

**Co(II), Ni(II), Cu(II) VE Zn(II) GEÇİŞ  
METALLERİNİN BAZI N-BAZ KARIŞIK  
LİGANTLI VANİLİK ASİT  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
SPEKTROSKOPİK VE TERMİK  
ÖZELLİKLERİ**

**LEYLA VURUCU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**T. C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) GEÇİŞ METALLERİNİN BAZI N-BAZ KARIŞIK  
LİGANTLI VANİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
SPEKTROSKOPİK VE TERMİK ÖZELLİKLERİ**

**LEYLA VURUCU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. ZERRİN HEREN**

**SAMSUN – 2006**

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 03 / 02 / 2006 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hümevra BATI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hümevra PAŞAOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zerrin HEREN

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

.../.../...

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

**Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) GEÇİŞ METALLERİNİN BAZI N-BAZ KARIŞIK  
LİGANTLI VANİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
SPEKTROSKOPİK VE TERMİK ÖZELLİKLERİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada ilk olarak antioksidan bir madde olan vanilik asitin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile metal-vaniliato kompleksleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopileri ve termik analiz çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin termik özellikleri ise eşzamanlı TG ve DTA teknikleriyle statik hava atmosferinde araştırıldı.

İkinci olarak ise metal-vaniliato-imidazol karışık ligant kompleksleri sentezlendi ve yapıları elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopileri ve termik analiz çalışmalarıyla aydınlatıldı.

Vanilik asitle benzer yapıda ve antioksidan olan siringik asitin Cu(II) kompleksi ile Cu(II)-syringate-etilendiamin kompleksi sentezlendi. Elde edilen kompleksin yapısı elementel analiz, manyetik duyarlık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopileri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmasıyla aydınlatıldı.

Metal-vaniliato kompleksleri  $[M(VA)_2(H_2O)_2]$  genel formülüne sahiptir {M= Co(II), Ni(II) ve Zn(II), VA; vaniliato} ve sırasıyla bu komplekslerin renkleri pembe, yeşil ve renksizdir. Bu kompleksler birim formüllerinde iki mol akua ligantı içermektedirler. Cu(II) kompleksi ise  $[Cu(VA)_2]$  formülüne sahiptir ve koyu yeşil renktedir. Bu komplekslerde vaniliato ligantı karboksil oksijenleri üzerinden çift dişli ligant olarak davranmaktadır.

Vaniliato-imidazol karışık ligantlı metal kompleksleri Cu(II) ve Zn(II) dışında  $[M(VA)_2(imd)_2(H_2O)_2].nH_2O$  genel formülüne sahiptir {M= Co(II), Ni(II) ve n= 1,2 }. Bu komplekslerde vaniliato ligantı karboksil üzerinden tek dişli ligant olarak bağlanmaktadır; iki imidazol ve iki akua ligantları metal iyonlarına oktahedral olarak koordine olmaktadır. Ayrıca Co(II) kompleksi bir mol, Ni(II) ve Zn(II) kompleksi ise iki mol kristal suyu içermektedir. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise vaniliato ligantı karboksil üzerinden çift dişli ligant olarak metale koordine olmaktadır ve iki mol imidazol ligantı ile oktahedral yapı oluşturmaktadır. Cu(II) kompleksi ise

[Cu(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>] genel formülüne sahiptir. Bu kompleksler yüksek spin kompleksidir ve Zn(II) kompleksi diyamanyetik, diğeri ise paramanyetikdir.

Cu(II)-syringate-etilendiamin kompleksi, [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](sy)<sub>2</sub>(en).2H<sub>2</sub>O, ortorombik uzay grubunda kristallendirilmiştir ve Cu(II) iyonu iki mol çift dişli en ligantları ve bir mol akua ligantı ile bozulmuş kare piramit yapıdadır. en ligantları kare piramidin tabanında akua ligantı ise kare piramit yapının tepesinde yer almaktadır. Yapının ilginç özelliklerinden biri en ligantlarının diğeri kimyasallardan farklı özellik göstermesidir. en moleküllerinden ikisi metale koordine olduğu halde diğeri nötr molekül olarak yapıda bulunmaktadır. Syringate anyonu ise hidrojen bağlarıyla koordinasyon küresinin dışına tamamlayıcı iyon olarak bağlanmaktadır.

Yapılarında su bulunduran komplekslerin termik analiz çalışmalarında ilk basamakta yapılarındaki suları kaybettikleri, ardından takip eden basamaklarda metal-vaniliato komplekslerinde vaniliato ligantlarının bozularak yapıdan uzaklaştığı, metal-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinde ise imidazol ligantlarının ayrıldığı ve vaniliato ligantlarının CO<sub>2</sub> çıkışıyla bozularak yapıdan ayrıldığı ve son olarak da metal oksitlerinin oluştuğu tespit edilmiştir.

Cu(II)-sy-en kompleksinin termik analiz çalışmasında, ilk basamakta yapıdaki su moleküllerinin ayrıldığı, ardından en ve sy ligantlarının bozularak yapıdan uzaklaştığı ve son olarak CuO oluştuğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Etilendiamin, İmidazol, Syringik Asit, Vanilik Asit, Termik Analiz, X-ışınları Tek Kristal

**SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES OF Co(II),  
Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) N-BASE MIXED LIGAND COMPLEXES WITH  
VANILLIC ACID**

**ABSTRACT**

In this study, an antioxidant agent vanillic acid is chosen as primer ligand and the first vanilliato-metal complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) have been synthesized. The synthesized vanilliato-metal complexes were characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility, UV-Vis. spectroscopy and IR spectroscopy. The thermal behaviors of the vanilliato-metal complexes were also studied by simultaneous TG and DTA techniques in static air atmosphere.

In the second stage of this work, mixed ligand complexes of vanilliato-imidazole were synthesized and characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility measurements spectral (UV-Vis and FT-IR) methods and simultaneous TG and DTA techniques.

The ethylenediamine-syringic acid copper(II) mixed ligand complex has also been synthesized. The structure of the complex was characterized by elemental analysis, magnetic susceptibility, UV-Vis. spectroscopy, IR spectroscopy, simultaneous TG and DTA techniques and single crystal X-ray diffractometry.

The metal-vanilliato complexes have general  $[M(VA)_2(H_2O)_2]$  formula [ M= Co(II), Ni(II), Zn(II), VA=vanilliato] and their colors are pink, green and colorless, respectively. These complexes contain two aqua ligands per formula unit. The Cu(II) complex has general  $[M(VA)_2]$  formula and its color is dark green. In these complexes, the vanilliato ligand behaves as bidentate chelating ligand through carboxylic oxygen atoms.

The metal-vanilliato-imidazole acid complexes have general  $[M(VA)_2(imd)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$  formula except Cu(II) and Zn(II) [ M= Co(II), Ni(II), and n= 1,2]. . In these complexes, the vanilliato ligand behaves as monodentate ligand. The Co(II) and Ni(II) complexes include two moles of aqua ligands. Furthermore, the Co(II) complex contains one mole and Ni(II) and Zn(II) complexes contain two moles of crystallization water per formula unit, respectively. In Cu(II) and Zn(II) complexes, the

vanilliato ligand behaves as bidentate chelating ligand through carboxylic oxygen atoms. The Cu(II) complex has general  $[\text{Cu}(\text{VA})_2(\text{imd})_2]$  formula. The complexes are of the high-spin type and paramagnetic, except for diamagnetic Zn(II) complex.

The Cu(II) syringate ethylenediamine complex,  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , crystallizes in the orthorhombic space group and the Cu(II) ion has a distorted square pyramidal arrangement with two bidentate (en) ligands forming the basal plane and a  $\text{H}_2\text{O}$  molecule on the apical position. One of the interesting features of the structure is that the en molecules exhibit chemically different behaviors. While in one form it coordinates to metal, in the other form it is a neutral molecule in the structure. On the other hand,  $[\text{sy}]^-$  moiety does not act as a ligand, but is incorporated into the crystal lattice by hydrogen bonds.

In the thermal analysis studies of the hydrate complexes, the first decomposition stages correspond to the dehydration of the complexes. In the following stages, at metal-vanilliato complexes, the decomposition of vanilliato ligand proceeds by release of  $\text{CO}_2$ . At mixed ligand complexes, the release of imidazole ligands and decomposition of vanilliato ligands arises by release of  $\text{CO}_2$ . The final decomposition products of the complexes found to be respective metal oxides.

In the thermal analysis studies Cu(II)-sy-en complex, the first decomposition stage correspond to the dehydration of the complex. In the following stages, the decomposition of en and sy ligands proceeds. The final decomposition product of the complex found to be CuO.

**Key Words:** Ethylenediamine, Imidazole, Syringic Acid, Vanillic Acid, Thermal Analysis, X-ray Single Crystal

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bilimsel çalışma yöntemini öğreten, tezimin başlangıcından sonuna kadar büyük bir sabır ve fedakarlıkla tezimde bana destek olan ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Zerrin HEREN' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

X-ışını tek kristal çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, kristal çalışmalarıyla tezime katkıda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Hümeysra PAŞAOĞLU ve Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR' e teşekkür ederim.

Tez izleme jürisinde bulunan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hümeysra BATI' ya öneri ve yorumlarıyla katkıda buldukları için teşekkür ederim.

Komplekslerin FT-IR spektrumlarının çekilmesinde büyük gayret gösteren Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ ve değerli arkadaşım Arş. Gör. Ayşegül ÖNCÜ' ye teşekkür ederim.

Çalışmalarına katkılarından dolayı Araş. Gör. Gökhan KAŞTAŞ ve Mahmut GÜR' e de teşekkür ederim.

Tabi ki daima yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen anneme, babama ve sevgili eşim İsa'ya ne kadar teşekkür etsem azdır.

O.M.Ü. Araştırma Fonu' nun maddi desteğinden dolayı da Ondokuz Mayıs Üniversitesine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>1. GENEL BİLGİLER</b>	<b>1</b>
1.1. Antioksidanlar	1
1.1.1. Antioksidan Nedir?	1
1.1.2. Serbest Radikal Nedir?	1
1.1.3. Serbest Radikaller, Kalp Hastalıkları, Kanser ve Yaşlanma	2
1.1.4. Antioksidan Maddeler	4
1.2. Vanilik Asit ( 4-hidroksi-3-metoksibenzoikasit )	8
1.3. Syringik Asit (4-hidroksi-3,5-metoksibenzoikasit )	10
1.4. Çalışmanın Amacı	11
<b>2. MATERYAL VE METOT</b>	<b>12</b>
2.1. Materyal	12
2.2. Komplekslerin Genel Hazırlanışı	12
2.3. Kullanılan Cihazlar	13
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>16</b>
3.1. Metal-Vaniliato Kompleksleri	16
3.1.1. Elementel Analiz	16
3.1.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Değerleri	17
3.1.3. İnfrared (IR) Çalışmaları	17
3.1.4. Termik Analiz Çalışmaları	21
3.2. Metal-Vaniliato-İmidazol Kompleksleri	26
3.2.1. Elementel Analiz	26
3.2.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Değerleri	27
3.2.3. İnfrared (IR) Çalışmaları	28
3.2.4. Termik Analiz Çalışmaları	32
3.3. Cu(II)-Syringate-Etilendiamin Kompleksi	38
3.3.1. Elementel Analiz	38
3.3.2. UV-VIS Çalışmaları ve Manyetik Moment Değerleri	38
3.3.3. İnfrared (IR) Çalışmaları	38
3.3.4. Termik Analiz Çalışmaları	39
3.3.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları	40

<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>46</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b>	<b>49</b>
<b>6. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>52</b>

## ŞEKİLLER TABLOSU

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Fenol radikali ve rezonans yapıları	5
Şekil 1.2. Vanilik asit ve imidazolün yapısı	10
Şekil 1.3. Syringik asitin (sy) yapısı	10
Şekil 3.1. [Co(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	19
Şekil 3.2. [Ni(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	19
Şekil 3.3. [Cu(VA) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	20
Şekil 3.4. [Zn(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	20
Şekil 3.5. [Co(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	21
Şekil 3.6. [Ni(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	22
Şekil 3.7. [Cu(VA) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	23
Şekil 3.8. [Zn(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri	24
Şekil 3.9. Metal-vaniliato komplekslerinin önerilen yapıları	25
Şekil 3.10. [Co(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu	30
Şekil 3.11. [Ni(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu	30
Şekil 3.12. [Cu(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu	31
Şekil 3.13. [Zn(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu	31
Şekil 3.14. [Co(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin TG ve DTA eğrileri	32
Şekil 3.15. [Ni(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin TG ve DTA eğrileri	33
Şekil 3.16. [Cu(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ] kompleksinin TG ve DTA eğrileri	34
Şekil 3.17. [Zn(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin TG ve DTA eğrileri	35
Şekil 3.18. Metal-vaniliato-imidazol komplekslerinin önerilen yapıları	37
Şekil 3.19. [Cu(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](sy) <sub>2</sub> (en).2H <sub>2</sub> O kompleksinin TG ve DTA eğrileri	39
Şekil 3.20. [Cu(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](sy) <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> kompleksinin molekül yapısı	43
Şekil 3.21. [Cu(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](sy) <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> kompleksinin molekül yapısı ve hidrojen bağlarının görünüşü	44
Şekil 3.22. [Cu(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](sy) <sub>2</sub> (en).2H <sub>2</sub> O kompleksinin birim hücre içeriği	45

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 1.1.</b> Antioksidan maddeler	7
<b>Tablo 3.1.</b> Metal(II)-vaniliato komplekslerinin elementel analiz sonuçları	16
<b>Tablo 3.2.</b> Metal(II)-vaniliato komplekslerinin manyetik moment değerleri	17
<b>Tablo 3.3.</b> Metal(II)-vaniliato komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri	18
<b>Tablo 3.4.</b> Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin elementel analiz sonuçları	26
<b>Tablo 3.5.</b> Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin UV-Vis. Verileri	27
<b>Tablo 3.6.</b> Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin manyetik moment değerleri	28
<b>Tablo 3.7.</b> Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri	29
<b>Tablo 3.8.</b> Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termik analiz sonuçları	36
<b>Tablo 3.9.</b> $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin elementel analiz sonuçları	38
<b>Tablo 3.10.</b> $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait kristalografik veriler	41
<b>Tablo 3.8.</b> $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları	42
<b>Tablo 3.9.</b> $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin hidrojen bağları	42

## **1. GENEL BİLGİLER**

### **1.1. ANTİOKSİDANLAR**

#### **1.1.1. Antioksidan Nedir?**

Antioksidanlar; vücutta bulunan serbest radikal ve peroksit denilen oksijen taşıyan zararlı molekülleri nötralize eden maddelerdir. Antioksidanlar oksijeni tutarak , oksijen etkisi ile oluşabilecek istenmeyen etkilerin önüne geçerler.

Demirin paslanması, okside olması yani oksijen ile bozunması demektir ve antipas, astar ve boya gibi maddeler bunu engeller. Antioksidanlar da vücudumuzda aynı koruyucu etkiye sahiptirler. Antioksidanlar serbest radikalleri hücre zarına, DNA'ya ve hücre bileşenlerine saldırmadan kendine çekerler ve bağlarlar.

Antioksidanlar sadece hastalıklardan korunmamızı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda erken yaşlanmamızı da önlerler. Yapılan araştırmalarda, antioksidan takviyesi yapılmış hayvanlardaki yaşam süresinin, antioksidan takviyesi yapılmayana göre daha uzun olduğu görülmüştür [1]. Birçok uzman 30-35 yaş arası antioksidan gücü yüksek besinlerin tüketilmesi gerektiğini ve antioksidan takviyesi ile yaşlanmayı geciktirmenin mümkün olduğunu belirtmektedir.

#### **1.1.2. Serbest Radikal Nedir?**

Antioksidanların öyküsü serbest radikallerle başlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda ortaklanmamış elektron içeren atom veya atom gruplarına denir. Radikaller pozitif veya negatif yük taşımamalarına karşın; ortaklanmamış elektron veya tamamlanmamış oktetden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller; yüksek enerjili, çok aktif, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir.

Hava ve su kirliliği, hazır yiyecekler, stres, sigara ve radyasyon gibi etkenler sürekli olarak sağlık üzerine tehdit oluştururlar. Bu etkenler sonucunda ya da vücudumuzun normal metabolizma faaliyetleri sırasında serbest radikaller (hidrojen peroksit, lipid peroksitleri, tekli oksijen atomları ve süper oksitler) oluşur. Serbest radikaller, hücre içindeki yapıları bozan, DNA ve hücredeki biyokimyasal bileşiklerde bozulmalara yol açan yüksek enerjili maddelerdir. Serbest radikaller vücuttaki hücrelere saldırır ve tahrip eder. İlk saldırıda öncelikli olarak yeni bir serbest radikal oluşur ve kontrol edilemeyen zincirleme bir reaksiyon başlar.

Her canlı hücrenin hayatta kalabilmesi için oksijene ihtiyacı vardır. Oksijen olmadan yiyeceklerin içerdiği, tüm hayati fonksiyonlarımız için gerekli enerjiyi açığa çıkarmamız mümkün değildir. Ancak oksijenin tehlikeli bir yanı da vardır. Demirin paslanması oksijenin zararlı etkilerine bir örnektir. Oksijen normal biyokimyasal olaylarda dengesiz hale gelip çevredeki molekülleri okside edebilir, hücrenin yapısını bozabilir. Bu okside olmuş moleküllere “oksidan” adı verilir. Oksidanlar vücudumuz için en tehlikeli toksinlerdir. Oksijenin canlılardaki toksit etkisinin “oksijen radikalleri” olarak adlandırılan ve oksijenin vücuttaki metabolizması sırasında oluşan reaktif türlerden kaynaklandığı bilinmektedir.

Oksijen bulunan bir ortamda çeşitli fiziksel ve kimyasal etkenlerle oksijen radikalleri oluşabilir. Vücudumuzda oluşabilen radikallerin sayısı “yüzlerce farklı tür” şeklinde ifade edilebilirse de, bu radikaller arasında süperoksit, peroksit, nitrik oksit ve hidroksil radikalının özel yerleri vardır. Hatta bu radikaller içinde süperoksit ve nitrik oksit temel radikaller sayılabilir. Çünkü süperoksit ve nitrik oksit enzimatik mekanizmalarla, devamlı olarak ve önemli derişimde üretilen radikallerdir. Ayrıca bu iki radikal, biyolojik sistemlerde tanıdığımız diğer bütün önemli radikaller ile radikal yapıda olmayan reaktif türlerin oluşumunu başlatabilecek özelliktedirler.

$O_2^-$	$\cdot OH$	NO	$H_2O_2$
<b>süperoksit</b>	<b>hidroksil radikali</b>	<b>nitrik oksit</b>	<b>peroksit</b>

### 1.1.3. Serbest Radikaller, Kalp Hastalıkları, Kanser ve Yaşlanma

Serbest radikaller hücre zarındaki yağlardan birine saldırdığında yağ molekülü değişime uğrar. Yağlar vücutta değişime uğradığında; hücre zarının yapısı ve fonksiyonları zarar görür, hücre zarı gıdaların, oksijenin ve suyun uzun süreli transferini yapamaz, harcanan ürünlerin atılmasını düzenleyemez. Serbest radikal saldırısının devamı; hücre zarının yapısında bulunan yağların parçalanmasına, hücre zarının yırtılmasına ve hücre bileşenlerinin dağılmasına sebep olur. Hücre içi bileşenlerin hücre dışına akması etraftaki dokulara zarar verir. Serbest radikallerin saldırısı ve hücre zarının tahribatı “Yağların Oksidasyonu” veya “Oksidatif Zarar” olarak adlandırılır.

Serbest radikallerin dokulardaki zararının, damar sertliği ve kalp hastalıklarının başlıca nedeni olduğu düşünülmektedir. Oksidatif zararlar parçalanmış kan hücrelerinin arter (atardamar) duvarlarına yapışması ve kolesterolün yükselmesi atardamarlara zarar

verir. Bu oluşumların tümü damar sertliğinin ilerlemesine neden olur. Daha ileriki safhalar ise kalp ile beyine giden kan ve oksijenin azalmasıdır. Oksijenden mahrum kalan dokular; hastalığın gelişmesini hızlandıran ve kişilerin kalp krizi geçirme riskini arttıran serbest radikal etkisi gösterirler [2,3].

Serbest radikaller aynı zamanda hücrelerin genetik kodunu taşıyan; hücrenin üretimini ve büyümesini sağlayan nükleik asitlere (DNA) de etki ederler. Hücreler genetik kodları değiştiğinde ana hücreden gelen mesajı okuyamadıklarından ölebilirler. Aşırı hücre ölümü erken yaşlanmaya yol açar ve ayrıca hücreler değişime uğrar, kanser ve benzeri hastalıkları destekleyen hücre dizinleri oluşur [2].

Serbest radikallerin saldırısı ile hücredeki enerji üretim merkezi (mitokondri) de zedelenir. Bu merkezdeki oksidatif zarar enerji üretimi ve protein sentezinin durmasına sebep olur. Hücre, sadece bir kalıntı olarak yaşamaya devam eder ve yavaş yavaş ölür. Dokulardaki hücre yaşlanması; serbest radikallerin zararları sonucu dokuların erken yaşlanması ile oluşan hücre kalıntılarının çoğalmasındır [4].

Özellikle sigara tiryakileri tehlike altındadır. Sigara dumanındaki serbest radikaller, vücudun antioksidan savunma sistemini çok yıpratırlar. Çeşitli çalışmalarda sigara tiryakilerinde antioksidan etkili vitamin ve mineral seviyelerinde önemli azalmalar olduğu bulunmuştur. Bunun yanında sigara içmese de sigara içilen bir ortamda bulunan “pasif içicilerde” de benzer azalmalar olduğu ortaya çıkmıştır.

Foto-yaşlanma denilen olayın sebebi de serbest radikallerdir. Nasıl bir araba güneş altına bırakıldığında koruyucu boyası zamanla okside olur ve rengi solmaya başlarsa, aynı şekilde insan cildi de yıllar geçtikçe güneşin etkisiyle susuz kalır, okside olur ve hasara uğrayarak zamanla kırışır, sarkar ve yaşlı bir görünüme sahip olur.

Serbest radikallerin sebep oldukları bu durumları engellemek, bu hastalıklara erken yaşlarda yakalanmamak ve hücre hasarını en aza indirmek için yaşla birlikte güçsüzleşen antioksidan savunma sistemimizi güçlendirmeli ve desteklemeliyiz.

Genel olarak tüm antioksidanlar yaşlanma etkilerini azaltır, daha genç ve dinç görünmemizi sağlarlar. Bağ dokusunu güçlendirerek cilt sarkmasına engel olurlar. Kalp ve damar sistemindeki dokulara esneklik sağlarlar. Kanser gibi hastalıklara karşı etkili koruma sağlarlar.

#### 1.1.4. Antioksidan Maddeler

Vücutta antioksidan savunmada öncelik hücrel antioksidan enzimlere aittir. Bunlar, superoksit dismutaz (SDO), katalaz, glutatyon peroksidaz (GSHPx) ve glutatyon redüktazdır. Ancak bu enzimler vücudumuzun serbest radikallere karşı savaşında yeterli değildir. Bu nedenle antioksidan savunma sistemimizi güçlendirmeli ve antioksidan maddeleri içeren besinleri bol miktarda tüketmeliyiz.

Antioksidan değeri yüksek olan besinler “Oksijen Radikali Emme Kapasitesi”(ORAC) yüksek olan besinler olarak bilinirler. Tufts üniversitesinde yapılan çalışmalarda hemen hemen her besinin ORAC değeri araştırılmış ve sebze ve meyvelerin en yüksek antioksidan içeriğine ve ORAC değerine sahip oldukları bulunmuştur.

Antioksidanları vücuda kazandırmanın en ucuz ve etkin yolu antioksidanlar açısından zengin olan besinleri tüketmektir. Amerika’daki Pritikin Uzun Yaşam Kliniği uzmanlarından Grabowsky; koyu renkli sebze ve meyvelerin (en kırmızısından karpuz, domates, karadut, vişne, kiraz, üzüm; pembe greyfurt; en sarısından kayısı, havuç vb.) yoğun tüketilmesi halinde günlük antioksidan ihtiyacın karşılanabileceğini belirtmiştir.

Gıdalarla alınan en önemli antioksidanlar A, C, E vitaminleri, çinko ve selenyum mineralleri ve fenolik bileşiklerdir.

##### **A Vitamini :**

A vitamininin iki şekli vardır; hayvansal kaynaklı retinol ve bitkisel kaynaklı betakaroten. Retinol sadece hayvansal gıdalarda vardır. Karaciğer, böbrek, yumurta, süt, tereyağı, balık zengin kaynaklarıdır. Betakaroten ise başta havuç olmak üzere kırmızı, sarı, turuncu renkli sebze ve meyvelerde bulunur. Betakaroten oksijen molekülünden serbest radikallerin oluşumunu önler.

##### **C Vitamini :**

Suda çözünen C vitamini hücrelerdeki zararlı reaksiyonların oluşmasını engeller. Kuşburnu, kivi, turunçgiller, çilek, brokoli, kırmızı ve yeşilbiber, kavun, karnabahar, domates, patates, yeşil yapraklı sebzeler C vitaminin en iyi kaynaklarıdır.

##### **E Vitamini :**

E vitamini (alfatokoferol) yağda çözünür ve antioksidan bir enzim gibi çalışıp hücre zarının parçalanmasına engel olur. E vitamini oksijeni hızla kabul ederek oksidasyonu engeller. C vitamini ve selenyum gibi diğer antioksidan maddelerin de

etkisini artırır. Bitkisel yağlar (mısır, soya, pamuk tohumu yağları), baklagiller, yeşil sebzeler, fındık ve ceviz gibi kabuklular E vitamininin en zengin kaynaklarıdır.

E vitamini güçlü antioksidan etkisi sayesinde vücudu kalp hastalıkları, kanser, akciğer hastalıkları, katarakt ve erken yaşlanmaya karşı etkin korur.

Harvard Üniversitesinde 87 245 kadın üzerinde yürütülen bir çalışmada, 2 yıllık bir süreçte düzenli E vitamini alımının kalp krizi riskini %46 düşürdüğü bulunmuştur. Erkekler üzerinde (51 529 kişi) yapılan benzer bir başka çalışmada ise kalp krizi riskinin %37 azaldığı bulunmuştur.

### Çinko :

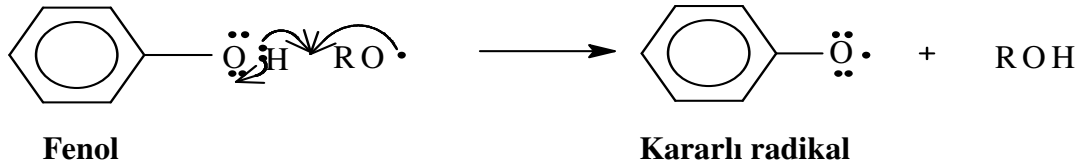
İstiridye, buğday ürünleri, susam, ayçiçeği çekirdekleri ve badem çinko minerali açısından en zengin kaynaklardır.

### Selenyum :

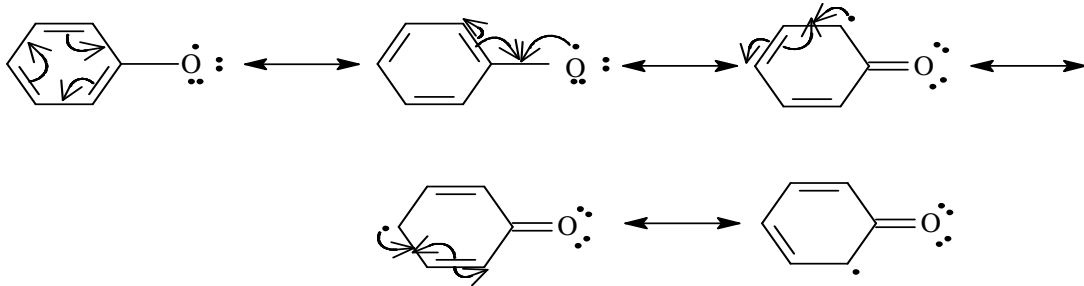
Peroksit olarak isimlendirilen serbest radikalleri çoklu-doymamış yağlara dönüştüren, antioksidan etkili bir enzimdir. Deniz ürünleri, tahıllar, mantar, brokoli, lahana, kereviz, salatalık, soğan, sarımsak, turp, yumurta ve ay çekirdeği en zengin kaynaklarıdır.

### Fenolik Bileşikler :

Aromatik halkaya bağlı OH grubu içeren fenoller etkili antioksidanlardır. Çünkü bu bileşiklerden oluşan radikaller, rezonans kararlılığına sahiptir, bu nedenle diğer radikallere göre etkin olmayan radikallerdir.



Fenol radikalinin rezonans yapıları:



**Şekil 1.1.** Fenol radikali ve rezonans yapıları

Fenol içeren bileşikler eşsiz antioksidan özellik gösterirler. Fenolik bileşikler genellikle tüm bitkilerde bulunan antioksidan özellikleriyle biyoaktif maddelerdir. Yapılan araştırmalarla; sebze, meyve ve diğer bitkilerin böceklerden korunmak için fenolik bileşikleri oluşturdukları belirlenmiştir.

Tahıllar (buğday, mısır, pirinç, arpa, yulaf, darı ve çavdar) üzerinde yapılan araştırmalarda; tahıl tanelerinin fenolik asitler (vanilik, salisilik, ferulik, p-kumarik, protokateşik, syringik, p-hidroksibenzoik asitler) açısından zengin oldukları belirlenmiştir. Bu araştırmalarda; vanilik, ferulik ve p-kumarik asitlerinin bütün tahıllarda ana fonksiyonel antioksidan madde oldukları belirlenmiştir [5].

Fenolik bileşikler; turunçgiller, elma, armut, üzüm, şeftali, çilek, kiraz, vişne ve erik gibi meyvelerde de bol miktarda bulunurlar [6]. Fenolik bileşiklerin sağlık üzerine olumlu etkilerinin antioksidan özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Besin bileşeni olan fenolik bileşikler; insan sağlığı açısından işlevleri, tat ve koku oluşumundaki etkileri, renk oluşumu ve değişimine katılmaları, antimikrobiyal ve antioksidatif etki göstermeleri gibi birçok açıdan önem taşımaktadırlar.

#### **Polifenoller:**

Polifenoller serbest radikalleri yok etmede en yüksek etkinliğe sahip olan, içerisinde flavonoid ve kateşinlerin de bulunduğu geniş bir antioksidan grubudur. Polifenollerin antioksidan özelliklerinden dolayı, yaşlanmayı geciktirdiği, kanser riskini azalttığı, kolestrolü düşürdüğü ve kalp krizini önlediği belirlenmiştir. Flavonoidler, pek çok bitkide bulunan, bitkiye kendi rengini veren antioksidanlardır. Kateşinler ise çay yaprağında bol miktarda bulunan antioksidan maddelerdir ve antimetabolitlerle beraber kullanıldıklarında kanser tedavisinde tedavi edici değerleri vardır.

Yeşil çayın bol tüketildiği uzak doğu ülkelerinde kanser türlerinin az görülmesi bilim adamlarını çaydaki maddeleri incelemeye yöneltmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; yeşil çayın yüksek oranda içerdiği polifenollere bağlı olarak sahip olduğu antioksidan özelliği ile bugün kanser dahil birçok hastalığının nedeni olduğu bilinen serbest radikalleri nötralize ettiği ve yine aynı nedene bağlı olarak erken yaşlanmayı geciktirdiği anlaşılmıştır. ABD’de yapılan bir araştırma, çayın içindeki antioksidan maddelerin, kalp krizi riskini azalttığını ortaya koymuştur. Bu çalışmada aynı yaşlardaki sağlıklı 340 kişiyle kalp krizi geçiren 340 kişi incelenmiş ve günde en az bir fincan çay içenlerin kalp krizi riskinin %46 daha az olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 1.1.** Antioksidan maddeler

<b>ANTIOKSİDAN TABLOSU</b>		
<b>Nelerde var?</b>	<b>İçerisinde neler var?</b>	<b>Faydaları</b>
<b>Yeşil Çay</b>	Polifenolik bileşikler	Kanser ve kalp damar hastalıkları riskini azaltır.
<b>Domates</b>	Laykopen	Göğüs, mesane, sindirim sistemi ve akciğer kanseri riskini azaltır.
<b>Fındık, Ceviz</b>	Tekli doymamış yağ asidi (Oleik asit)	Kolesterol yükselmesini önler. Kalp damar hastalıkları riskini azaltır. Mineral dengeleri ile kan basıncını düzenler. Kemik gelişimini düzenler.
<b>Keten Tohumu</b>	Lignan ve Omega 3 asidi	Östrojene bağlı kanseri önler. İyi huylu kolesterolü yükselterek kalp damar hastalıkları riskini azaltır.
<b>Soya Fasulyesi</b>	İsoflavanlar	Kanser ve kalp damar hastalıkları tehlikesini azaltır.
<b>Sarımsak</b>	Kükürtlü bileşikler	Kanser ve kalp damar hastalıklarını önler. Yüksek tansiyonun düşmesinde etkilidir.
<b>Meyan kökü</b>	Glikozidler	Alerji önler. İltihabı engeller.
<b>Üzüm</b>	Fenolik maddeler	Kalp damar hastalıkları riskini azaltır. Östrojene bağlı kanserleri önler.
<b>Yulaf</b>	Suda çözünebilir posa	Kötü kolesterolü (LDL) düşürerek kalp damar hastalıkları riskini engeller.
<b>Balık Yağı</b>	Omega 3 yağ asidi	İyi kolesterolü (HDL) yükseltir. Yüksek tansiyonu düşürür. Kanser riskini azaltır. Yaşa bağlı hastalıkları önler. Büyüme ve gelişmeyi olumlu etkiler.
<b>Süt ve Ürünleri</b>	Kalsiyum ve probiyotikler	Kemik erimesini önler. Bağırsak kanserlerini önler. Hastalık yapıcı mikroplara karşı korur. Bağırsak florasını düzenler.

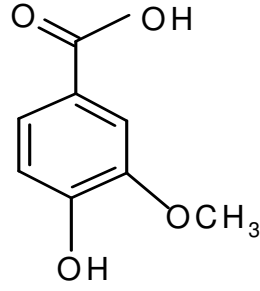
## 1.2. VANİLİK ASİT ( 4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit )

Vanilik asit fenolik OH grubu içermesinden dolayı antioksidan bir bileşiktir. Halkadaki metoksi gruplarının antioksidan özellikleri arttırdığı belirlenmiştir.

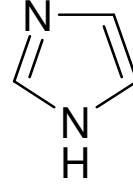
Vanilik asit içeren antioksidan özellikli bitkiler [7]:

- Adaçayı (*Salvia sp.*): Tohumunda bulunur.
- Arpa (*Hordeum vulgare L.*): Meyvesinde bulunur.
- Atkuyruğu otu (*Equisetum arvense L.*): Bitkisinde bulunur.
- Bahçe rezenesi (*Foeniculum vulgare*): Meyvesinde bulunur.
- Bezelye (*Pisum sativum L.*): Tohumunda bulunur.
- Biberiye (*Schoenocaulon officinale*): Tohumunda bulunur.
- Buğday (*Triticum aestivum L.*): Tohumunda bulunur.
- Çayır düğmesi (*Sanguisorba minor*): Bitkisinde bulunur.
- Pirinç (*Oryza sativa L.*). Bitkisinde bulunur.
- Çilek (*Fragaria spp*): Meyvesinde bulunur.
- Dişotu (*Salvia officinalis L.*): Bitkisinde bulunur.
- Ginseng (*Panax quinquefolius*): Bitkisinde bulunur.
- Havuç (*Daucus carota L.*): Doku kültüründe bulunur.
- Hatmi çiçeği (*Althae officinalis L.*): Yapraklarında bulunur.
- Hindistan cevizi (*Cocos nucifera L.*): Yapraklarında bulunur.
- Kakao (*Teobroma cacao L.*): Tohumunda bulunur.
- Kantaron (*Centaurium erythraea*): Bitkisinde bulunur.
- Kara hardal (*Brassica nigra L.*): Tohumunda bulunur.
- Karnabahar (*Brassica oleracea var. Botrytis L.*): Bitkisinde bulunur.
- Kartallı eğrelti otu (*Pteridium aquilinum*): Bitkisinde bulunur.
- Keklik üzümü (*Gaultheria procumbens L.*): Yapraklarında bulunur.
- Keklik otu, Mercanköşk (*Origanum vulgare L.*): Bitkisinde bulunur.
- Kekik (*Thymus vulgaris L.*): Bitkisinde bulunur.
- Kibritotu (*Lycopodium clavatum L.*): Bitkisinde bulunur.
- Kişniş (*Coriandrum sativum L.*): Meyvesinde bulunur.
- Lavanta (*Santolina chamaecyparissus L.*): Bitkisinde bulunur.
- Meksika çayırotu (*Chenopodium album L.*): Meyvesinde bulunur.

- Mısır (*Zea mays L.*): Fidelerinde bulunur.
- Muz (*Musa x paradisiaca L.*): Bitkisinde bulunur.
- Ormangülü (*Rhododendron dauricum L.*): Bitkisinde bulunur.
- Palmiye (*Serenoa repens*): Wood da bulunur.
- Pelinotu (*Artemisia absinthium L.*): Bitkisinde bulunur.
- Ravent (*Rheum rhabarbarum L.*): Bitkisinde bulunur.
- Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*): Ağaç kabuğunda bulunur.
- Şeker pancarı (*Beta vulgaris subsp. supsp. vulgaris*): Yapraklarında bulunur.
- Sınırlı ot (*Plantago major L.*): Bitkisinde bulunur.
- Sirken (*Chenopodium ambrosioides L.*): Meyvesinde bulunur.
- Soğan (*Allium cepa L.*): Soğanın çiçeğinde bulunur.
- Soya (*Glycine max*): Tohumunda bulunur.
- Su yoncası (*Menyanthes trifoliata L.*): Bitkisinde bulunur.
- Tarhun (*Artemisia dracuncululus L.*): Yapraklarında bulunur.
- Tesbih ağacı (*Melia azedarach L.*): Ağaç kabuğu, kökü ve meyvesinde bulunur.
- Tıbbi nergis (*Calendula officinalis L.*): Çiçeğinde bulunur.
- Üzüm (*Vitis vinifera L.*): Dış yapraklarında bulunur.
- Vanilya (*Vanilla planifolia*): Meyvesinde bulunur.
- Vişne (*Prunus cerasus L.*): Bitkisinde bulunur.
- Yabani hindiba (*Cichorium intybus L.*): Yapraklarında bulunur.
- Yaban mersini (*Vaccinium corymbosum L.*): Bitkisinde bulunur.
- Yabani otlar (*Conyza canadensis*): Bitkisinde bulunur.
- Yaban turbu (*Armoracia rusticana L.*): Köklerinde bulunur.
- Yerfıstığı (*Arachis hypogaea L.*): Tohumunda bulunur.
- Yulaf (*Avena sativa L.*): Tohumunda bulunur.
- Zencefil (*Zingiber officinale*): Bitkisinde
- Zerdaçal, Hint safranı (*Curcuma longa L.*): Yapraklarında bulunur.



Vanilik asit (VA)

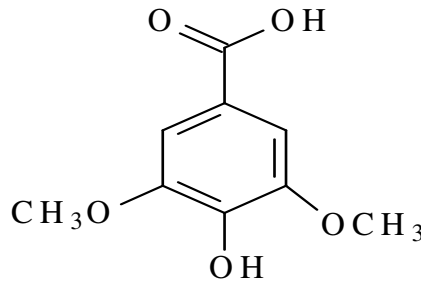


İmidazol (imd)

**Şekil 1.2.** Vanilik asit ve imidazolün yapısı

### 1.3. SYRİNGİK ASİT (4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzoikasit)

Vanilik asitin bir türevi olan syringik asit diğer fenolik asitler gibi önemli doğal antioksidan maddedir. Fenolik asitlerin yapısı ve antioksidan etkileri arasında kesin bir ilişki vardır [8,9]. Monofenollerin inhibitör etkileri bir ya da iki metoksi grubuyla önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle syringik asit de iki metoksi grubuyla en aktif antioksidanlardan biridir [10,11]. Ayrıca syringik asit kanseri önlemeye katkıda bulunan etken madde olarak teşhis edilmiştir [8,12].

**Şekil 1.3.** Syringik asitin (sy) yapısı

#### 1.4. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda vanilik asit yiyeceklere koruyucu madde olarak katılmasının yanı sıra, gıda, eczacılık, kozmetik gibi endüstri alanlarında antiseptik madde olarak da kullanılmaktadır. Geniş kullanım alanına karşılık vanilik asitin insan sağlığı üzerindeki etkileri henüz araştırılmamış ve metal kompleksleri de henüz çalışılmamıştır. Bu nedenlerle bu çalışmada vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaçlandı. İmidazol ve türevlerinin geniş biyolojik aktiflikleri nedeniyle de ikincil ligant olarak imidazolü seçtik [13]. İmidazol ve türevleri, pürin nükleotitlerin ve uzun zincirli yağ asitlerinin biyosentezinde gereklidir [14]. İmidazol içeren vaniliato-metal komplekslerinin hazırlanması, biyolojik sistemlerdeki metal iyon kompleksleşmelerini anlamak için önemli olabilecektir.

Vanilik asite benzer yapıda olan syringik asidin de geçiş metalleri ile bileşiklerine literatürde rastlanmamıştır. N-donör ligantlı olan etilendiamin yapısal ve spektroskopik olarak yoğun halde çalışılmıştır [15]. Bu nedenle bu çalışmada biz biyolojik öneminden dolayı primer ligant olan syringik asiti seçtik ve Cu(II)-syringate-etilendiamin kompleksini sentezlemeyi ve kompleksin havadaki termik dengesi, IR spektral karakteri ve kristal yapısı gibi fizikokimyasal özelliklerini belirlemeyi amaçladık.

## 2. MATERYAL VE METOT

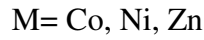
### 2.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde Merck marka  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzları ve etilendiamin; ACROS organics marka vanilik asit ve Merck marka imidazol; çözücü olarak Merck marka etanol ve metanol kullanıldı.

### 2.2. Komplekslerin Genel Hazırlanışı

#### *Metal-vaniliato komplekslerinin sentezi ;*

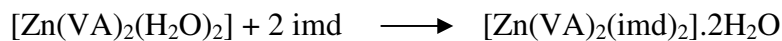
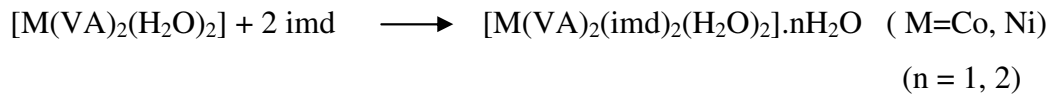
Metal-vaniliato komplekslerini sentezlemek için; 1 mmol metal asetat tuzu [Metaller: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)] 30 ml suda çözüldü. Üzerine 2 mmol vanilik asidin 30 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım  $50^\circ\text{C}$  da bir gece karıştırıldı. Oluşan ürün süzülerek ayrıldı; damıtık su ve etanol ile yıkandı ve havada kurutuldu.



Elde edilen metal-vaniliato kompleksleri Cu(II) hariç  $[\text{M}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  genel formülüne sahiplerdir [M= Co(II), Ni(II), Zn(II)] ve renkleri sırasıyla pembe, yeşil ve renksizdir. Cu(II) kompleksi ise  $[\text{Cu}(\text{VA})_2]$  formülüne sahiptir ve koyu yeşil renktedir.

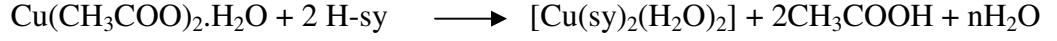
#### *Karışık ligantlı metal-vaniliato- imidazol komplekslerinin sentezi;*

1 mmol  $[\text{M}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  nun 40 ml damıtık sudaki süspansiyonu üzerine, 2 mmol imidazolün 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım 5 saat boyunca  $70^\circ\text{C}$  daki sıcaklık kontrollü ısıtıcıda ısıtılarak karıştırıldı. Sonra elde edilen toz kristaller süzüldü; birkaç kez etanol ile yıkanarak havada kurutuldu.



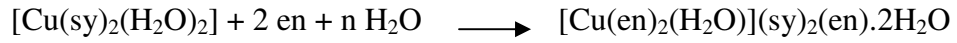
### **[Cu(sy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin sentezi;**

Kompleksi sentezlemek için 1 mmol Cu asetat tuzunun sudaki çözeltisinin üzerine 2 mmol syringik asidin metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım 50 °C' de bir gece karıştırıldı. Oluşan kahverengi Cu(II)-syringate kompleksi süzülerek ayrıldı; damıtık su ve eterle yıkanarak havada kurutuldu.



### **[Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](sy)<sub>2</sub>(en).2H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezi;**

1 mmol Cu(II)-syringate kompleksinin 40 ml sıcak damıtık sudaki çözeltisi üzerine 2 mmol etilendiaminin 20 ml damıtık sudaki çözeltisi ilave edildi. Karışım kontrollü ısıtıcıda 70 °C' e kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı; sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan siyah kristaller süzüldü. 10 ml soğuk damıtık su ve aseton ile yıkanarak havada kurutuldu.



## **2.3. Kullanılan Cihazlar**

1. Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N) TUBİTAK'ta Marmara Araştırma Merkezi (MAM) ve Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (ATAL)'nda yapıldı.
2. Komplekslerin FT-IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak Jasco FT-IR 430 spektrometresiyle 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi.
3. Komplekslerin 200-900 nm dalga boyu aralığındaki elektronik spektrumları Unicam UV2 marka UV/Vis spektrometresi ile alındı. Çözücü olarak su, etanol ve metanol kullanıldı. Lambert-Beer eşitliği kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

- A** : Absorpsiyon,  
 **$\epsilon$**  : Molar absorpsiyon katsayısı (L/M.cm),  
 **$l$**  : Küvetin genişliği (1 cm),  
**C** : Derişim ( $1 \times 10^{-3}$  M) .

4. Manyetik moment ölçümleri MX I Model SherWood Scientific manyetik duyarlılık terazisiyle yapıldı. Numune homojen olarak 1,5-2,0 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak manyetik moment ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

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

- $X_g$  : Gram duyarlılık ( $\text{erg.G}^{-2}.\text{g}^{-1}$ )  
 $l$  : Numunenin tüpteki uzunluğu(cm)  
 $m$  : Numunenin kütlesi (g)  
 $R_o$  : Boş tüp için okunan manyetik duyarlılık ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$ )  
 $R$  : Numune için okunan manyetik duyarlılık ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$ )  
 $C_{\text{ter}}$  : Terazinin kalibrasyon sabiti ( $C_{\text{ter}} = 0,924$ )

$$X_m = X_g \cdot M_A$$

- $M_A$  : Numunenin molekül ağırlığı  
 $X_M$  : Molar duyarlılık

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

- $\mu$  : Manyetik moment (BM)  
 $T$  : Mutlak sıcaklık (K)

Teorik hesaplamalar aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısı belirlendi.

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

5. Komplekslerin x-ışınları tek kristal çalışmalarında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan STOE IPDS 2 difraktometresi kullanıldı [16]. X-ışığı kaynağı olarak grafit monokromatörlü  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) kullanıldı. Tüm yapılar SHELXS97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 ile arıtıldı [17]. Moleküler grafikler ORTEPIII ve XP grafik programı kullanılarak çözüldü ve  $F^2$ 'ye bağlı tam matriks en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi [18,19].
6. Termik analiz çalışmalarında Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanılarak; TG, DTG, ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Kompleksin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans	: Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	: 10 °C/dak
Kroze	: Platin kroze
Atmosfer	: Statik hava atmosferi
Numune miktarı	$\cong 10$ mg
Sıcaklık aralığı	: 20-1000 °C

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Metal-Vaniliato Kompleksleri

Bu bölümde spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri incelenecek olan *metal-VA* komplekslerinin IUPAC adlandırılması aşağıda verilmektedir.

\* [Co(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] diakuabis(vaniliato)kobalt(II)

\* [Ni(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] diakuabis(vaniliato)nikel(II)

\* [Cu(VA)<sub>2</sub>] bis(vaniliato)bakır(II)

\* [Zn(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] diakuabis(vaniliato)çinko(II)

##### 3.1.1. Elementel Analiz

Sentezlenen *metal-VA* komplekslerinin elementel analiz sonuçları Tablo 3.1.' de verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde, teorik değerlerle deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. Kompleksler yüksek saflık ve verimle sentezlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre Cu(II) hariç diğer kompleksler birim formülünde 2 mol vaniliato ve 2 mol akua ligantları içermektedir. Cu(II) kompleksi 2 mol vaniliato ligantı içermekte, su ise içermemektedir. Akua ligantının varlığı IR spektrumları, DTA eğrisindeki endotermik pikler ve kütle kayıpları ile doğrulanmıştır.

**Tablo 3.1.** Metal(II)-vaniliato komplekslerinin elementel analiz sonuçları

Kompleksler	MA (gmol <sup>-1</sup> )	Deneysel (Hesaplanan) %		Renk	Bozunma	
		C	H		Sıcaklığı (°C)	Verim, %
[Co(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> Co	429,36	44,54 (44,76)	4,18 (4,22)	Pembe	65	82
[Ni(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> Ni	429,14	44,49 (44,78)	4,15 (4,22)	Yeşil	76	79
[Cu(VA) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> Cu	397,94	47,98 (48,29)	3,80 (3,55)	Koyu-yeşil	185	84
[Zn(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> Zn	435,80	44,02 (44,11)	4,07 (4,16)	Renksiz	103	65

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

Sentezlenen kompleksler suda ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedir. Bu nedenle komplekslerin UV-vis değerleri elde edilememiştir.

Komplekslere ait manyetik moment değerleri Tablo 3.2.' de görülmektedir.

$d^7$  yapılı, yüksek spinli, oktahedral geometrili Co(II) kompleksinde orbital katkısı bastırılmadığından deneysel manyetik moment, spin manyetik momentten daha büyüktür çıkmaktadır.  $d^8$  yapılı Ni(II) ve  $d^9$  yapılı Cu(II) komplekslerinde ise orbital katkısı bastırıldığından deneysel ve teorik değerler birbirine daha yakındır.  $d^{10}$  elektron dizilişine sahip Zn(II) kompleksi ise beklenildiği gibi diyamanyetiktir.

**Tablo 3.2.** Metal(II)-vaniliato komplekslerinin manyetik moment değerleri

Kompleksler	$d^x$	n	Teorik, $\mu_s(\text{B.M.})$	Deneysel, $\mu(\text{B.M.})$
[Co(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$d^7$	3	3,87	4,25
[Ni(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$d^8$	2	2,83	2,97
[Cu(VA) <sub>2</sub> ]	$d^9$	1	1,73	1,65
[Zn(VA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	$d^{10}$	0	0	Diyamanyetik

### 3.1.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

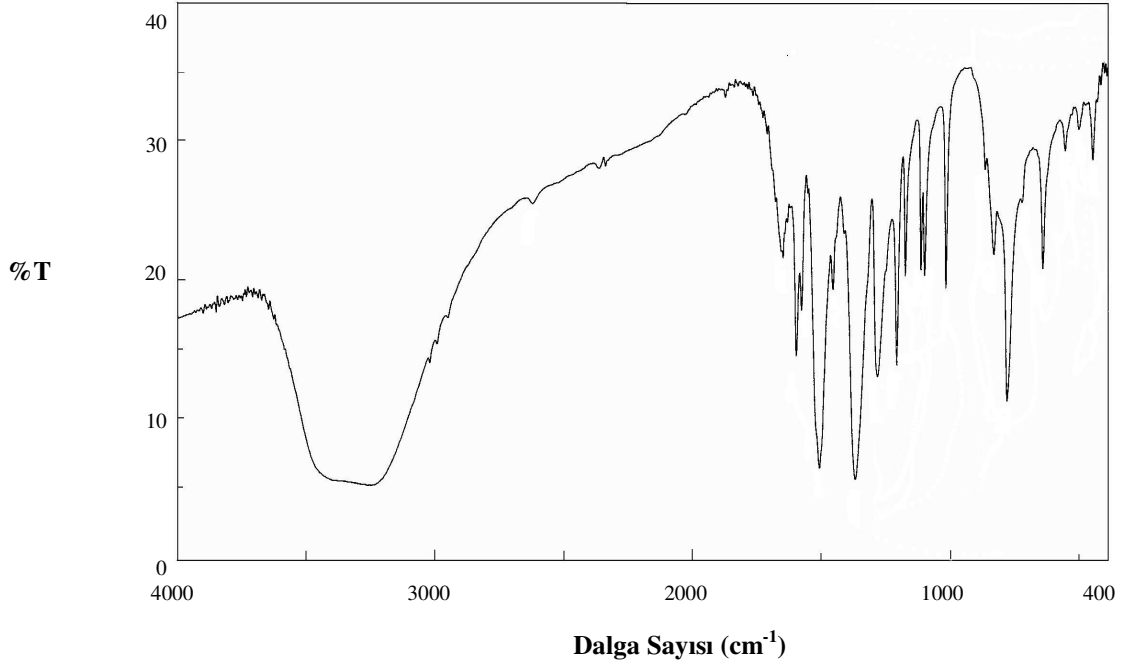
Sentezlenen komplekslerin KBr ile diskleri hazırlanarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında IR spektrumları çekildi. Komplekslerin dalga sayısına ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşı % T (transmittans = geçirgenlik)'nin kaydedildiği IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bantları belirlenerek, komplekslerin yapıları ile spektrumları arasındaki ilişki incelendi.

Vanilik asitin IR spektrumunda 3487  $\text{cm}^{-1}$ de gözlenen serbest OH grubuna ait kuvvetli bant, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 3471, 3481, 3469 ve 3296  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Akua ligantının OH gerilme titreşimleri ise

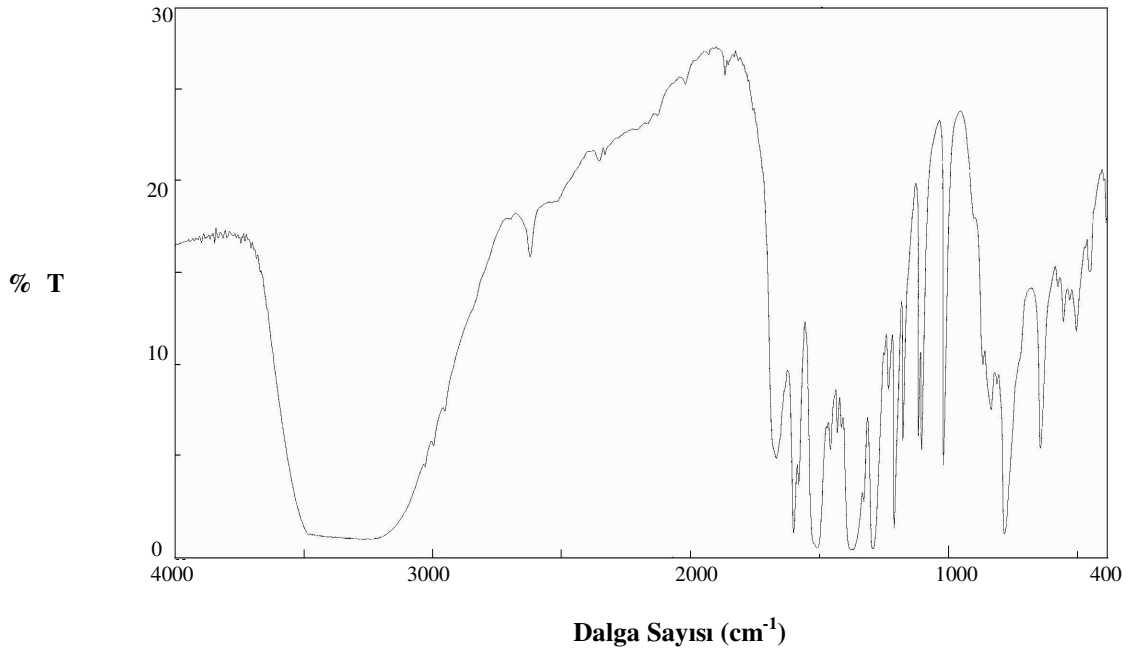
Co(II) için 3471-3197; Ni(II) için 3481-3021; Zn(II) için 3296-3089  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenir. 2948-2650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bantlar vaniliato ligantlarında bulunan C-H gerilme titreşimlerine aittir. Serbest vanilik asidin IR spektrumunda; COOH grubu için 1687  $\text{cm}^{-1}$  de kuvvetli bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Komplekslerin IR spektrumunda bu absorpsiyon bandı kaybolmaktadır ve metal komplekslerinde karboksilatın asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine ait bantlar sırasıyla Co(II) için 1510-1369; Ni(II) için 1671-1506; Cu(II) için 1569-1400 ve Zn(II) için 1616-1334  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlenmektedirler. Bu da vaniliato ligantının karboksil grubu üzerinden koordine olduğunu gösterir [20].

**Tablo 3.3.** Metal(II)-vaniliato komplekslerinin karakteristik IR titreşim değerleri

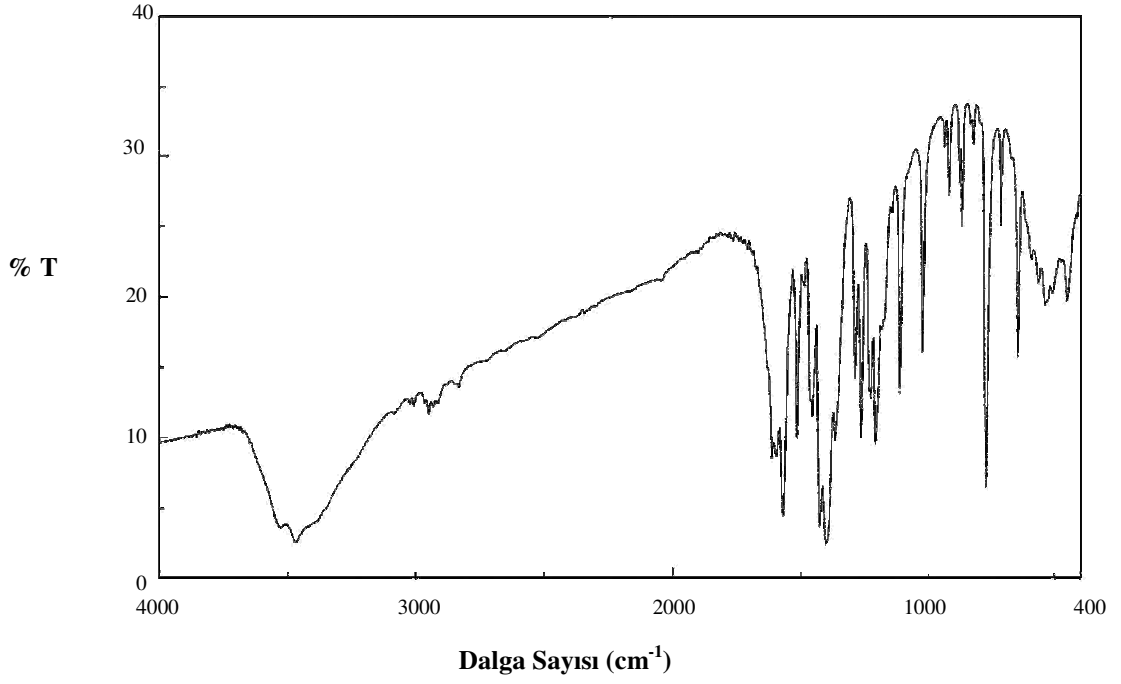
Kompleksler	Titreşim Değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu$ (OH)	$\nu$ (OH) <sub>asit</sub>	$\nu$ (C-H)	$\nu$ (COO <sup>-</sup> ) <sub>as</sub>	$\nu$ (COO <sup>-</sup> ) <sub>s</sub>
[Co(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3471	3471	2650	1510	1369
[Ni(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	3197 3481	3481	2648	1671	1506
[Cu(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ]	3021	3469	2948	1569	1400
[Zn(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	3296 3089	3296	2644	1616	1334



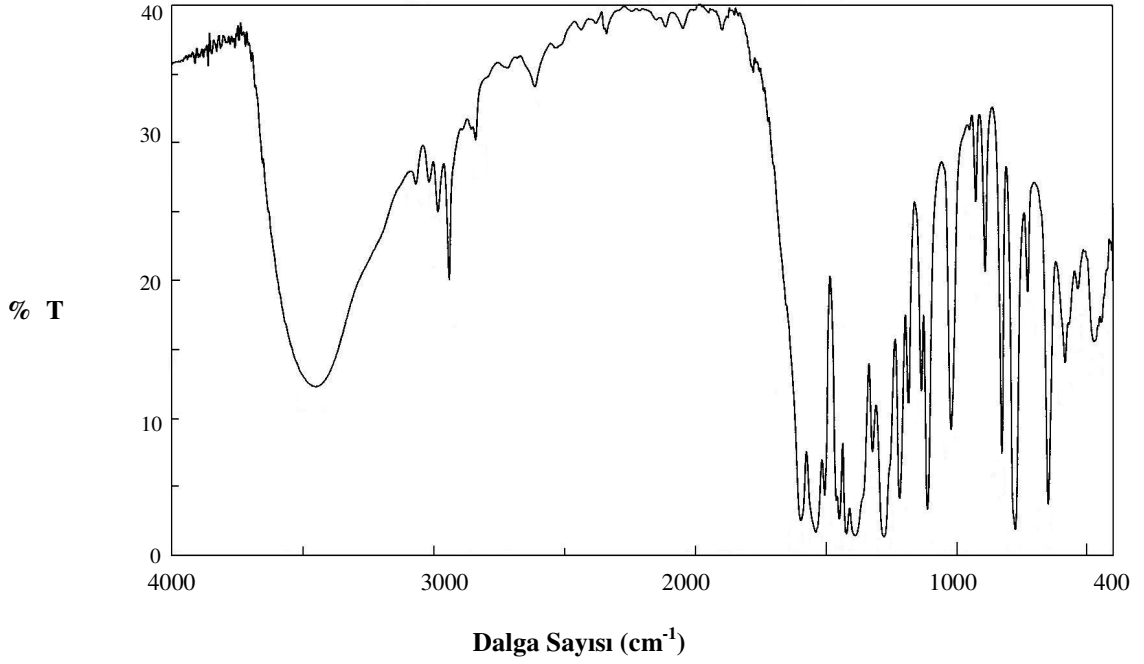
**Şekil 3.1.** [Co(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



**Şekil 3.2.** [Ni(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



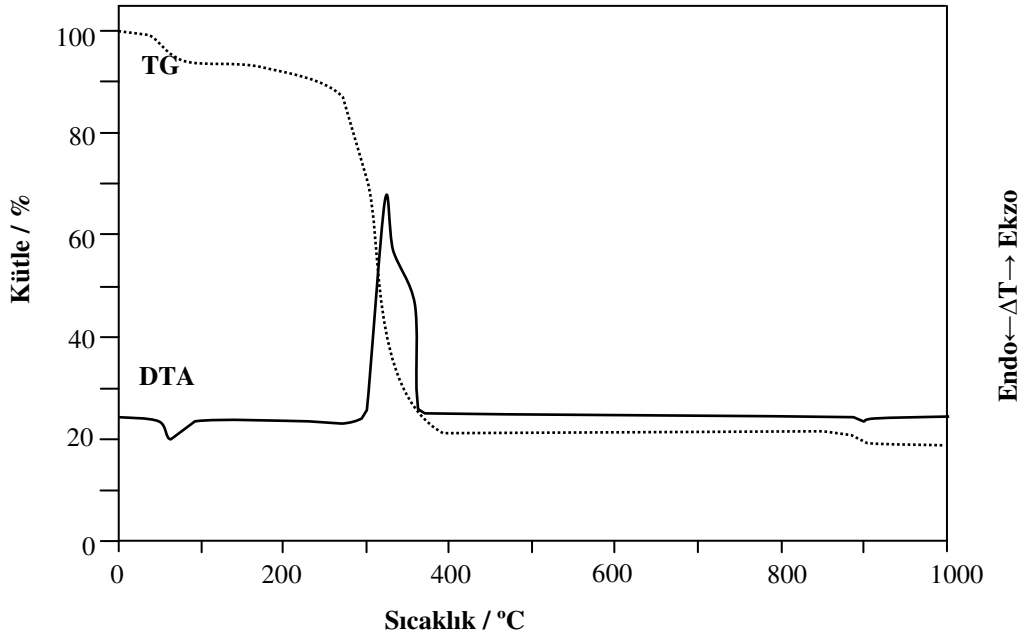
Şekil 3.3. [Cu(VA)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.4. [Zn(VA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

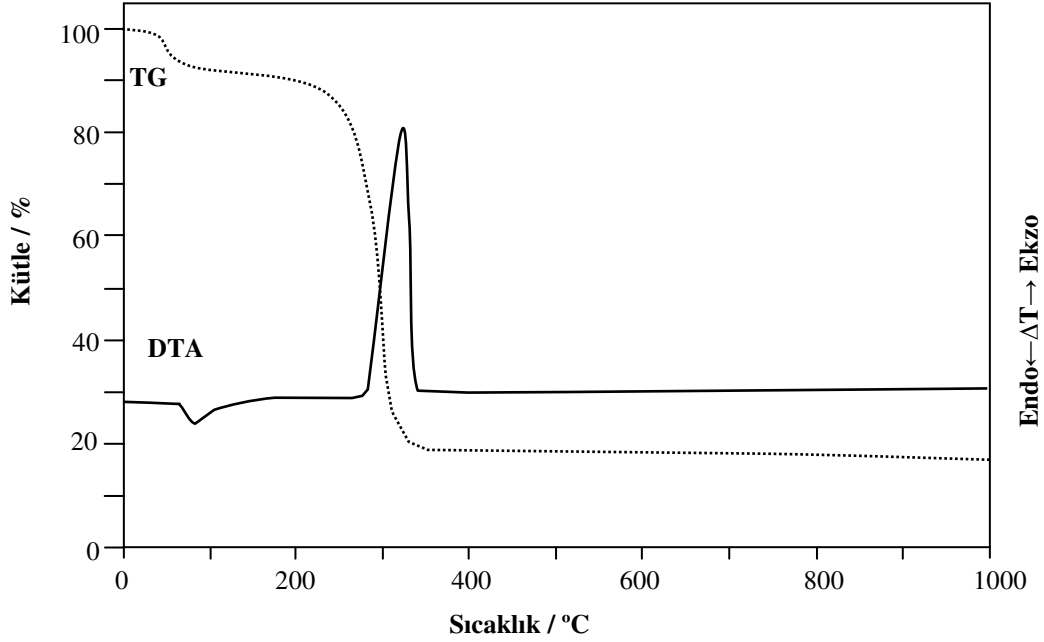
### 3.1.4. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen Metal-VA komplekslerinin eş zamanlı TG ve DTA eğrileri kaydedildi. İlk  $DTA_{max}$  sıcaklık değerlerine bakılarak hidrate komplekslerin termik kararlılıkları aşağıdaki gibi verilebilir: Zn(II);  $103^{\circ}C >$  Ni(II);  $76^{\circ}C >$  Co(II);  $65^{\circ}C$ . Cu(II) kompleksi ise susuz olması nedeniyle en kararlı komplekstir.



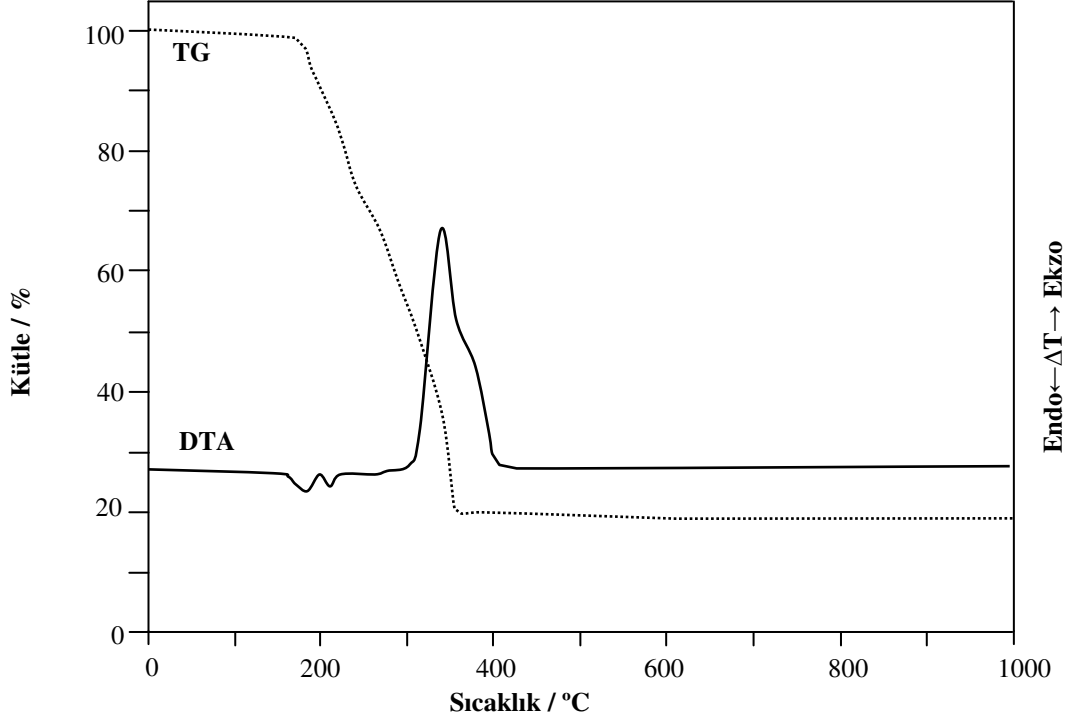
**Şekil 3.5.**  $[Co(VA)_2(H_2O)_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

$[Co(VA)_2(H_2O)_2]$  kompleksinin termik analiz eğrilerine göre ilk olarak yapıdan iki mol akua ligandı uzaklaşmaktadır (bulunan = % 8,34 ; hesaplanan = % 8,39). DTA eğrisinde  $65^{\circ}C$  deki endotermik pik su moleküllerinin uzaklaşmasına karşılık gelir.  $163-247^{\circ}C$  sıcaklık aralığında vaniliato ligandı bozulmaya başlar.  $323^{\circ}C$  de DTA' da gözlenen güçlü ekzotermik pik ise oluşan organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Bu bozunmalar sonunda  $Co_3O_4$  oluştuğu, DTA eğrisinde görülen  $900^{\circ}C$  deki endotermik bozunmayla da  $Co_3O_4$ ' ün  $CoO$ ' e dönüştüğü belirlenmiştir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 82,31 ; hesaplanan = % 82,55).



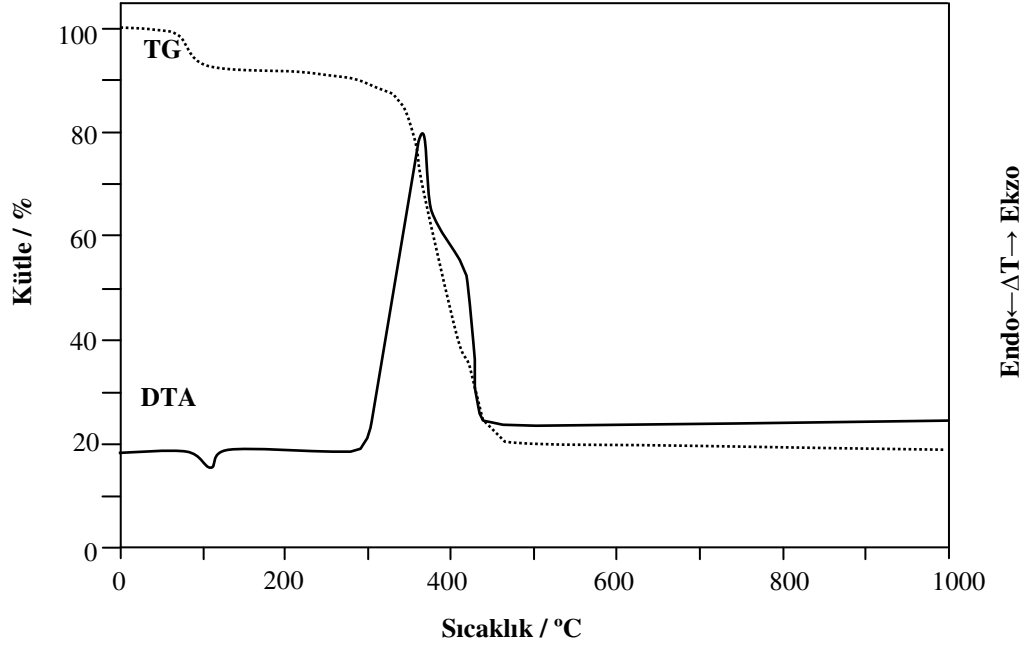
**Şekil 3.6.**  $[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrilerine göre ilk bozunma dehidrasyondur.  $76\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki endotermik DTA piki 2 mol akua ligantının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (bulunan = % 8,24 ; hesaplanan = % 8,40). Daha sonraki basamakta vaniliato ligatı bozulmaya başlamaktadır.  $324\text{ }^\circ\text{C}$  de DTA'da gözlenen güçlü ekzotermik pik ise oluşan organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak NiO ele geçmektedir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 82,57 ; hesaplanan = % 82,73).



**Şekil 3.7.** [Cu(VA)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

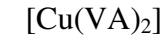
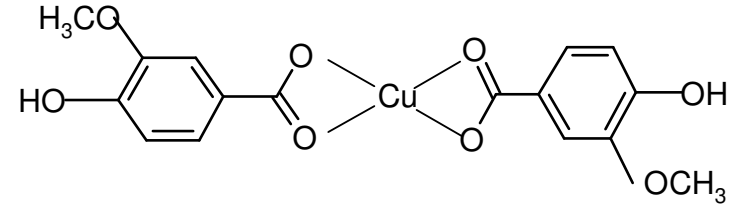
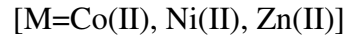
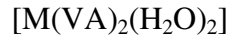
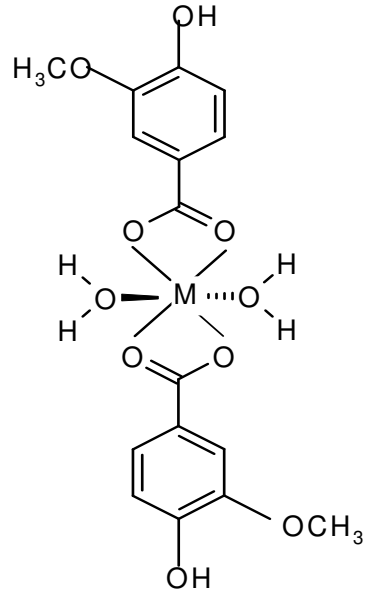
Kompleks 185 °C' e kadar termik kararlılık gösterir ve sonrasında vaniliato ligatı bozulmaya başlamaktadır. 339 °C de DTA' da gözlenen güçlü ekzotermik pik ise oluşan organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak CuO ele geçmektedir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 81,04 ; hesaplanan = % 80,01).



**Şekil 3.8.**  $[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrileri

$[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin termik analiz eğrilerine göre ilk bozunma dehidrasyondur.  $103^\circ\text{C}$ 'deki endotermik DTA piki 2 mol akua ligantının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (bulunan = % 8,23 ; hesaplanan = % 8,27). Sonraki basamakta vaniliato ligatı bozulmaya başlamaktadır.  $368^\circ\text{C}$ 'de DTA' da gözlenen güçlü ekzotermik pik ise oluşan organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü olarak ZnO ele geçmektedir (Toplam kütle kaybı bulunan = % 81,25 ; hesaplanan = % 81,32).

Şekil 3.9.'de verilen metal-vaniliato komplekslerinin yapıları, komplekslerin kimyasal, termik ve spektroskopik özelliklerine dayanılarak önerilmiştir.



Şekil 3.9. Metal-vaniliato komplekslerinin önerilen yapıları

### 3.2. Metal-Vaniliato-İmidazol Kompleksleri

Bu bölümde spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri incelenecek olan *metal-VA-imd* komplekslerinin IUPAC adlandırılması aşağıda verilmektedir.

- \* [Co(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O Diakuabis(imidazol)bis(vaniliato)kobalt(II) hidrat
- \* [Ni(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O Diakuabis(imidazol)bis(vaniliato)nikel(II) dihidrat
- \* [Cu(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>] Bis(imidazol)bis(vaniliato)bakır(II)
- \* [Zn(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O Bis(imidazol)bis(vaniliato)çinko(II) dihidrat

#### 3.2.1. Elementel Analiz

Sentezlenen *metal-VA-imd* komplekslerinin elementel analiz sonuçları Tablo 3.4.' de verilmiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde, teorik değerlerle deneysel değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir. Kompleksler yüksek saflık ve verimle sentezlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre kompleksler birim formülünde 2 mol vaniliato ve 2 mol imidazol ligantları bulunmaktadır. Co(II) ve Ni(II) kompleksleri 2 mol akua ligantı içermektedir. Ayrıca Co(II) kompleksinde bir mol, Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise 2 mol kristal suyu bulunmaktadır. Cu(II) kompleksi ise su içermemektedir. Akua ligantının varlığı IR spektrumları, DTA eğrisindeki endotermik pikler ve kütle kayıpları ile doğrulanmıştır.

**Tablo 3.4.** Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin elementel analiz sonuçları

Kompleksler	MA (gmol <sup>-1</sup> )	Deneysel (Hesaplanan) %			Renk	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Verim, %
		C	H	N			
[Co(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Co	582,93	45,98 (45,28)	4,57 (4,46)	9,06 (9,60)	Menekşe	67	79
[Ni(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Ni	600,71	44,43 (43,94)	4,07 (4,66)	8,69 (9,32)	Yeşil	71	81
[Cu(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ] C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu	533,50	49,64 (49,48)	4,20 (3,75)	9,92 (10,49)	Koyu-mavi	214*	76
[Zn(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Zn	573,50	47,00 (46,04)	4,12 (4,18)	9,40 (9,76)	Renksiz	102	60

\* Erime sıcaklığı

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

Sentezlenen *metal-VA-imd* komplekslerinin UV-VIS spektrumları etanol içinde  $1.10^{-3}$  M çözeltileri hazırlanarak kaydedilmiştir. Metal iyonlarının oktahedral geometriye karşılık gelen d-d geçişleri ve  $\Delta_0$  parametreleri Tanabe-Sugano diyagramları kullanılarak bulunmuştur [21]. Her bir kompleks için belirlenen d-d geçişleri Tablo 3.5.'de verilmiştir.

$[\text{Co}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-Vis spektrumunda absorpsiyon bantlarının  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri 372 ve 572 nm'dir. Bu değerler oktahedral kobalt kompleksinde  $v_3: {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} (\text{P})$ ;  $v_2: {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  geçişlerine karşılık gelmektedir.  $v_1$  geçişinin enerjisi çok düşük olduğundan ve IR bölgesine kaydığından  $v_1: {}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  geçişi gözlenememiştir.  $d^7$  komplekslerinde  $\Delta_0 = v_2 - v_1$  olduğundan, kompleksin  $\Delta_0$  değeri hesaplanamamıştır. Bu veriler yüksek spin oktahedral geometriyi desteklemektedir [22].

$[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin  $\lambda_{\text{mak}}$  değerleri 372, 610 ve 900 nm'dir. Bu değerler  $v_3: {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{P})$ ;  $v_2: {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{F})$  ve  $v_1: {}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  d-d geçişlerine karşılık gelmektedir.  $\Delta_0$  değeri,  $d^8$  kompleksleri için  $\Delta_0 = v_1$  olduğundan 11 111  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

$[\text{Cu}(\text{VA})_2(\text{imd})_2]$  kompleksinin  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri 568 nm'dir ve bu değer  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  geçişine karşılık gelmektedir. 17 600  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanan  $\Delta_0$  değeri oktahedral geometriyle uyumludur.

$[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{imd})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin de oktahedral yapıda olduğu düşünülmektedir.

**Tablo 3.5.** Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin UV-vis verileri

Kompleks	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ )	$\Delta_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	d-d geçişleri
$[\text{Co}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	372	850		${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g} (\text{P})$
	572	156	-	${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$
	-	-		${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$
$[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372	42		${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{P})$
	610	25		${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{F})$
	900	24	11 111	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{VA})_2(\text{imd})_2]$	568	98	17 600	${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$

Komplekslere ait manyetik moment değerleri Tablo 3.6.' da görülmektedir.

$d^7$  yapılı, yüksek spinli, oktahedral geometri Co(II) kompleksinde orbital katkısı bastırılmadığından deneysel manyetik moment, spin manyetik momentten daha büyüktür çıkmaktadır.  $d^8$  yapılı Ni(II) ve  $d^9$  yapılı Cu(II) komplekslerinde ise orbital katkısı bastırıldığından deneysel ve teorik değerler birbirine daha yakındır.  $d^{10}$  elektron dizilişine sahip Zn(II) kompleksi ise beklenildiği gibi diyamanyetikdir.

**Tablo 3.6.** Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin manyetik moment değerleri

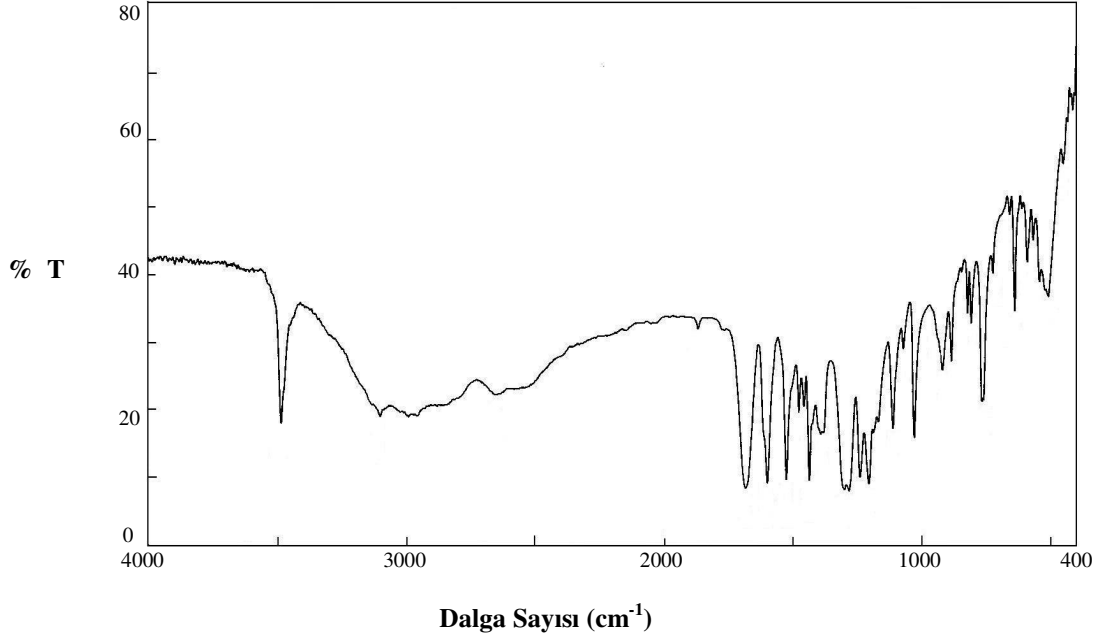
Kompleksler	$d^x$	n	Teorik, $\mu_s(\text{B.M.})$	Deneysel, $\mu (\text{B.M.})$
$[\text{Co}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	$d^7$	3	3,87	4,65
$[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$	$d^8$	2	2,83	2,96
$[\text{Cu}(\text{VA})_2(\text{imd})_2]$	$d^9$	1	1,73	1,49
$[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{imd})_2].2\text{H}_2\text{O}$	$d^{10}$	0	0	Diyamanyetik

### 3.2.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

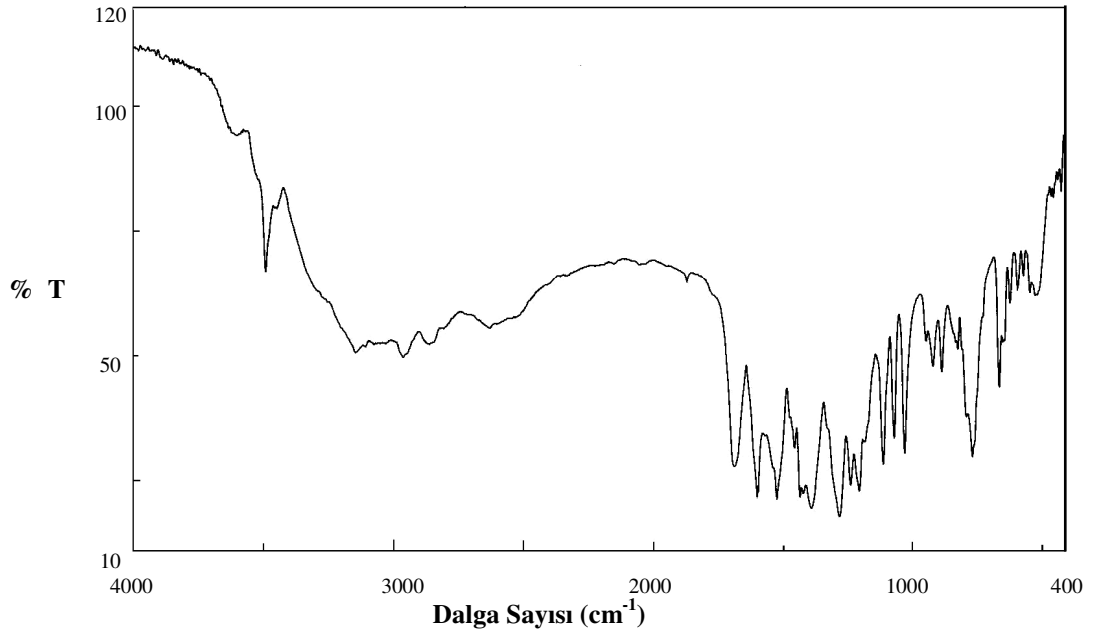
Sentezlenen komplekslerin KBr ile diskleri hazırlanarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında IR spektrumları çekildi. Komplekslerin dalga sayısına ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşı %T (transmittans = geçirgenlik)'nin kaydedildiği IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bantları belirlenerek, komplekslerin yapıları ile spektrumları arasındaki ilişki incelendi. Karakteristik IR titreşim bantları Tablo 3.7.'de verilmiştir.

Vanilik asitin IR spektrumunda 3487  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen serbest OH grubuna ait kuvvetli bant, Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde 3481  $\text{cm}^{-1}$  de, Cu(II) kompleksinde 3336  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Akua ligantı ve kristal su moleküllerinin OH gerilme titreşimleri ise 3232-3583  $\text{cm}^{-1}$ , de gözlenir. Akua ligantının gözlenen frekansı kristal suyununkinden daha düşüktür [23]. Sentezlenen tüm komplekslerin 3159-3093  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenen bantlar ikincil ligant olan imidazolün N-H gerilme titreşimine aittir [24]. Komplekslerin IR spektrumunda 1300-1334, 1066-1088

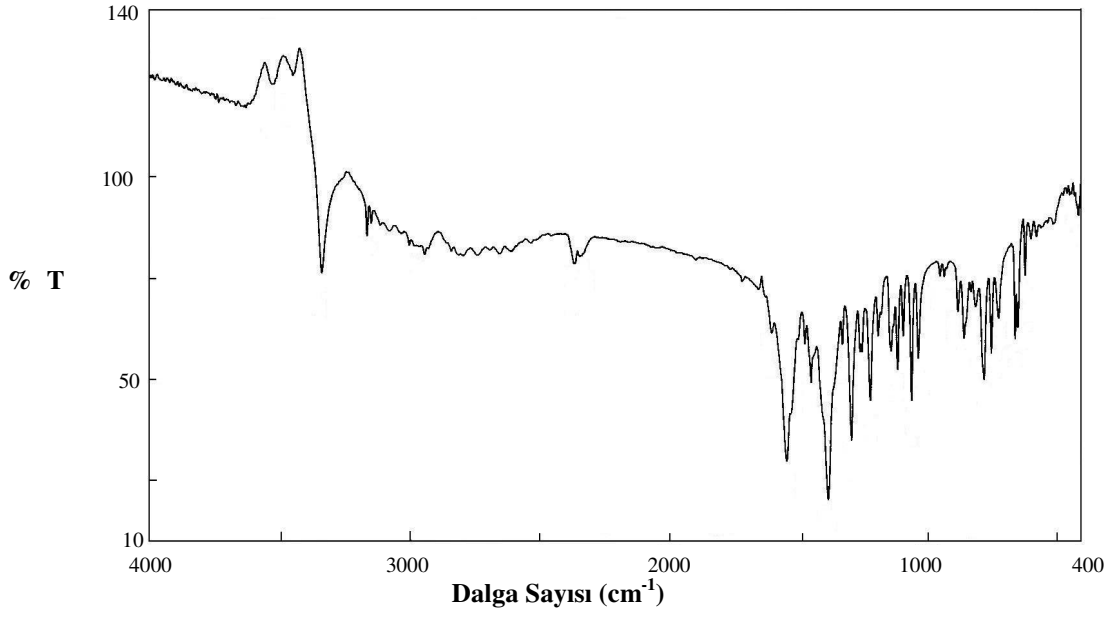




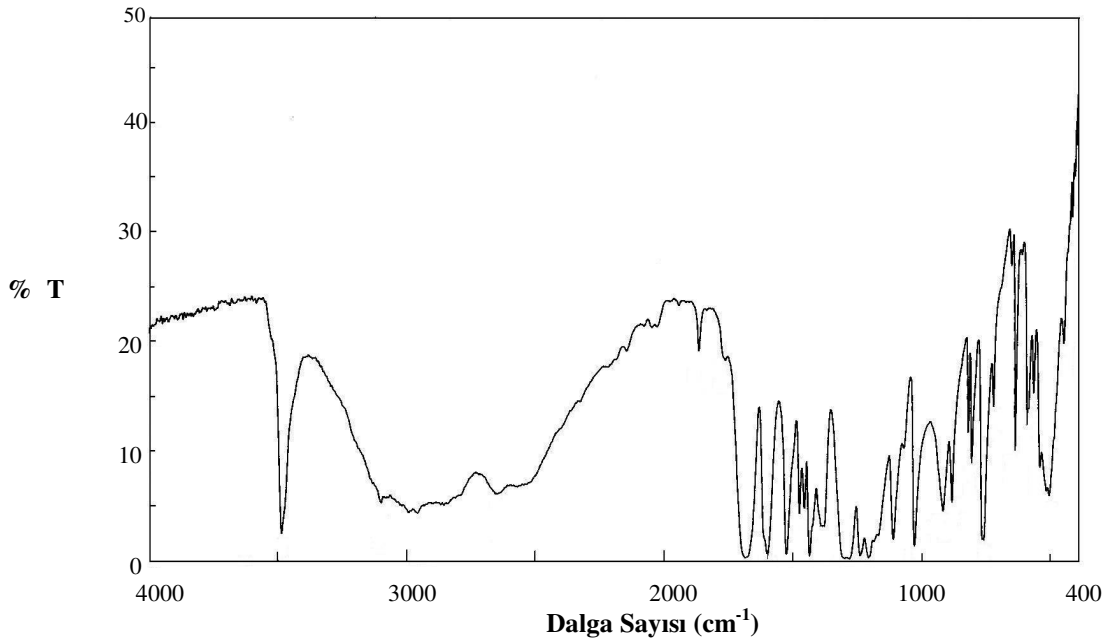
Şekil 3.10. [Co(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.11. [Ni(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.12. [Cu(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

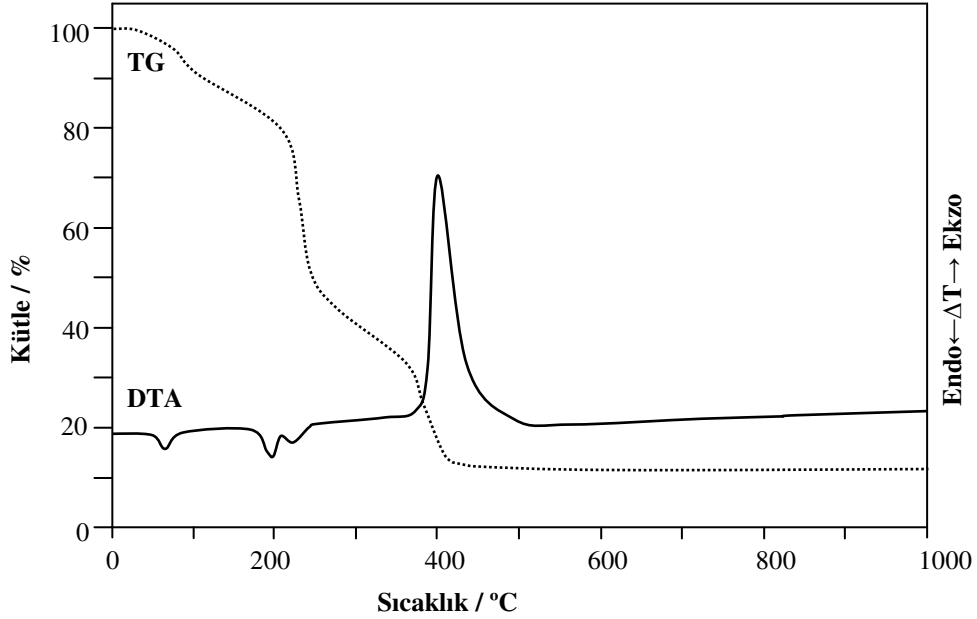


Şekil 3.13. [Zn(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu

### 3.2.4. Termik Analiz Çalışmaları

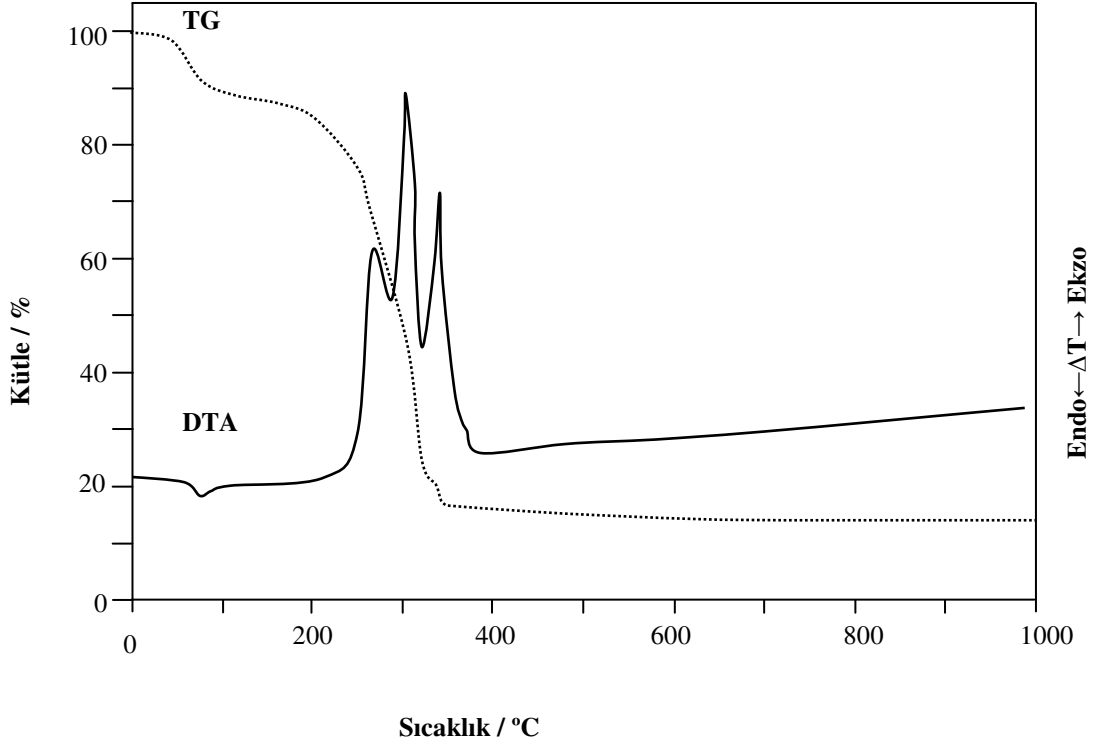
Bölüm 2.3.' de verilen şartlarda çekilen metal-vaniliato-imidazol karşık ligant komplekslerinin termoanalitik sonuçları Tablo 3.8.' de verilmiştir.

İlk DTA<sub>max</sub> sıcaklık değerlerine bakılarak hidrate komplekslerin termik kararlılıkları aşağıdaki gibi verilebilir: Zn(II); 102°C > Ni(II); 71°C > Co(II); 67°C.



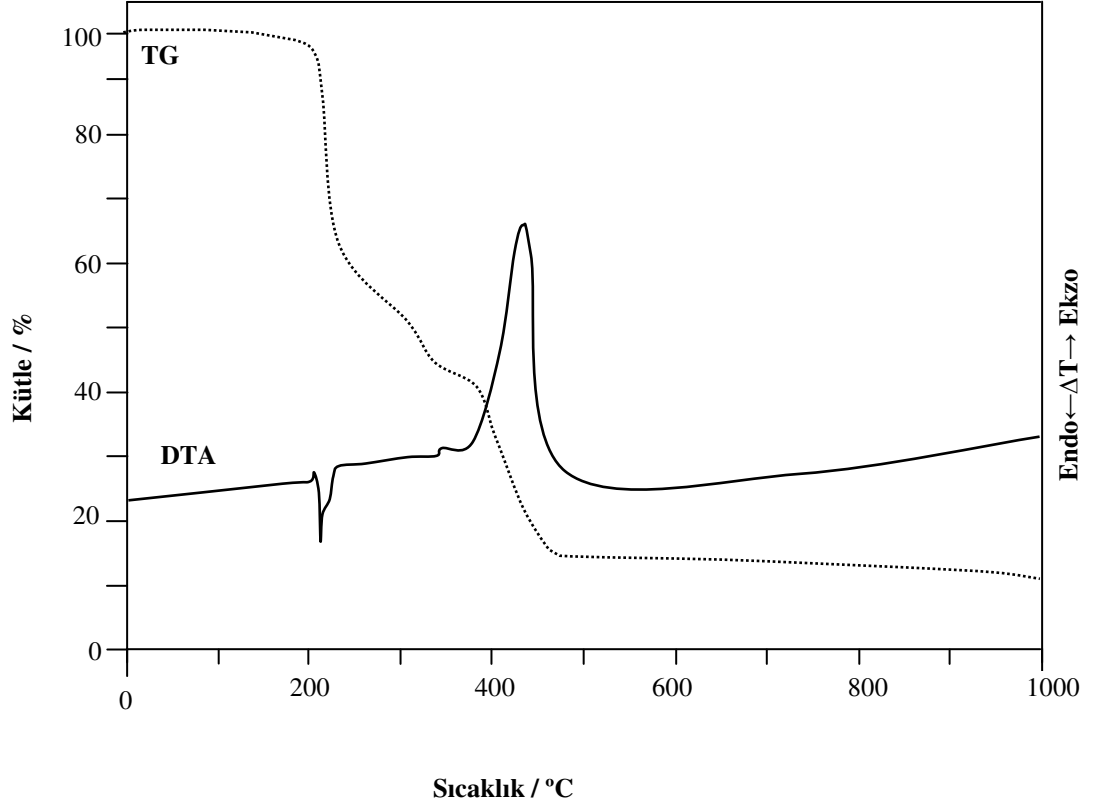
**Şekil 3.14.** [Co(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Co(II) kompleksinin TG ve DTA eğrileri Şekil 3.14.'de verilmiştir. İlk bozunma aşaması dehidrasyondur. 31-106 °C sıcaklık aralığında 2 mol akua ligantı ve bir mol kristal su yapıdan uzaklaşmaktadır, 67 °C'deki endotermik pik suların uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = % 9,26; bulunan = % 9,29). Susuz [Co(VA)<sub>2</sub>(imid)<sub>2</sub>] kompleksi 171 °C'a kadar kararlıdır ve daha sonra 171-243 °C sıcaklık aralığında iki mol imidazol ligantının uzaklaşması ve CO<sub>2</sub> ayrılmasıyla vaniliato ligantlarının bozunması başlamaktadır. Karboksilli asitlerin CO<sub>2</sub> gazı çıkışıyla bozunmasına literatürde oldukça sık rastlanmaktadır [20]. 200 ve 226 °C ler de peş peşe gözlenen iki endotermik pik bu termik olaylara karşılık gelmektedir. Hesaplanan ve bulunan kütle kayıpları arasında büyük bir uyum olduğu görülmektedir (hesaplanan = % 39,23; bulunan = % 38,42). 401°C'de gözlenen güçlü ekzotermik pik organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Kalan ürün ise CoO'dir. (Toplam kütle kaybı hesaplanan = % 87,15; bulunan = % 88,54)



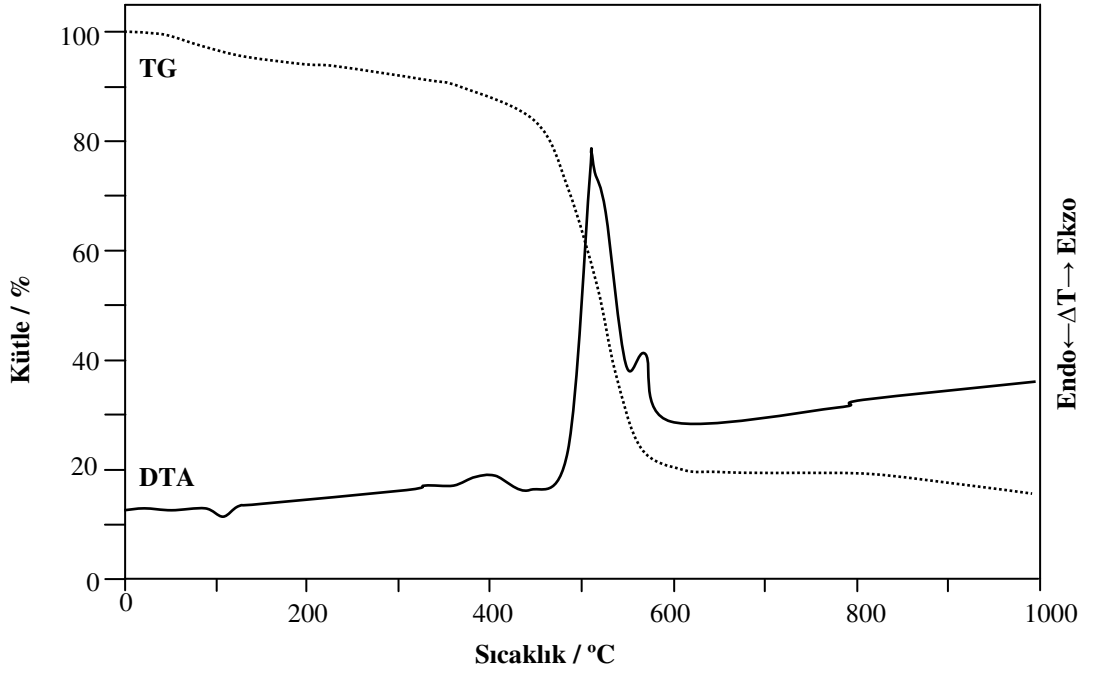
**Şekil 3.15.**  $[\text{Ni}(\text{VA})_2(\text{imd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Ni(II) kompleksinin TG ve DTA eğrileri Şekil 3.15.' de verilmiştir. Ni(II) kompleksi 44-113 °C sıcaklık aralığında tek basamakta dehidrate olmaktadır. 71 °C'deki endotermik DTA piki 2 mol akua ligantı ve 2 mol kristal suyun yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan = % 11,98 ; bulunan = % 11,44). Dehidrasyondan sonra, kompleks çok basamaklı olarak bozunmaktadır. DTA eğrisinde 267, 304 ve 342 °C'lerde gözlenen üç pik imidazol ve vaniliato ligantlarının bozunma ve yanma reaksiyonlarına karşılık gelmektedir. Son bozunma ürünü NiO olarak belirlenmiştir (Toplam kütle kaybı hesaplanan = % 87,56 ; bulunan = % 86,48 ).



**Şekil 3.16.** [Cu(VA)<sub>2</sub>(imd)<sub>2</sub>] kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Cu(II) kompleksinin TG ve DTA eğrileri Şekil 3.16.'da verilmiştir. Susuz olması nedeniyle Cu(II) kompleksi hazırlanan imidazol-vaniliato kompleksleri arasında en kararlısıdır. Kompleks 200 °C'ye kadar termik kararlılık göstermektedir ve 214 °C'de eriyerek bozunmaya başlamaktadır. 200-233 °C aralığında % 32,88 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında, imidazol ligantları uzaklaşmakta ve vaniliato ligantları CO<sub>2</sub> çıkışıyla bozunmaktadırlar [26,27]. 435 °C'deki güçlü ekzotermik pik organik kalıntının yanmasına aittir. Son bozunma ürünü CuO'dur. Hesaplanan ve gözlenen kütle kayıpları birbirleriyle uyum içersindedirler (Toplam kütle kaybı hesaplanan = % 85,09 ; bulunan = % 84,57).



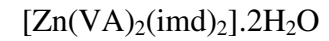
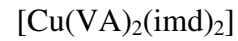
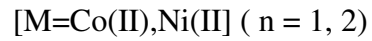
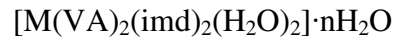
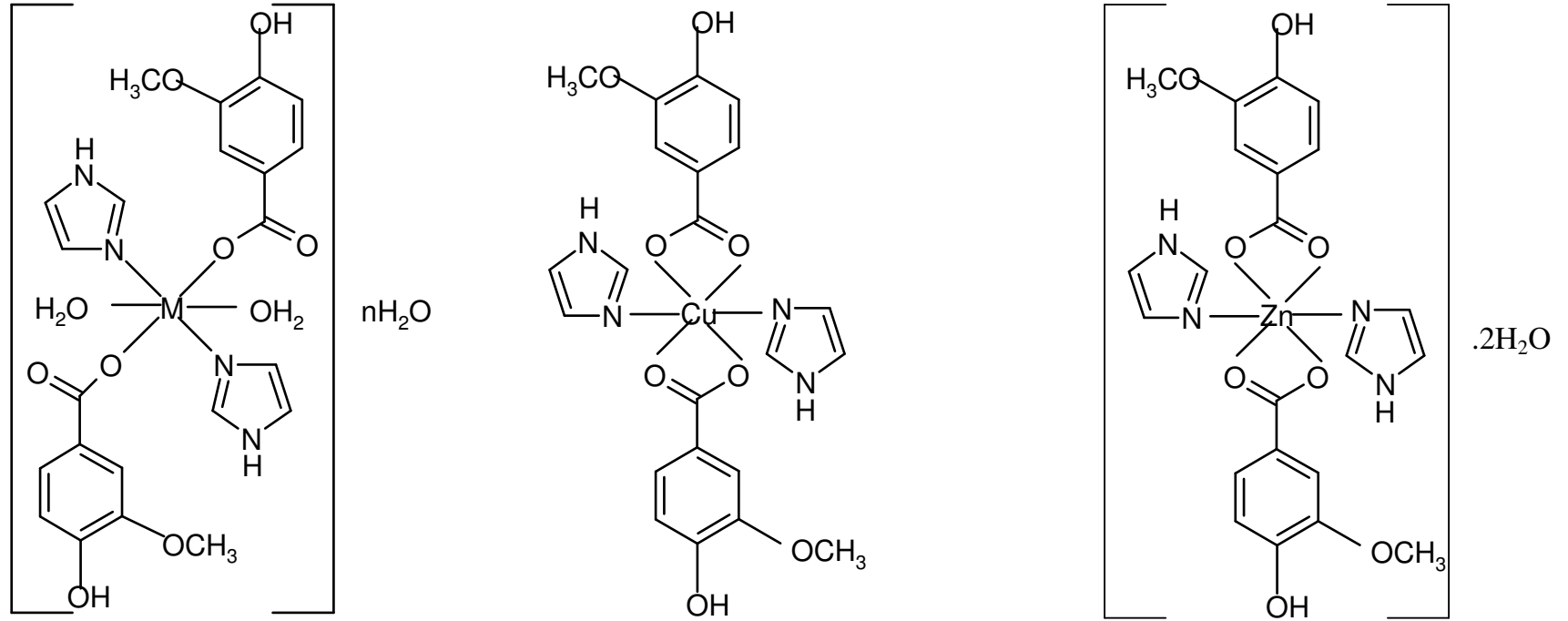
**Şekil 3.17.**  $[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{imd})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Şekil 3.17.'de  $[\text{Zn}(\text{VA})_2(\text{imd})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termik analiz eğrileri verilmiştir. TG eğrisinde kompleksin 30-143 °C sıcaklık aralığında yapıdan iki mol kristal suyu uzaklaşmaktadır. 102 °C'de gözlenen endotermik DTA piki su kaybına karşılık gelmektedir. 143 °C' nin üzerinde kompleks bozunmaya başlamaktadır. DTA eğrisinde 345 ve 419 °C' lerde iki maksimum ve %25,49' luk ağırlık kaybı bu bozunmaya karşılık gelmektedir. Bu ağırlık kaybı, iki mol imidazol' ün uzaklaştığını ve  $\text{Zn}(\text{vaniliato})_2$  (%24,93) kompleksinin oluştuğunu düşündürmektedir [28]. Kompleksin 490 °C'de alınan IR spektrumu  $\text{Zn}(\text{vaniliato})_2$  kompleksinin oluştuğunu doğrulamaktadır. 490 °C'de alınan IR spektrumunda imidazole ait  $3093 \text{ cm}^{-1}$  deki karakteristik (N-H) piklerinin kayboldukları ve spektrumdaki diğer bantların sadece  $\text{Zn}(\text{vaniliato})_2$  komplekse ait oldukları görülmüştür. 526 °C'deki kuvvetli ekzotermik pik ve 583 °C'deki daha küçük pike %55,51' lik ağırlık kaybı eşlik etmektedir. Bu değer de  $\text{Zn}(\text{vaniliato})_2$  bileşiğinin  $\text{ZnO}$ ' e bozunmasıyla uyumludur (Toplam kütle kaybı hesaplanan = % 85,44 ; bulunan = % 86,64).

Kompleksler	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA <sub>ax</sub> (°C)	Çıkan grup	Kütle kaybı (%)		Toplam kütle kaybı (%)		Katı bozunma ürünleri	Renk
				Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan		
[Co(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (582.93)									menekşe
1	31-106	67(+)	3H <sub>2</sub> O	9.29	9.26			[Co(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	Pembe
2	107-210	200(+)	(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	11.01	11.66			[Co(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	
3	211-243	226(+)	(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	28.22	26.76				
4	244-361		2CO <sub>2</sub>						
5	362-613	401(-)	-	18.13	-				
				21.89		88.54	87.15	CoO	Siyah
[Ni(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O (600.71)									yeşil
1	44-113	71(+)	4H <sub>2</sub> O	11.44	11.98			[Ni(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	açık- yeşil
2	114-267	267(-)	(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	19.93	18.64				
3	268-304	304(-)	CO <sub>2</sub>						
4	305-620	342(-)	-	24.00	-				
				30.40		86.48	87.56	NiO	yeşil-siyah
[Cu(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (533.5)									koyu-mavi
1	190-233	233(+)	2(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	32.88	33.33				
2	234-336		CO <sub>2</sub>						
3	337-478	435(-)	-						
						84.57	85.09	CuO	siyah
[Zn(VA) <sub>2</sub> (imd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (573.5)									renksiz
1	40-143	102(+)	2H <sub>2</sub> O	6.35	6.28			[Zn(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	renksiz
2	144-450	345(-)	(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	12.14	11.68			[Zn(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	
3	451-487		(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )	12.33	11.68			[Zn(C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	
4	488-565	489(-)							
5	489-610	583(-)							
						86.64	85.44	ZnO	renksiz

**Tablo 3.8.** Metal(II)-vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin termik analiz sonuçları (TG, DTA)

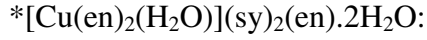
Şekil 3.18.'de verilen vaniliato-imidazol karışık ligant komplekslerinin yapıları, komplekslerin kimyasal, termik ve spektroskopik özelliklerine dayanılarak önerilmiştir.



Şekil 3.18. Metal-vaniliato-imidazol komplekslerinin önerilen yapıları

### 3.3. Cu(II)-Syringate-Etilendiamin Kompleksi

Bu kompleksin IUPAC adlandırması şu şekildedir:



Akuabis(etilendiamin)bakır(II)bis(syringate)etilendiamindihidrat

#### 3.3.1. Elementel Analiz

Bu kompleksin birim formülü 2 mol en ve 1 mol akua ligantı içermektedir. 2 mol syringate ve 1 mol en tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında bulunmaktadır. Ayrıca 2 mol kristal suyu içermektedir. Tablo 3.9.' da kompleksin elementel analiz sonuçları verilmektedir.

**Tablo 3.9.**  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin elementel analiz sonuçları

Kompleks	MA ( $\text{gmol}^{-1}$ )	Deneysel			Renk	Bozunma Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
		(Hesaplanan) %				
		C	H	N		
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{Cu}$	692,217	41,05 (41,64)	7,43 (6,94)	12,82 (12,14)	Siyah	40

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

$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin d-d geçiş spektrumları bozulmuş kare pramit yapıyla uyumludur.  $\lambda_{\text{mak}}$  değeri 567 nm ( $\epsilon=61.0 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) dir. Bu bant  $a_1 \rightarrow b_1$  d-d geçişine karşılık gelmektedir [29]. 299 nm ( $\epsilon=1362 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) çevresinde gözlemlenen bant metalden liganta yük aktarım geçişine karşılık gelmektedir. Kompleksin manyetik moment değeri 1,22 BM olarak hesaplanmıştır ve bu bir tane ortaklanmamış elektrona karşılık gelmektedir.

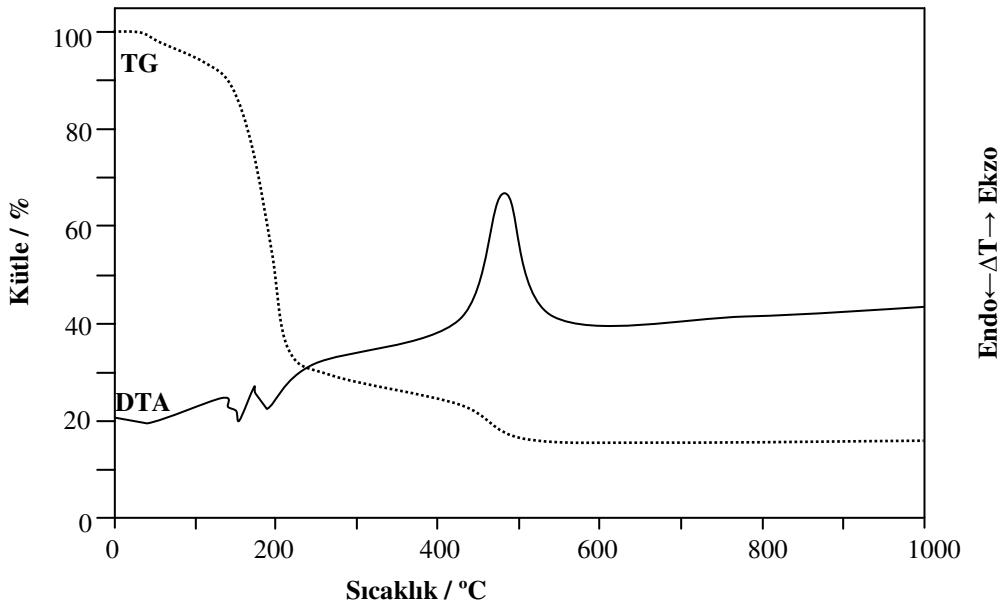
#### 3.3.3. İnfrared (IR) Çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin koordinasyon küresi  $\text{C}_{4v}$  moleküler simetriye sahiptir.  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimlerinin bölgesi akua ligantı ve kristal su moleküllerinin O-H titreşimleri ile nispeten genişlemektedir. Koordine olan ve koordine olmayan en ligantlarının  $\text{NH}_2$  gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri sırasıyla 3370 ve 3050  $\text{cm}^{-1}$ , de gözlenmiştir. Kompleksin en ligantının  $\text{CH}_2$  grubunun titreşim frekansı 800  $\text{cm}^{-1}$ , de gözlenmiştir. Bu değerler literatürle uyumludur [15].

Kompleksin Cu-N gerilme titreşimi  $750\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Serbest syringate ligantının IR spektrumunda COOH grubuna ait  $1700\text{ cm}^{-1}$ ' de güçlü bir absorpsiyon bandı vardır kompleksin IR spektrumunda bu absorpsiyon bandı karboksilatın sırasıyla  $1575$  ve  $1373\text{ cm}^{-1}$ ' deki asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bantları nedeniyle kaybolmaktadır.  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H asimetrik gerilme titreşimleri serbest syringate ligantın ki ile aynı frekansta görülmüştür ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.3.4. Termik Analiz Çalışmaları

$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi hem kristal suyu hem de akua ligantını birlikte içermektedir. Dehidrasyon iki basamakta gerçekleşmektedir. DTA eğrisi üzerinde görülen  $40\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $132\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki endotermik pikler dehidrasyona karşılık gelmektedir. Bu aşamada bir mol akua ligantı ile 2 mol kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır (bulunan = % 8,89; hesaplanan = % 7,81). Su moleküllerinin uzaklaşmasıyla renk siyahtan kahverengiye dönüşmüştür. Daha sonra  $154\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki endotermik pik ile gözlenen erime aşamasında bir mol en molekülü süblimleşmektedir (bulunan = % 12,89; hesaplanan = % 12,18). Oluşan yapı çok kararsızdır ve syringate ligantlarının bozunması ve kalan en moleküllerinin uzaklaşmasıyla hızla bozunmaktadır.  $481\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki ekzotermik pik önceki basamakta oluşan organik kalıntının yanmasına karşılık gelmektedir. Termik bozunmanın son katı ürünü  $\text{CuO}$ ' dur (Toplam kütle kaybı bulunan = % 90,16; hesaplanan = % 89,20).



**Şekil 3.19.**  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin TG ve DTA eğrileri

### 3.3.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

[Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](sy)<sub>2</sub>(en).2H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatılmıştır. Komplekse ait kristal yapı parametreleri Tablo 3.10.' da verilmiştir. Kompleksin molekül yapısı Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22.' de verilmiştir ayrıca seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.11 ve Tablo 3.12' de yer almaktadır.

Hidrojen dışındaki atomların hepsi tam matris en küçük kareler yöntemi ile arıtıldı (SHELXL97). C9 ve C10'a bağlı H atomları diğer atomlar gibi arıtıldı [17]. Farklı yerlere lokalize olan diğer H atomlarının hepsi onların koordinasyonu ve U<sub>iso</sub>(H) değerleri serbest arıtıldı [16].

Kristal yapısı incelenen kompleks [Cu(en)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> kasyonu , iki mol [sy]<sup>-</sup> anyonu, bir mol nötr en ve iki mol kristal suyundan oluşmaktadır. Cu(II) iyonu bozulmuş kare piramit düzenlemeye sahiptir. Kare piramidin tabanını N atomları üzerinden koordine olan iki tane en molekülleri oluşturur. en molekülleri halka oluşturmaktadır. Koordine su molekülü ise kare piramit yapının tepesinde yer almaktadır (Şekil 3.20.). en molekülü yapıda hem koordine hem de serbest molekül olarak bulunmaktadır (Şekil 3.21.). Serbest durumdaki en molekülleri kristal yapı içerisinde 3-merkezli hidrojen bağları oluşturmaktadır (Tablo 3.11.). Syringate anyonları [sy]<sup>-</sup> ligant olarak davranmamaktadır fakat kristal örgüye hidrojen bağlarıyla tutunmaktadır. [sy]<sup>-</sup> nin karboksilat grubundaki bağ uzunlukları hemen hemen aynıdır (Tablo 3.11.). Bu durum karboksilat grubunun titreşim bantlarındaki yarıma ve kaymalara neden olmaktadır.

Cu–N uzaklıkları 2,014 (3) ve 2,012 (3) Å' dir ve literatürle uyum içerisinde [29]. Cu(II) iyonundaki trans N–Cu–N açıları 171,55 (15)° lik açıyla doğrusallıktan sapma göstermektedir. Cu1–O1 uzaklığı ise 2,285 (3) Å'dur ve kare piramit yapılar için belirtilen değerlerle uyum içerisinde [30]. Cu–O bağ uzunluğu Cu–N bağ uzunluğundan daha büyüktür. Bunun nedeni kısa Cu–N bağlarının su molekülünü bakır atomuna yaklaştırmamasıdır ve 2,285 (3) Å luk mesafede tutmasıdır. en şelat halkası (Cu1 N2 N1 C2 C1) hemen hemen düzlemseldir ve düzlemsellikten sapmanın etkin değeri 0.1918 Å dur. Cu(II) atomunun dört azot atomuyla tanımlanan piramit tabanından sapma miktarı 0.0358 (18) Å dur ve akua ligantına doğrudur.

Kristal paketlenme kuvvetli ve orta şiddetteki hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Moleküller arası etkileşimler Şekil 3.21.'de gösterilmektedir ve Tablo 3.12' de verilmektedir. Şekil 3.21.' de gösterildiği gibi  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  kompleks katyonu ve  $[\text{sy}]^-$  anyonu b eksenini boyunca  $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-$  şeklinde tekrarlanan bir zincir oluşturmaktadır. Böyle bir düzenlenmede en şelat halkası (Cu1 N2 N1 C2 C1) ile (C3 C4 C5 C6 C7 C8) düzlemi arasındaki açı  $24.14 (10)^\circ$  dir. Komşu zincirler serbest durumdaki en ligantlarının  $\text{N3}-\text{H11}\cdots\text{O2}^{\text{v}}$  (v: 1-x, 1-y, 1-z) ve  $\text{N4}-\text{H10}\cdots\text{O2}^{\text{iv}}$  (iv: 3/2-x, 1-y, z-1/2) hidrojen bağları yapmasıyla birbirlerine bağlanmaktadır (Şekil 3.20). Bu düzenlenim tabakalı bir oluşuma neden olmaktadır. Şekil 3.22.' den serbest en molekülü ile su moleküllerinin, moleküller arası hidrojen bağları aracılığıyla tabakalar arasında köprüler oluşturduğu görülebilir. Akua ligantları  $\text{O1}-\text{H9}\cdots\text{O5}$  hidrojen bağıyla komşu  $[\text{sy}]^-$  anyonlarını birbirine bağlamaktadır ve tabakalı yapı oluşumunda etkin rol almaktadır.

**Tablo 3.10.**  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler

<b>Basit Formül</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{CuN}_6\text{O}_{13}$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	692,22
<b>Sıcaklık(K)</b>	296 (2)
<b>Radyasyon/Dalga Boyu (Å)</b>	0,71073 MoK $\alpha$
<b>Kristal Sistemi</b>	Ortorombik
<b>Uzay Grubu</b>	Pnma
<b>Birim Hücre Boyutları</b>	
<b>a, b, c (Å)</b>	10,7236 (5); 20,466 (1); 14,452 (1)
<b>Birim hücre hacmi, V (Å<sup>3</sup>)</b>	3171,8 (3)
<b>Birim hücredeki molekül sayısı, Z</b>	4
<b>Absorption coefficient (mm<sup>-1</sup>)</b>	0,760
<b>Yoğunluk, <math>D_{\text{hesap}}</math> (Mg m<sup>-3</sup>)</b>	1,450
<b>Kristal Boyutları(mm)</b>	0,310 × 0,180 × 0,060
<b><math>\theta</math> aralığı(°)</b>	1,41-27,14
<b>Toplanan Yansıma</b>	38715
<b>Bağımsız Yansıma</b>	3575
<b>Yapı arıtılması</b>	$F^2$ ye dayalı tam matris en küçük kareler
<b><math>[F^2 &gt; 2\sigma(F^2)]</math></b>	$R_1 = 0,0423$ $wR_2 = 0,0916$

**Tablo 3.11.** [Cu (en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](sy)<sub>2</sub>(en).2H<sub>2</sub>O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

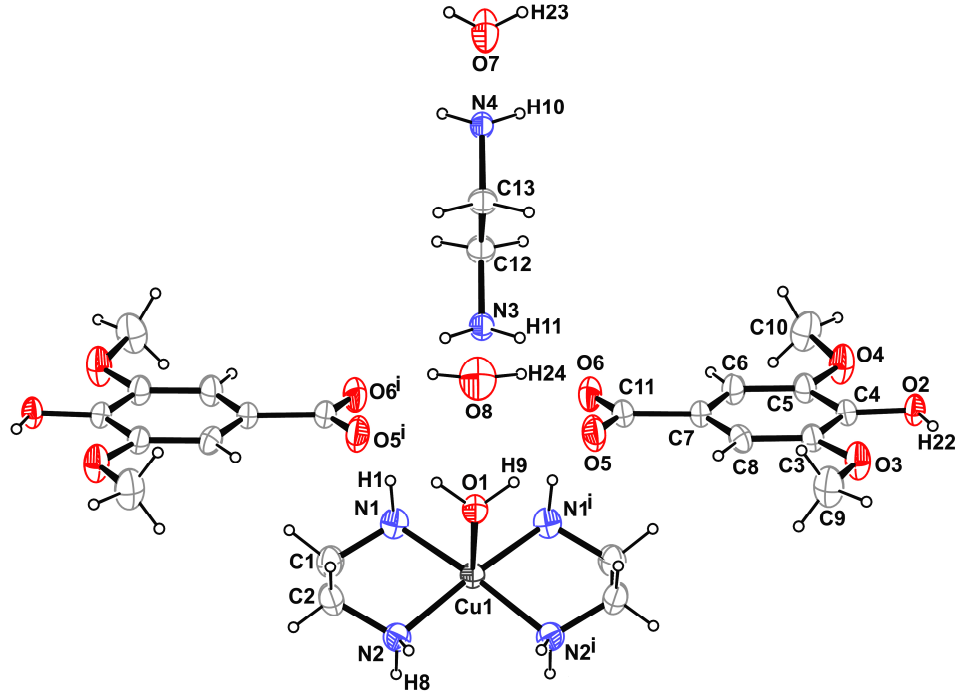
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>			
Cu1–N1	2.014 (3)	Cu1–O1	2.285 (3)
Cu1–N2	2.012 (3)	O6–C11	1.255 (4)
O5–C11	1.266 (4)		
<b>Bağ açıları (°)</b>			
N2–Cu1–O1	93.00 (11)	N1–Cu1–O1	95.35 (12)
N2–Cu1–N1	84.10 (12)	N2 <sup>i</sup> –Cu1–N1	171.55 (15)

Simetri kodları: (i) x, 1/2-y, z

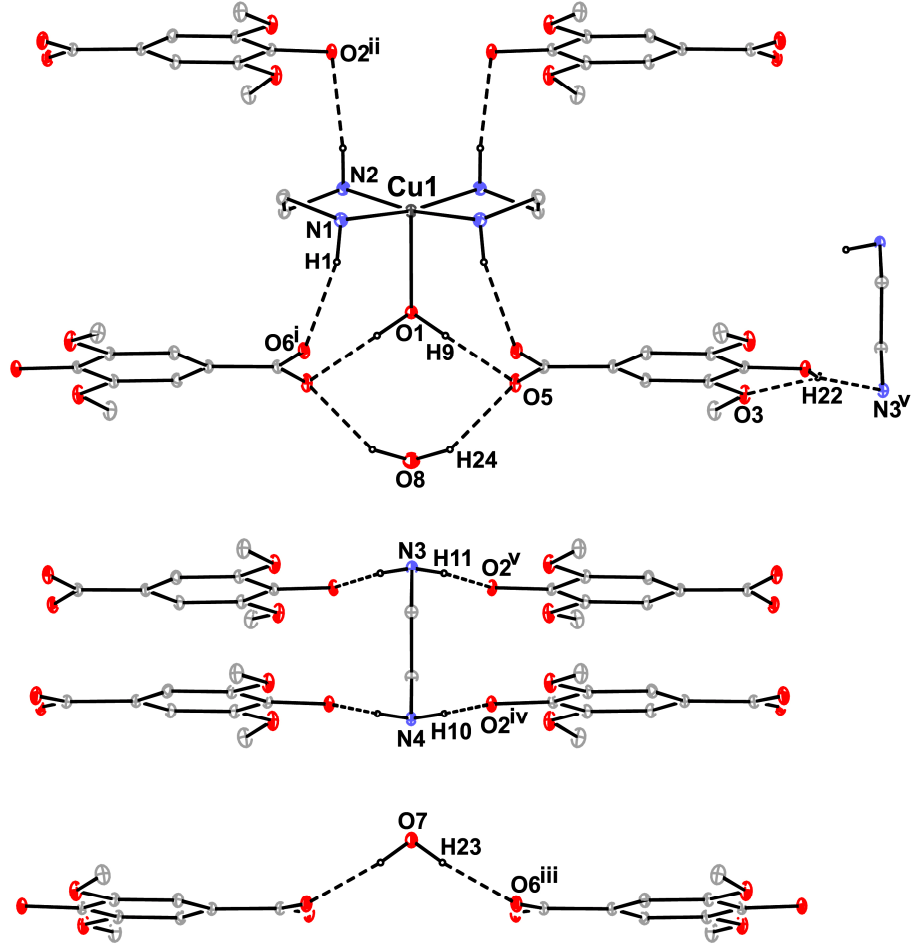
**Tablo 3.12.** [Cu (en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](sy)<sub>2</sub>(en).2H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları

<b>D–H...A</b>	<b>D–H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D–H...A</b>
<b>N1—H1...O2</b>	0.93 (3)	2.06 (4)	2.960 (4)	165 (3)
<b>N2—H8...O2<sup>ii</sup></b>	0.89 (3)	2.11 (4)	2.996 (4)	174 (3)
<b>O7—H23...O6<sup>iii</sup></b>	0.83 (3)	1.84 (3)	2.663 (3)	167 (3)
<b>N4—H10...O2<sup>iv</sup></b>	0.914 (17)	1.860 (19)	2.740 (3)	161 (3)
<b>N4—H10...O4<sup>iv</sup></b>	0.914 (17)	2.40 (3)	3.007 (2)	124 (3)
<b>N3—H11...O2<sup>v</sup></b>	0.865 (17)	1.90 (2)	2.730 (4)	160 (3)
<b>O1—H9...O5</b>	0.92 (4)	1.85 (4)	2.762 (3)	175 (4)
<b>O8—H24...O5</b>	0.98 (5)	2.02 (5)	2.853 (3)	141 (5)
<b>O2—H22...O3</b>	0.820	2.207	2.659 (3)	114.89
<b>O2—H22...N3<sup>v</sup></b>	0.820	1.973	2.730 (4)	153.30

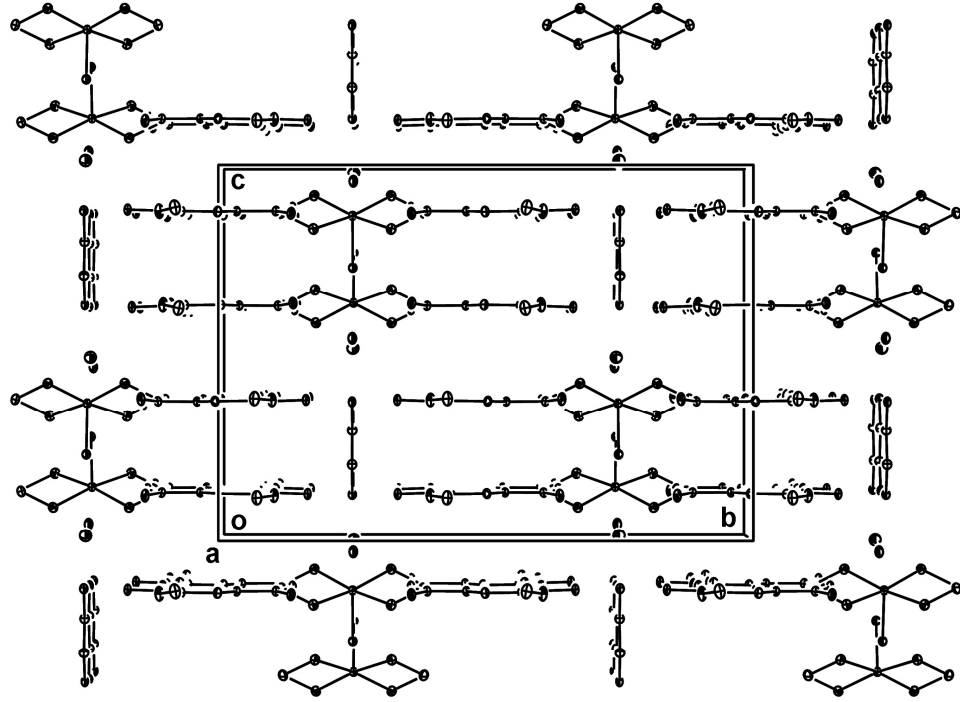
Simetri kodları: (i) x, 1/2-y, z; (ii) 3/2-x, y-1/2, 1/2+z; (iii) x-1/2, y, 1/2-z; (iv) 3/2-x, 1-y, z-1/2; (v) 1-x, 1-y, 1-z



Şekil 3.20.  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}).2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 3.21.  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı ve hidrojen bağlarının görünüşü



Şekil 3.22.  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{sy})_2(\text{en}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin birim hücre içeriği

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında antioksidan bir madde olan vanilik asit kullanılarak metal-vaniliato (M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ) kompleksleri sentezlendi. İlk defa sentez edilen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık, UV-Vis. spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin termik özellikleri ise eşzamanlı TG ve DTA teknikleriyle aydınlatıldı.

Elementel analiz ve termik analiz sonuçlarından hareketle Cu(II) kompleksi hariç metal-VA komplekslerinin oktahedral geometrilili yüksek spin kompleksleri olduğu ve  $[M(VA)_2(H_2O)_2]$  formülüne sahip olduğu belirlendi {metal= Co(II), Ni(II) ve Zn(II) }. Cu(II) kompleksinin ise  $[M(VA)_2]$  formülünde kare düzlem olduğu belirlendi. Kompleksler polikristal yapıda olduğu için X-ışını analizi yapılamadı. Yüksek verimle sentezlenen kompleksler suda ve diğer organik çözücülerde çözünmemektedirler. Bu nedenle bu komplekslerin UV-vis değerleri elde edilememiştir. Manyetik duyarlılık sonuçları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik; Zn(II) kompleksinin ise diyamanyetik olduğunu gösterdi.

Sentezlenen metal-vaniliato komplekslerin termik analiz çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde, yapısında su bulunan komplekslerin yapılarından öncelikle suların uzaklaştığı, ardından vaniliato ligantlarının bozularak yapıdan ayrıldığı ve metal oksitlere dönüştüğü belirlendi.

Sentezlenen metal-vaniliato komplekslerinden çıkarak metal-vaniliato-imidazol karışık ligant kompleksleri sentezlendi (M: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ). İlk defa sentez edilen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, manyetik duyarlılık, UV-Vis. spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Komplekslerin termik özellikleri ise eşzamanlı TG ve DTA teknikleriyle aydınlatıldı.

Vaniliato-imidazol karışık ligantlı metal komplekslerinin deneysel verilere göre Cu(II) ve Zn(II) dışında  $[M(VA)_2(imd)_2(H_2O)_2].nH_2O$  genel formülüne sahip olduğu belirlendi {M= Co(II),Ni(II) ve n= 1,2 }. Bu komplekslerde vaniliato ligantının karboksil oksijeni üzerinden tek dişli ligant olarak bağlandığı; iki imidazol ve iki akua ligantları tarafından da metal iyonlarının oktahedral olarak koordine edildiği, ayrıca Co(II) kompleksinin bir mol, Ni(II) kompleksinin ise iki mol kristal suyu içerdiği belirlendi. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise vaniliato ligantının karboksil grubu

üzerinden çift dişli ligant olarak metale koordine olduğu ve iki mol imidazol ligantı ile oktahedral yapının oluşturulduğu belirlendi. Cu(II) kompleksinin susuz, Zn(II) kompleksinin ise koordinasyon küresinin dışında iki mol kristal suyu içerdiği tespit edildi.

Metal-vaniliato-imidazol komplekslerinin termik analiz çalışmalarında, yapısında su bulduran komplekslerin ilk basamakta yapılarındaki suları kaybettikleri, ardından imidazol ve vaniliato ligantlarının bozularak yapıdan uzaklaştığı ve son olarak da metal oksitlerinin olduğu tespit edildi.

Manyetik duyarlılık sonuçları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik; Zn(II) ise kompleksinin ise diyamanyetik olduğunu gösterdi.

Vanilik asitle benzer yapıda ve antioksidan olan syringik asitin Cu(II) kompleksi ile Cu(II)-syringate-etilendiamin kompleksi sentezlendi. Elde edilen kompleksin yapısı elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri, IR, UV-VIS spektroskopileri, termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmasıyla aydınlatıldı.

Cu(II)-syringate-etilendiamin kompleksi,  $[Cu(en)_2(H_2O)](sy)_2(en).2H_2O$  genel formülüne sahiptir. İki mol etilendiamin ve bir mol akua ligantı ile kompleks bozulmuş kare piramit yapıdadır ve paramanyetiktir. İki mol syringate anyonu ve bir mol etilendiamin tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında bulunmaktadır. Ayrıca kompleks iki mol kristal suyu içermektedir. Etilendiamin(en) ligantları N atomları üzerinden simetrik beş üyeli şelat halkası oluşturacak biçimde metale koordine olmuştur. Akua ligantı ise koordinasyonu tamamlamaktadır. Syringate anyonu hidroksil oksijeni üzerinden koordinasyon küresinin dışına tamamlayıcı iyon olarak bağlanmaktadır.

Cu(II)-sy-en kompleksinin termik analiz çalışmasında, ilk basamakta yapıdaki su moleküllerinin ayrıldığı, ardından en ve sy<sup>-</sup> anyonları bozularak yapıdan uzaklaştığı ve son olarak CuO olduğu tespit edildi.

\* Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak şunlar önerilebilir;

Kullanılan geçiş metallerinin sayısı artırılarak ya da ligantların gerek hacmi, gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı metal-vaniliato ve metal-syringate kompleksleri sentezlenebilir. Böylece vaniliato ile metallerin ve syringate ile metallerin ilişkileri belirlenebilir.

Antioksidan özellik gösteren vaniliato ve syringate ligantlarından elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri araştırılabilir. Metal iyonu değişimiyle komplekslerin kararlılığının nasıl değiştiği belirlenebilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki uluslar arası dergilere yollanmıştır ve ikinci çalışmamız ise kabul edilmiştir:

**1) Heren, Z., Vurucu, L.,** “Synthesis and spectrothermal properties of bis(imidazole)vanilliato complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)” *Turkish Journal of Chemistry.*

**2) Heren, Z., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G., Vurucu, L., Büyükgüngör, O.** “Synthesis, spectral and thermal properties and crystal structure of the bis(ethylenediamine)aquacopper(II)(bis)syringateethylenediaminedihydrate square pyramid complex” *Zeitschrift für Naturforschung B.*

## 5. KAYNAKLAR

1. **Miguel, J., Fleming, J., 1982.** Antioksidation, metabolic rate and aging in *Drosophila*. *Arch Geron Geriatr*, 1, 159.
2. **Floyd, R., 1990.** Role of oxygen free radicals in carcinogenesis and brain ischemia. *FASEB J*, 4. 2587-2597.
3. **McCord, J., 1985.** Oxygen derived free radicals in postischemic injury. *N Eng J. Med*, 312, 159-163.
4. **Fleming, J., Econimos, A., 1982.** Is cell aging caused by respiration dependent injury to genome? *Gerontol*, 28-44.
5. **Hernandez- Borges, J., Gonzalez-Hernandez, G., Borges-Miquel, T., Rodriguez-Delgado, M.A., 2004.** Determination of antioksidants in edible grain derivatives from the Canary Islands by capillary electrophoresis. *Food Chemistry*.
6. **Ayaz, F.A., Kadioğlu, A., Reunanen, M. And Var, M., 1997.** Phenolic acid and fatty acid composition in the fruits of *laurocerasus officinalis* Roem. And its cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 10, 350-357.
7. **Duke, J.A.,** Plant parts with antioxidant activity from the chemicalvanillic acid. Phytochemical Database, USDA-ARS-NGRL, *Beltsville Agricultural Research Center*, Beltsville, Maryland.
8. **Yanishlieva, N.V., Marinova, E. M.,2003.** Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil. *Food Chemistry*, 81, 189.
9. **Siemann, E.H., Creasy, L.L. ,1992.** Concentration of the Phytoalexin Resveratrol in Wine. *Am. J. Enol. Vitic*, 43, 49-52.
10. **Dziedzic, S. Z., Hudson, B. J. F., 1984.** Phenolic acids and related compounds as antioxidants for edible oils. *Food Chemistry*, 14, 45.
11. **Bernini, W., Fregoni, M., Bertelli, A., 1995.** Antiplatelet. activity of synthetic and natural Resveratrol in red wine. *Int. J. Tiss. React.*, 17.
12. **Cuvelier, M. E., Richard, H., Berst, C., 1992.** Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeum vulgare*) and malt extracts and of isolated phenolic compounds. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 56, 324.

13. **Kaim, W., Schwedwerski, B., 1996.** Bioinorganic Chemistry; *Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York.
14. **Murray, R.K., Granner, D. K., Mayers, P. A., Rodwell, V. W.,1988.** Harper's Biochemistry, vol.21, Appleton and Lange, California.
15. **İçbudak, H., Yazıcılar, T. K., Yılmaz, V. Y.,1999.** Thermal Properties of Mixed-Ligand Bis(hydrazine) and Bis(Ethylenediamine) Complexes of Cobalt, Nickel and Copper Saccharinates. *Thermochim. Acta*, 93, 335.
16. **Stoe & Cie, X-Area and X-RED.** Stoe& Cie, Darmstadt, Germany, 2001.
17. **G. M. Sheldrick, SHLEXS-97 and SHELXL-97.** Program for Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
18. **L. J. Farrugia, ORTEP-III.** Program For Molecular Drawing. *J. Appl. Cryst.* 1997, 30, 565.
19. **L. J. Farrugia, WinGX** Suite for Single Crystal Small Molecule Crystallography, *J. Appl. Cryst.*, 1999, 32, 837.
20. **İçbudak, H., Heren, Z., Köse, D. Ali, Necefoğlu, H., 2004.** Bis(nicotinamide) and bis(N-N'diethylenicotinamide)p-hydroxybenzoate complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) spectrothermal studies. *J. Therm. Anal. Cal.*, 76 ,837-851.
21. **Sutton, D., 1968.** Electrostatic Energy Level Diagrams and the Spectra of Octahedral Complexes. *In Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill: London, 115-149.
22. **Mohamed, G.G. and Abd El-Wahab, Z. H., 2003.** Salicylidene-2-aminobenzimidazole schiff base complexes of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II). *J. Therm. Anal. Cal*, 73, 347-359.
23. **Gross, A. and Jonews, R., 1969.** An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterworks, London.
24. **Abdalla, Elham M., 2003.** Thermal decomposition study of Co(II)-mixed ligand complexes with aliphatic or aromatic dicarboxylic acids and imidazole. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 687-697.
25. **Nakamoto, K.,1978.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds, Wiley, New York.

26. **Ferenc W. and Bocian, B., 2003.** Thermal properties of complexes of lanthanides(III) and some of d-block elements with 5-chloro-2-methoxybenzoic acid. *J. Therm. Anal. Cal.*, 74, 521.
27. **Olczak- Kobza, M., Czylkowski, R. and Karolak- Wojciechowska, J., 2003.** Zinc(II)di(o-hydroxybenzoate) complexes with imidazole and its derivatives. *J. Therm. Anal. Cal.*, 74, 895.
28. **Abdalla, E. M., 2003.** Thermal decomposition study of cobalt(II)-mixed ligand complexes with aliphatic or aromatic dicarboxylic acids and imidazole. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 687-697.
29. **Procter, I. M., Hataway, B. J., Nicholls, P. J., 1968.** Magnetic, Spectroscopic and Thermal Study of  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PyTz})_2](\text{NO}_3)$  A Copper(II) Complex Containing Thiazine Derivative Ligand. *Chem. Soc., A*, 1678.
30. **Naumov, P., Jovanovski, G., Micheal, G. B. D., Ng, W. S., 2001.** Outer-sphere coordination, N-coordination and O-coordination of the deprotonated saccharin in copper(II) saccharinato complexes. Implications for the saccharinato carbonyl stretching frequency. *Inorganica Chimica Acta*, 314, 154.

## 6. ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Çarşamba'da doğdum. İlköğrenimimi Çarşamba Şehit Nuri Pamir İlkokulu ve Atatürk Ortaokulu'nda tamamladım. 1995 yılında Çarşamba Lisesi'ni bitirdim. 1999 yılında Ankara Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde lisans öğrenimimi tamamladım ve aynı yıl Mardin Yeşilli Bahçebaşı İlköğretim Okulu'na sınıf öğretmeni olarak atandım. 2002 yılında OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansı kazandım. 2003 yılında Samsun Asarcık Musaağa İlköğretim Okulu'na tayinimin çıkmasıyla yüksek lisansa başladım. Şuan Samsun Asarcık Atatürk İlköğretim Okulu'nda İngilizce öğretmeni olarak görevlendirilmiş bulunmaktayım. Evliyim.

**Leyla VURUCU**