tuzu eklenip tepkimeye sokuldu. Yük denklığı gereği tepkimede 1:3 (metal: ligand) oranı esas alındı. Az miktarda etanol ilaveleriyle (yaklaşık 5-10 mL) potasyum perklorat tuzunun çözeltiden iyice ayrışması sağlandı. Atık madde olarak beherlerin dibinde potasyum perklorat beyaz bir çökelek halinde birikti ve biriken atık tuz ortamdan uzaklaştırıldı. Sonrasında elde edilen beherlerdeki asesülfam -metal çözeltisinin üzerine nötral bir ligand olan *N,N*- dietilnikotinamid çözeltisi (0.005 mol 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) ayrı ayrı ilave edildi elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcılarla yaklaşık olarak 30 dakika karıştırıldı. Elde edilen berrak çözeltiler oda

sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3-5 hafta içerisinde çöken kristaller süzülerek toplandı. Al ve In metallerinin kompleksleri olarak elde edilen bileşiklerde (ikincil eklenen ligandlar) metal: ligand: ligand oranı 1:3:2 olarak baz alındı.



### 3.2. YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, sentezlenen karışık ligand komplekslerin bileşimleri elemental analizle, yapısal özellikleri FT-IR, UV spektroskopileri ve erime noktası tayini ile, ısısız davranışlarının ise TGA/DTA/DrTGA analizleri ile çalışılması amaçlanmıştır.

#### 3.2.1. Elementel Analiz

Elementel analiz ile komplekslerin içerdiği elementlerin (C, H, N) miktarlarının, yüksek sıcaklıkta (1000-1500°C) yakma yoluyla yüzdeleri tayin edilebilir. Elementel analiz ayrıca bir bileşiğin kapalı formülünü bulmakta yardımcı olur. Elementel analiz cihazı; katı, sıvı veya gaz numunelerinde bulunan organik ve inorganik maddelerin yapısında bulunan elementlerin (C, H, N ve S) aynı anda tayinine yönelik bir cihaz olup, oksijenin tayinine de olanak sağlamaktadır. Çalışma prensibi olarak cihaza ağırlığı bilinen bir örnek verildiğinde bunu yakar ve açığa çıkan gazları (karbon, azot ve hidrojen, bazen de kükürt ve oksijen içeren) taşıyıcı inert bir gaz ile kromatografi kolonuna gönderir. Genelde taşıyıcı inert gaz He'dur. Numune genellikle kalay (bazen gümüş kapsüller de kullanılır) bir kapsüle konular ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda yakılarak yükseltgenir. İlk verilen maddenin kütlesi ile kolonlarda tutulan elementlerin kütleleri arasındaki oranı yüzde olarak verir. Elde edilen deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması sonucu kompleksteki ligandların oranları hakkında fikir yürütülüp yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Elementel analiz çalışmaları (C, H ve N), *Korloerva 1106* model cihazı ile ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

### 3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin yapıda tanınmasında kullanılan bir araçtır. Komplekslerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, bağlı olan atomlar ve bu atomların bağlanma konumları hakkında Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (IR) ile bilgi sahibi olmak mümkündür. IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir (Lin ve Wang, 2011). Her maddenin kendine özgü bir spektrumu vardır. Bunun tek istisnası “optik izomerler”dir. Organik madde spektrumlarının özellikle de  $2000\text{ cm}^{-1}$ 'den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bu bölgeye “parmak izi bölgesi” denir ve spektrumu iki kat genişletilerek alınır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilmektedir. IR (Infrared) bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Yapıların aydınlatılmasında tek başına yeterli olmamakla birlikte, fonksiyonel grup ve atomların titreşim frekansları sayesinde komplekslerin geometrik şekilleri ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapıda bulunan bağların türleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Infrared çalışmaları *Perkin Elmer Spektrum One B* Spektrometresiyle yapılmıştır. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.

### 3.2.3. Termal Analiz

Termal analiz çalışmaları kalitatif ve kantitatif tayinlerde oldukça sık kullanılan bir analiz yöntemidir. Termal analiz, numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısının, boyut, iletkenlik, magnetik özellikleri vs.) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemler grubudur. Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılmaktadır (Yorulmaz, 2005). Termal analiz koordinasyon kimyasında da oldukça sık kullanılmakta olup metal kompleksler

için oldukça önemlidir. Metal kompleksleri genel olarak basamaklı bir bozunma sergilerler. Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Isıtma ile ayrılan bir maddenin, uçucu ürünlerini kaybetmesi sonucu ağırlığında azalma meydana gelir. Uçucu reaksiyon ürünlerinin uzaklaşması sonucu meydana gelen numune ağırlığındaki azalma, bir maddedeki kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde önemli bir değişken olarak kullanılmaktadır.

Termogravimetrideki gibi yalnızca kütle kaybına bağımlı olmamasından dolayı daha geniş bir kullanım alanına sahip olan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) de ise, numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanıp ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Bu iki madde bir arada ısıtılırken sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılmaktadır. DTA, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında ve kısmen de metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Termal analiz çalışmaları (TG-DTG, DTA) *Shimadzu DTG-60H* cihazıyla inert azot atmosferinde (100 mL/dk), 10°C/dakika ısıtma hızında, referans olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

#### **3.2.4. Erime Noktası Tayini**

Erime noktası, bir bileşiğin önemli karakteristik özelliklerinden biridir ve o bileşiğin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel grupların analizinden sonra erime noktasının bilinmesiyle o bileşiğin ne olduğu hakkında bilgi edinilebilir. 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 kuvvetlerini yener ve katı madde sıvılaşır. Bir katının erime noktası 1 atmosfer 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. Bazı maddeler erime noktalarında erimeyip dekompoze olurlar (bozunurlar). Bu yüzden de bozunduğu yani renk değişiminin gerçekleştiği nokta belirlendikten sonra 25-30°C daha ısıtmaya devam edilir. Bir değişiklik gerçekleşmez ise ilk belirlenen nokta erime noktası olarak kabul edilir. Eğer erime gerçekleşirse sıvı hale geçtiği son nokta o maddenin erime noktası olarak kabul edilir.

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

### 3.2.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi, Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi olarak da bilinmektedir. UV/Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. 100-400 nm arası ultraviyole (morötesi), 400-800 nm arası görünür bölgedir. Bu bölgeye düşen ışınların enerjileri 40-300 kkal/mol arasındadır. Bu büyüklükteki enerji molekülün temel hal orbitallerindeki elektronların uyarılmasına yani uyarılmış hal orbitallerine geçmesine neden olur. Bu nedenle ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisine “Elektronik Spektroskopi” de denir (Gülcan, 2012; Erdik, 2007). İnorganik moleküllerde metalin *d* ve *f* elektronlarının uyarılması söz konusu iken organik moleküllerde moleküler orbitaller arası geçiş söz konusudur (Gülcan, 2014).

Absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen molekülün bağları hakkında bilgi verir. Ayrıca 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 (Anonim, 2014; Gülcan, 2014).

UV-Vis çalışmaları için *Schimadzu UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer* cihazı kullanılmış olup, sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumları 200-900 nm aralığında kaydedilmiştir.

### 3.2.6. Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Kütle analizleri, bir numuneyi özel bir düzenele gaz halinde yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürerek bunları kütle/yük ( $m/z$ ) oranına göre ayırma ve ayırmadan yararlanılarak da numuneyi teşhis ve tayin etme metodu olan Kütle Spektroskopisi yöntemiyle gerçekleştirilir. Kütle analizlerinde numune, kütle spektrometresi cihazında bulunan katı prop modülüne yerleştirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda gaz haline getirilerek, yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürülür. Bu numunelerin kolondan geçmesi sonucu elde edilen zamana göre kütle/yük grafiği elde edilir. Kütle/yük oranı genellikle  $m/z$  şeklinde gösterilir ve elde edilen grafiğe göre numunenin yapısı aydınlatılmaya çalışılır. Gaz kromatografisi hareketli faz şeklinde olan sabit gaz olarak kullanılan kromatografi çeşidine denir. Kromatografik ayırmada maddeler birbirine karışmayan iki faz arasında dağılmaktadırlar. Fazlardan bir tanesi hareketli diğeri ise sabit fazdır. Karışımda bulunan her maddenin hareket hızı katsayı ile birlikte belirlenmektedir. Hareketli haldeki fazda daha çok dağılıma uğrayan maddeler daha hızlı hareket etmekte iken sabit fazda ise dağılım yüksek olan maddeler daha yavaş hareket etmektedirler. Kolon adı verilen birbirlerine yakın gözenekli partiküller sabit faz olarak bilinirler. Hareketli olan faz ise bu partiküller arasında bulunan boşluğu doldurmaktadırlar. Hareketli olan fazlar kolon boyunca maddeleri sürüklemektedirler. Kolondan çıkmakta olan her bir maddenin konsantrasyon profiline pik adı verilmektedir. Piklerin oluşturmuş olduğu tabloya da “kromatogram” denir.

Gaz kromatografisi kimya alanında uçucu maddeler ile gazların analizleri ve ayrılmasında uygun bir yöntem olarak oldukça yaygın bir biçimde kabul edilmektedir. Kromatografinin en çok kullanılan kullanım alanları kantitatif analiz alanıdır. Kromatografik pik altındaki alan var olan madde miktarına karşılık gelir. Pik alanları ise genelde bir elektronik bilgisayar data sistemi yöntemi ile ölçülmektedir. Kalitatif analiz yönteminde ise maddelerin bilinmekte olan alıkonma süreleri ile karşılaştırılma yapılmaktadır. Bunla beraber yalnızca GC ile gerçekleştirilebilen kalitatif analiz yöntemi maddelerin kimlik tayini için bir başına yeterli olamaz. Başka gelişen yöntemler ile desteklenmelidir.



**Taşıyıcı Gaz:** Taşıyıcı gazın saflığı derecesinin oldukça yüksek olması dedektör hassasiyetini artırmaktadır. Dedektör (ECD-FID), Autosampler, Enjeksiyon, Kolon ve kolon fırını olmak üzere tam beş bölümden oluşur.

**Dedektör:** FID (Flame Ionization Dedector) ile ECD yani (Electron Capture Dedector) olmak üzere tam iki adet dedektör sistemi bulunmaktadır. FID; stabilite ile denemelerde yapılan tekrarlanabilirliğin oldukça yüksek olması sebebi ile en sık tercih edilen dedektör şeklidir. Kararlılığından ve yüksek hassasiyetinden dolayı en çok kullanılan dedektör yöntemidir. Ayrıca kütle akışı hızına da oldukça duyarlıdır. Kolondan çıkan organik haldeki maddeler hidrojen ateşinde yakılarak iyonlaştırılır. Ortaya çıkan pozitif yüklü iyonlar dedektörde akım farklılığına sebep olmaktadır. Meydana gelen akım birim zaman içinde ateşten geçen karbon miktarı ile doğru orantılıdır.

**GC Ünitesi:** Autosampler, Enjeksiyon, Kolon fırını, Kolon ve Dedektör (FID-ECD) olmak üzere tam beş bölümden oluşur.

**Kolon:** Kolonlar kromatografik ayırımın olduğu bölümlerdir. Farklı yöntem için farklı şekilde ve uzunlukta kolonlar sıcaklığın değişimini sağlamaktadır.

**Enjeksiyon Bloğu:** S-SL (split, splitless) ile PTV (programmable, temperature vaporizer) olmak üzere tam üç bölümden oluşur. S-SL injektörün uygulanması kolona etki ederek örnek transfer sağlamaktadır. PTV injeksiyonu ise splitless ya da spilet çalışmada enjeksiyon boyunca sıcaklığın değişmesini sağlamaktadır.

C-H bağı içermekte olan bütün bileşiklere duyarlı iken yalnızca kükürt bileşikleri azot oksitlerine, suya ve amonyağa karşı duyarsızdır. FID dedektörü ile metan, etan, propan, butan, n- butan, pentan, n-pentan ve C<sub>8</sub>'e kadar olan başka hidrokarbon gazları bileşim ve yüksek hassasiyet bakımından belirlenir.

**Elektron Yakalama Dedektörü (ECD):** Sinyal artışının yerine sinyal kaybını ölçmektedir. Taşıyıcı olan gaz genelde azot radyoaktif bir ortam içinden geçer iken iyonize olmaktadır. Hassasiyeti azotlu bileşikler ile halojenli bileşiklere karşısında yüksek hidrokarbonlara ve alkoller karşısında oldukça düşüktür. Dedektörde algılanan

bu akımın elektriksel sinyale çevrilmesinden sonra hesaplamaların rahatlıkla yapılması için ölçekli bir şerit kağıda kaydedilen cihazlardır.

Ayrılmanın net bir şekilde tekrarlanabilmesi için üç bölümün sıcaklığının ayrı ayrı kontrol edilmesi gerekir. Bunlar;

- Dedektör sıcaklığı
- Enjeksiyon bölümünün sıcaklık derecesi
- Kolon sıcaklığı

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.

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.

GC'nin endüstride oldukça çok kullanılmasının sebepleri;

- Sistemin çok fazla düşük olması buhar basıncını gösteren örneklerde dahi kullanılması
- Oldukça hızlı sonuç alınabilmesi

- Çok az düzeyde (mikrolitre) örnek gerektirmesi, izomerler de dahil oldukça karmaşık örneklerin bileşenlerine ayrılması

**Fırım:** Kolon fırını hızlı ısıtma, yüksek ısıl kararlılık ile hava sirkülasyonu ve homojen bir sıcaklık dağılımı sağlamaktadır. Bu durumda da analizin performansı ile kromatografik piklerin doğruluk derecesi artar.

Gaz kromatografi cihazı, gaz örneğinin enjektörün yardımı ya da tüpten doğrudan cihaza verilmesi için tasarlanmıştır. Serbest haldeki gazların yanı sıra tutulan (absorbe) edilen gazlarında bileşim ile miktarı belirlenir.

GC/MS çalışmaları için *Thermo Scientific DSQ II Single Quadrupole GC/MS EI 70 eV* model cihaz kullanılmış olup RT zaman dilimine göre en uygun kütle diyagramı seçilerek gerçekleştirilmiştir.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Metal-asesülfam komplekslerinin ve metal-asesülfam-nikotinamid, metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid ve metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Komplekslerin merkez atomu +3 katyonlarına bağlı olarak renkleri solgun/kırık beyazdır. Metal içi elektronik geçişler *d* grubu geçiş metallerinde olduğu gibi çok kolay olmadığından renklenme çok kısıtlı kalmaktadır.

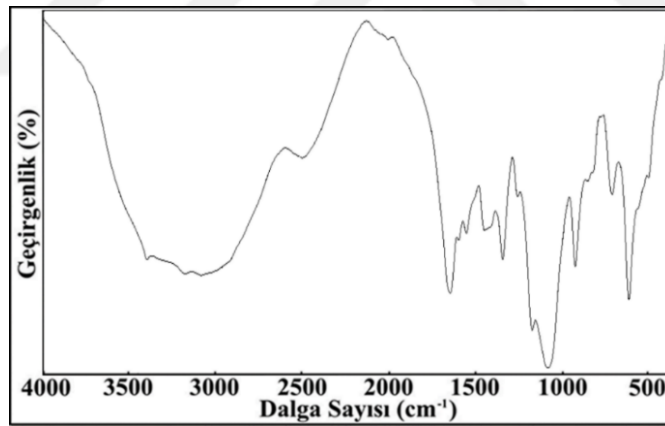
Elementel analiz sonuçlarından görüldüğü üzere deneysel değerler hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

**Çizelge 4.1.** Komplekslerin Elementel Analiz Verileri

Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	Bileşim (%)				Renk	Bozunma Sıcaklığı (°C)
			Deneysel (Teorik)					
			C	H	N	S		
[Al(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O <b>C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>AlN<sub>3</sub>O<sub>17</sub>S<sub>3</sub></b>	603.49	89	23.27 (23.88)	4.02 (3.67)	7.01 (6.96)	15.71 (15.94)	beyaz	162
[In(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O <b>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>InN<sub>3</sub>O<sub>15</sub>S<sub>3</sub></b>	655.30	91	22.19 (21.99)	3.41 (2.77)	6.47 (6.41)	14.28 (14.68)	soluk beyaz	141
[Al(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).2H <sub>2</sub> O <b>C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>AlN<sub>7</sub>O<sub>16</sub>S<sub>3</sub></b>	793.694	85	36.12 (36.32)	3.87 (3.56)	12.21 (12.35)	12.39 (12.12)	beyaz	132
[In(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O <b>C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>InN<sub>7</sub>O<sub>15</sub>S<sub>3</sub></b>	863.51	83	33.07 (33.38)	3.67 (3.03)	11.55 (11.35)	11.41 (11.14)	soluk beyaz	128
[Al(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <b>C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>AlN<sub>7</sub>O<sub>14</sub>S<sub>3</sub></b>	869.88	72	43.88 (44.18)	4.97 (4.63)	11.36 (11.27)	10.87 (11.06)	beyaz	135
[In(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <b>C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>InN<sub>7</sub>O<sub>14</sub>S<sub>3</sub></b>	957.71	70	39.75 (40.13)	4.63 (4.21)	10.11 (10.24)	10.27 (10.04)	soluk beyaz	135
[Al(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O <b>C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>AlN<sub>7</sub>O<sub>15</sub>S<sub>3</sub></b>	927.87	69	46.27 (46.60)	4.13 (3.69)	10.47 (10.57)	10.81 (10.37)	beyaz	135
[In(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O <b>C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>InN<sub>7</sub>O<sub>14</sub>S<sub>3</sub></b>	997.69	66	43.02 (43.34)	3.93 (3.23)	10.05 (9.83)	9.33 (9.64)	soluk beyaz	135

## 4.2. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Çalışmaları

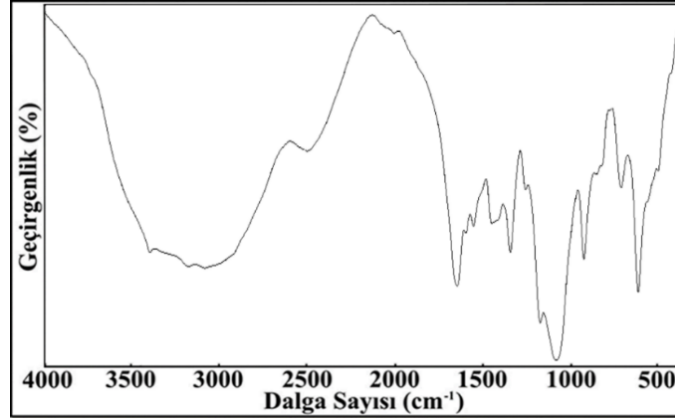
Sentezlenen M-asesülfam ve M-asesülfam-nikotinamid (M: Al, In) komplekslerinin 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR spektrumları incelenmiş ve karakteristik titreşimler belirlenerek bu titreşimler ile komplekslerin yapıları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Komplekslerin koordinasyon özellikleri 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 açıklanmaya çalışılmıştır. Literatürde asesülfamat ligandına benzer ligandların (sakkarin) metal komplekslerinde sülfonil grubunun asimetric ve simetric titreşimleri arasındaki fark 140  $\text{cm}^{-1}$  civarındadır. 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C-H titreşimleri bulunmaktadır. S (C-N-S) ve as(C-N-S) gerilme titreşimlerine ait keskin bant sırasıyla 1364 ve 941  $\text{cm}^{-1}$  olduğu belirtilmektedir (Yılmaz ve ark., 2001, 2002; Topçu ve ark., 2002).



Şekil 4.1. Potasyum asesülfamın (K-ace) FT-IR spektrumu

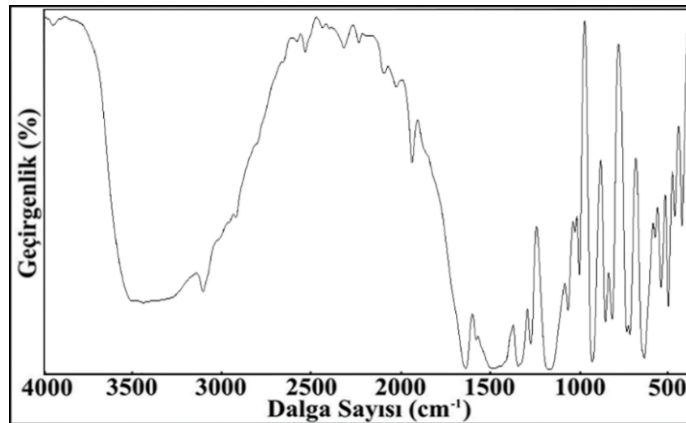
Potasyum asesülfamın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1), 3174  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2924  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H ( $\text{CH}_3$ ) gerilme titreşimi, 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil grubuna (C=O) ait gerilme titreşimi, 1588  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C çifte bağına ait titreşim, 1360  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-N-S grubuna ait simetric, 939  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise asimetric gerilme titreşimi, 1290  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{SO}_2$  grubuna ait asimetric, 1172  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise simetric gerilme titreşimi görülmektedir.

#### 4.2.1. Metal-asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları



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

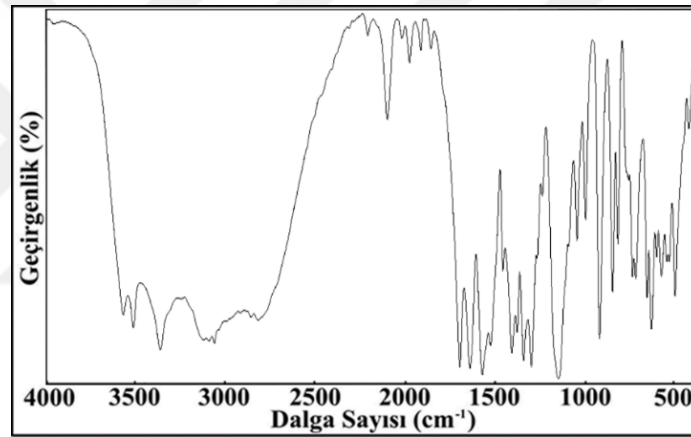
$[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2.'de verilmiştir.  $3560\text{ cm}^{-1}$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla  $3408\text{ cm}^{-1}$  ve  $3096\text{ cm}^{-1}$ 'dir.  $1660_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$  pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise  $1467\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla  $1187\text{ cm}^{-1}$  ve  $1289\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1322\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken,  $939\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.



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

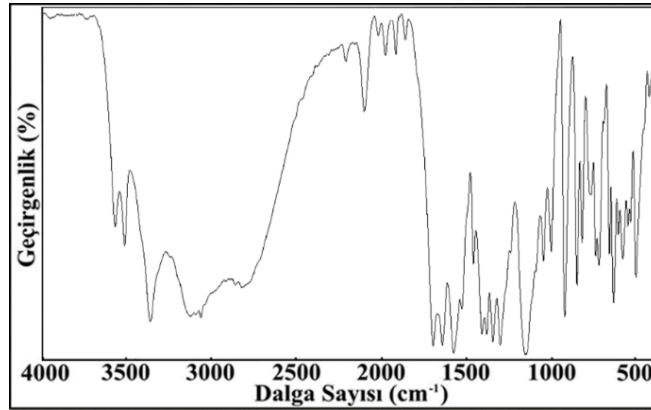
[In(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S).H<sub>2</sub>O kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.3.'te verilmiştir. 3560 cm<sup>-1</sup> ve 3380 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3451 cm<sup>-1</sup> ve 3117 cm<sup>-1</sup>'dir. 1650<sub>(ace)</sub> cm<sup>-1</sup> piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C=C gerilmesi ise 1499 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1182 cm<sup>-1</sup> ve 1286 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1331 cm<sup>-1</sup>'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 943 cm<sup>-1</sup>'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

#### 4.2.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları



Şekil 4.4. [Al(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S).2H<sub>2</sub>O kompleksine ait FT-IR spektrumu

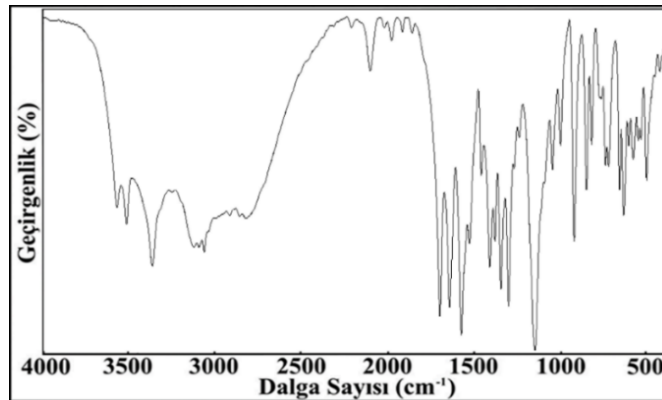
[Al(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S).2H<sub>2</sub>O kompleksinin FT-IR spektrumu Şekil 4.4.'de verilmiştir. 3560 cm<sup>-1</sup> ve 2850 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden, 3521 cm<sup>-1</sup> bandı NH<sub>2</sub> grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3372 cm<sup>-1</sup> ve 3131 cm<sup>-1</sup>'dir. 1655<sub>(ace)</sub> cm<sup>-1</sup> piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. N-H eğilme titreşimleri 1586 cm<sup>-1</sup>'de pik vermiştir. C=C eğilmesi ise 1540 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1162 cm<sup>-1</sup> ve 1323 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1311 cm<sup>-1</sup>'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 935 cm<sup>-1</sup>'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



**Şekil 4.5.**  $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait FT-IR Spektrumu

$[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.5.'te verilmiştir.  $3650\text{ cm}^{-1}$  ve  $3150\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır.  $3517\text{ cm}^{-1}$  bandı  $\text{NH}_2$  grubuna ait N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla  $3370\text{ cm}^{-1}$  ve  $3133\text{ cm}^{-1}$ 'dir  $1654_{(\text{ace})}\text{ cm}^{-1}$  piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. N-H eğilme titreşimleri  $1588\text{ cm}^{-1}$ 'de pik vermiştir. C=C gerilmesi ise  $1540\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla  $1165\text{ cm}^{-1}$  ve  $1314\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1321\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken,  $934\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik gerilme titreşimi gözlenmiştir.

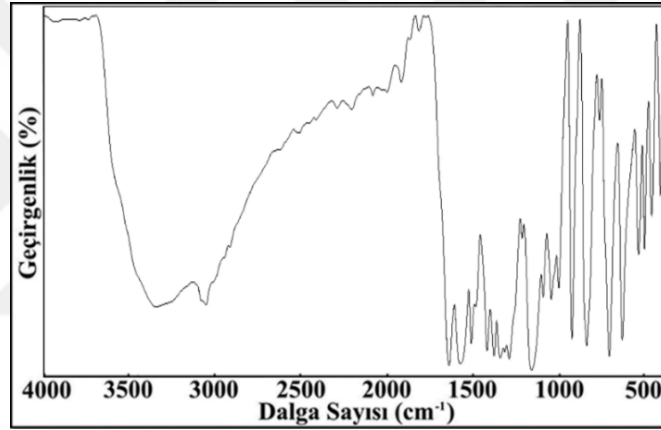
#### 4.2.3. Metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları



**Şekil 4.6.**  $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksine ait FT-IR spektrumu



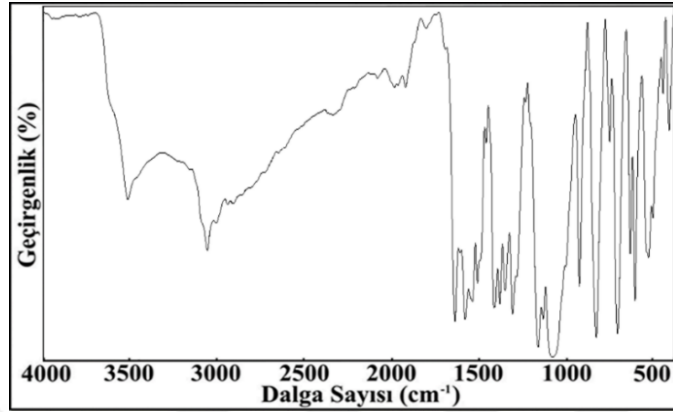
[Al(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S) kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.6.'da verilmiştir. 3550 cm<sup>-1</sup> ve 3150 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3406 cm<sup>-1</sup> ve 3063 cm<sup>-1</sup>'dir. 1652<sub>(ace)</sub> cm<sup>-1</sup> pikleri karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. C=C gerilmesi ise 1554 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1173 cm<sup>-1</sup> ve 1319 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1309 cm<sup>-1</sup>'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 938 cm<sup>-1</sup>'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 4.7. [In(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S) kompleksine ait FT-IR spektrumu

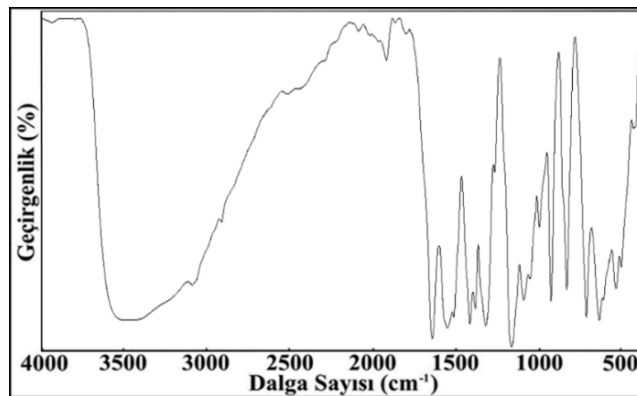
[In(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S) kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir. 3600 cm<sup>-1</sup> ve 3050 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3401 cm<sup>-1</sup> ve 3066 cm<sup>-1</sup>'dir. 1650<sub>(ace)</sub> cm<sup>-1</sup> piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C=C gerilmesi ise 1549 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1175 cm<sup>-1</sup> ve 1321 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1310 cm<sup>-1</sup>'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 938 cm<sup>-1</sup>'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

#### 4.2.4. Metal-Asesülfam-1,10-fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları



**Şekil 4.8.**  $[Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksine ait FT-IR spektrumu

$Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir.  $3650\text{ cm}^{-1}$  ve  $2900\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla  $3438\text{ cm}^{-1}$  ve  $3098\text{ cm}^{-1}$ 'dir.  $1654_{(ace)}\text{ cm}^{-1}$  piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C=C gerilmesi ise  $1429\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla  $1178\text{ cm}^{-1}$  ve  $1280\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1333\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken,  $941\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.



**Şekil 4.9.**  $[In(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 2H_2O$  kompleksine ait FT-IR spektrumu

[In(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.9.'da verilmiştir. 3550 cm<sup>-1</sup> ve 3950 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar O-H gerilme piklerinden kaynaklıdır. Aromatik C-H ve C=C gerilme pikleri sırasıyla 3350 cm<sup>-1</sup> ve 3064 cm<sup>-1</sup>'dir. 1651<sub>(ace)</sub> cm<sup>-1</sup> piki karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimine aittir. C=C gerilmesi ise 1431 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. Sülfonil grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1173 cm<sup>-1</sup> ve 1301 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1329 cm<sup>-1</sup>'de C-N-S simetrik gerilme titreşimi gözlenirken, 939 cm<sup>-1</sup>'de asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir.

Çizelge 4.2.'de metal-asesülfam ve metal-asesülfam karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumlarına ait değerler verilmiştir.

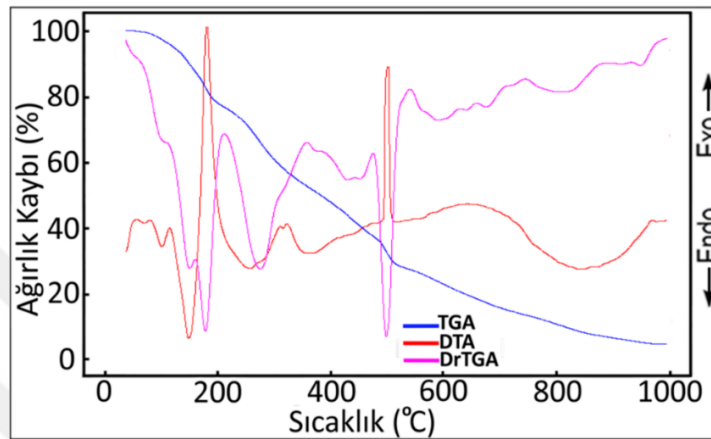
**Çizelge 4.2.** Metal-Asesülfam ve Metal-Asesülfam Karışık Ligandlı Komplekslerin IR Spektrumları

Gruplar	Al-ace	In-ace	Al-ace-na	In-ace-na	Al-ace-dena	In-ace-dena	Al-ace-phen	In-ace-phen
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3560-2850	3560-3380	3650-2850	3650-3150	3550-3150	3600-3050	3650-2900	3550-2950
$\nu_{\text{ger}}(\text{N-H})$	-	-	3521	3517	-	-	-	-
$\nu(\text{C-H})$	3408	3451	3372	3370	3406	3401	3438	3350
$\nu(\text{C=O})_{\text{ace}}$	1660	1650	1655	1654	1652	1650	1654	1651
$\nu_{\text{g}}(\text{N-H})$	-	-	1586	1588	-	-	-	-
$\nu(\text{C=C})$	1467	1499	1540	1540	1554	1549	1429	1431
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{ace}}$	1357	1356	1357	1357	1363	1364	1395	1395
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{pyrd}}$	-	-	1393	1393	1394	1394	1402	1401
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)/\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1289/1187	1286/1182	1314/1162	1314/1165	1319/1173	1321/1175	1280/1178	1301/1173
$\nu_{\text{as-s}}$	102	104	152	149	146	146	102	138
$\nu(\text{ring})$	1098-827	1078-831	1061-834	1060-833	1090-840	1093-842	1066-846	1059-852
$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})/\nu_{\text{as}}(\text{CNS})_{\text{ace}}$	1322/939	1331/943	1323/935	1321/934	1309/938	1310/938	1333/941	1329/939
$\nu(\text{C-N})$	1007-727	1015-732	1013-735	1014-734	1014-723	1016-721	1012-728	1015-721
$\nu(\text{M-N})_{\text{ace}}$	629	653	649	649	620	621	625	599
$\nu(\text{M-N})_{\text{pyrd}}$	-	-	673	673	645	648	651	646
$\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}}$	512	518	516	516	516	519	519	517
$\nu(\text{M-O})_{\text{ace}}$	-	-	-	-	-	-	480	482

### 4.3. Termal Analiz Çalışmaları

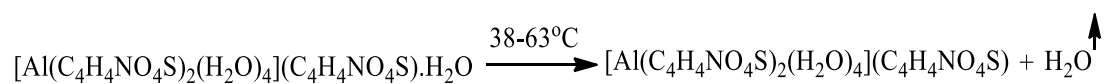
Sentezlenen komplekslerin yapılarının termal analiz verileri aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılmıştır.

#### 4.3.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri

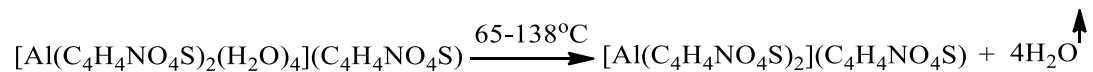


Şekil 4.10.  $[Al(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S).H_2O$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

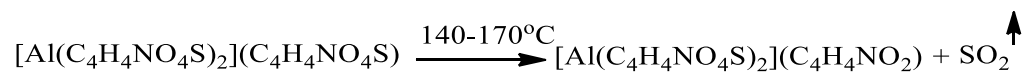
Al(III) tek ligandlı (I) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 7 basamakta bozunduğu görülmektedir.  $[Al(ace)_2(H_2O)_4](acs).H_2O$  kompleksinin termal analiz eğrisinde birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



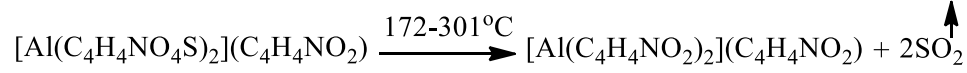
65-138 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen ikinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



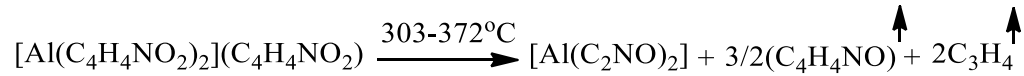
140-170°C sıcaklık aralığında tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozularak içerisindeki  $SO_2$  ortamdan uzaklaşmaktadır.



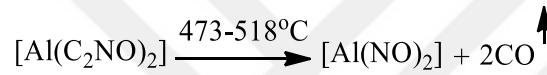
172-301°C sıcaklık aralığına karşılık gelen 4. adımda birincil koordinasyon küresindeki asesülfam ligandı bozunarak SO<sub>2</sub> ortamdan uzaklaşmıştır.



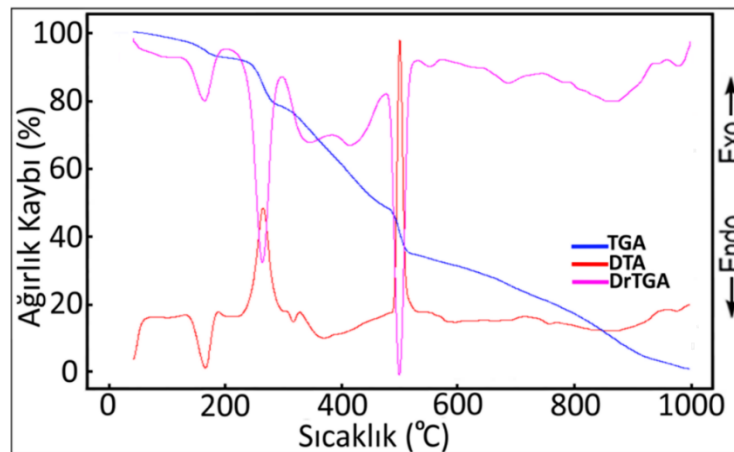
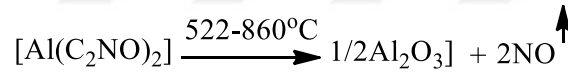
303-372 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 5. adımda 1,5 mol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub> iyonu ve 2 mol C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> ortamdandan uzaklaşmaktadır.



473-518 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 6. adımda 2 mol CO uzaklaşmaktadır.

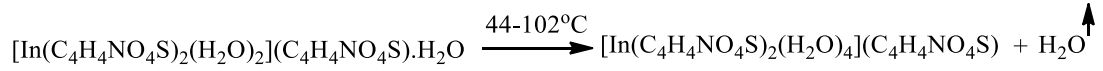


522-860 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen 7. Adımda 2 mol NO uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiği kalmaktadır.

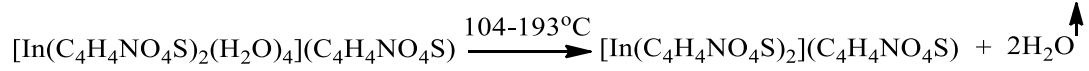


**Şekil 4.11.** [In(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S).H<sub>2</sub>O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

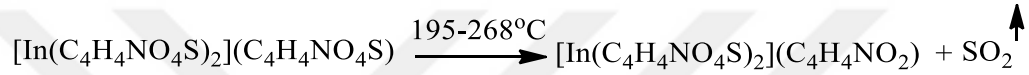
In(III) tek ligandlı (II) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 7 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



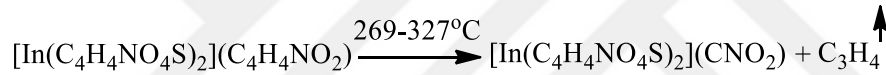
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



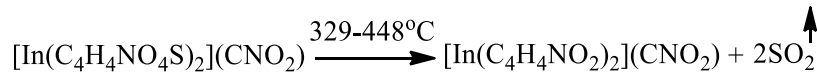
Üçüncü bozunma basamağında tamamlayıcı ligand olan asesülfam ligandı bozularak 1 mol SO<sub>2</sub> gaz çıkışı gözlenmiştir.



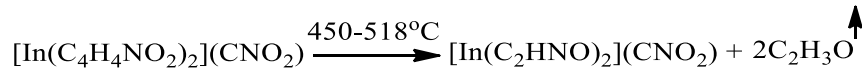
Dördüncü bozunma basamağında 1 mol C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> yapıdan uzaklaşmaktadır.



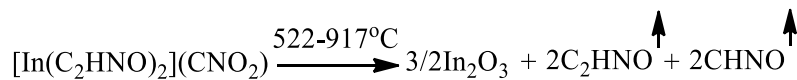
Beşinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisinde metale koordine kovalent bağlarla bağlanmış olan asesülfam ligandı da bozularak 2 mol SO<sub>2</sub> çıkışı gözlenmiştir.



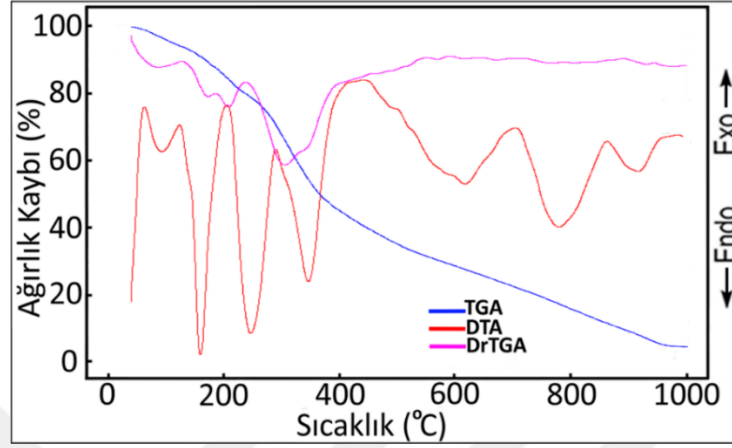
Altıncı bozunma basamağında 2 mol C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır.



Yedinci ve son bozunma basamağında ise 2'şer mol C<sub>2</sub>HNO ve CHNO bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır. Son ürün olarak geriye 1,5 mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kalmıştır.

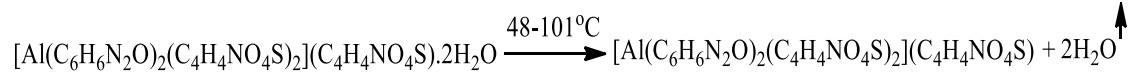


### 4.3.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri

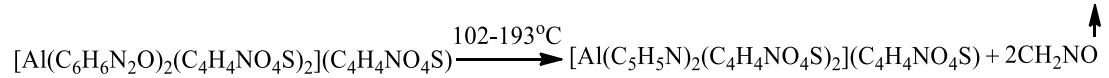


Şekil 4.12.  $[Al(C_6H_6N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S).2H_2O$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

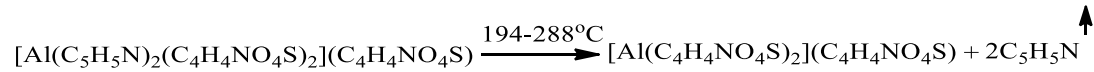
Al(III) karışık ligandlı (III) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 5 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



İkinci aşamada ise koordinasyon küresi içindeki nikotinamid ligandı bozunarak 2 mol  $CH_2NO$  çıkışı gözlenmiştir.

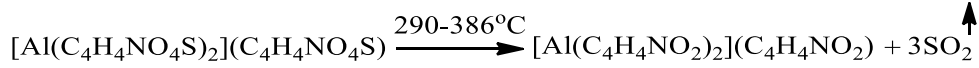


Üçüncü aşamada koordinasyon küresi içerisinde son kalan 2 mol  $C_5H_5N$  tamamen bozunarak yapıdan ayrılmıştır.

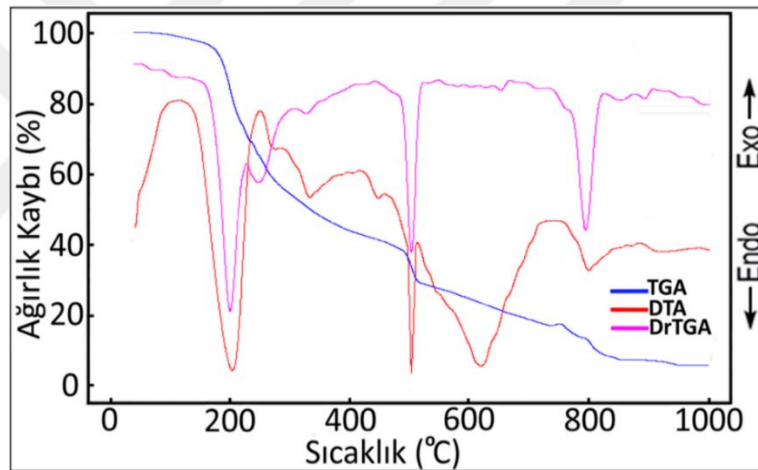
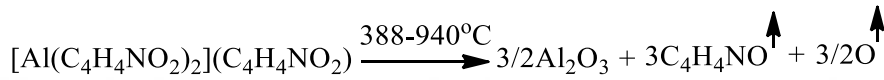




Dördüncü aşamada birincil koordinasyon küresine metale kovalent bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı birlikte bozunarak reaksiyonun sonunda toplamda 3 mol SO<sub>2</sub> gaz çıkışı gözlenmiştir.

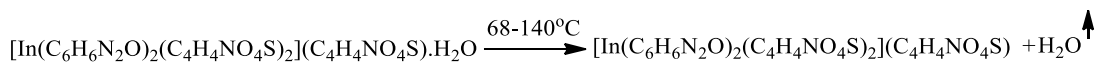


Beşinci ve son aşamada ise tüm ligandlardan toplamda 3 mol C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO uzaklaşarak son ürün olarak 1,5 mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kalmıştır.

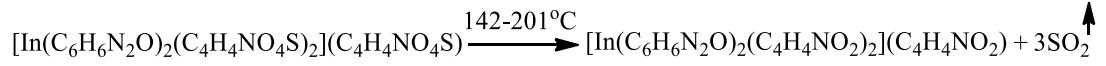


**Şekil 4.13.**  $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

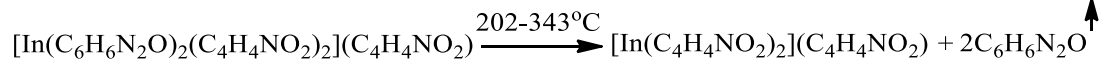
In(III) karışık ligandlı (IV) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında ilk aşama hidrat suyunun uzaklaşmasıdır.



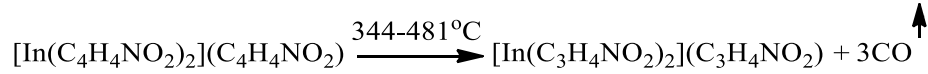
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki ve tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandları bozunmuştur. Reaksiyon sonunda toplamda 3 mol SO<sub>2</sub> gazı bozunma ürünü olarak ortamdaki uzaklaşmıştır.



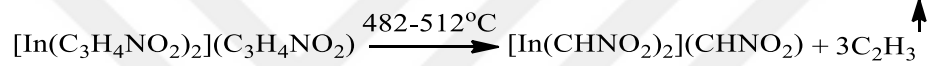
Üçüncü bozunma basamağında 2 mol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  yapıdan uzaklaşmaktadır.



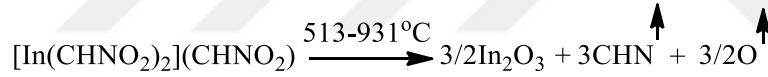
Dördüncü bozunma basamağında 3 mol CO yapıdan uzaklaşmaktadır.



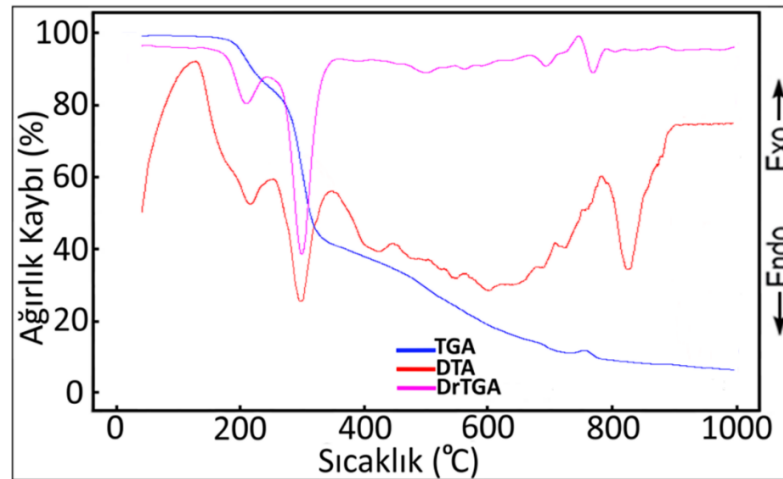
Beşinci bozunma basamağında 3 mol  $\text{C}_2\text{H}_3$  yapıdan uzaklaşmaktadır.



Altıncı ve son bozunma basamağında ise 3 mol CHN ve 1,5 mol oksijen gazı açığa çıkarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan son ürün 1,5 mol  $\text{In}_2\text{O}_3$ 'tür.

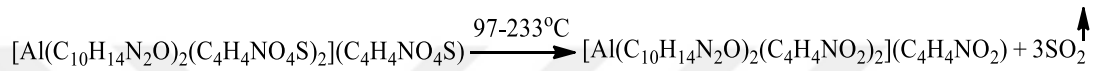


#### 4.3.3. Metal-Asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri

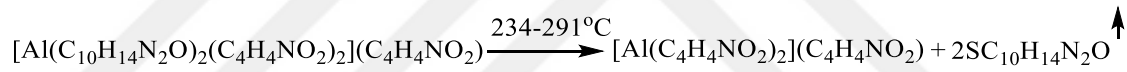


**Şekil 4.14.**  $[Al(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

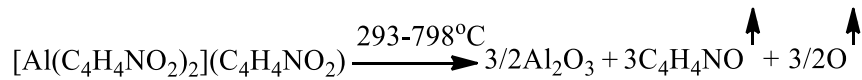
Al(III) karışık ligandlı (V) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan asesülfam ligandı ve tamamlayıcı olan diğer asesülfam ligandı bozularak reaksiyondan toplamda 3 mol  $SO_2$  çıkışı gözlenmiştir.

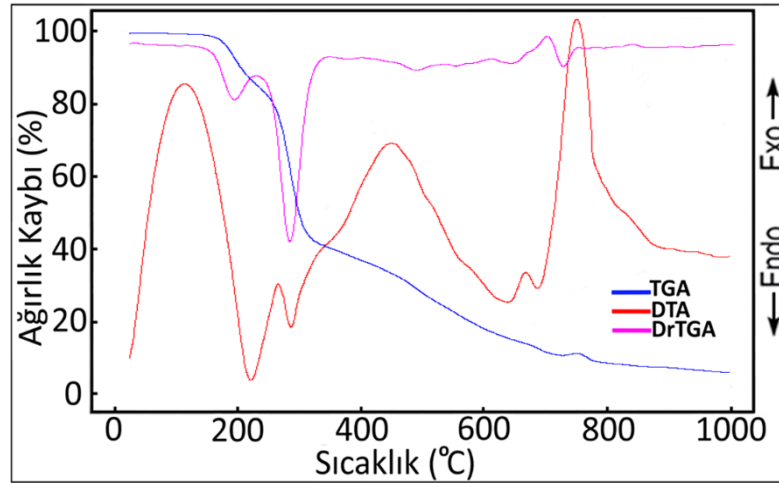


İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış olan *N,N*-dietilnikotinamid ligandı tamamen bozularak 2 mol  $C_{10}H_{14}N_2O$  bozunma ürünü olarak ayrılmaktadır.



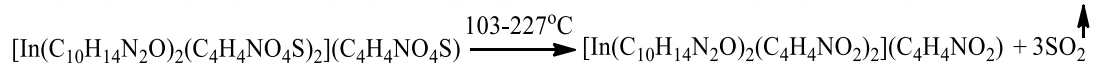
Üçüncü bozunma basamağında ise alüminyuma koordine kovalent bağlarla bağlanmış ligandlar bozularak 3 mol  $C_4H_4NO$  ve 1,5 mol oksijen reaksiyondan ayrılmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye 1,5 mol  $Al_2O_3$  kalmıştır.



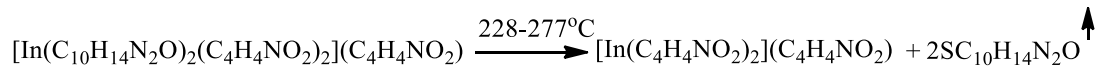


**Şekil 4.15.**  $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

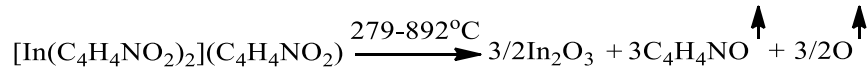
In(III) karışık ligandlı (VI) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış tamamlayıcı iyon olan asesülfam ligandı bozunarak 3 mol  $\text{SO}_2$  gaz çıkışı gözlenmiştir.



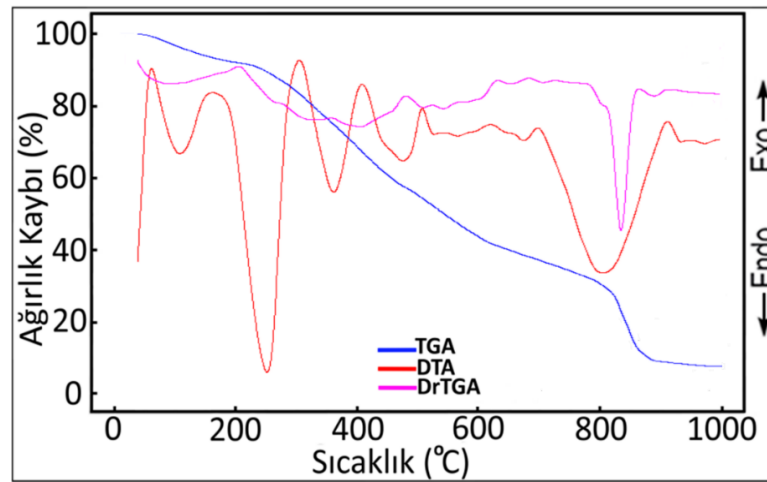
İkinci bozunma basamağında 2 mol  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  bozunarak açığa çıkmaktadır.



Üçüncü ve son bozunma basamağında ise 3 mol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$  ve 1,5 mol oksijen gazı ortamdaki uzaklaşmıştır. Kalan son ürün  $\text{In}_2\text{O}_3$ 'tür.



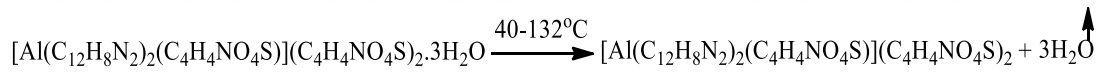
#### 4.3.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri



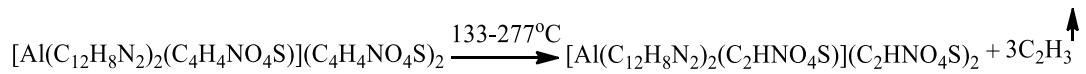
Şekil 4.16.  $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Al(III) karışık ligandlı (VII) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir.

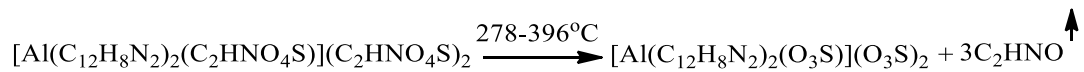
Birinci bozunma basamağında ilk aşama yapıya bağlı 3 mol hidrat suyunun yapıdan uzaklaştırılmasıdır.



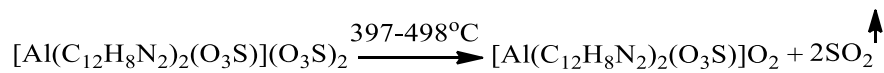
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış asesülfam ligandı bozunarak bozunma ürünü olarak 3 mol  $\text{C}_2\text{H}_3$  yapıdan uzaklaşmaktadır.



Üçüncü bozunma basamağında 3 mol  $\text{C}_2\text{HNO}$  yapıdan uzaklaşmaktadır.



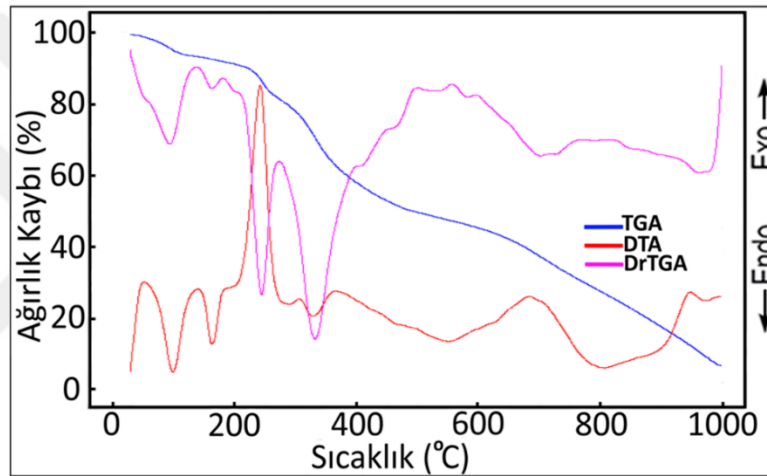
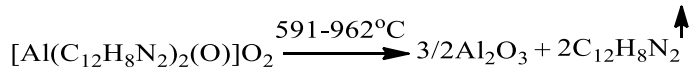
Dördüncü bozunma basamağında 2 mol  $\text{SO}_2$  gazı açığa çıkmaktadır.



Beşinci bozunma basamağında 1 mol SO<sub>2</sub> ve 1,5 mol oksijen gazları bozunma ürünü olarak açığa çıkmaktadır.

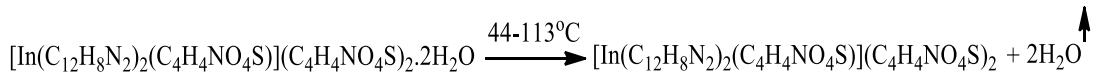


Altıncı ve son basamakta ise 2 mol C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> komple bozunarak yapıdan uzaklaşmıştır. Kalan son ürün 1,5 mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmuştur.

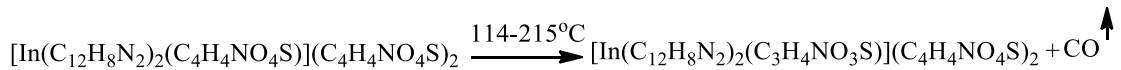


**Şekil 4.17.** [In(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)](C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

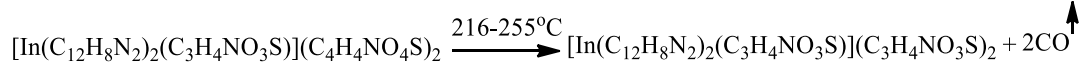
In(III) karışık ligandlı (VIII) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 6 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci bozunma basamağında ilk olarak yapıdaki 2 mol hidrat suyu uzaklaşmaktadır.



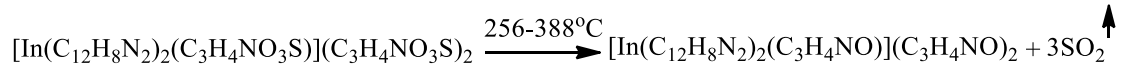
İkinci bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki merale koordine kovalent bağlarla bağlı olan asesülfam ligandı bozunmuştur. 1 mol CO açığa çıkmıştır.



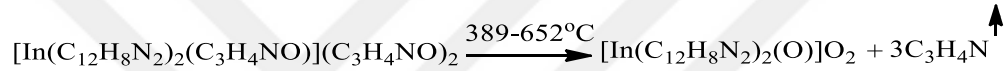
Üçüncü bozunma basamağında tamamlayıcı ligand olan asesülfam ligandı bozunarak 2 mol CO yapıdan uzaklaşmaktadır.



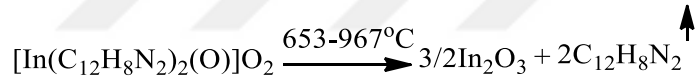
Dördüncü bozunma basamağında 3 mol SO<sub>2</sub> gaz çıkışı gözlenmiştir.



Beşinci bozunma basamağında 3 mol C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N yapıdan uzaklaştırılmıştır.



Altıncı ve son bozunma basamağında ise 2 mol C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> yapıdan tamamen ayrılmıştır. Son kalan ürün 1,5 mol In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür.



Çizelge 4.3'te metal-asesülfam, metal-asesülfam-nikotinamid, metal-asesülfam /N,N-dietilnikotinamid ve metal-asesülfam-1,10 fenantrolin içeren karışık ligandlı komplekslerin termal analiz değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Metal-Asesülfam, Metal-Asesülfam-Nikotinamid, Metal-Asesülfam /*N,N*-dietilnikotinamid ve Metal-Asesülfam-1,10 Fenantrolin İçeren Karışık Ligandlı Komplekslerin Termal Analiz Verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı (%)		Kalan Ürün (%)		Bozunan Ürün	Renk
				Deneyysel	Teorik	Deneyysel	Teorik		
[Al(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> AlN <sub>3</sub> O <sub>17</sub> S <sub>3</sub> <b>603,49 g/mol</b>	1	38-63	49	H <sub>2</sub> O	3.06	2.98			beyaz
	2	65-138	79; 125	4H <sub>2</sub> O	11.27	11.93			
	3	140-170	-166	SO <sub>2</sub>	9.97	10.60			
	4	172-301	241	2SO <sub>2</sub>	21.39	21.21			
	5	303-472	345	3/2C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N O; 2C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	25.16	26.84			
	6	473-518	-498	2CO	9.28	9.65			
	7	522-860	839	2NO	8.52	8.61	7.82	8.61	1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[In(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> InN <sub>3</sub> O <sub>15</sub> S <sub>3</sub> <b>655,30 g/mol</b>	1	44-102	84	H <sub>2</sub> O	2.52	2.75			soluk beyaz
	2	104-193	147	2H <sub>2</sub> O	4.97	5.49			
	3	195-268	-254	SO <sub>2</sub>	9.77	9.78			
	4	269-327	305	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	5.98	6.11			
	5	329-448	360	2SO <sub>2</sub>	20.19	19.55			
	6	450-518	-504	2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	13.37	13.14			
	7	522-917	591; 859	2C <sub>2</sub> HNO; CHNO	21.87	22.14	20.67	21.18	1/2In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[Al(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).2H <sub>2</sub> O C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> AlN <sub>7</sub> O <sub>16</sub> S <sub>3</sub> <b>793,69 g/mol</b>	1	48-101	79	2H <sub>2</sub> O	4.80	4.54			beyaz
	2	102-193	147	2CH <sub>2</sub> NO	10.97	11.09			
	3	194-288	235	2C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	19.12	19.65			
	4	290-386	336	3SO <sub>2</sub>	24.62	24.22			



	5	388-940	611; 771; 916	3C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO ; 3/2O	33.77	34.18	5.79	6.43	1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	siyah
[In(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O	1	68-140	130	H <sub>2</sub> O	2.29	2.09				soluk beyaz
C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> InN <sub>7</sub> O <sub>15</sub> S <sub>3</sub> <b>863,51 g/mol</b>	2	142-201	183	3SO <sub>2</sub>	22.62	22.26				
	3	202-343	221; 295	2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	28.24	28.29				
	4	344-481	430	3CO	9.86	9.73				
	5	482-512	491	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	8.95	9.38				
[Al(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)	1	97-233	178	3SO <sub>2</sub>	21.19	22.09				beyaz
C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> AlN <sub>7</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> <b>869,88 g/mol</b>	2	234-291	249	2C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N 2O	40.33	40.99				
	3	293-798	367; 533; 744	3C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO ; 3/2O	31.61	31.18	5.02	5.86	1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	siyah
[In(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> ] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)	1	103-227	198	3SO <sub>2</sub>	20.08	20.07				soluk beyaz
C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> InN <sub>7</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> <b>957,71 g/mol</b>	2	228-277	261	2C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N 2O	36.97	37.22				
	3	279-892	297; 611; 653; 745	3C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO ; 3/2O	27.63	28.32	13.88	14.50	1/2In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	siyah
[Al(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)] (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	1	40-132	88	3H <sub>2</sub> O	5.37	5.87				beyaz
C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> AlN <sub>7</sub> O <sub>15</sub> S <sub>3</sub> <b>927,87 g/mol</b>	2	133-277	234	3C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	8.62	8.73				
	3	278-396	345	3C <sub>2</sub> HNO	17.58	17.80				
	4	397-498	461	2SO <sub>2</sub>	13.25	13.80				
	5	500-590	552	SO <sub>2</sub> ; 3/2O	9.87	9.60				

	6	591-962	662; 795	2C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	38.47	38.84	4.93	5.50	1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	siyah
[In(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S)]	1	44-113	92	2H <sub>2</sub> O	4.02	3.61				soluk beyaz
(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> S) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O										
C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> InN <sub>7</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub>	2	114-215	156	CO	2.83	2.81				
<b>997,69 g/mol</b>	3	216-255	237	2CO	5.58	5.62				
	4	256-388	324	3SO <sub>2</sub>	18.92	19.26				
	5	389-652	464; 551	3C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	16.12	16.26				
	6	653-967	807; 914	2C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	38.42	38.59	12.28	13.92	1/2In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	siyah

#### 4.4. Erime Noktası Tayini Çalışmaları

Erime noktası tayin cihazı ile bileşiklerin bozunma sıcaklıkları tespit edilerek komplekslere ait erime noktaları ve gözlemlenen değişimler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Potasyum Asesülfam ve Komplekslerin Erime Noktaları

Bileşik	Sıcaklık (°C)	Gözlenen Olay
Potasyum Asesülfam (K-ace)	225	Erime
[Al(ace) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ace).H <sub>2</sub> O	162	Kararma/Bozunma
[In(ace) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ace).H <sub>2</sub> O	141	Kararma/Bozunma
[Al(na) <sub>2</sub> (ace) <sub>2</sub> ](ace).2H <sub>2</sub> O	132	Kararma/Bozunma
[In(na) <sub>2</sub> (ace) <sub>2</sub> ](ace).H <sub>2</sub> O	128	Kararma/Bozunma
[Al(dena) <sub>2</sub> (ace) <sub>2</sub> ](ace)	135	Kararma/Bozunma
[In(dena) <sub>2</sub> (ace) <sub>2</sub> ](ace)	135	Kararma/Bozunma
[Al(phen) <sub>2</sub> (ace)](ace) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	135	Kararma/Bozunma
[In(phen) <sub>2</sub> (ace)](ace) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	135	Kararma/Bozunma

#### 4.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışmaları

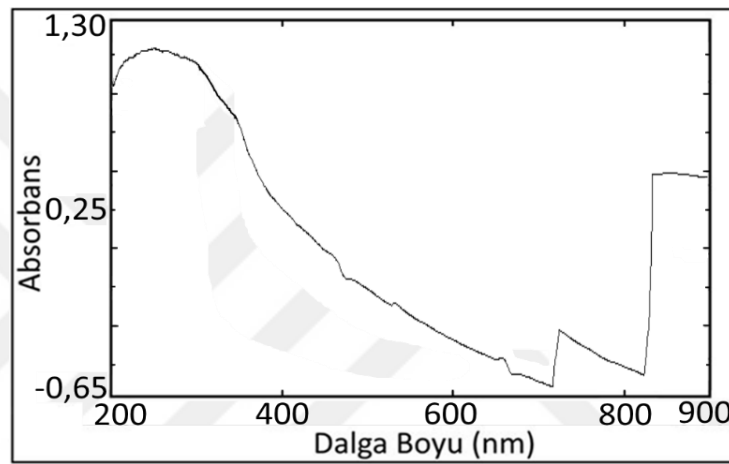
Sentezlenen metal-asesülfam tek ligandlı ve metal-asesülfam-nikotinamid, metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid ve metal-asesülfam-1,10-fenantrolin içeren karışık ligandlı komplekslerin yapılarının 200-900 nm aralığında kaydedilen UV-Vis spektrumları aşağıdaki gibidir.

III A grubu 3+ katyonik yük değerliğine sahip metal iyonlarının kaydedilen katı hal UV-VIS spektroskopik eğrileri incelendiğinde metallerin bant geçiş bölgelerine denk gelen 750-400 nm aralığında belirgin bir pik gözlenmemiştir. 3+ katyonik yükseltgenme basamağında toprak elementlerinin UV ışık altında yarılmaya uğrayan *d* orbitalleri herhangi bir yarılmaya uğramadıklarından geçiş metallerinde 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.

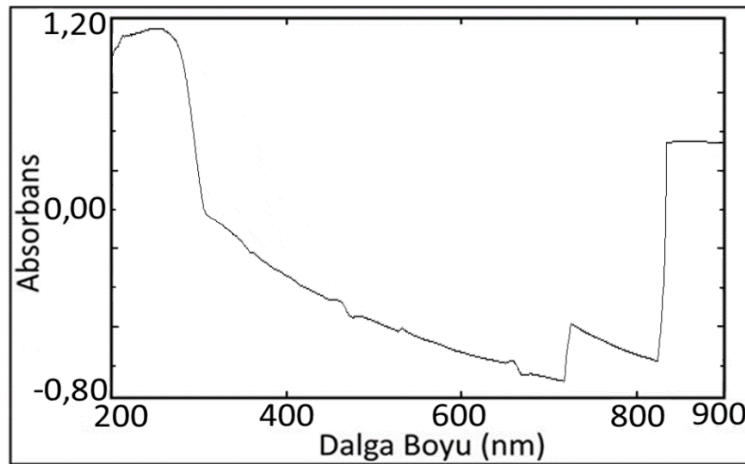
Tüm metal komplekslerin spektrumları incelendiğinde 300-200 nm bölgesinde ortaya çıkan şiddeti yüksek ancak sayısal olarak değerlendirilebilecek piklerin (M-L) metalden ligandlara elektron geçişlerine ait olabileceği varsayılmaktadır.

#### 4.5.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri

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



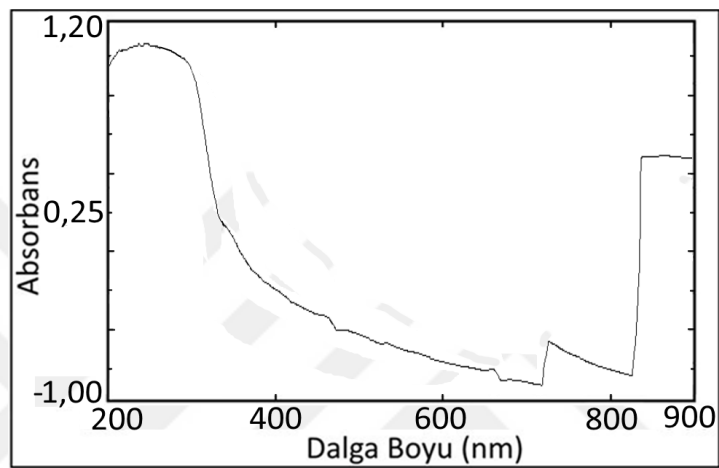
Şekil 4.18.  $[Al(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S).H_2O$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu



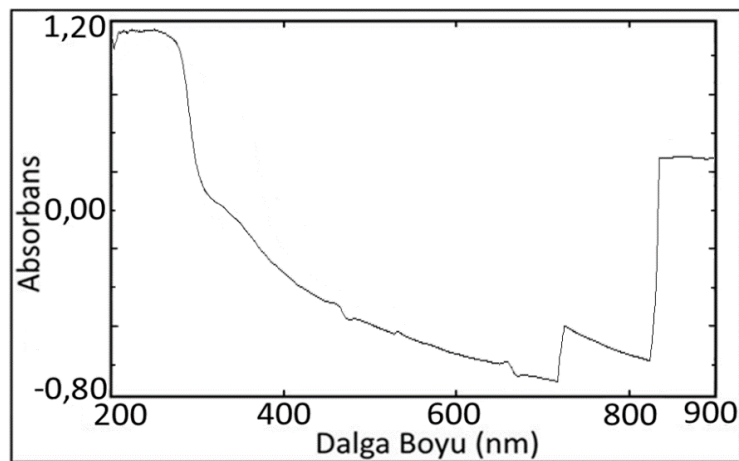
Şekil 4.19.  $[In(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu

#### 4.5.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri

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



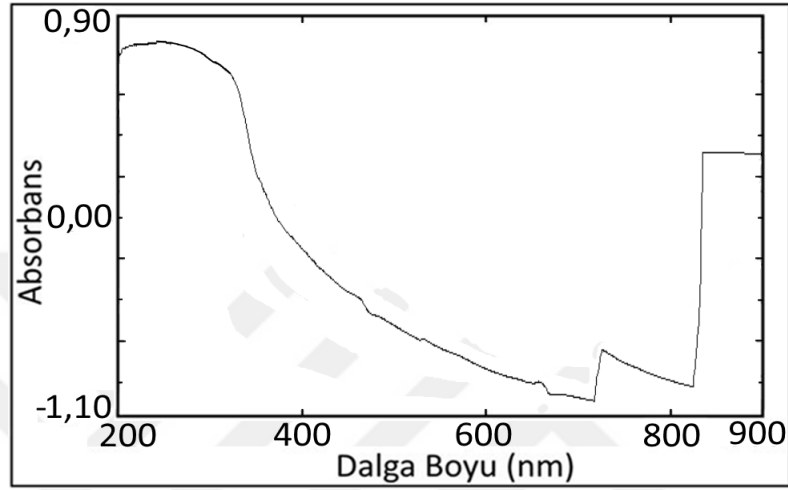
Şekil 4.20.  $[Al(C_6H_6N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S).2H_2O$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu



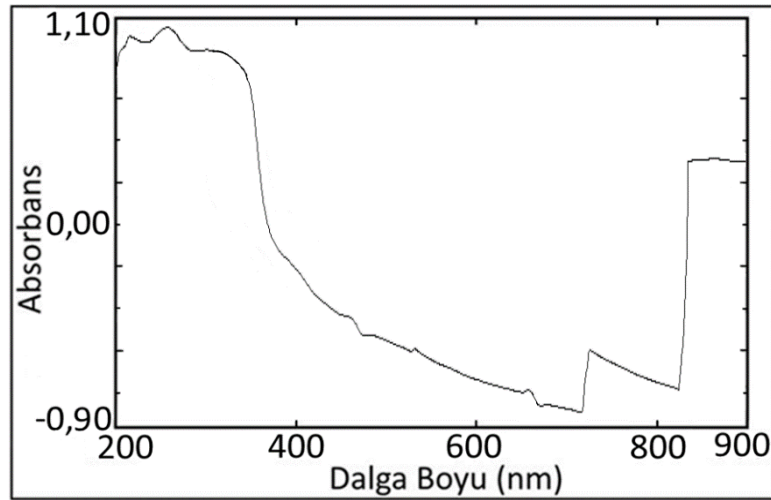
Şekil 4.21.  $[In(C_6H_6N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S).H_2O$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu

### 4.5.3. Metal-Asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri

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



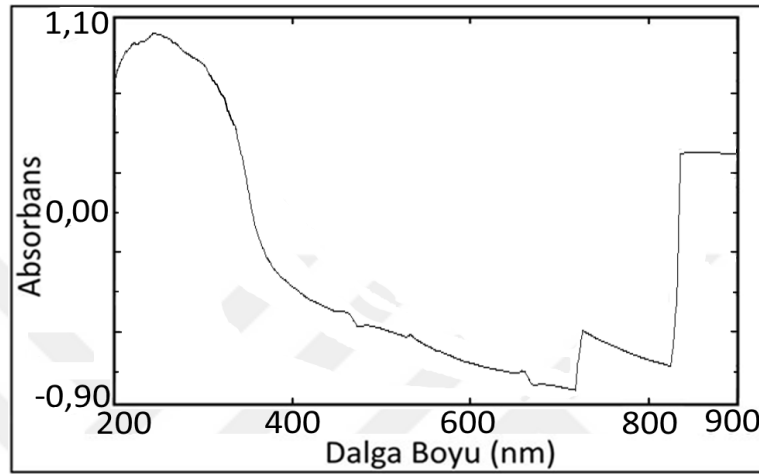
Şekil 4.22.  $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu



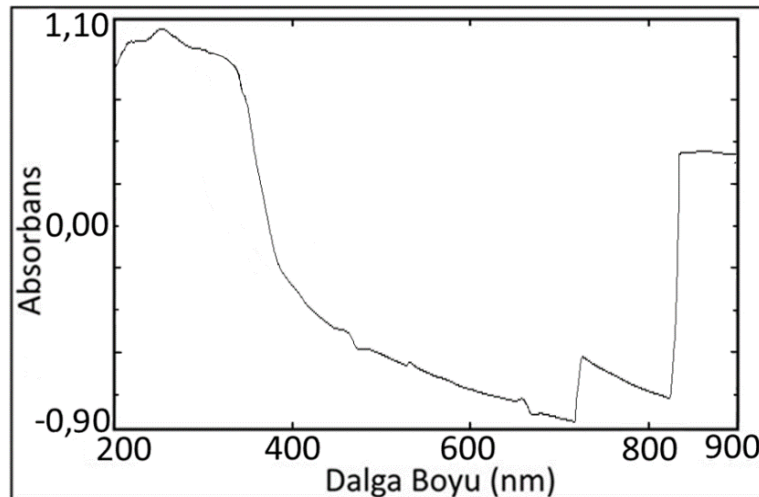
Şekil 4.23.  $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu

#### 4.5.4. Metal-Asesülfam-1,10-Fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerinin UV Spektroskopisi Verileri

Sentezlenen metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin yapılarının 200-900 nm aralığında kaydedilen UV-Vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.24.  $[Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4.25.  $[In(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 2H_2O$  kompleksine ait UV-Vis Spektrumu

#### 4.6. Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Çalışmaları

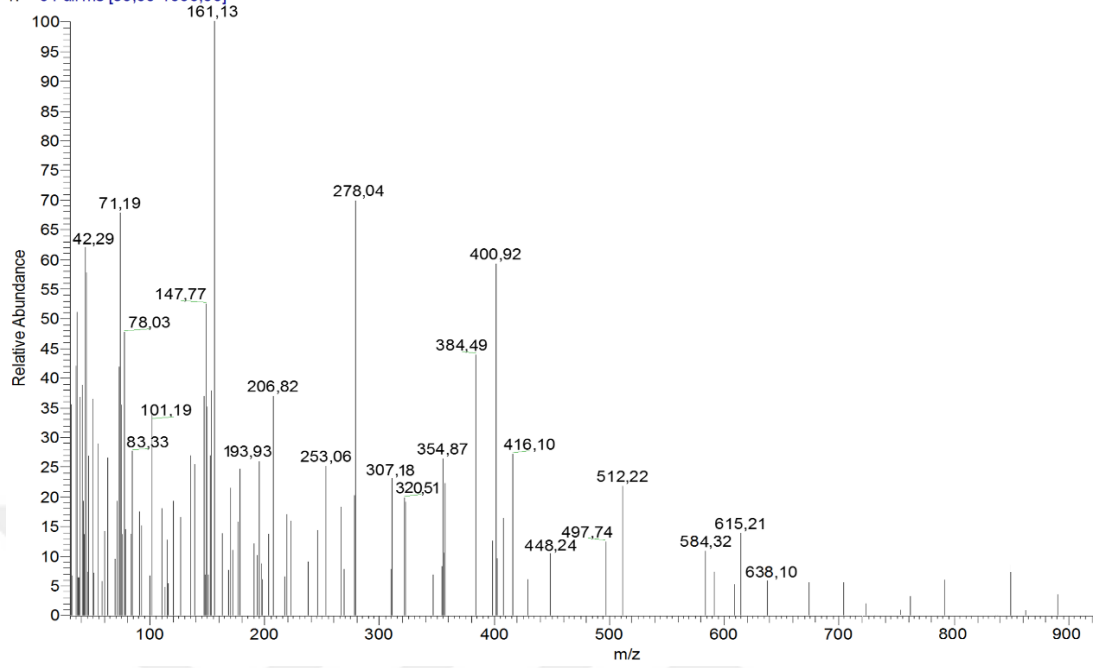
Metal-asesülfam tek ve metal-asesülfam-nikotinamid, metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid ve metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerinin termal analiz eğrileri incelendiğinde komplekslerin bozunmalarının benzer olduğu görülmektedir. Bozunmalar deakuasyon ile başlamakta, asesülfamato ligandlarının SO veya SO<sub>2</sub> vererek bozunmasıyla devam etmektedir. Bu komplekslerin kütle spektrumları incelendiğinde de benzer sonuçlar görülmektedir. Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerinden farklı olarak metal-asesülfam-nikotinamid, metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid ve metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerinde de nikotinamid, *N,N*-dietilnikotinamid ve 1,10-fenantrolin ligandlarının uzaklaşmasından kaynaklanan pikler de bulunmaktadır. Genel anlamda kütle spektrumlarında çok fazlı bozulmalar görülmekle beraber, spektrumlarda en belirgin görülen pikler açıklanmaya çalışılacaktır. Saf asesülfam ligandı içeren metal komplekslerin 0-1000 m/z aralığında çalışılan spekturumda moleküllerin moleküler iyon piklerine ait olduğu düşünülen Al(III)-ace kompleksi için 638,10; In(III)-ace kompleksi için 636,32 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 bozunma ürünü Al(III) için pikler yaklaşık 100-101; In(III) için yaklaşık 276 m/z bölgelerinde ortaya çıkmıştır. *N,N*-dietilnikotinamid ligandı için 177, 1,10-fenantrolin için 179 m/z bölgesinde pikler ortaya çıkmıştır.

##### 4.6.1. Metal-Asesülfam Tek Ligandlı Komplekslerine Ait Kütle Spektrumları

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de  $[Al(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S).H_2O$  ve  $[In(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_2](C_4H_4NO_4S)$ . H<sub>2</sub>O komplekslerinin kütle spektrumu verilmiştir. Komplekslerin moleküler iyon pikleri dikkate alınarak parçalanmalarına ait muhtemel bozunma ürünlerine atfedilebilecek formülasyonlar Şekil 4.28 ve 4.29’da gösterilmiştir.

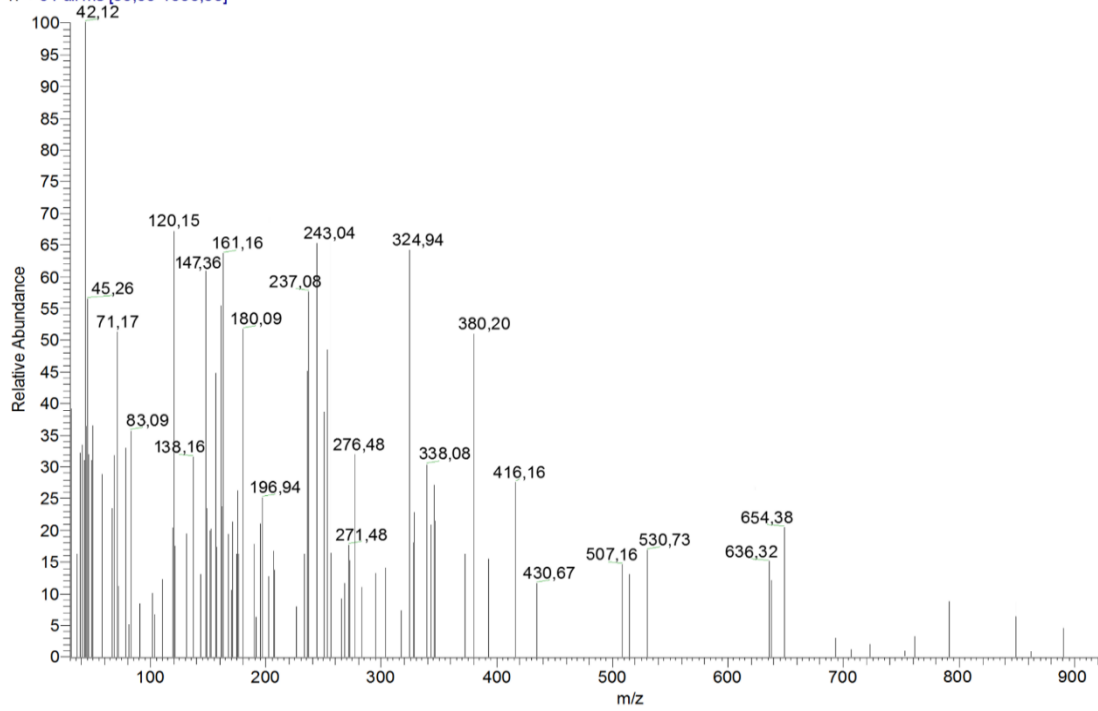


Al-ACE #81 RT: 6,62 AV: 1 NL: 1,14E3  
T: + c Full ms [30,00-1000,00]

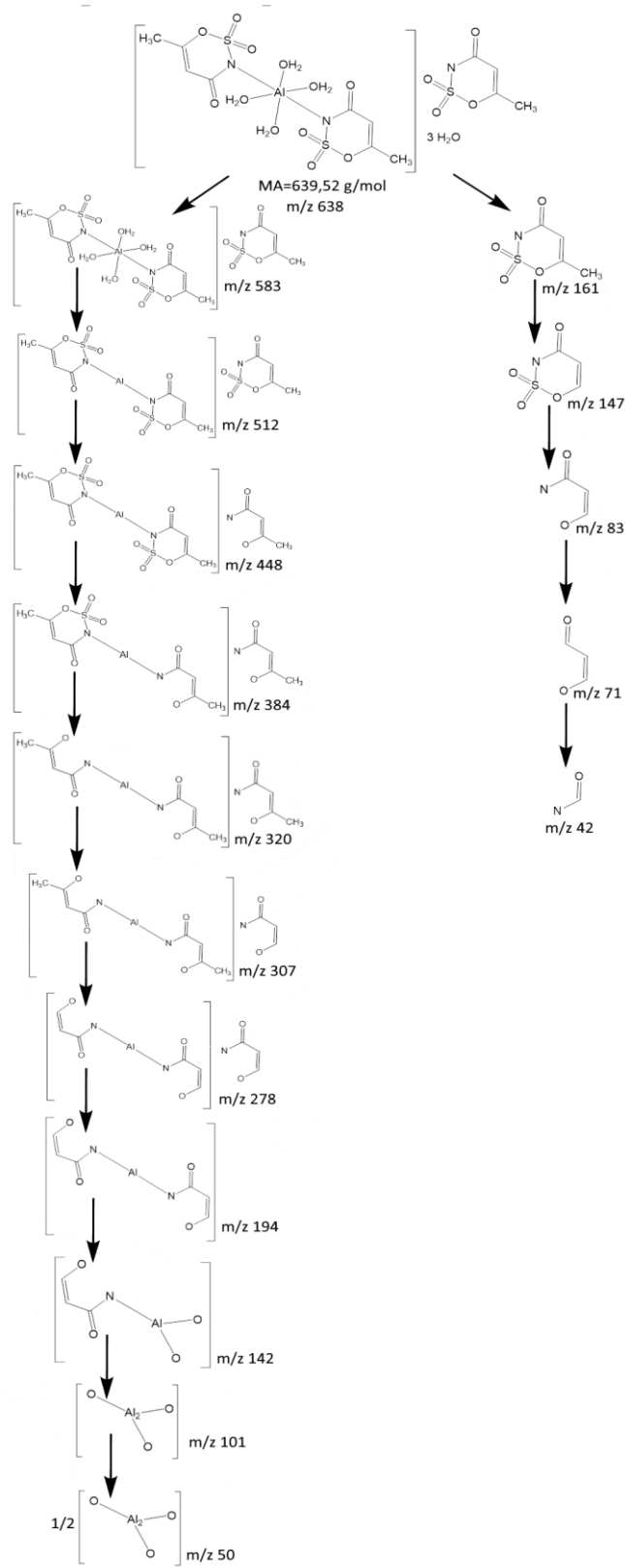


Şekil 4.26.  $[\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle spektrumu

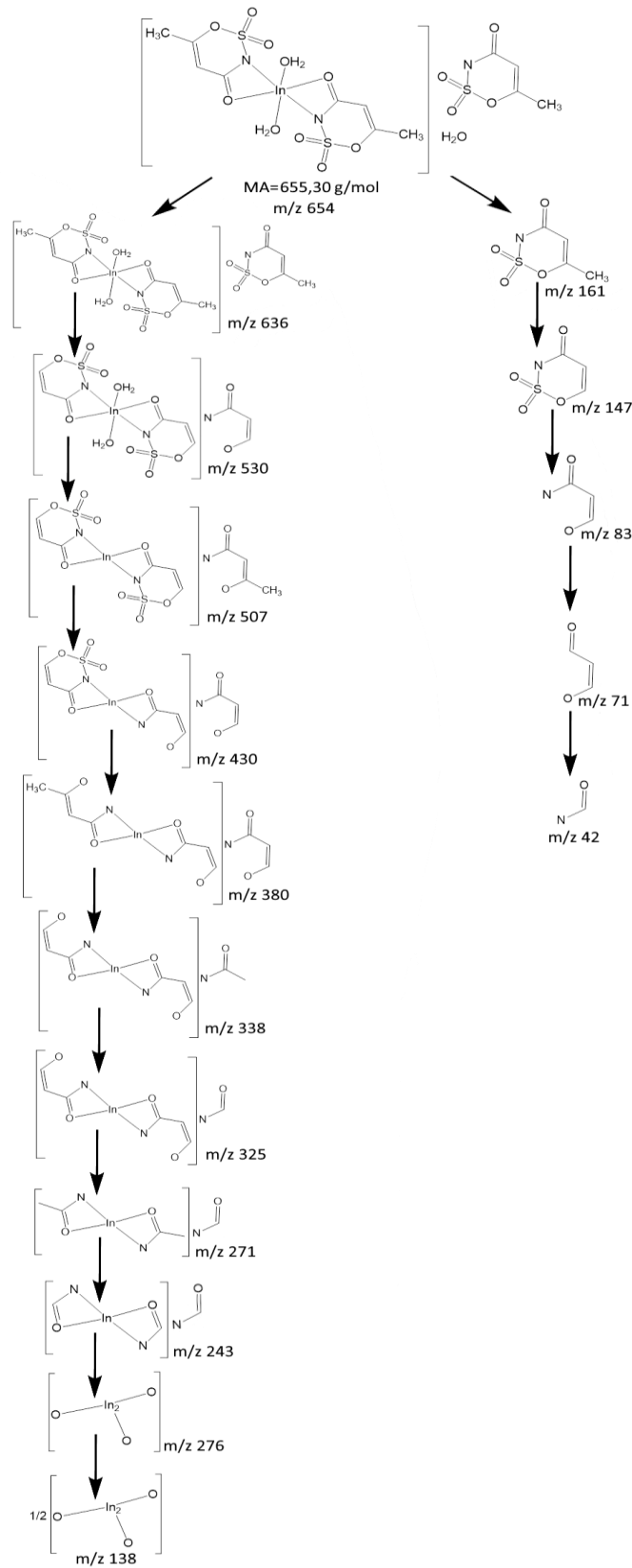
IN-ACE #85 RT: 6,75 AV: 1 NL: 6,59E2  
T: + c Full ms [30,00-1000,00]



Şekil 4.27.  $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle spektrumu



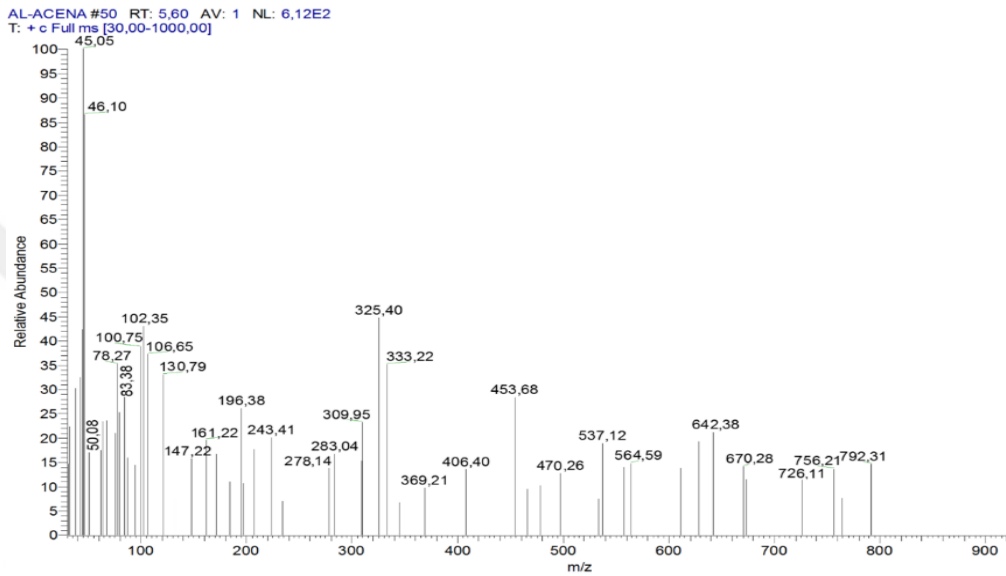
Şekil 4.28.  $[Al(C_4H_4NO_4S)_2(H_2O)_4](C_4H_4NO_4S).H_2O$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni



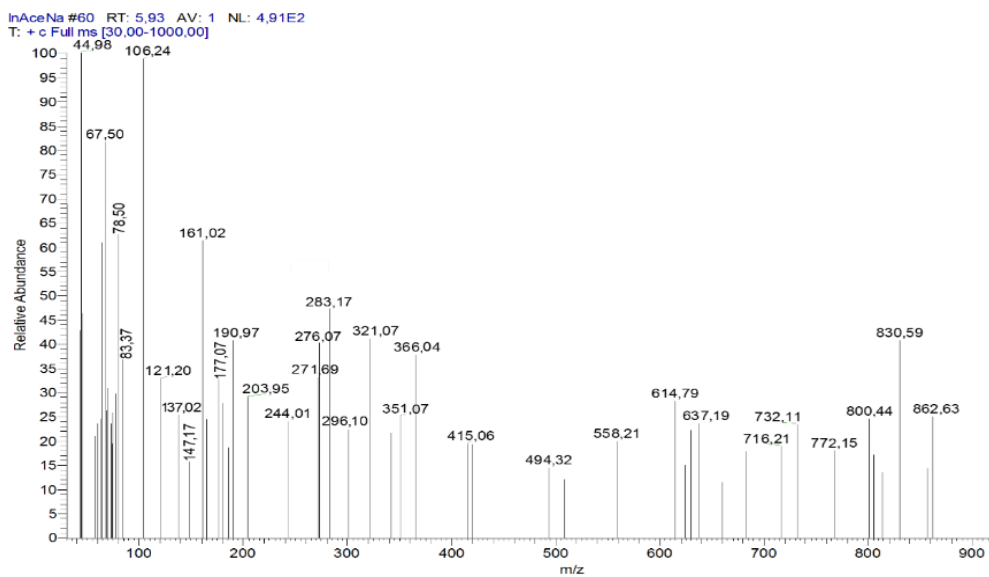
Şekil 4.29.  $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni

#### 4.6.2. Metal-Asesülfam-Nikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Kütle Spektrumları

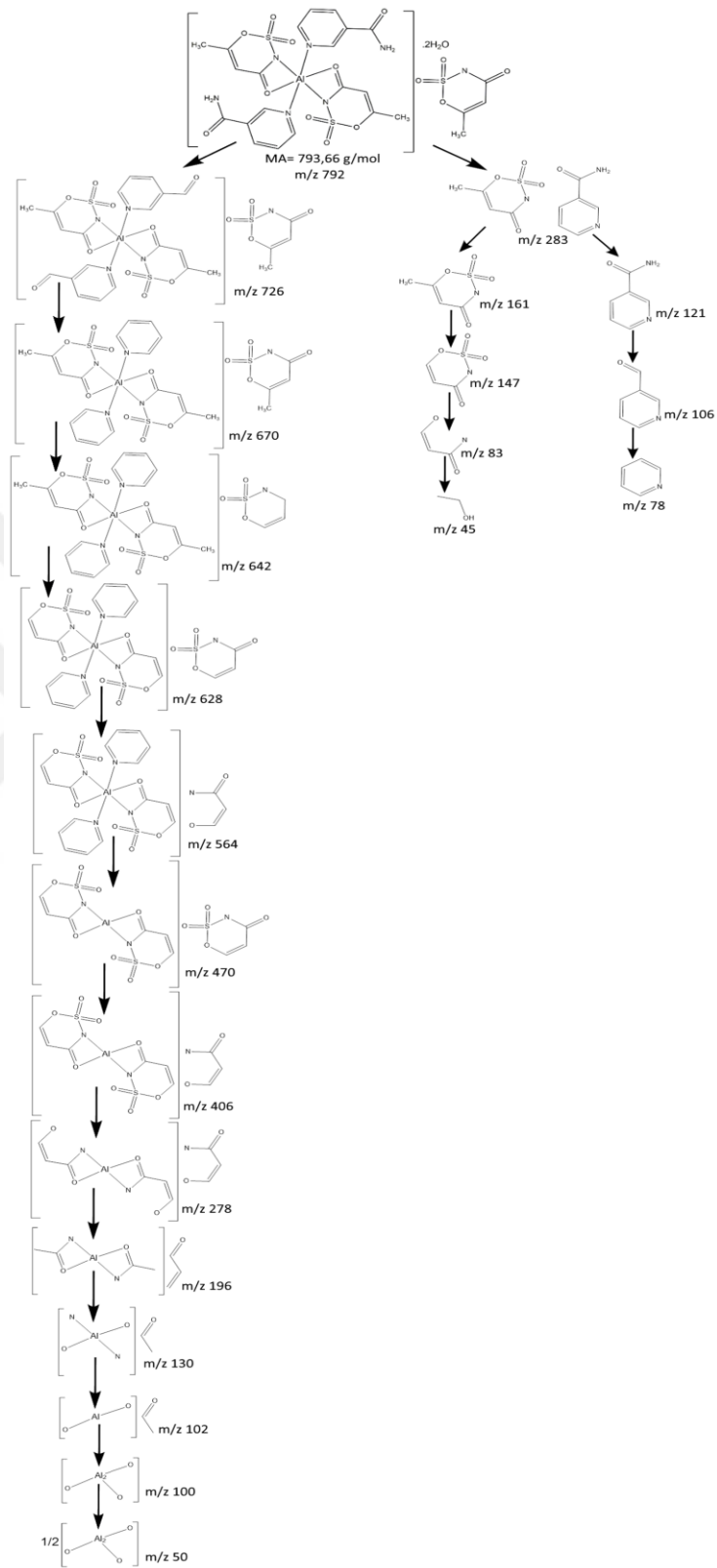
Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de  $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin kütle spektrumu verilmiştir.



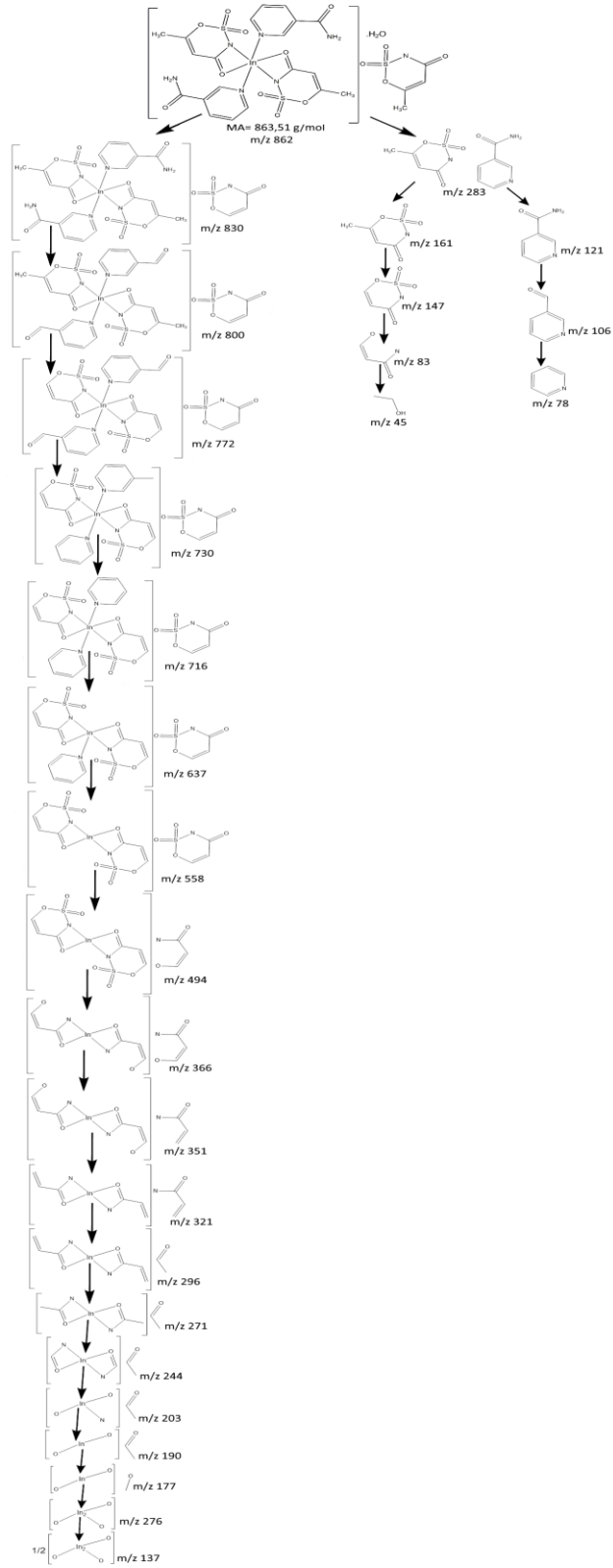
Şekil 4.30.  $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle Spektrumu



Şekil 4.31.  $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle spektrumu



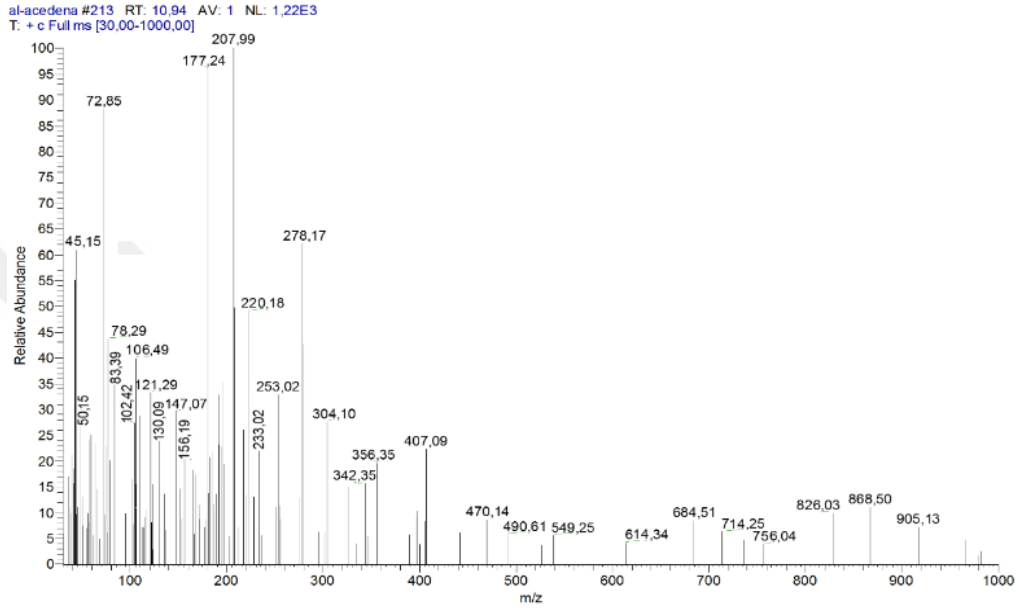
**Şekil 4.32.**  $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni



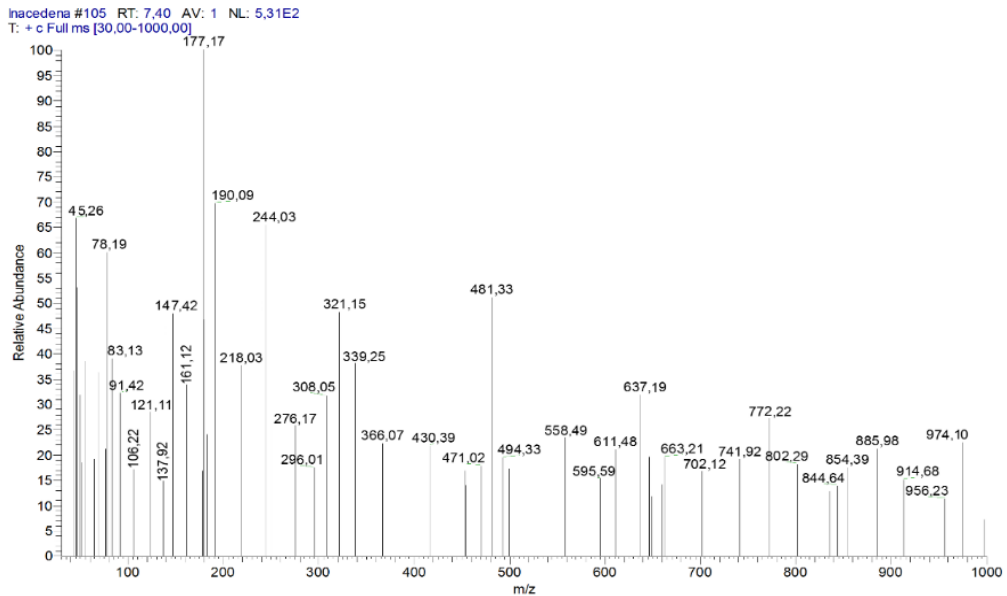
Şekil 4.33.  $[\text{In}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni

### 4.6.3. Metal-Asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Kütle Spektrumları

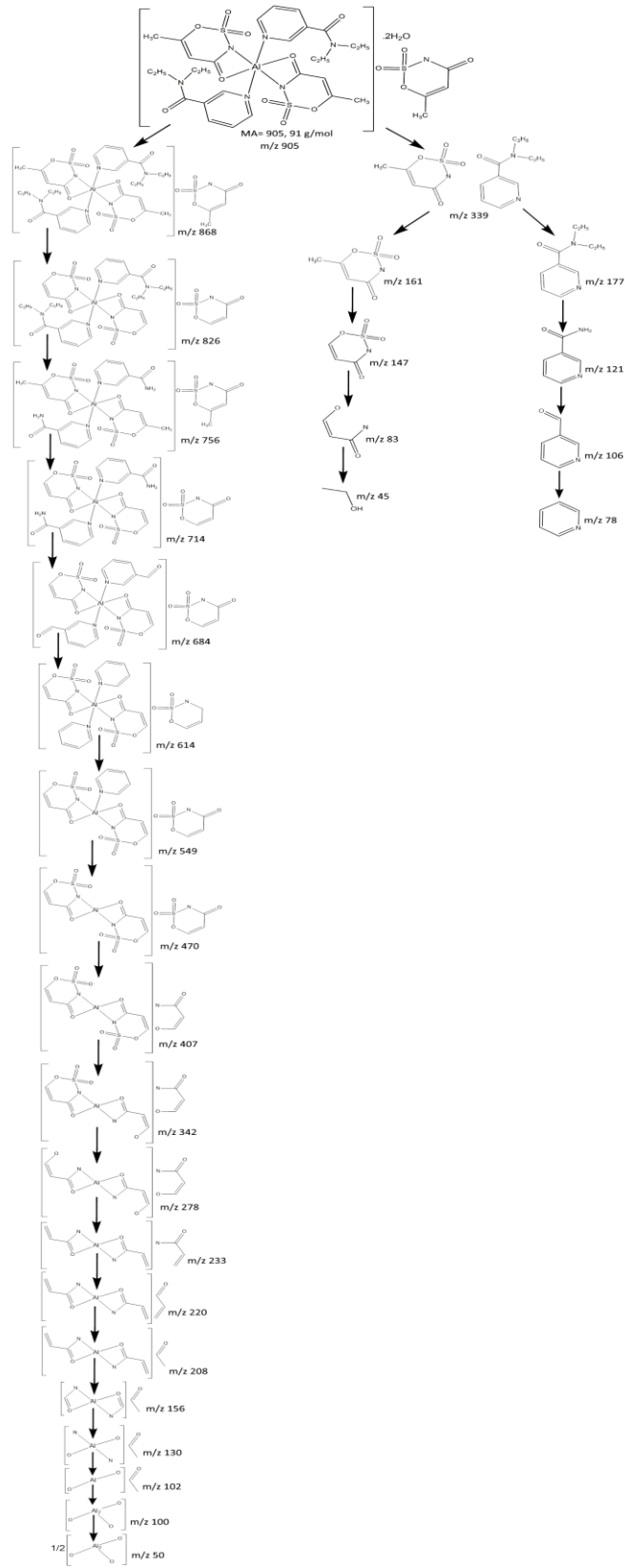
Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te sırasıyla  $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  ve  $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  komplekslerinin kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.34.  $[\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksinin kütle spektrumu

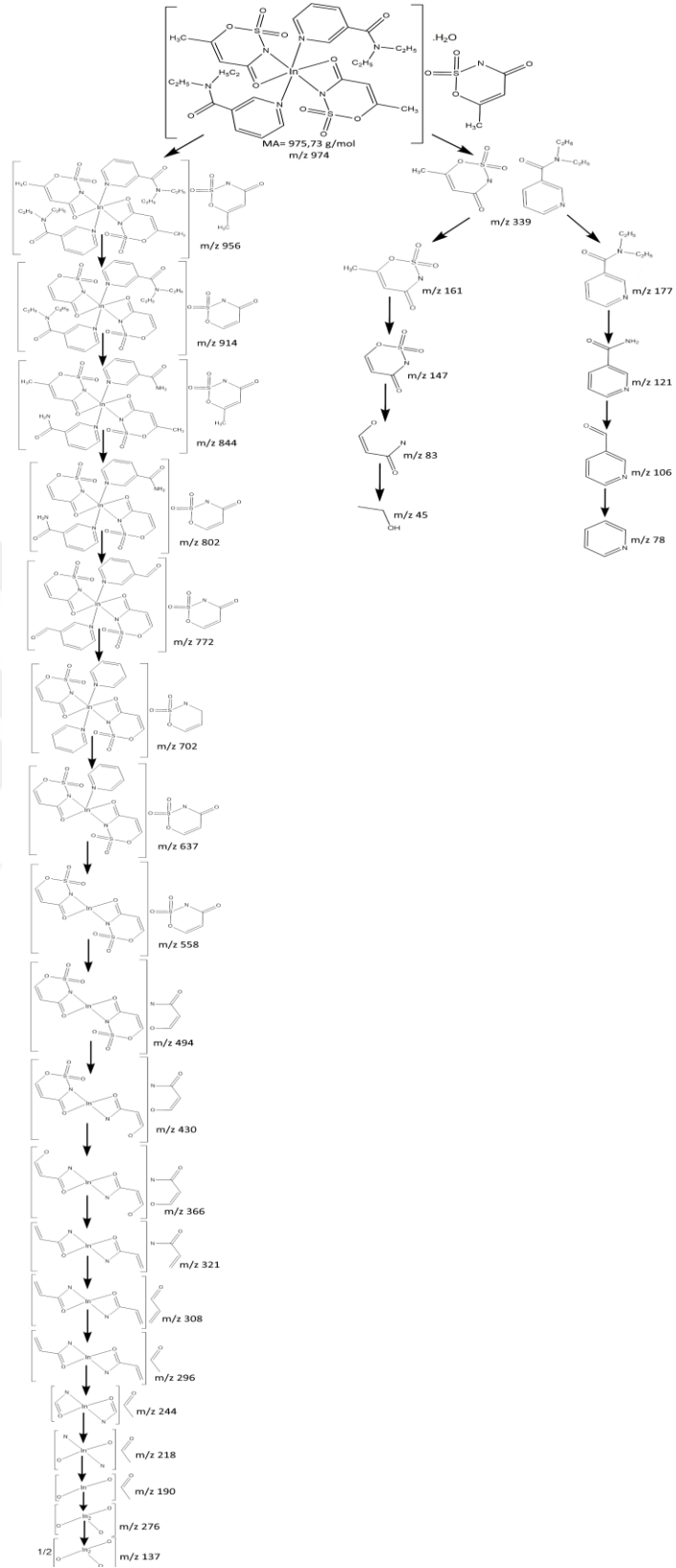


Şekil 4.35.  $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksinin kütle spektrumu



**Şekil 4.36.**  $[Al(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni

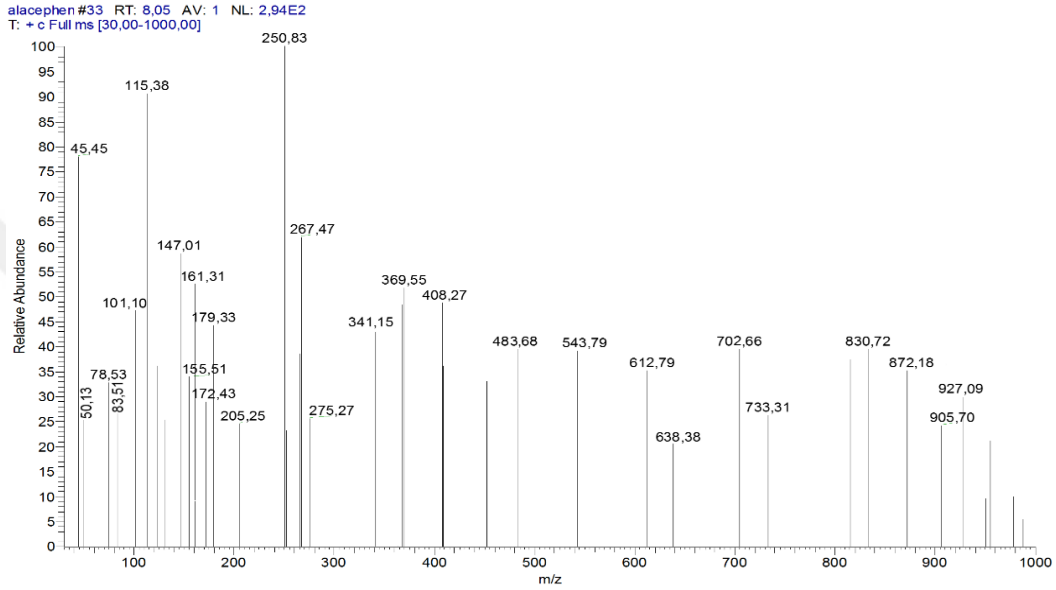




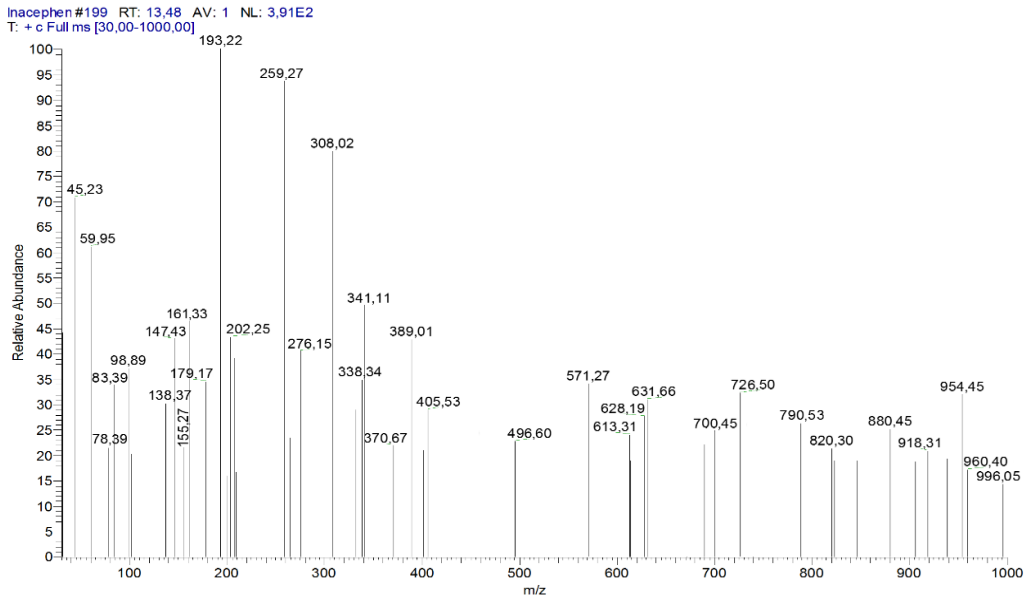
**Şekil 4.37.**  $[\text{In}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni

#### 4.6.4. Metal-Asesülfam-1,10-fenantrolin Karışık Ligandlı Komplekslerine Ait Kütle Spektrumları

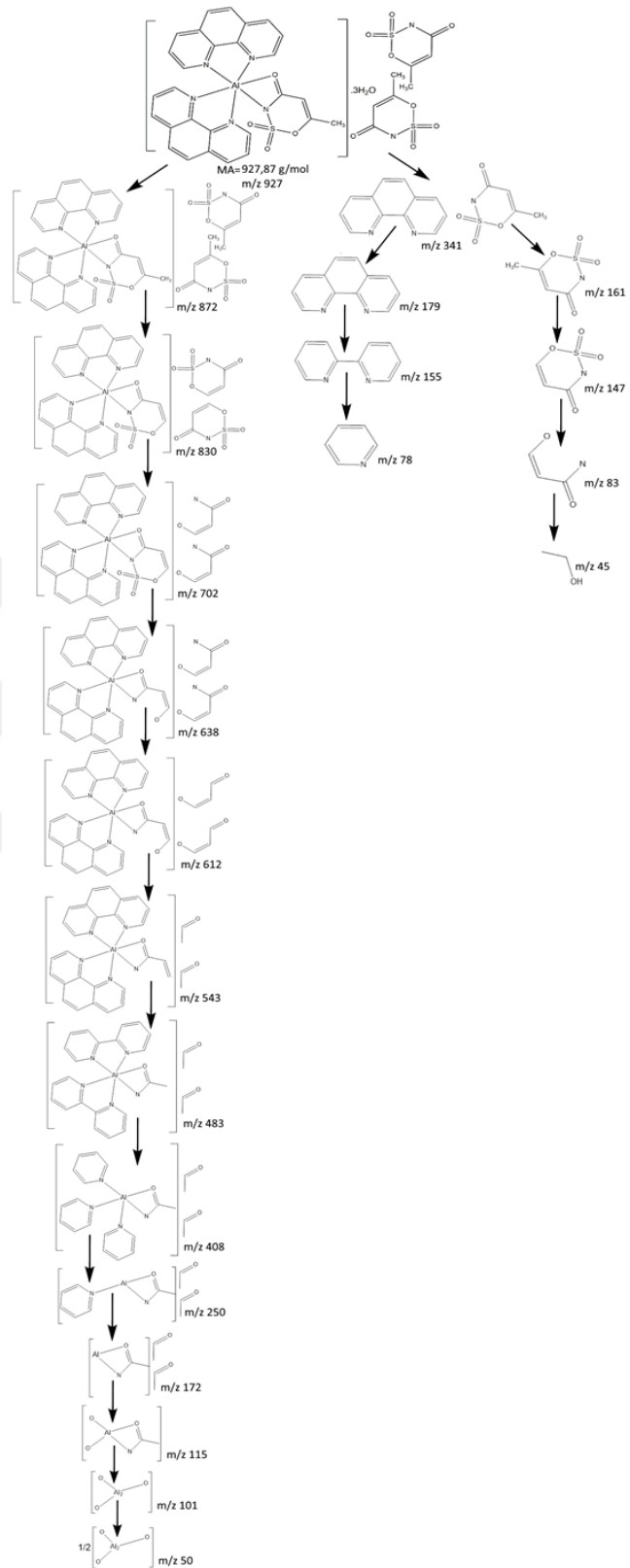
Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da sırasıyla  $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.38.  $[\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle spektrumu



Şekil 4.39.  $[\text{In}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})](\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_4\text{S})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin kütle spektrumu

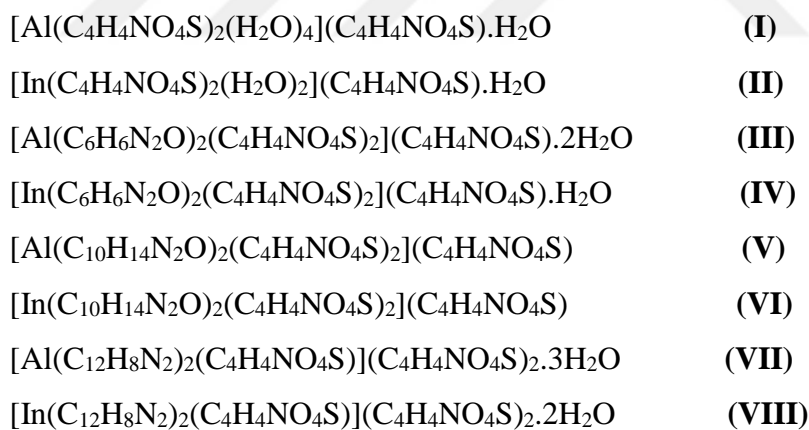


**Şekil 4.40.**  $[Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4)](C_4H_4NO_4)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksinin bozunma ürünlerine ait muhtemel moleküler iyon formülasyonları ve bozunma deseni



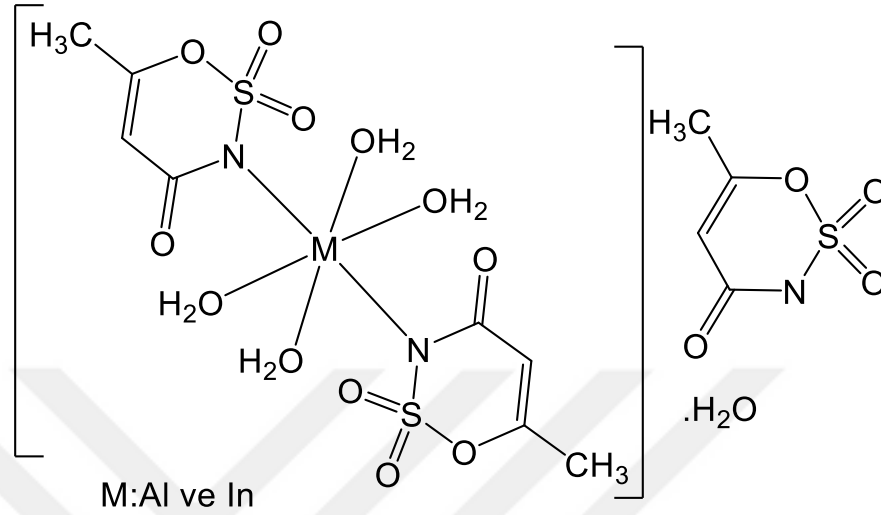
## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, 3A grubu Al ve In metallerinin ilk kez asesülfam tek ligandlı ve asesülfam nikotinamid, asesülfam/*N,N*-dietilnikotinamid ve asesülfam/1,10-fenantrolin karışık ligandlı yeni kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatıldı. Komplekslerin elementel analiz sonucuna göre tek ligandlı komplekslerde metal:ligand oranlarının 1:3 ve karışık ligandlı komplekslerinde metal:ligand1:ligand2 oranlarının 1:3:2 oldukları belirlenmiştir.  $[Al(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  ve  $[In(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  kompleksleri hariç sentezlenen diğer bütün komplekslerin yapılarında su bulunduğu termal analiz verileri ve IR spektrumundan tespit edilmiş olup elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu görülmüştür:



Metal-asesülfam tek ligandlı komplekslerinden Al asesülfam kompleksinde; alüminyum (III) katyonuna dört su ligandının oktahedral geometride koordine olduğu, In asesülfam kompleksinde; indiyum (III) katyonuna iki su ligandının oktahedral geometride bağlanıp, her ikisinde de asesülfamat ligandlarının hem köprü ligand hem de çok dişli (multidental) olarak davrandığı düşünülmektedir. Kompleksler için önerilen formüller  $[Al(ace)_2(H_2O)_4](ace).H_2O$  ve  $[In(ace)_2(H_2O)_2](ace).H_2O$  şeklindedir.

Metal-asesülfam saf ligand komplekslerinin açık yapı formülleri Şekil 5.1'deki gibi önerilmişlerdir.



**Şekil 5.1.**  $Al^{3+}$  ve  $In^{3+}$  metal katyonlarının asesülfam ile saf ligand kompleksleri

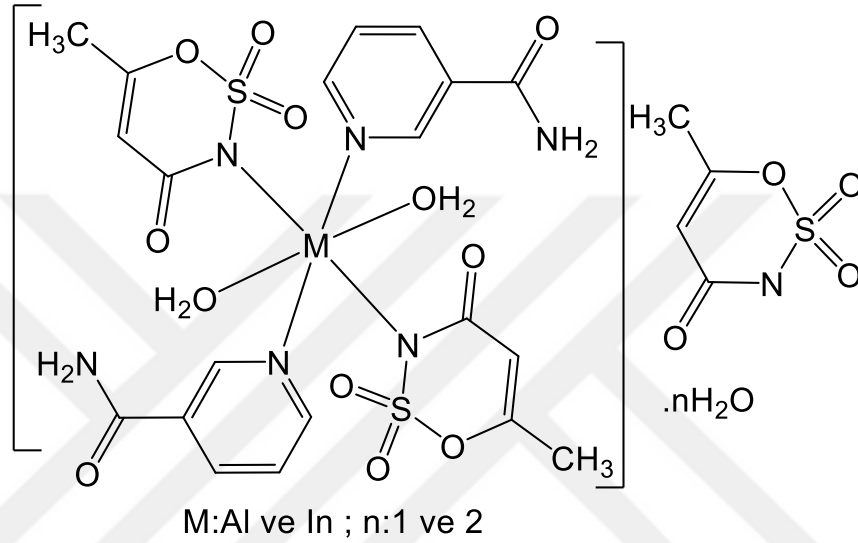
Komplekslerin termal analiz eğrileri incelendiğinde tek ligandlı alüminyum asesülfam kompleksinin 2 aşamada dehidrasyona uğradığı ilk basamakta 1 mol, ikinci basamakta ise iki mol su ligandının uzaklaştığı görülmektedir. İlk aşama yaklaşık olarak  $49^{\circ}C$ 'de gerçekleşmektedir. İlk aşamada yapıya bağlı 1 mol hidrat suyu yapıdan uzaklaşmıştır. İkinci aşamadaki tek ligandlı indiyum asesülfam kompleksinin de iki aşamada dehidrasyona uğradığı görülmektedir. İlk aşama yaklaşık olarak  $84^{\circ}C$ 'de gerçekleşmektedir. Her iki kompleksteki asesülfamat ligandlarının bozunması yapıdan  $SO_2$  çıkışı ile gerçekleşmektedir. Komplekslerin termal analiz eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31) alüminyum tek ligandlı (I) kompleksinde su ligandının uzaklaşmasının ve asesülfamat ligandının parçalanmasının hemen hemen aynı anda gerçekleştiği görülmektedir.

Metal-asesülfam komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur (bkz. Çizelge 4.1).

Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligand komplekslerinde nikotinamid ligandlarının koordinasyon küresine girdiği ve asesülfamat iyonlarının bütün komplekslerde hem köprü hem de tamamlayıcı iyon olarak davrandığı tahmin edilmektedir. Metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı komplekslerinde alüminyum(III) ve indiyum(III)

kasyonlarına birbirlerine benzer şekilde üç adet asesülfam ve iki adet nikotinamid iyonu oktahedral geometride bağlandığını söyleyebiliriz.

Bu bilgiler neticesinde metal-asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı kompleksleri için önerilen açık yapı formülleri Şekil 5.2'deki gibi verilmiştir.



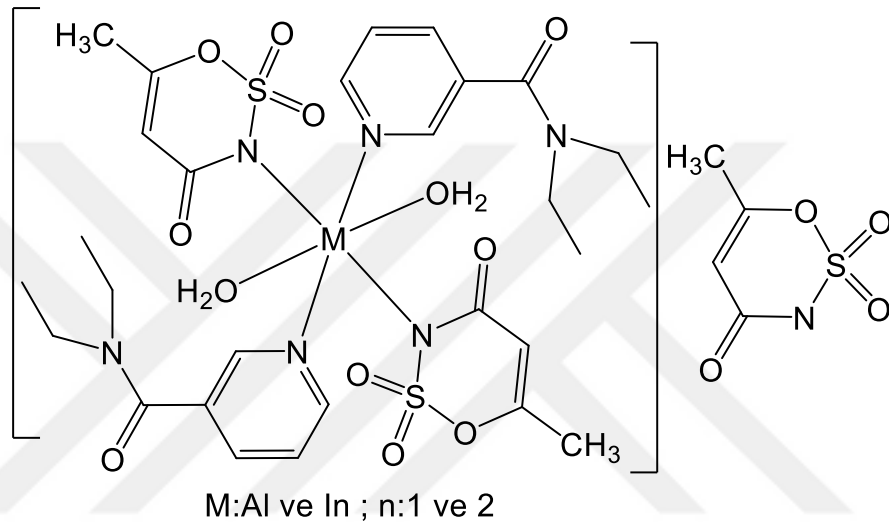
**Şekil 5.2.** Al ve In metal kasyonlarının asesülfam-nikotinamid karışık ligandlı kompleksleri

Komplekslerin termal analiz eğrileri incelendiğinde alüminyum-asesülfam-nikotinamid kompleksinin iki basamakta dehidrasyona uğradığı ve su ligandının uzaklaştığı görülmektedir. İlk aşama yaklaşık 79°C'de gerçekleşmektedir. Kompleksin sonraki bozunması nikotinamid ligandlarının yaklaşık 147°C civarında parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Yapıdaki asesülfam ligandının bozunması ise 336°C'de gerçekleşmiştir. Komplekslerin kütle spektrumlarında m/z değeri yaklaşık 121 olan pik nikotinamid, 161 civarı görülen pik ise asesülfamat iyonlarının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir.

Metal-asesülfam nikotinamid komplekslerine ait elementel analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur (bkz. Çizelge 4.1).

Metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerinde ise *N,N*-dietilnikotinamidin koordinasyon küresine girdiği ve asesülfamat iyonlarının bütün komplekslerde hem köprü hem tamamlayıcı iyon olarak davrandığı tahmin edilmektedir.

Metal-asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid karışık ligandlı kompleksler için önerilen açık yapı formülleri Şekil 5.3'deki gibi verilmiştir.



**Şekil 5.3.** Al ve In metal katyonlarının asesülfam-*N,N*-dietilnikotinamid karışık ligandlı kompleksleri

Metal-asesülfam- *N,N*-dietilnikotinamid karışık ligantlı komplekslerin termal analiz eğrileri incelendiğinde  $[Al(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  kompleksinin yapısında su bulunmadığı, kompleksin asesülfam ve *N,N*-dietilnikotinamid ligandları ile oktahedral bir geometride bağlandığı düşünülmektedir. Kompleksin ilk bozunma aşaması üç mol  $SO_2$  çıkışıyla asesülfam ligandının bozunarak yapıdan ayrılmasıdır. Sonraki aşama *N,N*-dietilnikotinamid ligandlarının bozunarak tek tek yapıdan uzaklaşmasıdır. Son ürünün  $Al_2O_3$  bileşiği olduğu düşünülmektedir (deneysel: %31.18- teorik: %31.61).  $[In(C_{10}H_{14}N_2O)_2(C_4H_4NO_4S)_2](C_4H_4NO_4S)$  kompleksinde ise altı mol su ligandı 220 °C civarında uzaklaşmaktadır (deneysel: %27,63 - teorik: %28,12). Sonraki bozunma aşaması iki mol *N,N*-dietilnikotinamid ligandının uzaklaşmasıdır (220-450°C aralığında, deneysel: %33,97 - teorik: %34,05). Son ürün  $In_2O_3$  bileşiğine karşılık gelmektedir (deneysel: %5,02- teorik: %5,86). DTG eğrisinden bu iki ağırlık



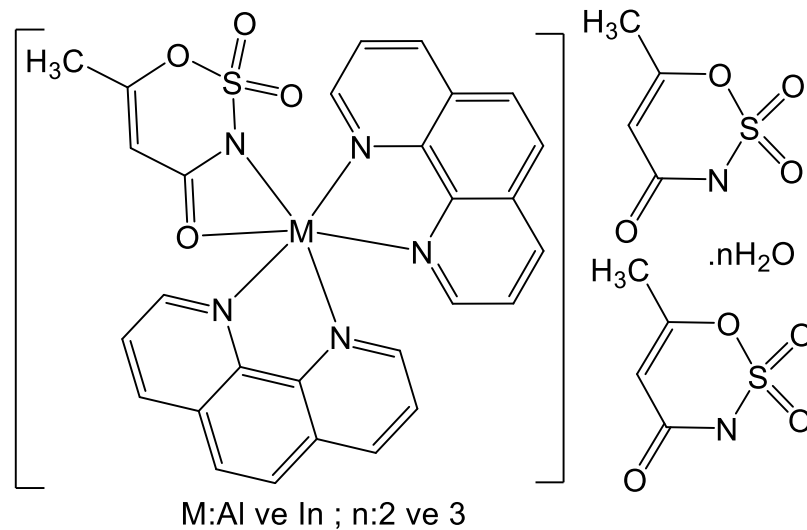
kaybının hızlı bir şekilde olduğu görülmektedir. Komplekslerin termal bozunması birbirine oldukça benzemekte olup her iki komplekste de bozunmanın ilk aşaması dehidrasyondur. İki komplekste de *N,N*-dietilnikotinamid uzaklaştıktan sonra  $[M(ace)_2](ace)$  tuzunun oluştuğu, asesülfamat iyonlarının ise  $SO_2$  çıkışıyla bozunması sonucu karşılık gelen metal oksitin oluştuğu düşünülmektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarında yaklaşık 177 olan pik *N,N*-dietilnikotinamid ligandının, 161 civarı görülen pik ise asesülfamat iyonlarının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir.

Metal-asesülfam- *N,N*-dietilnikotinamid komplekslerinde erime olayı gözlenmemiştir. Kompleksler yaklaşık  $135^\circ C$  sıcaklıkta bozunmaya uğramıştır.

Metal-asesülfam- *N,N*-dietilnikotinamid komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur (bkz. Çizelge 4.1).

Metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerinde ise 1,10-fenantrolin ligandının koordinasyon küresine girdiği ve asesülfamat iyonlarının bütün komplekslerde hem köprü hem tamamlayıcı iyon olarak davrandığı tahmin edilmektedir.

Metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı kompleksler için önerilen formüller aşağıda verilmiştir.



**Şekil 5.4.** Al ve In metal katyonlarının asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı kompleksleri

Metal-asesülfam-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin termal analiz eğrileri incelendiğinde  $[Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksinin ilk bozunma aşaması dehidrasyondur. Kompleks  $88^\circ C$ 'de tek basamakta dehidrasyona uğrayarak ve üç mol su ligandının uzaklaştığı görülmektedir. İkinci basamakta kompleksteki asesülfam ligandları  $SO_2$  açığa çıkmasıyla bozunmaktadır. Kompleksin en son bozunma aşaması 1,10-fenantrolin ligandlarının tek tek uzaklaşmasıdır. Son ürünün  $Al_2O_3$  bileşiği olduğu varsayılmaktadır (deneysel: %4,93- teorik: %5,50).  $[In(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 2H_2O$  kompleksinde ise iki mol su ligandı  $92^\circ C$  civarında uzaklaşmaktadır (deneysel: %4,02 - teorik: %3,61). Sonraki bozunma aşaması koordinasyon küresi içindeki asesülfam ligandından  $CO$  çıkarak bozunmasıdır ( $114-215^\circ C$  aralığında, deneysel: %2,83- teorik: %2,81). Son ürün  $In_2O_3$  bileşiğine karşılık gelmektedir (deneysel: %12,28- teorik: %13,92). DTG eğrisinden bu iki ağırlık kaybının hızlı bir şekilde olduğu görülmektedir. Her iki kompleksin termal bozunması birbirine oldukça benzemekte olup, komplekslerde bozunmanın ilk aşaması dehidrasyondur.  $[Al(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 3H_2O$  kompleksinde  $40-132^\circ C$  aralığında üç,  $[In(C_{12}H_8N_2)_2(C_4H_4NO_4S)](C_4H_4NO_4S)_2 \cdot 2H_2O$  kompleksinde  $44-113^\circ C$  aralığında iki mol su ligandı uzaklaşmaktadır (sırasıyla deneysel: %5,37 - teorik: %5,87 ve deneysel: %4,02 - teorik: %3,61). Her iki komplekste son ürünün metal oksit olduğu tahmin edilmektedir. İki komplekste de 1,10-fenantrolin uzaklaştıktan sonra  $[M(ace)](ace)_2$  tuzunun oluştuğu, asesülfamat iyonlarının ise  $SO_2$  çıkışıyla bozunması sonucu karşılık gelen metal oksitin oluştuğu düşünülmektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarında m/z değeri yaklaşık 341 olan pik 1,10-fenantrolin, 161 civarı görülen pik ise asesülfamat iyonlarının uzaklaşmasına karşılık gelmektedir.

Metal-asesülfam-1,10-fenantrolin komplekslerinde erime olayı gözlenmemiştir. Kompleksler  $135^\circ C$  civarında bozunmaya uğramıştır.

Metal-asesülfam-1,10-fenantrolin komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur (bkz. Çizelge 4.1).

## KAYNAKLAR

- Abe, Y., Takeda, H., Ishiwata, K., Yamada, T., 2000. Purity and content of a sweetener, acesulfame potassium and their test methods. *Shokuhin Eiseigoku Zasshi* 41 (4): 274-279.
- Akgül, Ü., 2007. Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aktaş, V., 2012. 4-Etilbenzoik Asitin Nikotinamidli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Aktaş, V., Maracı, A., Necefoğlu H., Özbek, F. E., 2015. Metal(II) 4-Etilbenzoatların Karışık-Ligand Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars. Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars.
- Arpe, H.J., 1978. Acesulfame-K: A New Noncaloric Sweetener in Health and Sugar Substitutes, Proceedings of the ERGOB Conference, Geneva, p:178.
- Bandyopadhyay, A., Ghoshal, S., Mukherjee, A., 2008. Genotoxicity testing of low- calorie sweeteners: Aspartame, Acesulfame- K and Saccharin.
- Belcher, R. "Application of Chelate Compounds in Analytical Chemistry" *Pure and Applied Chemistry*, 1973, volume 34, pages 13-27.
- Bulut, A., İçbudak, H., Sezer, G., Kazak, C., 2005. Bis(acesulfamato- $\kappa^2N^3,O^4$ )bis(2-aminopyrimidine- $\kappa N^1$ )copper(II). *Acta Crystallographica*, C61, 228-230.
- Caferoğlu, M., 2002. Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Calucci, L., Pampaloni, G., Pinzino, C., Prescimone, A., 2006. Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: controlled growth of coordination polynuclear derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3911-3920.
- Castellano, F., N., Luman, C. R., 2003. "Phenanthroline Ligands" in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier. ISBN 978-0-08-043748-4
- Chao, H., Ye, B.H., Zhang, Q.L. and Ji, L.N., 1999. A Luminescent pH Sensor Based on a Diruthenium (II) Complex: 'off-on-off' Switching Via The Protonation/Deprotonation of an İmidazole – Containing Ligand, *Inorganic Chemistry Commun*, 2 338-340

- Chao, H., Zhou, J.Y., Ji, L.N., 2000. Synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II) complexes containing 1,3-bis (1,10) phenanthroline-(5,6) imidazole-2-yl) benzene. *Polyhedron*, 19, 1975-1983.
- Clauss, K., Jensen H., 1973. Oxathiazinone dioxides – A new group of sweetening agents. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 12, 869-942.
- Cui, B., Chai, H., Reutrakul, V., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzutto, J.M., Kinghorn, A.D., 1997. Novel cytotoxic <sup>1</sup>H-cyclopenta[b]-benzofuran lignans from *Aglaia elliptica*. *Tetrahedron*, 53, 17625-17632.
- 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.
- 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.
- Davey, G., Stephens, F.S., 1970. Crystal and molecular structure of mono- $\alpha$ -picolinecopper(II) chloroacetate. *Journal of the Chemical Society (A)*, 17, 2803-2805.
- Davidovich, R.L., Tkachev, V.V., Atıvmyan, L.O., 1995. Crystal structure of ethylene diaminediaminonium(2<sup>+</sup>) hexachlorobismuthate(1)clihydrate. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 21, 20-25.
- De Farias, R.F., Airoidi, C., 2003. Some structural features of MoO<sub>3</sub>-1,10- phenanthroline intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2199-2204.
- Dervişoğlu, N., 2011. 1,10-Fenantrolin ve Azin Türevleri İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Dey D., Roy S., Dutta Purkayastha R.N., Pallepogu R., Male L., Mckee V., 2011. Syntheses, characterization, and crystal structures of two zinc(II) carboxylates containing pyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 1165-1176.
- 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.
- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, ISBN: 975-731-30-44, 530 s.
- Fagan, P.J., Nugent W.A., 1998. "1-Phenyl-2,3,4,5-Tetramethylphosphole". *Org. Synth.; Coll. Vol.*, 9, p. 653

- FDA, 1998. Food and Drug Administration. Approves new high intensity sweetener sucralose. Talk paper T 98-16
- Hoang, N.N., Valanch F., Dunajjurco M., 1995. Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato) bis(nicotinamide)copper(II), Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communication, 51, 1095-1097.
- Hodgin, G., 2002. The history, synthesis, metabolism and uses of artificial sweteners.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H. 1999 a. *trans*-Diaquabis(nicotinamide) *bis*-(*p*- hydroxybenzoato) cobalt(II), Acta Crystallographica, C55, 1438-1440.
- Ilback, N. G., Jahrl S., Enghardt- Barbieri H., Busk, L.,2003. Estimated Intake of the Artificial Sweeteners Acesulfame K, Aspartame, Cyclamate and Saccharin in Group of Swedish Diabetic Food Additives Contaminants 20 (2): 99-114.
- İçbudak, H., Heren, Z., Uyanık, A., Odabaşoğlu, M., 2005. Prediction of the decomposition pathway of diaquabis(*N,N'*-dimethyl-1,2-ethanediamine) nickel(II) acesulfamate by thermal and mass spectroscopic data. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 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.
- İçbudak, H., Adıyaman, E., Çetin, N., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2006. Transit Met. Chem.31 (666).
- 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.
- İçbudak, H., Yılmaz, V. T., Ölmez, H., 1998. Thermal studies on solid complexes of saccharin with divalent transition metal ions. Journal of Thermal Analysis, 53, 843-854.
- Ilback, N. G., S. Jahrl, H. Enghardt-Barbieri, L. Busk, 2003. Estimated Intake of the Artificial Sweeteners Acesulfame K, Aspartame, Cyclamate and Saccharin in Group of Swedish Diabetics Food Additives Contaminants 20(2): 99-114
- Karapehlivan, K., 1998. Arilkarboksilatlarının nikotinamid ile komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- Karaböcek, S., Karaböcek N., 1998. The synthesis characterization of copper(II) complexes of a novel binucleating tetraoxime ligand. Polyhedron, 17, 319- 324.
- Kirijima, R., Ibomoto, H., 1954. The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, Cu (HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> .4H<sub>2</sub>O. Acta Crystallographica, 7, 482.

- Kroger, M., Meister, K., Kava, R., 2006. Low-calorie Sweeteners and Other Sugar Substitutes: A Review of the Safety Issues. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5: 35–47.
- 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.
- Kose D.A., Necefoglu H. and Icbudak H., 2008. Synthesis and Characterization of *N,N*-Diethylnicotinamide- Acetylsalicylate Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 61(21), 3508–3515.
- Köse D.A., Necefoglu H., Şahin O. and Büyükgüngör O., 2012. Synthesis, structural, spectroscopic characterization and structural comparison of 3- hydroxybenzoate and nicotinamide/*N, N'*- diethylnicotinamide mixed ligand complexes with Zn(II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1233-1241.
- Leontie, L., Druta, I., Danac, R., Rusu, G.I., 2005. On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films. *Synthetic Metals*, 155, 138-145.
- Leblebici, F., Leblebici, J., 2011. Şeker ve Tatlandırıcılar El Kitabı.
- Li, Y.T., Yan, C.W., Guo, B.R., Liao, D.Z., 1997. Synthesis, characterization and magnetic properties of novel  $\mu$ -isophthalato oxovanadium(IV) binuclear complexes. *Polyhedron*, 24, 4379-4384.
- Lin SY, Wang SL. 2011. Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. *Adv Drug Delivery Rev*, 64 (2012) 461-478. 7.
- Lipinski, V., R., Hanger, L., 2001. Acesulfame K, in O'Brien Nabors L., *Alternative Sweeteners* New York, Marcel Dekker 13-30.
- Lisansky, S. G., and Corti, A., 1997. *Low-Calorie Sweeteners. Applications with Sweetener Blends in Beverages*. Newburg CRL Press, UK, 129–133.
- Liu, X.W., Li, Jun., 2005. Synthesis, characterization, DNA binding and photocleavage of complexes  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$  and  $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$ . *Journal Inorganic Biochemistry*, 99, 2372-2380.
- Mayhew, DA, Meyers BI, Stargel WW, Comers CP, Andress SE, Butchko HH, 2012. "9. Neotame". In Lyn O'Brien Nabors. *Alternative Sweeteners*. CRC Press. pp. 133–. ISBN 978-1-4398-4614-8.
- Mirochnik, A.G., Bukvetskii, B.V., Zhikhareva, P.A., Karasev, V.E., 2001. Crystal structure and luminescence of the  $[\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$  complex. The role of the ion-coactivator. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 6, 443-448.

- Mudasir, N., Inoue H., 1999. Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry*, 24, 210-217.
- Mukherjee, A., J. Chakrabarti, 1997. In vivo cytogenetic studies on mice exposed to acesulfame-K-a non-nutritive sweetener. *Food and Chemical Toxicology*, 35, 1177-1179.
- Necefoğlu, H., Özbek, F.E., Aktaş, V., Tercan, B., Hökelek, T., 2011. Bis(4-ethylbenzoato- $\kappa O$ )bis(nicotinamide- $\kappa N^1$ )zinc(II). *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, E67, m382-m383.
- Necefoğlu, H., Maraci A., Özbek F.E., Tercan, B., Hökelek, T., 2011. Diaquabis(*N,N*-diethylnicotinamide- $\kappa N^1$ )bis(4-ethylbenzoato- $\kappa O$ )cobalt(II). *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, E67, m619-m620.
- Necefoğlu, H., Maraci A., Aktaş V., Tercan B., Hökelek T., 2011. Diaquabis(*N,N*-diethylnicotinamide- $\kappa N^1$ )bis(4-ethylbenzoato- $\kappa O$ )copper(II). *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, E67, m780- m781.
- Peck A., 1994. Use of Acesulfame K in Light and Sugar Free Baked Goods. *Cereal Foods World* 39(10): 743-745.
- Renwick, A.G. 1986. The Metabolism of Intense Sweeteners. *Xenobiotica*. 16: 1057–1071.
- Rowe, RC, 2009. "Aspartame". *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. pp. 11–12.
- Salvesen, G., Nagase, H., (2001). "Inhibition of proteolytic enzymes". *Proteolytic enzymes: a practical approach*, 2 edn. 1: 105–130.
- Schiffman, S.S., Hopfinger, J.A., Mazur, R.H. 1986. The Search for Receptors That Mediate Sweetness.
- Schilt, A.A., 1969. *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*. Pergamon Press, New York.
- Skorsepa, J.S., Gyoryova, K., Menlik, M., 1995 a. Diidobis (nicotinamide-*N*-acetateo) zinc(II). *Journal of Thermal Analysis*, 44(1): 169-171.
- Suami T., Hough, L., Michirami, T., Saito, T., Nakamura, K., 1998. Molecular mechanisms of sweet taste 8: Saccharin, acesulfame-K, cyclamate and their derivatives, *Food Derivatives* 63 (3):391 – 396.
- Takeda, Y., Abe, Y., Ishiwata, H., Yamada, T., 2000. Purity and Content of A Sweetener, Acesulfame Potassium, and Their Test Methods. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan* 41(4): 274-279.
- 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., 1978a. Zh. Neorg. Khim., 23/2, 447-453.
- Uçar, İ., Bulut, A., Paşaoğlu, H., Büyükgüngör, O., 2005. Tris(1,10-phenanthroline-κ2 N,N)iron(II) squarate octahydrate. Acta Crystallographica, 61, 1909-1911.
- Wandlowski, T. J., Dretschkow, T., Lampner, D. 1998. Electroanalytical Chemistry. pp: 458.
- Whitehouse, CR, Boullata, J, McCauley, LA, 2008. The potential toxicity of artificial sweeteners. AAOHN Journal Jun 56: 251-25
- Wolfhard, G., Lipinski, R., 1985. Acesulfame K In Alternative Sweeteners: Food Science and Technology, New York Marcel Dekker pp:89-102.
- Yalamanchi, S., Srinath, R., Dobs, A., 2015. Encyclopedia of Food and Health Acesulfame - K.
- Yıldırım, T., 2017. Bazı geçiş metal kationlarının asesulfam -nikotinamid/*N,N*-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi.
- 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 [Zn(ea)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>] and [Cu<sub>2</sub>(μ-dea)<sub>2</sub>(sac)<sub>2</sub>]. Polyhedron, 20, 3209-3217.
- Yorulmaz, E., 2005. Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yue, S., Li, B., Fan, D., Hong, Z., Li, W., 2007. Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device. Journal of Alloys and Compounds, 432, 1100-1120.
- Yurdakul, Ö., 2013. Toprak Alkali Metallerin Asesülfam ve Asesülfam – Nikotinamid Karışık Ligand Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Çeşitli Biyolojik Uygulamaları.
- Zabicky, J., 2009. "Analytical aspects of organolithium compounds". PATAI'S Chemistry of Functional Groups. John Wiley & Sons, Ltd. doi:10.1002/9780470682531.pat0304. ISBN 9780470682531.
- Zhang, C., Feng, L., Chen, Z., 2007. Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex. Spectrochimica Acta 66, 1204-1207.
- Zhang, Q., Zhang, F., Wang W., Wang X., 2006. Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline. Journal of Inorganic Biochemistry, 100, 1344-1352.



**ÖZGEÇMİŞ**

SOYADI, Adı : KUNDAKCI, Halide  
Uyruđu : T.C.  
Dođum yeri ve tarihi : İZMİR, 23/08/1990  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 530 148 49 51  
E-posta : halidekundakci90@gmail.com

**Eğitim**

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü	2013
Lise	İzmir İnönü Lisesi	2007

**İş Deneyimi**

Yıl	Yer	Görev
2014-2015	Mersu Ambalaj	Üretim sorumlusu
2016-halen	Daikin Helen İklimlendirme ve Müh.	Sahibi

**Yabancı Dil**

İngilizce