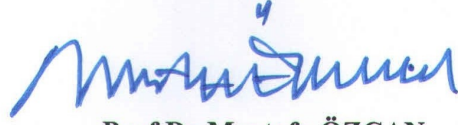


T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof Dr Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığımı onaylarım.



Prof Dr Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç Dr Özlen ALTUN
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından KİMYA Anabilim Dalında bir YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy oybirliği/~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof Dr Aydın TAVMAN



Yrd Doç Dr Gühergöl ULUÇAM



Doç Dr Özlen ALTUN

Tarih: 24/05/2016

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI PÜRİN VE PİRROLİDİN TÜREVLERİNİN BAZI GEÇİŞ METALLERİ
İLE ÇOKLU SİSTEMDE YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MEHTAP ŞUÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç Dr Özlen ALTUN

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

**Prof Dr Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

**Prof Dr Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı**

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Doç Dr Özlen ALTUN
Tez Danışmanı**

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından KİMYA Anabilim Dalında bir YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof Dr Aydın TAVMAN

Yrd Doç Dr Gühergöl ULUÇAM

Doç Dr Özlen ALTUN

Tarih: 24/05/2016

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEL LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

24/05/2016

Mehtap ŞUÖZER

Yüksek Lisans Tezi

Bazı Pürin Ve Pirrolidin Türevlerinin Bazı Geçiş Metalleri İle Çoklu Sistemde Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması Ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Sunduğumuz yüksek lisans çalışmasında iki tip deney uygulanmıştır. İlk önce bazı pürin ve pirrolidin türevlerinden (kafein ve teofilin) elde edilen karışım ligandlarının Co (II), Ni (II), Cu (II), Au (III), Pt (II) ve Pd (II) gibi geçiş metallerinin sulu çözeltileri ile çoklu sistemde reflux yöntemi uygulanarak yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezleri yapılmış daha sonra elde edilen kompleks bileşikleri elde etmek için çeşitli spektrofotometrik yöntemlerle gerekli optimum koşullar belirlenerek komplekslerin bileşimleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için Elemental analiz, UV-Vis, IR, NMR, XRD, TG-DTA gibi spektrofotometrik ölçümlerden yararlanılmıştır. Sonuçlar karışım ligandların kullanılan metal atomlarına koordine olduğunu göstermiştir.

Yıl : 2016

Sayfa Sayısı : 116.....

Anahtar Kelimeler : Nikotinamid, Kafein, Teofilin, KSCN, Karışım Ligandları, Kompleks Bileşikler, Çoklu Sistem, Spektrofotometre

.....

Master's Thesis

The Synthesis Of The Coordination Compounds Of Some Purine And Pyrrolidine Derivatives With The Some Trans Metals In Multiple System, The Elucidation Of The Structures And The Investigation Of Physical Properties Of Theirs

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry

ABSTRACT

In the present study, two types of experiments were performed: Firstly, transition metal complexes of mixed ligand which obtained from some purin and pirrolydine (caffeine and theophiline) with metal precursors such as Co (II), Ni (II), Cu(II), Au (III), Pt (II) and Pd (II) in water or ethanol were synhesized under refluxing conditions. Secondary, optimization of the reactions to obtain the composition of complexes were determined using different spectrophotometrik methods. The preparation and structural elucidation of the complexes were undertaken by using physico-chemical, spectroscopic methods (UV/Vis, FT-IR and XRD) and thermal analysis. Comparisons of the spectral measurements of mixed ligand with those of the metal complexes are useful in determining the atoms of the ligand that will be coordinated to the metal ion.

Year : 2016

Number of Pages : 116.....

Keywords : Nicotinamide, Caffeine, Theophiline, KSCN, Mixed Ligands, Complex Compounds, Multiplet System, Spectrophotometre

.....

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince çalışmalarımnda her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Doç Dr Özlen ALTUN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim süresince her zaman yanımda olan, bilgileri ve yardımlarıyla her an beni destekleyen, dostluklarını hiç esirgemeyen değerli hocalarım Doç Dr Murat TÜRKYILMAZ'a, Prof Dr Hülya YAĞAR'a, Doç Dr Şbenem SELEN İŐBİLİR'e, Yrd Doç Dr Mesut BOZ'a, Laborant Nevin KÜTÜK'e, Doktora öğrencisi Kimyager Murat DÖNMEZ'e, analiz sonuçlarında bana yardımcı olan TÜTAGEM çalışanlarına ve NMR analizlerim için Kimyager Tahir BAKKAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yüksek lisans yapmamda en büyük katkı sahibi olan, her türlü desteği esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme gösterdikleri sabır, anlayış ve hoşgörü için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
BÖLÜM 2: GENEL BİLGİLER	2
2.1.Alkaloidler	2
2.2.Alkaloidlerin Yapısı	2
2.3.Alkaloidlerin Kökeni ve Fonksiyonu	2
2.4.Alkaloidlerin Sınıflandırılması	3
2.4.1.Mantar'dan Alkaloidler	3
2.4.2.Pürin Alkaloidleri	4
2.4.3.Pirrolidin Alkaloidleri	5
2.4.4.Piperidin Alkaloidleri	5
2.4.5.Tropan Alkaloidler	6
2.4.6.Seneçon Alkaloidleri	6
2.4.7.Lupin Alkaloidleri	6
2.4.8.İzokinolin Alkaloidleri	7
2.4.9.Kinolin Alkaloidleri	7
2.4.10.İndol Alkaloidleri	8
2.5.Kafein	9
2.6.Kafeinin Molekül Yapısı	9
2.7.Kafeinin Metal Kompleksleri	10
2.8.Teofilin	11
2.9.Teofilinin Molekül Yapısı	11
2.10.Teofilinin Metal Kompleksleri	11
2.11.Nikotinamid	12
2.12.Nikotinamidin Metal Kompleksleri	13
2.13.Işığın Absorpsiyonu ve Spektroskopisi	15
2.14.Lambert-Beer Yasası	17
2.15.Optik Yöntemler	18
2.15.1.Sürekli Değişim Yöntemi	18
2.15.2. Eşit Absorpsiyon Veren Çözeltiler [84]	19
2.15.3. Babko Yöntemi [85]	20
2.15.4. Mol Oranı Yöntemi [86]	20

BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD	22
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	22
3.2.Kullanılan Cihazlar	23
BÖLÜM 4: DENEYLER	24
4.1.SENTEZ REAKSİYONLARI	24
4.1.1. Nikotinamid (NA) + Kafein (CA) + KSCN + $MCl_2 \cdot xH_2O$ (M = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin sentezleri	24
4.1.2. Nikotinamid (NA) + Teofilin (Teo) + KSCN + $MCl_2 \cdot xH_2O$ (M = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin sentezleri	25
4.1.3. Nikotinamid (NA) + Kafein (CA) + M^{x+} (M^{x+} = Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin sentezleri	27
4.2.SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER	29
4.2.1.Çalışılan dalga boyunun saptanması	29
4.2.2. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	30
4.2.3. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	31
4.2.4. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	33
4.2.5. NA+ Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	34
4.2.6. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	36
4.2.7. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	37
4.2.8. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	39
4.2.9. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	40
4.2.10. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	41

4.2.11. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	42
4.2.12. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	43
4.2.13. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) l sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	45
4.2.14. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	46
4.2.15. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans(A)değişimlerinin incelenmesi	48
4.2.16. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) l sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi	49
4.2.17. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi	50
4.2.18. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi	51
4.2.19. NA + CA+ Au (III), Pt (II), Pd (II) l sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi	53
4.3.EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ	58
4.3.1. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemleri için ekstraksiyon yöntemi	58
4.3.2. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemleri için ekstraksiyon yöntemi	59
4.3.3. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) l sistemleri için ekstraksiyon yöntemi	60
BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIşMA	61
5.1. Sentezlenen kompleks ilişiklerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi	61
5.2. Nikotinamid (NA), kafein (CA) ve teofilin (Teo)'in UV-Vis. spektrumlarının analizi	62
5.3. NA + CA + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co,Ni,Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumlarının analizi	64
5.4. NA+ CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au, Pt, Pd) l kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumlarının analizi	67

5.5. NA + CA + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co,Ni,Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin Kütle (LC-MS) spektrumlarının analizi	69
5.6. NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin Kütle (LC-MS) spektrumlarının analizi	72
5.7. NA + CA + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co,Ni,Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin IR spektrumlarının analizi	73
5.8. NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin IR spektrumlarının analizi	77
5.9. NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumlarının analizi	79
5.10. NA + CA + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu), NA + Teo + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemleri ile NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin XRD-PATTERN spektrumlarının analizi	84
5.11. NA + CA + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu), NA + Teo + KSCN + M ²⁺ (M ²⁺ = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemleri ile NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin TG-DTA spektrumlarının analizi	94
5.12. Sürekli değişim (Job yöntemi) ve eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemlerini kullanarak sentezlenen kompleks bileşiklerin kararlılık sabitlerinin bulunması	99
5.13. Babko yöntemini kullanarak sentezlenen kompleks bileşiklerin kararlılık sabitlerinin bulunması	99
5.14.TARTIŞMA	101
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Tropan sentezi	3
Şekil 2.2. Bazı mantar alkaloidleri	4
Şekil 2.3 .Bazı pürin alkaloidleri	4
Şekil 2.4. Bazı pirrolidin alkaloidleri	5
Şekil 2.5. Bazı piperidin alkaloidleri	5
Şekil 2.6. Bazı tropan alkaloidleri	6
Şekil 2.7. Bazı lupin alkaloidleri	7
Şekil 2.8. Bazı izokinolin alkaloidleri	7
Şekil 2.9. Bazı kinolin alkaloidleri	8
Şekil 2.10. Bazı indol alkaloidleri	8
Şekil 2.11. Saf Kafein	9
Şekil 2.12. Kafeinin ($C_8H_{10}N_4O_2$) Molekül yapısı	9
Şekil 2.13. Kafeinin Ag (I) kompleksi [45]	10
Şekil 2.14. Kafeinin Pt (II) kompleksi [43]	10
Şekil 2.15. Kafeinin Co (II) kompleksi [42]	10
Şekil 2.16. Kafeinin Pd (II) kompleksi [37]	10
Şekil 2.17. Teofilinin ($C_7H_8N_4O_2$) molekül yapısı	11
Şekil 2.18. Teofilinin Zn (II) kompleksi [56]	11
Şekil 2.19. Teofilinin Hg (II) kompleksi [55]	12
Şekil 2.20. Teofilinin Ag (I) kompleksi [61]	12
Şekil 2.21. Nikotinamidin ($C_6H_6N_2O$) Molekül yapısı	12
Şekil 2.22. $[Co(C_7H_5O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu	13
Şekil 2.23. $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı	14
Şekil 2.24. $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ genel fomüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları [76]	15
Şekil 2.25. $([Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)])$ NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı [72]	15
Şekil 2.26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	16
Şekil 2.27. Sürekli Değişim Eğrisi	19
Şekil 2.20. Mol oranı yönteminde elde edilen grafik	21

Şekil 4.1. Sırasıyla (1), (2) ve (3) numaralı dörtlü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri	25
Şekil 4.2. Sırasıyla (4), (5) ve (6) numaralı dörtlü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri	26
Şekil 4.3. Sırasıyla (7), (8) ve (9) numaralı üçlü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri	28
Şekil 4.4. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	31
Şekil 4.5. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	32
Şekil 4.6. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	34
Şekil 4.7. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	35
Şekil 4.8. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	37
Şekil 4.9. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	38
Şekil 4.10. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	39
Şekil 4.11. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	40
Şekil 4.12. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	41
Şekil 4.13. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	43
Şekil 4.14. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	44
Şekil 4.15. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	46
Şekil 4.16. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği	47

Şekil 4.17. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin grafiği	48
Şekil 4.18. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) çl sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin grafiği	49
Şekil 4.19. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	51
Şekil 4.20. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	52
Şekil 4.21. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	54
Şekil 4.22. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	55
Şekil 4.23. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	56
Şekil 4.24. NA + CA+ Au (III), Pt (II), Pd (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbens (A) değişimlerinin grafiği	57
Şekil 4.25. CHCl ₃ içindeki NA + CA + KSCN + Co (II)'n UV-Vis. spektrumu	58
Şekil 4.26. CHCl ₃ içindeki NA + CA + KSCN + Ni (II)'n UV-Vis. spektrumu	58
Şekil 4.27. CHCl ₃ içindeki NA + CA + KSCN + Cu (II)'n UV-Vis. spektrum	58
Şekil 4.28. CHCl ₃ içindeki NA + Teo + KSCN + Co (II)'n UV-Vis. spektrumu	59
Şekil 4.29. CHCl ₃ içindeki NA + Teo + KSCN + Ni (II)'n UV-Vis. spektrumu	59
Şekil 4.30. CHCl ₃ içindeki NA + Teo + KSCN + Cu (II)'n UV-Vis. spektrumu	59
Şekil 4.31. CHCl ₃ içindeki NA + CA + Au (III)'n UV-Vis. spektrumu	60
Şekil 4.32. CHCl ₃ içindeki NA + CA + Pt (II)'n UV-Vis. spektrumu	60
Şekil 4.33. CHCl ₃ içindeki NA + CA + Pd (II)'n UV-Vis. spektrumu	60
Şekil 5.1. Nikotinamidin UV-Vis.s pektrumu	63
Şekil 5.2. Kafeinin UV-Vis. spektrumu	63
Şekil 5.3. Teofilinin UV-Vis. spektrumu	63
Şekil 5.4. KSCN'in UV-Vis. spektrumu	63
Şekil 5.5. NA + CA + KSCN + Co (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	64
Şekil 5.6. NA + CA + KSCN + Ni (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	64
Şekil 5.7. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	64

Şekil 5.8. NA + Teo + KSCN + Co (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	65
Şekil 5.9. NA + Teo + KSCN + Ni (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	65
Şekil 5.10. NA + Teo + KSCN + Cu (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	65
Şekil 5.11. NA + CA + Au (III) üçlü Sisteminin UV-Vis. spektrumu	68
Şekil 5.12. NA + CA + Pt (II) üçlü Sisteminin UV-Vis. spektrumu	68
Şekil 5.13. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin UV-Vis. spektrumu	68
Şekil 5.14. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	70
Şekil 5.15. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	70
Şekil 5.16. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	70
Şekil 5.17. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin Kütle(LC-MS) spektrumu	71
Şekil 5.18. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin Kütle(LC-MS) spektrumu	71
Şekil 5.19. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin Kütle(LC-MS) spektrumu	71
Şekil 5.20. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	72
Şekil 5.21. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	72
Şekil 5.22. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu	73
Şekil 5.23. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	74
Şekil 5.24. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	74
Şekil 5.25. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	74
Şekil 5.26. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	75
Şekil 5.27. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	75
Şekil 5.28. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin IR spektrumu	75
Şekil 5.29. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin IR spektrumu	77
Şekil 5.30. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin IR spektrumu	77
Şekil 5.31. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin IR spektrumu	78
Şekil 5.32. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin ¹ H NMR spektrumu	79
Şekil 5.33. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil 5.34. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin ¹ H NMR spektrumu	80
Şekil 5.35. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin ¹³ C NMR spektrumu	81
Şekil 5.36. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin ¹ H NMR spektrumu	81
Şekil 5.37. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin ¹³ C NMR spektrumu	82
Şekil 5.38. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	85
Şekil 5.39. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	86

Şekil 5.40. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	87
Şekil 5.41. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	88
Şekil 5.42. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	89
Şekil 5.43. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği	90
Şekil 5.44. NA + CA + Au (III) çl sistemine ait XRD-Pattern grafiği	91
Şekil 5.45. NA + CA + Pt (II) çl sistemine ait XRD-Pattern grafiği	92
Şekil 5.46. NA + CA + Pd (II) çl sistemine ait XRD-Pattern grafiği	93
Şekil 5.47. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	96
Şekil 5.48. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	96
Şekil 5.49. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	97
Şekil 5.50. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	97
Şekil 5.51. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	97
Şekil 5.52. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği	98
Şekil 5.53. NA + CA + Au (III) çl sistemine ait TG-DTA grafiği	98
Şekil 5.54. NA + CA + Pt (II) çl sistemine ait TG-DTA grafiği	98
Şekil 5.55. NA + CA + Pd (II) çl sistemine ait TG-DTA grafiği	99

TABLO DİZİNİ

Tablo 4.1. Sentezlenen üçlü ve dördlü kompleks sistemlerinin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri	29
Tablo 4.2. NA + CA + KSCN + Co (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	30
Tablo 4.3. NA + CA + KSCN + Ni (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	32
Tablo 4.4. NA + CA + KSCN + Cu (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	33
Tablo 4.5. NA + Teo + KSCN + Co (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	35
Tablo 4.6. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	36
Tablo 4.7. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dördlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	38
Tablo 4.8. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	39
Tablo 4.9. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	40
Tablo 4.10. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri	41
Tablo 4.11. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	42
Tablo 4.12. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	44
Tablo 4.13. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	45
Tablo 4.14. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	47
Tablo 4.15. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	48

Tablo 4.16. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin Konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri	49
Tablo 4.17. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri	50
Tablo 4.18. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dördü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri	52
Tablo 4.19. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri	53
Tablo 4.20. Farklı konsantrasyonlarda NA + CA + KSCN'in Co (II), Ni (II), Cu (II) ile dördü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri	55
Tablo 4.21. Farklı konsantrasyonlarda NA + Teo + KSCN'in Co (II), Ni (II), Cu (II) ile dördü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri	56
Tablo 4.22. Farklı konsantrasyonlarda NA + CA'in Au (III), Pt (II), Pd (II) ile üçlü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri	57
Tablo 5.1. Elde edilen metal komplekslerin fiziksel özellikleri	62
Tablo 5.2. Tek başına ligand (NA, CA, Teo, KSCN) ve metal (Co (II), Ni (II), Cu (II)) komplekslerinin UV-Vis. (nm) spektrumları	66
Tablo 5.3. NA + CA + M ^{x+} (M ^{x+} = Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. (nm) spektrumları	69
Tablo 5.4. Tek başına ligand (NA, CA, Teo, KSCN) ve metal (Co (II), Ni (II), Cu (II)) komplekslerinin IR (cm ⁻¹) spektrumları	76
Tablo 5.5. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin IR (cm ⁻¹) spektrumları	78
Tablo 5.6. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin ¹ H NMR (δ,ppm) spektrumları	82
Tablo 5.7. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin ¹³ C NMR (δ,ppm) spektrumları	83
Tablo 5.8. NA + CA + KSCN + Co (II) dördü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	85
Tablo 5.9. NA + CA + KSCN + Ni (II) dördü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	86
Tablo 5.10. NA + CA + KSCN + Cu (II) dördü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	87
Tablo 5.11. NA + Teo + KSCN + Co (II) dördü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	88
Tablo 5.12. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dördü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	89

Tablo 5.13. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri	90
Tablo 5.14. NA + CA + Au (III) l sistemine ait XRD-Pattern değerleri	91
Tablo 5.15. NA + CA + Pt (II) l sistemine ait XRD-Pattern değerleri	92
Tablo 5.16. NA + CA + Pd (II) l sistemine ait XRD-Pattern değerleri	93
Tablo 5.17. Meta lkompleplerin TG-DTA sonuçları	95
Tablo 5.18. Sentezlenen kompleks bileşiklerin K (Kararlılık sabiti) ve ΔG (Gibbs Serbest Enerji) değerleri	100

SİMGELER DİZİNİ

CA: Kafein

Teo: Teofilin

NA: Nikotinamid

E.N.: Erime Noktası

m : Multiplet

°C: Santigrat derece

MHz : Megahertz

Hz: Hertz

mmol : Milimol

m/z : Kütle/Yük

mg: Miligram

g: Gram

cm: Santimetre

M: Molarite

δ : Kimyasal Kayma

A: Absorbans

Ppm: Milyonda bir

DMSO: Dimetil sülfoksit

EtOH: Etil Alkol

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Alkaloidlerin 5.500 kadarı bilinmektedir, bunlar sekonder bitkisel maddelerin büyük bir sınıfını kapsar. “Alkaloid” terimi tam tatmin edici olmayan bir tanımlamadır, fakat alkaloidler genellikle bir veya birden çok azot atomunu bir siklik sistemde kapsamalarından dolayı bazik maddeler içine girer. Alkaloidler çoğunlukla insanlara toksiktir ve yanında bir çok çarpıcı fizyolojik aktiviteye sahip olmasından dolayı tıpta yaygın olarak kullanılır. Renksiz, optikçe aktif ve çoğu kristal yapıdadırlar, yalnız birkaç tanesi oda sıcaklığında sıvı maddeleridir. Bitkinin yaprak ve meyvesinin taze dokusu içindeki alkaloidlerin tayininde yanılabilen basit bir test yolu; dil üzerindeki keskin acı tadı vermeleridir. Kinin alkaloidi çok acı bir madde olarak bilinir ve 1×10^{-5} M konsantrasyonunda bile fark edilen bir acılık verir.

Bu çalışmada iki tip deney uygulanmıştır. İlk önce bazı pürin ve pirrolidin türevlerinden kafein ve teofilinin nikotinamid ve KSCN ile elde edilen karışım ligandlarının Co (II), Ni (II), Cu (II), Au (III), Pt (II) ve Pd (II) gibi geçiş metallerinin sulu çözeltileri ile çoklu sistemde reflux yöntemi uygulanarak yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezleri yapılmış, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için elemental analiz, UV-Vis, IR, NMR, XRD, TG-DTA gibi spektrofotometrik ölçümlerden yararlanılmıştır. Sonuçlar karışım ligandların kullanılan metal atomlarına koordine olduğunu göstermiştir.

İkinci kısımda ise elde edilen kompleks bileşikleri elde etmek için çeşitli spektrofotometrik yöntemlerle gerekli optimum koşullar belirlenerek komplekslerin bileşimleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Bu kısımda yine UV,Vis., ekstraksiyon gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Sonuçlar, karışım ligandların kullanılan metal atomlarına 1: 2 (Metal: Karışım ligand) oranında koordine olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2. 1. Alkaloidler

Alkaloidler [1-6] bitkisel maddelerin en geniş sınıfını oluşturan, azotlu bileşiklerdir. Günümüzde 6000 alkaloid bilinmektedir. İlk alkaloid 1805 yılında Saturner tarafından Opium'dan elde edilmiş ve morfin adı verilmiştir. Daha sonra ilk sentezi yapılan alkaloidkonin (1886 Ladenburg) ve tedavide ilk kullanılan alkaloidsitriknin (1821 Magendic) olmuştur. Bazik karakterde olmalarından dolayı alkaliye benzer anlamında olan alkaloid adı verilmiştir. Genellikle azotu halka içine taşıdıkları için aminlerden (histamin, serotonin) farklıdır. Ayrıca çok küçük miktarları fizyolojik aktivite gösterirler.

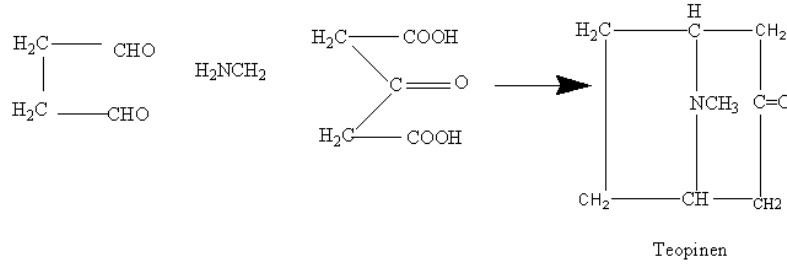
2.2. Alkaloidlerin Yapısı [7-15]

Bir alkaloid, sadece optik rotasyonu, tuzları, erime noktası ve diğer fonksiyonel türevleri yoluyla karakterize edilebilir. Bir fonksiyonel grubun varlığını belirtmek için, bir türevi hazırlanmış olmalıdır. Farklı yapısal, fonksiyonel grupları bulmaya yönelik reaksiyon renklerinin kullanımı, bir hayli gelişmiştir. Karakterizasyondan kızılötesi (IR) ve morötesi (UV) spektrofotometre gibi teknikler önemli yer tutar. Yine proton NMR ve Mass spektrumları, yapıları aydınlatmada çok kullanılır. X-Ray, tekli kristalleri ya da tozları karakterize etmek için kullanılabilir. Bilgisayarların kullanılması ile artık tüm stereo yapılar hesaplanabilir.

2.3. Alkaloidlerin Kökeni ve Fonksiyonu [16-19]

Alkaloidlerin, bitkilerdeki fonksiyonu bilinmiyor. Bitkilerin alkaloid içeriği; yaş, coğrafi konum ve iklim koşulları gibi çoğu değişkene bağlıdır. Bugün bazı enzimatik deneylerin doğası anlaşılınca, alkaloid biyosentezin derin detayları çok az bilinmektedir. Bu adımların en önemlisi (heterosiklik yapıları ayarlayan) bir ya da daha fazla Mannich, Pictet-Spengler ya da uygun bir şekilde aktive edilmiş sistemlerle fenol-fenol okside edici çiftleme reaksiyonudur. Çoğu alkaloidler, doğal koşullardan laboratuvarlarda sentezlenmiştir. İlk ve en

nl rnek, bir ift Manich kondasyonu (yoğunlaştırma) yoluyla tropan 1917'deki sentezidir [20].



şeki 2.1. Tropan sentezi

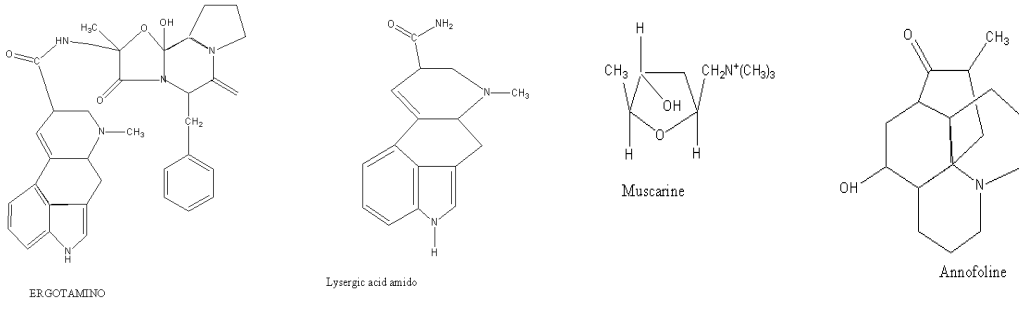
İstenen alkaloidlerin sentezi için son 40 yılda pek çok metot geliştirilmiştir. Aldehitler ve aminoasitler başlıca alkaloid kaynaklarıdır. 14 C'lu bileşikleri kullanan alkaloid biyosentezlerindeki son çalışmalar bu bilgilerin bazılarının doğruluğunu sağlar, ancak bazılarında da yetersiz kalır. Örneğin, nikotindeki piridin halkasının kökeni hala bilinmemektedir. Miroorganizma vakalarında gösterildiği gibi, antranilik asitten gelmediği gözükmektedir. Sadece, bazı benzilisokinolin alkaloidleri ve morfin deneylerinde, biyosentetik reaksiyonların farklı aşamalarını anlama yönünde bir ilerleme olmuştur.

2.4. Alkaloidlerin Sınıflandırılması [21-23]

Bir alkaloidin ismi genellikle botanik kaynağına bir ipucu sağlar. Bazın yapısı bilinmediğinde bu gelenek kısmen kullanışlı olur. Alkaloidlerin bazı sınıfları için, botanik ya da familya ismi dahil, heterosiklik sistem ya da sistemlerin özel bir türünü tarif etmekte kullanılabilir. Örneğin; afyon alkaloid, afyon çiçeği izole edilmiş belli sayıda farklı bazın herhangi birine referansken, sinkona alkaloid terimi, özel bir tetrasiklik fonksiyonel grup manasına gelir. nemli alkaloidlerin botanik kaynağı belirsizken, alkaloidlere sıklıkla kaynaklarını belirleyici isimler verilmiştir..

2.4.1. Mantar'dan Alkaloidler

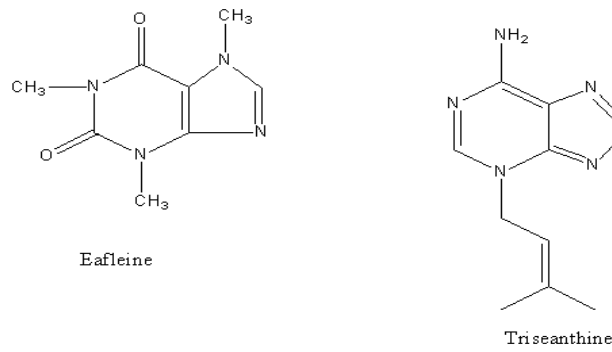
Örneğin, ergot (*Claviceps purpurea*), farkedilebilir komplekslikteki alkaloidlerin altı değiştirilebilir çifti ni(beta-gama=alfa-beta doymamış ester) retir. Bunların en önemlisi, rahim kasındaki oksitosik etkisi üzerinde kullanışlı olan, ergotamindir. Sentetik lizerjik asitin merkezi sinir sistemindeki etkileri yıllardır bilinmektedir.



Şekil 2.2. Bazı mantar alkaloidleri

2.4.2.Pürin Alkaloidleri

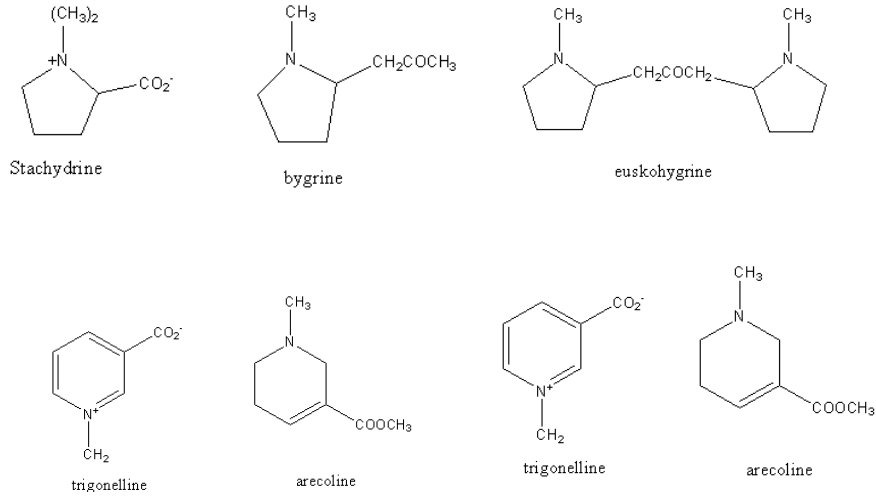
İlk insanlar funginin halusinojen etkilerini keşfettikleri gibi sıvı ekstrelerinin çok doyurucu içkileri olduğu diğer bitkileri de keşfettiler. Bu bitkilerin bazı ürünleri olan kahve, kakao taneleri, kola yemişi ve çay yaprakları, büyük ticari ve sosyal öneme sahiptir. Ana aktif bileşen, kafein'dir, bunlar kahve çekirdeklerinin % 1'inin, kolanın % 3'ünü ve çayın % 4'ünü oluşturur. Daha düşük metil türetimler, teobromin ve teofilin ek olarak bulunurlar ama fizyolojik olarak çok önemli değildir. Amidler gibi, bazik değildir. Bu yüzden alkaloidlerin genel tanımlarını karşılamaz ve fizyolojik aktivitelerine rağmen, modern alkaloid metinlerde tartışılmazlar. Her yıl ticarete iki milyon poundluk sentetik kafein kullanılır, çoğunlukla da şişelenmiş içkilerde kullanılırlar. İzopentik kenar zinciri yüzünden hemiterpenoid alkaloid olarakta bahsedilen, triakantini üretir.



Şekil 2.3. Bazı pürin alkaloidleri

2.4.3. Pirrolidin Alkaloidleri

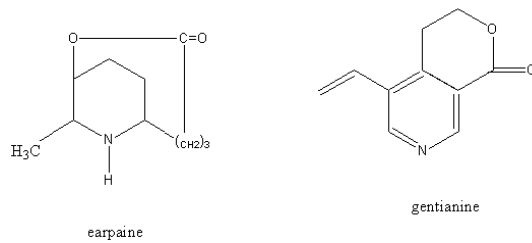
Çok basit hetero döngüler bilinmektedir. Pirrolidin, N-metil türevi ve N-metilpirolinle beraber tütünün ufak çaptaki alkaloidleri arasında bulunur. Beta-metilpirrolidin, karabiberin bir bileşenidir. Stachys tuberifera ve dörtlü bileşik olan stachydrine izole edilmiştir. Hygrine ve cushohygrine'nin ikisi de Peru coca yapraklarından sağlanmıştır.



Şekil 2.4. Bazı pirrolidin alkaloidleri

2.4.4. Piperidin Alkaloidleri

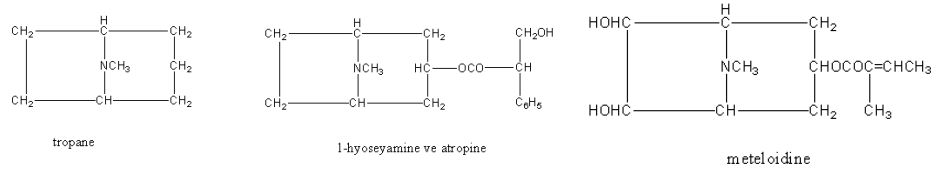
Piridin serisinde, metilpiridinlerde, 3-metoksipiridinde ve piridinin kendisinde, hidrojene türevlerinde olduğu gibi, yaygınca bulunmaktadır. Çeşitli biber türlerinden piperin'ini de içermektedir. Bir alkaloid olmamasına rağmen, yakıcı asit amidlerinin en iyi bilinenlerindedir. Trigonelline, geniş çaptaki bir diğer betaindir. Arecolin, Uzak Doğu tropik ülkelerde bir mastikatörsel olarak kullanılan areca yemişin en önemli bileşenidir.



Şekil 2.5. Bazı piperidin alkaloidleri

2.4.5. Tropan Alkaloidler

Tropan alkaloidleri, konhidrinin türevlerinin esteridir. Convolvulaceae ve Dioscoraceae familyalarında olan coca bitkilerinde ve solanaceous bitkilerinde ana unsur olarak bulunur. Çeşitli amino alkollerden biri ve bir organik asidin (atropik, benzoik, tiglik, tropik, truksilik ve veatrik asitler) esterleridir. Sonraki tropanın hidroksi türevi ya da onun bileşenidir. Önemli üyeler, l-hyoscyamine, atropin (optik inaktif), meteloidin, scopolamin ve kokain'dir. İlk iki bileşik midriyatik nitelikleri ile değerlendirilmekte, sonuncusu ise başlıca anestetik olarak kullanılmaktadır. Skopolamin, bir yatıştırıcı olarak ve uyku hastalığının tedavisinde faydalıdır. Diyoskorin ve Psodopeleterin, tropan serisinin türevleridir.



Şekil 2.6. Bazı tropan alkaloidleri

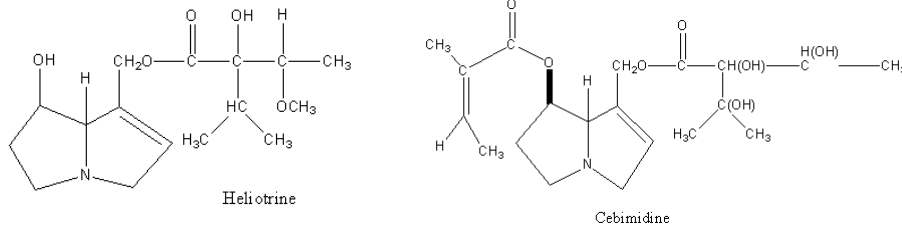
2.4.6. Seneçon Alkaloidleri

Seneçon cinsi, bir hidroksile edilmiş pirrolizidin fonksiyonel grulu alkaloidleri içerir. “Seneçon alkaloidleri” genellikle bu sınıfı tanımlamak için kullanılır. Pirrolizidin alkaloidleri, Compositae, Leguminosae ve Boraginaceae ailelerinin çoğu farklı genusundan izole edilmiştir. Yapılarında geniş olarak N-oksitleri bulunur. Bazılar üç ana kategoriye ayrılır: bir monokarboksilik necic asitli necineden oluşan monoester; iki farklı monokarboksilik necic asitli necineden diesterler, bir dikarboksilik necic asitli necineden oluşan siklik esterlerdir. Son grup 11 ile 22 üye halkası içeren bileşikler temsil eder. Asitler, boyut olarak C5 (melek otu asit) ten C10 (senecic asit)'e uzanmaktadır. Bu alkaloidler artık modern tıpta kullanılmamaktadır. Onlara yönelik pratik ilgi, seneçon türleriyle sarılı otlaklarda tutulan çiftlik hayvanlarında hastalığa sebep olmaları gerçeğinden dolayı artmaktadır. Bu bazların, zehir derecesi farklıdır ama bu grubun karakteristik bir niteliği ciğer nekrozuna yol açmasıdır.

2.4.7. Lupin Alkaloidleri

Quinolizidin alkaloidleri olarakta adlandırılabilen lupin alkaloidleri, prensip olarak, Papilionaceae bitki ailesinden izole edilirler. Seneçon alkaloidleri olayında olduğu gibi, N-oksitler bunda da bulunur. Yem olarak tüketildiğinde zehir olarak tehlikesi vardır. Çeşitli

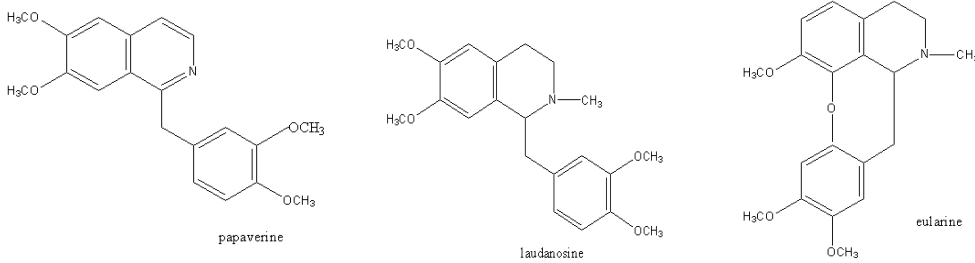
bitkiler, fark edilir şekilde labarum, sistin içeriğinden ötürü ölümcül zehirlenmelerin sebebi olmaktadır. Bu büyük grubun diğere temsilcileri, lupanin, sportein, lupinin ve martindir.



Şekil 2.7. Bazı lupin alkaloidleri

2.4.8. İzokinolin Alkaloidleri

En büyük sayıdaki bilinen alkaloidler, hidroksile edilmiş fenilalaninlerden ve uyuşan Beta-fenilaketaldehitlerde üretilmiştir ve özellikle Fumariaceae Papaveraceae, Ranunculaceae, Rutaceae ve Berberidaceae familyalarında vuku bulur. Bunların bazıları beta-feniletılamin, basit izokinolin, benzil-izokinolin, ftalid –izokinolini kularin, aforfin, berberinle ilişkilendirilmiş alkaloidler, alfa-naftaferantridin, amaryllidaceae ve eritrina alkaloidleri ve kriptomplörindir.

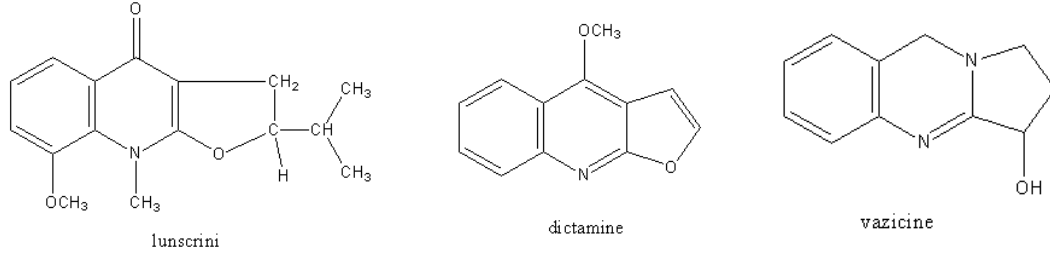


Şekil 2.8. Bazı izokinolin alkaloidleri

2.4.9. Kinolin Alkaloidleri

Alkaloidlerin bir çeşidinin hidroksile edilmiş fenilalaninlerden türetilmesiyle aynı şekilde, büyük sayılarda farklı bileşik, triptopen ve prekürsör(öncül), indol ve antranillik asitten ortaya çıkar. Echinops vitrodan kirpi dikensi (N-metil-4-quinoline), Evodia alata'dan 2,3,4-trimethoxy-10-methylacridone ve lunaria – türlerinde bulunan lunakrin gibi, antranillik asitten üretilen "alkaloid" lerin bazıları, vinylogous amidlerdir. Sonrasına benzer bileşikler, en basit olanı genus fagera, shimmia, oriksa, kloroksila ve balfouradenronda bulunan diletamin'dir. Angosture'un acı tadı, alkaloid içeriği yüzündendir; başlıca baz kusparin'dir. Daha komplike

kinazolin, febritujin, bahçivanlığa ait ortanca'nın sıtmasavar alkoloidiyken antranilik asit ya da daha olasılıkla aldehit, Peganum harmala'dan vasisin formasyonundan elde edilmiştir. Sonuç olarak, krptolepsis türlerinden kriptolepinen alkoloidler ve Evedia rutaecrpa'dan rutaekorpin, bir indolle(kondanse) bir antranilic asitle reaksiyonundan elde edilir.

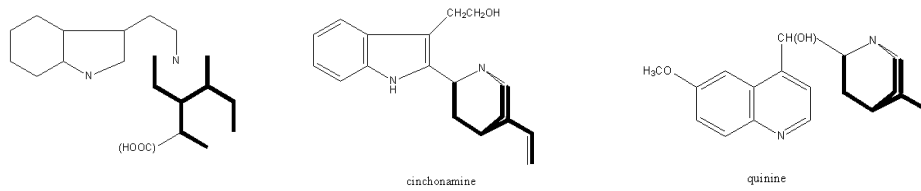


Şekil 2.9. Bazı kinolin alkaloidleri

2.4.10. İndol Alkaloidleri:

Başlıca indol alkaloidler, arpa mutasyonu ve Asya kamışı'dan gramin ve eritrina türlerinden hipaforin, toksiferin'dir. Peganum harmala'daki vasisin, harmalin ve harmin'dir.

Batı Afrika'da uzun süre bir işkence zehri olarak kullanılmış kalabar baklası, eserin ya da fizostigmin olan faydalı bir antikolinesteraz kısıtlayıcısı olan aktif ajan içerir. En büyük sayılardaki indol alkaloidleri, özellikle A pocynaceae, Rubiaceae ve Loganiaceaea familyalarıdır. Yine Brezilyalı Cephaelis İpecacuanhe'dan ameobisidal alkaloid emetin'in çekirdeğinden gentiyan ailesinden gentianin'in tüm karbonlarından sorumlu olan bu C10 parçalanması gösterilmiştir. Kondenzasyonun iki ana rotası, L-tipi, örneğin, yohimbin ve Wieland-Guml, ch aldehiti beta tipi ve Strychnos nuxvomica'dan striknin zehridir.



Şekil 2.10. Bazı indol alkaloidleri

2.5. Kafein [24-30]

Saf ve katı haldeki kafein Şekil 2.11’de görüldüğü gibi beyaz toz veya parlak görünümlü iğneler şeklindedir. Bazı özellik göstermesinden dolayı tadı acıdır.



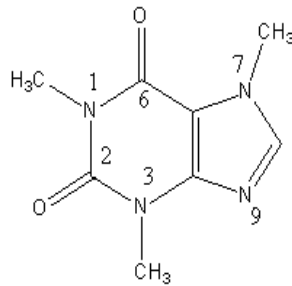
Şekil 2.11 Saf Kafein

Suda, etanol, etil asetat, metanol, benzen gibi organik çözücülerde orta derecede çözünür. Kafein, sudan kristallendirilerek eldesinde bir molekül kristal suyu ile, çözücünden kristallendirildiğinde ise susuz olarak elde edilir. Monohidrat formundaki kafein 100 °C’ de anhidrat formuna kolaylıkla dönüştürülebilir. Anhidrat kafein 235-238 °C ’de erir. Kafein, erime noktası altındaki sıcaklıklarda düşük basınç altında hemen süblimleşebilir. Atmosferik basınçta 176 °C ‘de bozunmaksızın süblime olur.

Kafeinin diğer fiziksel özellikleri: Kaynama Noktası: 178 °C, Erime Noktası: 238 °C, Yoğunluğu: 1,2 g/cm³, Buhar Basıncı: 101 kPa 178 °C, Ph: 6,9 (1 %’lik çözeltinin), Sudaki Çözünürlüğü: 2,17 % , Buhar Yoğunluğu:6,7 g/cm³, Molekül Ağırlığı: 194,19 g/mol.

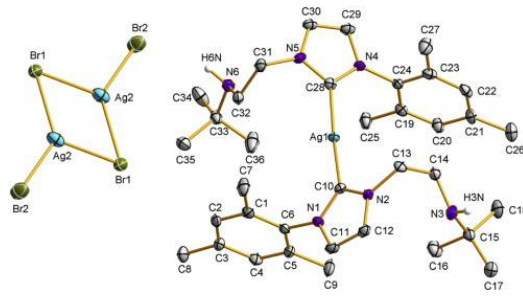
2.6. Kafeinin Molekül Yapısı [31-33]

Kafeinin kapalı kimyasal C₈H₁₀N₄O₂ ve sistematik ismi 1,3,7 trimetilsantin’dir. Temel bileşeni, Şekil 2.2’ te görülen nükleik asitlerin yapıtaşı olan halkasıdır.

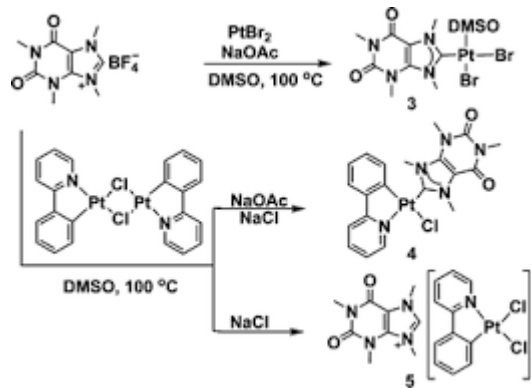


Şekil 2.12. Kafeinin (C₈H₁₀N₄O₂) Molekül yapısı

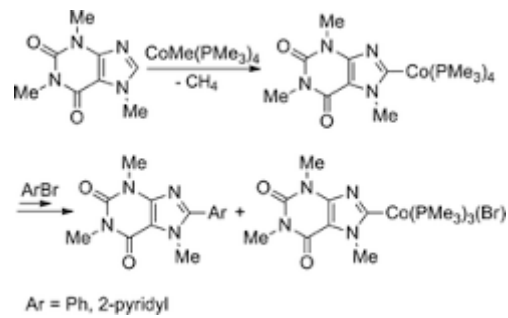
2.7. Kafeinin Metal Kompleksleri [34-45]



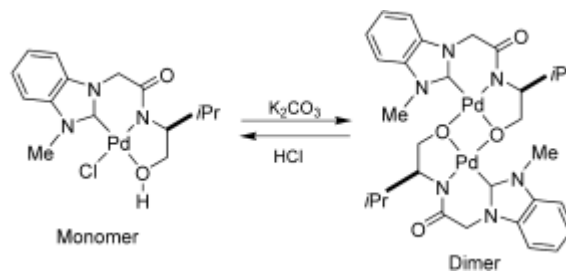
Şekil 2.13. Kafeinin Ag (I) kompleksi [45]



Şekil 2.14. Kafeinin Pt (II) kompleksi [43]



Şekil 2.15. Kafeinin Co (II) kompleksi [42]



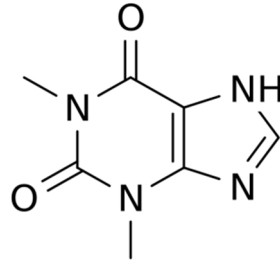
Şekil 2.16. Kafeinin Pd (II) kompleksi [37]

2.8. Teofilin [46-48]

Solunum kaslarını güçlendirmesi, solunum uyarısı yapması, silier fonksiyonda artış yapması, düz kas hücrelerinde gevşeme yapması, anti-inflamatuar etki gibi potansiyel etkileri ile 30 yıldır astimda en yaygın kullanılan ilaçtır. Astımdaki etki mekanizması tam olarak saptanamamıştır. Özellikle ciddi akut ataklarda bronkodilatator etkisi nedeni ile tercih edilmiştir. Kas aktivitesinin normalde azalmış olduğu gece saatleri boyunca hastaya destek olabilir. Özellikle çocuklardaki apnelere iyi yanıt alınmaktadır. Ancak son yıllarda geliştirilen daha etkili ilaçlardan sonra 2.,3. Seçenek olmakta, bazen hiç kullanılmamaktadır. Günümüzde teofilin intravenöz uygulamada bile aeresol beta-2 adrenerjik agonistlere göre daha az etkili bulunduğundan genelde diğer tedavilere yanıt vermeyen hastalarda denenmektedir.

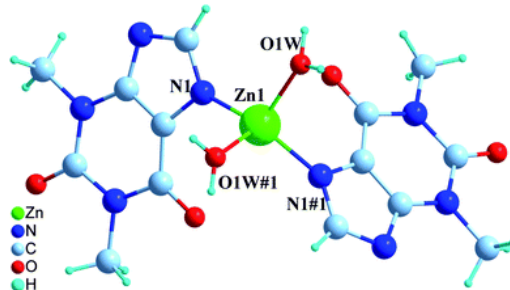
2.9. Teofilinin Molekül Yapısı [49-52]

Teofilin, 1,3-dimethylxanthine olarak bilinir. $C_7H_8N_4O_2$ genel formülüne sahip olup beyaz tozdur. Xanthine ailesinden olup yapısı ve kimyasal özellikleri teobromin ve kafeine çok benzer.

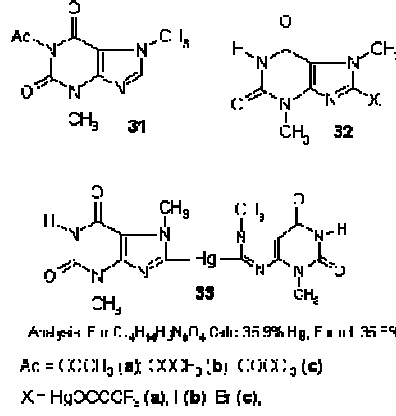


Şekil 2.17. Teofilinin ($C_7H_8N_4O_2$) Molekül yapısı

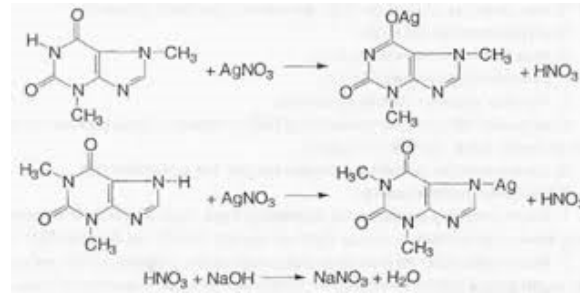
2.10. Teofilinin Metal Kompleksleri [53-61]



Şekil 2.18. Teofilinin Zn (II) kompleksi [56],



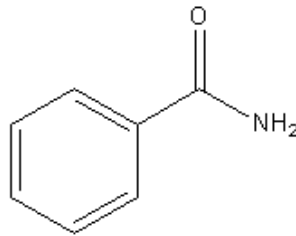
Şekil 2.19. Teofilinin Hg (II) kompleksi [55]



Şekil 2.20. Teofilinin Ag (I) kompleksi [61]

2.11. Nikotinamid [62-66]

Kimyasal formülü C₆H₆N₂O, molekül ağırlığı 122,12 g/mol, erime sıcaklığı 128-131 °C olan bu bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Ayrıca niasin ve niasinamid isimleriyle de kullanılan nikotinamid temelde nikotinic asidin bir amididir. Sudaki çözünürlüğü 20°C' de 100g/100 ml iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 ml olup etanolde sudan daha iyi çözünür. Yağlarda çözünmezken eterde çok yavaş çözünür.



Sekil 1

Şekil 2.21. Nikotinamidin (C₆H₆N₂O) Molekül yapısı

Yukarıdaki yapı formülüne sahip olan nikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid piridin halkasına sahip olduğundan dolayı piridin karakteristlik reaksiyonlarını vermektedir.

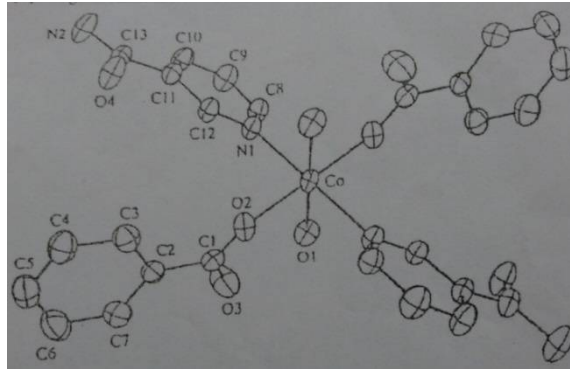
Nikotinamid, B3 vitamini türevi olan aktif bir bileşiktir. Hafif ve orta şiddetli akne tedavisinde kullanılmaya başlanılmıştır. Tropikal kullanıma uygun % 34'lük jel şeklinde satışa sunulur ve deride kırmızı ve beyaz noktaların oluşmasının önüne geçer. Ticari ismi 'freederm' dir. Nikotinamidin diğer adı PP vitamini ve niyasinidir.

B3 vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin bazı geçiş metalleriyle yaptığı komplekslerin spektral incelenmesi sonucunda her ikisinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentat olarak koordinasyona dahil oldukları bilinmektedir. Termoanalit araştırma sonucu özellikle Mg(II) komplekslerinde biyoaktif ligand olarak görev yaptıkları bulunmuştur.

2.12. Nikotinamidin Metal Kompleksleri [67-77]

B₃ vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin geçiş metalleriyle komplekslerinin çalışılması son dönemlerde önemini arttırmıştır. Nikotinamidin bu metallerle yaptığı komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu, onun monodentant özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Nikotinamid metal komplekslerinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentant olarak koordinasyona dahil olduğu bilinmektedir.

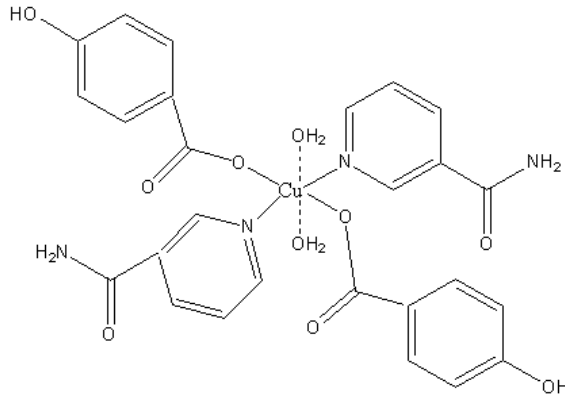
Örneğin $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği monomerik olup simetri merkezli bir kobalt kompleksidir [73-75].



Şekil 2.22. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu

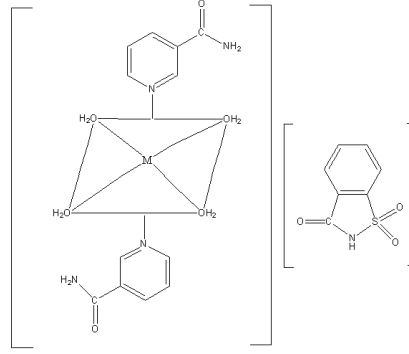
Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamidle oluşturduğu komplekslerde de ligand olan nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla monodentant olarak merkezi metal atomuyla bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.

[Cu(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)], [Cu₂(CH₃COO)₄(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [67, 69, 72, 77], [Zn(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂], [Zn(CH₃COO)₄(C₆H₆N₂O)₂] [71, 76], [Cd(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [68], [SbF₃(C₆H₆N₂O)₂] [68], kompleksleri incelenerek yapıları çözülmüştür. Burada, piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma göstermektedir. Komplekslerin yapıları genel olarak birbirinin benzeridir. Ayrıca mangan ve nikel halojenürlerin de nikotinamid kompleksleri termik analiz yöntemiyle incelenmiştir [67],

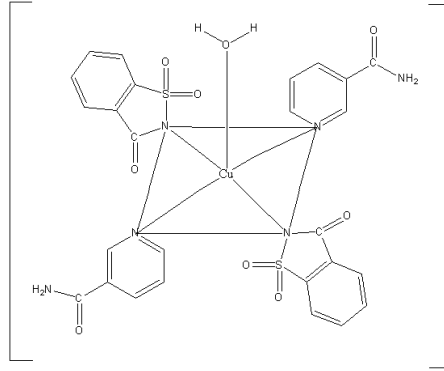


Şekil 2.23. [Cu(C₇H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] kompleksinin yapısı

Nikotinamid ve sakkarinle Cu(II), Co (II), Ni (II), Zn(II)'nin dört yeni karışık ligand kompleksi sentezlenmiş ve elemental analiz, FT-IR spektroskopik incelemeleri UV-Vis spektroskopisi, manyetik susseptibilite ile karakterize edilmiştir. Cu(II) kompleksinin yapısı Zn(II), Co(II) ve Ni(II) 'ninkinden farklıdır. Sakkarinat CO ve SO₂ modlarının frekansından, ([M]NA)₂(H₂O)₄(Sac)₂ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri koordine olmayıp iyonlar olarak bulunurken, ([Cu(NA)₂(Sac)₂(H₂O)]) genel formüllü Cu komplekslerindeki sakkarinatların metal iyonu ile koordine olduğu anlaşılmıştır. Komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.24. $[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$ genel fomüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerin yapıları [76]



Şekil 2.25. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı. [72].

$trans-[RuSO_4(NH_3)_4L]Cl$ (L=nikotinamid, histidin, 4-pikoklin, 4-kloropiridin, 4-siyanopiridin, piridin, imidazol ve su) [67] formüllü komplekside elemental analiz, UV-vis, IR ve elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

$RuCl_2(PPh_3)_3$ formüllü kompleksi başlangıç maddesi olarak kullanılarak $RuCl_2(PPh_3)_2$ (İNA) [68] formüllü kompleksi sentezlenmiştir. Kompleks elemental analiz, UV-vis, NMR ve IR spektroskopi yöntemiyle karakterize edilmiştir.

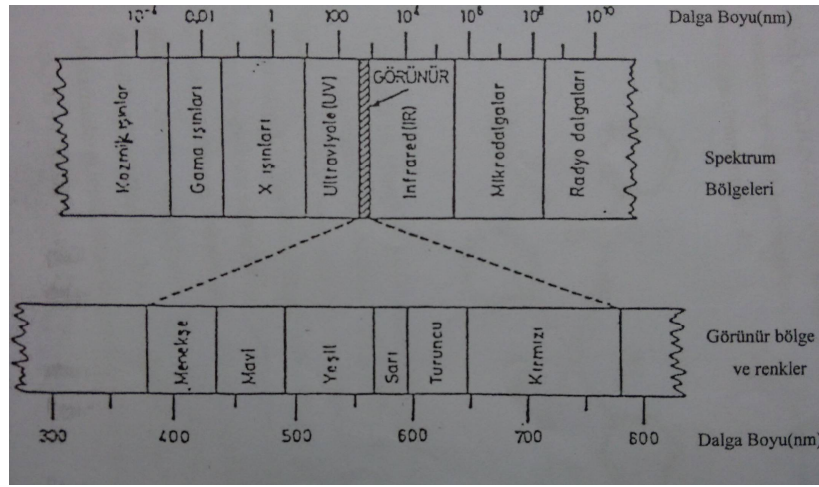
2.13. Işığın Absorbsiyonu ve Spektroskopisi

Çeşitli dalga boylarında ışık demeti, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna 'ışığın absorblanması' denir [78].

Absorpsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Işık enerjisini absorplamış olan iyon veya moleküller, uyarılmış hale geçerler. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorplama yeteneği ile yapılabilir. Işığın

dalga boyu ve absorplanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin “absorbsiyon spektrumlarını” verir. Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır [78].

Bütün frekansları kapsayan elektromanyetik ışımaya dizisine “elektromanyetik spektrum” adı verilir. Elektromanyetik spektrum Şekil 2.1’de gösterildiği gibi frekanslara göre çeşitli bölgelere ayrılır. Gözümüz bu spektrumun çok dar bir alanına karşı duyarlıdır ve bu bölgeye görünür bölge denir.



Şekil 2.26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine “spektroskopi” denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilir [79]. Işık absorpsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişki kurularak, kantitatif analiz yapılmasına ise “spektrofotometri” denir.

UV ve görünür alan spektroskopisi, “elektrik absorpsiyon spektroskopisi” olarak da bilinir; kimya ve klinik laboratuvarlarında hemen hemen bütün diğer tekniklerden fazla kullanım alanı bulan bir kantitatif analiz tekniği (spektrofotometri) olarak sıklıkla uygulanır [80].

2. 14. Lambert-Beer Yasası

Işıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması ilk kez Lambert (1760) tarafından maddeye giren ve maddeden çıkan ışımının şiddetleri arasındaki ilişkinin araştırılmasıyla başlamış daha sonra benzer araştırmalar Beer (1852) tarafından çözeltiler için yapılarak ışığın bir madde içinden geçişine ilişkin Lambert-Beer yasası ortaya konulmuştur [81].

Lambert'e göre, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltilerin derinliğiyle logaritmik üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak;

$$I=I_0.10^{-al}$$

Şeklinde gösterilir. I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, a çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözeltilerin kalınlığıdır.

Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiden geçen ve çözeltiler tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltilerin konsantrasyonu ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır, bu gerçek;

$$I=I_0.e^{-Ac}$$

İle verilir. $A=b/2,303= \epsilon$ olduğuna göre yukarıda açıklanan iki bağıntı birleştirilecek olursa;

$$I=I_0.10^{\epsilon/C}$$

Şeklinde verilir. Bu kanuna Lambert-Beer kanunu denir. Buna göre eşitlikte; I_0 : Gelen ışın demetinin şiddeti, I : Çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti, ϵ : Molar sönüm katsayısı ($\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), l : Işın demetinin içinden geçtiği çözeltiler kalınlığı (cm), C : Çözeltilerin konsantrasyonu (Molarite)'dir. Eşitliğin logaritması alınırsa;

$$\text{Log } I_0/I =A= \epsilon.l.c$$

Şeklinde bağıntı ortaya çıkar.

Çözeltilerin ışık geçirgenliği (T:transmitans), çözeltiden çıkan ve çözeltilere giren ışık şiddetlerinin birbirine oranıdır (I/I_0); bu oranın 100 ile çarpılması ile yüzde transmitans (% T) olarak tanımlanır.

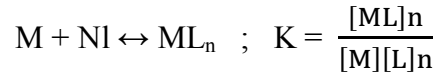
Sabit dalga boyunda, derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyunda A değerleri ölçülür. A değerleri ile çözeltilerin derişimleri arasında çizilen bu grafikten bir doğru elde edilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya çalışma doğrusu adı verilir ve ışık yolu 1 cm olduğunda bu doğrunun eğimi o maddenin molar sönüm katsayısına (ϵ) eşittir. Sönüm katsayısı çözeltinin derişim türü, ışığın yolu ve madde üzerinde gönderilen dalga boyu ile ilişkilidir.

Spektrofotometrik miktar tayinlerinde genellikle analit konsantrasyonunun absorbands ile orantılı olduğu Beer yasasına uygunluk aralığında çalışılır. Uygulamada spektrofotometrik ölçümler, absorbandsların konsantrasyonlarla orantılı olduğu çok seyreltik ($c \leq 1.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) çözeltilerde yapılır. Derişik çözeltilerde ideal davranıştan sapmalar görülür ve $A = \epsilon \cdot c$ bağıntısı geçerliliğini yitirir [80].

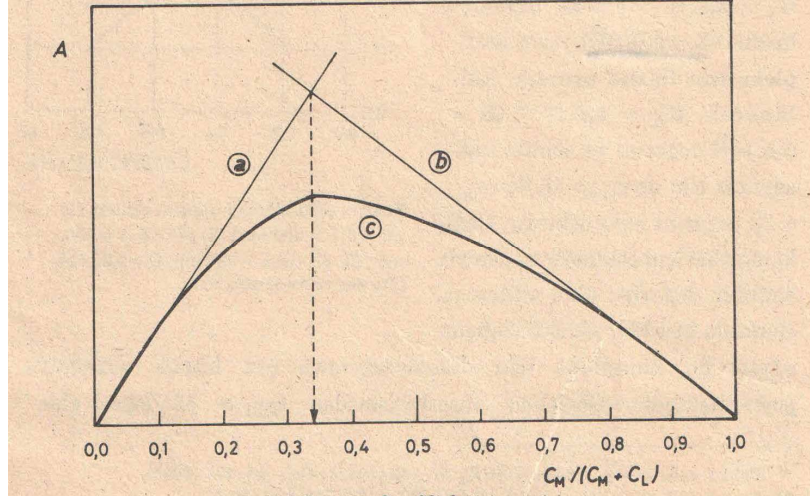
2.15. Optik Yöntemler

2.15.1. Sürekli Değişim Yöntemi

Bu yöntem P. Job tarafından ortaya atıldığı için “Job Yöntemi” olarak bilinir [82, 83]. Bir metal iyonu ile bir ligand kompleks verirken,



denge sabiti geçerli olur. Böyle bir kompleks oluşumunda $C_M + C_L = C$ olarak alınırsa ($C =$ toplam konsantrasyon sabiti) oluşan ML_n kompleksinin konsantrasyonu maximum olduğu zaman, $[L]/[M] = n$ olur. Başka bir deyişle, metal ile ligandın toplam konsantrasyonu sabit olduğunda, metal ve ligandın kompleksteki oranda birlikte buldukları çözelti için kompleks konsantrasyonu maximumdur. Ortamda buluna metal ve ligandın absorpsiyonlarının kompleksin absorpsiyonu ile girişim yapmaması halinde çözeltinin absorbandsı kompleks konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylece çözeltinin bileşimine karşı değişimini gösteren grafik kompleks formülüne karşı olan bileşimde bir maximum yapar. Eğer ortamda olan maddeler kompleks ile aynı alanda absorpsiyon yapıyorsa ölçülen absorbansta gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilmelidir. Uygulamada, metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde hazırlanan çözeltiler uygun pH değerine getirilerek maximum absorpsiyonlar ölçülür. Çözelti bileşimi absise, absorbandslar ordinata konarak çizilen eğrinin maximum noktasının absisi kompleksin bileşimini verir (Şekil 2.8.)

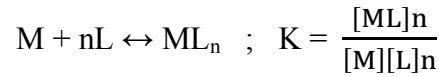


Şekil 2.27. Sürekli Değişim Eğrisi

Eğer çözeltilerde ligand konsantrasyonu sabit tutulup metal iyonu konsantrasyonu arttırılırsa (a) doğrusu, metal iyonu konsantrasyonu sabit tutulup ligand konsantrasyonu arttırılırsa (b) doğrusu ele geçer. Fakat biri artarken diğeri azalırsa (c) sürekli değişim eğrisi elde edilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için kompleksin Beer yasasına uyması gerekir.

2.15.2. Eşit Absorpsiyon Veren Çözeltiler [84]

Bir çözeltinin absorbansı, dengeye karışan bileşenlerden birinin (genelde kompleks) bağıl konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir bir renge sahip olması veya öteki renkli



Ölçüm için kullanılan dalga boyu aralığında ML kompleksinin absorpsiyon yapan tek madde olduğu düşünülürse, Beer yasasının ML için geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltinin absorbansı,

$$[ML] = Ka$$

Olur. Burada A = çözeltinin absorbansı, k = orantı katsayısıdır. Bu sabit uygun optik yöntemlerle belirlenir, eşit absorbansa sahip olup değişik konsantrasyonlarda metal ve kompleks yapıcı içeren iki çözelti için,

$$[ML]_1 = kA_1 \text{ ve } [ML]_2 = kA_2$$

Yazılır. $A_1 = A_2$ olduğundan $[ML]_1 = [ML]_2 = [ML]$ olur. Buna göre,

$$K = \frac{[ML]}{(C_{M1}-[ML]) (C_{L1}-[ML])} = \frac{[ML]}{(C_{M2}-[ML]) (C_{L2}-[ML])}$$

Our. Burada, C_{M1} ve C_{M2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı metal türlerin toplam konsantrasyonu, C_{L1} ve C_{L2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı kompleks yapıcı türlerin toplam konsantrasyonudur. C_M ve C_L değerleri deneysel olarak bilindiğinden yukardaki denklem $[ML]$ ve K için çözülebilir.

$$K = \frac{X}{(a_1-X) (b_1-X)} = \frac{X}{(a_2-X) (b_2-X)}$$

$$X = \frac{a_2 b_2 - a_1 b_1}{(a_2 - a_1) + (b_2 - b_1)}$$

Burada, a_1 ve a_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam metal konsantrasyonu, b_1 ve b_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam ligand konsantrasyonu, X = dengedeki kompleks konsantrasyonudur.

2.15.3. Babko Yöntemi [85]

Ostwald ve Beer yasasını birleştiren Babko, komplekslerin dissosiasyon sabitleri için aşağıdaki formülü elde etmiştir,

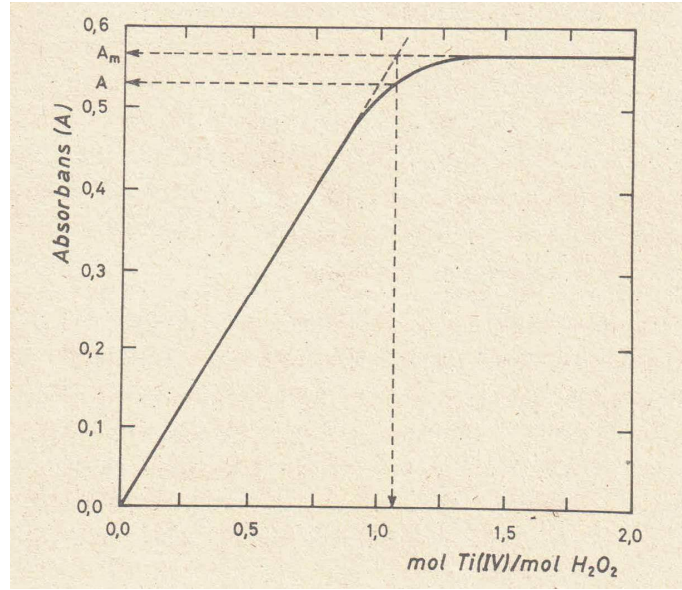
$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1} \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n} - 1)$$

Burada, Δ = kompleks konsantrasyonunun C_1 'den C_n 'e seyreltilmesi halinde ansorpsiyonun fonksiyonel azalması, K_d = kompleksin dissosiasyon sabiti, $n = C_1/C_n$ seyrelme derecesidir. Bu bağıntının çıkarılmasında α dissosiasyon derecesinin küçük bir etkisi olduğu yani $1 - \alpha = 1$ olduğu yaklaşımı yapılmıştır. Bu bağıntı belli hallerde yaklaşık bir K değeri eldesinde kullanılır.

2.15.4. Mol Oranı Yöntemi [86]

Bu yöntemde eşit konsantrasyonda metal iyonu, farklı konsantrasyonlarda ligand içeren bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerdeki konsantrasyon oranları 0.1'den 10 yada 20'ye kadar değiştirilir. Çözeltilerin ölçülen absorbanları kompleksin denge konsantrasyonu ile orantılıdır. Elde edilen eğrinin dönüm noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiasyon derecesine bağlıdır. Bir metal iyonu ile bir ligandın 1:1 oranında birleşerek $[ML]$ kompleksi verdiği varsayılırsa, metal iyonu konsantrasyonu C ise dönüm noktasında ligand

konsantrasyonu da C'dir. Dönüm noktasına karşı gelen absorbans A ekstrapolasyon yoluyla bulunur (Şekil 2. 20).



Şekil 2.28. Mol oranı yönteminde elde edilen grafik

Ligandın aşırısının varlığında kompleks dissosiasyonu bastırılmıştır ve bu duruma karşı gelen absorbans (A_m) dönüm noktasına karşı gelenden daha büyüktür. Buna göre,

$$[ML] = \frac{A}{A_m} C \text{ ve } [M] = [L] = C - [ML] = C \left(1 - \frac{A}{A_m} \right)$$

Olur. Dissosiasyon sabiti ise,

$$K_d = C \cdot \frac{\left[1 - \left(\frac{A}{A_m} \right) \right]^2}{A/A_m}$$

A/A_m oranı C konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksin dissosiasyonu artan seyreltme ile beraber artar. En iyi sonuçlar, A/A_m oranının 0.7-0.9 arasında olduğu hallerde elde edilir. Bulunan dissosiasyon sabitinden $K = 1/K_d$ formülü yardımıyla oluşum sabiti bulunabilir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

1. Kafein (Sigma-Aldrich)
2. Teofilin (Sigma-Aldrich)
3. Nikotinamid (Sigma-Aldrich)
4. KSCN (Merck)
5. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
6. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
7. $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
8. NaOH (Merck)
9. $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
10. $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (Sigma-Aldrich)
11. PdCl_2 (Sigma-Aldrich)
12. Etil alkol (Merck)
13. Metil alkol (Merck)
14. Kloroform (Merck)
15. Hegzan (Merck)
16. CDCl_3 (Merck)
17. d DMSO (Merck)
18. HClO_4 (Merck)

3.2. Kullanılan Cihazlar

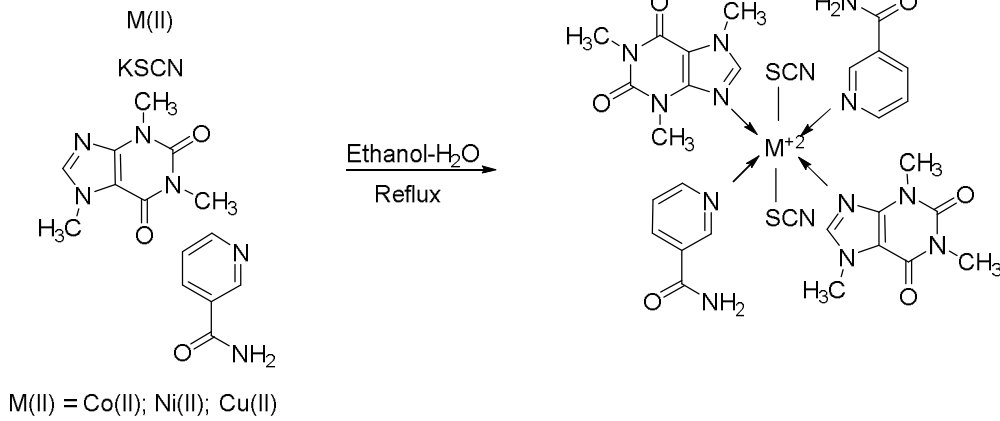
1. Etüv: Mıdo/2/AL marka 0-240°C termostatlı
2. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Chittern Scientific firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarlı
3. Rotavapor: Buch Laboratoriums technick AGCH 9200
4. Vakum pompası: Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası BS 2212
5. Vakum desikatörü: Sanplatec Corp marka vakum desikatörü
6. Terazî: Gec Avery virgülden sonra 4 haneli maximum 330 g'lık hassas terazî
7. Vakum etüvü: Nüve EV 018(-760 mm Hg) vakummetre (250°C)
8. Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı
9. Ultrasonik banyo: Elma E 30 H Elmasonic marka ultrasonik banyo
10. UV-VİS Cihazı: Shimadzu UV-1700 Pharma spectrophotometer in the 200-800 nm.
11. NMR Cihazı: Varian 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
12. IR CİHAZI: Perkin Elmer Frontier FT-IR FIR Spectrometer
13. İletkenlik ölçüm cihazı: Meter Lab
14. Magnetik süseptibilite cihazı: Scherwood Scientific
15. Kütle analiz cihazı: Q-TOF, AB-SCIEX Triple TOF 4600 System
16. TG-DTA Cihazı: Serko SII TGG-DTA Termogravimetrik Analiz Cihazı-DTA 6300-T
17. Elemental Analiz Cihazı: Leco Truespec Micro

BÖLÜM 4

DENEYLER

4.1. SENTEZ REAKSİYONLARI

4.1.1. Nikotinamid (NA) + Kafein (CA) + KSCN + MCl₂ . x H₂O (M = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin sentezleri

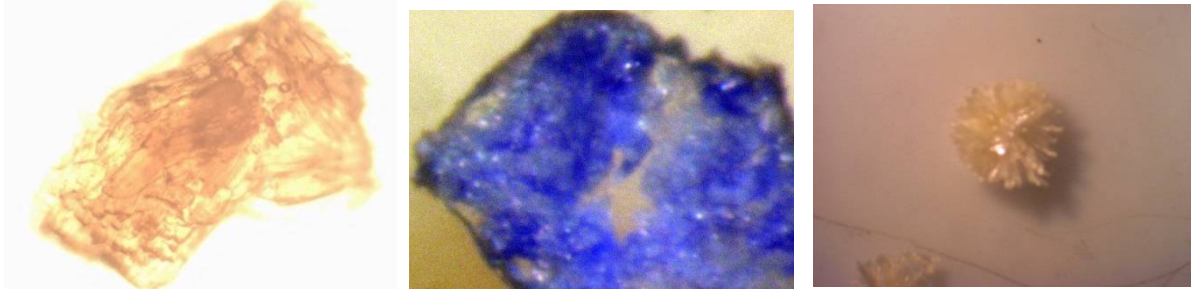


0.388 g (2×10^{-3} mmol) kafeinin (CA) 10 mL etanoldeki çözeltisi, 0.244 g (2×10^{-3} mmol) nikotinamidin (NA) 10 ml sudaki çözeltisi ve 0.194 g (2×10^{-3} mmol) KSCN'in 10 mL sudaki çözeltisi üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0.238 g CoCl₂.6H₂O (1×10^{-3} mmol)'un 10 mL sudaki çözeltisi damla damla eklenerek en az 5 saat reflux yapıldı. Sıcak olarak süzüldü. Çöken renkli kristeller vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Su ile yıkanarak kurutuldu.

[Co(NA)₂(CA)₂(SCN)₂] . 6 H₂O (1): Renk: Turuncu, Verim (%): 85, MA (g/mol): 915.58, EN. (°C): 140, Elementel Analiz (%): Teorik: C 39.32, H 4.80, N 21.41, O 20.97, S 6.99, Co 6.51; Bulunan: C 39.25, H 4.69, N 21.36, O 20.94, S 6.96, Co 6.46, IR (cm⁻¹): 3303.95 v(NH), 2117.83 v(SCN), 1666.84 v(C=O), 1626.78 v(C=N), 1610.00 v(C=C), 1251.62 v(C-N), 714.06 v(CS), 555.84 v(M-N), 466.82, v(MSCN), UV-Vis. 647, 388, 239, Magnetik Moment (BM): 4.55, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹): 20.81, MS (m/z, EI): 915.40.

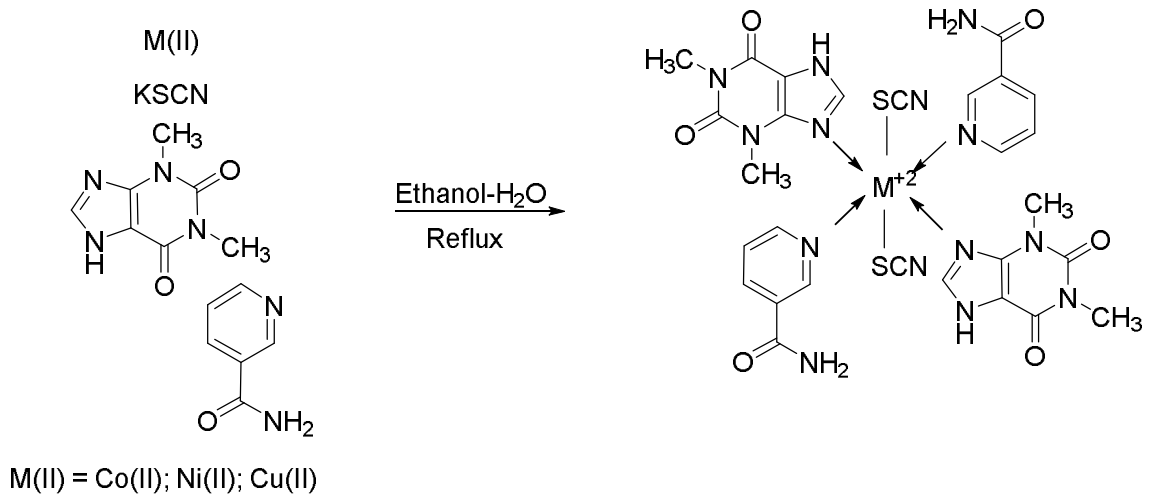
[Ni(NA)₂(CA)₂(SCN)₂] · 6 H₂O (2): Renk: Mavi, Verim (%): 82, MA (g/mol): 915.83, EN. (°C): 240, Elementel Analiz (%): Teorik: C 39.31, H 4.81, N 21.40, O 20.96, S 6.99, Ni 6.53; Bulunan: C 39.26, H 4.67, N 21.35, O 20.89, S 6.95, Ni 6.47, IR (cm⁻¹): 3304.50 ν(NH), 2117.82 ν(SCN), 1666.74 ν(C=O), 1627.66 ν(C=N), 1610.02 ν(C=C), 1250.48 ν(C-N), 714.16 ν(CS), 556.30 ν(M-N), 466.03 ν(MSCN), UV-Vis. (nm): 649, 389, 298, Magnetic Moment (BM): 3.40, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹): 19.72, MS (m/z, EI): 915.70.

[Cu(NA)₂(CA)₂(SCN)₂] · 2 H₂O (3): Renk: Sarı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 848.38, EN. (°C): 295, Elementel Analiz (%): Teorik: C 42.44, H 4.24, N 23.10, O 15.09, S 7.54, Cu 7.59; Bulunan: C 42.35, H 4.10, N 23.06, O 14.97, S 7.51, Cu 7.55, IR (cm⁻¹): 3304.28 ν(NH), 2117.88 ν(SCN), 1667.78 ν(C=O), 1627.51 ν(C=N), 1609.98 ν(C=C), 1251.13 ν(C-N), 714.23 ν(CS), 555.54 ν(M-N), 466.89 ν(MSCN), UV-Vis. (nm): 510, 251. Magnetic Moment (BM): 2.30, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹): 19.22, MS (m/z, EI): 848.90.



Şekil 4.1. Sırasıyla (1), (2) ve (3) numaralı dörtlü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri

4.1.2. Nikotinamid (NA) + Teofilin (Teo) + KSCN + MCl₂ · x H₂O (M = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin sentezleri

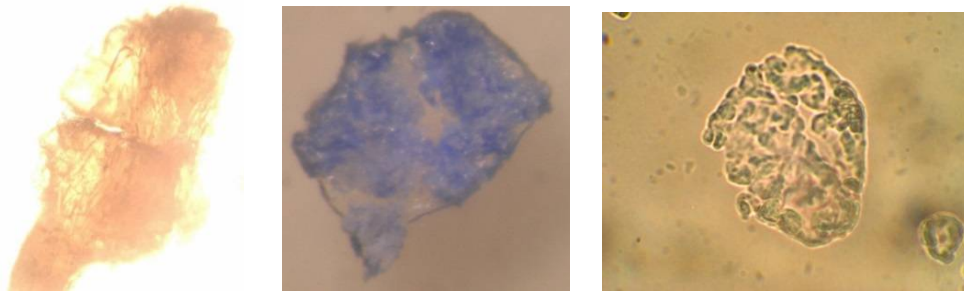


0.360 g (2×10^{-3} mmol) kafeinin (CA) 10 mL etanoldeki çözeltisi, 0.244 g (2×10^{-3} mmol) nikotinamidin (NA) 10 mL sudaki çözeltisi ve 0.194 g (2×10^{-3} mmol) KSCN'in 10 ml sudaki çözeltisi üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0.238 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-3} mmol)'un 10 mL sudaki çözeltisi damla damla eklenerek en az 5 saat reflux yapıldı. Sıcak olarak süzüldü. Çöken renkli kristeller vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Su ile yıkanarak kurutuldu.

[Co(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂] · 6 H₂O (4): Renk: Turuncu, Verim (%): 83, MA (g/mol): 887.54, EN. (°C) 150, Elementel Analiz (%): Teorik: C 37.86, H 4.51, N 22.08, O 21.63, S 7.21, Co 6.71; Bulunan: C 37.80, H 4.41, N 22.01, O 21.53, S 7.17, Co 6.68, IR (cm^{-1}): 3302.51 $\nu(\text{NH})$, 2110.33 $\nu(\text{SCN})$, 1667.61 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1624.22 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1608.89 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1249.55 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 728.23 $\nu(\text{CS})$, 555.17 $\nu(\text{M}-\text{N})$, 468.81 $\nu(\text{MSCN})$, UV-Vis. (nm): 655, 392, 244, Magnetik Moment (BM): 4.25, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$): 19.83, MS (m/z, EI): 888.0.

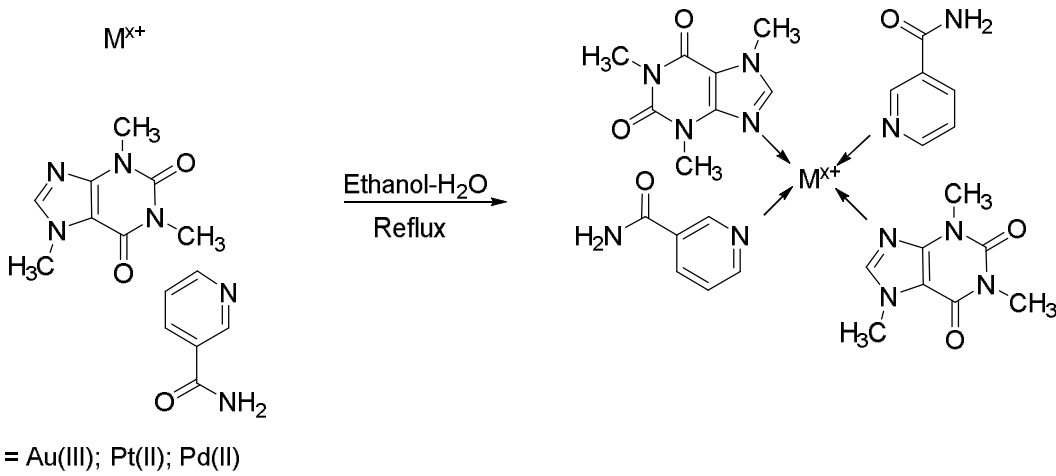
[Ni(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂] · 6 H₂O (5): Renk: Mavi, Verim (%): 81, MA (g/mol): 887.77, EN. (°C): 200, Elementel Analiz (%): Teorik: C 37.85, H 4.51, N 22.08, O 21.63, S 7.21, Ni 6.74; Bulunan: C 37.77, H 4.36, N 22.05, O 21.58, S 7.17, Ni 6.70, IR (cm^{-1}): 3375.97 $\nu(\text{NH})$, 2106.66 $\nu(\text{SCN})$, 1689.76 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1626.46 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1620.48 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1261.87 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 728.53 $\nu(\text{CS})$, 562.72 $\nu(\text{M}-\text{N})$, 469.67 $\nu(\text{MSCN})$, UV-Vis. (nm): 651, 390, 240, Magnetik Moment (BM): 3.12, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$): 19.75, MS (m/z, EI): 888.10.

[Cu(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂] · 2 H₂O (6): Renk: Sarı-kahverengi, Verim (%): 73. MA (g/mol): 820.33, EN. (°C) 285, Elementel Analiz (%): Teorik: C 40.96, H 3.90, N 23.89, O 15.60, S 7.80, Cu 7.84; Bulunan: C 40.91, H 3.78, N 23.85, O 15.54, S 7.75, Cu 7.79, IR (cm^{-1}): 3308.20 $\nu(\text{NH})$, 2128.93 $\nu(\text{SCN})$, 1699.03 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1644.77 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1588.17 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1258.37 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 724.39 $\nu(\text{CS})$, 546.67 $\nu(\text{M}-\text{N})$, 458.33 $\nu(\text{MSCN})$, UV-Vis. (nm): 511, 242, Magnetik Moment (BM): 2.05, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$): 19.08, MS (m/z, EI): 821.00.



Şekil 4.2. Sırasıyla (4), (5) ve (6) numaralı dördü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri

4.1.3. Nikotinamid (NA) + Kafein (CA) + M^{x+} (M^{x+}= Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin sentezleri



[Au(NA)₂(CA)₂]Cl₃ · 2 H₂O (7): 0.388 g (2x10⁻³mmol) kafeinin (CA) 10 mL etanoldeki çözeltisi ve 0.244 g (2x10⁻³mmol) nikotinamidin (NA) 10 ml sudaki çözeltisi üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0.398 g Na[AuCl₄].2H₂O (1x10⁻³ mmol)'un 10 mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklenerek en az 5 saat reflux yapıldı. Sıcak olarak süzüldü. Çöken renkli kristeller vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Su ile yıkanarak kurutuldu.

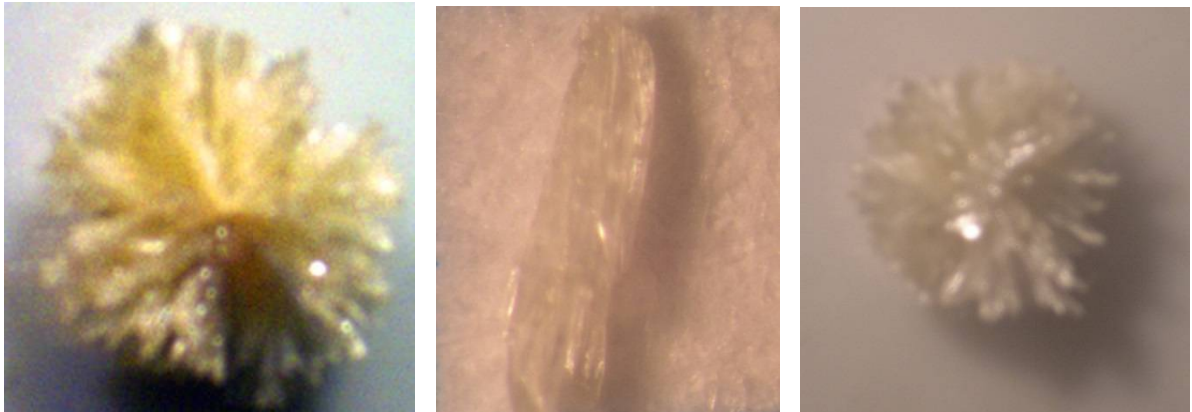
Renk:Sarı, Verim (%): 88, EN. (°C): 205, MA (g/mol): 968.97, Elementel Analiz (%): Teorik: C 34.67, H 3.72, N 17.33, O 13.21, Cl 10.99, Au 20.08; Bulunan: C 34.46, H 3.64, N 17.29, O 13.17, Cl 10.94, Au 20.00, IR (cm⁻¹): 3347.08 ν(NH), 1692.22 ν(C=O), 1603.76 ν(C=N), 1499.92 ν(C=C), 1221.67 ν(C-N), 597.27 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 439, 238, Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik (Ω⁻¹cm²mol⁻¹): 91.00, MS (m/z, EI): 969.30.

[Pt(NA)₂(CA)₂]Cl₂ (8): 0.388 g (2x10⁻³mmol) kafeinin (CA) 10 mL etanoldeki çözeltisi ve 0.244 g (2x10⁻³mmol) nikotinamidin (NA) 10 ml sudaki çözeltisi üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0.207 g K₂[PtCl₄] (1x10⁻³ mmol)'un 10 mL etanoldeki çözeltisi damla damla eklenerek en az 5 saat reflux yapıldı. Sıcak olarak süzüldü. Çöken renkli kristaller vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Su ile yıkanarak kurutuldu.

Renk: Açık Sarı, Verim: % 83, MA (g/mol): 853.77, MA (g/mol): 827.71, EN. (°C): 290, Elementel Analiz: Teorik: C 39.35, H 3.75, N 19.68, O 11.24, Cl 8.32, Pt 17.66; Bulunan: C 39.14, H 3.69, N 19.59, O 11.20, Cl 8.27, Pt 17.61, IR (cm⁻¹): 3277.03 ν (NH), 1706.06 ν (C=O), 1605.32 ν (C=N), 1584.82 ν (C=C), 1231.01 ν (C-N), 539.21 ν (M-N), UV-Vis. (nm): 478, 392, Magnetic Moment (BM): Diamanyetik. İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$): 206, MS (m/z, EI): 854.10.

[Pd(NA)₂(CA)₂]Cl₂ (9): 0.388 g (2×10^{-3} mmol) kafeinin (CA) 10 mL etanoldeki çözeltisi ve 0.244 g (2×10^{-3} mmol) nikotinamidin (NA) 10 ml sudaki çözeltisi üç boyunlu balonda, geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra üzerine 0.177 g PdCl₂ (1×10^{-3} mmol)'un 10 mL asteinitril içinde 1 saat reflux yapılmış çözeltisi damla damla eklenerek en az 5 saat tekrar reflux yapıldı. Sıcak olarak süzüldü. Çöken renkli kristaller vakum altında mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Su ile yıkanarak kurutuldu.

Renk: Açık Sarı, Verim (%): 80, MA (g/mol): 809.87, EN. (°C) 340, Elementel Analiz (%): Teorik: C 41.48, H 3.95, N 20.74, O 11.85, Cl 8.77, Pd 13.20; Bulunan: C 41.27, H 3.91, N 20.65, O 11.81, Cl 8.73, Pd 13.14, IR (cm⁻¹): 3244.16 ν (NH), 1693.45 ν (C=O), 1606.63 ν (C=N), 1584.95 ν (C=C), 1266.26 ν (C-N), 541.38 ν (M-N), UV-Vis. (nm): 453, 248, Magnetic Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$): 52. MS (m/z, EI): 810.10.



Şekil 4.3. Sırasıyla (7), (8) ve (9) numaralı üçlü sistemdeki komplekslerin mikroskop altındaki görüntüleri

4.2. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER

4.2.1. Çalışılan dalga boyunun saptanması [87-92]

Reaksiyonların izlenmesinde kullanılacak dalga boyları ve ortamın pH'nın saptanması amacıyla 0.1M NaOH ve 0.1M HClO₄ kullanılarak pH = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda (1x10⁻³M), ortama metal katılmadan nikotinamid (NA), kafein (CA) ve teofilinin (Teo) spektrumları alındı. Bu renksiz çözeltiler görünür bölged (400-800 nm) bir absorpsiyon bantı vermediler. Daha sonra yine pH = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda (1x10⁻³M), NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) (2:2:2:1), NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) (2:2:2:1), ve NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) (2:2:1) içeren çözeltiler hazırlandı ve spektrumları alındı. Bu çözeltilerin çeşitli pH'larda verdikleri dalga boyları (λ) değerleri saptandı ve çalışma ortamı olarak pH = 7 seçildi. Bu değerler Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen üçlü ve dörtlü kompleks sistemlerinin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri

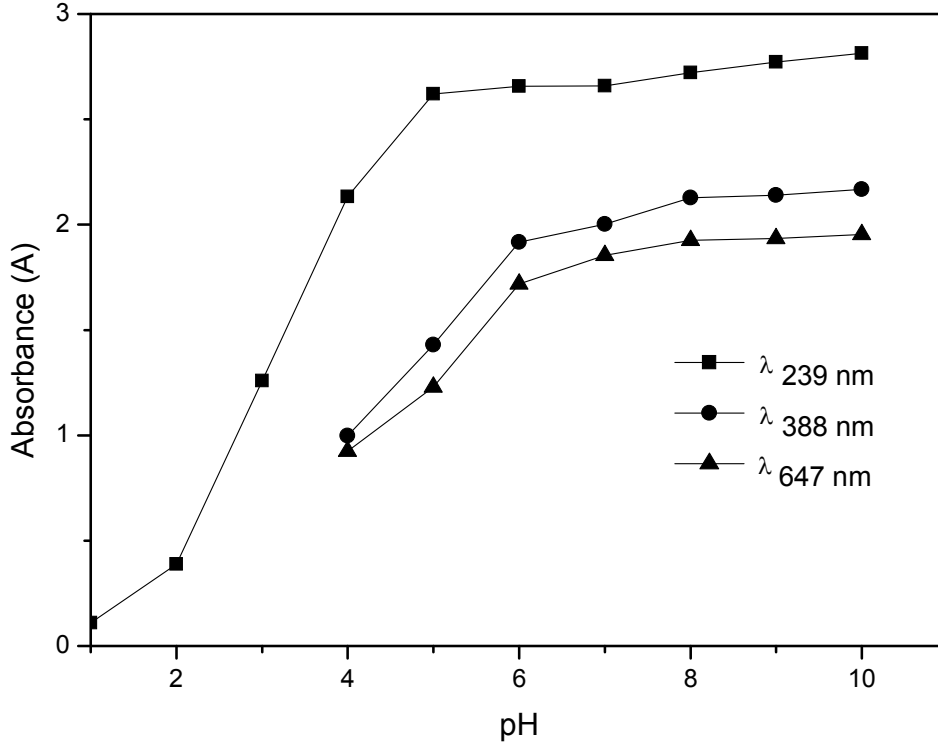
Ligand + Metal	Dalga boyları (λ)	Renk
NA	235	Beyaz
CA	247	Beyaz
Teo	240	Beyaz
KSCN	241	Beyaz
NA + CA + KSCN + Co (II)	647, 388, 239	Mavi
NA + CA + KSCN + Ni (II)	649, 389, 298	Turuncu
NA + CA + KSCN + Cu (II)	510, 251	Sarı-Kahverengi
NA + Teo + KSCN + Co (II)	655, 392, 244	Mavi
NA + Teo + KSCN + Ni (II)	651, 390, 240	Turuncu
NA + Teo + KSCN + Cu (II)	511, 242	Sarı-Kahverengi
NA + CA + Au (III)	439, 238	Sarı
NA + CA + Pt (II)	478, 392	Açık sarı
NA + CA + Pd (II)	453, 248	Açık sarı

4.2.2. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + CA + KSCN + Co (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 647, 388, 239$ nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.2.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.4.).

Tablo 4.2. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 239$ nm)	A ($\lambda = 388$ nm)	A ($\lambda = 647$ nm)	Renk
1	0.110	-	-	çok açık turuncu
2	0.388	-	-	çok açık turuncu
3	1.258	-	-	çok açık turuncu
4	2.133	0.998	0.724	Açık turuncu
5	2.621	1.429	1.229	Açık turuncu
6	2.657	1.917	1.718	Turuncu
7	2.659	2.003	1.854	Turuncu
8	2.721	2.128	1.925	Koyu turuncu
9	2.772	2.140	1.934	Koyu turuncu
10	2.813	2.168	1.953	çok koyu turuncu



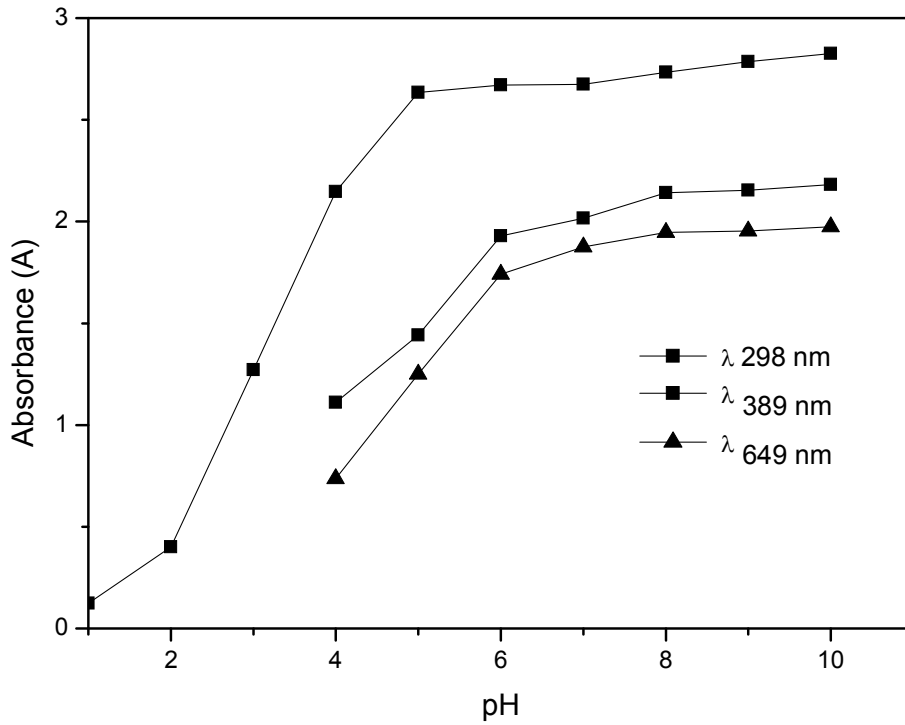
Şekil 4.4. NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.3. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + CA + KSCN + Ni (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 649, 389, 298$ nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.3.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.5.).

Tablo 4.3. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbands (A) ve renk değişimleri

Ph	A ($\lambda = 298$ nm)	A ($\lambda = 389$ nm)	A ($\lambda = 649$ nm)	Renk
1	0.123	-	-	çok açık mavi
2	0.401	-	-	çok açık mavi
3	1.271	-	-	çok açık mavi
4	2.147	1.111	0.737	Açık mavi
5	2.634	1.442	1.250	Açık mavi
6	2.671	1.930	1.741	Mavi
7	2.674	2.017	1.875	Mavi
8	2.734	2.141	1.946	Koyu mavi
9	2.785	2.153	1.954	Koyu mavi
10	2.826	2.181	1.974	çok koyu mavi



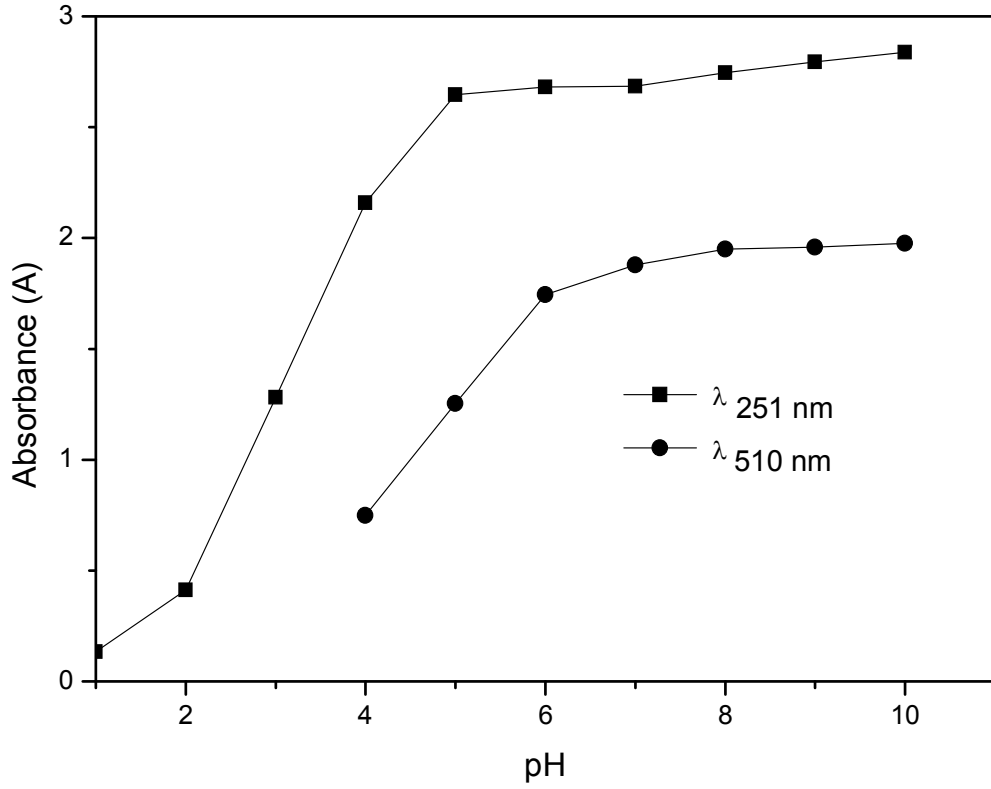
Şekil 4.5. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbands (A) değişimlerinin grafiği

4.2.4. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + CA + KSCN + Cu (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 510, 251$ nm dalga boylarında absorbens değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.4.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbens değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.6.).

Tablo 4.4. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbens (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 251$ nm)	A ($\lambda = 510$ nm)	Renk
1	0.134	-	çok açık sarı
2	0.412	-	çok açık sarı
3	1.282	-	çok açık sarı
4	2.159	0.749	Açık sarı
5	2.646	1.253	Sarı
6	2.681	1.744	Koyu sarı
7	2.685	1.879	Sarı-Kahverengi
8	2.746	1.950	Sarı-Kahverengi
9	2.795	1.958	Kahverengi
10	2.838	1.977	Kahverengi



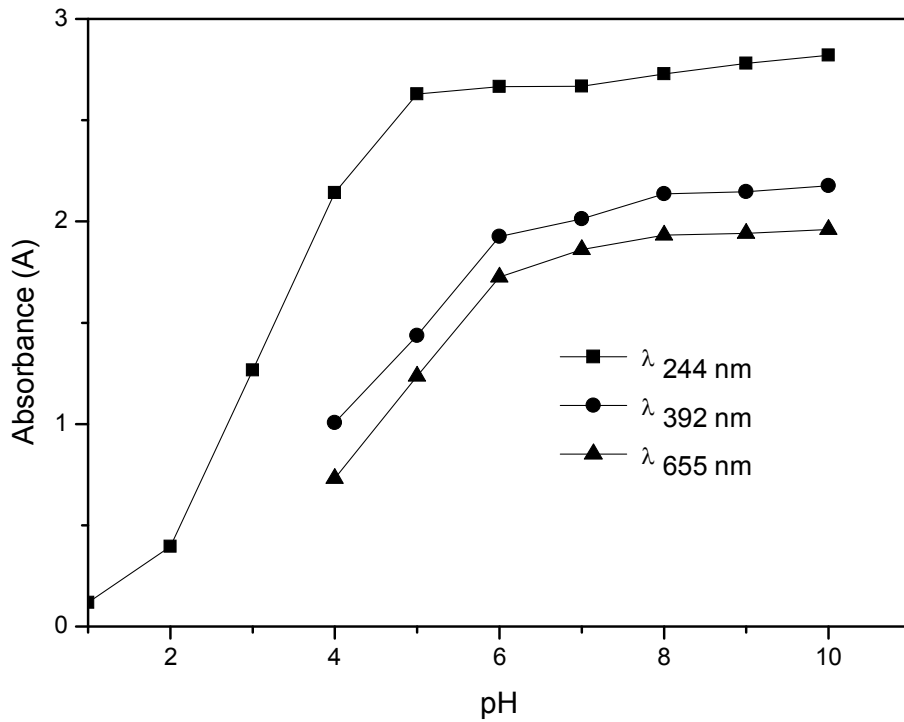
Şekil 4.6. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin grafiği

4.2.5. NA+ Teo + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$), NA + Teo + KSCN + Co (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 655, 392, 244 \text{ nm}$ dalga boylarında absorbens değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.5.). Bu sisteme ait Ph'a bağlı olarak absorbens değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.7.).

Tablo 4.5. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 244$ nm)	A ($\lambda = 392$ nm)	A ($\lambda = 655$ nm)	Renk
1	0.118	-	-	Açık turuncu
2	0.396	-	-	Aaık turuncu
3	1.266	-	-	Açık turuncu
4	2.141	1.006	0.732	Açık turuncu
5	2.629	1.437	1.237	Açık turuncu
6	2.665	1.925	1.726	Turuncu
7	2.667	2.012	1.862	Turuncu
8	2.729	2.136	1.933	Koyu turuncu
9	2.780	2.147	1.942	Koyu turuncu
10	2.821	2.177	1.961	Koyu turuncu



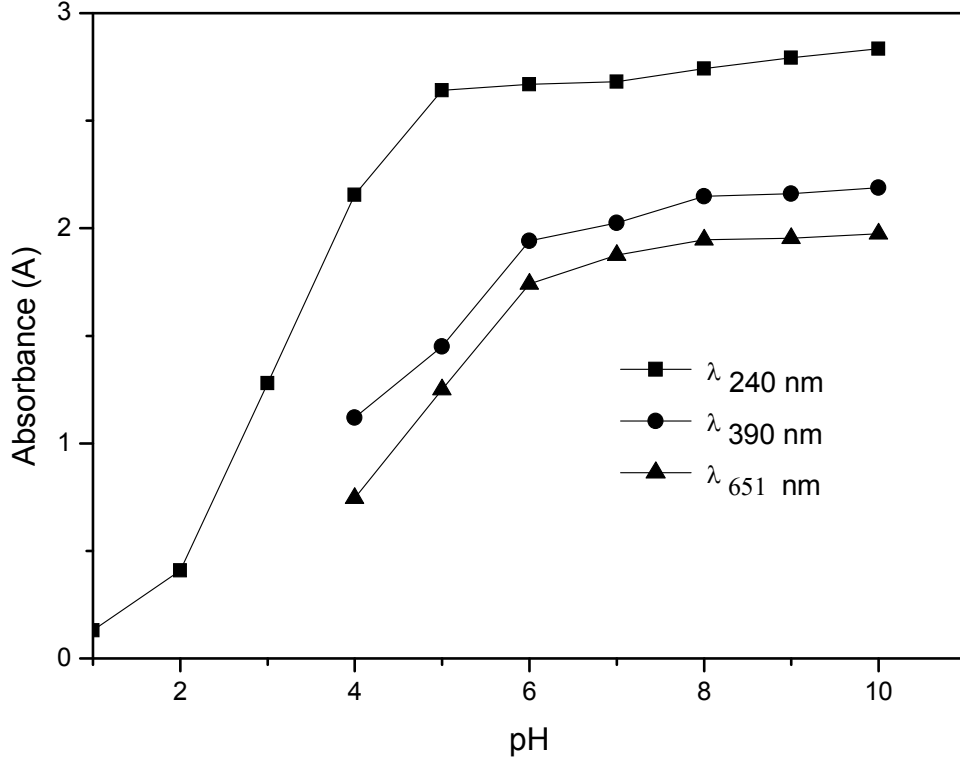
Şekil 4.7. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.6. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), NA + Teo + KSCN + Ni (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 651, 390, 240 \text{ nm}$ dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.6.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.8.).

Tablo 4.6. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 240 \text{ nm}$)	A ($\lambda = 390 \text{ nm}$)	A ($\lambda = 651 \text{ nm}$)	Renk
1	0.131	-	-	çok açık mavi
2	0.409	-	-	çok açık mavi
3	1.280	-	-	çok açık mavi
4	2.155	1.119	0.745	Açık mavi
5	2.642	1.450	1.250	Açık mavi
6	2.670	1.941	1.741	Mavi
7	2.682	2.025	1.875	Mavi
8	2.742	2.149	1.946	Koyu mavi
9	2.793	2.161	1.954	Koyu mavi
10	2.834	2.189	1.974	çok koyu mavi



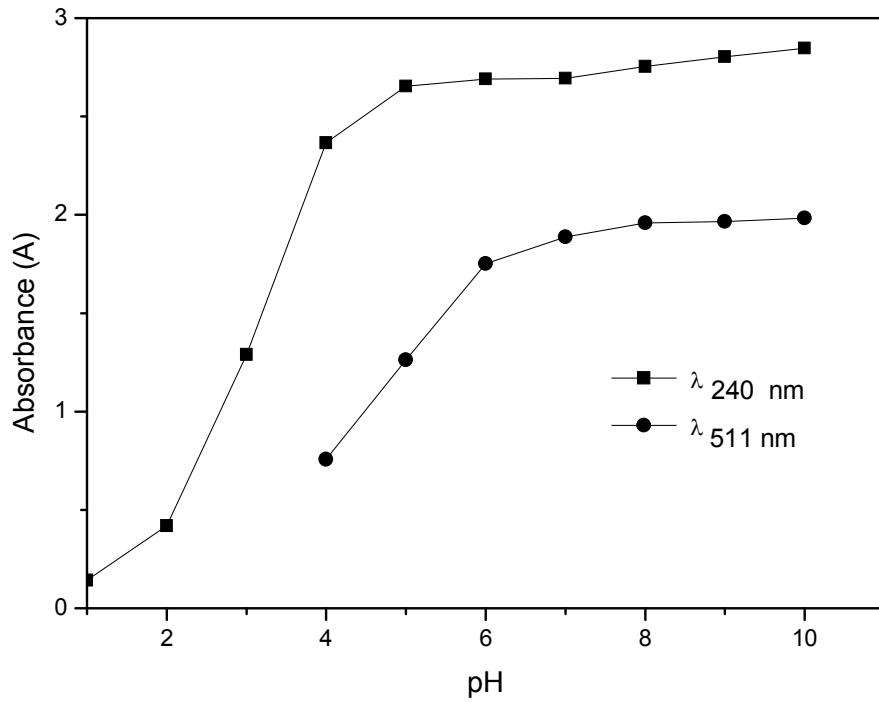
Şekil 4.8. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.7. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + Teo + KSCN + Cu (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 511, 242$ nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.7.). Bu sisteme ait Ph'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.9.).

Tablo 4.7. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 242$ nm)	A ($\lambda = 511$ nm)	Renk
1	0.142	-	çok açık sarı
2	0.420	-	çok açık sarı
3	1.290	-	çok açık sarı
4	2.367	0.757	Açık sarı
5	2.654	1.262	Sarı
6	2.690	1.752	Koyu sarı
7	2.693	1.887	Sarı-Kahverengi
8	2.754	1.958	Sarı-Kahverengi
9	2.803	1.966	Kahverengi
10	2.846	1.983	Kahverengi



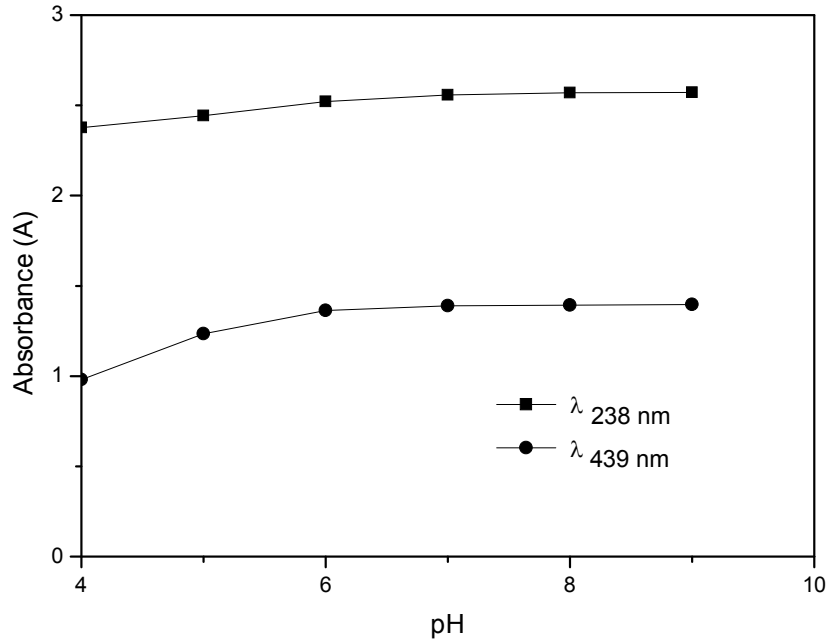
Şekil 4.9. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.8. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), NA + CA + Au (III) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 439, 238 \text{ nm}$ dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.8.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.10.).

Tablo 4.8. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 238 \text{ nm}$)	A ($\lambda = 439 \text{ nm}$)	Renk
4	2.376	0.980	Açık sarı
5	2.442	1.235	Açık sarı
6	2.521	1.364	Sarı
7	2.557	1.390	Sarı
8	2.570	1.393	Sarı
9	2.572	1.397	Koyu sarı



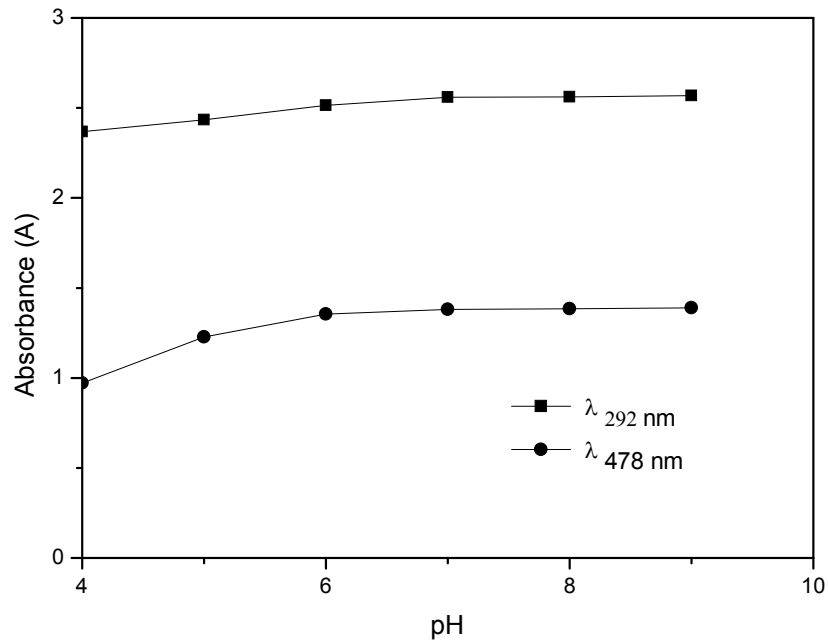
Şekil 4.10. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.9. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), NA + CA + Au (III) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 478, 292 \text{ nm}$ dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.9.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.11.).

Tablo 4.9. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 292 \text{ nm}$)	A ($\lambda = 478 \text{ nm}$)	Renk
4	2.368	0.971	Çok açık sarı
5	2.434	1.227	Çok açık sarı
6	2.514	1.355	Açık Sarı
7	2.559	1.381	Açık Sarı
8	2.562	1.385	Sarı
9	2.568	1.390	Koyu sarı



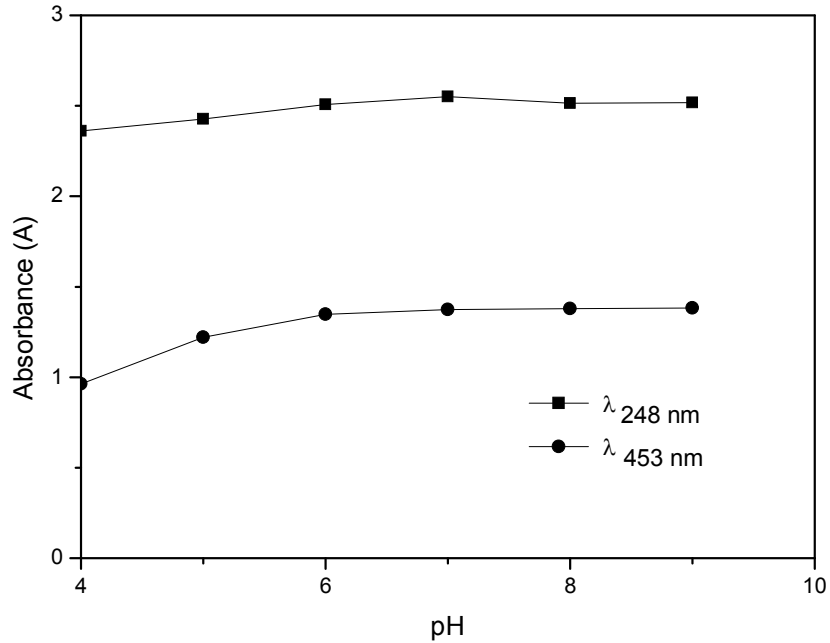
Şekil 4.11. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.10. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), NA + CA + Pd (II) içeren pH = 1'den 10'a kadar bir dizi çözelti hazırlandı. $\lambda = 453, 248 \text{ nm}$ dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu ve renk değişimleri gözlemlendi (Tablo 4.10.). Bu sisteme ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.12.).

Tablo 4.10. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	A ($\lambda = 248 \text{ nm}$)	A ($\lambda = 453 \text{ nm}$)	Renk
4	2.361	0.963	Açık Sarı
5	2.427	1.220	Sarı
6	2.508	1.347	Çok açık sarı
7	2.551	1.374	Çok açık sarı
8	2.514	1.379	Çok açık sarı
9	2.518	1.383	Açık Sarı



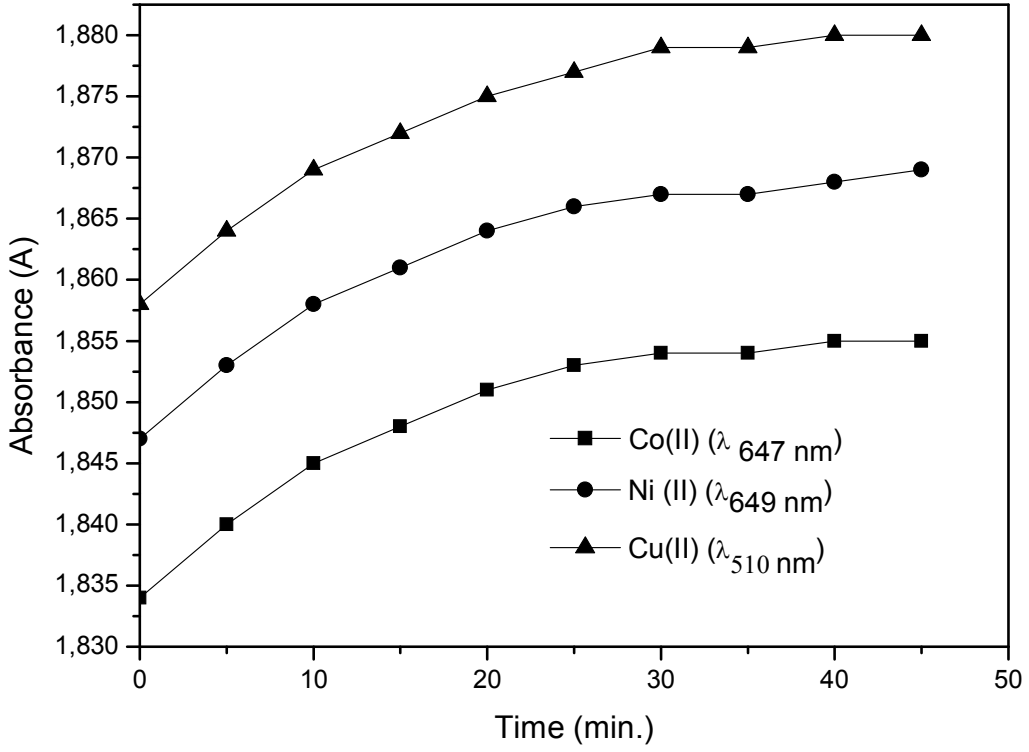
Şekil 4.12. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.11. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana baēlı olarak absorbens (A) deēiřimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşunun ortamın zamana baēlılıēını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II) ve Cu (II) iēeren bir dizi zelti hazırlandı. pH = 7'de, sırasıyla, $\lambda = 647, 649$ ve 510 nm dalga boylarında 5 dk aralıklarla absorbens deēerleri (A) okundu (Tablo 4.11.). Bu sisteme ait zamana baēlı olarak absorbens deēiřimleri grafiēe geēirildi (ēekil 4.13.).

Tablo 4.11. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana baēlı olarak absorbens (A) deēiřimleri

t (dk)	A ($\lambda = 647$ nm) Co (II)	A ($\lambda = 649$ nm) Ni (II)	A ($\lambda = 510$ nm) Cu (II)
0	1.834	1.847	1.858
5	1.840	1.853	1.864
10	1.845	1.858	1.869
15	1.848	1.861	1.872
20	1.851	1.864	1.875
25	1.853	1.866	1.877
30	1.854	1.867	1.879
35	1.854	1.867	1.879
40	1.855	1.868	1.880
45	1.855	1.869	1.880



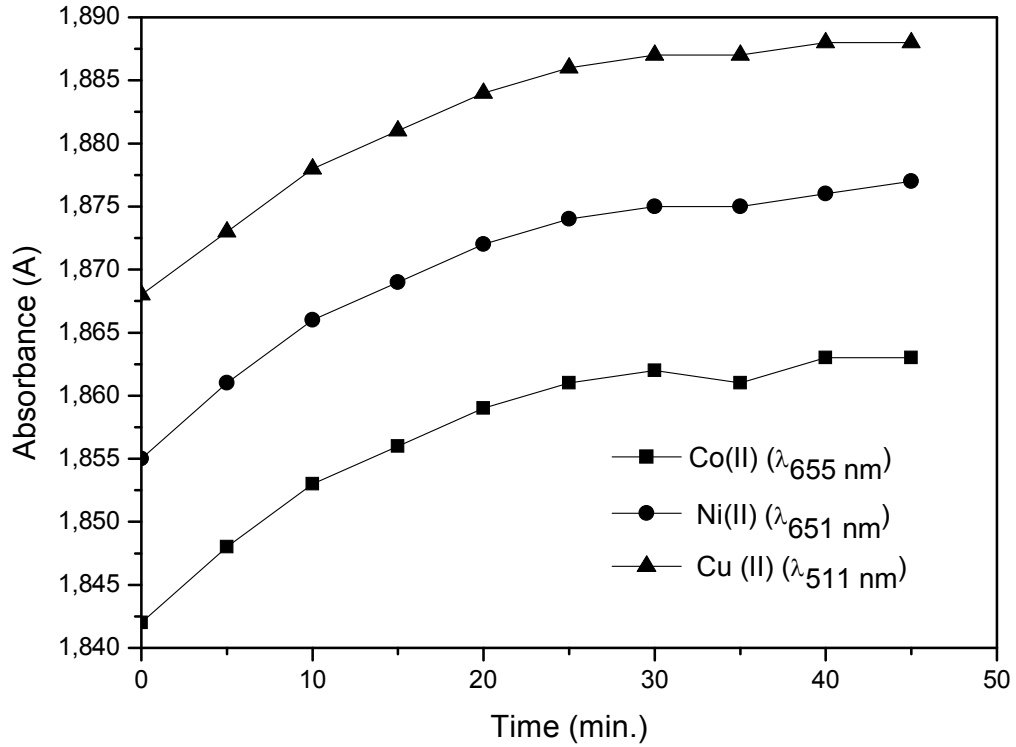
Şekil 4.13. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.12. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın zamana bağlılığını incelemek amacıyla 2:2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} M$), NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II) ve Cu (II) içeren bir dizi çözelti hazırlandı. pH = 7'de, $\lambda = 655, 392, 244$ nm dalga boylarında 5 dk aralıklarla absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.12.). Bu sisteme ait zamana bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.14.)

Tablo 4.12. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbens (A) değişimleri

t (dk)	A ($\lambda = 655$ nm) Co (II)	A ($\lambda = 651$ nm) Ni (II)	A ($\lambda = 511$ nm) Cu (II)
0	1.842	1.855	1.868
5	1.848	1.861	1.873
10	1.853	1.866	1.878
15	1.856	1.869	1.881
20	1.859	1.872	1.884
25	1.861	1.874	1.886
30	1.862	1.875	1.887
35	1.862	1.875	1.887
40	1.863	1.876	1.888
45	1.863	1.877	1.888



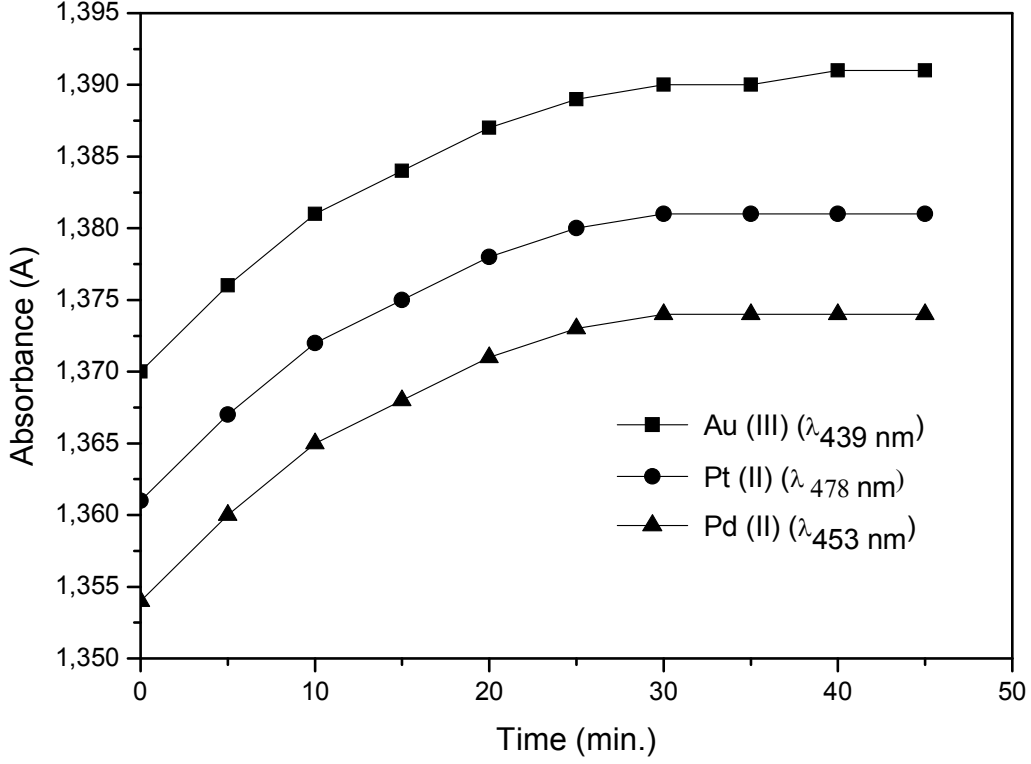
şekil 4.14. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbens (A) değişimlerinin grafiği

4.2.13. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorptans (A) değışimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın zamana bağıllığını incelemek amacıyla 2:2:1 konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3} \text{M}$), NA + CA + Au (III), Pt (II) ve Pd (II) içeren bir dizi çözelti hazırlandı. pH = 7’de, $\lambda = 439, 238 \text{ nm}$ dalga boylarında 5 dk aralıklarla absorptans değeri (A) okundu (Tablo 4.13.). Bu sisteme ait zamana bağıllı olarak absorptans değışimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.15.).

Tablo 4.13. NA + CA+ Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin zamana bağıllı olarak absorptans (A) değışimleri

t (dk)	A ($\lambda = 439 \text{ nm}$) Au (III)	A ($\lambda = 478 \text{ nm}$) Pt (II)	A ($\lambda = 453 \text{ nm}$) Pd (II)
0	1.370	1.361	1.354
5	1.376	1.367	1.360
10	1.381	1.372	1.365
15	1.384	1.375	1.368
20	1.387	1.378	1.371
25	1.389	1.380	1.373
30	1.390	1.381	1.374
35	1.390	1.381	1.374
40	1.391	1.381	1.374
45	1.391	1.381	1.374



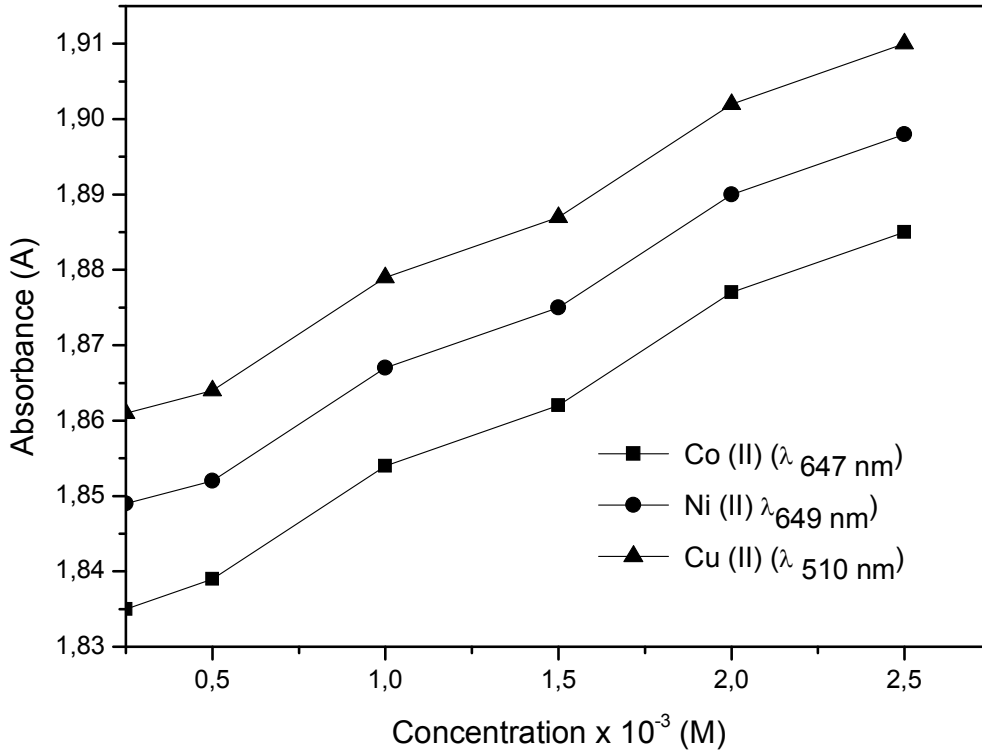
Şekil 4.15. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin zamana bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.14. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtdü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda Co (II), Ni (II) ve Cu (II) çözeltileri hazırlandı ve uygun bileşimlerde NA + CA + KSCN içeren çözeltiler ile reaksiyona sokuldu. pH = 7'de, $\lambda = 647, 649, 510$ nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.14.). Bu sisteme ait konsantrasyona bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.16.).

Tablo 4.14. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbands (A) değişimleri

Konsantrasyon (M)	A ($\lambda = 647$ nm) Co (II)	A ($\lambda = 649$ nm) Ni (II)	A ($\lambda = 510$ nm) Cu (II)
2.5×10^{-4}	1.835	1.849	1.861
5.0×10^{-4}	1.839	1.852	1.864
1.0×10^{-3}	1.854	1.867	1.879
1.5×10^{-3}	1.862	1.875	1.887
2.0×10^{-3}	1.877	1.890	1.902
2.5×10^{-3}	1.885	1.898	1.910



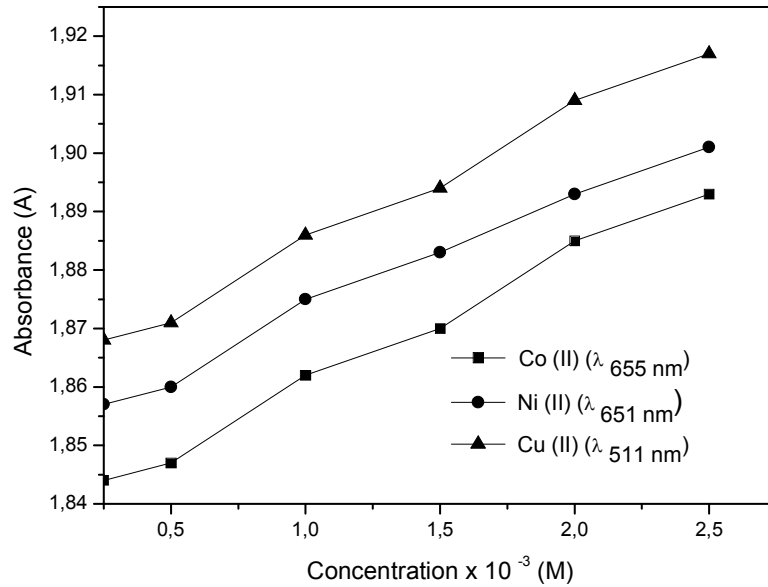
şekil 4.16. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbands (A) değişimlerinin grafiği

4.2.15. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbands (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda Co (II), Ni (II) ve Cu (II) zltileri hazırlandı ve uygun bileşimlerde NA + Teo + KSCN içeren zltiler ile reaksiyona sokuldu. pH = 7'de, $\lambda = 655, 651, 511$ nm dalga boylarında absorbands değerleri (A) okundu (Tablo 4.15.). Bu sisteme ait konsantrasyona bağlı olarak absorbands değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.17.).

Tablo 4.15. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbands (A) değişimleri

Konsantrasyon (M)	A ($\lambda = 655$ nm) Co (II)	A ($\lambda = 651$ nm) Ni (II)	A ($\lambda = 511$ nm) Cu (II)
2.5×10^{-4}	1.844	1.857	1.868
5.0×10^{-4}	1.847	1.860	1.871
1.0×10^{-3}	1.862	1.875	1.886
1.5×10^{-3}	1.870	1.883	1.894
2.0×10^{-3}	1.885	1.893	1.909
2.5×10^{-3}	1.893	1.901	1.917



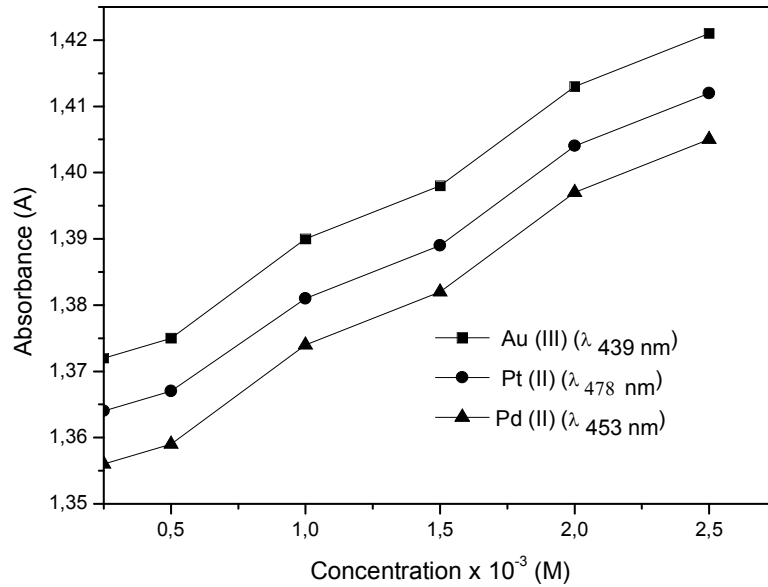
Şekil 4.17. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbands (A) değişimlerinin grafiği

4.2.16. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın konsantrasyona bağlılığını incelemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda Au (III), Pt (II) ve Pd (II) çözeltileri hazırlandı ve uygun bileşimlerde NA + CA içeren çözeltiler ile reaksiyona sokuldu. pH = 7'de, $\lambda = 439, 478, 453$ nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.16.). Bu sisteme ait konsantrasyona bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.18.).

Tablo 4.16. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimleri

Konsantrasyon (M)	A ($\lambda = 439$ nm) Au (III)	A ($\lambda = 478$ nm) Pt (II)	A ($\lambda = 453$ nm) Pd (II)
2.5×10^{-4}	1.372	1.364	1.356
5.0×10^{-4}	1.375	1.367	1.359
1.0×10^{-3}	1.390	1.381	1.374
1.5×10^{-3}	1.398	1.389	1.382
2.0×10^{-3}	1.413	1.404	1.397
2.5×10^{-3}	1.421	1.412	1.405



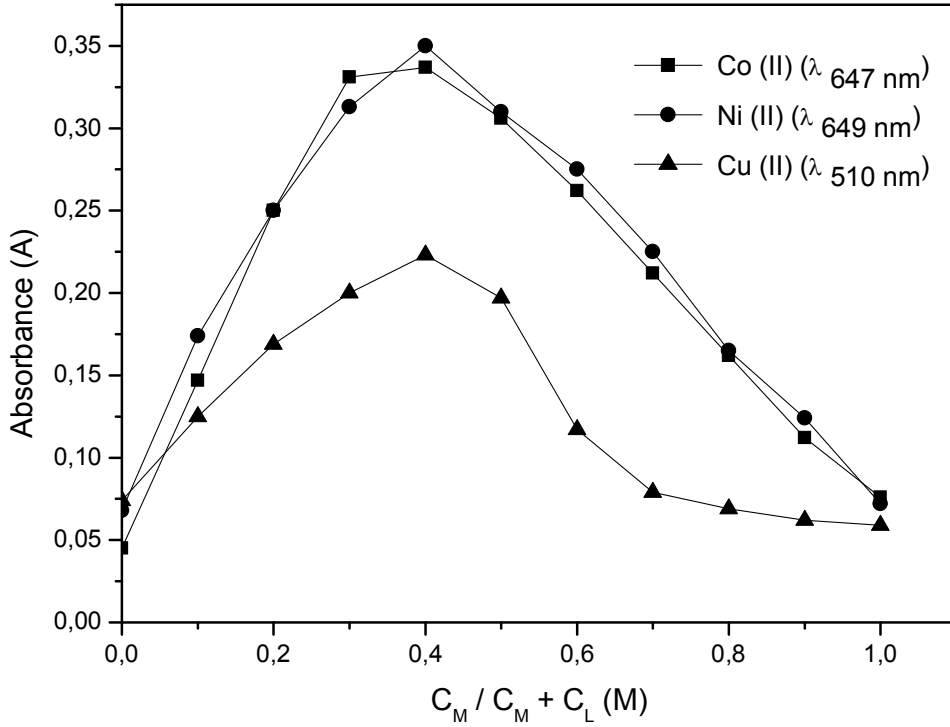
Şekil 4.18. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin konsantrasyona bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.17. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi

NA + CA + KSCN ile Co (II), Ni (II), Cu (II) iyonlarının hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için "Job" [82, 83] yöntemi kullanıldı. 1×10^{-3} M Co (II), 1×10^{-3} M Ni (II), 1×10^{-3} M Cu (II) zeltilerinden sırayla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 mL tzerleri 2×10^{-3} M NA + CA + KSCN karışım çözeltisi ile toplam hacim 10 mL olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 647, 649, 510$ nm dalga boyunda absorbands değerleri (A) okundu, bulunan değerler (Tablo 4.17.) ve (şekil 4.19) verilmiştir. Bu değerlerden NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemleri için sırasıyla $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [Mixed\ Ligand]\} = 0.378, 0.387$ ve 0.389 olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2 mol ligand ile 1 mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.17. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbands (A) değerimleri

C_M/C_M+C_L	A ($\lambda = 647$ nm) Co (II)	A ($\lambda = 649$ nm) Ni (II)	A ($\lambda = 510$ nm) Cu (II)
0.0	0.045	0.068	0.074
0.1	0.147	0.174	0.125
0.2	0.250	0.250	0.169
0.3	0.331	0.313	0.200
0.4	0.337	0.350	0.223
0.5	0.306	0.310	0.197
0.6	0.262	0.275	0.117
0.7	0.212	0.225	0.079
0.8	0.162	0.165	0.069
0.9	0.112	0.124	0.062
1.0	0.076	0.072	0.059



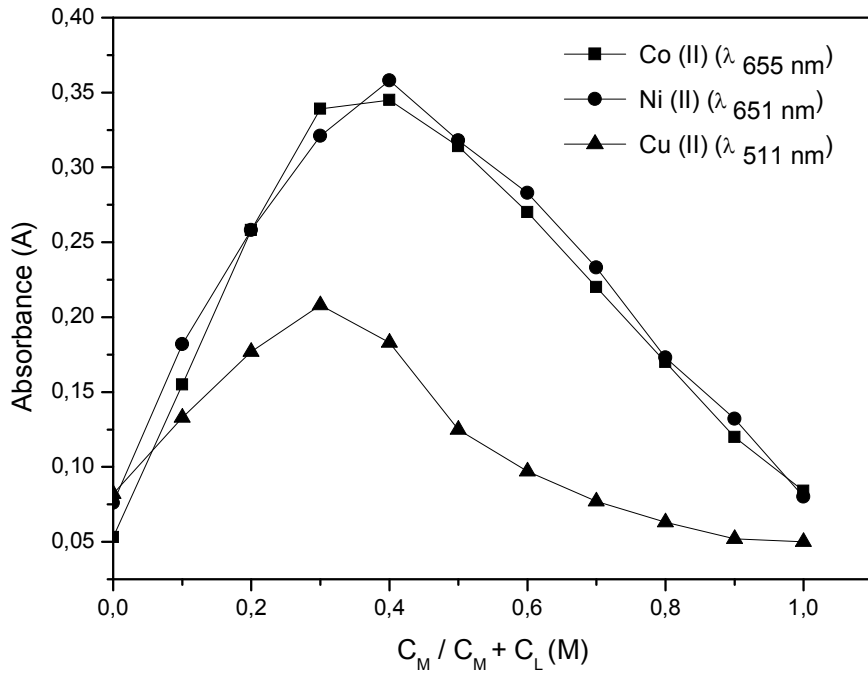
Şekil 4.19. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.18. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi

NA + Teo + KSCN ile Co (II), Ni (II), Cu (II) iyonlarının hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için “Job” yöntemi kullanıldı. 1×10^{-3} M Co (II), 1×10^{-3} M Co (II), 1×10^{-3} M Co (II) çözeltilerinden sırayla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 2×10^{-3} M NA + Teo + KSCN karışım çözeltisi ile toplam hacim 10 mL olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 655, 651, 511$ nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) okundu (Tablo 4.18.). Okunan absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. (Şekil 4.20.). bulunan değerler (Tablo 4.17.) ve (Şekil 4.19) verilmiştir. Bu değerlerden NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemleri için sırasıyla $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [Mixed\ Ligand]\} = 0,377, 0,378$ ve $0,387$ olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2 mol ligand ile 1 mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.18. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

C_M/C_M+C_L	A ($\lambda = 655 \text{ nm}$) Co (II)	A ($\lambda = 651 \text{ nm}$) Ni (II)	A ($\lambda = 511 \text{ nm}$) Cu (II)
0.0	0.053	0.076	0.082
0.1	0.155	0.182	0.133
0.2	0.258	0.258	0.177
0.3	0.339	0.321	0.208
0.4	0.345	0.358	0.183
0.5	0.314	0.318	0.125
0.6	0.270	0.283	0.097
0.7	0.220	0.233	0.077
0.8	0.170	0.173	0.063
0.9	0.120	0.132	0.052
1.0	0.084	0.080	0.051



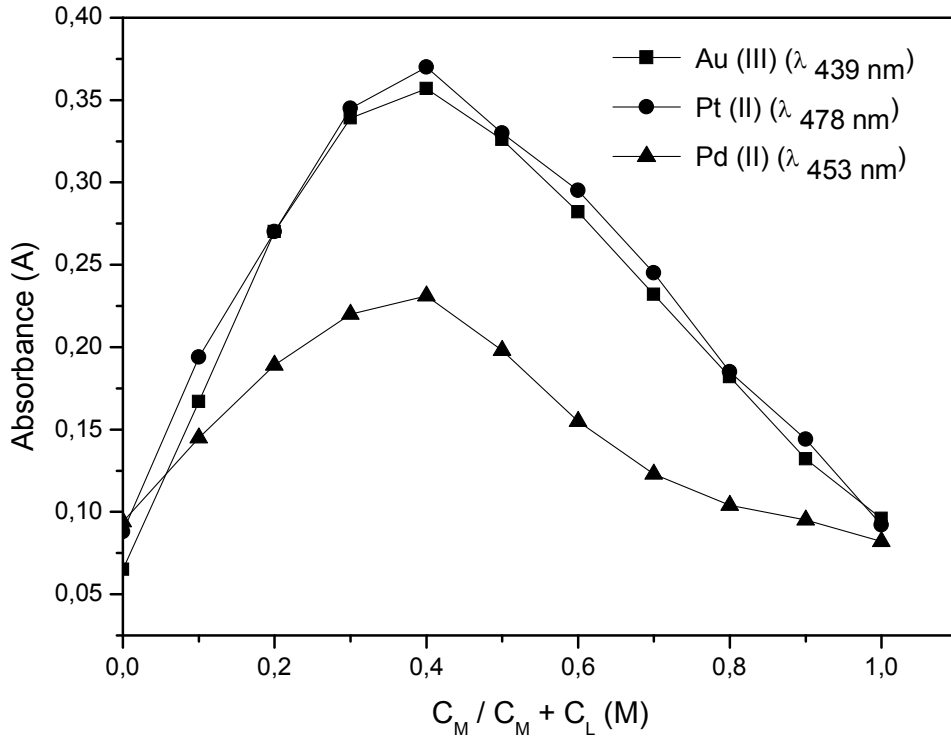
Şekil 4.20. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.2.19. NA + CA+ Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi

NA + CA ile Au (III), Pt (II), Pd (II) iyonlarının hangi mol oranında birbiri ile reaksiyona girdiğini bulabilmek için “Job” yöntemi kullanıldı. 1×10^{-3} M Au (III), 1×10^{-3} M Pt (II), 1×10^{-3} M Pd (II) çözeltilerinden sırayla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ml üzerleri 2×10^{-3} M NA + CA karışım çözeltisi ile toplam hacim 10 mL olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin $\lambda = 439, 478, 453$ nm dalga boyunda absorptans değerleri (A) okundu (Tablo 4.19.). Okunan absorptans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. (Şekil 4.21.). bulunan değerler (Tablo 4.17.) ve (Şekil 4.19) verilmiştir. Bu değerlerden NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) dördü sistemleri için sırasıyla $[M^{x+}]/\{[M^{x+}] + [\text{Mixed Ligand}]\} = 0.387, 0.391$ ve 0.395 olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2 mol ligand ile 1 mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.19. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorptans (A) değişimleri

C_M/C_{M+C_L}	A ($\lambda = 439$ nm) Au (III)	A ($\lambda = 478$ nm) Pt (II)	A ($\lambda = 453$ nm) Pd (II)
0.0	0.065	0.088	0.094
0.1	0.167	0.194	0.145
0.2	0.270	0.270	0.189
0.3	0.339	0.345	0.220
0.4	0.357	0.370	0.231
0.5	0.326	0.330	0.198
0.6	0.282	0.295	0.155
0.7	0.232	0.245	0.123
0.8	0.182	0.185	0.104
0.9	0.132	0.144	0.095
1.0	0.096	0.092	0.082



Şekil 4.21. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

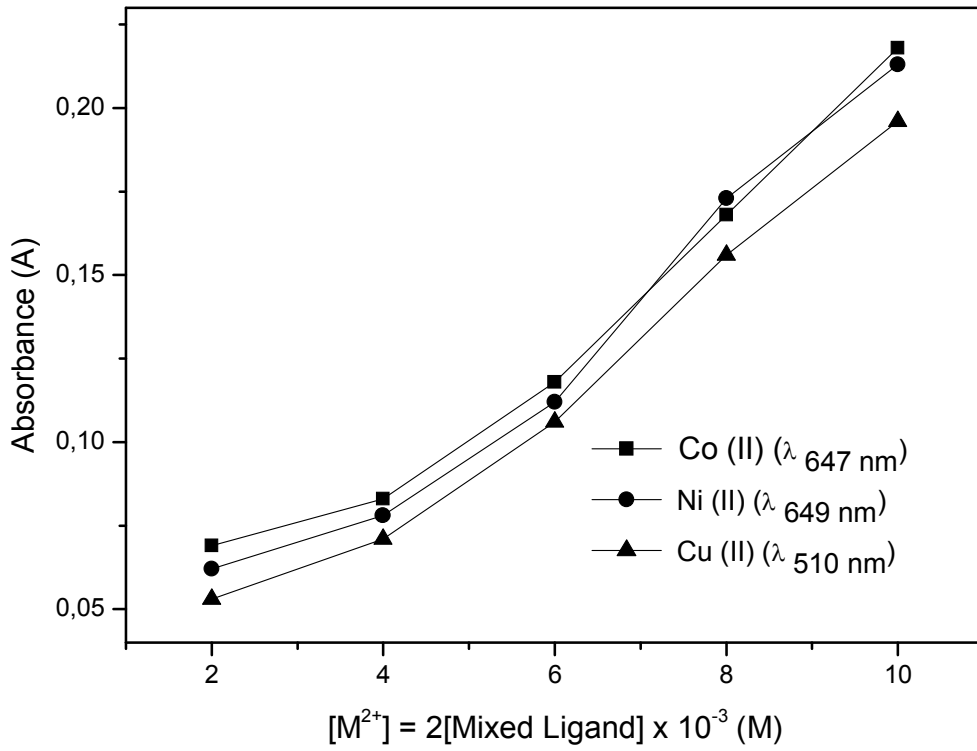
Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'e göre tüm kompleksler için $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [Mixed\ Ligand]\} \sim 0.352$ olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2 mol ligand ile 2 mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Daha sonra eşit oranlar yöntemi [84] ile komplekslerin seyrelme eğrileri çizildi. Farklı konsantrasyonlarda metal iyonları ile karışım ligandların kendilerine ait dalga boylarında absorpsiyonları ölçüldü ve absorbansa karşı $[M^{+x}] = [Mixed\ Ligand]$ grafiğe geçirildi.

$C_M + C_L = 2.66 \times 10^{-3}$ M olarak alındı ve hesaplamalar bu değere göre yapıldı. Farklı konsantrasyonlarda dörtlü sistemlerde NA + CA + KSCN ve NA + Teo + KSCN'in Ni (II), Co (II), Cu (II) ile üçlü sistemde NA + CA'nın Au (III), Pt (II) ve Pd (II) ile çözeltilerinin seyrelme eğrilerinin uygun dalga boylarında ölçülen absorpsiyon değerleri sırasıyla Tablo 4.20, Tablo 4.21, Tablo 4.22'de, seyrelme eğrileri grafikleri ise Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Elde edilen K (Kararlılık sabiti) ve ΔG (Gibbs Serbest enerji) değerleri Babko yöntemi [85] ile elde edilen değerler ile karşılaştırıldı.

Tablo 4.20. Farklı konsantrasyonlarda NA + CA + KSCN'in Co (II), Ni (II), Cu (II) ile dörtlü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri

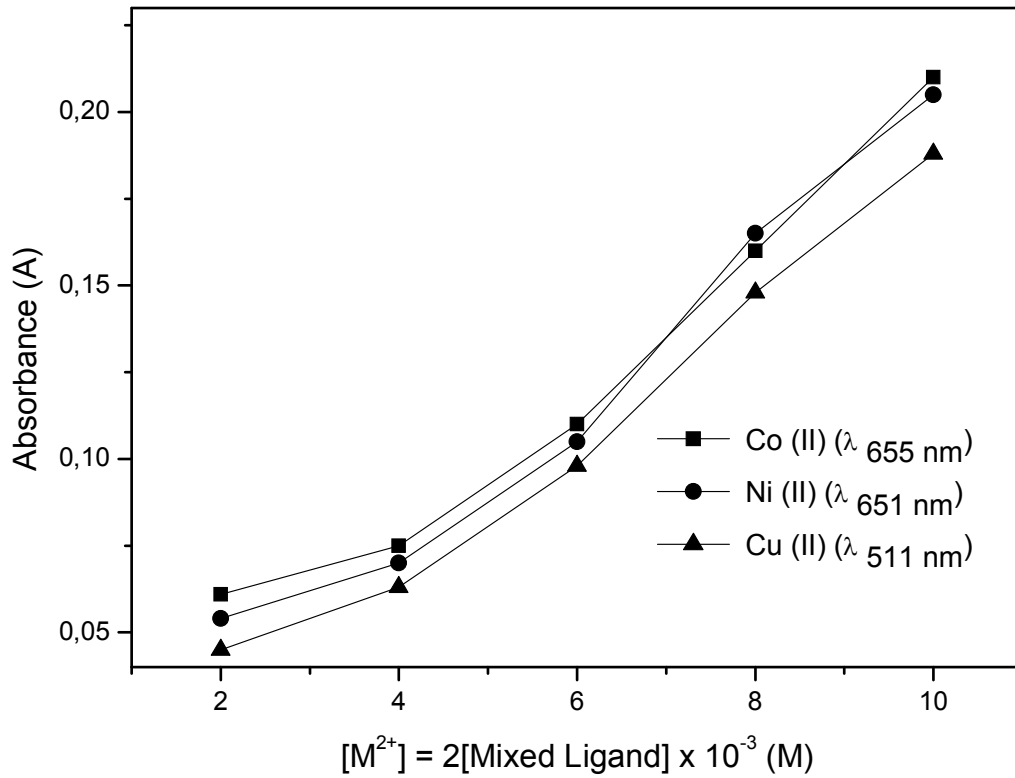
$[M^{2+}] \times 10^{-3}$	[Mixed Ligand] x 10 ⁻³	Absorbans		
		(1) λ_{647}	(2) λ_{649}	(3) λ_{510}
1	2	0.069	0.062	0.053
2	4	0.078	0.069	0.058
3	6	0.118	0.112	0.106
4	8	0.168	0.173	0.156
5	10	0.218	0.213	0.196



Şekil 4.22. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

Tablo 4.21. Farklı konsantrasyonlarda NA + Teo + KSCN'in Co (II), Ni (II), Cu (II) ile dörtlü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri

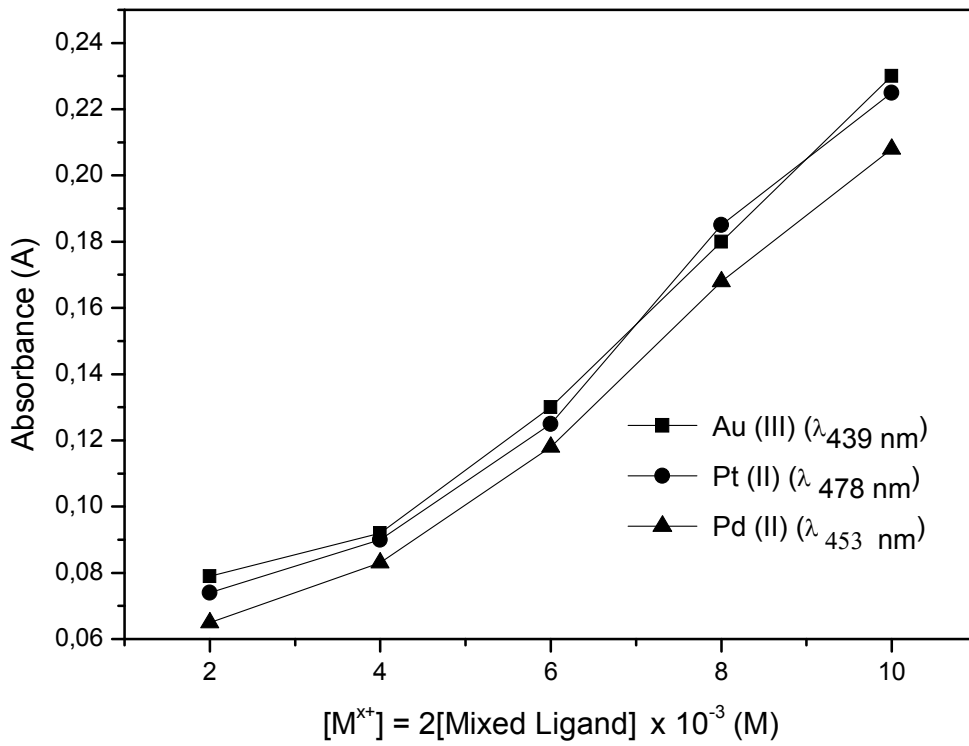
$[M^{2+}] \times 10^{-3}$	[Mixed Ligand] $\times 10^{-3}$	Absorbans		
		(4) λ_{655}	(5) λ_{651}	(6) λ_{511}
1	2	0.061	0.054	0.045
2	4	0.070	0.070	0.050
3	6	0.110	0.105	0.098
4	8	0.160	0.165	0.148
5	10	0.210	0.205	0.188



Şekil 4.23. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

Tablo 4.22. Farklı konsantrasyonlarda NA + CA'ın Au (III), Pt (II), Pd (II) ile üçlü sistemlerinin seyrelme eğrileri değerleri

$[M^{2+}] \times 10^{-3}$	[Mixed Ligand] $\times 10^{-3}$	Absorbans		
		(7) λ_{439}	(8) λ_{478}	(9) λ_{553}
1	2	0.079	0.074	0.065
2	4	0.082	0.090	0.072
3	6	0.130	0.125	0.118
4	8	0.180	0.185	0.168
5	10	0.230	0.225	0.208

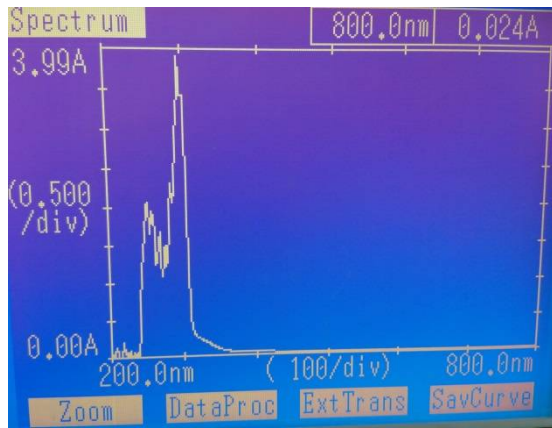


Şekil 4.24. NA + CA+ Au (III), Pt (II), Pd (II) dörütlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.3. EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

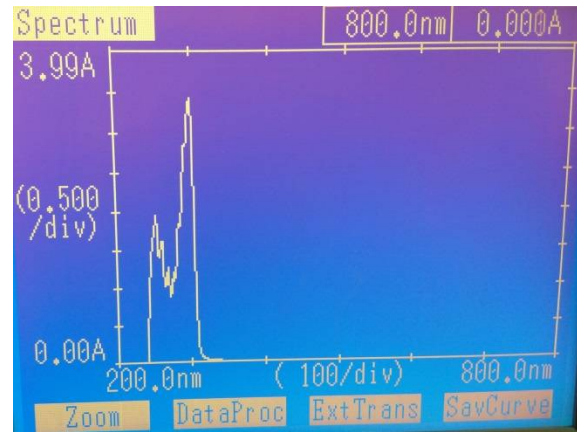
4.3.1. NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörütlü sistemleri için ekstraksiyon yöntemi

Her bir metal iyonu ile NA + CA + KSCN karışımı arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca varabilmek için Co (II), Ni (II), Cu (II) ile NA + CA + KSCN karışımı pH = 7'de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırıldı, karışımlar süzöldü ve CHCl₃ ile ekstre edildi. CHCl₃'lü fazların spektrumları alındı. Alınan 3 spektrum birbiri ile karşılaştırıldı. Alınan spektrumlar sırasıyla Şekil 4.25., Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'da verilmiştir.



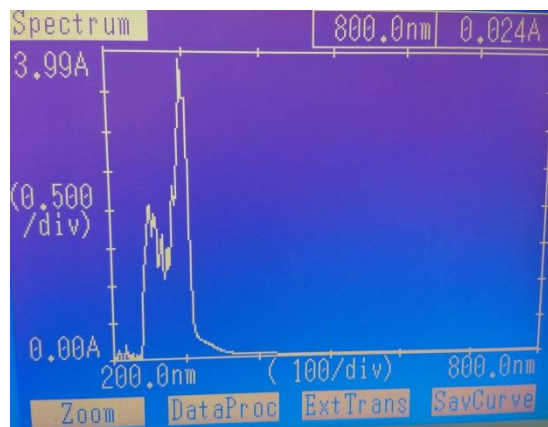
Şekil 4.25. CHCl₃ içindeki

NA + CA + KSCN + Co (II)'ün spektrumu



Şekil 4.26. CHCl₃ içindeki

NA + CA + KSCN + Ni (II)'ün spektrumu

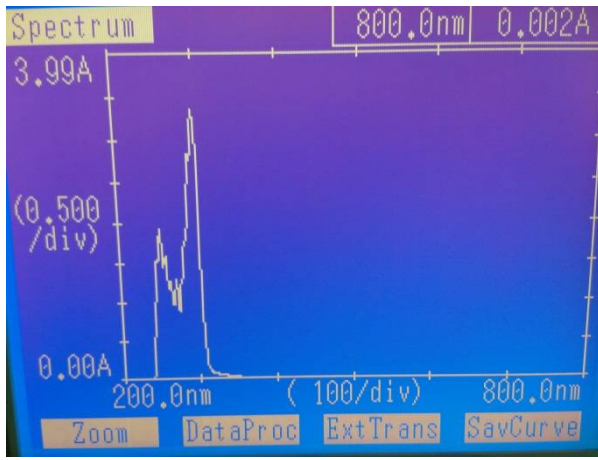


Şekil 4.27. CHCl₃ içindeki

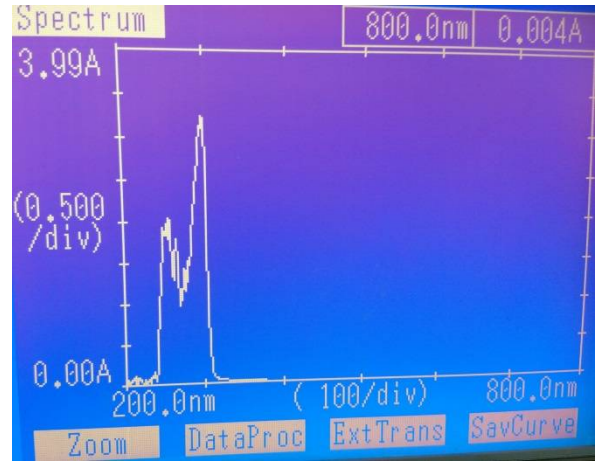
NA + CA + KSCN + Cu (II)'ün spektrumu

4.3.2. NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) dörtlü sistemleri için ekstraksiyon yöntemi

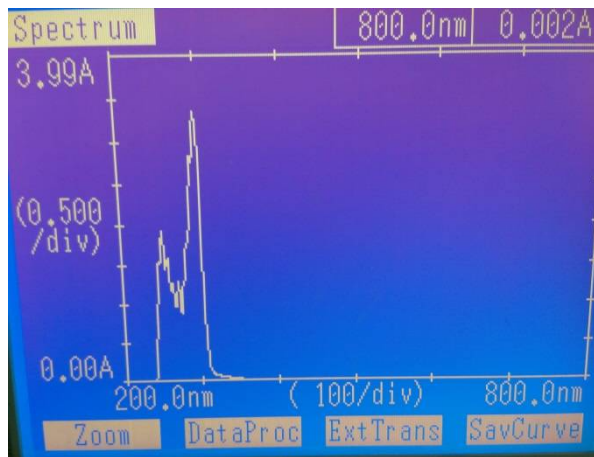
Her bir metal iyonu ile NA + Teo + KSCN karışımı arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca varabilmek için Co (II), Ni (II), Cu (II) ile NA + Teo + KSCN karışımı pH = 7'de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırıldı, karışımlar süzüldü ve CHCl₃ ile ekstre edildi. CHCl₃'lü fazların spektrumları alındı. Alınan 3 spektrum birbiri ile karşılaştırıldı. Alınan spektrumlar sırasıyla Şekil 4.28., Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.'da verilmiştir.



Şekil 4.28. CHCl₃ içindeki
NA + Teo + KSCN + Co (II)'ün spektrumu



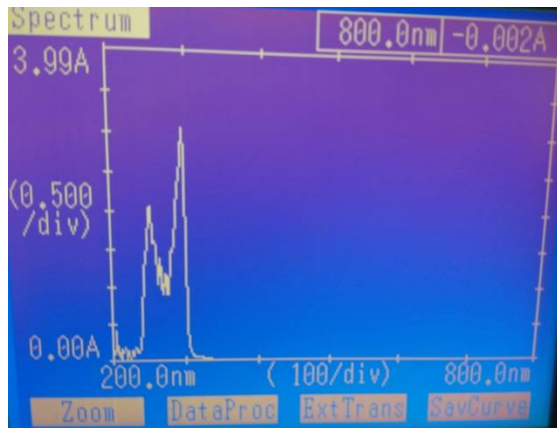
Şekil 4.29. CHCl₃ içindeki
NA + Teo + KSCN + Ni (II)'ün spektrumu



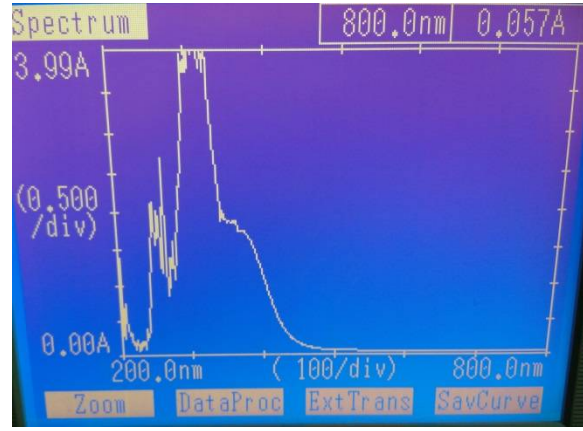
Şekil 4.30. CHCl₃ içindeki
NA + Teo + KSCN + Cu (II)'ün spektrumu

4.3.3. NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemleri için ekstraksiyon yöntemi

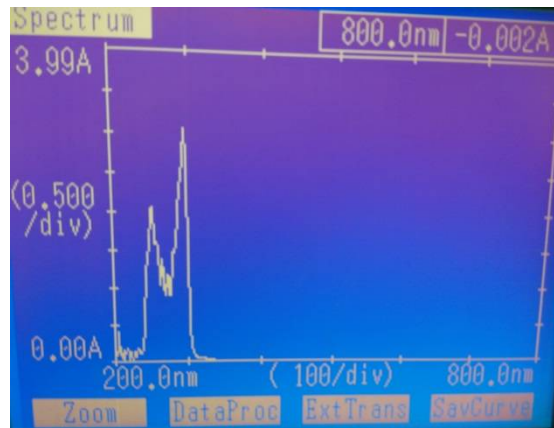
Her bir metal iyonu ile NA + CA karışımı arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca varabilmek için Au (III), Pt (II), Pd (II) ile NA + CA + KSCN karışımı pH = 7’de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırıldı, karışımlar süzüldü ve CHCl₃ ile ekstre edildi. CHCl₃’lü fazların spektrumları alındı. Alınan 3 spektrum birbiri ile karşılaştırıldı. Alınan spektrumlar sırasıyla Şekil 4.31., Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.’da verilmiştir.



Şekil 4.31. CHCl₃ içindeki
NA + CA + Au (III)’ün spektrumu



Şekil 4.32. CHCl₃ içindeki
NA + CA + Pt (II)’ün spektrumu



Şekil 4.33. CHCl₃ içindeki
NA + CA + Pd (II)’ün spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen kompleks bileşiklerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi

Sentezlenen kompleks bileşiklerin fiziksel özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Dörtlü ve üçlü kompleks sistemlerde elde edilen ürünlerin erime noktaları tek başına nikotinamid (128 °C), kafein (235 °C), teofilin (°C) ve KSCN (173.2 °C)’in erime noktalarından farklıdır. C, H, N, O, S ve metal için bulunan elemental analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyum içersindedir. Komplekslerin 10⁻³M konsantrasyonlu DMSO çözeltilerindeki ölçülen molar iletkenlik değerleri oda sıcaklığında, 10-25 ohm⁻¹ mol⁻¹cm² aralığındadır. DMSO içinde 1:1 elektrolit çözeltiler için bu değer 50-70 ohm⁻¹ mol⁻¹cm² [93, 94] arasındadır. Bizim ölçtüğümüz değerlere bakıldığında ilk 6 kompleks bileşikte elektrolit olmayan özellik görülürken diğer 3 kompleks için elektrolit gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla ilk 6 komplekste, nikotinamid, kafein, teofilin ve KSCN koordine kovalent bağlarla metallere bağlanmıştır. 7. Komplekste iyonlar kompleksin dış küresinde 1:3 oranında bulunurken 8 ve 9. komplekslerde 1:2 oranında bulunmaktadır. Yine ölçülen manyetik moment [95] sonuçları da dörtlü sistemlerde yapıyı, üçlü sistemlerde ise karedüzlem yapıyı desteklemektedir [65].

Sonuç olarak, elemental analiz, iletkenlik ve manyetik moment sonuçları kompleksler için önerilen [M(NA)₂(CA)₂(SCN)₂].x H₂O (M:Co (II), Ni (II), Cu (II)), [M(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂].x H₂O (M:Co (II), Ni (II), Cu (II)) ve [Au(NA)₂(CA)₂]Cl₃.2 H₂O, [Pt(NA)₂(CA)₂]Cl₂ ve [Pd(NA)₂(CA)₂]Cl₂ genel formülleri ile uyum içersindedir. Tüm kompleksler değişik renklerde katı kristallerdir ve suda çözünmeyip DMSO, DMF ve THF gibi bazı çözücülerde çözünmektedir. Buna göre kompleksler,

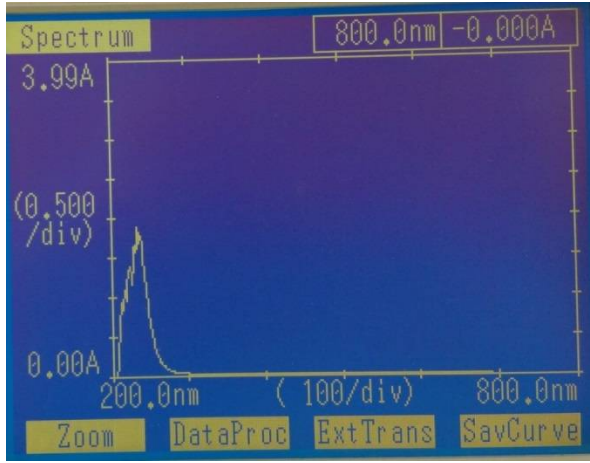
1. [Co(NA)₂(CA)₂(SCN)₂].6H₂O
2. [Ni(NA)₂(CA)₂(SCN)₂].6H₂O
3. [Cu(NA)₂(CA)₂(SCN)₂].2H₂O
4. [Co(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂].6H₂O
5. [Ni(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂].6H₂O
6. [Cu(NA)₂(Teo)₂(SCN)₂].6H₂O
7. [Au(NA)₂(CA)₂]Cl₃.2H₂O
8. [Pt(NA)₂(CA)₂]Cl₂
9. [Pd(NA)₂(CA)₂]Cl₂

Tablo 5. 1. Elde edilen metal komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	EN (°C)			Elem. Pratik (%)	Anal. (Teorik)			Mag. Mom. (BM)	İlet. $\Omega^1\text{cm}^2$ mol ⁻¹
			C	H	N	O	S	M		
1	Turuncu	140	39.25 (39.32)	4.69 (4.80)	21.36 (21.41)	20.94 (20.97)	6.96 (6.99)	6.46 (6.51)	4.55	20.81
2	Mavi		39.26 (39.31)	4.67 (4.81)	21.35 (21.40)	20.89 (20.96)	6.95 (6.99)	6.47 (6.53)	3.40	19.72
3	Sarı- Kahve		42.35 (42.44)	4.10 (4.24)	23.06 (23.10)	14.97 (15.09)	7.51 (7.54)	7.55 (7.59)	2.30	19.22
4	Turuncu		37.80 (37.86)	4.41 (4.51)	22.01 (22.08)	21.53 (21.63)	7.17 (7.21)	6.68 (6.71)	4.25	19.83
5	Mavi		37.77 (37.85)	4.36 (4.51)	22.05 (22.08)	21.58 (21.63)	7.17 (7.21)	6.70 (6.74)	3.12	19.75
6	Sarı- Kahve		40.91 (40.96)	3.78 (3.90)	23.85 (23.89)	15.54 (15.60)	7.75 (7.80)	7.79 (7.84)	2.05	19.08
			C	H	N	O	Cl	N		
7	Sarı		34.46 (34.67)	3.64 (3.72)	17.29 (17.33)	13.17 (13.21)	10.94 (10.99)	20.00 (20.08)	Diaman.	91
8	Açık Sarı		39.14 (39.35)	3.69 (3.75)	19.59 (19.68)	11.20 (11.24)	8.27 (8.32)	17.61 (17.66)	Diaman.	206
9	Açık Sarı		41.27 (41.48)	3.91 (3.95)	20.65 (20.74)	11.81 (11.85)	8.73 (8.77)	13.14 (13.20)	Diaman.	52

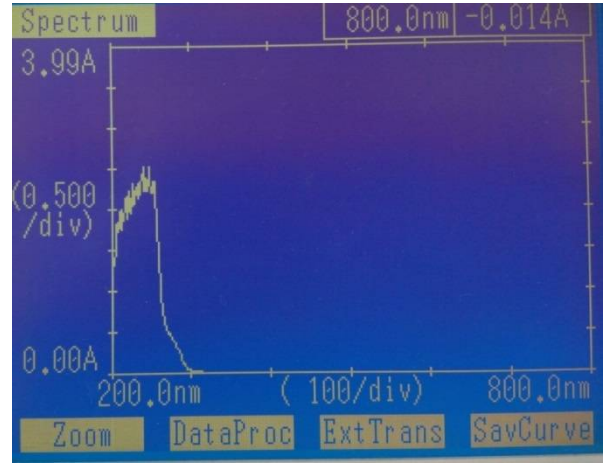
5.2. Nikotinamid (NA), kafein (CA) ve teofilin (Teo)'in UV-Vis. spektrumlarının analizi

Ligandların ve metal komplekslerinin DMSO içindeki çözeltilerinin 200-880 nm dalga boyu aralıklarında UV-Vis. Bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları incelendi. Tek başına nikotinamid, kafein, teofilin ve KSCN'in UV-Vis. spektrumları sırasıyla (Şekil 5.1), (Şekil 5.2), (Şekil 5.3) ve (Şekil 5.4)'te verilmiştir.



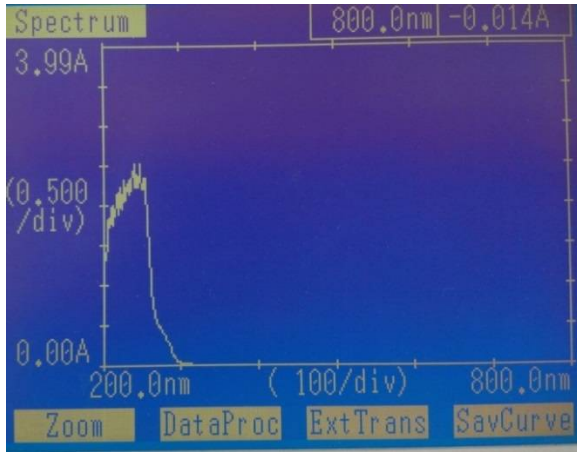
Şekil 5.1. Nikotinamidin UV-Vis. spektrumu

UV: 261 nm



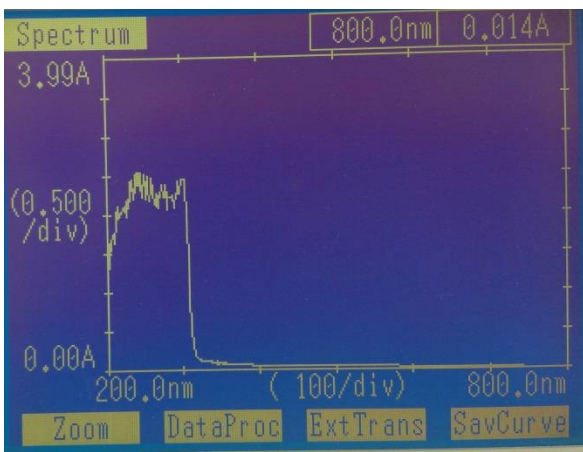
Şekil 5.2. Kafeinin UV-Vis. spektrumu

UV: 273 nm



Şekil 5.3. Teofilinin UV-Vis. spektrumu

UV: 276 nm

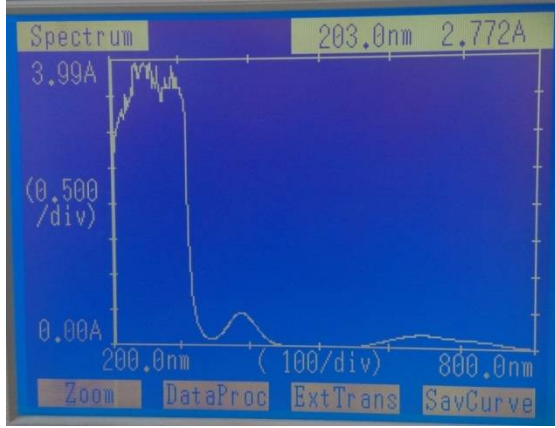


Şekil 5.4. KSCN'in UV-Vis. spektrumu

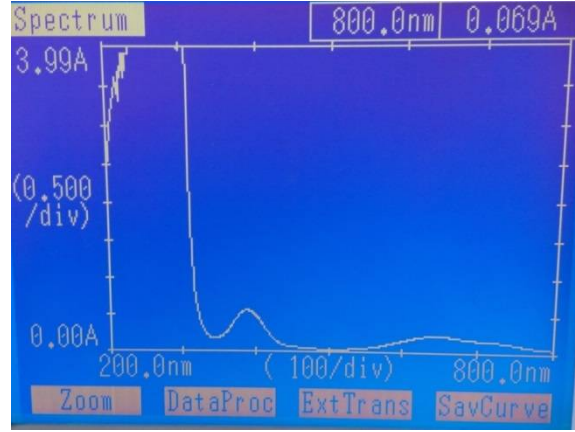
UV: 241 nm

5.3. NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörütlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumlarının analizi

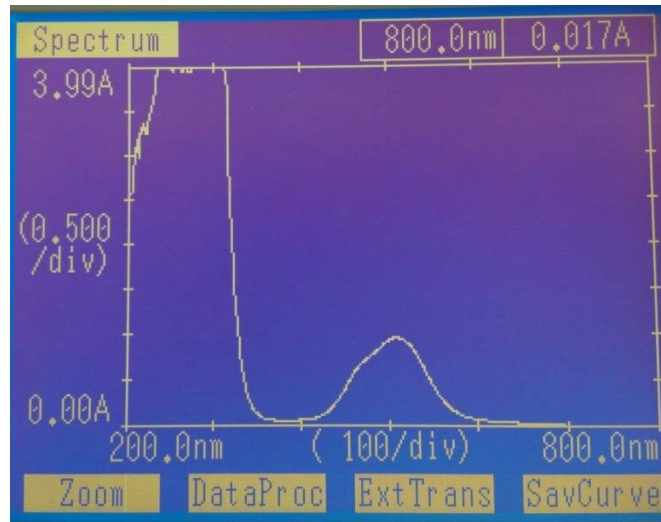
NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörütlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumları sırasıyla (Şekil 5.5), (Şekil 5.6), (Şekil 5.7), (Şekil 5.8), (Şekil 5.9) ve Tablo 5.2.'de verilmiştir.



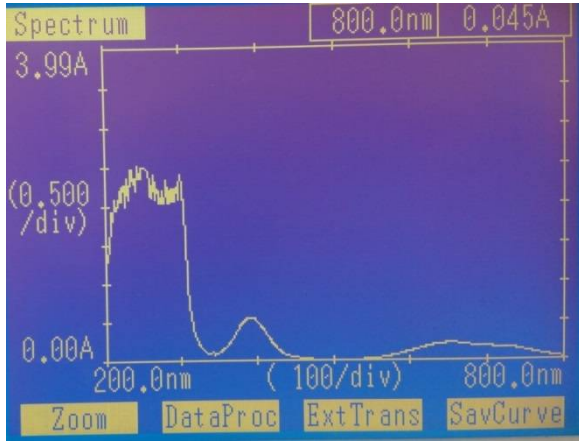
Şekil 5.5. NA + CA + KSCN + Co (II)
Dörütlü sisteminin UV-Vis. spektumu
UV-Vis.: 647 nm, 388 nm, 239 nm



Şekil 5.6. NA + CA + KSCN + Ni (II)
Dörütlü sisteminin UV-Vis. spektumu
UV-Vis.: 649 nm, 389 nm, 298 nm



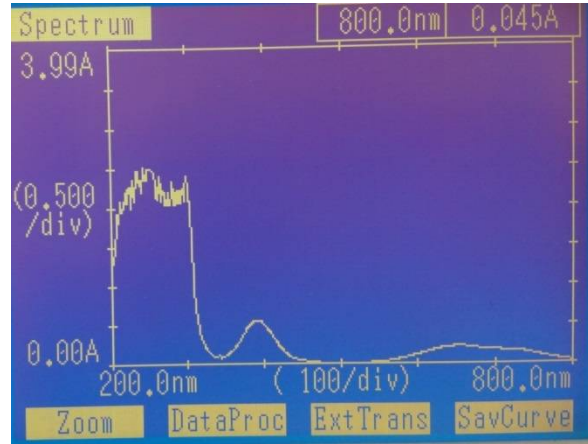
Şekil 5.7. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin UV-Vis. spektumu
UV-Vis.: 510 nm, 251 nm



Şekil 5.8. NA + Teo + KSCN + Co (II)

Dörtlü sisteminin UV-Vis. Spektrumu

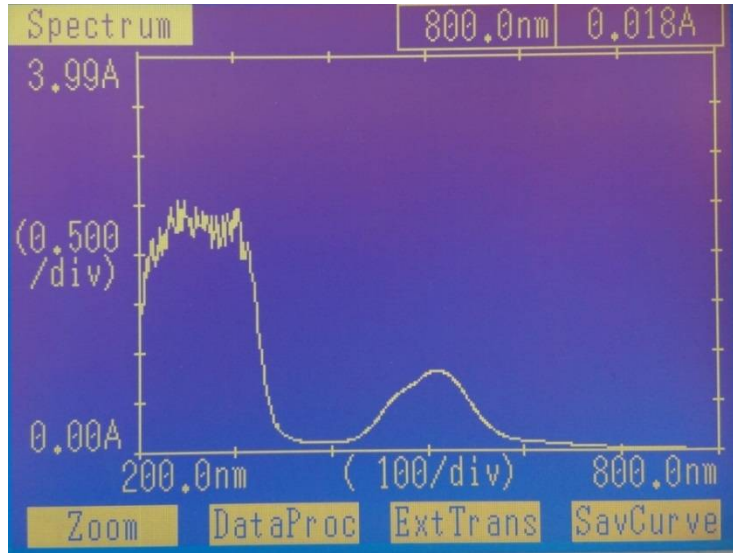
UV-Vis.: 655 nm, 392 nm, 244 nm



Şekil 5.9. NA + Teo + KSCN + Ni (II)

Dörtlü sisteminin UV-Vis. Spektrumu

UV-Vis.: 651 nm, 390 nm, 251 nm



Şekil 5.10. NA + Teo + KSCN + Cu (II) Dörtlü sisteminin UV-Vis. Spektrumu

UV-Vis.: 511 nm, 242 nm

Tablo 5.2. Tek başına ligand (NA, CA, Teo, KSCN) ve metal (Co (II), Ni (II), Cu (II)) komplekslerinin UV-Vis. (nm) spektrumları

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ABS	Geçişler
NA	261	1.052	$\pi\text{-}\pi^*$
CA	273	1.552	$\pi\text{-}\pi^*$
Teo	276	1.774	$\pi\text{-}\pi^*$
KSCN	241	0.529	$\pi\text{-}\pi^*$
1	239	3.957	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
	388	0.469	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$
	647	0.239	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$
2	298	3.968	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$
	389	0.573	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$
	649	0.185	${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$
3	510	0.958	${}^2E_g(\text{D}) \rightarrow {}^2T_{2g}(\text{D})$
4	244	2.500	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{F})$
	392	0.564	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$
	655	0.230	${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$
5	251	2.672	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$
	390	0.569	$\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$
	651	0.210	${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$
6	511	0.888	${}^2E_g(\text{D}) \rightarrow {}^2T_{2g}(\text{D})$

Bu spektrumlara ve Tablo 5.2'e göre UV bölgede nikotinamid için 261 nm, kafein için 273 nm ve teofilin için 276 nm'de gözlenen absorpsiyon bantları içerdikleri çifte bağlardan ve serbest elektron çiftlerinden dolayı sadece $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir. Komplekslerde ise yapıda metal varlığından dolayı ligandan metale yada metalden liganda gerçekleşen yük transferlerinden dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmektedir.

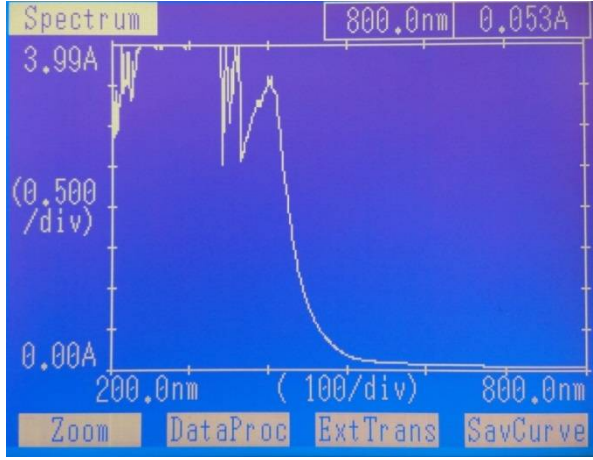
1 ve 4 no'lu kobalt komplekslerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 239 ve 244 nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ elektronik geçişine, 388 ve 393 nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ elektronik geçişine ve 647 ve 655 nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ise ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ elektronik geçişine neden olmaktadır.

2 ve 5 no'lu nikel komplekslerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 298 ve 251 nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ elektronik geçişine, 389 ve 390 nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ elektronik geçişine ve 649 ve 651 nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ise ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ elektronik geçişine neden olmaktadır.

Son olarak, 3 ve 6 no'lu bakır komplekslerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 510 ve 511 nm dalga boylarında görünür bölgede vermiş oldukları absorpsiyon bantları ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$ elektronik geçişine neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar her 6 kompleksin yapısının bozuk (tetragonal) [96, 97]. Yapıda olduklarını göstermektedir.

5.4. NA+ CA + M^{x+} (M^{x+}= Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumlarının analizi

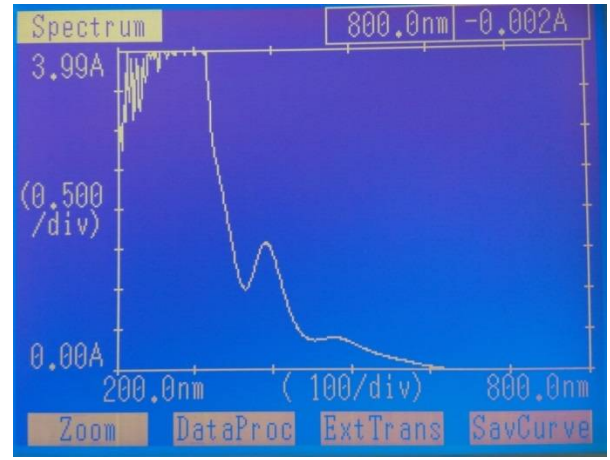
NA + CA + M^{x+} (M^{x+} = Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. spektrumları sırasıyla (Şekil 5.11), (Şekil 5.12), (Şekil 5.13) ve Tablo 5.3.'de verilmiştir



Şekil 5.11. NA + CA + Au (III) üçlü

Sisteminin UV-Vis. spektrumu

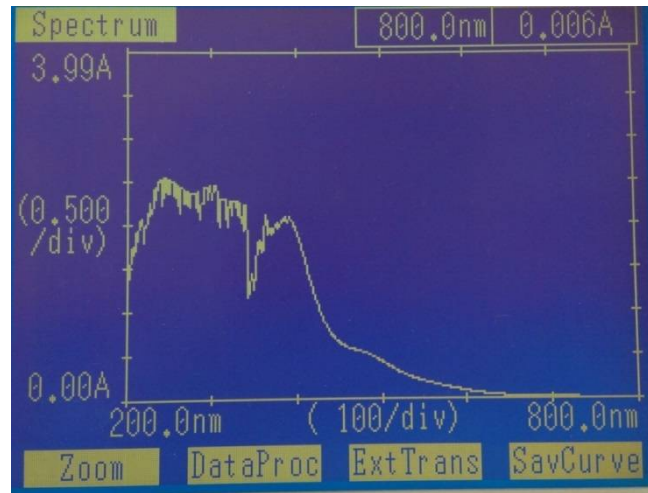
UV-Vis.; 439 nm, 238nm



Şekil 5.12. NA + CA + Pt (II) üçlü

sisteminin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis.: 478 nm, 392 nm



Şekil 5.13. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin UV-Vis. spektrumu

UV-Vis.: 453 nm, 248 nm

Tablo 5.3. NA + CA + M^{x+} (M^{x+} = Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin UV-Vis. (nm) spektrumları

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ABS	Geçişler
7	238	3.135	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_u(\text{D})$
	439	2.552	${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$
8	392	1.568	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_g(\text{D})$
	478	0.573	${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$
9	248	3.913	$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_u(\text{D})$
	453	2.482	${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$

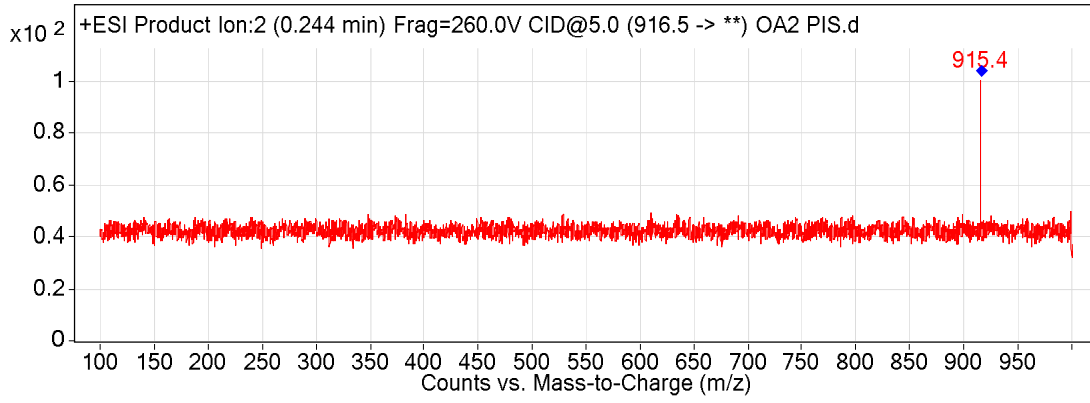
Bu spektrumlara ve Tablo 5.3'e göre 7 no'lu altın kompleksinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 238 nm dalga boyunda, UV bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_u(\text{D})$ elektronik geçişine, 439 nm dalga boyunda görünür bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$ elektronik geçişine neden olmaktadır.

8 no'lu platin kompleksinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 392 nm dalga boyunda, UV bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_g(\text{D})$ elektronik geçişine, 478 nm dalga boyunda görünür bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$ elektronik geçişine neden olmaktadır.

9 no'lu palladium kompleksinde $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra 248 nm dalga boyunda, UV bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1E_u(\text{D})$ elektronik geçişine, 453 nm dalga boyunda görünür bölgede vermiş olduğu absorpsiyon bantı ${}^1A_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{D})$ elektronik geçişine neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar her 3 kompleksin yapısının kare düzlem yapıda [96, 97] olduklarını göstermektedir.

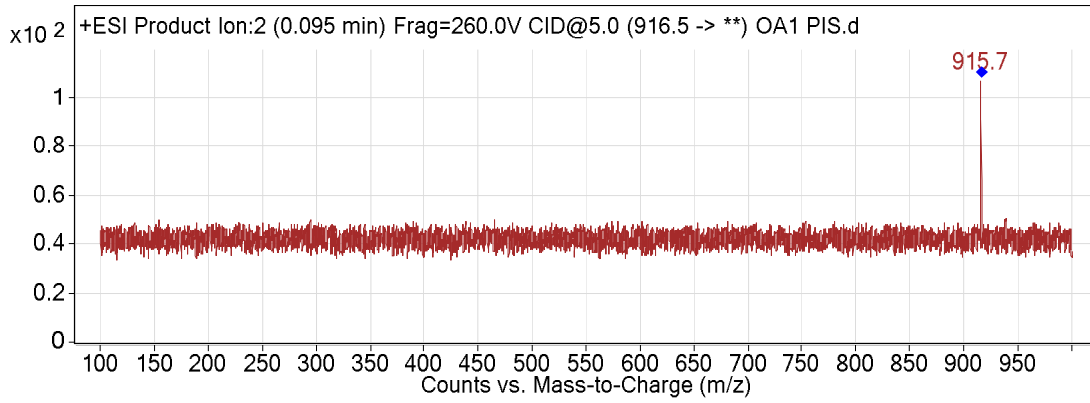
5.5. NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin Kütle (LC-MS) spektrumlarının analizi

NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemlerinin kütle (LC-MS) spektrumları sırasıyla (Şekil 5.14), (Şekil 5.15), (Şekil 5.16), (Şekil 5.17), (Şekil 5.18) ve (Şekil 5.19) 'da verilmiştir.



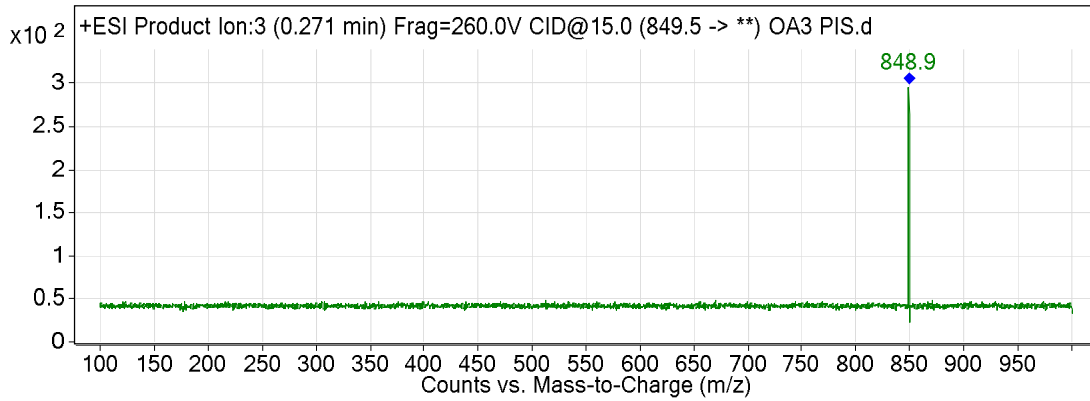
Şekil 5.14. NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 915.4, Abund: 100.34



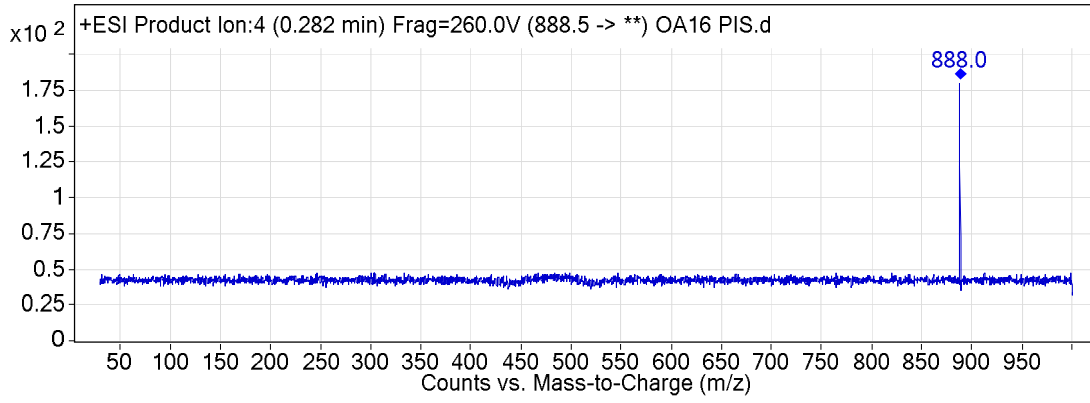
Şekil 5.15. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 915.7, Abund: 106.48



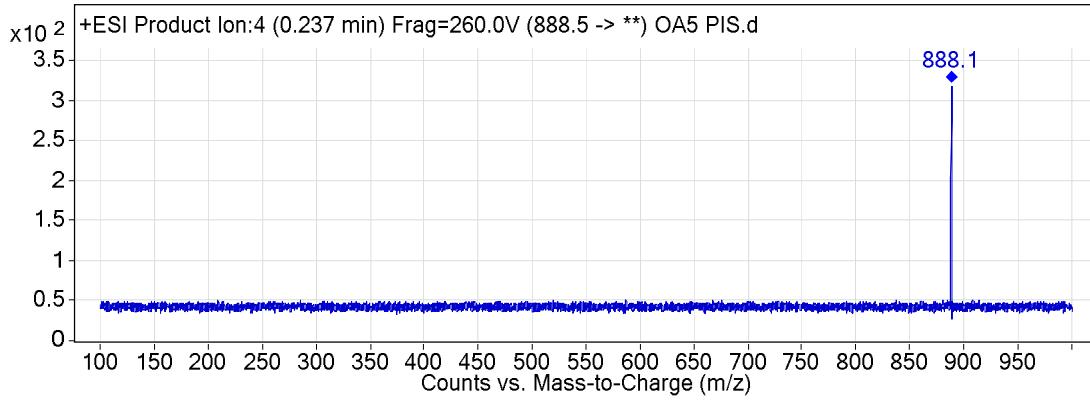
Şekil 5.16. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 848.9, Abund: 295.5



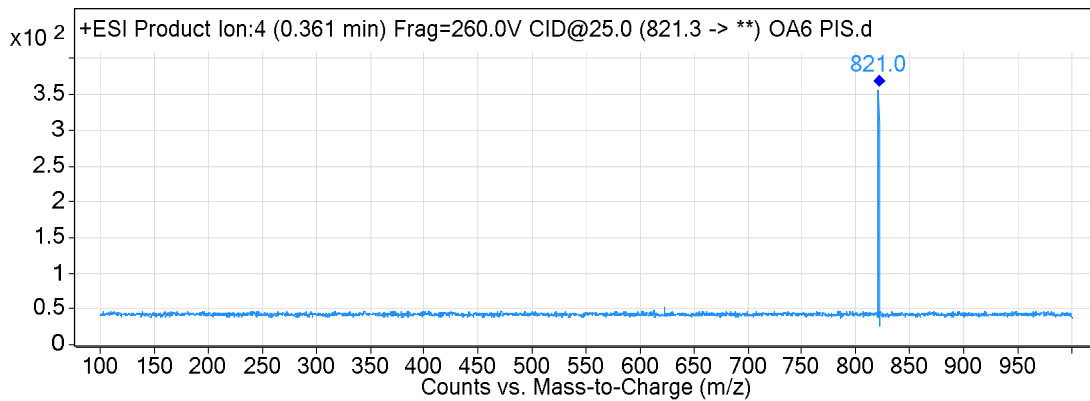
Şekil 5.17. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 888.0, Abund: 179.9



Şekil 5.18. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 888.1, Abund: 318.46



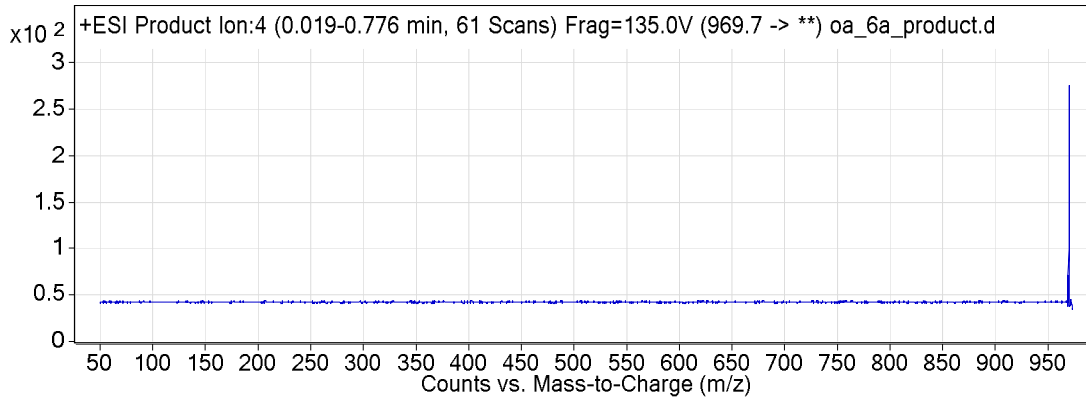
Şekil 5.19. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 821.0, Abund: 356.3

Bütün spektrumlarda tek bir pikin gözlenmesi ve bu piklerin değerlerinin ait oldukları komplekslerin molekül ağırlıkları ile uyum içinde olması dörtlü sistemlerde kompleksleşmelerin meydana geldiğini ve istenilen yapıların elde edildiklerini göstermektedir.

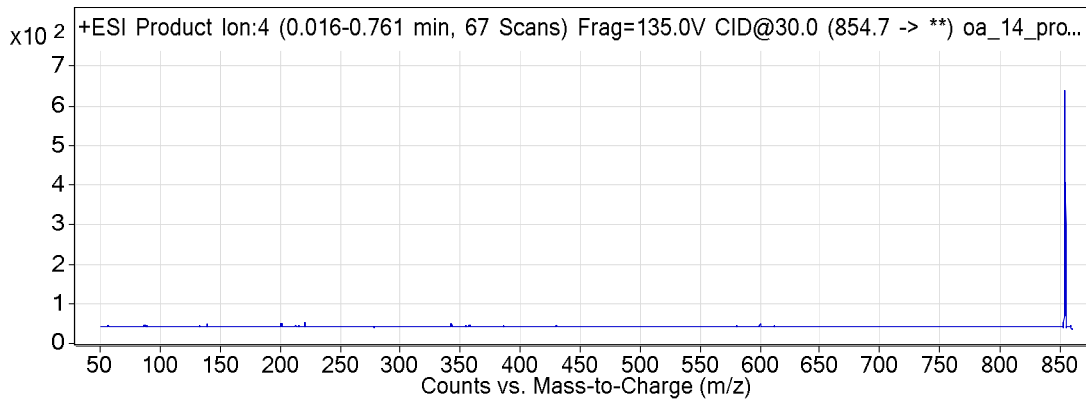
5.6. NA + CA + M^{x+} (M^{x+}= Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin Kütle (LC-MS) spektrumlarının analizi

NA + CA + M^{x+} (M^{x+}= Au, Pt, Pd) üçlü kompleks sistemlerinin Kütle (LC-MS) spektrumları sırasıyla (Şekil 5.20), (Şekil 5.21) ve (Şekil 5.22) 'de verilmiştir.



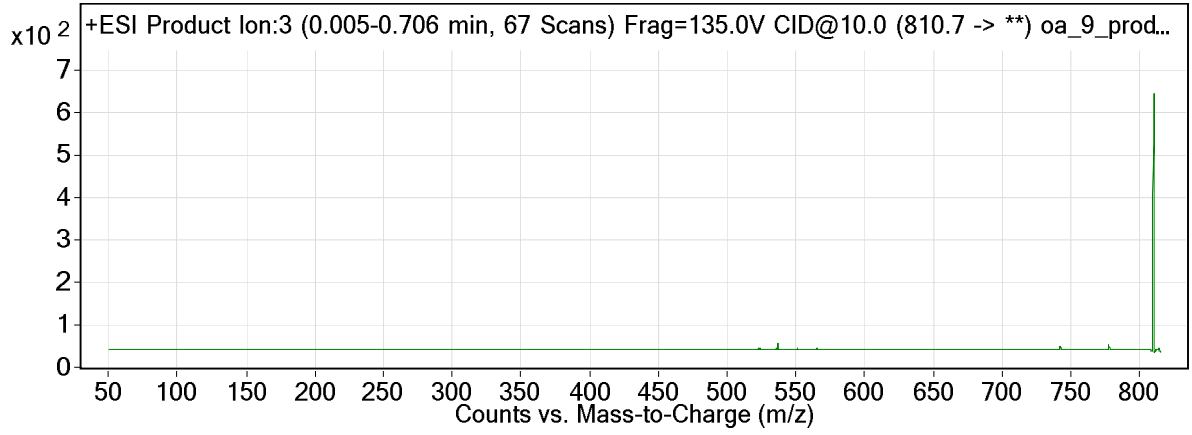
Şekil 5.20. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 969.3, Abund: 275.54



Şekil 5.21. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 854.1, Abund: 641.89



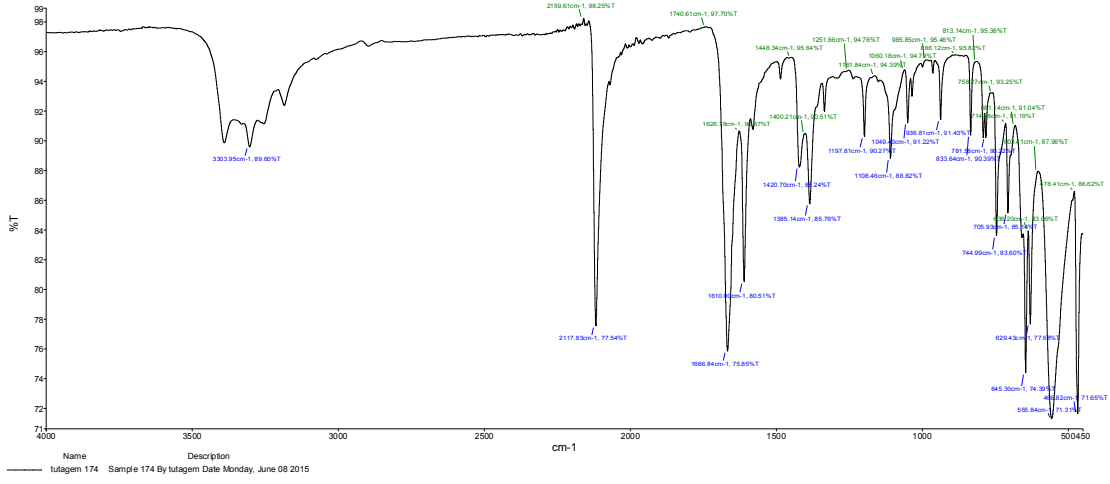
Şekil 5.22. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin Kütle (LC-MS) spektrumu

m/z: 810.1, Abund: 647.42

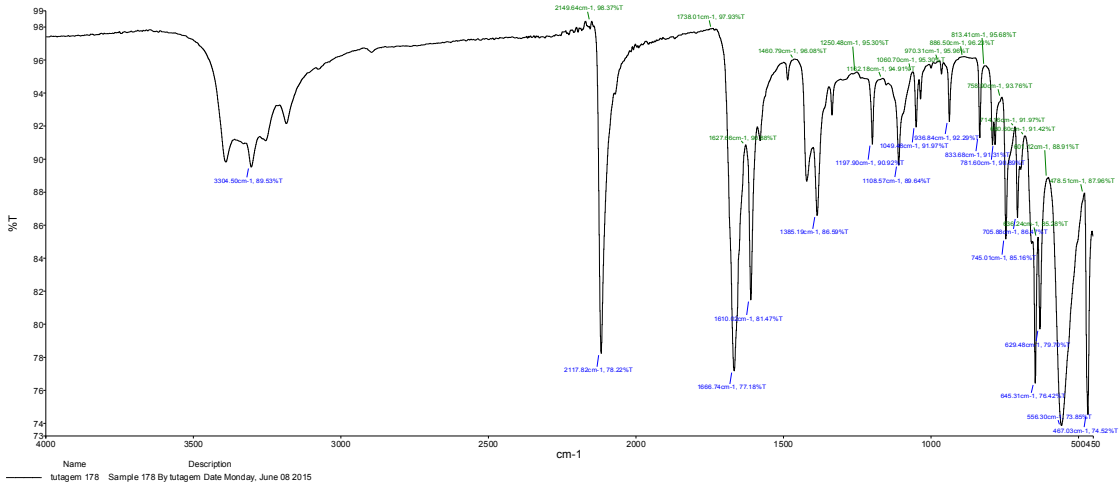
İlk 6 komplekste olduğu gibi son 3 kompleksin spektrumunda tek bir pikin gözlenmesi ve bu piklerin değerlerinin ait oldukları komplekslerin molekül ağırlıkları ile uyum içinde olması üçlü sistemlerde kompleksleşmelerin meydana geldiğini ve istenilen yapıların elde edildiklerini göstermektedir.

5.7. NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dördümlü kompleks sistemlerinin IR spektrumlarının analizi

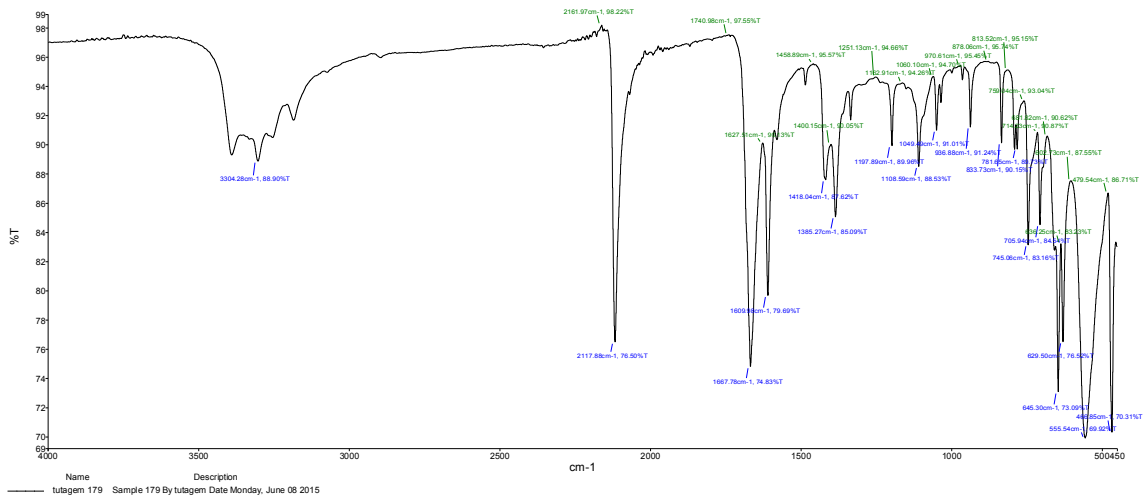
NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) ve NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dördümlü kompleks sistemlerinin IR spektrumları sırasıyla (Şekil 5.23), (Şekil 5.24), (Şekil 5.25), (Şekil 5.26), (Şekil 5.27), (Şekil 5.28) ve Tablo 5.4.'de verilmiştir



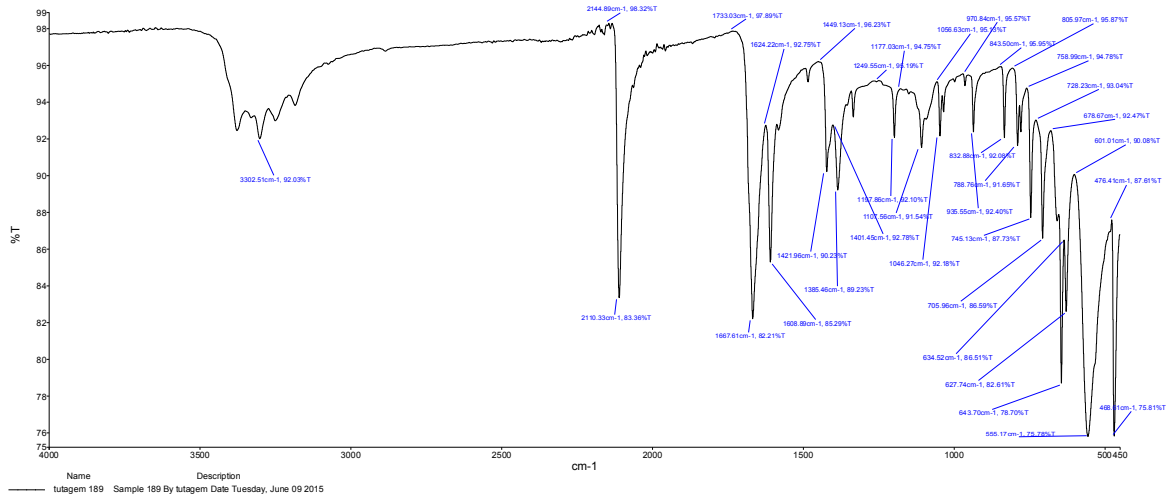
Şekil 5.23. NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu



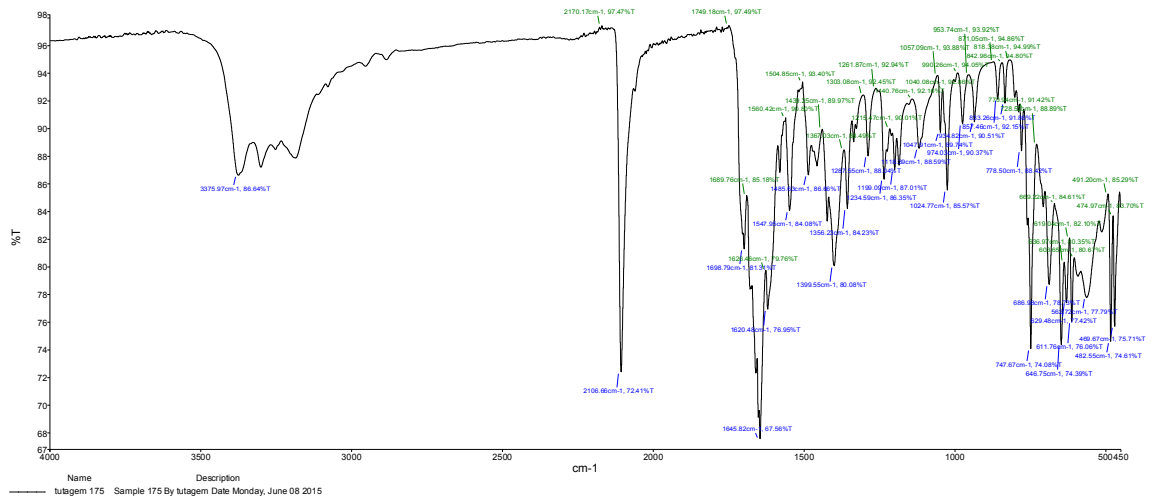
Şekil 5.24. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu



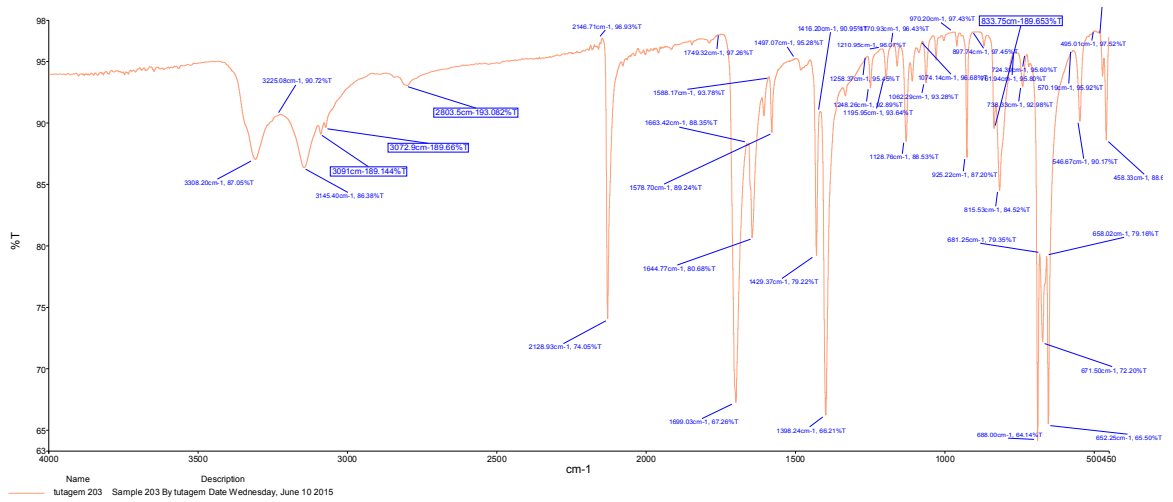
Şekil 5.25. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu



Şekil 5.26. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu



Şekil 5.27. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu



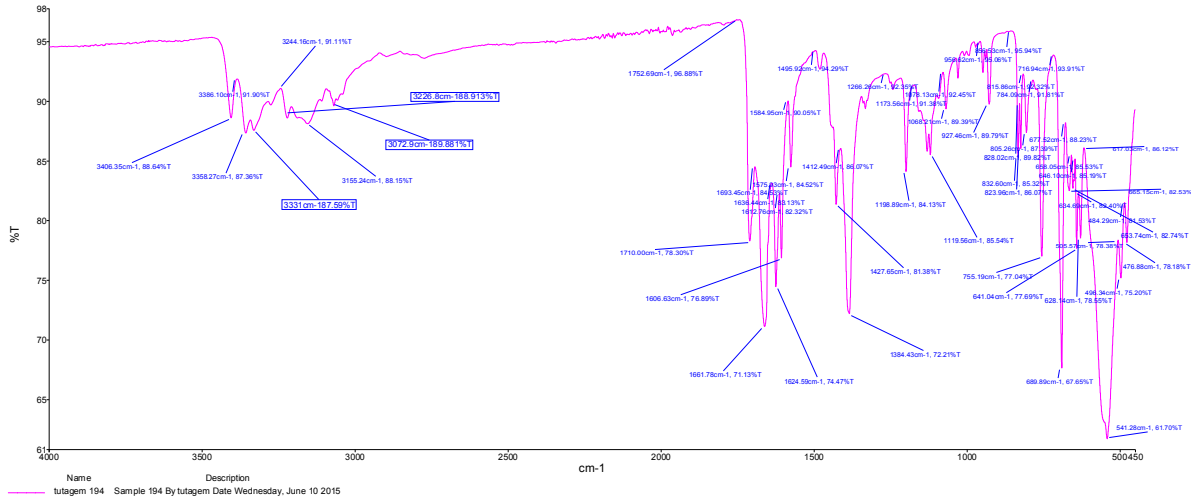
Şekil 5.28. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminin IR spektrumu

Tablo 5.4. Tek başına ligand (NA, CA, Teo, KSCN) ve metal (Co (II), Ni (II), Cu (II)) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrumları

Bileşik	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{SCN})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{MSCN})$
NA	3210.0	-	1680.0	1612.0	1542.0	1255.0	-	-	-
CA	-	-	1720.0	1658.0	1599.0	-	-	-	-
Teo	-	-	1717.0	1665.0	1560.0	-	-	-	-
KSCN	-	2048.0	-	-	-	-	-	-	-
1	3303.9	2117.8	1666.8	1626.7	1610.0	1251.6	714.1	555.8	466.8
2	3304.5	2117.8	1666.7	1627.6	1610.0	1250.4	714.2	556.3	466.0
3	3304.3	2117.9	1667.8	1627.5	1609.9	1251.1	714.2	555.5	466.9
4	3302.8	2110.3	1667.6	1624.2	1608.8	1249.5	728.2	555.2	468.8
5	3375.9	2106.6	1689.7	1626.4	1620.4	1261.8	728.5	562.7	469.6
6	3308.2	2128.9	1699.0	1644.7	1588.1	1258.3	724.3	546.6	458.3

Tablo 5.4 ve IR spektrumlarına göre 3210.0 cm^{-1} 'de gözlenen Nikotinamid [98, 99] için $\nu(\text{NH})$ frekansına ait pik, Co (II), Ni (II) ve Cu (II) dörtlü sistemdeki komplekslerinde $3302.8\text{-}3375.9 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında bir kayma vermektedir. Nikotinamid, kafein ve teofilinin 1680.0 cm^{-1} , 1720.0 cm^{-1} ve 1717.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C=O})$ titreşim frekanslarına ait pikler aynı komplekslerde $1666.7\text{-}1699.0 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında bir kayma vermektedir. Yine Nikotinamid, kafein ve teofilinin 1612.0 cm^{-1} , 1658.0 cm^{-1} , 1665.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C=N})$ titreşim frekanslarına ait pikler ile 1542.0 cm^{-1} , 1599.0 cm^{-1} , 1560.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C=C})$ titreşim frekanslarına ait pikler elde edilen dörtlü sistemdeki metal komplekslerinde sırasıyla $1624.2\text{-}1644.7 \text{ cm}^{-1}$ ve $1588.1\text{-}1620.4 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında kaymalar vermektedir. Nikotinamide ait 1255.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C-N})$ titreşim frekansını gösteren pik ise komplekslerde $1249.5\text{-}1261.8$ $1588.1\text{-}1620.4 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında bir kayma vermektedir. $\nu(\text{C=N})$ ve $\nu(\text{C-N})$ gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu, komplekslerin IR spektrumlarındaki $555.2\text{-}562.7 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında meydana gelen ve $\nu(\text{M-N})$ [100] titreşim frekansına ait olduğu düşünülen yeni piklerde desteklemektedir. Tüm bu sonuçlar, kafein ve teofilinin metallere N_9 [54] atomundan bağlandığını göstermektedir.

KSCN, 2048 cm^{-1} 'de $\nu(\text{CN})$ frekansından dolayı kuvvetli bir bant verir [98, 99]. Bu bant komplekslerin hepsinde gözlenmiş olup $2106.6\text{-}2128.9 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarına kaymıştır. $714.1\text{-}728.5 \text{ cm}^{-1}$ ve $458.3\text{-}469.6 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında gözlenen $\nu(\text{CS})$ ve $\nu(\text{MSCN})$



Şekil 5.31. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin IR spektrumu

Tablo 5.5. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrumları

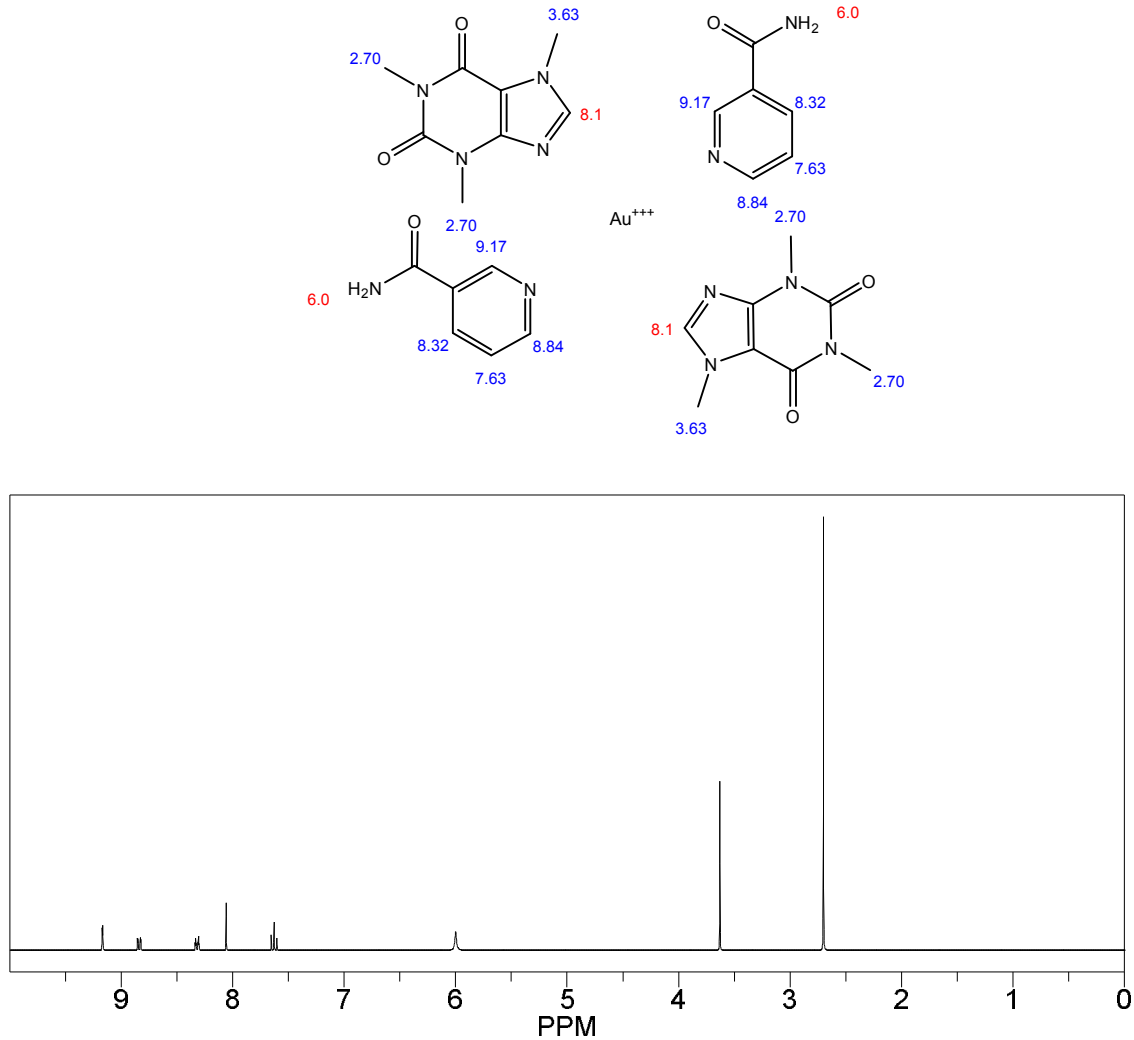
Bileşik	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
NA	3210.0	1680.0	1612.0	1542.0	1255.0	-
CA	-	1720.0	1658.0	1599.0	-	-
1	3347.1	1692.2	1603.8	1499.9	1221.7	597.3
2	3277.0	1706.1	1605.3	1584.8	1231.0	539.2
3	3244.2	1693.4	1606.6	1584.9	1266.3	541.4

Tablo 5.5 ve IR spektrumlarına göre 3210.0 cm^{-1} 'de gözlenen Nikotinamid [98, 99] için $\nu(\text{NH})$ frekansına ait pik, Au (III), Pt (II), Pd (II) üçlü sistemdeki komplekslerinde 3347.1 cm^{-1} , 3277.0 cm^{-1} ve 3244.2 cm^{-1} frekanslarında bir kayma vermektedir. Nikotinamid ve kafeinin 1680.0 cm^{-1} ve 1720.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim frekanslarına ait pikler aynı komplekslerde 1692.2 cm^{-1} , 1706.1 cm^{-1} ve 1693.4 cm^{-1} frekanslarında kaymalar vermektedir. Yine Nikotinamid ve kafeinin 1612.0 cm^{-1} , 1658.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekanslarına ait pikler ile 1542.0 cm^{-1} , 1599.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşim frekanslarına ait pikler elde edilen üçlü sistemdeki metal komplekslerinde sırasıyla 1603.8 cm^{-1} , 1605.3 cm^{-1} , 1606.6 cm^{-1} ve 1499.9 cm^{-1} , 1584.8 cm^{-1} , 1584.9 cm^{-1} frekanslarında kaymalar vermektedir. Nikotinamide ait 1255.0 cm^{-1} 'deki $\nu(\text{C}-\text{N})$ titreşim frekansını gösteren pik ise komplekslerde 1221.7 cm^{-1} , 1231.0 cm^{-1} ve 1266.3 cm^{-1} frekanslarında kaymalar vermektedir. $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu, komplekslerin IR spektrumlarındaki

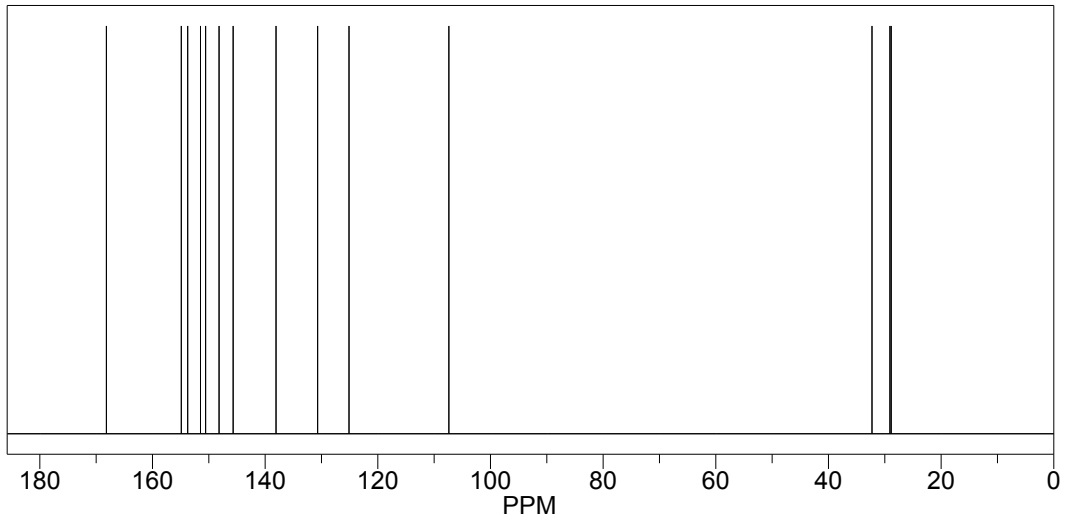
597.3 cm^{-1} , 539.2 cm^{-1} ve 541.4 cm^{-1} frekanslarında meydana gelen ve $\nu_{(\text{M-N})}$ [102] titreşim frekansına ait olduğu düşünülen yeni piklerde desteklemektedir. Tüm bu sonuçlar, kafeinin metallere N_9 [54] atomundan bağlandığını göstermektedir.

5.9. $\text{NA} + \text{CA} + \text{M}^{\text{x}+}$ ($\text{M}^{\text{x}+} = \text{Au (III)}, \text{Pt (II)}, \text{Pd (II)}$) üçlü kompleks sistemlerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarının analizi

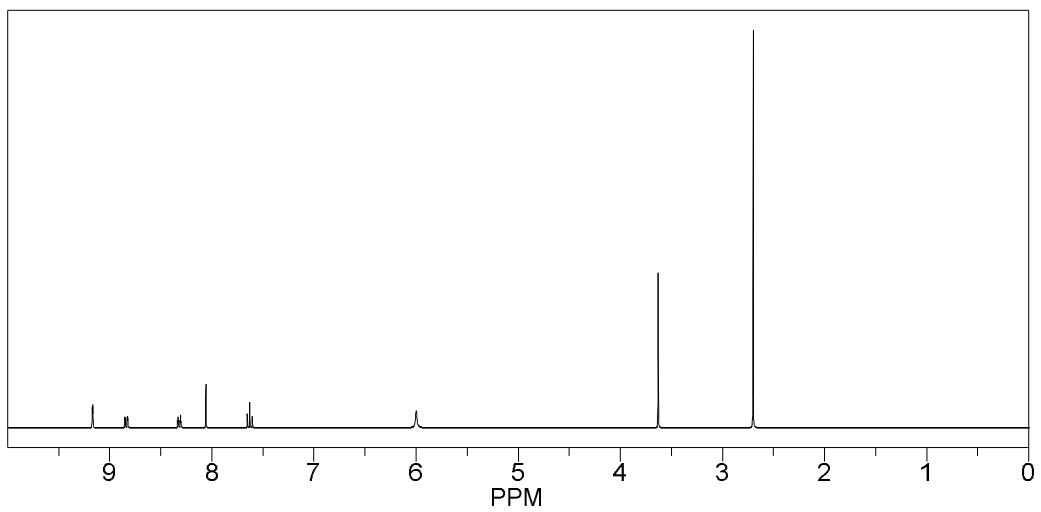
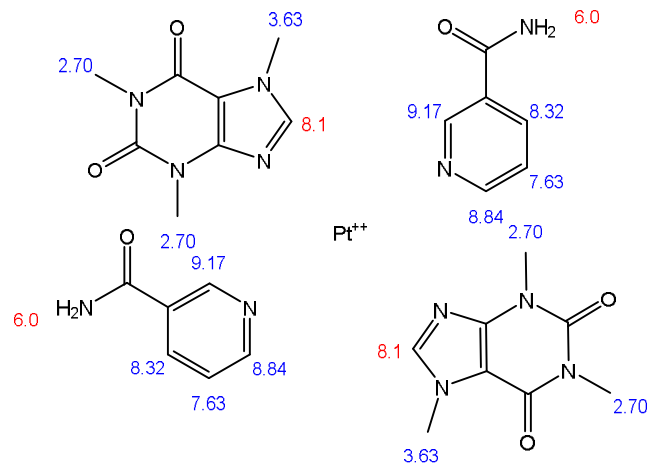
$\text{NA} + \text{CA} + \text{M}^{\text{x}+}$ ($\text{M}^{\text{x}+} = \text{Au (III)}, \text{Pt (II)}, \text{Pd (II)}$) üçlü kompleks sistemlerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla (Şekil 5.32), (Şekil 5.33), (Şekil 5.34), (Şekil 5.35), (Şekil 5.36), (Şekil 5.37)'de verilmiştir.



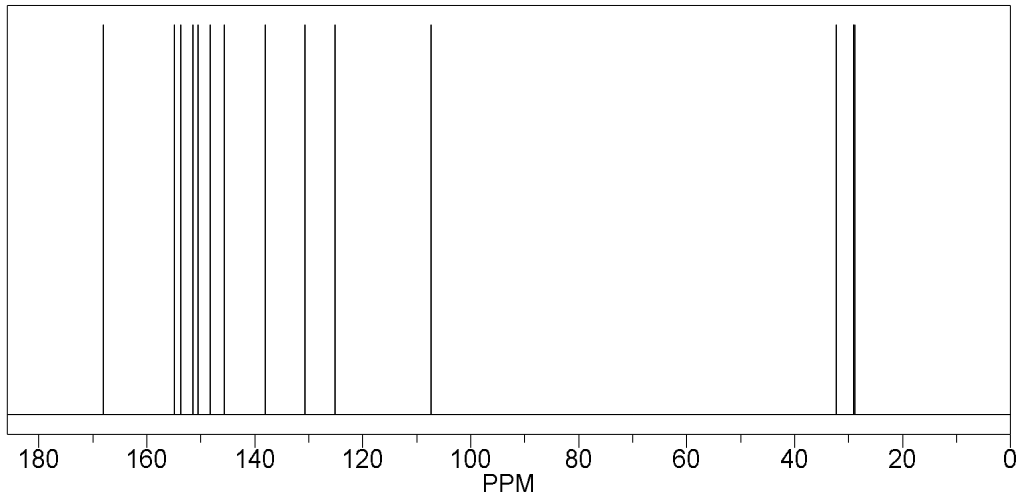
Şekil 5.32. $\text{NA} + \text{CA} + \text{Au (III)}$ üçlü sisteminin ^1H NMR spektrumu



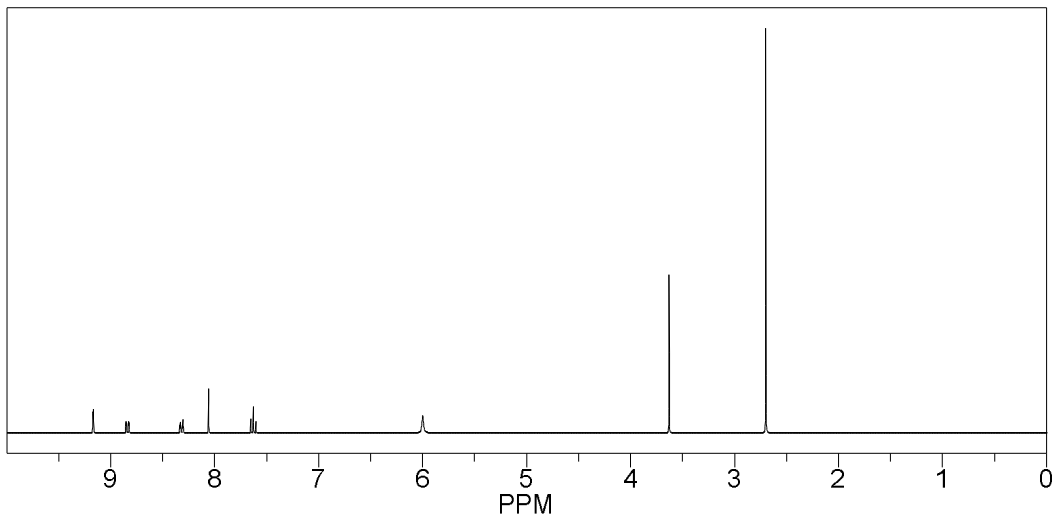
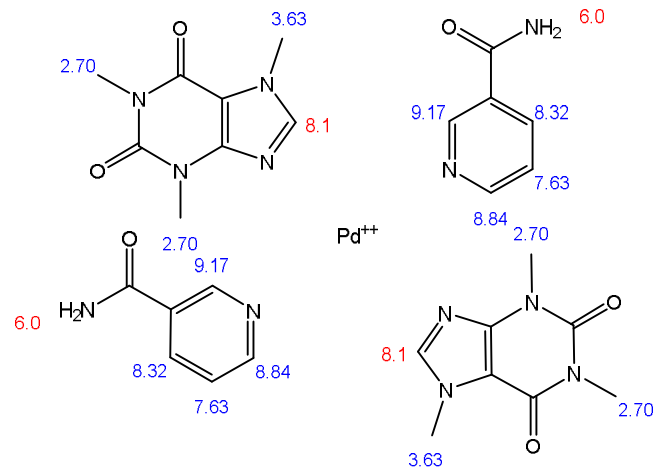
Şekil 5.33. NA + CA + Au (III) üçlü sisteminin ^{13}C NMR spektrumu



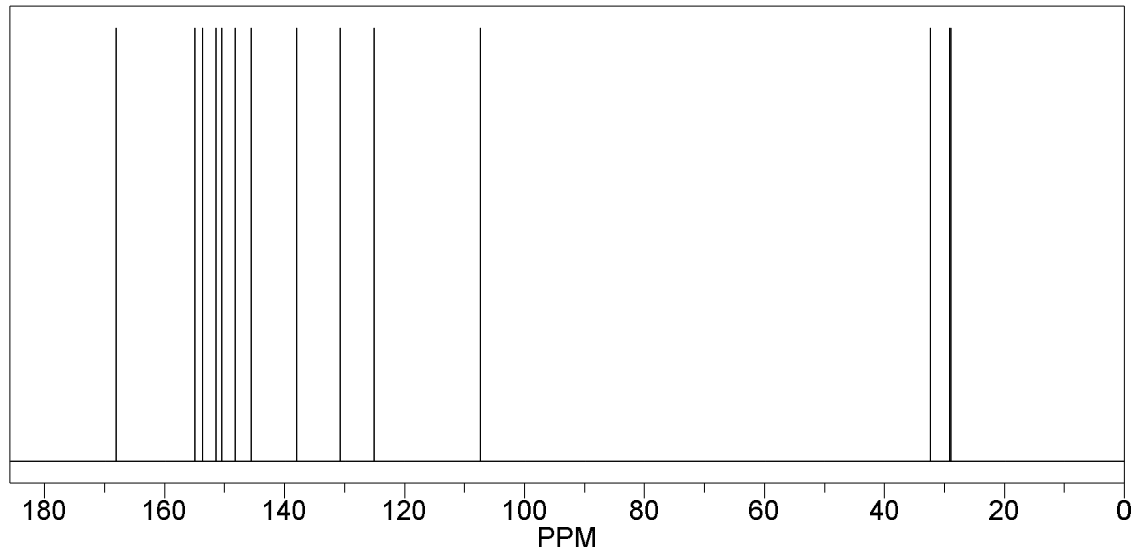
Şekil 5.34. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.35. NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.36. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.37. NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminin ^{13}C NMR spektrumu

Tüm bu spektrumlarda tek başına gözlenen değerler ile nikotinamid ve kafeinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları değerleri sırasıyla Tablo 5.6 ve Tablo 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.6. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin ^1H NMR (δ ,ppm) spektrumları

Bileşik	C ₂ -H	C ₄ -H	C ₅ -H	C ₆ -H	C ₈ -H	N ₁ - CH ₃	N ₃ - CH ₃	N ₇ - CH ₃	NH ₂
NA	7.76	8.48	7.55	8.36	-	-	-	-	5.14
CA	-	-	-	-	7.90	3.31	3.56	3.92	-
Au(III)Komp.	7.78	8.49	7.57	8.38	8.08	3.33	3.58	3.94	5.2
Pt(II) Komp.	7.79	8.51	7.58	8.40	8.12	3.34	3.59	3.95	5.2
Pd(II) Komp.	7.79	8.52	7.60	8.41	8.14	3.36	3.61	3.97	5.4

Tablo 5.7. Tek başına ligand (NA, CA) ve metal (Au (III), Pt (II), Pd (II)) komplekslerinin ¹³C NMR (δ,ppm) spektrumları

Bileşik	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	N ₁ - CH ₃	N ₃ - CH ₃	N ₇ - CH ₃
NA	144	139	127	132	149	170	-	-	-	-
CA	-	152	-	149	108	-	141	27.9	29.7	33.5
Au(III)Komp.	146 153	141	128 151	133 110	150	171	143	28.1	30.0	33.8
Pt(II) Komp.	148 154	142	130 152	135 111	152	173	144	28.1	30.1	33.9
Pd(II) Komp.	148 154	142	130 151	135 111	153	172	146	28.3	30.3	34.1

Tablo 5.5'e göre DMSO içinde nikotinamid ¹H NMR [55, 59] spektrumunda δ: 7.76 (s, 1H, C₂-H), 8.48 (d, 1H, C₄-H), 7.55 (d, 1H, C₅-H), 8.36 (d, 1H, C₆-H) ve 5.14 ppm (s, 2H, NH₂)'de proton yarımlama pikleri gözlenirken kafein δ: 3.31 (s, 3H, N₁-CH₃), 3.56 (s, 3H, N₃-CH₃), 3.92 (s, 3H, N₇-CH₃) ve 7.90 ppm (s, 1H, C₈-H)'de yarımlama pikleri vermektedir.

Elde edilen üçlü sistemdeki Au (III), Pt (II) ve Pd (II) komplekslerinin ¹H NMR spektrumları ve yine Tablo 5.5'e göre Au (III) kompleksinde δ: 7.78 (s, 1H, C₂-H), 8.49 (d, 1H, C₄-H), 7.57 (d, 1H, C₅-H), 8.38 (d, 1H, C₆-H), 8.08 ppm (s, 1H, C₈-H), 3.33 (s, 3H, N₁-CH₃), 3.58 (s, 3H, N₃-CH₃), 3.94 (s, 3H, N₇-CH₃) ve 5.20 ppm (s, 2H, NH₂); Pt (II) kompleksinde δ: 7.79 (s, 1H, C₂-H), 8.51 (d, 1H, C₄-H), 7.58 (d, 1H, C₅-H), 8.40 (d, 1H, C₆-H), 8.12 ppm (s, 1H, C₈-H), 3.34 (s, 3H, N₁-CH₃), 3.59 (s, 3H, N₃-CH₃), 3.95 (s, 3H, N₇-CH₃) ve 5.20 ppm (s, 2H, NH₂); Pd (II) kompleksinde ise δ: 7.79 (s, 1H, C₂-H), 8.52 (d, 1H, C₄-H), 7.60 (d, 1H, C₅-H), 8.41 (d, 1H, C₆-H), 8.14 ppm (s, 1H, C₈-H), 3.36 (s, 3H, N₁-CH₃), 3.61 (s, 3H, N₃-CH₃), 3.97 (s, 3H, N₇-CH₃) ve 5.40 ppm (s, 2H, NH₂) değerlerine sahip kaymalar gözlenmiştir.

Tablo 5.6'a göre nikotinamid ¹³C NMR spektrumunda δ: 149 (s, C₂), 139 (s, C₃), 127 (s, C₄), 132 (s, C₅), 149 (s, C₆), 170 ppm (s, C₇)'de pikler gözlenirken kafeinin ¹³C NMR spektrumunda δ: 152 (s, C₂), 149 (s, C₄), 108 (s, C₅), 155 (s, C₆), 141 (s, C₈), 27.9 (s, N₁-CH₃), 29.7 (s, N₃-CH₃) ve 33.5 ppm (s, N₇-CH₃)'de pikler gözlenmiştir.

Elde edilen üçlü sistemdeki Au (III), Pt (II) ve Pd (II) komplekslerinin ^1H NMR spektrumları ve yine Tablo 5.5'e göre Au (III) kompleksinde δ : 146 ve 153 (s, C₂), 141 (s, C₃), 128 ve 151 (s, C₄), 133 ve 110 (s, C₅), 150 ve 157 (s, C₆), 171 (s, C₇), 143 (s, C₈), 28.1 (s, N₁-CH₃), 30.0 (s, N₃-CH₃) ve 33.8 ppm (s, N₇-CH₃), Pt (II) kompleksinde δ : 148 ve 154 (s, C₂), 142 (s, C₃), 130 ve 152 (s, C₄), 135 ve 111 (s, C₅), 152 ve 158 (s, C₆), 173 (s, C₇), 144 (s, C₈), 28.1 (s, N₁-CH₃), 30.1 (s, N₃-CH₃) ve 33.9 ppm (s, N₇-CH₃), Pd (II) kompleksinde ise δ : 148 ve 154 (s, C₂), 142 (s, C₃), 130 ve 151 (s, C₄), 135 ve 111 (s, C₅), 153 ve 159 (s, C₆), 172 (s, C₇), 146 (s, C₈), 28.3 (s, N₁-CH₃), 30.3 (s, N₃-CH₃) ve 34.1 ppm (s, N₇-CH₃) olacak şekilde herbirinde toplam 14'er adet pikler gözlenmiştir.

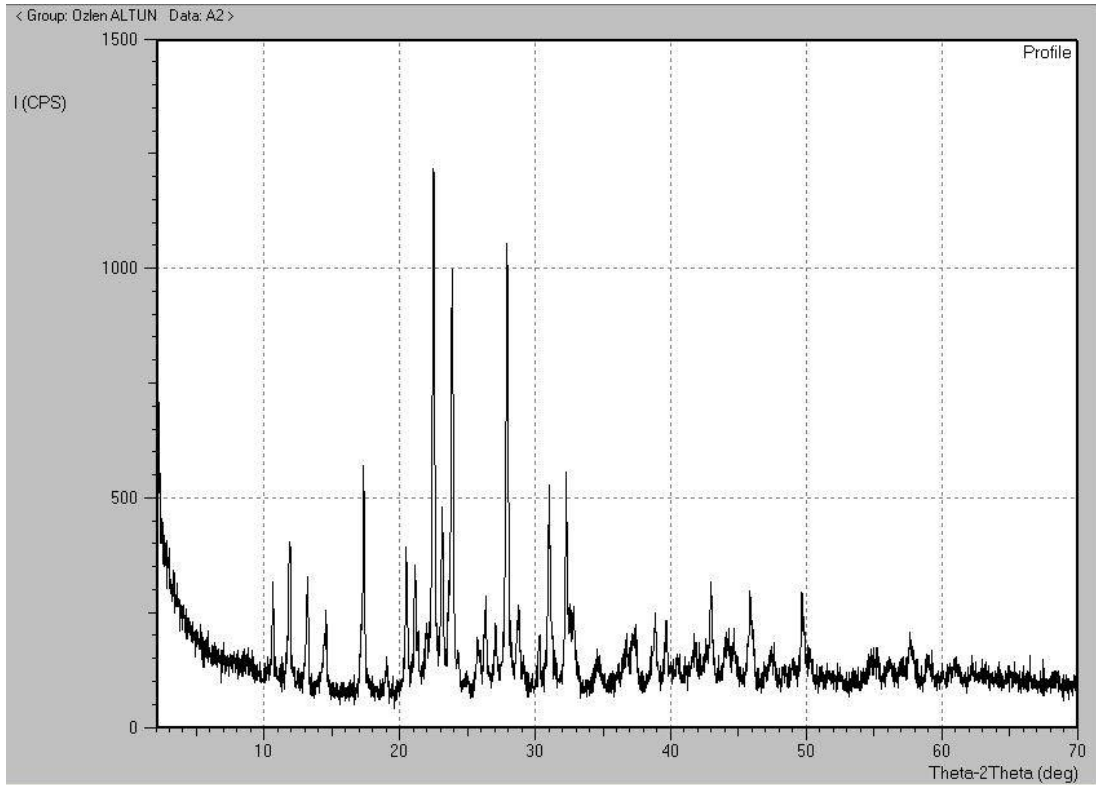
Tüm ^1H ve ^{13}C NMR sonuçlarına göre elde edilen komplekslerde küçükte olsa kaymalar olmaktadır. Bu kaymalar, nikotinamit ve kafeinin N₉ and N₁ atomlarından Au (III), Pt (II) ve Pd (II) iyonlarına koordine olduğunu desteklemektedir [55, 59].

5.10. NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu), NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörtlü kompleks sistemleri ile NA + CA + M^{x+} (M^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin XRD-PATTERN spektrumlarının analizi [103]

Shimadzu XRD-6000 X-ışınları Difraksiyon Cihazı kullanılarak NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) (sırasıyla Tablo 5.8, Şekil 5.38, Tablo 5.9, Şekil 5.39, Tablo 5.10, Şekil 5.40), NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) (sırasıyla Tablo 5.11, Şekil 5.41, Tablo 5.12, Şekil 5.42, Tablo 5.13, Şekil 5.43)dörtlü kompleks sistemleri ile NA + CA + M^{x+} (M^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) (sırasıyla Tablo 5.14, Şekil 5.44, Tablo 5.15, Şekil 5.45, Tablo 5.16, Şekil 5.46) üçlü kompleks sistemlerinin XRD Pattern analizleri yapıldı.

Tablo 5.8. NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

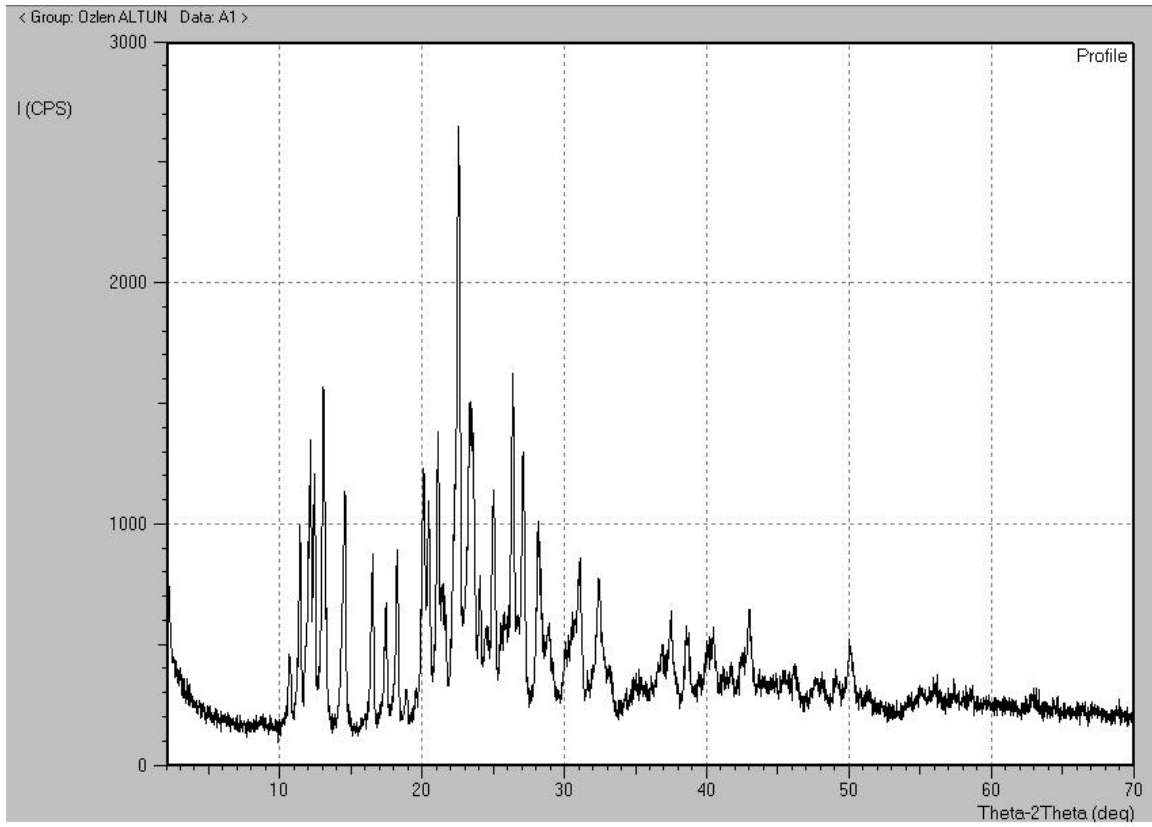
Strongeast peak no	2 θ (deg)	d (A)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
1	10.6274	8.31780	13	0.28910	42	606
2	11.8503	7.46204	25	0.31660	82	1320
3	13.1533	6.72561	17	0.30670	57	893
5	17.2793	5.12194	37	0.32440	123	2118
7	20.4737	4.33440	22	0.31250	74	1198
11	22.4790	3.95207	100	0.31590	332	5098
13	23.8355	3.73013	75	0.33510	250	4441
18	27.8986	3.19543	86	0.31850	286	4741
22	31.0091	2.88162	36	0.34170	121	2328
23	32.2915	2.77005	37	0.35300	123	907



Şekil 5.38. NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.9. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

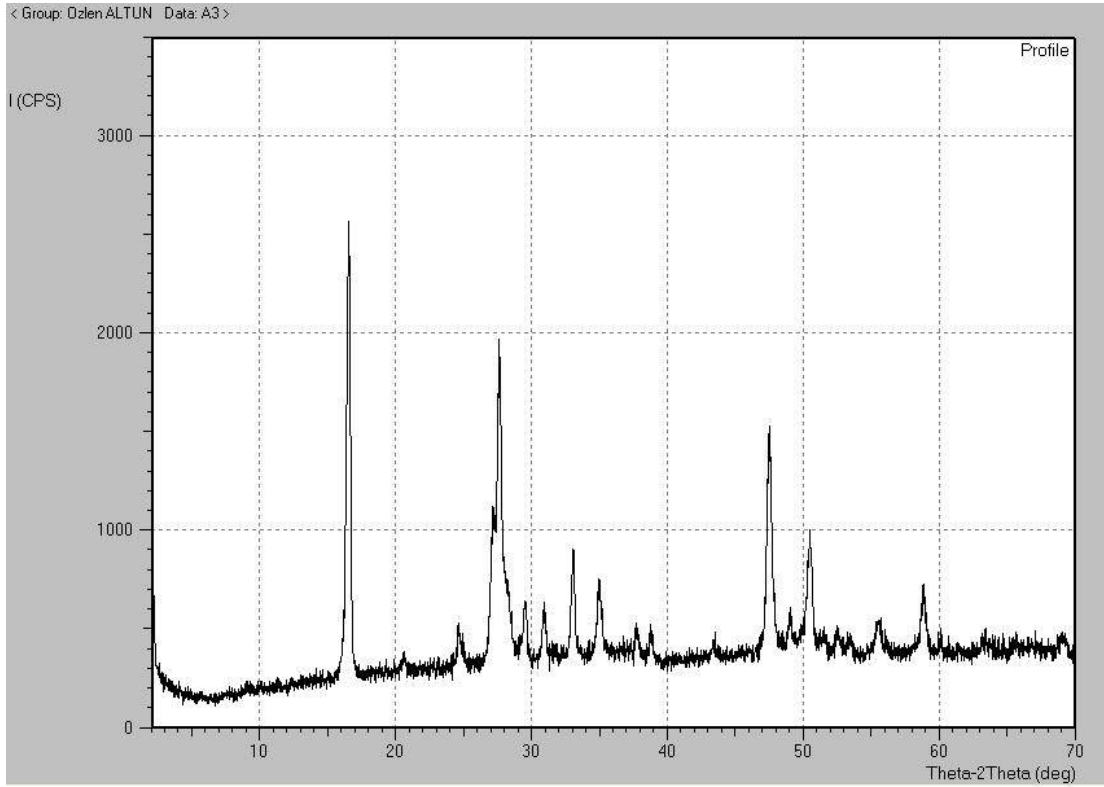
Strongeast peak no	2 θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integ.Intensity (counts)
2	11.4021	7.75433	32	0.21200	284	3456
5	12.4200	7.12101	42	0.18980	379	3866
7	14.0800	6.28497	4	0.14000	32	451
9	16.4845	5.37323	27	0.22570	242	3233
10	17.4289	5.08415	21	0.23790	185	2693
11	18.8798	4.86543	29	0.22050	261	3259
16	21.4200	4.14501	19	0.00000	168	0
19	22.5388	3.94172	100	0.25380	897	12583
24	25.5200	3.48761	7	0.17640	64	1049
26	26.3473	3.37995	56	0.24070	505	8779
27	27.0784	3.29033	42	0.25960	379	6149



Şekil 5.39. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.10. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

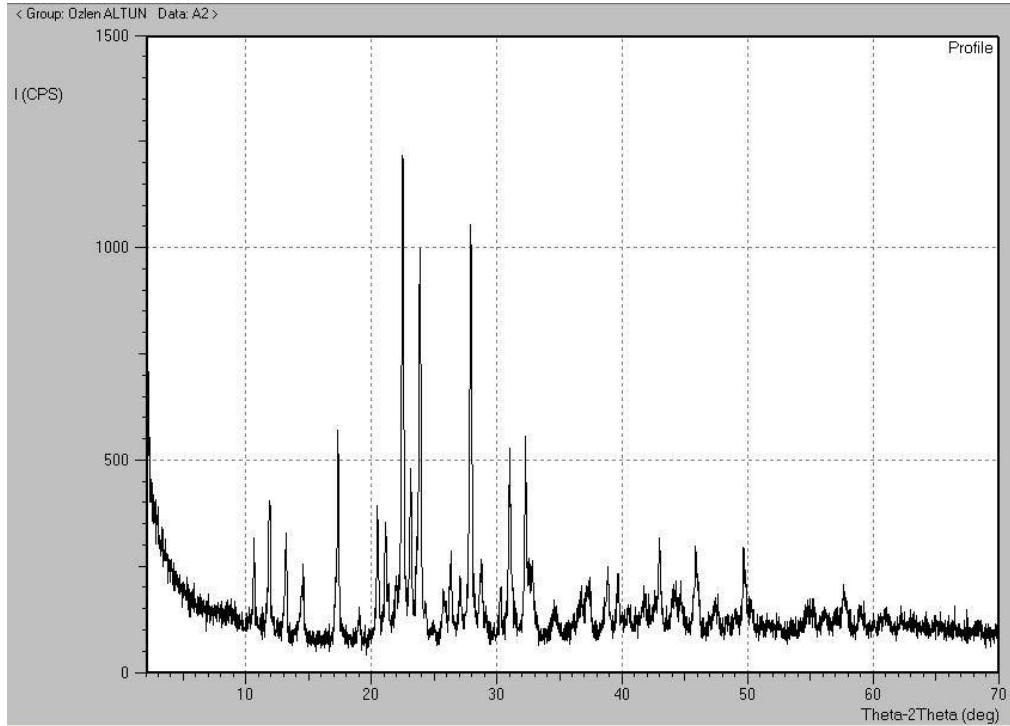
Strongeas peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
2	16.5246	5.36028	100	0.33510	880	16374
7	27.6015	3.22914	72	0.40810	633	11711
12	33.0423	2.70880	25	0.29300	219	3954
17	47.4688	1.91380	51	0.38110	449	10021



Şekil 5.40. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.11. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

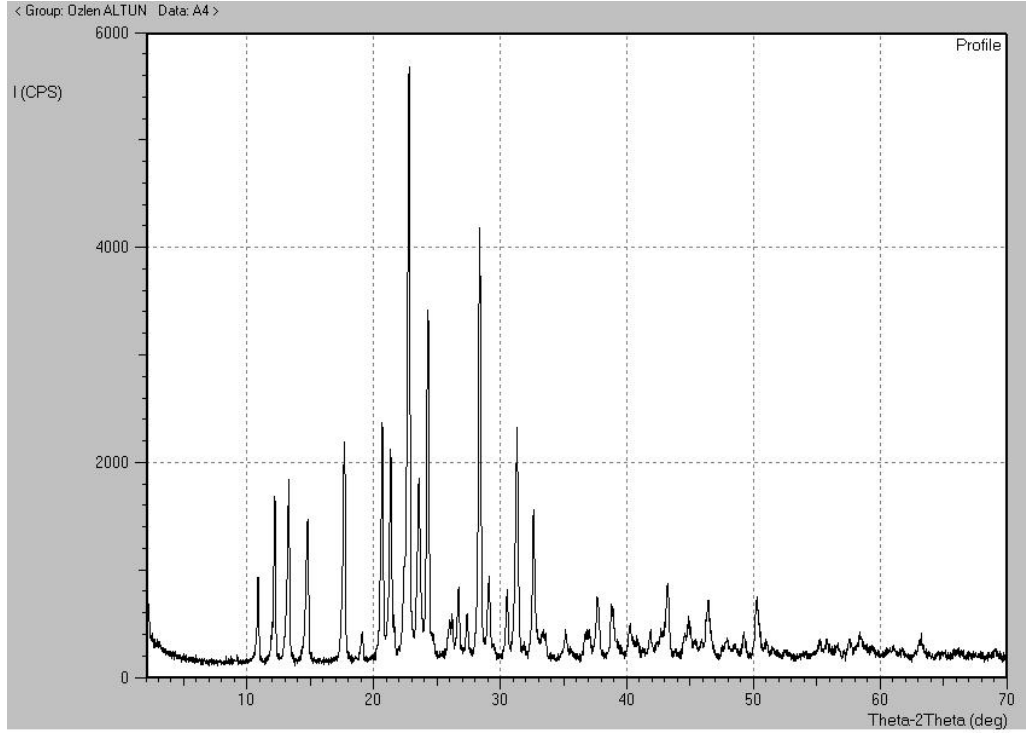
Strongeast peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
2	11.4021	7.75433	32	0.21200	284	3456
5	12.4200	7.12101	42	0.18980	379	3866
7	14.0800	6.28497	4	0.14000	32	451
9	16.4845	5.37323	27	0.22570	242	3233
10	17.4289	5.08415	21	0.23790	185	2693
11	18.8798	4.86543	29	0.22050	261	3259
16	21.4200	4.14501	19	0.00000	168	0
19	22.5388	3.94172	100	0.25380	897	12583
24	25.5200	3.48761	7	0.17640	64	1049
26	26.3473	3.37995	56	0.24070	505	8779
27	27.0784	3.29033	42	0.25960	379	6149



Şekil 5.41. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.12. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

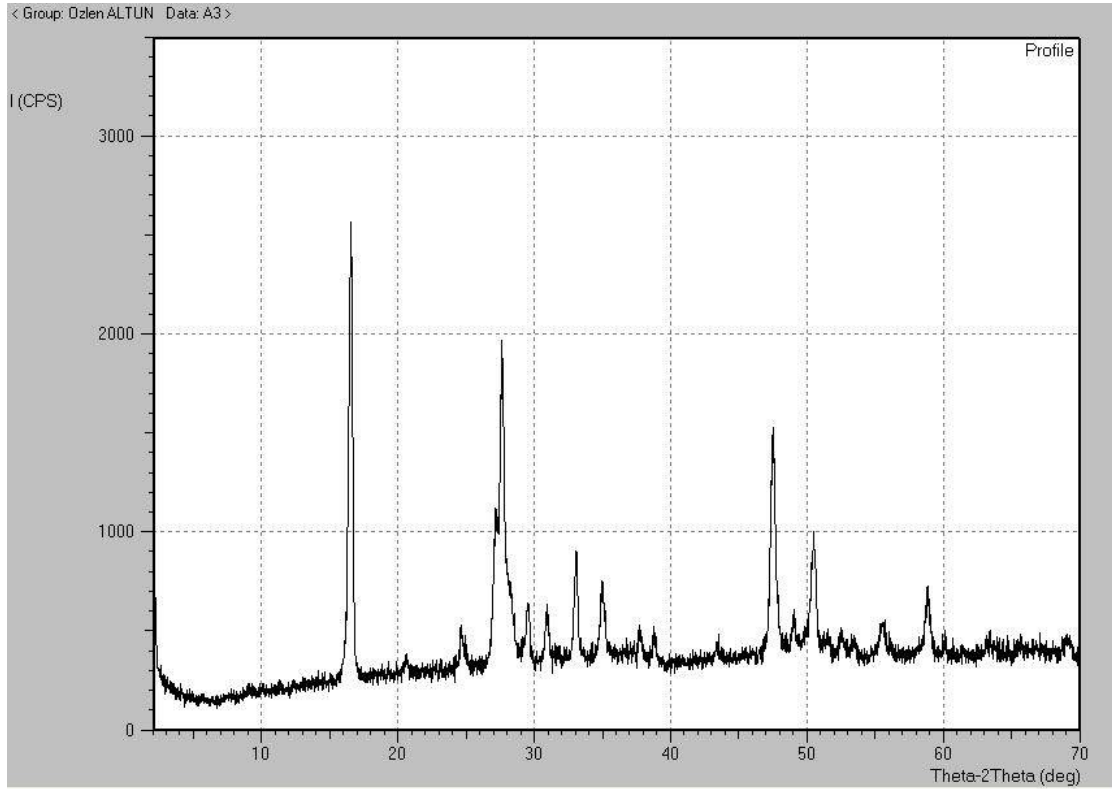
Strongeast peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integ.Intensity (counts)
2	11.8800	7.44345	3	0.16000	71	1242
3	12.1740	7.26435	27	0.18810	571	5673
4	13.2513	6.67609	29	0.23040	613	8423
5	14.7385	6.00561	24	0.23700	520	7314
6	17.6523	5.02031	37	0.21520	792	10286
8	20.6520	4.29738	39	0.20810	830	9806
9	21.0200	4.22297	5	0.22400	98	1706
13	22.7508	3.90546	100	0.22040	2150	26127
15	24.2643	3.66518	59	0.19420	1273	13172
21	28.3542	3.14511	74	0.19560	1590	18326
24	31.2861	2.85674	39	0.23410	842	12046
25	32.6118	2.74357	26	0.21010	555	6773



Şekil 5.42. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.13. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

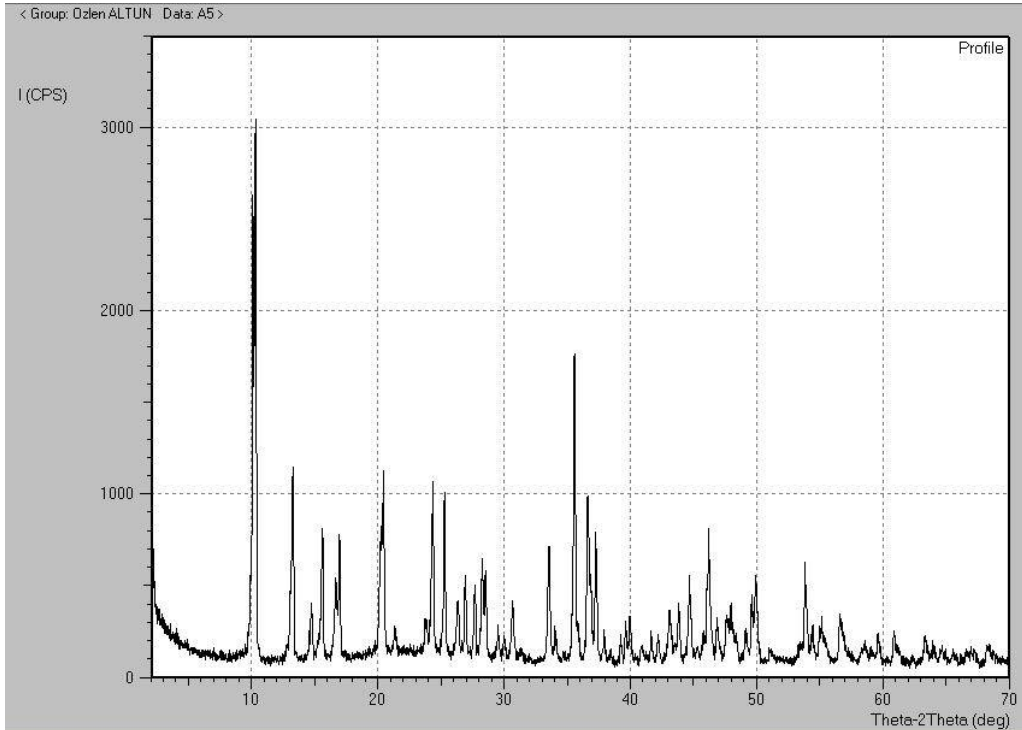
Strongeast peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
2	16.5246	5.36028	100	0.33510	880	16374
7	27.6015	3.22914	72	0.40810	633	11711
12	33.0423	2.70880	25	0.29300	219	3954
17	47.4688	1.91380	51	0.38110	449	10021



Şekil 5.43. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.14. NA + CA + Au (III) üçlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

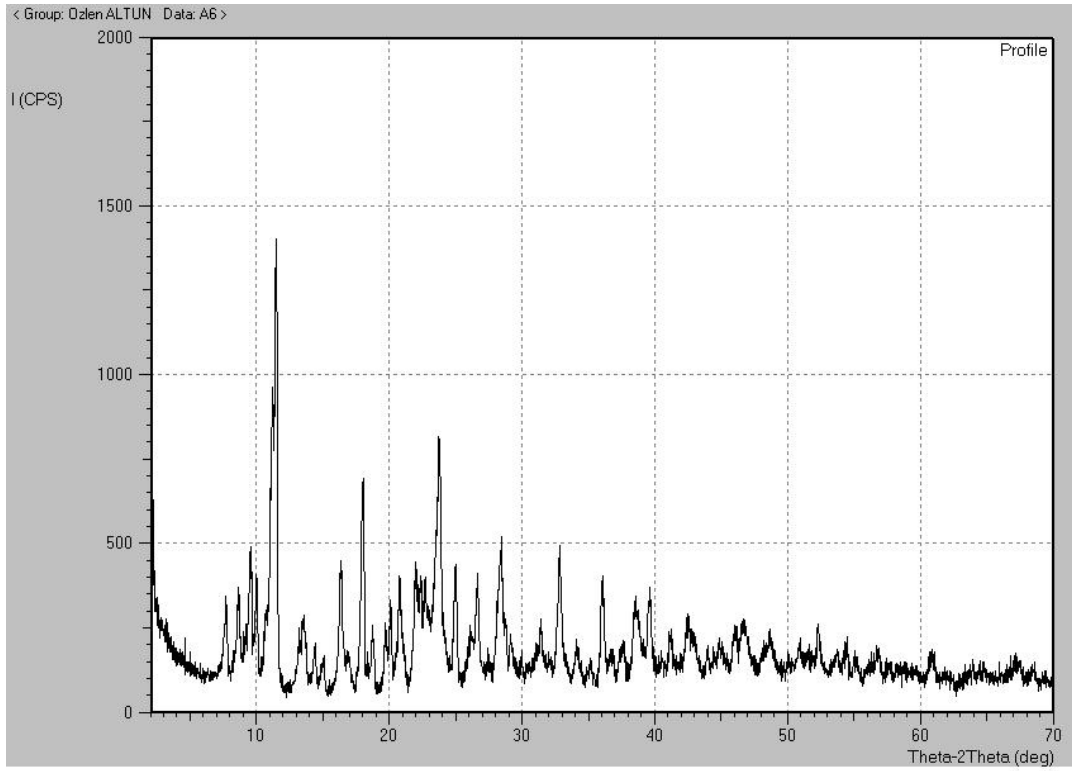
Strongeas peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
1	10.2011	8.66442	100	0.38810	947	1242
2	13.2255	6.68906	37	0.26620	349	5673
4	15.5758	5.68460	24	0.23540	227	8423
6	16.9400	5.22976	22	0.23340	206	7314
7	20.3280	4.36514	34	0.41390	321	10286
10	24.3123	3.65805	32	0.23480	307	9806
11	25.2565	3.52339	28	0.22290	269	1706
13	26.9073	3.31086	15	0.21250	139	26127
20	33.5252	2.67088	26	0.23340	243	9786
23	35.8669	2.50169	6	0.18040	55	13172
25	37.2506	2.41188	25	0.22950	238	18326



Şekil 5.44. NA + CA + Au (III) üçlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.15. NA + CA + Pt (II) üçlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

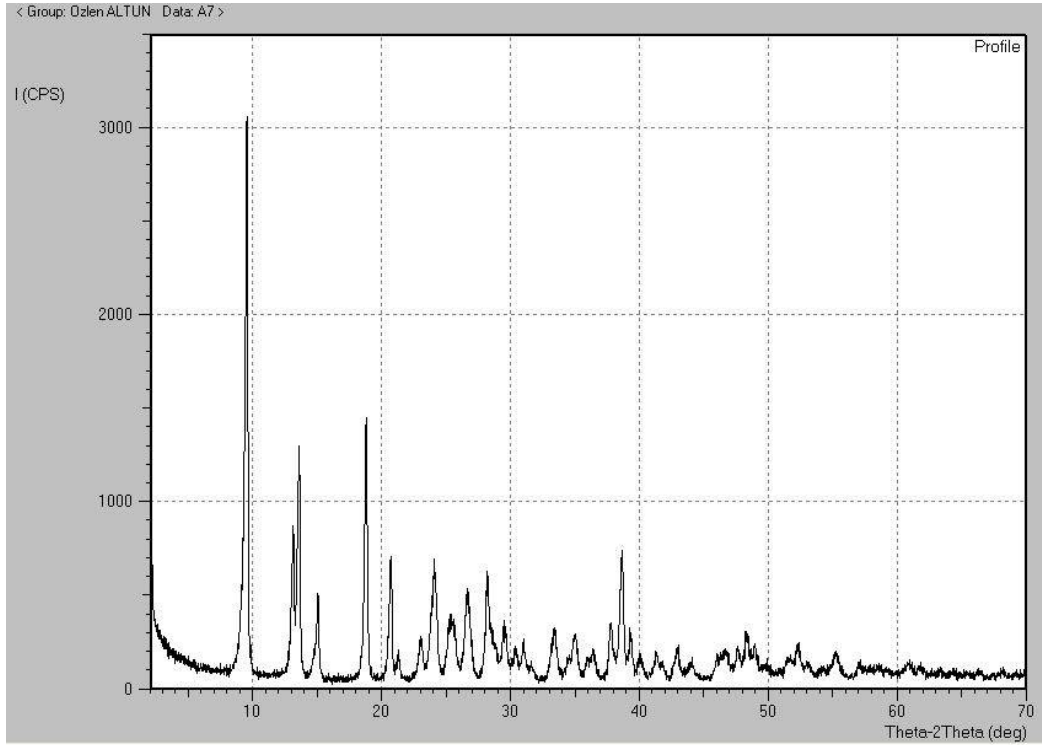
Strongeast peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
6	11.3239	7.80771	100	0.54780	440	11393
10	16.3412	5.42003	30	0.36250	130	2638
12	17.9616	4.93455	49	0.32120	214	3807
18	23.6756	3.75496	57	0.49120	252	8361
23	28.3374	3.14694	29	0.46910	128	3419
27	32.8001	2.72825	28	0.35630	123	2449



Şekil 5.45. NA + CA + Pt (II) üçlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

Tablo 5.16. NA + CA + Pd (II) üçlü sistemine ait XRD-Pattern değerleri

Strongeas peak no	2θ (deg)	d (Å)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
3	9.5202	9.30202	100	0.23900	1176	15029
4	13.1071	6.74922	25	0.26290	294	4674
5	13.5500	6.52959	41	0.25630	477	6551
7	18.3800	4.82135	3	0.16000	35	697
9	20.6743	4.29280	22	0.24780	262	3761
13	24.0415	3.69864	19	0.46580	220	4450
31	38.6023	2.33048	23	0.28460	270	4601



Şekil 5.46. NA + CA + Pd (II) üçlü sistemine ait XRD-Pattern grafiği

XRD –Pattern analiz sonuçlarına göre NA + CA + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminde 5-50 °C sıcaklı aralığında 20 değęerlerine karşı gelen 10 adet, NA + CA + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminde 11 adet, NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminde 4 adet, NA + Teo + KSCN + Co (II) dörütlü sisteminde 11 adet, NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörütlü sisteminde 12 adet ve NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörütlü sisteminde ise 4 adet şiddetli pik tespit edilmiştir. Bragg denklemi kullanılarak bu değęerlere karşı gelen şiddetli piklerin pozisyonlarından hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar (d), Tablo 5.8-13’de görülmektedir. Tüm bu değęerler Bravais örgü sistemlerinden kübik kristal sisteme uymaktadır ve tetragonal sistemi desteklemektedir. Sonuç olarak kafein ve teofilinin nikotinamid Co (II), Ni (II) and Cu (II) ile verdikleri dörütlü sistemlerinin geometrisi Jahn Teller etkisine uğramış bozuk octahedral yapıdır.

Aynı şekilde NA + CA + Au (III) üçlü sisteminde 5-50 °C sıcaklık aralığında 20 değęerlerine karşı gelen 11 adet, NA + CA + Pt (II) üçlü sisteminde 6 adet ve NA + CA + Pd (II) üçlü sisteminde ise 7 adet şiddetli pik tespit edilmiştir. Bragg denklemi kullanılarak bu değęerlere karşı gelen şiddetli piklerin pozisyonlarından hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar (d), Tablo 5.14-16’da görülmektedir. Tüm bu değęerler Bravais örgü sistemlerinden kübik kristal sisteme uymaktadır ve tetragonal sistemi desteklemektedir. Sonuç olarak kafein ve nikotinamid Au (III), Pt (II) and Pd (II) ile verdikleri üçlü sistemlerinin geometrisi Jahn Teller etkisine uğramış kare düzlem yapıdır.

5.11. NA + CA + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu), NA + Teo + KSCN + M²⁺ (M²⁺ = Co, Ni, Cu) dörütlü kompleks sistemleri ile NA + CA + M^{x+} (M^{x+} = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü kompleks sistemlerinin TG-DTA spektrumlarının analizi [100]

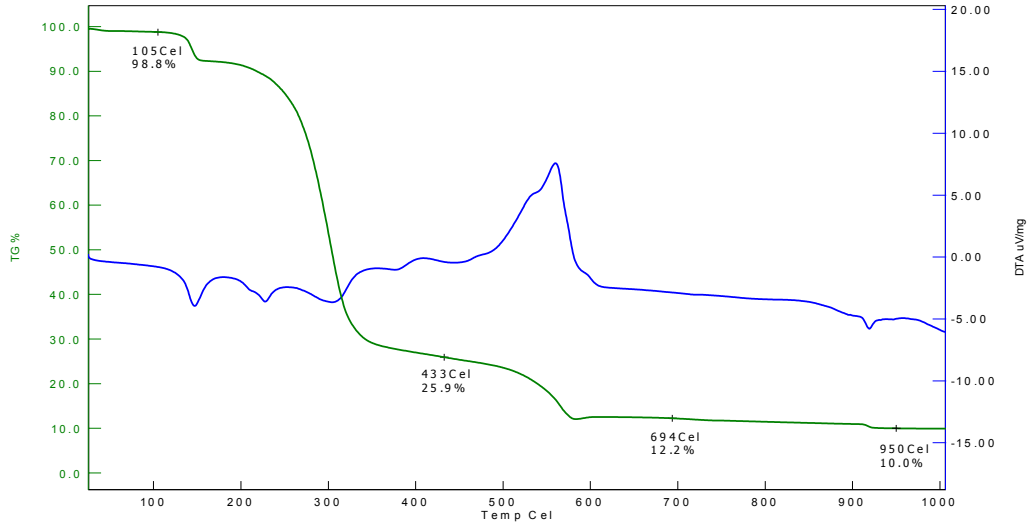
Elde edilen dörütlü sistemdeki Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinden yeterli miktarlarda krozelere konularak TG cihazıyla azot gazı altında 25-1200 °C sıcaklık aralığında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarlarındaki değışme elde edilen her bir kompleks için (Şekil 5.47), (Şekil 5.48), (Şekil 5.49), (Şekil 5.50), (Şekil 5.51), (Şekil 5.52), (Şekil 5.53), (Şekil 5.54), (Şekil 5.55),ve Tablo 5.17’de verilmiştir.

Tablo 5.17. Metal komplekslerin TG-DTA sonuçları

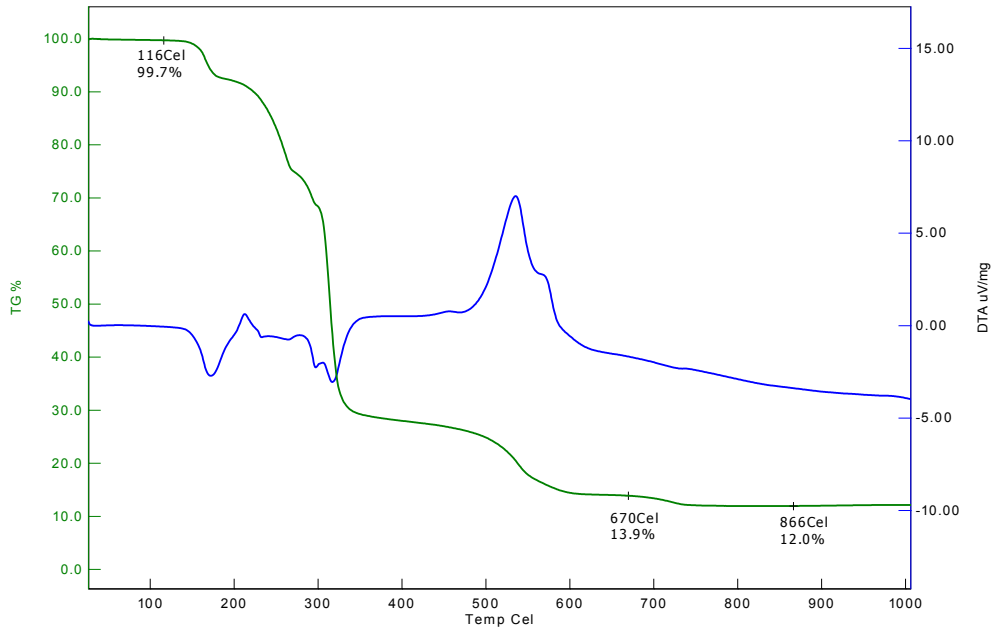
Bileşik	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ürün (%)
1	25-200	11.79	200-700	78.21	700-950	10.00 CoO
2	25-200	11.79	200-800	76.21	900-999	12.00 NiO
3	25-200	4.24	200-800	81.86	800-950	13.90 CuO
4	25-200	12.17	200-500	81.03	500-750	6.80 CoO
5	25-200	12.16	200-600	76.04	600-800	11.80 NiO
6	25-200	4.39	200-850	81.71	850-950	13.90 CuO
7	25-200	3.71	200-600	64.59	600-900	31.70 Au
8	25-200	-	25-600	62.90	600-900	37.10 PtO
9	25-200	-	25-600	90.50	600-900	9.50 PdO

Tablo 5.17 ve TG-DTA şekillerine göre, kristal suyu içeren 1’den 7’ye kadar olan Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Au (III) komplekslerinde, 25-200 °C sıcaklık aralığında en alt 3.71 % ve en üst 12.17 % olmak üzere endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Bu kayıplar komplekslerin içermiş oldukları sularını kaybettiğini gösterir. Aynı komplekslerde 200-850 °C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak en alt 64.59 % ve en üst 81.86 % olmak üzere organik kısımlar parçalanmaktadır. Son olarak 500 °C’ın üstündeki sıcaklıkta 6.80 % CoO, 600 °C’ın üstündeki sıcaklıkta 11.80 % NiO, 31.70 % Au, 700 °C’ın üstündeki sıcaklıkta 10.00 % CoO, 800 °C’ın üstündeki sıcaklıkta 13.90 %, 900 °C’ın üstündeki sıcaklıkta 12.00 % NiO kalmaktadır. 8 ve 9 numaralı Pt (II) ve Pd (II) kompleksleri kristal suyu içermediğinden ilk 25-200°C sıcaklık aralığında bir nem kaybı görülmemiştir. Her iki

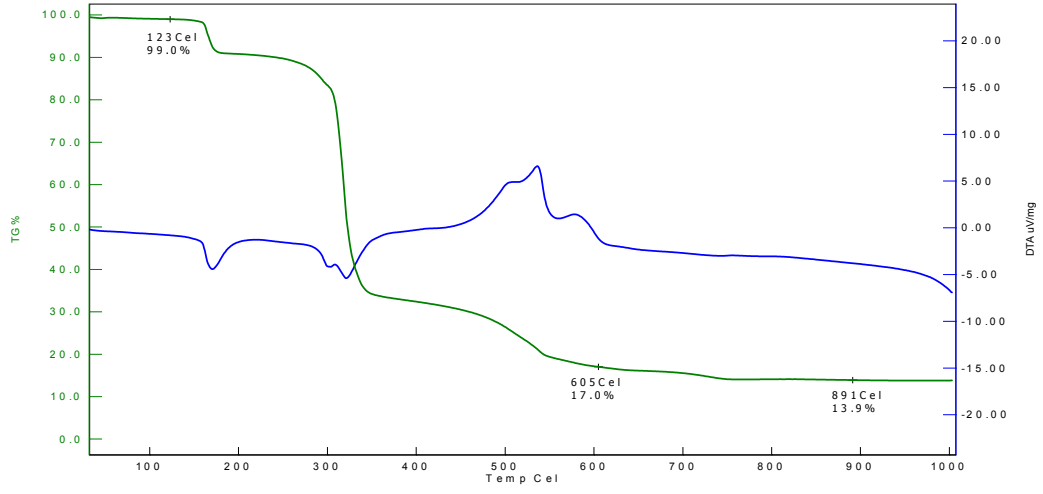
komplekste 25-600 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak 62.90 % ve 90.50 % şeklinde organik kısımlar parçalanırken 600 °C'ın üstündeki sıcaklıklarda 37.10 % PtO, 9.50 % PdO kalmıştır. Tüm bu sonuçlar, 1'den 7'ye kadar olan komplekslerin Kristal suyu içerdiğini 8 ve 9 numaralı komplekslerin içermediğini ayrıca tüm komplekslerde 1:2 (Metal:Ligand) şeklinde bir bağlanmanın söz konusu olduğunu göstermektedir.



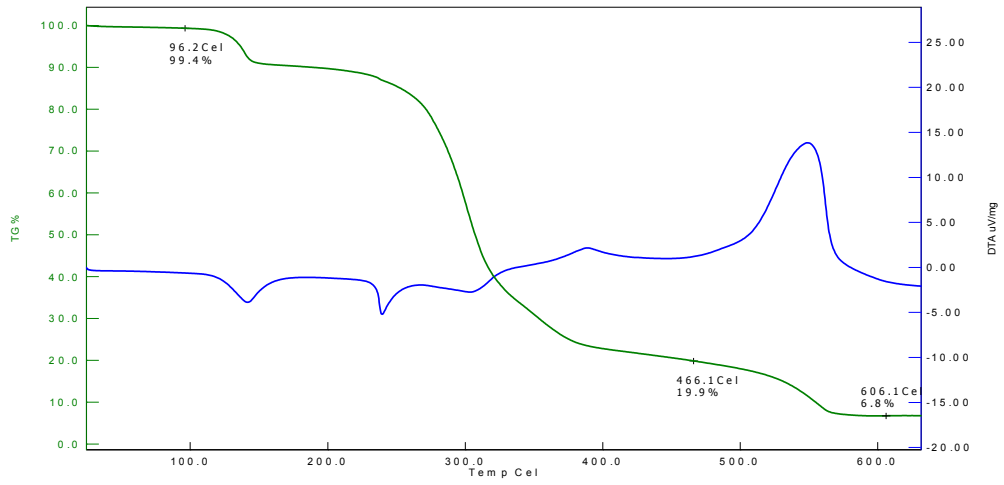
Şekil 5.47. NA + CA + KSCN + Co (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği



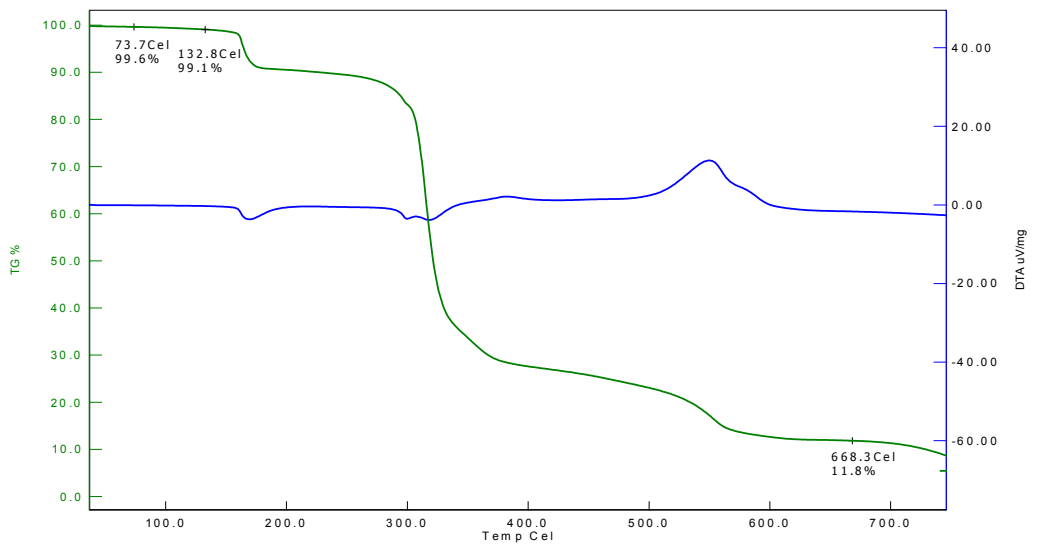
Şekil 5.48. NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtlü sistemine ait TG-DTA grafiği



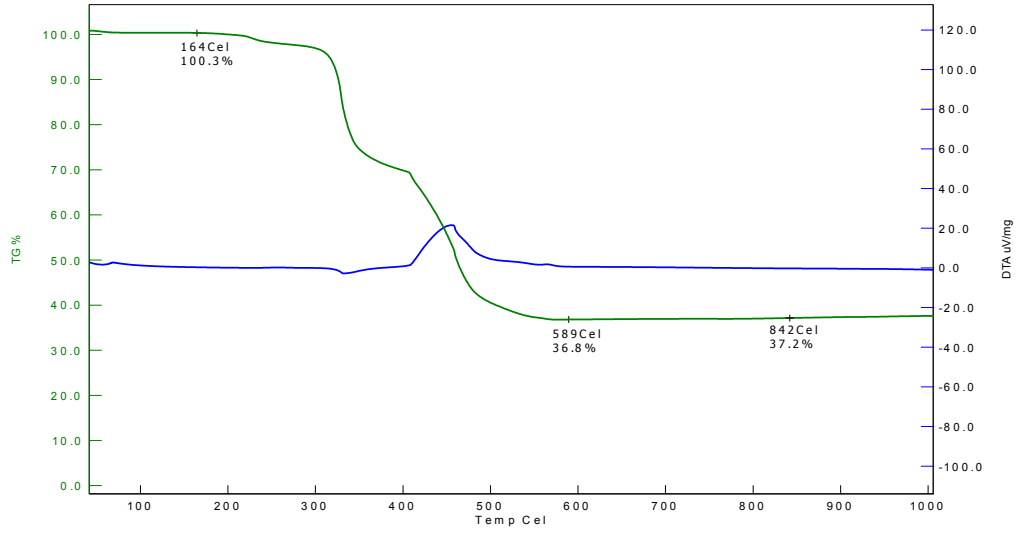
Şekil 5.49. NA + CA + KSCN + Cu (II) dörütlü sistemine ait TG-DTA grafiği



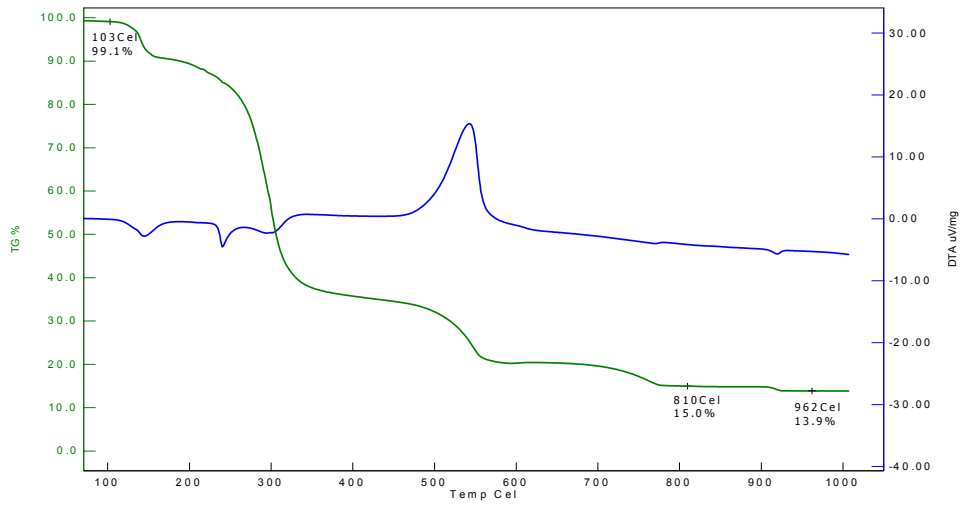
Şekil 5.50. NA + Teo + KSCN + Co (II) dörütlü sistemine ait TG-DTA grafiği



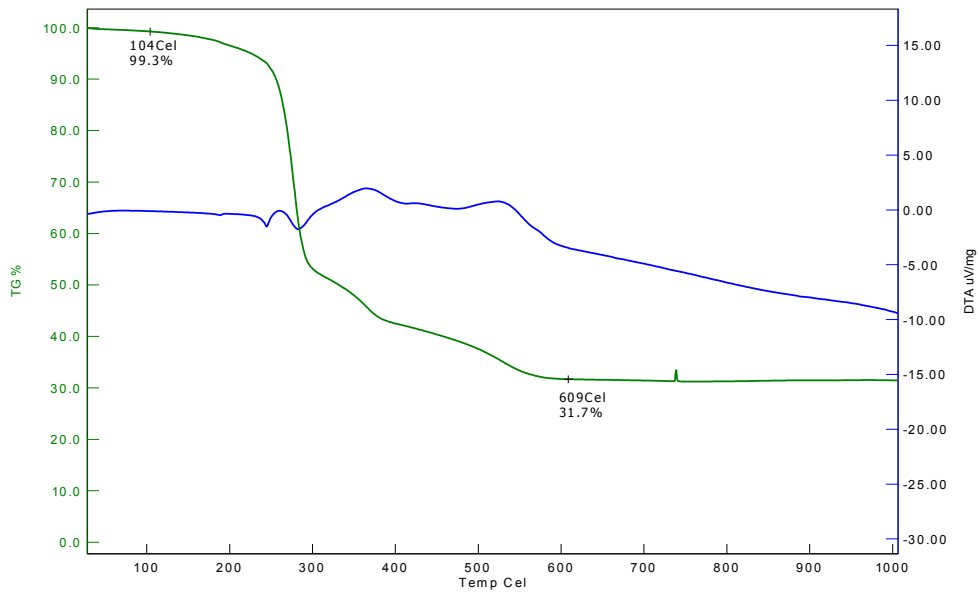
Şekil 5.51. NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörütlü sistemine ait TG-DTA grafiği



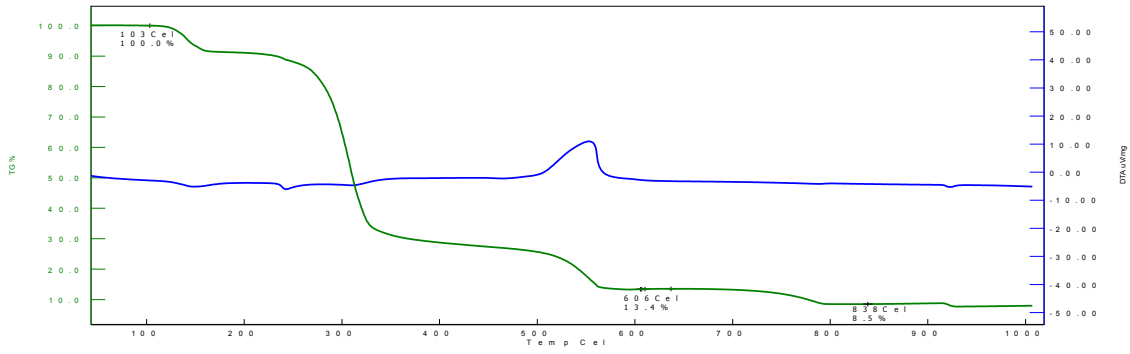
Şekil 5.52. NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörütlü sistemine ait TG-DTA grafiği



Şekil 5.53. NA + CA + Au (III) üçlü sistemine ait TG-DTA grafiği



Şekil 5.54. NA + CA + Pt (II) üçlü sistemine ait TG-DTA grafiği



Şekil 5.55. NA + CA+ Pd (II) üçlü sistemine ait TG-DTA grafiği

5.12. Sürekli değişim (Job yöntemi) ve eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemlerini kullanılarak sentezlenen kompleks bileşiklerin kararlılık sabitlerinin bulunması

Sentezlenen tüm komplekslerde metal:ligand oranı 1:2'dir. Sürekli değişim (Job yöntemi) ve eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemlerine (2.15.1. ve 2.15.2.) göre 1:2 sitokiyometrik reaksiyonlarda kararlılık sabiti (K) formula [82-84],

$$K = \frac{x}{(a_1-x)} \frac{(b_1-x)}{(a_2-x)(b_2-x)} \quad (1)$$

$$x^3 - 4(a_1 - a_2 + b_1 - b_2)x^2 + (b_2^2 - b_1^2 + 4a_2b_2 - 4a_1b_1)x + a_1b_1^2 - a_2b_2^2 = 0 \quad (2)$$

şeklindedir. Burada a ve b, M^{2+} (M = Co, Ni, Cu) ve ligandların başlangıç konsantrasyonları, a_1 , $[M^{2+}] / [M^{2+}] + [Mixed\ Ligand]$ 'den bulunan metal konsantrasyonu, b_1 , $[M^{2+}] + [Mixed\ Ligand] = 2.66 \times 10^{-3} M$ 'den bulunan ligand konsantrasyonudur, a_2 ve b_2 ise $[M^{2+}]$ ve $[Mixed\ Ligand]$ konsantrasyonlarıdır. Bu değerler Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'den bulunarak formülde yerine konur ve x değeri bulunur. Burada x, elde edilen kompleks bileşiklerin konsantrasyonunu gösterir. Bulunan x değerleri (1) denkleminde yerine konduğunda her bir kompleks için K, kararlılık sabitleri bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 5.18'de verilmiştir.

5.13. Babko yöntemini kullanılarak sentezlenen kompleks bileşiklerin kararlılık sabitlerinin bulunması

Babko methoduna (2.15.3.) göre kararlılık sabiti formülü ise [85],

$$\Delta = \frac{A_1 - A_n}{A_1} \sqrt{\frac{K_d}{C_1}} (\sqrt{n} - 1) \quad (3)$$

Şeklindedir. Burada A_1 1. Çözeltinin absorpsiyonu, A_n seyreltilmiş çözeltinin absorpsiyonu, K_d kompleksin dissosiasyon sabiti, n konsantrasyon oranı, C_1 1. Çözeltinin konsantrasyonu, C_n seyreltilmiş çözeltinin konsantrasyonu ve K ise kompleksin kararlılık sabitidir.

Bu değerlerden ve aşağıdaki Gibbs serbest enerji formülünden oluşan komplekslerin Gibbs serbest enerjileri bulunmuştur,

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

Burada R , gaz sabiti (8.314 J /mol K), T sıcaklık (273.16 + 20 = 293.16 K) ve K kararlılık sabitidir. Yukarıdaki formüllere göre komplekslerin bulunan K ve ΔG değerleri Tablo 5.18'de verilmiştir

Tablo 5.18. Sentezlenen kompleks bileşiklerin K (Kararlılık sabiti) ve ΔG (Gibbs Serbest Enerji) değerleri

Bileşik	K (Kararlılık sabiti) Job Yöntemi	K (Kararlılık sabiti) Babko Yöntemi	ΔG (Gibbs Serbest Enerji) Job Yöntemi	ΔG (Gibbs Serbest Enerji) Babko Yöntemi
1	37846	37840	-25692.40	-25692.16
2	31111	30832	-25214.93	-25192.99
3	25603	25339	-24740.14	-24714.79
4	48846	47263	-26314.41	-26234.22
5	37846	37469	-25692.65	-25668.27
6	31111	30227	-25214.93	-25144.74
7	14780	15376	-23400.83	-23497.34
8	22499	22267	-24424.99	-24399.99
9	28367	29122	-24989.97	-25053.82

Tablo 5.18'den elde edilen sonuçlara göre tüm komplekslerin hem Job hemde Babko yöntemlerine göre elde edilen K , kararlılık sabitleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Yine tüm komplekslerde elde edilen ΔG , Gibbs Serbest Enerji değerlerinin negatif değerlerde olması kompleksleşme reaksiyonlarının istemli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiklerini göstermektedir.

5.14. TARTIŞMA

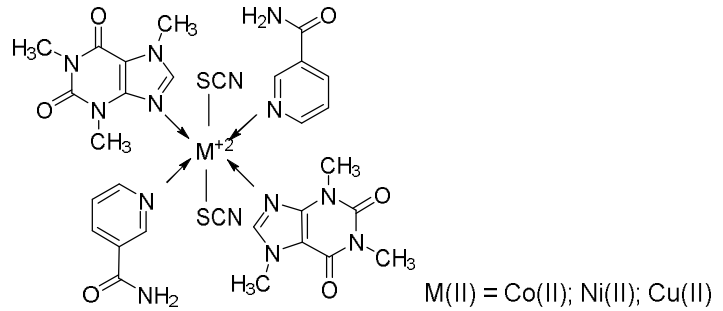
Bu çalışmada iki tip deney uygulanmıştır. İlk önce bazı pürin ve pirrolidin türevlerinden kafein ve teofilinin nikotinamid ve KSCN ile elde edilen karışım ligandlarının Co (II), Ni (II), Cu (II), Au (III), Pt (II) ve Pd (II) gibi geçiş metallerinin sulu çözeltileri ile çoklu sistemde reflux yöntemi uygulanarak yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezleri yapılmış, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için Elemental analiz, UV-Vis, IR, NMR, XRD, TG-DTA gibi spektrofotometrik ölçümlerden yararlanılmıştır. İkinci kısımda ise elde edilen kompleks bileşikler elde etmek için çeşitli spektrofotometrik yöntemlerle gerekli optimum koşullar belirlenerek komplekslerin bileşimleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Bu kısımda yine çeşitli spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır. Sonuçlar, karışım ligandların kullanılan metal atomlarına kaç 1: 2 (Metal: Karışım ligand) oranında koordine olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada 9 adet deney sunulmuştur. İlk üç deney NA + CA + KSCN + M (II) (M (II) = Co (II), Ni (II), Cu (II)) dördü sisteminin sentezi, diğer 3 deney, NA + Teo + KSCN + M (II) (M (II) = Co (II), Ni (II), Cu (II)) dördü sisteminin sentezi, son üç deney ise NA + CA + M (II) yada (III) (M = Au (III), Pt (II), Pd (II)) üçlü sisteminin sentezidir.

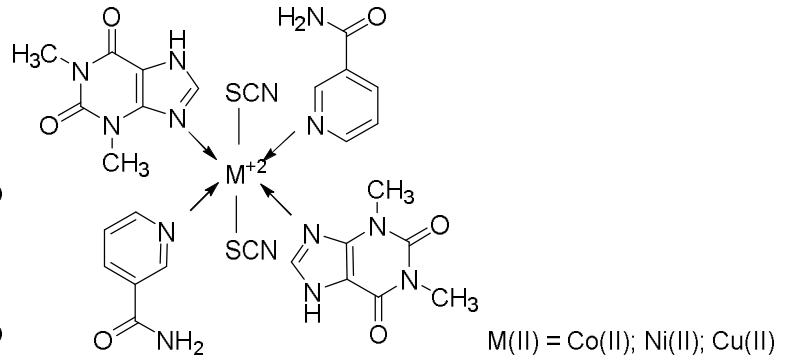
Sentezlenen kompleks bileşiklerin fiziksel özelliklerine bakıldığında, farklı renklerde elde edilen kompleks bileşiklerin tümü suda çözünmeyip sadece organik çözücülerde çözünebilmektedir. Dördü ve üçlü kompleks sistemlerde elde edilen ürünlerin erime noktaları tek başına nikotinamid (128 °C), kafein (235 °C), teofilin (°C) ve KSCN (173.2 °C)'in erime noktalarından farklıdır. C, H, N, O, S ve metal için bulunan elemental analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyum içersindedir. Komplekslerin 10⁻³M konsantrasyonlu DMSO çözeltilerindeki ölçülen molar iletkenlik değerleri oda sıcaklığında, 10-25 ohm⁻¹ mol⁻¹cm² aralığındadır. DMSO içinde 1:1 elektrolit çözeltiler için bu değer 50-70 ohm⁻¹ mol⁻¹cm² arasındadır. Bizim ölçtüğümüz değerlere bakıldığında ilk 6 kompleks bileşikte elektrolit olmayan özellik görülürken diğer 3 kompleks için elektrolit gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla ilk 6 komplekste, nikotinamid, kafein, teofilin ve KSCN koordine kovalent bağlarla metallere bağlanmıştır. 7. Komplekste iyonlar kompleksin dış küresinde 1:3 oranında bulunurken 8 ve 9. komplekslerde 1:2 oranında bulunmaktadır. Yine ölçülen 101almakta moment sonuçları da dördü sistemlerde octahedral yapıyı, üçlü sistemlerde ise karedüzlem yapıyı desteklemektedir.

Sonuç olarak, elemental analiz, iletkenlik ve manyetik moment sonuçları kompleksler için önerilen $[M(NA)_2(CA)_2(SCN)_2] \cdot x H_2O$ (M:Co (II), Ni (II), Cu (II)), $[M(NA)_2(Teo)_2(SCN)_2] \cdot x H_2O$ (M:Co (II), Ni (II), Cu (II)) ve $[Au(NA)_2(CA)_2]Cl_3 \cdot 2 H_2O$, $[Pt(NA)_2(CA)_2]Cl_2$ ve $[Pd(NA)_2(CA)_2]Cl_2$ genel formülleri ile uyum içersindedir. Tüm kompleksler değişik renklerde katı kristallerdir ve suda çözünmeyip DMSO, DMF ve THF gibi bazı organik akt çözücülerde çözünmektedir. Buna göre kompleksler ve önerilen yapıları,

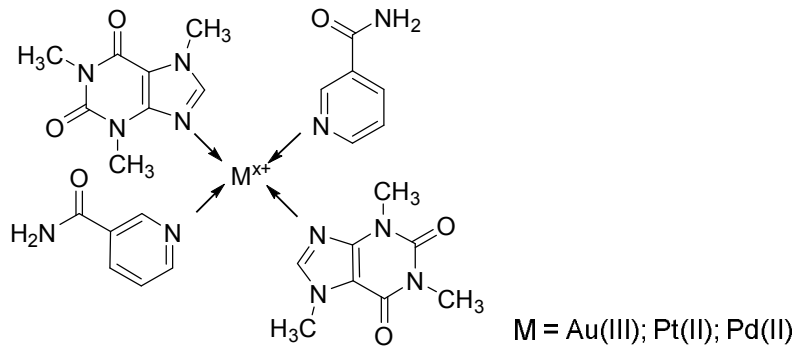
1. $[Co(NA)_2(CA)_2(SCN)_2] \cdot 6 H_2O$
2. $[Ni(NA)_2(CA)_2(SCN)_2] \cdot 6 H_2O$
3. $[Cu(NA)_2(CA)_2(SCN)_2] \cdot 2 H_2O$



4. $[Co(NA)_2(Teo)_2(SCN)_2] \cdot 6 H_2O$
5. $[Ni(NA)_2(Teo)_2(SCN)_2] \cdot 6 H_2O$
6. $[Cu(NA)_2(Teo)_2(SCN)_2] \cdot 2 H_2O$



7. $[Au(NA)_2(CA)_2]Cl_3 \cdot 2 H_2O$
8. $[Pt(NA)_2(CA)_2]Cl_2$
9. $[Pd(NA)_2(CA)_2]Cl_2$



Şeklindedir. Sonuçlar karışım ligandların kullanılan metal atomlarına koordine olduğunu göstermiştir.

İlk 6 kompleksin UV-Vis. spektrumlarına bakıldığında, tek başına NA, CA, Teo ve KSCN'in hepsinde UV bölgede sadece birer geçiş gözlenmiştir. Sırasıyla, 261, 273, 276 ve 241 nm dalga boylarında görülen absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 1 ve 4 no'lu Co (II) komplekslerinde UV bölgede 239 ve 244 nm'deki absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişlerine, UV bölgede 388 ve 392 nm'deki absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişlerine, Görünür bölgede 647 ve 655 nm'deki absorpsiyonlar, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ geçişlerine, 2 ve 5 no'lu Ni (II) komplekslerinde UV bölgede 298 ve 251 nm'deki absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ geçişlerine, UV bölgede 389 ve 390 nm'deki absorpsiyonlar, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ geçişlerine, Görünür bölgede 649 ve 651 nm'deki absorpsiyonlar, ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ geçişlerine, son olarak 3 ve 6 no'lu Cu (II) komplekslerinde ise Görünür bölgede 510 ve 511 nm dalga boylarında gözlenen absorpsiyonlar, ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Tüm bu sonuçlar her 6 kompleksin yapısının bozuk oktahedral (tetragonal). Yapıda olduklarını göstermektedir.

Son 3 kompleksin UV-Vis. spektrumlarına bakıldığında, 7 no'lu Au (III) kompleksinde UV bölgede 238 nm dalga boyunda $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1E_u(D)$, Görünür bölgede 439 nm dalga boyunda ise ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1A_{2g}(D)$ elektronik geçişleri, 8 no'lu platin kompleksinde UV bölgede 392 nm dalga boyunda, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1E_g(D)$, görünür bölgede 478 nm dalga boyunda ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1A_{2g}(D)$ elektronik geçişleri, 9 no'lu palladium kompleksinde ise 248 nm dalga boyunda, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanısıra ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1E_u(D)$, görünür bölgede 453 nm dalga boyunda ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1A_{2g}(D)$ elektronik geçişleri gözlenmektedir. Tüm bu sonuçlar her 3 kompleksin yapısının kare düzlem yapıda olduklarını göstermektedir.

Sentezlenen komplekslerin Kütle (LC-MS) spektrumlarında tek bir pikin gözlenmesi ve bu piklerin değerlerinin ait oldukları komplekslerin molekül ağırlıkları ile uyum içinde olması dörtlü ve üçlü sistemlerde kompleksleşmelerin meydana geldiğini ve istenilen yapıların elde edildiklerini göstermektedir.

Komplekslerin IR spektrumlarına bakıldığında, Nikotinamid, kafein ve teofilinin tek başına verdikleri titreşim frekanslarına ait pikler tüm komplekslerde kaymalar göstermektedir. IR spektrumlarındaki $555.2-562.7 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında meydana gelen ve $\nu_{(M-N)}$ titreşim frekansına ait olduğu düşünülen yeni piklerde desteklemektedir. Tüm bu sonuçlar, kafein ve teofilinin metallerle N_9 atomundan bağlandığını göstermektedir.

KSCN, 2048 cm^{-1} 'de $\nu_{(\text{CN})}$ frekansından dolayı kuvvetli bir bant verir. Bu bant komplekslerin hepsinde gözlenmiş olup 2106.6-2128.9 cm^{-1} frekans aralıklarına kaymıştır. 714.1-728.5 cm^{-1} ve 458.3-469.6 cm^{-1} frekans aralıklarında gözlenen $\nu(\text{CS})$ ve $\nu(\text{MSCN})$ titreşim frekanslarına ait zayıf bantlar ise SCN^- iyonlarının S atomundan bağlandığını gösterir. Çünkü, N atomundan bağlı NCS^- iyonlarının bantları daha yüksek frekanslarda beklenmektedir.

İlk 6 kompleksin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, Co (II), Ni (II) ve Cu (II) metallerinin paramanyetik yapılarından dolayı alınamamıştır. Son 3 komplekste Au (III), Pt (II) ve Pd (II) metalleri diamanyetik olduklarından ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınabilmiştir. Tüm ^1H ve ^{13}C NMR sonuçlarına göre elde edilen komplekslerde küçükte olsa kaymalar olmaktadır. Bu kaymalar, nikotinamid ve kafeinin N_9 and N_1 atomlarından Au (III), Pt (II) ve Pt (II) iyonlarına koordine olduğunu desteklemektedir.

Komplekslerin Shimadzu XRD-6000 X-ışınları Difraksiyon Cihazı kullanılarak yapılan XRD-Pattern analizlerinde, 5-50 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 2θ değerlerine karşı gelen pikler ve hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar (d), komplekslerin kristal örgü sistemlerinin Bravais örgü sistemlerinden kübik kristal sisteme uyduğunu göstermekte ve tetragonal sistemi desteklemektedir. Sonuç olarak kafein ve teofilinin nikotinamid Co (II), Ni (II) and Cu (II) ile verdikleri dörtlü sistemlerinin geometrisi Jahn Teller etkisine uğramış bozuk octahedral yapıdır. Aynı şekilde, kafein ve nikotinamid Au (III), Pt (II) and Pd (II) ile verdikleri üçlü sistemlerinin geometrisi Jahn Teller etkisine uğramış kare düzlem yapıdır.

Komplekslerin TG-DTA sonuçlarına göre, kristal suyu içeren 1'den 7'ye kadar olan Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Au (III) komplekslerinde, 25-200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Bu kayıplar komplekslerin içermiş oldukları Kristal sularını kaybettiğini gösterir. Aynı komplekslerde 200-850 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak organik kısımlar parçalanmaktadır. Son olarak 500 $^{\circ}\text{C}$ 'ın üstündeki sıcaklıklarda komplekslerin yapılarına uygun olarak çeşitli %'lerde metal oksitler kalmaktadır. Tüm bu sonuçlar, 1'den 7'ye kadar olan komplekslerin Kristal suyu içerdiğini 8 ve 9 numaralı komplekslerin içermediğini ayrıca tüm komplekslerde 1:2 (Metal:Ligand) şeklinde bir bağlanmanın söz konusu olduğunu göstermektedir.

Reaksiyonların izlenmesinde kullanılacak dalga boylarının saptanmasında tek başına ligandlardan farklı olarak kompleksler kendilerine özgü görünür bölgede absorpsiyon bantları vermişlerdir. Bu bantlar göz önüne alınarak $\text{NA} + \text{CA} + \text{KSCN} + \text{Co (II)}$ dörtlü sistemi için

çalışılan dalga boyu 647 nm, NA + CA + KSCN + Ni (II) dörtdü sistemi için çalışılan dalga boyu 649 nm, NA + CA + KSCN + Cu (II) dörtdü sistemi için çalışılan dalga boyu 510 nm, NA + Teo + KSCN + Co (II) dörtdü sistemi için çalışılan dalga boyu 655 nm, NA + Teo + KSCN + Ni (II) dörtdü sistemi için çalışılan dalga boyu 651 nm, NA + Teo + KSCN + Cu (II) dörtdü sistemi için çalışılan dalga boyu 511 nm, NA + CA + Au (III) üçlü sistemi için çalışılan dalga boyu 439 nm, NA + CA + Pt (II) üçlü sistemi için çalışılan dalga boyu 478 nm, NA + CA + Pd (II) üçlü sistemi için ise çalışılan dalga boyu 453 nm olarak seçilmiştir.

Ortamın pH'nın saptanması amacıyla 0.1M NaOH ve 0.1M HClO₄ kullanılarak Ph = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3}M$), ortama metal katılmadan nikotinamid (NA), kafein (CA) ve teofilinin (Teo) spektrumları alındı. Bu renksiz çözeltiler görünür bölgede (400-800 nm) bir absorpsiyon bantı vermediler. Daha sonra yine pH = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda ($1 \times 10^{-3}M$), NA + CA + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) (2:2:2:1), NA + Teo + KSCN + Co (II), Ni (II), Cu (II) (2:2:2:1), ve NA + CA + Au (III), Pt (II), Pd (II) (2:2:1) içeren çözeltiler hazırlandı ve spektrumları alındı. Tüm komplekslerde absorpsiyonlar pH = 7' e kadar artmakta pH = 7'den sonra sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar pH = 7'den sonra reaksiyonların tamamlandığını göstermektedir. Dolayısıyla, çalışma ortamı olarak pH = 7 seçildi. Ayrıca tüm komplekslerde her kompleksin kendine özgü olarak pH = 1'den 10'a arttırıldığında gittikçe koyulaşma olmuştur. Reaksiyonlardaki bu renk değişimleri metal iyonları ile karışım ligandların bir kompleks oluşturma eğiliminde olduklarını göstermektedir.

pH = 7' de reaksiyonların tamamlanma süreleri incelendiğinde, tüm reaksiyonlarda absorpsiyonlar 25 dakikaya kadar artmakta 25 dakikadan sonra sabit kalmaktadır. Yani tüm reaksiyonlar 25 dakikada tamamlanmaktadır.

Absorpsiyonların konsantrasyon ile değişim grafikleri incelendiğinde, tüm reaksiyonlarda, gittikçe artan daha sonra sabit kalan eğrilerin elde edilmesi reaksiyonların ürünler lehine gerçekleştiklerini göstermektedir.

Reaksiyonlarda komplekslerin bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla sürekli değişim (Job), eşit absorpsiyon veren çözeltiler ve Babko yöntemleri kullanıldı. Elde edilen grafiklerden tüm kompleksler için $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [Mixed\ Ligand]\} = 0.352 \sim 0.400$ olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2 mol ligand ile 2 mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 5.18'den elde edilen sonuçlara göre ise tüm komplekslerin hem Job hemde Babko yöntemlerine göre elde edilen K, kararlılık sabitleri birbirine çok yakın değerlerdedir. Yine tüm komplekslerde elde edilen ΔG , Gibbs Serbest Enerji değerlerinin negatif değerlerde olması kompleksleşme reaksiyonlarının istemli olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiklerini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Anet F.A.L., Khan H., *Lycopodium alkaloids*, Can. J. Chem., 37,1589-1593, (1959).
- [2] Anet F.A.L., *Structure, stereochemistry and interrelation of some lycopodium alkaloids*, Tetrahedron Letters, 1 (41), 13-17 (1960).
- [3] Edwards P.N., Smith G.F., *Akuamma alkaloids, Part IV. The decomposition of akuammicine in methanol*, J. Chem. Soc., 1458-1462 (1961).
- [4] Leete E., Ghosal S., Edwards P.N., *Biosynthesis of the non troptophan derived portion of Ajmaline*, J. Chem. Soc., 84, 1068-1072 (1962).
- [5] Manske R.F.H., *The Alkoloids: Chemistry and Physiology*, Vol 8, Academic Pree. Inc. NewYork (1965).
- [6] Brossi A., Manske R.F.H., *The Alkoloids: Chemistry and Pharmocology*, Vol 21, Academic Pree. Inc. NewYork (1983).
- [7] Taylor W.I., *Iboga Alkaloids. II.¹ the Structures of Ibogaine, Ibogamine and Tabernanthine*, J. Am. Chem. Soc., 79,3298-299 (1957).
- [8] Wiesner K., Valent Z., Ayer W.A., Fowler L.R., *Annotinine—II : The complete structure*, Tetrahedron 4, 87-104 (1958).
- [9] M. Przybylska M., Ahmed F.R., *The structure of annotinine bromohydrin*, Acta Cryst. 11,718 - 724 (1958).
- [10] Anet F.A.L., Rao M.V., *The structure of lycodine*, Tetrahedron letters, 20, 912-915, (1960)

- [11] Culvenor C.C.J., Edgar J.A., Jago M.V., Outteridge A., Peterson J.E., Smith L.W., ***Hepato- and pneumotoxicity of pyrrolizidine alkaloids and derivatives in relation to molecular structure***, *Chemico-Biological Interactions*, 12 (3–4), 299-324 (1976).
- [12] Hincks J.R., Kim H.Y., Segall H.J., Molyneux R.J., Stermitz F.R., Coulombe Jr. R.A., ***DNA cross-linking in mammalian cells by pyrrolizidine alkaloids: Structure-activity relationships***, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 111 (1), 90–98 (1991).
- [13] Molinski T.F., ***Marine pyridoacridine alkaloids: structure, synthesis, and biological chemistry***, *Chem. Rev.*, 93 (5), 1825–1838 (1993).
- [14] Nakano H., Nakajima E., Fujii Y., Shigemori H., Hasegawa K., ***Structure-activity relationships of alkaloids from mesquite***, *Plant Growth Regulation*, 44 (3), 207-210 (2004)
- [15] Fattorusso E., Tagliatalata-Scafati O., ***Modern Alkaloids: Structure, Isolation, Synthesis, and Biology***, Wiley-VCH (2008).
- [16] Tyski S., Markiewicz M., Gulewicz K., Twardowski T., ***The Effect of Lupin Alkaloids and Ethanol Extracts from Seeds of *Lupinus angustifolius* on Selected Bacterial Strains***, *Journal of Plant Physiology*, 133,(2), 240-242 (1988).
- [17] White J.G., ***Effects of colchicine and Vinca alkaloids on human platelets. I. Influence on platelet microtubules and contractile function.***, *Am. J. Pathol.* 53(2), 281–291 (1968).
- [18] Tang L. Deng L., ***Dynamic Kinetic Resolution via Dual-Function Catalysis of Modified Cinchona Alkaloids: Asymmetric Synthesis of α -Hydroxy Carboxylic Acids***, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (12), 2870–2871 (2002).

- [19] Zheng X., Ashihara H., ***Distribution, biosynthesis and function of purine and pyridine alkaloids in Coffea arabica seedlings***, Plant Science, 166, (3), 807–813 (2004).
- [20] Luunamnaa M., Johansson C.J., ***Synthesis of two tropane alkaloids isolated from cnigritia***, Tetrahedron Letters, 29, 2509 – 2512 (1974).
- [21] Angenot L , Dubois M , Ginion C , van Dorsser W , Dresse A, ***Chemical structure and pharmacological (curarizing) properties of various indole alkaloids extracted from an African Strychnos.***, Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Therapie , 215(2), 246-258 (1975).
- [22] Margaret F. Roberts M.F., ***Alkaloids: Biochemistry, Ecology, and Medicinal Applications***, Springer science (1998)
- [23] Aniszewski T., ***Alkaloids: Chemistry, Biology, Ecology, and Applications***, second edition Elsevier (2015)
- [24] Barone J.J., Roberts H., ***Human consumption of caffeine***, Springer (1984).
- [25] Nehlig A., Daval J.L, Debry G., ***Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects***, Brain Research Reviews, 17 (2), 139–170 (1992).
- [26] Barone J.J., Roberts H.R., ***Caffeine consumption***, Food and Chemical Toxicology, 34 (1), 119–129 (1996).
- [27] Conlisk A.J., Deborah A., Gakuska M.P.H., ***Is caffeine associated with bone mineral density in young adult women?***, Prev. Med., 31, 562-568 (2000).
- [28] Ashihara A.H., Crozier A., ***Caffeine: a well known but little mentioned compound in plant science***, Trends in Plant Science, 6(9), 569-570 (2001).
- [29] Massey L.K., ***Is caffeine a risk factor for bone loss in the elderly?***, Am. J. Clin. Nutr. 74, 569-570 (2001).

- [30] Ashihara H., Sano H., Crozier A., *Caffeine and related purine alkaloids: Biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering*, *Phytochemistry* 69 (4), 841–856 (2008).
- [31] A. Mercer A., J. Trotter J., *Crystal and molecular structure of 1,3,7-trimethyl-2,6-purinedione hydrochloride dihydrate (caffeine hydrochloride dihydrate)*, *Acta Cryst. B34*, 450–453(1978).
- [32] Poltev V.I., Grokhlina T.I., González E., Deriabina A., Cruz A., Gorb L., Leszczynski J., Djimant L.N., Veselkov A.N., *The study of three-dimensional structure of caffeine associates using computational and experimental methods*, *J. Molecular Structure: THEOCHEM*, 709, (1–3), 123–128 (2004).
- [33] Egawa T., Kamiya A., Takeuchi H., Konaka S., *Molecular structure of caffeine as determined by gas electron diffraction aided by theoretical calculations*, *J. Molecular Structure*, 825, (1–3), 151–157 (2006).
- [34] Cramer R.E., Ho D.M., Van Doorne W., Ibers J.A., Norton T., Kashiwagi M., *Triphenylmethylphosphoniumtrichloro(caffeine)platinum(II)[P(C6H5)3(CH3)][PtCl3(caffeine)]*, *structure and anticancer activity*, *Inorg. Chem.*, 20 (8), 2457–2461 (1981).
- [35] Mikulski C.M., Tran T.B., Mattucci L., *Copper(II) perchlorate complexes with N-methyl substituted xanthenes*, *Inorganica Chimica Acta*, 78, 269-274 (1983).
- [36] Salas-Peregrin J.M., Colacio-Rodriguez E., Romero-Molina M.A., Sanchez-Sanchez M.P., *Thermal studies on purine complexes. III. Palladium complexes of xanthine and some xanthine derivatives*, *Thermochimica Acta*, 69, (3), 313-32 (1983).
- [37] Pneumatikakis G., *1:1 Complexes of palladium(II) and platinum(II) with caffeine and their interaction with nucleosides*, *Inorganica Chimica Acta*, 93 (1), 5-11 (1984).
- [38] Koman M., Melník M., Moncol' J., Glowiak T., *Caffeine in copper(II) complexes: crystal and molecular structure of di(caffeine)tetrakis(naproxenato)dicopper(II)*, *Inorganic Chemistry Communications*, 3, (9), 489–492 (2000).

- [39] Nebioglu A.K., Panzner M.J., Garrison J.C., Tessier C.A., Youngs W.J., ***Synthesis and Structural Characterization of N-Heterocyclic Carbene Complexes of Silver(I) and Rhodium(I) from Caffeine***, *Organometallics*, 23 (8), 1928–1931 (2004).
- [40] Kolaylı S., Ocak M., Küçük M., Abbasoğlu R., ***Does caffeine bind to metal ions?***, *Food Chemistry*, 84, (3), 383–388 (2004).
- [41] Ivanova B., ***Gold(III) Complex of Caffeine: Synthesis, Isolation and Spectroscopic Characterization***, *Turk J Chem* 31, 97 – 103 (2007).
- [42] Saker S.A., Farina Y., Mahmud S., Eskender M., ***Synthesis and Characterization of Mixed Ligand Complexes of Caffeine, Adenine and Thiocyanate with Some Transition Metal Ions (Sintesis dan Pencirian Kompleks Ligan Campuran Kafein, Adenin dan Tiosianat dengan Beberapa Ion Logam Peralihan)***, *Sains Malaysiana* 39(6), 957–962 (2010)
- [43] Hu J.J., Bai S.Q., Yeh H.H., Young D.J., Chi Y., Hor T.S.A., ***N-heterocyclic carbene Pt(II) complexes from caffeine: synthesis, structures and photoluminescent properties***, *Dalton Trans.*, 40, 4402–4406 (2011).
- [44] Amane Mohamed E.L., Hamdani E.L., ***Synthesis and Characterization of caffeine Complexes [M (caf) 4X2] M = Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) X = SCN-, CN- ; caf : caffeine***, *Res. J. Chem. Sci. International Science Congress Association*, 4(2), 42–48 (2014).
- [45] Huang H.J., Lee W.C., Yap G.P.A., Ong T.O., ***Synthesis and characterization of amino-NHC coinage metal complexes and application for C–H activation of caffeine***, *J. Organometallic Chemistry*, 761 (1), 64–73 (2014).
- [46] Traube W. ***Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanessigsäure***, *Chem. Ber.* 33 (3), 3035–3056 (1900).
- [47] Minkowski O. ***Über Theocin (Theophyllin) als Diureticum***, *Ther. Gegenwart* 43, 490–49 (1902)..
- [48] Schultze-Werninghaus G., Meier-Sydow J. ***The clinical and pharmacological history of theophylline: first report on the bronchospasmolytic action in man by S. R. Hirsch in Frankfurt (Main) 1922.*** *Clin. Allergy*, 12 (2), 211–215 (1982).

[49] Nafisi S., Shamloo D.S., Mohajerani N., Omidi A., *A comparative study of caffeine and theophylline binding to Mg(II) and Ca(II) ions: studied by FTIR and UV spectroscopic methods*, J. Molecular Structure, 608 (1), 1–75 (2002).

[50] Nafisi S., Sadjadi A.S., Zadeh S.S., Damerchelli M., *Interaction of Metal Ions with Caffeine and Theophylline: Stability and Structural Features*, J. Biomolecular Structure and Dynamics, 21 (2), (2003)

[51] Nafisi S., Sadjadi A.S., Zadeh S.S., Damerchelli M., *Interaction of metal ions with caffeine and theophylline: stability and structural features.*, J. Biomol. Struct. Dyn., 21(2), 289-96 (2003).

[52] Nafisi S., Monajemi M., Ebrahimi S., *The effects of mono- and divalent metal cations on the solution structure of caffeine and theophylline*, J. Molecular Structure, 705 (1–3), 35–39 (2004).

[53] Marzilli L.G., Kistenmacher T.J., Chang C.H., *Intramolecular hydrogen bonding in metal-purine systems. Synthesis and structure of a cobalt(III)-theophylline complex*, J. Am. Chem. Soc., 95 (22), 7507–7508 (1973).

[54] Roger E.C., Douglas H.M., Van Doorn W., Ibers A.J., Norton T., Midori K., *Triphenylmethylphosphoniumtrichloro(caffeine)platinum(II)[P(C₆H₅)₃(CH₃)] [PtCl₃(caffeine)], structure and anticancer activity*, Inorg. Chem., 20, 2457-2461 (1981).

[55] Colacio E., Lopez J.D., Salas J.M., *1,3,8-Trimethylxanthine complexes of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II)*. Can. J. Chem. 6, 2506-2508 (1983).

[56] Birdsall W.J., *Complexes of theophylline with divalent metal ions*, Inorganica Chimica Acta, 99 (1), 59–62 (1985). Zn complex

[57] Bujdošová Z, Győryová K., Kovářová J., Hudecová D., Halás L., *Synthesis, biological and physicochemical properties of Zinc(II) salicylate and 5-chlorosalicylate complexes with theophylline and urea*, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 98,151-159 (2009).

- [58] Choi H.G., Lee B.J., Han J.H., Lee M.K., Park K.M., Yong C.S., Rhee J.D., Kim Y.B., Kim C.K., *Terfenadine- β -Cyclodextrin Inclusion Complex with Antihistaminic Activity*, Drug Development and Industrial Pharmacy, 27 (8), 857-862 (2001).
- [59] Latif A., Hizaji A., Abdulhamid E., *Synthesis, spectral and structural characterization of dinuclear rhodium (II) complexes of the anticonvulsant drug valproate with theophylline and caffeine*, J. Organomet. Chem., 694, 3590-3596 (2009).
- [60] Kumar Y., Singh S.M., Pandey R., *Electrochemical Study of Zn⁺²-Theophylline Complex*, Int. J. Chem. Tech. Res., 3 (1), 43-50, (2011)
- [61] Mohamed H.A., Lake B.R., Laing T., Phillips R.M., Willans C.E., *Synthesis and anticancer activity of silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes derived from the natural xanthine products caffeine, theophylline and theobromine*, Dalton Trans., 44(16), 7563-7569 (2015).
- [62] Elvehjem, C.A. ve Ark., *Relation of nicotinic acid and nicotinic acid amid to canine black tangle*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1767 (1937).
- [63] Rasool A., Hussain A., Dittern L.W., *Solubility of some water-insoluble drugs in the presence of nicotinamide and related compounds*, J. Pharm. Sci., 80, 387-393 (1991).
- [64] Coffman R.E., Kildsig D.O. *Effect of nicotinamide and urea on the solubility of riboflavin in various solvents*, J. Pharm. Sci., 85, 951-954 (1996).
- [65] Lim L.Y., Go M.L., *Caffeine and nicotinamide enhances the aqueous solubility of the antimalarial agent halofantrin*, Eur. J. Pharm. Sci., 10, 17-28 (2000).
- [66] Evstigneev M.P., Evstigneev V.P., Hernandez Santiago A.A., Davies D.B., **Effect of mixture caffeine and nicotinamide on the solubility of vitamin (B2) in aqueous solution**, Eur. J. Pharm. Sci. 28, 59-66 (2006).
- [67] Kirijima R, Ibomoto H., *The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, Cu(HCO₂)₂.4H₂O*, Acta Cryst., 7, 482 (1954).
- [68] Rasool A., Hussain A., Dittern L.W., *Solubility of some water-insoluble drugs in the presence of nicotinamide and related compounds*, J. Pharm. Sci. 80,3 87-393 (1991).

- [69] Hoang N.N., Valanch F., Dunajjurco M., ***Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II)***, Acta Cryst. Sec. C-Crystal Structure Comm., 51, 1095-1097 (1995)..
- [70] Jena E., Sirota A., Simon P., Kubranova M., ***Thermochemical investigation of nickel(II) nicotinamide solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes***, Thermochim Acta 258, 161-173(1995) .
- [71] Skorsepa J.S., Gyoryova K., Menlik M., ***Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II)***, J.Tehrm.Anal., 44 (1), 169-171 (1995).
- [72] Kozlevcar B., Fajfar S.,Petric M.,Pohleven F.and Segedin P., ***Copper(II) carboxylates-synthesis, structure and biological activity, III synthesis, characterization and fungicidal activity of selected copper(II) carboxylates with nicotinamide***, Acta Chimica Slovenica, 43 (4), 385-395 (1996).
- [73] Hökelek T. and Necefoğlu H., ***trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p nitrobenzoato)cobalt(II)***, Acta Cryst.,C54, 57, 1242-1244 (1998).
- [74] Hökelek T. and Necefoğlu H., ***trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II)***, Acta Cryst., C55, 1438-1440 (1999a).
- [75] Hökelek T. and Necefoğlu H., ***trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II)***, Analytical Sciences.,.15, 1043-1044(1999b).
- [76] Çakır S., Bulut I.,Naumov P.,***Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide***, J. Molecular Structure 560, 1-7 (2001).
- [77] Li C.B., Liu B., Gao G.-G, Che G. ***-B, Hydrogen bonding and π - π stacking in di- μ -isophthalato-bis[bis(nicotinamide)copper(II)] trihydrate***, Acta Cyrstallographica, E61, 1705-1707 (2005).
- [78] Yıldız A., Genç Ö., ***Enstrümental Analiz***, H.Ü. Yayınları, A-64, Ankara (1993).

- [79] Apak R., *Modern Analiz Yöntemleri Okulu*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şube Yayınları, İstanbul, 10-12 (1992).
- [80] Dölen E., *Alet Analiz Yöntemleri Spektroskopi Okulu*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şube Yayınları, İstanbul, 1, 4-13 (1989).
- [81] Gündüz T., *Enstrümental Analiz, Bilgi Yayıncılık*, Ankara, 20-21 (1993)
- [82] Job P., *Formation and stability of inorganic complexes in solution*, Ann. Chim. 9 (10), 113-134 (1928).
- [83] Job P., *Concerning hydrochloric acid and hydrobromic acid solutions of salts of cobalt, copper and bivalent nickel*, Ann. Chim. 6 (11), 97-98 (1936).
- [84] Turner S.E., Anderson R.C., *Spectrophotometric studies on complex formation with sulfocyclic acid*, J. Am. Chem.Soc. 71, 912-914 (1949).
- [85] Babko A.K., *Copper salicylate complexes*, J. Gen. Chem. (USSR) 17, 443-444 (1947).
- [86] Meyer A.S., Ayres G.H., *Mole Ratio*, J. Am. Chem. Soc., 79, 49 (1957).
- [87] Altun O., Dolen E., Pekin M., Aboul-Enein H., *Investigation of the reaction kinetics of o-phenylenediamine in the presence of Cu (II)*. Ins Sci and Tech, 31 (1), 15-21 (2003).
- [88] Altun O., Akbaş H., *The investigation of thermodynamic parameters of kinetic reaction between o-phenylenediamine and gold (III)*, J Chem. Thermodyn. 39 (11) : 1413-1417 (2007).
- [89] Altun O., Akbaş H., Dolen E., *Kinetic Spectrophotometric method for o-phenylenediamine in the presence of gold (III)*, Spectrochim. Acta Part A 66 (2): 499-502 (2007).
- [90] Berezin D.B., Shukhto O.V., Shatunov P.A., *Effect of ligand nonplanarity and solvent nature on the kinetic stability of zinc porphyrin complexes*, Russ. J. Gen. Chem., 78 (5) : 997-1004 (2008).
- [91] Altun O., Bilcen S., *Spectroscopic characterization of Cu(II) complex of L-phenylalanine and D,L-tryptophan*. Spectrochim Acta Part A, 75 (2), 789-793 (2010).

- [92] Altun O., Küçüktepe C., Yörük O., Feyizoğlu A., ***Practical synthesis of pioglitazone: Ligand substitution reaction with oxidovanadium (IV) and biological activity***, Synt React.Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem. 43(3), 221-225 (2013).
- [93] Geary W.J., **The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisations of coordination compounds**, Coord. Chem. Rev., 1, 81-122 (1971).
- [94] Kettle S.F.A., **Coordination Compounds**, Thomas Nelson and Sons, London, (1975).
- [95] Nicholls D., **Complexes and First-Row Transition Elements**, Mac millan Press Ltd, London, (1973).
- [96] Dyer J., **Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds**, Prentice-Hall, New Jersey, (1965).
- [97] Lever A.B.P., **Inorganic Electronic Spectroscopy**, Elsevier, New York, (1984).
- [98] Socrates G., **Infrared Characterization Group Frequencies**, John Wiley and Sons, New York, (1980).
- [99] Kazuo N., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Wiley, New York, (1997).
- [100] Chandra S., Gupta L.K., Agrawal S., **Modern spectroscopic and biological approach in the characterization of a novel 14-membered [N₄] macrocyclic ligand and its transition metal complexes**, Trans. Metal Chem. 32, 240-245 (2007) .
- [101] Bron M., Holze R., **Cyanate and thiocyanate adsorption at copper and gold electrodes as probed by in situ-infrared and surface-enhanced Raman spectroscopy**, J. Electro. Anal..Chem., 38, 105-110 (1995).
- [102] Krylova L.F., Kovtunova L.M., Romanenko G.V., **Pt(II) and Pd(II) Complexes with β -Alanine**, Bioinorganic Chemistry and Applications, 10 (2008). doi:10.1155/2008/983725
- [103] İbrahim O.B., **Complexes of urea with Mn(II), Fe(III), Co(II), and Cu(II) metal ions**, Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research, 3 (6), 3522-3539 (2012).