

**PIRIDİN BAZLI N-HETEROSİKLIK LİGANTLAR
İÇEREN PALLADYUM(II) VE PLATİN(II)
SAKKARİNAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ**

Emel GÜNEY



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİDİN BAZLI N-HETEROSİKLIK LİGANTLAR İÇEREN
PALLADYUM(II) VE PLATİN(II) SAKKARİNAT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ**

Emel GÜNEY

Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI


BURSA – 2011
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

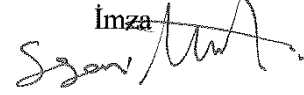
Emel GÜNEY tarafından hazırlanan “Piridin Bazlı N-Heterosiklik Ligantlar İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özellikleri” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ)

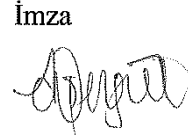
Başkan : Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza


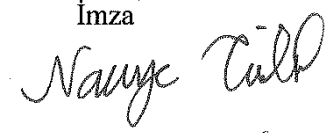
Üye : Prof. Dr. Sezai TÜRKEL
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Biyoloji Anabilim Dalı

İmza


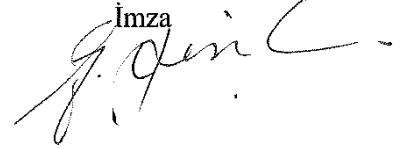
Üye : Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL
Karaelmas Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza


Üye : Doç. Dr. Naciye TÜRKEL
Uludağ Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza


Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL
Osmangazi Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza


Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü
.././2011

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/08/ 2011

İmza

Emel GÜNEY



ÖZET

Doktora Tezi

PIRİDİN BAZLI *N*-HETEROSİKLİK LİGANTLAR İÇEREN PALLADYUM(II) VE PLATİN(II) SAKKARİNAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ

Emel GÜNEY

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

Bu çalışmada piridin (py) ve 3-asetilpiridin (3-acpy), 2-(hidroksimetil)piridin (hmpy), 2-(2-hidroksietil)piridin (hepy), 2,2'-bipiridin (bpy), 2,2'-dipiridilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma), 2,2',6',2''-terpiridin (terpy) gibi piridin türevlerini içeren yirmi iki yeni karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat (sac) kompleksi sentezlendi. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, NMR ve UV-Görünür bölge spektroskopisi teknikleri ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin floresans ve termik özellikleri araştırıldı.

X-ışını kırınımı çalışmaları palladyum(II) veya platin(II) iyonu etrafında ligantların düzenlenmesinin beklenildiği gibi kare düzlem geometride olduğunu gösterdi. Py, 3-acpy, hmpy, hepy ve bpy ligantları nötral kompleksler oluştururken bpma ve terpy ligantları ise katyonik kompleksler vermiştir. Bununla birlikte, dpya ligandı durumunda hem nötral hem de katyonik kompleksler elde edilmiştir. Komplekslerde, sac ligandı palladyum(II) ve platin(II) iyonlarına en yaygın koordinasyon şekli olan negatif yüklü azot atomu üzerinden koordine olmaktadır. Ancak bazı komplekslerde sac, palladyum(II) ve platin(II) iyonlarına koordine olmayıp sadece tamamlayıcı iyon olarak kalmayı tercih etmektedir. Komplekslerin hepsi oda sıcaklığında genellikle zayıf floresans özellik göstermektedir ve bunların genel olarak py ligantlarının $\pi-\pi^*$ veya metalden-liganda yük aktarım (MLCT) geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerin hava ortamındaki termik çalışmaları ilk basamakta nötral ligandın kısmen veya tamamen ayrıldığını ve bunu daha sonra sac anyonunun ekzotermik olarak bozunmasının takip ettiğini göstermektedir. Son bozunma ürünü palladyum(II) komplekslerinde PdO olup yüksek sıcaklıklarda metalik palladyuma dönüşürken, platin(II) komplekslerinde genellikle metalik platindir.

Anahtar Kelimeler: Sakkarinat, Palladyum(II), Platin(II), Piridin, Piridin Türevleri, Floresans.

2011, xv + 181 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF PALLADIUM(II) AND PLATINUM(II) SACCHARINATE COMPLEXES WITH PYRIDINE BASED *N*-HETEROCYCLIC LIGANDS

Emel GÜNEY

Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Danışman: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

In this study, twenty two new palladium(II) and platinum(II) complexes of the saccharinate anion (sac), with pyridine (py) and its derivatives such as 3-acetylpyridine (3-acpy), 2-(hydroxymethyl)pyridine (hmpy), 2-(2-hydroxyethyl)pyridine (hepy), 2,2'-bipyridine (bpy), 2,2'-dipyridylamine (dpya), bis(2-pyridylmethyl)amine (bpma), 2,2',6',2''-terpyridine (terpy) were synthesized. The complexes were characterized by elemental analysis, IR, NMR and UV-Vis spectroscopy techniques, and single crystal X-ray diffraction method. In addition, fluorescence and thermal properties of the complexes were studied.

X-ray diffraction studies have demonstrated that the arrangement of the ligands around the palladium(II) or platinum(II) ions is square planar geometry, as expected. The py, 3-acpy, hmpy, hepy and bpy ligands form neutral complexes, while the complexes of bpma and terpy ligands are cationic. However, in the case of the dpya ligand, the complexes are both neutral and cationic. In the complexes, sac coordinates to palladium(II) and platinum(II) ions through its negative charged nitrogen atom. But, in some complexes, sac does not coordinate to palladium(II) and platinum(II) ions and prefers to behave as a counter ion. All complexes usually exhibit weak fluorescence at room temperature and this property is suggested to be generated by the $\pi-\pi^*$ transitions of pyridine ligands or metal-to-ligand charge transitions (MLCT). The thermal studies of the complexes show that the partial or complete elimination of the py ligands occurs in the first stage of decomposition and is followed by the exothermic decomposition of the sac anion. The final decomposition product for the palladium(II) complexes is PdO, which decomposes to metallic Pd at high temperatures, while the platinum(II) complexes usually produce the metallic Pt.

Key Words: Saccharinate, Palladium(II), Platinum(II), Pyridine, Pyridine derivatives, Fluorescence.

2011, xv + 181 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora tez alıőması 106T664 no'lu proje olarak TUBİTAK tarafından desteklenmiőtir. Saėladıėı maddi destek için TUBİTAK'a teőkėkür ederim. Doktora tez çalıőması sűresince Uludaė Üniversitesi Fen Edebiyat Fakűltesi Kimya Bűlűmű olanaklarını sunduėu için deėerli hocam Prof. Dr. Necati Beőtirli'ye, benden bilgi ve birikimlerini esirgemeyen bűtűn hocalarıma ve çalıőma arkadaşlarıma teőkėkür ederim. Tez alıőması sırasında ve sonrasında bana destek olan ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Araő. Gűr. Dr. Hasene Mutlu ve Eda Soyer Belhan'a teőkėkür ederim. Ayrıca yoėun tez çalıőması sűresince benden manevi desteėini ve anlayışını esirgemeyen sevgili annem, babam ve eőtım Mehmet Gűney'e çok teőkėkür ederim. Tabii ki en bűyűk teőkėkür gűzel kızım Ayőegűl Gűney'e...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Sakkarinin Tarihi	2
2.1.1. Sakkarin ve Sakkarinatın Genel Özellikleri	4
2.1.2. Ligant Olarak Sakkarinat	5
2.2. Palladyum ve Platinin Genel Özellikleri.....	7
2.2.1. Palladyum ve Platinin Kullanım Alanları	8
2.2.2. Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Anti-Kanser Özellikleri	9
2.2.3. Palladyum(II) ve Platin(II) Kimyası	11
2.2.4. Literatürdeki Palladyum(II) ve Platin(II) - Sakkarinat Kompleksleri.....	12
2.3. Tez Çalışmasının Amacı	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.2. Yöntem	17
3.3. Komplekslerin Sentezi	18
3.3.1. Piridin Bazlı Ligantlar İçeren Kloro Komplekslerin Sentezi	18
3.3.2. Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerin Sentezi	19
3.3.3. Piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	22
3.3.4. 3-Asetilpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	23
3.3.5. 2-Hidroksimetilpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	23
3.3.6. 2-(2-Hidroksietil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	24
3.3.7. 2,2'-Bipiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	25
3.3.8. 2,2'-Dipiridilamin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksinin Sentezi	25
3.3.9. Bis(2-piridilmetil)amin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi	26
3.3.10. 2,2':6',2''-Terpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	30

4.1. Piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	30
4.1.1. Sentez	30
4.1.2. Spektroskopik Karakterizasyon	30
4.1.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	30
4.1.2.2. IR Spektroskopisi	32
4.1.2.3. NMR Spektroskopisi	34
4.1.3. Kristal Yapıları	35
4.1.4. Floresans Özellikleri	41
4.1.5. Termik Özellikleri	43
4.2. 3-Asetilpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri ...	45
4.2.1. Sentez	45
4.2.2. Spektroskopik Karakterizasyon	45
4.2.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	45
4.2.2.2. IR Spektroskopisi	47
4.2.2.3. NMR Spektroskopisi	49
4.2.3. Kristal Yapıları	50
4.2.4. Floresans Özellikleri	55
4.2.5. Termik Özellikleri	57
4.3. 2-(Hidroksimetil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	58
4.3.1. Sentez	58
4.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon	59
4.3.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	59
4.3.2.2. IR Spektroskopisi	60
4.3.2.3. NMR Spektroskopisi	62
4.3.3. Kristal Yapıları	63
4.3.4. Floresans Özellikleri	69
4.3.5. Termik Özellikleri	70
4.4. 2-(2-Hidroksietil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	71
4.4.1. Sentez	71
4.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon	72
4.4.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	72
4.4.2.2. IR Spektroskopisi	73
4.4.2.3. NMR Spektroskopisi	75
4.4.3. Floresans Özellikleri	76
4.4.4. Termik Özellikleri	78
4.5. 2,2'-Bipiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	79
4.5.1. Sentez	79
4.5.2. Spektroskopik Karakterizasyon	80
4.5.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	80

4.5.2.2. IR Spektroskopisi	82
4.5.2.3. NMR Spektroskopisi	84
4.5.3. Kristal Yapıları	85
4.5.4. Floresans Özellikleri	91
4.5.5. Termik Özellikleri	92
4.6. 2,2'-Dipiridilamin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	94
4.6.1. Sentez	94
4.6.2. Spektroskopik Karakterizasyon	96
4.6.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	96
4.6.2.2. IR Spektroskopisi	97
4.6.2.3. NMR Spektroskopisi	100
4.6.3. Kristal Yapıları	102
4.6.4. Floresans Özellikleri	111
4.6.5. Termik Özellikleri	113
4.7. Bis(2-piridilmetil)amin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	116
4.7.1. Sentez	116
4.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon	117
4.7.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	117
4.7.2.2. IR Spektroskopisi	119
4.7.2.3. NMR Spektroskopisi	122
4.7.3. Kristal Yapıları	124
4.7.4. Floresans Özellikleri	131
4.7.5. Termik Özellikleri	132
4.8. 2,2':6',2''-Terpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri	135
4.8.1. Sentez	135
4.8.2. Spektroskopik Karakterizasyon	137
4.8.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	137
4.8.2.2. IR Spektroskopisi	139
4.8.2.3. NMR Spektroskopisi	143
4.8.3. Kristal Yapıları	145
4.8.4. Floresans Özellikleri	157
4.8.5. Termik Özellikleri	159
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	163
KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	179

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
Å	Angstrom
λ	Dalga Boyu
cm^{-1}	Frekans
g	Gram
a.u.	Keyfi Birim (cihazın seçtiği)
ν	Frekans
δ	Kimyasal Kayma
ϵ	Molar Sönüm Katsayısı
Pd	Palladyum
Pt	Platin
°C	Santigrad Derece
% T	Yüzde Geçirgenlik

Kısaltmalar	Açıklama
3-acpy	3-Asetilpiridin
bpy	2,2'-Bipiridin
bpma	Bis(2-piridilmetil)amin
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
dpya	2,2'-Dipiridilamin
E.N	Erime Noktası
hepy	2-(2-Hidroksietil)piridin
hmpy	2-(Hidroksimetil)piridin
IR	Kızılötesi
ppm	Milyonda Bir Metre
nm	Milyarda Bir Metre
M	Molarite
M_K	Molekül Kütlesi
mL	Mililitre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
py	Piridin
sac	Sakkarinat
Na(sac)	Sodyum Sakkarinat
TA	Termik Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
terpy	2,2',6',2''-Terpiridin

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Sakkarin ve (b) Sodyum sakkarinat	4
Şekil 2.2. Sac'ın gözlenen farklı koordinasyon şekilleri	6
Şekil 2.3. Kemoterapide kullanılan Pt(II) kompleksleri	10
Şekil 2.4. (a) <i>trans</i> -[PtH(sac)(EPh ₃) ₂], (b) <i>cis</i> -[PtCl(sac)(L) ₂] ve (c) <i>trans</i> -[PdCl(sac)(PPh ₃) ₂] komplekslerinin yapısı	12
Şekil 2.5. <i>cis</i> -[PtCl(sac)(PPh ₃) ₂] kompleksinin kristal yapısı	13
Şekil 2.6. [Pd ₂ (sac) ₂ (dppm) ₂]·CH ₂ Cl ₂ kompleksinin kristal yapısı (a) ve molekül şekli (b).....	14
Şekil 2.7. {K[Pt(sac) ₃ (H ₂ O)]·H ₂ O} ₂ kompleksinin yapısı	14
Şekil 2.8. [Pd ₂ Cl ₂ (sac) ₂] kompleksinin önerilen yapısı	15
Şekil 4.1. Piridin veya 3-asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin 1x10 ⁻⁵ M DMSO çözeltilisinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	31
Şekil 4.2. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] kompleksinin IR spektrumu	33
Şekil 4.3. <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	33
Şekil 4.4. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] kompleksinin molekül yapısı	36
Şekil 4.5. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] kompleksinin <i>b</i> eksenı boyunca istiflenmesi	39
Şekil 4.6. <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·1/2(DMSO) kompleksinin molekül yapısı	41
Şekil 4.7. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan floresans spektrumları	42
Şekil 4.8. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	44
Şekil 4.9. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	46
Şekil 4.10. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	48
Şekil 4.11. <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	48
Şekil 4.12. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin molekül yapısı	53
Şekil 4.13. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin <i>b</i> eksenı boyunca istiflenmesi	53
Şekil 4.14. <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin molekül yapısı	54
Şekil 4.15. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan floresans spektrumları	56
Şekil 4.16. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	58
Şekil 4.17. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	60
Şekil 4.18. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	61
Şekil 4.19. <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	62
Şekil 4.20. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin molekül yapısı	65
Şekil 4.21. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin <i>a</i> eksenı boyunca istiflenmesi ..	67
Şekil 4.22. <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·2(DMSO) kompleksinin molekül yapısı	68
Şekil 4.23. <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·2(DMSO) kompleksinin <i>b</i> eksenı boyunca istiflenmesi	69

Şekil 4.24. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	71
Şekil 4.25. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	73
Şekil 4.26. <i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin IR spektrumu	74
Şekil 4.27. <i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin IR spektrumu	75
Şekil 4.28. <i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin emisyon spektrumu	77
Şekil 4.29. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	79
Şekil 4.30. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	81
Şekil 4.31. [Pd(bpy)(sac) ₂] kompleksinin IR spektrumu	83
Şekil 4.32. [Pt(bpy)(sac) ₂] kompleksinin IR spektrumu	83
Şekil 4.33. Numaralandırılmış bpy molekülü	84
Şekil 4.34. [Pd(bpy)(sac) ₂]·DMSO kompleksinin molekül yapısı	87
Şekil 4.35. [Pt(bpy)(sac) ₂]·DMSO kompleksinin molekül yapısı	87
Şekil 4.36. [Pd(bpy)(sac) ₂]·DMSO kompleksinin <i>ac</i> düzlemindeki istiflenmesi ...	89
Şekil 4.37. [Pt(bpy)(sac) ₂]·DMSO kompleksinin <i>ac</i> düzlemindeki istiflenmesi	91
Şekil 4.38. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan emisyon spektrumları	92
Şekil 4.39. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	94
Şekil 4.40. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi	95
Şekil 4.41. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO/H ₂ O (1:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	97
Şekil 4.42. <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	98
Şekil 4.43. <i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	99
Şekil 4.44. [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	99
Şekil 4.45. [Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	100
Şekil 4.46. Numaralandırılmış dpya molekülü	102
Şekil 4.47. <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	105
Şekil 4.48. <i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂] kompleksinin molekül yapısı	105
Şekil 4.49. <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O kompleksinin <i>bc</i> düzlemi boyunca oluşturduğu iki boyutlu yapı	107
Şekil 4.50. [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	109
Şekil 4.51. [Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	110
Şekil 4.52. [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O kompleksinin kristal yapıdaki istiflenmesinin <i>a</i> ekseninden bakıldığında görünüşü	111
Şekil 4.53. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO/H ₂ O (1:1) çözeltilerinden alınan floresans spektrumları	112
Şekil 4.54. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	114

Şekil 4.55. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi.....	117
Şekil 4.56. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin su/etanol (1:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	118
Şekil 4.57. [Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	120
Şekil 4.58. [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	120
Şekil 4.59. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	121
Şekil 4.60. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	121
Şekil 4.61. Numaralandırılmış bpma molekülü	122
Şekil 4.62. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	127
Şekil 4.63. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin oluşturduğu üç boyutlu bal peteği yapısının <i>a</i> ekseninden bakıldığında görünüşü	128
Şekil 4.64. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksindeki tetramerik su kümeleri	129
Şekil 4.65. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	129
Şekil 4.66. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O kompleksindeki anyon-su kümeleri	130
Şekil 4.67. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O kompleksinin <i>b</i> eksenini boyunca oluşturduğu tek boyutlu zincir yapı	131
Şekil 4.68. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin su/etanol (1:1) çözeltilerinden alınan floresans spektrumları	132
Şekil 4.69. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri	134
Şekil 4.70. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi	136
Şekil 4.71. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin MeOH/EtOH (4:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları	139
Şekil 4.72. [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	140
Şekil 4.73. [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	140
Şekil 4.74. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	141
Şekil 4.75. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu	141
Şekil 4.76. [M(terpy)(sac)] ⁺ ve [M(terpy)Cl] ⁺ iyonlarının protonlarının numaralandırılması	143
Şekil 4.77. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	147
Şekil 4.78. [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	148
Şekil 4.79. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O'de kompleksinin <i>c</i> eksenini boyunca bal peteği görünüşü	151
Şekil 4.80. [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O'de kompleksinin <i>ac</i> düzlemindeki bal peteği örgüsü	151
Şekil 4.81. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	152
Şekil 4.82. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin <i>bc</i> düzleminde istiflenmesi ...	155
Şekil 4.83. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O kompleksinin molekül yapısı	156
Şekil 4.84. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin katı fazdan alınan floresans spektrumları	158

Şekil 4.85. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri {[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O (1), [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O (2), [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O (3) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O (4)} 161

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Sakkarin ve sodyum sakkarinatın fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. Palladyum ve platinin genel özellikleri	7
Çizelge 3.1. Sentezlerde kullanılan piridin bazlı ligantlar	21
Çizelge 3.2. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	22
Çizelge 3.3. 3-Asetil piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	23
Çizelge 3.4. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	24
Çizelge 3.5. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	24
Çizelge 3.6. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	25
Çizelge 3.7. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	26
Çizelge 3.8. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	27
Çizelge 3.9. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası	29
Çizelge 4.1. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	31
Çizelge 4.2. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları	32
Çizelge 4.3. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] ve <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂] komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR verileri	35
Çizelge 4.4. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] ve <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·1/2(DMSO) komplekslerinin kristalografik verileri.....	37
Çizelge 4.5. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	38
Çizelge 4.6. <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·1/2(DMSO) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	40
Çizelge 4.7. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri	41
Çizelge 4.8. <i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] ve <i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O komplekslerinin termik analiz verileri	43
Çizelge 4.9. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	46
Çizelge 4.10. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları	47
Çizelge 4.11. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O ve <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR verileri	50

Çizelge 4.12. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] ve <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O komplekslerinin kristalografik verileri	51
Çizelge 4.13. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	52
Çizelge 4.14. <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	54
Çizelge 4.15. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri	55
Çizelge 4.16. <i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O ve <i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O komplekslerinin termik analiz verileri	57
Çizelge 4.17. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	59
Çizelge 4.18. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları	61
Çizelge 4.19. <i>trans</i> -Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O ve <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR verileri	63
Çizelge 4.20. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂] ve <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·2(DMSO) komplekslerinin kristalografik verileri	64
Çizelge 4.21. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	66
Çizelge 4.22. <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·2(DMSO) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	67
Çizelge 4.23. <i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O ve <i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O komplekslerinin termik analiz verileri	70
Çizelge 4.24. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	72
Çizelge 4.25. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları	74
Çizelge 4.26. <i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂] ve <i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂] komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR verileri	76
Çizelge 4.27. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri	77
Çizelge 4.28. <i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂] ve <i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂] komplekslerinin termik analiz verileri	78
Çizelge 4.29. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	81
Çizelge 4.30. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin seçilmiş IR bantları	82
Çizelge 4.31. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrum verileri	84
Çizelge 4.32. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin kristalografik verileri	86
Çizelge 4.33. [Pd(bpy)(sac) ₂]·DMSO ve [Pt(bpy)(sac) ₂]·DMSO komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	88

Çizelge 4.34. [Pd(bpy)(sac) ₂]-DMSO ve [Pt(bpy)(sac) ₂]-DMSO komplekslerinde hidrojen bağları	90
Çizelge 4.35. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin fluoresans spektrum verileri	91
Çizelge 4.36. [Pd(bpy)(sac) ₂] ve [Pt(bpy)(sac) ₂] komplekslerinin termik analiz verileri	93
Çizelge 4.37. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	96
Çizelge 4.38. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları { <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]-H ₂ O (1), <i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]-H ₂ O (2), [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O (3) ve [Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O (4) }	98
Çizelge 4.39. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektral verileri	101
Çizelge 4.40. <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]-H ₂ O ve <i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂] komplekslerinin kristalografik verileri	103
Çizelge 4.41. <i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]-H ₂ O ve <i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları	104
Çizelge 4.42. [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O ve [Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O komplekslerinin kristalografik verileri	108
Çizelge 4.43. [Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O ve [Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları	109
Çizelge 4.44. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri	112
Çizelge 4.45. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri	115
Çizelge 4.46. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	118
Çizelge 4.47. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları {[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O (1), [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O (2), [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O (3) ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O (4) }	119
Çizelge 4.48. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektral verileri	123
Çizelge 4.49. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O komplekslerinin kristalografik verileri	125
Çizelge 4.50. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	126
Çizelge 4.51. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri	132
Çizelge 4.52. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri	133
Çizelge 4.53. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd (II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri	138
Çizelge 4.54. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları {[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O (1), [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O (2), [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O (3) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O (4) }	142

Çizelge 4.55. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektral verileri	144
Çizelge 4.56. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O komplekslerinin kristalografik verileri	146
Çizelge 4.57. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	147
Çizelge 4.58. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O komplekslerinin hidrojen bağları	150
Çizelge 4.59. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O komplekslerinin kristalografik verileri	153
Çizelge 4.60. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları	154
Çizelge 4.61. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri	157
Çizelge 4.62. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri {[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O (1), [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O (2), [Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O (3) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O (4)}	160

1. GİRİŞ

Sentetik bir tatlandırıcı olan sakkarinin (sacH), metal zehirlenmelerinin panzehiri olarak kullanılması metal-sakkarin kompleksleriyle ilgili çalışmaların önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Bunun yanı sıra, sakkarinin iyonlaşması sonucu oluşan sakkarinat (sac) çok dişli ligant özelliği göstermesi nedeniyle koordinasyon kimyası alanında çok ilgi çekerek son yıllarda çok çalışılan bir ligant olmuştur. Sakkarinat anyonunun çok dişli olması, metallerle farklı şekillerde koordinasyona girmesine neden olur. Sakkarinatın hangi koşullarda ne tür bağlanma modu göstereceği hakkında sistematik bir bilgi, ancak çok sayıda metal-sakkarinat kompleksinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması ile mümkün olabilir.

Bazı platin(II) komplekslerinin antikanser ilaç olarak kullanılması, platin(II) komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmaların önemini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra son yıllarda yapılan çalışmalar palladyum(II) komplekslerinin de platin(II) kompleksleri gibi antikanser etkiye sahip olduklarını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca palladyum komplekslerinin yüksek katalitik özellik göstermesi de yeni palladyum komplekslerinin sentezlenmesini teşvik etmektedir.

Sakkarinatın çok sayıda farklı metal iyonlarıyla vermiş olduğu kompleksler, literatürde rapor edilmiş ve bu kompleksler Baran ve Yılmaz (2006) tarafından derlenerek özetlenmiştir. Bununla birlikte platin(II) ve palladyum(II) iyonlarının sakkarinat ligandıyla yapmış olduğu komplekslerin sayısı oldukça azdır. Bu nedenle bu tez çalışmasında bir seri şeklinde seçilen piridin bazlı *N*-heterosiklik ligantlarla yeni palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan piridin bazlı ligantlar piridin (py), 3-asetilpiridin (3-acpy), 2-(hidroksimetil)piridin (hmpy), 2-(2-hidroksietil)piridin (hepy), 2,2'-bipiridin (bpy), 2,2'-dipiridilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma) ve 2,2':6',2''-terpiridin (terpy)'dir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sakkarinin Tarihçesi

Sakkarin (1,2-benzoizotiyazol-3(2H)-on-1,1-dioksit), günümüzde en yaygın olarak kullanılan ve kalorisiz olan yapay tatlandırıcılardan biridir (Robert ve Nabors 1991). 1879 yılında Johns Hopkins Üniversitesinde (ABD) yeni gıda koruyucularının geliştirilmesi konusunda çalışan genç kimyacılar Ira Remsen ve Constantin Fahlberg, toluen türevleri üzerine çalışırken rastlantı sonucu ellerinin tatlı olduğunu fark ettiler ve tattıkları bu organik bileşiğin şiddetli derecede tatlı olduğunu keşfettiler (Myers 2007). Remsen ve Fahlberg bu çalışmalarını 1879 ve 1880 yıllarında Amerikan ve Alman dergilerinde yayımladılar. Sonraki yıllarda Ramsen önemli kimyacılarından biri olarak akademik çalışmalarına devam ederken, Fahlberg bu bileşiği ticarileştirerek 1885 yılında patentini almıştır. Şekerin Yunan'daki karşılığı olan "Sakcharon" dan esinlenerek bu bileşiğe "sakkarin" adını vermiştir. Daha sonra sakkarinin vücuttan değişikliğe uğramadan geçtiği, yani metabolize olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle şeker hastaları tarafından yapay tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Sakkarin şekerden farklı olarak kalorisiz olması nedeniyle kilo problemi olanlar tarafından da tercih edilen bir tatlandırıcı olmuştur. Araştırmalar, sakkarinin şekerden yaklaşık 300 kat daha tatlı olduğunu ve şekerden daha düşük maliyetli olduğunu göstermektedir (Anderson ve Deskins 1995).

Bir şeker hastası olan ABD eski başkanlarından Theodore Roosevelt, sakkarinin ilk destekçilerindendir. 1907 yılında sakkarinin güvenilirliği konusunda kuşku duyulup konserve gıdalarda kullanımının yasaklanması istenildiğinde, Roosevelt, abartılı bir konuşma yaparak; "Benim doktorum bunu bana her gün veriyor. Her kim sakkarinin insan sağlığını tehlikeye soktuğunu söylüyorsa ahmanın tekidir" demiştir. Yine de sakkarin, I. Dünya Savaşı'nın şeker kıtlığı çekilen yıllarına kadar yasaklanmıştır. Toz veya tablet olarak üretilen sakkarinin, gıda üretiminin çok geniş bir alanında kullanımı II. Dünya Savaşı yıllarında da popülerliğini korumuştur. Sakkarinin kullanımının önündeki tek engel, alındıktan sonra ağızda bıraktığı keskin metalik tattır. Gıda

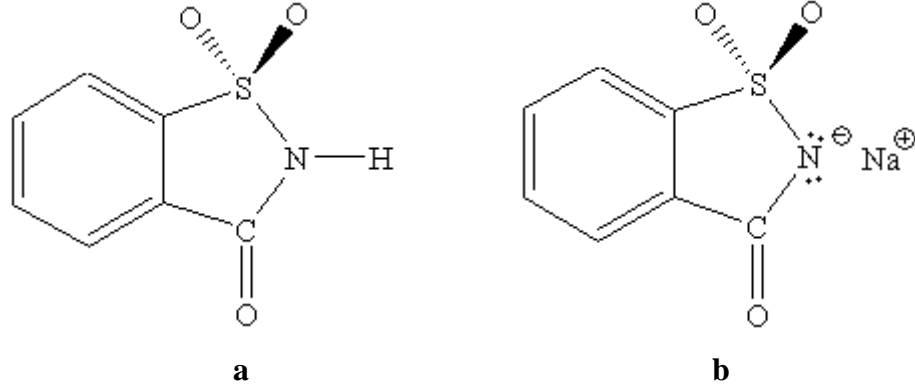
üreticileri, sakkarini diğerk bir kalorisiz yapay tatlandırıcı olan siklamat (cyclamate) ile karıştırarak bu sorunun üstesinden geldiler (Ager ve ark. 1998).

1960’larda iki farklı çalışma siklamatin laboratuvar farelerinde kansere sebep olduğunu duyurdu. İleri testler de aynı sonucu verince 1969 yılında cyclamate yasaklandı. Bu sırada başka uygun bir kalorisiz yapay tatlandırıcı bulunmadığından sakkarinin kullanımında ani bir artış oldu (Schmahl 1983). Takip eden yıllarda laboratuvar fareleri üzerine yapılan testler sonucunda sakkarinin mesane kanserine sebep olduğu ileri sürülmeye başlanınca FDA (ABD İlaç ve Gıda İdaresi), sakkarin kullanımını kısıtlama yoluna gitti (Schmahl ve Habs 1984).

Amerika’da Kalori Kontrol Grubu adı verilen ve sakkarin üreticileri ile kullanıcılarını içeren bir grubun etkili ve ısrarlı protestoları sonucu sakkarinin tamamen yasaklanması engellenmiştir. Kanserojen etkisi üzerinde şüphelerin bulunduğu yıllarda bile sakkarin, Amerika’da üzerinde bulunan uyarı yazısı ile satılmıştır. İngiltere sakkarinin kullanımını yasaklamış, Fransa ise sadece reçete ile satılmasına izin vermiştir. Sakkarin 1972’de FDA’nın güvenilirlik listesinden silinmiştir ve 1977 yılından 2000 yılına kadar bu listede sakkarinin karşısında laboratuvar hayvanları üzerinde kansere yol açtığı bilgisi yer almıştır. Kanserojen etkinin tehdit ettiği yüksek risk grubunda genç çocuklar, hamile kadınlar, sigara tiryakisi beyaz erkekler ve siyah kadınların ilk sırayı aldığı rapor edildi. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda hayvan kütlesinin % 4’ünden daha fazla sakkarinin günlük olarak alınması durumunda kanser riskinin ortaya çıktığı belirlendi (Squire 1985). Buna dayanarak Kanada’da yiyecek katkı maddesi olarak kullanımı yasaklandı (Weihrauch ve ark. 2001). Yapılan çalışmalarda C vitamini olarak bilinen askorbik asidin de benzer dozlarda alındığında farelerde mesane kanserine yol açtığı rapor edilmiştir (Cohen ve ark. 1995). Bu konudaki insan ve hayvan deneyleri günlük kullanım dozlarında sakkarinin herhangi bir kanserojen etki taşımadığını ortaya koyunca 2000’de Amerikan hükümeti yayımladığı raporda sakkarini kanser şüpheli maddeler listesinden çıkardı. Günümüzde sakkarin güvenilir bir yapay tatlandırıcı olarak gıda ve ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.1. Sakkarin ve Sakkarinatın Genel Özellikleri

Sakkarin (sacH) (Şekil 2.1.a), karbonhidrat olmayan ilk sentetik tatlandırıcıdır ve 1887 yılından bu yana endüstriyel olarak üretilmektedir. Sudaki çözünürlüğü çok düşük olan sakkarinin pK_a değeri 1,6'dır (Bell ve Higginson 1949), yani sulu çözeltisinde zayıf asidik özellik gösterir. Sakkarin sulu çözeltide asidik protonunu kaybederek sakkarinat (sac) anyonunu meydana getirir. Ticari olarak alkali veya toprak alkali tuzları halinde temin edilebilir. Bu bileşiğin sodyum tuzu olan sodyum sakkarinat, Na(sac), (Şekil 2.1.b), suda çok yüksek oranda çözünür (20 °C'da 830 gL⁻¹). Sakkarin ve sodyum sakkarinatın fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Sakkarin (a) ve sodyum sakkarinat (b)'in molekül şekli

Çizelge 2.1. Sakkarin ve sodyum sakkarinatın fiziksel özellikleri

	Sakkarin (SacH) C ₇ H ₅ NO ₃ S	Sodyum sakkarinat [Na(sac)] C ₇ H ₄ NO ₃ SNa
Mol kütlesi	183,19 g mol ⁻¹	204,19 g mol ⁻¹
Erime Noktası	228,8–229,7 °C	226–230 °C
Suda Çözünürlüğü	3,45 g L ⁻¹ (20 °C)	830 g L ⁻¹ (20 °C)

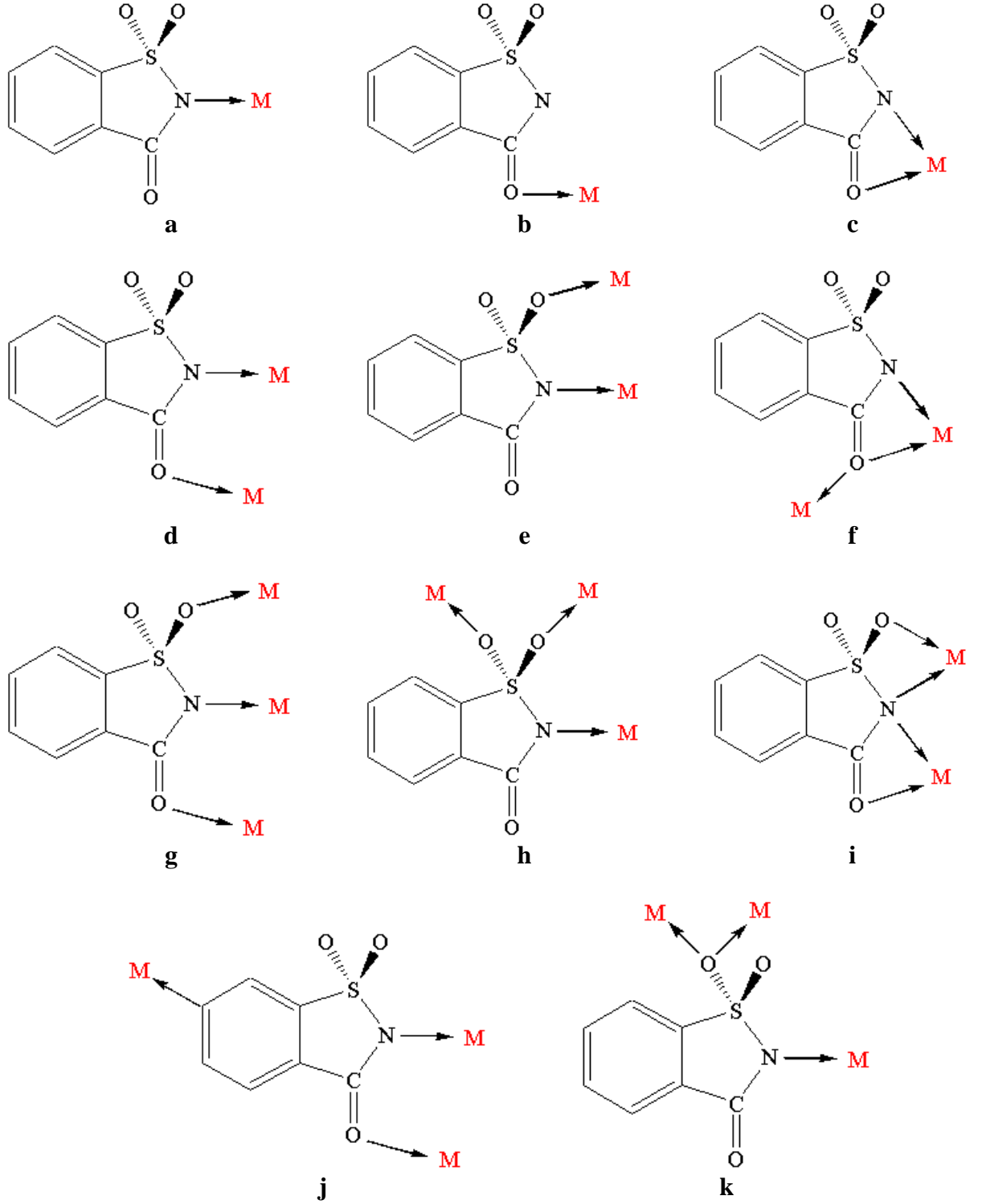
2.1.2. Ligant Olarak Sakkarinat

Sac, negatif yüklü azot atomu, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti taşıyan karbonil oksijeni ve sülfonil oksijenlerine sahiptir. Tüm bu verici grupları kullanarak metal iyonlarına çok farklı şekillerde koordine olabilen çok yönlü ve ilginç bir liganttır (Baran ve Yılmaz 2006).

Şimdiye kadar sentezlenmiş metal-sakkarinat kompleksleri hakkında Baran ve Yılmaz (2006) tarafından yayımlanan “Metal complexes of saccharin” başlıklı bir derleme makalesinde sac’ın çeşitli metal komplekslerinde gösterdiği farklı koordinasyon şekilleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Şekil 2.2’de sac’ın gözlenen bu koordinasyon şekilleri gösterilmektedir.

Sac’ın en yaygın olarak gözlenen koordinasyon şekli, negatif yüklü azot atomu üzerinden meydana gelen koordinasyonudur (Şekil 2.2.a). Bunun yanı sıra, karbonil oksijenini de kullanarak tek dişli ligant olarak davranabilir (Şekil 2.2.b). Sac’ın diğer bir bağlanma şekli N ve C=O oksijeni üzerinden metale çift dişli koordinasyonudur (Şekil 2.2.c). Şekil 2.2.d ve Şekil 2.2.e’deki gibi, N ve C=O oksijenini veya N ve SO₂ oksijenini kullanarak iki metal merkezi arasında köprü koordinasyonu meydana getirebilir. Şekil 2.2.f’deki gibi ise, C=O oksijeni üzerinden bikoordinasyon yaparak köprü ligant olarak da davranabilir. Ayrıca sac, Şekil 2.2.g’deki gibi tüm verici uçlarını kullanıp üç dişli ligant olarak metal merkezleri arasında köprü oluşturabildiği gibi, sadece sülfonil oksijenleri ve N atomunu kullanarak da üç dişli ligant olarak davranabilir (Şekil 2.2.h). Tüm verici uçları ile hem üç dişli ligant olarak davranıp hem de N atomu ile bikoordinasyon yaparak metal merkezleri arasında köprü oluşturabilir (Şekil 2.2.i). Şekil 2.2.j ve 2.2.k’da görülen son iki şekli yeni gözlenmiştir. Bu koordinasyon şekillerinin birinde sac, N atomu, C=O oksijeni ve fenil halkasındaki C atomu üzerinden metal iyonları arasında köprü yapıcı ligant olarak koordinasyona katılır (Şekil 2.2.j) (Guney ve ark. 2010). Diğerinde ise N atomu ve SO₂ oksijenlerini de kullanarak köprü ligant olarak metal iyonlarını birbirine bağlamaktadır (Şekil 2.2.k) (Yesilel ve ark. 2011). Zaman zaman kullanılan ikincil ligant büyük hacimli ise sac metale koordine olmayıp tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yer

alabilir. Ayrıca sac taşıdığı gruplar nedeniyle kolaylıkla hidrojen bağı etkileşimine katılarak supramoleküler yapılar oluşturabilmektedir.



Şekil 2.2. Sac'ın gözlenen farklı koordinasyon şekilleri

2.2. Palladyum ve Platinin Genel Özellikleri

Palladyum ve platin periyodik cetvelde 10. grupta nikelin altında yer alırlar. Palladyum $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^0$, platin ise $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$ elektronik düzenine sahiptir. Çizelge 2.2' de palladyum ve platinin genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Palladyum ve platinin genel özellikleri

	Palladyum	Platin
Atom numarası	46	78
Atomik sembol	Pd	Pt
Atom ağırlığı	106,42	195,084
Elektronik yapı	$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^0$	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$
Erime noktası (°C)	1554,9	1768,3
Kaynama noktası (°C)	2963	3825
Yoğunluk (g/cm ³)	12,023	21,45
Kararlı yükseltgenme basamakları	0, +1, +2, +4	0, +2, +3, +4, +6

Palladyum metali ilk olarak 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir. Palladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum ve platin elementleri 'platin grubu elementler' olarak adlandırılır. Palladyum metali diğer platin grubu metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit veya hidroklorik asit ile çözünmesi sonucunda altın, platin ve palladyumun H_2MCl_4 kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın FeCl_2 ile çöktürülerek, platin ise $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ şeklinde çöktürülerek çözülden uzaklaştırılır. Palladyum, NH_4OH ve HCl ile çöktürülerek $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ kompleksi elde edilir. Bu bileşiğin yanması ile de metalik palladyum elde edilir. Palladyum saf haldeyken gümüşümsü beyaz renktedir.

Platin ve platin alaşımlarının varlığı milattan önce 7. yüzyıldan beri bilinmektedir. İspanyollar bu metali ilk olarak Kolombiya'da bulduklarında ona küçük gümüş anlamına gelen 'platina' adını vermişlerdir. Platin metalini gümüş cevherleri içinde istenmeyen safsızlık olarak görmüşler ve kullanmamışlardır. 18. yüzyılın başında platin

cevherleri Güney Amerika'dan Avrupa'ya getirilmiş ve 1741 yılında Charles Wood, platini cevherinden ayırtmıştır. 19. yüzyılda platin kimyası çalışmaları başlamıştır. Platin saf haldeyken gümüşümsü renktedir. Platin soy metal olduğundan korozyona dayanıklıdır, aşınma ve kararma direnci çok yüksektir. Bu nedenle ideal bir kuyumculuk metalidir ve altından daha değerlidir. Göze çarpan diğer özellikleri arasında; kimyasallara karşı direnç, çok üstün yüksek sıcaklık özellikleri, ve kararlı elektriksel özellikler sayılabilir. Platin havada hiçbir sıcaklıkta korozyona uğramaz, ancak siyanür, halojenler, kükürt, ve alkaliler tarafından korozyona uğratılır. Hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) içerisinde çözünmez fakat, kral suyu (aqua regia) olarak bilinen karışımda kloro-platinik asit oluşturularak çözünür. Bilinen oksidasyon kademeleri +2, +3, +4 ve +6 dır.

2.2.1. Palladyum ve Platinin Kullanım Alanları

Palladyum ve platin metalleri ve bunların bileşikleri önemli kullanım alanlarına sahiptir. Palladyum ve platin kimyası birbirine çok benzer olduğu için, kullanım alanları da çok benzerdir.

Platin, laboratuvar kaplarının, bozunmaya dayanıklı gereçlerin ve tellerin yapımında, kuyumculukta, diş hekimliğinde ve elektrik kontaklarında kullanılır. Ayrıca tıpta kemik kırıklarında iç ve dış fiksatif olarak kullanılmaktadır. Platin-kobalt alaşımları güçlü manyetik özellik gösterir. Platin rezistans telleri, çok yüksek sıcaklıklarda çalışan elektrikli fırınların yapımında kullanılır. Arabalarda hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında, füzelerin uç konilerinin ve jet motorlarının ağızlıklarının kaplamasında, büyük gemilerin, denizaltı boru hatlarının ve çelik desteklerin katodik koruma sistemlerinde de platinden yararlanır. Sülfürik asit eldesinde ve petrol ürünlerinin işlenmesinde katalizör olarak platin kullanılmaktadır. Platin dirençli termometreler, elektrolizde kullanılan elektrotlarda da yer alıyor. Palladyum metali de platin gibi kuyumculukta, özellikle altını beyazlatmak için altına ilave edilerek kullanılmaktadır. Ayrıca palladyum ve alaşımları dişçilik, saat ve cerrahi aletlerin yapımı gibi alanlarda kullanılır.

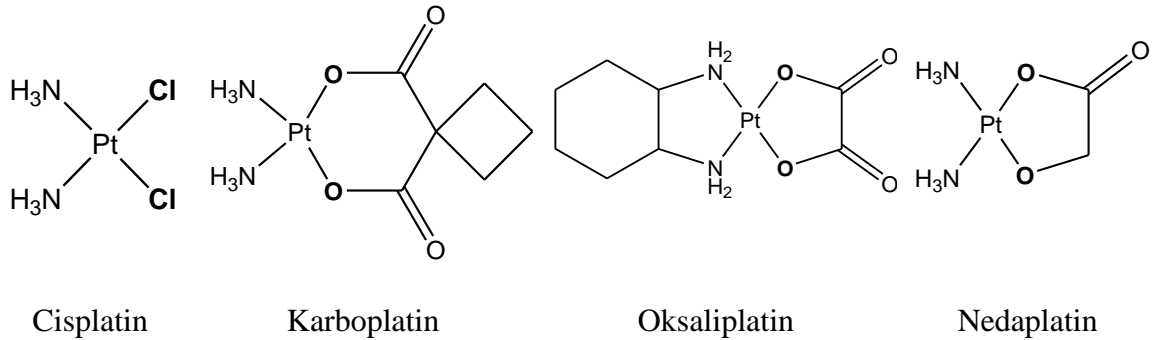
Palladyum ve bileşiklerinin en önemli kullanım alanı katalizör olarak kullanılmasıdır. Palladyum gibi platin ve bileşikleri de önemli katalizörlerdir. Sentetik ve katalitik reaksiyonlarda karbonlama, oligomerizasyon, özellikle hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında palladyum(II) ve platin(II) bileşikleri aktif katalizör olarak kullanılırlar. Platin(II) bileşikleri içinde katalizör olarak en iyi bilineni, yükseltgenme katalizörü olarak otomobillerin katalitik konvertörlerinde kullanılan $PtCl_2$ ' dir. $PdCl_2$ ise alkileri *cis*-alkenlere indirgeyen ideal ve seçici bir katalizördür. Bunların yanı sıra $[Pd_2(PPh_3)_2Cl_4]$, *trans*- $[Pd(py)_2Cl_2]$, $Pd(OCOCH_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$ ve $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$ kompleksleri en çok kullanılan katalizörlerdir (Chaloner 1986).

2.2.2. Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Anti-Kanser Özellikleri

Palladyum(II) ve platin(II) iyonları özellikle azot ve kükürt uçlu ligantlarla anti-viral, anti-tümör ve sitotoksikite etkisi gösteren kompleksler oluştururlar (Petrovic ve ark. 2007, Garoufis ve ark. 2009).

İlk anti-tümör aktivite gösteren platin(II) kompleksi Fizik profesörü Barnett Rosenberg tarafından bulundu. Rosenberg 1961 yılında biyofizik çalışmaları sırasında hücredeki mitoz bölünme evresi ile mikrotübül çevresindeki manyetik alanın birbirine çok benzeyen iki doğa olayı olduğunu gördü ve iki olay arasındaki ilişkiyi incelemeye karar verdi. Rosenberg, *Escherichia coli* bakterilerinin bölünmesi üzerine elektrik alanının etkisini gözlemlemek amacıyla besin ortamı olarak kullanılan NH_4Cl çözeltisindeki bakterilere Pt elektrot ile elektrik alanı uyguladı. Elektrik akımı verildikten bir kaç saat sonra *E. coli* bakterilerinin beklenen aksine bölünmediklerini (çoğalmadıklarını), fakat boylarının uzadığını fark etti. Akım kesildikten sonraki saatlerde tekrar bölünmenin başladığını gördü. Rosenberg, bakterilerin büyümesini etkilemeyen ancak çoğalmasını etkileyen faktörün uygulanan elektrik alanından değil, çözelti ortamında NH_4Cl ile platin elektrot arasında yavaş bir tepkime sonucunda oluşan *cis*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (*cis*-diamindikloroplatin(II)) kompleksinden kaynaklandığını belirlemiştir (Rosenberg ve ark. 1965, Rosenberg ve ark. 1969).

Bu önemli keşiften sonra *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] kompleksinin anti-kanser aktivitesi çalışıldı ve pek çok kanser hücresi üzerinde etkili olduğu belirlendi. 1971’de Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından ‘cisplatin’ adıyla farklı kanser tümörlerine karşı ilaç olarak kullanılmasına izin verildi (Şekil 2.3) (Higby ve ark. 1974). En yaygın kullanılan anti tümör ilaçlarından biri olan cisplatin özellikle mesane, yumurtalık ve kemik kanseri tedavisinde etkindir. Cisplatinin kullanım dozuyla ilgili yan etkiler, zamanla ilaca karşı hücrelerin geliştirdiği direnç ve diğer problemler bu ilaç yerine daha düşük dozlarda daha etkin, yan etkileri daha az ve daha iyi çözünen ilaçların araştırılmasını teşvik etti. Bu amaçla, karboplatin ([Pt(cbdca)(NH₃)₂]; cbdca = 1,1-dikarboksilato-siklobütan), nedaplatin ([Pt(C₂O₃H₂)(NH₃)₂]; C₂O₃H₂ = glikolat veya hidroksi asetat dianyonu) ve oksaliplatin ([Pt(1,2-dach)(ox)]; dach = 1,2-diaminosikloheksan ve ox = okzalit anyonu) ticari adlarıyla Şekil 2.3’te açık yapıları görülen platin(II) kompleksleri klinikte kullanılmak üzere antikanser ilaç olarak piyasaya sürüldü.



Şekil 2.3. Kemoterapide kullanılan platin(II) kompleksleri

Karboplatinin yan etkilerinin daha az olması nedeniyle klinik uygulamalarda cisplatinin yerini aldı (Calvert ve ark. 1982). Nedaplatin, etki olarak karboplatine benzer ve 1994’den beri Japonya’da kullanılmaktadır (Allan ve Smyth 1986). Oksaliplatin ise uzun süreli kullanımda hücre direnci oluşturmayan bir etkiye sahiptir (Akaza ve ark. 1992). Bu platin komplekslerinin sitotoksik aktifliği (canlı hücreleri öldürme etkisi)’nin molekül yapısı ile ilişkili olduğu ve özellikle *cis*-izomerlerin hücre büyümesini önlemede daha etkin oldukları anlaşıldı. Bununla birlikte sitotoksik *trans*-platin(II) kompleksleri de son yıllarda rapor edilmiştir (Aris ve Farrell 2009). Bugüne kadar yaklaşık 15 farklı platin(II) kompleksi anti-kanser ilaç olarak piyasada yerini almış olmasına rağmen halen bu konu güncelliğini korumakta ve her geçen gün benzeri çok

sayıda platin(II) kompleksi sentezlenip test edilerek daha düşük dozlarda, yan etkileri minimum olan yüksek sitotoksik aktiviteli metal komplekslerinin elde edilmesiyle ilgili çalışmalar devam etmektedir (Van Zutphen ve Reedijk 2005, Kostova 2006, Reedijk, 2009).

Platin ile aynı grupta bulunması nedeniyle palladyum kompleksleri kimyasal ve yapısal özellik bakımından platin kompleksleriyle oldukça benzerdir. Bu benzerlik nedeniyle “acaba palladyum(II) kompleksleri de platin(II) kompleksleri gibi yüksek anti-kanser etkiye sahip midir?” sorusunu akla getirmiş ve palladyum(II) komplekslerinin anti-kanser özellikleri üzerine yapılan araştırmaların önemini arttırmıştır (Rosenberg ve Gill 1986, Newkome 1986, Amundsen ve Stern 1986, Garoufis ve ark. 2005). Palladyum(II) komplekslerin anti-kanser aktiviteleriyle ilgili bu güne kadar yapılan çalışmalar iki derleme halinde yayımlanmıştır (Caires 2007, Garoufis ve ark. 2009).

2.2.3. Palladyum(II) ve Platin(II) Kimyası

Palladyum(II) ve platin(II) d^8 geçiş metal iyonlarıdır. Komplekslerinde çoğunlukla dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem kompleksler meydana getirirler. Palladyum(II) ve platin(II) iyonları yumuşak asit sınıfındadır ve yumuşak bazlarla kararlı kompleksler oluştururlar. Azot küçük yarıçapı ve yüksek elektronegatifliği nedeniyle sert baz sınıfındadır. Ancak aromatik *N*-heterosiklik ligantlar bağlı olan sübstitüentler varlığında azotun elektron verici davranışı artarak palladyum(II) ve platin(II) ile kararlı kompleksler oluşturabilir (Pearson 1967).

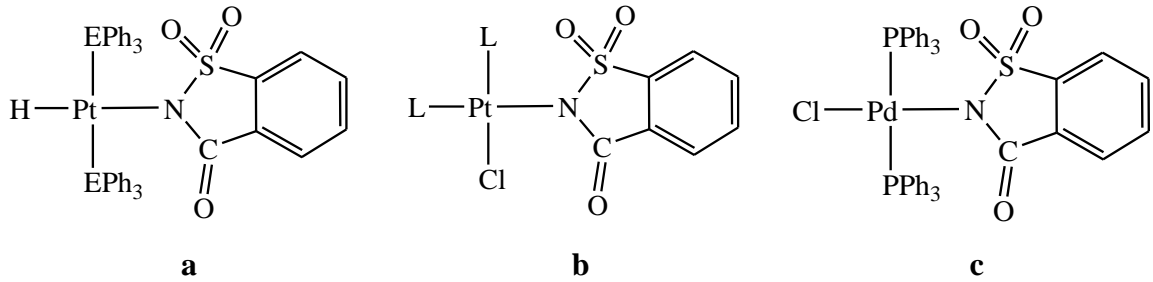
Birinci sıra geçiş metallerinin +2 yükseltgenme basamaklı iyonları genellikle oktahedral kompleksler oluştururken, palladyum(II) ve platin(II) kare düzlem kompleksler oluşturur. Palladyum(II) ve platin(II) ile aynı grupta bulunan birinci sıra geçiş metal iyonu nikel(II), (d^8) ise zayıf alan ligantları ile oktahedral kompleksler oluştururken, siyanür (CN^-) gibi kuvvetli alan ligantları ile kare düzlem kompleksler ($[Ni(CN)_4]^{2-}$) oluşturmaktadır. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri için kristal alan yarıma enerjisi büyük olduğundan palladyum(II) ve platin(II) iyonları halojenürler gibi zayıf alan ligantlarıyla bile diyamanyetik kare düzlem kompleksler oluştururlar.

2.2.4. Literatürdeki Palladyum(II) ve Platin(II) - Sakkarinat Kompleksleri

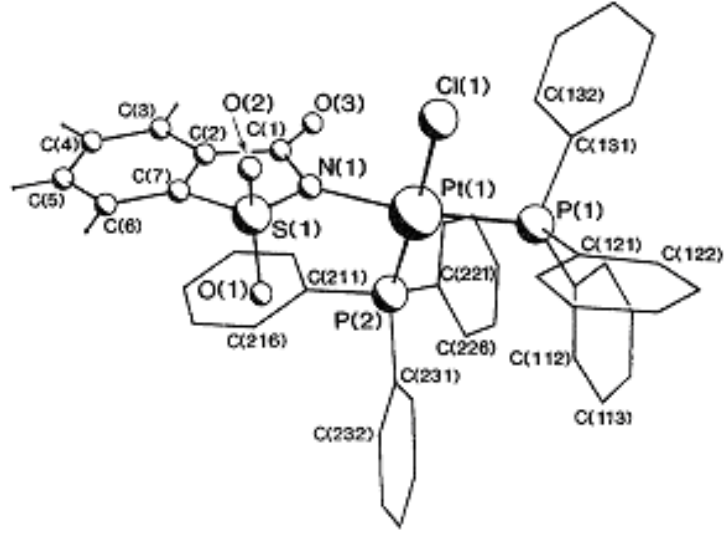
Literatürde çok sayıda karışık ligantlı metal-sakkarinat kompleksleri rapor edilmesine karşın, bu güne kadar platin ve palladyum-sakkarin kompleksleri ile ilgili sadece birkaç çalışma yapılmıştır.

Sakkarin içeren platin(II) ve palladyum(II) kompleksleri konusunda yapılan ilk çalışma oldukça eski olup, yapısı elementel analiz, IR ve NMR teknikleri ile aydınlatılan ilk kompleksler $[E((C_6H_5)_3)_2Pt(sacH)]$ ($E = P, As$) kapalı formülüne sahiptir (Roundhill 1970). Bu iki komplekste platinin 0 yükseltgenme basamağında $Pt(0)$ olduğu önerilmiştir. Bu çalışmanın ardından uzun bir süre bu konuda başka bir çalışma rapor edilmemiştir.

1999 yılında yayımlanan bir çalışmada beş yeni platin(II) ve palladyum(II)-sakkarinat kompleksi sentezlenmiş olup, bunlar *trans*- $[PtH(sac)(EPh_3)_2]$ ($E = As, P$) (Şekil 2.4-a), *cis*- $[PtCl(sac)(L)_2]$ ($L = PPh_3, dppe$) (Şekil 2.4-b) ve *trans*- $[PdCl(sac)(PPh_3)_2]$ (Şekil 2.4-c) kompleksleridir. Bunlardan *cis*- $[PtCl(sac)(PPh_3)_2]$ kompleksi, X-ışını kırınım yöntemiyle yapısı aydınlatılan ilk platin(II)-sakkarinat kompleksidir (Şekil 2.5).



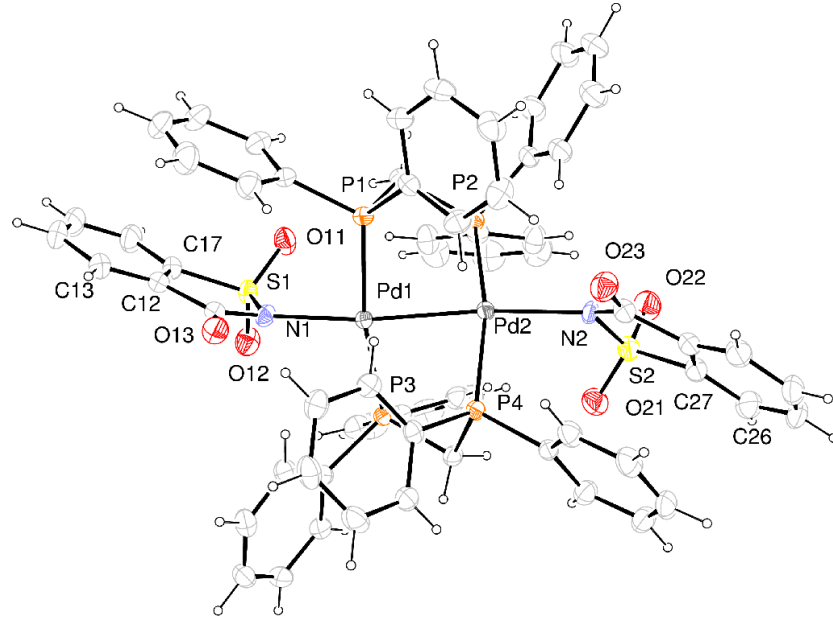
Şekil 2.4. (a) *trans*- $[PtH(sac)(EPh_3)_2]$, (b) *cis*- $[PtCl(sac)(L)_2]$ ve (c) *trans*- $[PdCl(sac)(PPh_3)_2]$ komplekslerinin yapısı (Roundhill 1970)



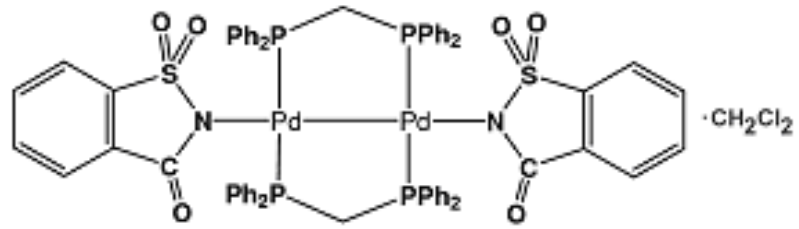
Şekil 2.5. *cis*-[PtCl(sac)(PPh₃)₂] kompleksinin kristal yapısı (Henderson ve ark. 1999)

cis-[PtCl(sac)(PPh₃)₂] kompleksinin X-ışını kırınımı sonucunda belirlenen molekül yapısında bir sakkarinat, bir klorür ve iki trifenilfosfin (PPh₃) ligantlarının platin(II) etrafında kare düzlem geometri oluşturacak şekilde düzenlendiği belirlenmiştir. Bu komplekste sac, en yaygın koordinasyon şekli olan negatif yüklü azot atomu üzerinden platin(II)'ye koordine olmaktadır (Henderson ve ark. 1999).

Henderson ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada çıkış maddesi olarak [Pd₂Cl₂(dppm)₂] [dppm = bis(difenilfosfino)metan] kompleksi kullanılmış ve Na(sac) ile tepkimeye sokulması sonucunda merkezde +1 yükseltgenme basamağına sahip palladyum iyonunun yer aldığı [Pd₂(sac)₂(dppm)₂]·CH₂Cl₂ yapısındaki dimerik kompleks elde edilmiştir (Şekil 2.6). Bu kompleksin yapısındaki dppm ligantları, palladyum merkezleri arasında köprü oluşturmaktadır ve ayrıca bu merkezler birbirine Pd-Pd bağı ile bağlanmıştır. Kare düzlem geometri sac'ların N ucu üzerinden koordinasyona katılmasıyla tamamlanmıştır (Henderson ve ark. 2002).



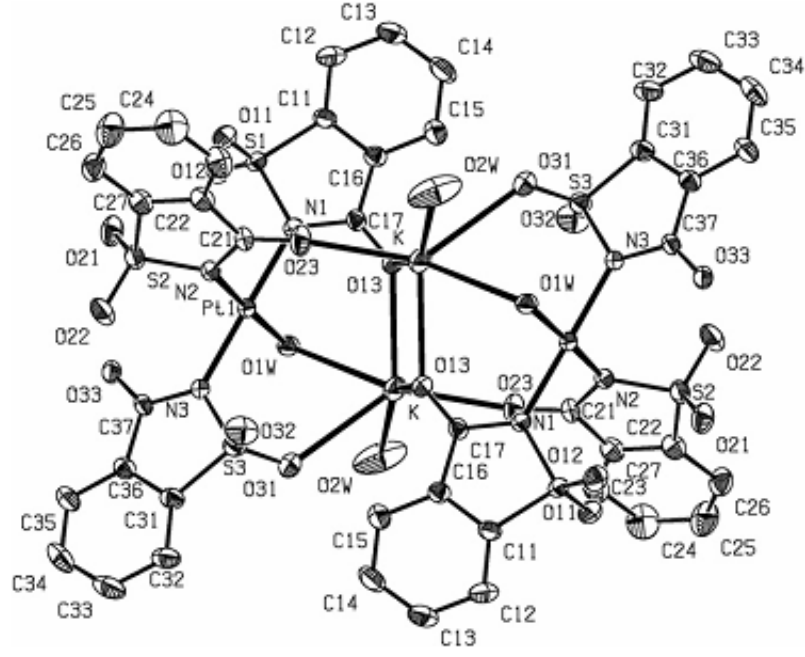
a



b

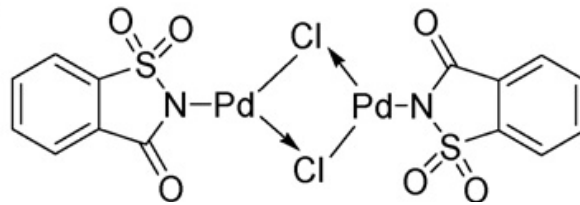
Şekil 2.6. $[\text{Pd}_2(\text{sac})_2(\text{dppm})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin kristal yapısı (a) ve molekül şekli (b) (Henderson ve ark. 2002)

Şekil 2.7’de görülen $\{\text{K}[\text{Pt}(\text{sac})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2$ kompleksi, dimerik olarak kristallenen ilginç bir platin(II)-sakkarinat kompleksidir. Kompleksin yapısındaki her iki platin(II) iyonu üç sac ligandı ve bir su molekülü tarafından yaklaşık kare düzlem geometride koordine edilmiştir. Oluşan bu birimler, su ve sac ligantlarının iki potasyum(I) iyonuyla köprü oluşturması sonucu birbirine bağlanmaktadır (Cavicchioli ve ark. 2007).



Şekil 2.7. $\{K[Pt(sac)_3(H_2O)] \cdot H_2O\}_2$ kompleksinin yapısı (Cavicchioli ve ark. 2007)

Bu konuda yapılan son çalışma 2007 yılında yayımlanmıştır ve sentezlenen $[Pd_2Cl_2(sac)_2]$ kompleksi dimerik yapıya sahiptir. Yapısı elementel analiz, IR, 1H - ve ^{13}C -NMR yöntemleriyle aydınlatılan komplekste sac'lar N uçları ile palladyum merkezlerine koordine olmuş, palladyum merkezleri kloro köprüleriyle birbirine bağlanmıştır. Molekül şekli Şekil 2.8'de görülen bu komplekste palladyum(II) iyonlarının koordinasyon sayısının ilginç bir şekilde üç olduğu önerilmiştir. Sentezlenen bu bileşik katalizör olarak kullanılan ilk Pd-sac bileşiği olması nedeniyle önemlidir ve sulu ortamda C-C kenetlenme reaksiyonları için kararlı bir katalizördür (Kumara ve ark. 2007).



Şekil 2.8. $[Pd_2Cl_2(sac)_2]$ kompleksinin önerilen yapısı (Kumara ve ark. 2007)

2.3. Tez Çalışmasının Amacı

Sakkarinatın pek çok farklı metal iyonlarıyla çok sayıda karışık ligantlı kompleksleri çalışılmış ve sakkarinatın farklı metal iyonlarına bağlanma şekilleri ortaya konmuştur (Baran ve Yılmaz 2006). Ancak palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleriyle ilgili bu güne kadar sadece üç çalışma literatürde yer almaktadır (Henderson ve ark. 1999, Cavicchioli ve ark. 2007, Kumara ve ark. 2007). Halbuki Bölüm 2.2.1’de belirtilen kullanım alanlarının yanı sıra, özellikle antikanser etkilerinin olması sebebiyle klinikte kullanılan antikanser ilaçlardan daha etkin ve daha az yan etkileri olan yeni palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin hazırlanması konusundaki çalışmalar güncelliğini korumaktadır. Bu nedenle bu çalışmada piridin ve piridin türevi ligantlar seçilerek sakkarinat varlığında yeni karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada piridin (py) ve piridin bazlı 3-asetilpiridin (3-acpy), 2-(hidroksimetil)piridin (hmpy), 2-(hidroksietil)piridin (hepy), 2,2’-bipiridin (bpy), 2,2’-dipiridilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma) ve 2,2’:6’,2’’-terpiridin (terpy) ligantları seçilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Merck, Sigma, Aldrich ve Acros marka $K_2[PtCl_4]$, $Na_2[PdCl_4] \cdot 3H_2O$, $H_2[PtCl_6]$, $PdCl_2$, 1,5-siklooktadien (cod), $Na(sac) \cdot 2H_2O$, $AgNO_3$, $[Pt(py)_2Cl_2]$, piridin, 3-asetilpiridin, 2-(hidroksimetil)piridin, 2-(2-hidroksietil)piridin, 2,2'-bipiridin, 2,2'-dipiridilamin, 2-bis(2-piridilmetil)amin, 2,2':6',2''-terpiridin ve çözücü olarak metanol, etanol, DMSO (dimetilsülfoksit) ve DMF (dimetilformamit) kullanıldı.

3.2. Yöntem

1. Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Costech marka Elementel Analiz cihazı ile BUTAL'de (TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) yapıldı.
2. IR spektrumları KBr pelletleri şeklinde $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.
3. 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Varian Mercuryplus Spektrometre ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde ve BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre ile ATAL (TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı)'da alındı.
4. UV-Görünür bölge soğurma spektrumları, GBC Cintra 303 UV Spektrofotometre ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.
5. Komplekslerin fotoluminesans spektrumları, Varian Cary Eclipse Luminesans Spektrofotometre ile Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.
6. Termik analiz çalışmalarında Seiko Exstar TG/DTA 6200 Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.

Referans : $\alpha-Al_2O_3$; Isıtma hızı : $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$; Kroze : Platin; Atmosfer : Akışkan hava; Numune miktarı : 5-10 mg; Sıcaklık Aralığı : $25-900 \text{ }^\circ\text{C}$

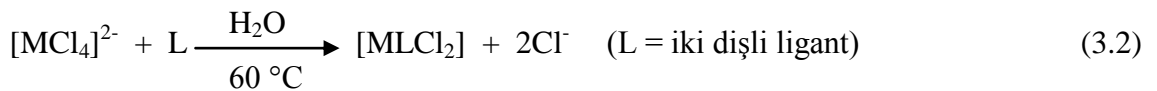
7. Uygun tek kristali elde edilen, komplekslerin kristal ve molekül yapıları X ışınları kırınım tekniği ile aydınlatıldı. Çalışmalar STOE IPDS-II difraktometresi ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde gerçekleştirildi.

3.3. Komplekslerin Sentezi

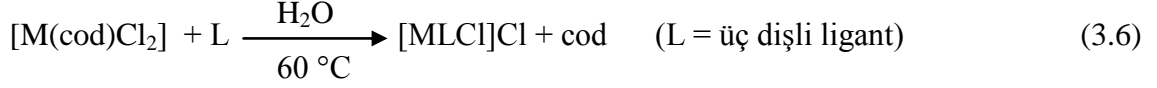
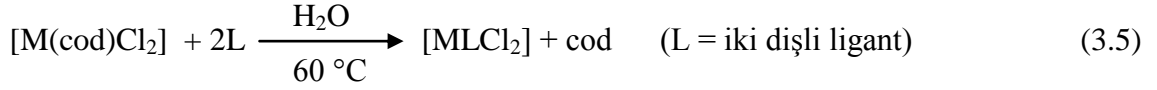
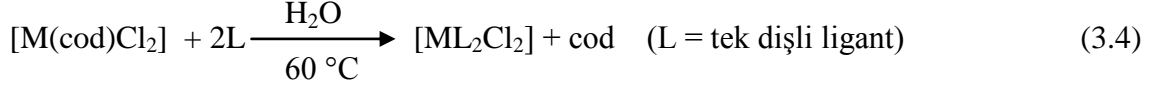
Karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat komplekslerinin sentezi iki aşamada yapıldı. Önce metal iyonuna koordine olmuş piridin bazlı ligantların kloro kompleksleri sentezlendi ve daha sonraki aşamada klorürlerin sakkarinat ile yer değiştirmesi sağlanarak palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleri elde edildi.

3.3.1. Piridin Bazlı Ligantlar İçeren Kloro Komplekslerin Sentezi

Kloro kompleksleri farklı iki yol üzerinden sentezlenebilir. Birinci yolda satın alınan ve çıkış maddesi olarak kullanılan $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ile piridin bazlı ligandın (L) genellikle sulu çözeltide tepkimesi sonucunda kloro kompleksleri sentezlendi (3.1-3.3).



İkinci yol ise başlangıç maddesi olarak kullanılan $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ veya Pt^{II} , cod = 1,5-sikloooktadien) komplekslerindeki cod ligandının ligant değiştirme tepkimesi sonucu piridin bazlı ligant ile yer değiştirmesine dayanmaktadır (3.4-3.6). $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ literatüre uygun olarak hazırlanmıştır (Drew ve Doyle 1972, Clark ve Manzer 1973, McDermott ve ark. 1976).

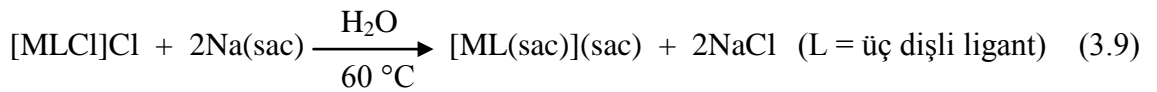
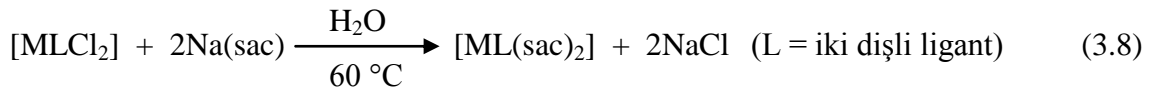
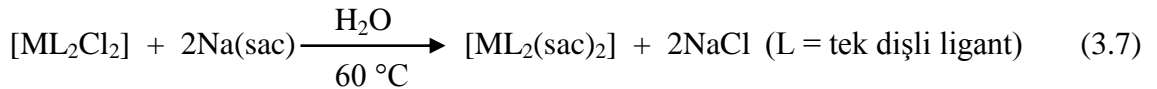


Sonuçta tek dişli piridin bazlı ligant kullanıldığında $[\text{ML}_2\text{Cl}_2]$, iki dişli ligant kullanıldığında $[\text{MLCl}_2]$, üç dişli ligant kullanılması durumunda ise $[\text{MLCl}]\text{Cl}$ şeklindeki kompleksler hazırlandı.

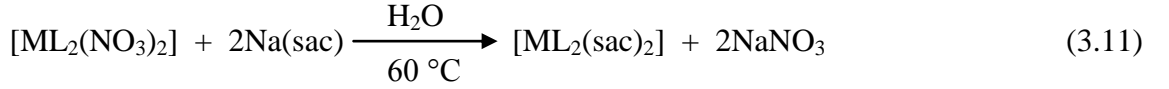
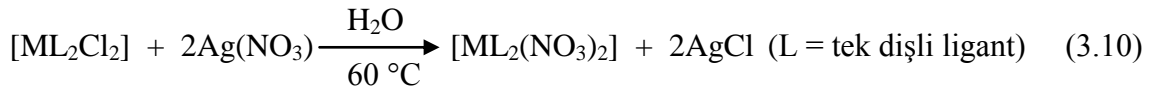
3.3.2. Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen kloro kompleksleri uygun bir çözücüde (genellikle suda) çözümlenerek klorürlerin sakkarinat ile yer değiştirmesi sağlandı ve yeni palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleri sentezlendi.

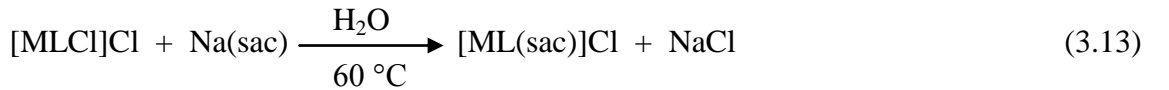
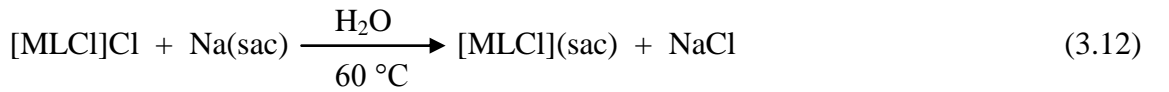
Palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat komplekslerinin sentezinde de farklı iki yol izlendi. Bunlardan birincisi, kloro komplekslerinin uygun bir çözücü ortamında (eğer çözünyorsa su tercih edilir) Na(sac) ile doğrudan tepkimeye sokulması sonucunda palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat komplekslerinin elde edilmesidir (3.7-3.9).



Özellikle nötral olan komplekslerin sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle ligant değiştirme tepkimesiyle klorürlerin yerine sac bağlanması oldukça zordur. Bu nedenle ikinci yöntemde, önce kloro komplekslerinin sudaki süspansiyonunun 1:2 oranında AgNO₃ ile etkileştirilmesi sonucunda Cl⁻lerin AgCl_(k) şeklinde çökmesi sağlandı. Böylece kompleksteki Cl⁻ler uzaklaşmış oldu. Çözelti fazında kalan ve Cl⁻ler yerine NO₃⁻ bağlanmış komplekslerin 1:2 oranında Na(sac)·2H₂O'nun sulu çözeltisi ile reaksiyona sokulması sonucunda palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleri sentezlendi. Bununla ilgili örnek tepkime denklem 3.10 ve 3.11'de gösterilmektedir.

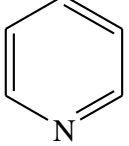
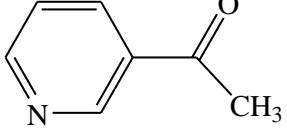
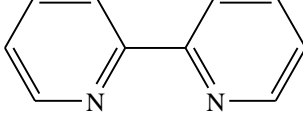
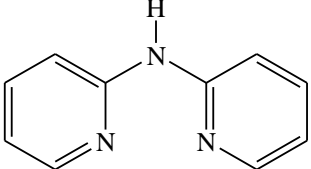
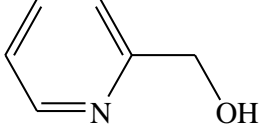
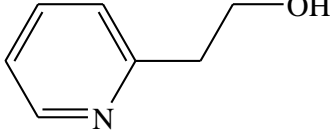
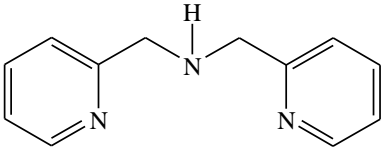
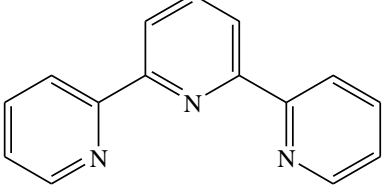


Kompleksler II. yol üzerinden sentezlendiğinde daha saf ve daha yüksek verim ile elde edilmiştir. Sonuç olarak tek dişli piridin bazlı ligant kullanıldığında [ML₂(sac)₂], iki dişli ligant kullanıldığında [ML(sac)₂] ve üç dişli ligantların kullanılması durumunda ise [ML(sac)](sac) kapalı formülüne sahip kompleksler hazırlandı. Ayrıca üç dişli ligant kullanılarak elde edilen [MLCl]Cl komplekslerinin sulu çözeltisine 1:2 yerine 1:1 oranında Na(sac)·2H₂O ilave edilmesi sonucunda [MLCl](sac) (3.12) veya [ML(sac)]Cl (3.13) şeklinde farklı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleri elde edildi.



Bu çalışmada Çizelge 3.1'de verilen piridin ve piridin türevi içeren sekiz adet ligant ile 22 adet yeni karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat kompleksleri sentezlendi.

Çizelge 3.1. Sentezlerde kullanılan piridin bazlı ligantlar

Ligantlar	M _K (g mol ⁻¹)	Formül	Kimyasal Formül
Piridin (py)	79,10	C ₅ H ₅ N	
3-Asetilpiridin (3-acpy)	121,14	C ₇ H ₇ NO	
2,2'-Bipiridin (bpy)	156,00	C ₁₀ H ₈ N ₂	
2,2'-Dipiridilamin (dpya)	171,20	C ₁₀ H ₉ N ₃	
2-(Hidroksimetil)piridin (hmpy)	109,13	C ₆ H ₇ NO	
2-(2-Hidroksietil)piridin (aepy)	123,15	C ₇ H ₉ NO	
Bis(2-piridilmetil)amin (bpma)	199,25	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	
2,2':6',2''-Terpiridin (terpy)	233,27	C ₁₅ H ₁₁ N ₃	

3.3.3. Piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat kompleksleri; literatüre gore sentezlenen *trans*-[Pd(py)₂Cl₂] (Kauffman ve Thompson 1963) ve satın alınan *cis*-[Pt(py)₂Cl₂] komplekslerinden yola çıkılarak önce Cl⁻lerin uzaklaştırılması ve daha sonra Cl⁻ler yerine sac'ların koordine olması ile elde edildi. Bunun için kloro komplekslerinin (0,5 mmol) 200 mL saf su içindeki süspansiyonuna katı AgNO₃ (1 mmol, 0,17 g) ilave edildikten sonra 6 saat reflaks edildi. Böylece M(II)'e (M = Pd^{II} veya Pt^{II}) koordine Cl⁻ ligantları AgCl_(k) şeklinde ktrld ve süzülerek uzaklaştırıldı. Çözelti fazında kalan [M(py)₂(NO₃)₂] içeren berrak sarı çözeltinin hacmi evaporatörde 25 mL'ye buharlaştırıldı. Bu çözeltiye 5 mL saf su içinde zlen Na(sac) (1 mmol, 0,24 g) zeltisi damla damla ilave edildi ve eklenir eklenmez beyaz çökelek oluştu. Karışım 60 C'de yarım saat karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Toz halde elde edilen *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·H₂O komplekslerinin verimi, elementel analizi ve erime noktası izelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	%Verim	E.N. (C)
<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	628,96	45,3	2,8	8,7	88	320-326
C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂ Pd		(45,8)	(2,9)	(8,9)		(bozunma)
<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	735,65	39,3	2,9	7,8	85	365–375
C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O ₇ S ₂ Pt		(39,2)	(2,7)	(7,6)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.4. 3-Asetilpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Literatür ışığında sentezlenen *cis*-[M(3-acpy)₂Cl₂] [M = Pt(II) veya Pd(II)] komplekslerine (Tian ve ark. 2009) sac'ın koordinasyonu Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı şekilde yapılmış ve Cl⁻ ligantları yerine sac'lar bağlanarak *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O toz kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin verimi, elementel analizi ve erime noktası değerleri Çizelge 3.3'de yer almaktadır.

Çizelge 3.3. 3-Asetil piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	%Verim	E.N. (°C)
<i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	731,07	46,0	3,2	7,6	79	205-217
C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₉ S ₂ Pd		(46,0)	(3,3)	(7,7)		(bozunma)
<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	819,72	40,7	2,8	6,6	81	210-220
C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₉ S ₂ Pt		(41,0)	(3,0)	(6,8)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.5. 2-(Hidroksimetil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Na₂[PdCl₄] veya K₂[PtCl₄] (0,5 mmol) 50 mL suda çözüldü ve sıvı olan 2-(hidroksimetil)piridin (hmpy) (1 mmol, 98,5 µL) ligandı çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışımın iki saat reflaks edilmesi sonucunda oluşan açık sarı renkli çözelti (*trans*-[M(hmpy)₂Cl₂] M = Pd^{II} veya Pt^{II}) süzülerek varsa safsızlıklar uzaklaştırıldı. Bu çözeltiye Na(sac)'ın (1 mmol, 0,24 g) 5 mL sulu çözeltisi direkt olarak ilave edildi. Karışımın 60 °C'ta yarım saat karıştırılması sonucunda açık sarı renkli çökelek oluştu. Süzüldükten sonra oda sıcaklığında kurutulan toz kompleksler için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda kapalı formüllerinin *trans*-Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O

ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 3H₂O şeklinde olduğu belirlendi ve komplekslerin verimi, elementel analizi ve erime noktası değerleri Çizelge 3.4’de görülmektedir.

Çizelge 3.4. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	% Verim	E.N. (°C)
<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O	707,04	44,0	3,3	7,5	87	210-215
C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O ₉ S ₂ Pd		(44,2)	(3,4)	(7,9)		(bozunma)
<i>trans</i> - [Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂] \cdot 3H ₂ O	831,73	37,4	3,5	6,5	70	215-228
C ₂₆ H ₂₈ N ₄ O ₁₁ S ₂ Pt		(37,6)	(3,4)	(6,7)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.6. 2-(2-Hidroksietil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

2-(2-Hidroksietil)piridin (hepy) içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi, 2-(hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat kompleksleri (bkz. Bölüm 3.3.5) ile aynı yöntem kullanılarak yapılmıştır. Toz halde ele geçen komplekslerin yapısının *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] şeklinde olduğu bulunmuştur. Komplekslerin verim, elementel analiz ve erime noktası değerleri Çizelge 3.5’de görülmektedir.

Çizelge 3.5. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	% Verim	E.N. (°C)
<i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂]	717,08	46,7	3,5	7,6	65	225-230
C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈ S ₂ Pd		(46,9)	(3,7)	(7,8)		(bozunma)
<i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂]	805,74	41,5	3,5	7,1	55	230-235
C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₈ S ₂ Pt		(41,7)	(3,3)	(7,0)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.7. 2,2'-Bipiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Öncelikle *cis*-[M(bpy)Cl₂] \cdot 2H₂O [M = Pd(II) veya Pt(II)] kompleksleri literatüre uygun olarak hazırlandı (McCormick ve ark. 1972, Morgan ve Burstall 1934). Sakkarinato-bipiridin-Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri, *cis*-[M(bpy)Cl₂] \cdot 2H₂O komplekslerindeki Cl⁻'lerin sac ile yer değiştirmesi sonucunda sentezlendi (bkz. Bölüm 3.3.3). Çizelge 3.6'da toz olarak ele geçen *cis*-[Pd(bpy)(sac)₂] ve *cis*-[Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin mol kütlesi, verimi, elementel analizi ve erime noktası değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.6. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	%Verim	E.N. (°C)
<i>cis</i> -[Pd(bpy)(sac) ₂]	626,96	45,6	2,3	8,7	93	355–363
C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂ Pd		(46,0)	(2,6)	(8,9)		(bozunma)
<i>cis</i> -[Pt(bpy)(sac) ₂]	715,62	40,0	2,0	7,6	92	252–260
C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂ Pt		(40,3)	(2,3)	(7,8)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.8. 2,2'-Dipiridilamin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Komplekslerin sentezinde ilk olarak *cis*-[M(dpya)Cl₂] (M = Pd^{II} veya Pt^{II}) hazırlandı (Rauterkus ve ark. 2003, Li ve Liu 2004). *cis*-[M(dpya)Cl₂] kompleksinden çıkılarak iki farklı yolla nötral ve katyonik olmak üzere iki grup 2,2'-dipiridilamin - Pd(II) ve Pt(II) - sakkarinat kompleksleri sentezlendi.

Nötral kompleksler *cis*-[M(dpya)Cl₂] kompleksinden Bölüm 3.3.3'te ayrıntısıyla anlatıldığı şekilde önce klorürlerin uzaklaştırılması ve ardından sac'ın ilave edilmesiyle sentezlendi. Toz halde ele geçen sarı renkli kompleksler *cis*-[M(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kapalı formülüne sahiptir.

Katyonik kompleksler ise, nötral komplekslere bir mol daha dpya'nın eklenmesi ve ardından Na(sac) ilavesi sonucunda sentezlenmiştir. Bu amaçla *cis*-[M(dpya)Cl₂] (0,5 mmol) kompleksinin 50 mL su içindeki süspansiyonu ile dpya (1 mmol)'nın 10 mL metanol içindeki çözeltisi bir gece boyunca reflaks edildi. Elde edilen çözelti reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacıyla süzüldü ve Na(sac)·2H₂O (1 mmol, 0,24 g)'ın 5 mL sulu çözeltisi bu berrak çözeltiliye ilave edildi. Bu çözelti 60 °C'ta 2 saat karıştırıldıktan sonra hacmi 10 mL'ye buharlaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta sonunda [M(dpya)₂](sac)₂·2H₂O (M = Pd^{II} veya Pt^{II}) yapısındaki katyonik komplekslerin tek kristalleri elde edildi.

Nötral ve katyonik komplekslerin mol kütlesi, verimi, elementel analiz ve erime noktası tayin sonuçları Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	% Verim	E.N. (°C)
<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O	659,99	43,5	3,2	10,7	86	280–290
C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₇ S ₂ Pd		(43,7)	(2,9)	(10,6)		(bozunma)
<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]·H ₂ O	748,69	38,2	2,9	9,7	80	307–318
C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₇ S ₂ Pt		(38,5)	(2,6)	(9,4)		(bozunma)
[Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	849,20	48,4	3,4	13,5	85	330–338
C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₈ S ₂ Pd		(48,1)	(3,6)	(13,2)		(bozunma)
[Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	937,86	43,7	3,0	11,9	80	350–360
C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₈ S ₂ Pt		(43,5)	(3,2)	(12,0)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.9. Bis(2-piridilmetil)amin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Literatüre göre sentezlenen [M(bpma)Cl]Cl·H₂O kompleksleri (Pitteri ve ark. 2001) kullanılarak farklı yollarla sac'ın hem ligant hem de tamamlayıcı iyon olarak davrandığı, sadece ligant olduğu ya da sadece tamamlayıcı iyon olduğu bis(2-

piridilmetil)amin - Pd(II) ve Pt(II) - sakkarinat kompleksleri sentezlendi. Bu farklı grup komplekslerin sentezleri aşağıda anlatılmaktadır.

[M(bpma)Cl]Cl·H₂O kompleksindeki Cl⁻'lerin uzaklaştırılıp, 1:2 oranında Na(sac) ile reaksiyonu sonucunda [M(bpma)(sac)](sac)·2H₂O yapısındaki sac⁻'in farklı iki konumda yer aldığı toz kompleksler elde edildi (bkz. Bölüm 3.3.3). Diğer taraftan kloro komplekslerinin (0,5 mmol) 15 mL sulu çözeltisine Na(sac)'ın (0,5 mmol) 5 mL sulu çözeltisinin direkt olarak ilave edilmesi ve 60 °C'ta 2 saat karıştırılması sonucunda elde edilen berrak sarı çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı ve üç günün sonunda [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O yapısındaki komplekslerin sarı renkli kristalleri ele geçti.

Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin mol kütlesi, verimi, elementel analiz ve erime noktası tayin sonuçları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	% Verim	E.N. (°C)
[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	706,06	44,3	3,8	9,8	85	235–237
C ₂₆ H ₂₅ N ₅ O ₈ S ₂ Pd		(44,2)	(3,6)	(9,9)		(bozunma)
[Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	794,71	39,3	3,3	8,9	82	245–250
C ₂₆ H ₂₅ N ₅ O ₈ S ₂ Pt		(39,3)	(3,2)	(8,8)		(bozunma)
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O	559,33	40,6	4,1	9,8	92	235–240
C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ O ₅ SPd		(40,8)	(3,8)	(10,0)		
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O	638,98	35,8	3,3	8,7	90	230–240
C ₁₉ H ₂₀ ClN ₄ O _{4,5} SPt		(35,7)	(3,2)	(8,8)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

3.3.10. 2,2':6',2''-Terpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi

Komplekslerin sentezinde ilk olarak kloro kompleksleri, $[M(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sentezlendi (Morgan ve Burstall 1934, Annibale ve ark. 1995, Gillard ve ark. 2001). Kloro komplekslerinden çıkılarak iki farklı yöntemle iki farklı grup 2,2':6',2''-terpiridin - Pd(II) ve Pt(II) - sakkarinat kompleksleri sentezlendi.

Birinci grup komplekslerin sentezinde daha önce Bölüm 3.3.3'te anlatıldığı Şekilde önce kloro komplekslerindeki Cl^- ler uzaklaştırıldı. Kalan zelti 15 mL'ye buharlaŐtırıldıktan sonra 1:2 oranında Na(sac) ilave edilerek 60 C'ta 30 dak. karıŐtırıldı. Oluşan zelti yaklaşık aynı hacimdeki etanol ile karıŐtırılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir hafta içerisinde $[M(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ veya Pt^{II}) yapısındaki sarı renkli kristaller elde edildi.

İkinci grup kompleksler ise kloro komplekslerinin (1 mmol) 30 mL sulu çözeltisine 1:1 oranında $\text{Na}(\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın (1 mmol, 0.24 g) direkt olarak ilave edilmesi ve 60 C'ta 30 dakika karıŐtırılmasıyla elde edilen çözeltinin yaklaşık aynı hacimdeki etanol ile karıŐtırılarak oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılması sonucunda elde edildi.  gün içerisinde $[M(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ veya Pt^{II}) yapısındaki sarı renkli kristaller elde edildi.

Sentezlenen toz komplekslerin mol kütlesi, verimi, elementel analiz ve erime noktası tayin sonuçları izelge 3.9'da listelenmiştir.

Çizelge 3.9. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin verimi, elementel analiz ve erime noktası

Kompleks	M _K (g mol ⁻¹)	%C	%H	%N	% Verim	E.N. (°C)
[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O	749,08	46,7	2,9	9,2	94	276–283
C ₂₉ H ₂₄ N ₅ O _{8,5} S ₂ Pd		(46,5)	(3,2)	(9,3)		
[Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O	864,74	40,3	2,9	8,1	93	278–284
C ₂₉ H ₂₇ N ₅ O ₁₀ S ₂ Pt		(40,3)	(3,1)	(8,1)		(bozunma)
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	593,33	44,8	3,0	9,6	95	275-284
C ₂₂ H ₁₉ N ₄ O ₅ SClPd		(44,5)	(3,2)	(9,4)		(bozunma)
[Pt(terpy)(sac)]Cl·2H ₂ O	682,01	38,9	2,9	8,4	95	320-328
C ₂₂ H ₁₉ N ₄ O ₅ SClPt		(38,7)	(2,8)	(8,2)		(bozunma)

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.1.1. Sentez

Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat kompleksleri, $[M(py)_2Cl_2]$ komplekslerinden kloro ligandının sac ile değiştirilmesi yoluyla sentezlendi. Kompleksler oldukça yüksek verimlerde elde edildi (yaklaşık % 85) ve yalnızca diklorometan, kloroform, DMSO ve DMF’de çözünmektedirler. Bütün karakterizasyon çalışmaları toz komplekslerden yapılmıştır.

cis- $[PdL_2Cl_2]$ şeklindeki palladyum(II) kompleksleri oda sıcaklığında oldukça kararsızdır ve *trans* izomeri sterik açıdan daha kararlı olduğu için hızlıca *trans* izomerine dönüşmektedir (Durig ve ark. 1967, Kukushkin ve ark. 1979). *cis*- $[Pd(py)_2Cl_2]$ kompleksi oluşmadığından çıkış maddesi olarak *trans*- $[Pd(py)_2Cl_2]$ kompleksi kullanılmıştır ve sonuç olarak sentezlenen $[Pd(py)_2(sac)_2]$ kompleksi de *trans* izomeriye sahiptir. $[Pt(py)_2(sac)_2]$ kompleksi ise *cis*- $[Pt(py)_2Cl_2]$ kompleksinden sentezlendiği için *cis* formundadır ve elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.2) kompleksin yapısında bir mol kristal suyu olduğunu ortaya koymaktadır.

4.1.2. Spektroskopik Karakterizasyon

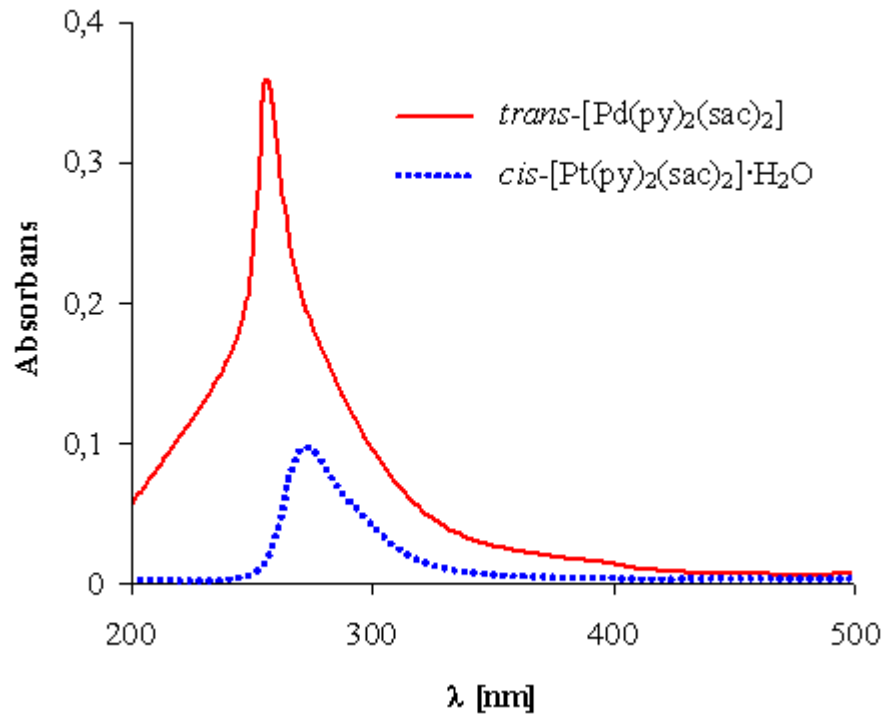
4.1.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumları 1×10^{-5} M DMSO çözeltisinden alındı ve spektrumlar Şekil 4.1’de görülmektedir. Ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ile hesaplanan ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) değerleri ise Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Serbest py ve sac ligantları sırasıyla 258 ve 275 nm’de karakteristik soğurma bantları göstermektedir ve bunlar $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin soğurma spektrumlarında sırasıyla 256 ve 272 nm’de görülen soğurma bantlarının da her iki sac ve py ligantlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Na(sac)	275	1589
py	258	1364
<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	256	36170
<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O	272	9836



Şekil 4.1. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

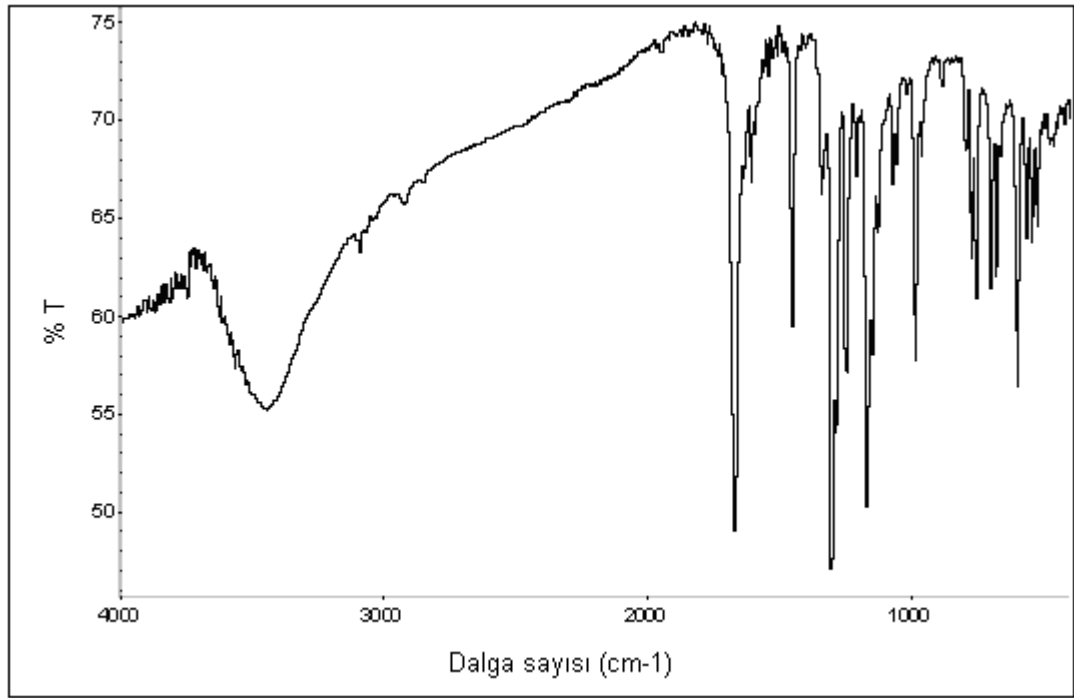
4.1.2.2. IR Spektroskopisi

trans-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerine ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3'te görülmektedir ve bazı karakteristik IR bantları ise Çizelge 4.2'de listelenmiştir.

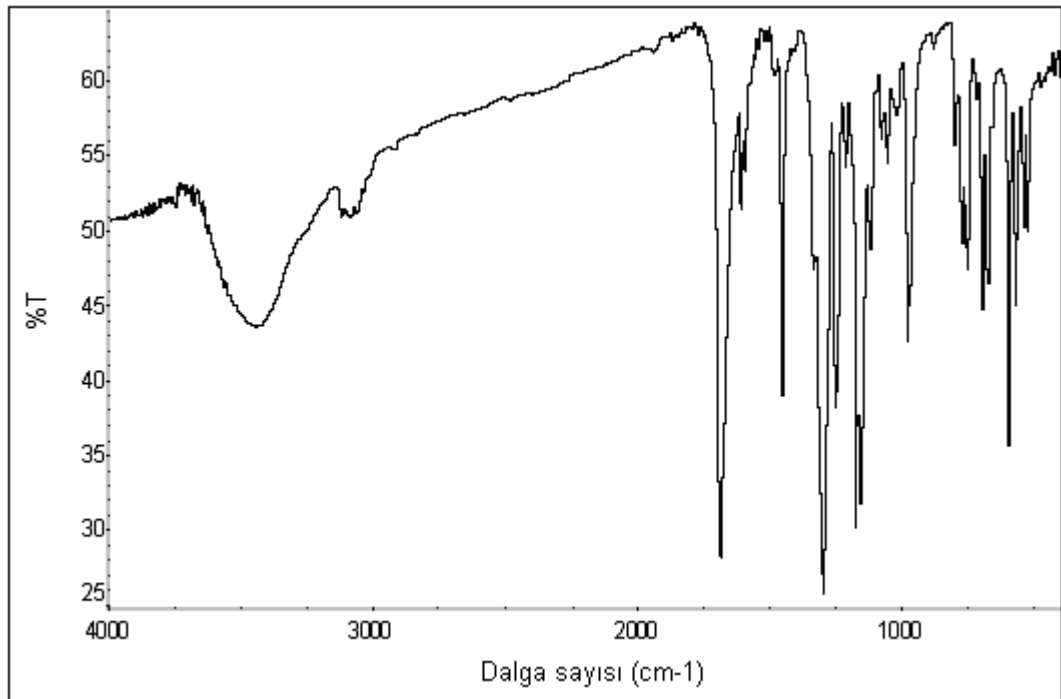
Çizelge 4.2. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları

	<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	<i>cis</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O
ν (OH)	-	3448şy
ν (CH)	3096z-3023çz	3083z
ν (CO)	1670çş	1691çş
ν (CN)	1605oş	1610z
ν (CC)	1453çş	1454ş
ν_s (CNS)	1337oş	1340om
ν_{as} (SO ₂)	1302çş, 1246çş	1299çş, 1253ş
ν_s (SO ₂)	1169çş	1175çş, 1158çş
ν_{as} (CNS)	984ş	976ş

Dalga sayısı (ν): cm⁻¹; y: yayvan, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf, om: omuz, oş: orta şiddetli



Şekil 4.2. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.3. *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu

Sac'ın metal komplekslerinde karbonil ve sülfonil gruplarının gerilme titreşimleri IR çalışmaları için çok önemlidir ve sac ligandının bağlanma modu bu grupların gerilme titreşim bantlarından tahmin edilebilmektedir. Sac'ın metal komplekslerinde 1650 cm^{-1} civarında gözlenen karbonil bandı, genellikle sac'ın imin N atomu üzerinden bağlandığı tek dişli koordinasyonuna karşılık gelmektedir. Fakat karbonil grubunu da içeren molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı bu bandı daha düşük frekanslara çektiği için, bazen karbonil grupları sac'ın koordinasyon modunu doğrulamamaktadır (Baran ve Yılmaz 2006). *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O komplekslerinin IR spektrumlarında sırasıyla 1670 ve 1691 cm^{-1} 'de sac'ın karbonil gruplarına ait güçlü soğurma bantları görülmektedir. Sac'ın SO₂ gruplarına ait karakteristik asimetric (ν_{as}) ve simetric (ν_s) gerilme titreşim bantları ise sırasıyla $1302-1246$ ve $1175-1158\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında ortaya çıkmıştır. Ayrıca sac'ın karakteristik simetric $\nu_s(\text{CNS})$ ve asimetric $\nu_{as}(\text{CNS})$ gerilme titreşimleri sırasıyla yaklaşık 1340 ve 980 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1610 ve 1450 cm^{-1} arasındaki bantlar ise ligantların aromatik halkalarına ait C=N ve C=C titreşimleridir. Kristal suyu içeren *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O kompleksi, 3448 cm^{-1} 'de $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimine sahiptir.

4.1.2.3. NMR Spektroskopisi

Komplekslerin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Komplekslerin ¹H NMR spektrumlarında py protonları aromatik bölgede üç sinyal olarak ortaya çıkmıştır.

Sac'ın protonları *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksinde $7,85-7,50$ ppm arasında multipler, *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O kompleksinde ise $7,87-7,77$ ppm arasında dublet olarak gözlemlendi.

Komplekslerin ¹³C NMR spektrumları py'nin beş ve sac'ın yedi olmak üzere toplam 12 farklı karbon sayısı ile uyum içindedir. Spektrumlarda yaklaşık $165,3$ ppm'deki rezonans karbonil grubuna karşılık gelmektedir ve diğerleri aromatik halka karbonlarına aittir.

Çizelge 4.3. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂] komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

trans-[Pd(py)₂(sac)₂]

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

8,85-8,66 (d, 4H, H^{2,6}-py), 8,05-7,92 (t, 2H, H⁴-py), 7,92-7,84 (d, 2H, H-sac), 7,84-7,68 (m, 6H, H-sac), 7,61-7,45 (t, 4H, H^{3,5}-py).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,66, 152,90, 141,87, 141,84, 140,68, 140,62, 134,07, 134,04, 130,35, 126,37, 123,97, 120,68.

cis-[Pt(py)₂(sac)₂]-H₂O

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

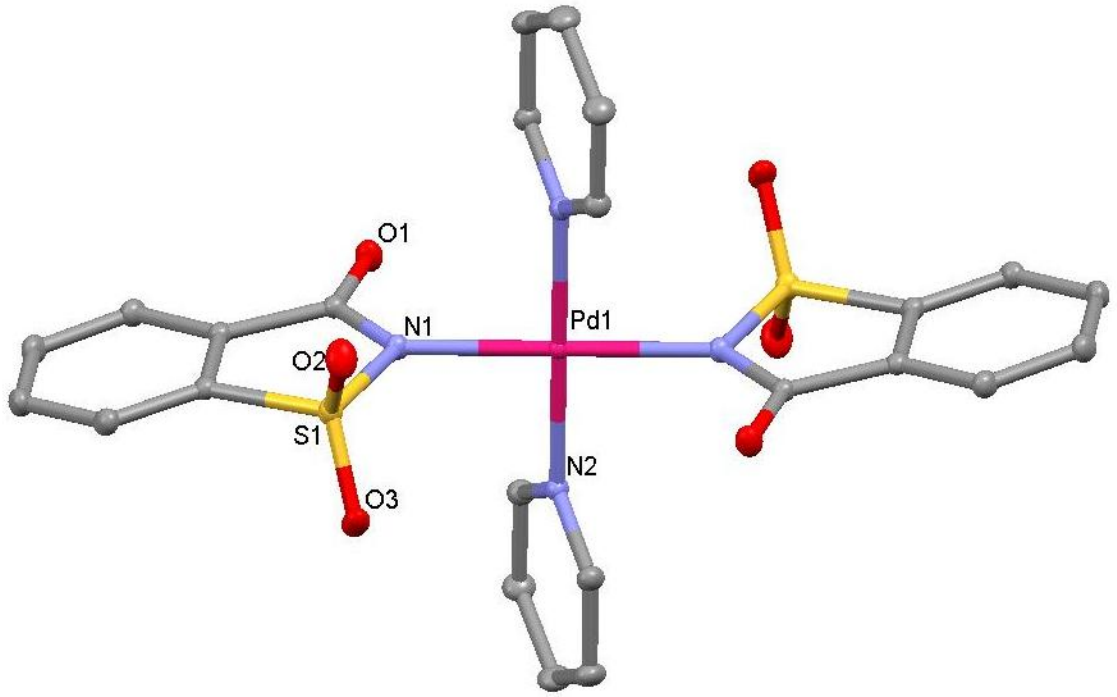
9,08-8,87 (d, 4H, H^{2,6}-py), 8,13-7,96 (t, 2H, H⁴-py), 7,87-7,62 (m, 8H, H-sac), 7,62-7,51 (t, 4H, H^{3,5}-py).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

164,96, 153,59, 153,37, 153,02, 141,30, 140,51, 133,52, 133,40, 130,49, 127,01, 123,66, 120,18.

4.1.3. Kristal Yapıları

trans-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]-H₂O komplekslerinin DMSO çözeltilerinden kristallendirilmeleri sonucunda yapıları X-ışınları ile aydınlatılmış olup molekül yapıları Şekil 4.4 ve Şekil 4.6'da görülmektedir. Çizelge 4.4'de komplekslere ait kristalografik veriler, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da ise seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları listelenmiştir.



Şekil 4.4. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.4. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·1/2(DMSO) komplekslerinin kristalografik verileri

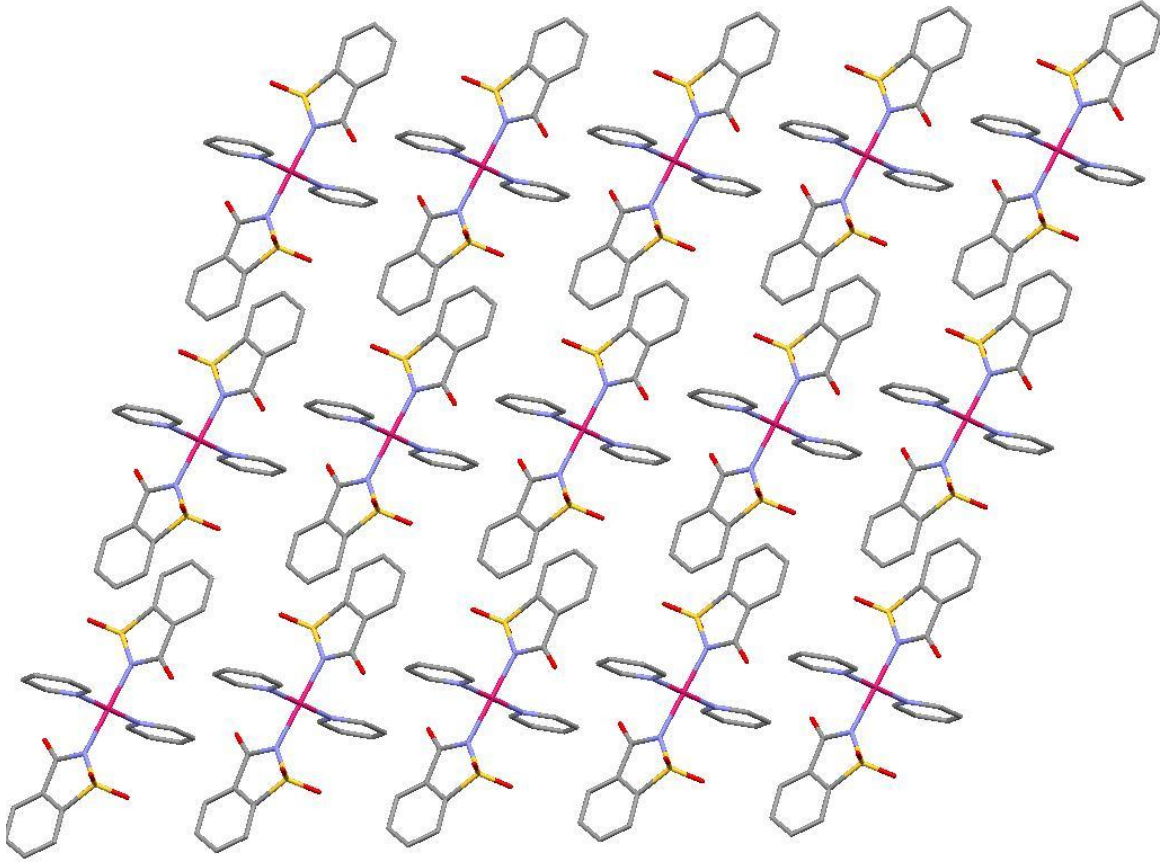
	<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·1/2(DMSO)
Kimyasal formül	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₆ PdS ₂	C ₂₅ H ₂₁ N ₄ O _{13/2} S _{5/2} Pt
Formül kütlesi	628,96	756,7
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	7,9730(5)	10,9043(5)
<i>b</i> (Å)	8,2903(5)	14,5096(7)
<i>c</i> (Å)	10,4539(7)	19,4949(8)
α (°)	89,147(5)	69,876(3)
β (°)	73,248(4)	73,712(3)
γ (°)	71,780(5)	83,330(4)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	626,34(7)	2779,2(2)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	1	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,668	1,808
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	316	1476
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,995	5,285
Kristal boyutları (mm)	0,13 x 0,10 x 0,05	0,42 x 0,27 x 0,15
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296(2)	296(2)
<i>T</i> _{min.} ; <i>T</i> _{mak.}	0,9023; 0,9526	0,1539; 0,5965
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-9/9, -10/10, -12/12	-13/13, -18/17, -24/23
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	2,04-25,99	1,56-26,50
Toplanan yansıma sayısı	2395	11497
Parametre sayısı	169	706
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0271	0,0555
<i>wR</i> ₂	0,0707	0,1370
<i>S</i>	1,143	0,998
$\Delta\rho$ _{min.} ; $\Delta\rho$ _{mak.} (e/Å ³)	-0,359; 0,513	-2,581; 1,863

trans-[Pd(py)₂(sac)₂] molekülü sentrosimetriktir ve palladyum(II) iyonu inversiyon merkezinde yer alır. Palladyum(II) iyonu *trans* pozisyonda iki py ve iki sac ligantları ile kare düzlem koordinasyon gösterir. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksindeki iki py halkası düzlemseldir. Benzer şekilde *trans*-[Pd(py)₂Cl₂] kompleksinin triklinik ($P\bar{1}$) (Liao ve Lee 2006) ve monoklinik ($P2_1/n$) (Lee ve Liao 2008) polimorfik formlarında da py halkaları düzlemsel olup, monoklinik ($C2/c$) polimorfik formunda bu py halkaları 160,0(5)° lik bir dihedral açı yapar (Viossat ve ark. 1993). İki sac'ın fenil halkaları tam olarak aynı düzlemde değildir, fakat aralarında 0,936 Å luk bir mesafe olup birbirlerine paraleldir. Py ve sac halkaları arasındaki dihedral açı ise 81,75° dir. Koordinasyon geometrisindeki N–Pd–N açıları ideal kare düzlem geometriye oldukça yakındır (Çizelge 4.5). Pd–N(py) bağ uzunluğu 2,012(2) Å olup, 2,017(2) – 2,028(3) Å arasında değişen *trans*-[Pd(py)₂Cl₂] komplekslerindeki biraz daha kısadır (Liao ve Lee 2006, Lee ve Liao 2008, Viossat ve ark. 1993). Pd–N(sac) bağ uzunluğu ise 2,021(2) Å dur. Komşu komplekslerin palladyum(II) iyonları arasında 7,973(3) Å uzaklık olup aralarında Pd-Pd etkileşimi bulunmamaktadır. Çizelge 4.5'te verilen C–H···O etkileşimleri ve sac halkaları arasındaki π - π etkileşimleri ile bir arada bulunan moleküllerin istiflenmesi Şekil 4.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Pd1–N1	2,021(2)	N1–Pd1–N2	90,01(10)	
Pd1–N2	2,012(2)	N1–Pd1–N2 ⁱ	89,99(10)	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
C8–H8···O1 ⁱⁱ	0,93	2,49	3,167(4)	130

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



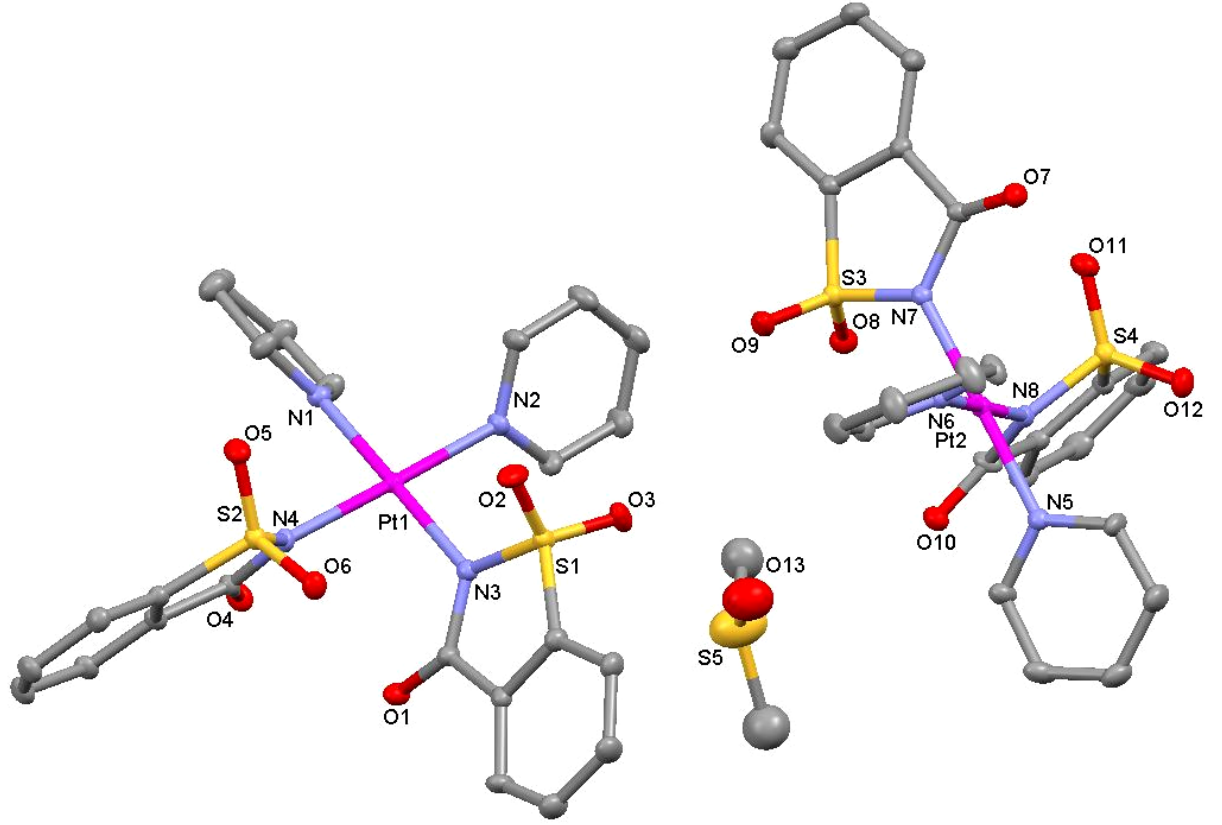
Şekil 4.5. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksinin *b* eksenı boyunca istiflenmesi

cis-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O kompleksinin DMSO çözeltilisinden kristallenmesi sonucunda yapısına DMSO molekölü bağlamaktadır ve kompleksin kapalı formölü *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].1/2(DMSO).H₂O şeklindedir. Fakat yapıdaki kristal suyu yüksek derecede disorder gösterdiğinden bununla ilgili yansımalar yapı çözümünün istenilen düzeyde olması için çözüm sırasında yok sayılmıştır. Kristal yapı çözümlerinde sıkça yaşanan bu gibi durumlarda “Squeeze” yöntemi yani istenmeyen yansımaları bir kurala bağlı olarak yok sayma işlemi sıkça başvurulan bir yoldur. Aksi takdirde yapının çözümü mümkün olmamaktadır. Kristalin asimetrik birimi neredeyse birbirinin aynı olan iki *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂] molekölü ve bu moleküller tarafından paylaşılan bir DMSO molekölünden oluşmaktadır. Her bir *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂] molekölünde py ve sac ligantları platin(II) iyonuna N atomları üzerinden *cis* pozisyonlarda bağlanarak, PtN₄ şeklinde kare düzlem geometri meydana getirir. N-Pt-N bağ açılarının 90°’den biraz farklı olması, geometrinin ideal kare düzlem geometriden az da olsa sapmasına neden olmaktadır (Çizelge 4.6). Sac ve piridin halkaları sterik etkiyi en aza indirmek için

neredeşye koordinasyon düzlemine diktir. Pt–N(py) bağ uzunlukları birbirine oldukça yakın olup 2,005(8)-2,028(8) Å aralığında değişir. Bu bağlar *cis*-[Pt(py)₂Cl₂] kompleksindeki Pt–N(py) bağ uzunlukları [2,01(1) ve 2,04(1) Å (Colamarino ve Orioli 1975)] ve *cis*-[PtCl₂(C₆H₇N)₂] (C₆H₇N = 4-metilpiridin) kompleksindeki bağ uzunlukları [2,005(4) ve 2,017(5) Å (Sakai ve ark. 2007)] ile uyumlu iken, *cis*-[PtCl₂(C₇H₇N)₂] (C₇H₇N = 4-vinilpiridin) kompleksindeki benzer bağlara [1,969(19) ve 1,988(23) Å (Kubiak ve Kuduk-Jaworska 1986)] göre daha uzundurlar. Diğer taraftan Pt–N(sac) bağ uzunlukları ise 2,007(8)-2,039(9) Å arasına düşer ve {K[Pt(sac)₃(H₂O)]·H₂O}₂ kompleksindeki benzer bağlarla [1,983(5), 2,014(4) ve 2,019(4) Å (Cavicchioli ve ark. 2007)] oldukça uyumluyken, *cis*-[PtCl(sac)(PPh₃)₂]·4CHCl₃ kompleksi için rapor edilen Pt–N(sac) bağından [2,064(6) Å (Henderson ve ark. 1999)] daha kısıdırlar. Kompleksin kristal yapısındaki su molekülü tam olarak belirlenemediği için, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile molekülün kristal yapıdaki istiflenmesini tartışmak mümkün değildir.

Çizelge 4.6. *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·1/2(DMSO) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Pt1–N1	2,028(8)	Pt2–N5	2,005(8)
Pt1–N2	2,008(7)	Pt2–N6	2,025(8)
Pt1–N3	2,039(9)	Pt2–N7	2,011(8)
Pt1–N4	2,015(7)	Pt2–N8	2,007(8)
N1–Pt1–N2	89,1(3)	N5–Pt2–N6	90,4(3)
N1–Pt1–N3	179,2(3)	N5–Pt2–N7	178,9(3)
N1–Pt1–N4	88,9(3)	N5–Pt2–N8	88,5(3)
N2–Pt1–N3	91,0(3)	N6–Pt2–N7	90,3(3)
N2–Pt1–N4	177,6(3)	N6–Pt2–N8	178,4(3)
N3–Pt1–N4	91,0(3)	N7–Pt2–N8	90,8(3)



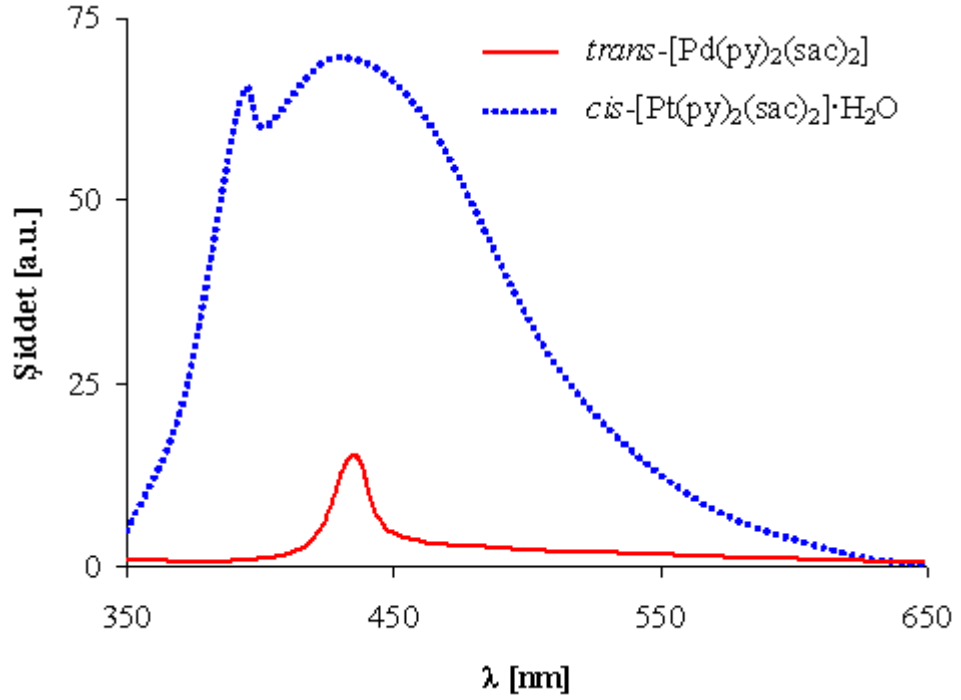
Şekil 4.6. *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·1/2(DMSO) kompleksinin molekül yapısı

4.1.4. Floresans Özellikleri

trans-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂]·H₂O toz komplekslerinin floresans özellikleri 1x10⁻³ M DMSO çözeltileri hazırlanarak incelendi ve floresans spektrumları Şekil 4.7’de görülmektedir. Spektrum verileri ise Çizelge 4.7’de listelenmiştir.

Çizelge 4.7. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri

Bileşik	Uyarılma (λ/nm)	Emisyon (λ/nm)
Na(sac)	302	445
py	318	355
<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	385	435
<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	350	395, 430



Şekil 4.7. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan fluoresans spektrumları

Kompleksler UV-görünür bölgede soğurma yaptıkları dalga boylarında uyarıldıklarında emisyon yapmamaktadır. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksi 385 nm’de uyarıldığında çok düşük şiddetli bir emisyon piki verirken, *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O kompleksi ise 350 nm de uyarılması sonucunda 395 ve 430 nm’de oldukça şiddetli iki emisyon piki verir (Şekil 4.7). Na(sac) ve py sırasıyla 302 ve 318 nm’de uyarıldığında 445 ve 355 nm’de emisyon yapmaktadırlar ve ligantlardaki emisyonun $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerdeki emisyonun Na(sac)’tan daha düşük dalga boyunda olması, sac’ın komplekslerdeki emisyonda rolü olmadığını ortaya koymaktadır. Py ligandıyla karşılaştırıldığında metal komplekslerindeki emisyonun kırmızıya kaydığı açıkça görülüyor. Bu nedenle komplekslerdeki emisyonun metalden liganda yük aktarım (MLCT) geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Paw ve ark. 1998, Evans ve ark. 2006).

4.1.5. Termik Özellikleri

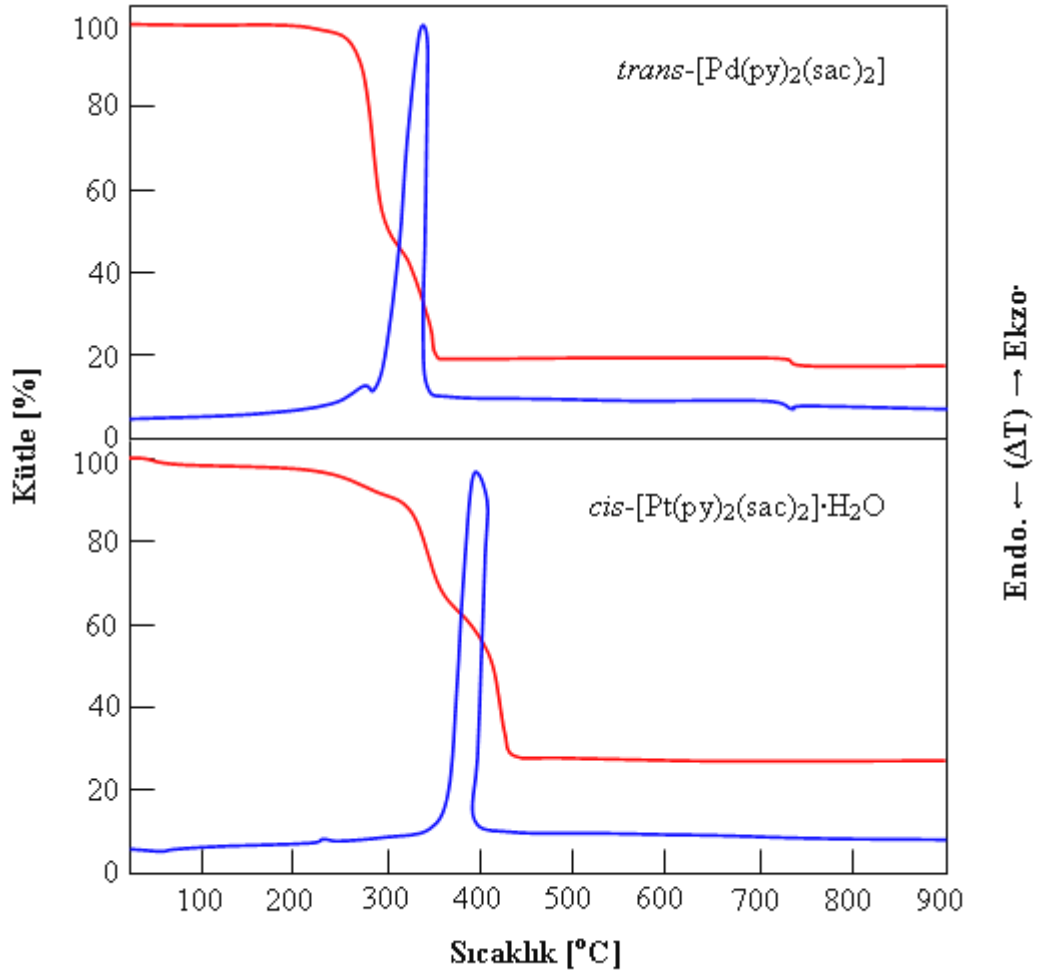
trans-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O komplekslerinin termik analiz verileri Çizelge 4.8’de, TG ve DTA eğrileri ise Şekil 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8. *trans*-[Pd(py)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
<i>trans</i> -[Pd(py) ₂ (sac) ₂]	253-321	306 (-)	44,1	
	321-385	382 (-)	37,3	PdO
	774-807	797 (+)	2,5 (2,5)	Pd
<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂].H ₂ O	35-80	60 (+)	2,3 (2,5)	<i>cis</i> -[Pt(py) ₂ (sac) ₂]
	212-361	279 (+)	29,7	
	361-435	419 (-)	38,6	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



Şekil 4.8. Piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

trans-[Pd(py)₂(sac)₂] kompleksi 253 °C'ta bozunmaya başlar. 253-390 °C sıcaklık aralığındaki % 81,4'lük kütle kaybı, py ve sac'ın (hesap. % 83,1) bozunmasına karşılık gelmektedir. 306 ve 382 °C'deki iki ekzotermik DTA piki sırasıyla py ve sac'ın bozunmasına aittir. *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].H₂O kompleksi ise 35 ve 80 °C arasında % 2,3 (hesap. % 2,5) 'lük kütle kaybı ile dehidrate olur. Kompleksin bozunması % 70,6 (hesap. % 71,0)'lük kütle kaybı ile 212-435 °C arasında gerçekleşmektedir. DTA eğrisinde 279 °C'de py'e ait küçük endotermik ve 419 °C'ta ise sac'ın şiddetli ekzotermik pikleri görülmektedir (Şekil 4.8). Platin(II) kompleksinde son ürün metalik platin iken, palladyum(II) kompleksinde önce PdO oluşur ve yüksek sıcaklıklarda metalik palladyuma dönüşmektedir.

4.2. 3-Asetilpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.2.1. Sentez

3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerini hazırlamak için önce $cis-[M(3-acpy)_2Cl_2]$ ($M = Pd^{II}$ and Pt^{II}) kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerdeki klorür ligantları ile sac'ın yer değiştirmesi sonucunda $trans-[Pd(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ ve $cis-[Pt(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ kompleksleri yaklaşık %80 verimle elde edilmiştir. $trans-[Pd(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ kompleksi sarı, $cis-[Pt(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ kompleksi ise beyaz renklidir. Kompleksler yalnızca diklorometan, kloroform, DMSO ve DMF çözeltilerinde çözünmektedirler. Bütün karakterizasyon çalışmaları toz olarak elde edilen kompleksler ile yapılmıştır ve elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.3) komplekslerin yapısında bir mol kristal suyu olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca Bölüm 4.2.5'te tartışılan termik analiz sonuçları bunu desteklemektedir.

Komplekslerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan $cis-[M(3-acpy)_2Cl_2]$ kompleksinden elde edilen platin(II) kompleksi cis izomeriye sahipken, palladyum(II) kompleksi $trans$ izomer olarak elde edilmiştir. Komplekslerin geometrik konfigürasyonlarındaki farklılık metal iyonu ve koordine ligantların sterik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Deneysel çalışmalar ve DFT hesaplamaları 3- veya 4-acpy varlığındaki dikloroplatin(II) komplekslerinin her ikisinin de $trans$ izomeriye sahip olduğunu ortaya koyarken (Rakic ve ark. 2009), yapısı X-ışınları ile aydınlatılan platin(II) kompleksinin $cis-[Pt(3-acpy)_2Cl_2]$ şeklinde olduğu rapor edilmiştir (Tian ve ark. 2009).

4.2.2. Spektroskopik Karakterizasyon

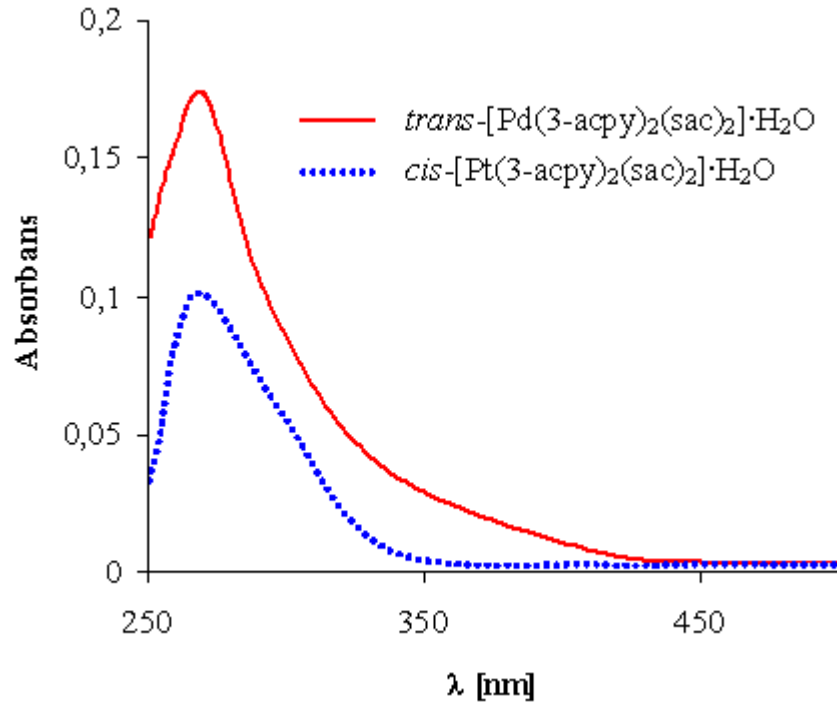
4.2.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

$trans-[Pd(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ ve $cis-[Pt(3-acpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ komplekslerine ait UV-görünür bölge spektrumları 1×10^{-5} M DMSO çözeltisinden alınmıştır (Şekil 4.9).

Ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ile hesaplanan ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) değerleri Çizelge 4.9’da verilmektedir.

Çizelge 4.9. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Na(sac)	275	1589
3-Acpy	269	2432
<i>trans</i> -[Pd(3-acpy)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	269	17078
<i>cis</i> -[Pt(3-acpy)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	269	10007



Şekil 4.9. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

Serbest sac ve 3-acpy ligantları sırasıyla 275 ve 269 nm’de π - π^* geçişlerinden kaynaklanan karakteristik birer soğurma bandı vermektedirler. Komplekslerin ise her ikisinin de 269 nm’de soğurma yaptıkları görülmektedir (Şekil 4.8). Ligantların kompleks oluşturması durumunda komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga

boyunun değişmemesi nedeniyle komplekslerdeki geçişlerin sac ve 3-acpy ligantlarının ligant içi π - π^* geçişlerinden kaynaklandığı dūřunılmektedir.

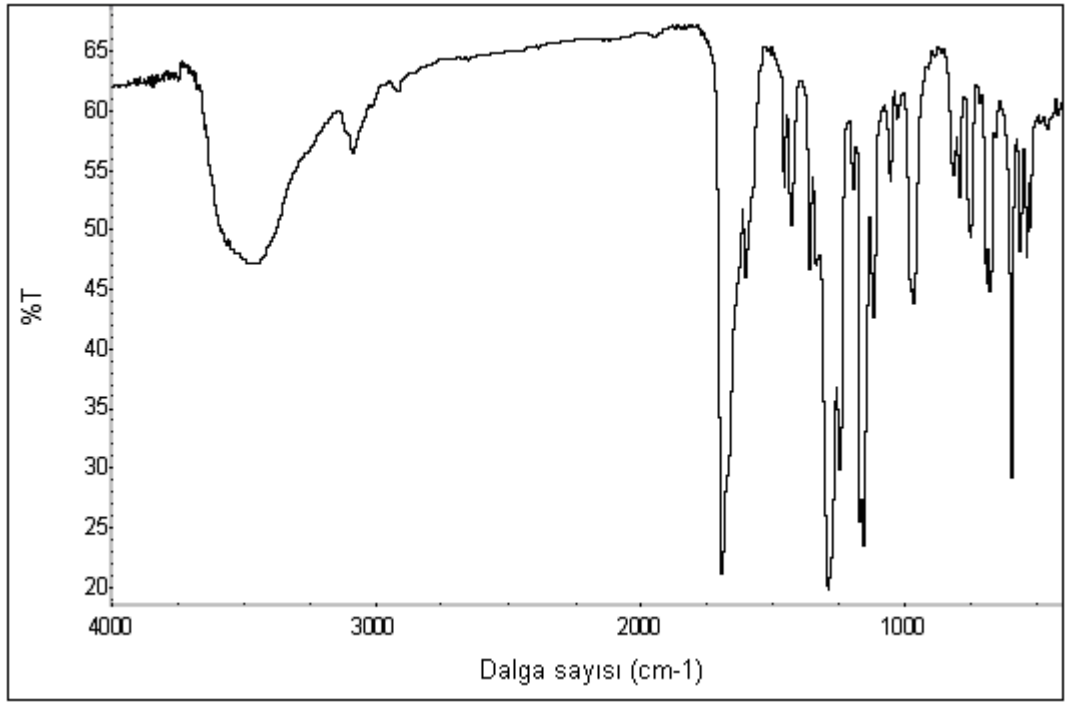
4.2.2.2. IR Spektroskopisi

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.10, 4.11’de görülmektedir ve seçilmiş IR bantları ise izelge 4.10’da verilmektedir.

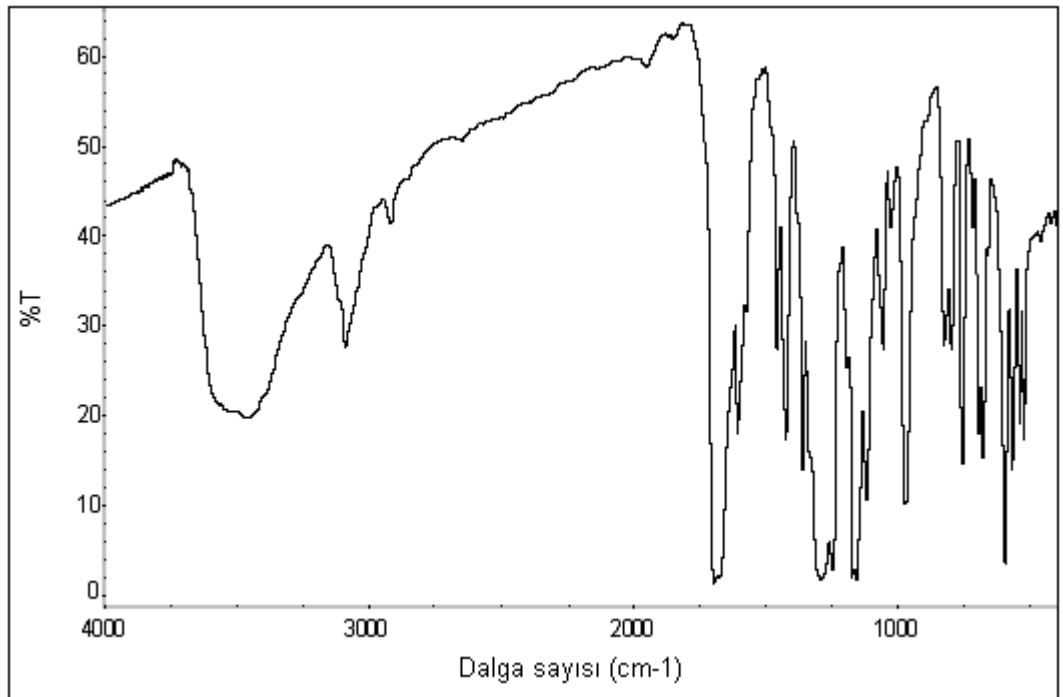
izelge 4.10. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seilmiş IR bantları

	<i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O	<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O
ν (OH)	3465şy	3463şy
ν (CH)	3086z, 2917z	3088z, 2920z
ν (CO)	1695ř, 1668om	1700ř, 1679ř
ν (CN)	1605oş	1608oş
ν (CC)	1459z	1460oş
ν_s (CNS)	1362oş	1361ř
ν_{as} (SO ₂)	1289ř, 1248ř	1289ř, 1250ř
ν_s (SO ₂)	1168ř, 1158ř	1172ř, 1159ř
ν_{as} (CNS)	980ř	971ř

Dalga sayısı; cm⁻¹; y: yayvan, ř: şiddetli, ř: ok şiddetli, z: zayıf, om: omuz, oş: orta şiddetli



Şekil 4.10. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.11. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin her ikisi 3465 cm⁻¹ civarında kristal sularına ait ν (OH) gerilme titreşimlerine sahiptir. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinde 1695 ve 1668 cm⁻¹, *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinde ise 1700 ve 1679 cm⁻¹ olmak üzere farklı iki karbonil grubu titreşimi mevcuttur. 1695 ve 1700 cm⁻¹'deki bantlar 3-acpy'nin karbonil gruplarına (Rakic ve ark. 2009), daha düşük enerjili bantlar ise sac'ın karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleridir. Ayrıca komplekslerin asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_s) SO₂ gerilme titreşimleri sırasıyla 1289 - 1248 cm⁻¹ ve 1172 - 1158 cm⁻¹ aralığında güçlü iki bant olarak ortaya çıkmıştır. Sac'ın simetrik ν_s (CNS) ve asimetrik ν_{as} (CNS) gerilme bantları ise sırasıyla 1360 cm⁻¹'de ve 980 - 971 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1605 ve 1460 cm⁻¹'de 3-acpy ve sac ligantlarının aromatik halkalarına ait C=N ve C=C titreşim bantları görülmektedir.

4.2.2.3. NMR Spektroskopisi

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri Çizelge 4.11'de listelenmiştir.

Komplekslerin ¹H NMR spektrumlarında 3-acpy'nin py protonları aromatik bölgede dört sinyal olarak gözlenirken, metil grubuna ait protonlar 2,58 ppm civarında ortaya çıkmıştır. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinde 3-acpy protonlarının genel olarak *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksine göre bir miktar zayıf alana kaydığı söylenebilir. Her iki kompleksteki sac protonları 7,85 - 7,50 ppm aralığında multiyet olarak sinyal vermiştir ve ayrıca py'in H⁵ protonu ile sac protonlarının iç içe geçmiş olması dikkati çekmektedir.

3-Acpy ve sac ligantları, çevreleri farklı olan yedişer karbona sahiptir ve bu komplekslerin ¹³C NMR spektrumlarında gözlenen toplam 13 farklı karbon sinyali ile uyum içindedir. Bunlardan yaklaşık 195,5 ve 165,4 ppm'deki sinyaller sırasıyla 3-acpy ve sac'ın karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır. Metil gruplarına ait sinyaller 27,3 ppm civarında ortaya çıkarken, diğer sinyaller aromatik halka karbonlarına aittir.

Çizelge 4.11. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,30 (s, 2H, H²-py), 9,04-8,88 (d, 2H, H⁶-py), 8,60-8,36 (d, 2H, H⁴-py), 8,03-7,85 (d, 2H, H-sac), 7,85-7,50 (m, 2H, H⁵-py; 6H, H-sac), 2,56 (m, 6H, CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

195,67, 165,76, 155,94, 152,73, 141,74, 140,43, 134,23, 133,92, 133,84, 130,29, 126,58, 124,07, 120,73, 27,21.

cis-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂]·H₂O

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,58 (s, 2H, H²-py), 9,25-9,13 (d, 2H, H⁶-py), 8,64-8,22 (d, 2H, H⁴-py), 7,88-7,79 (d, 2H, H-sac), 7,79-7,32 (m, 2H, H⁵-py; 6H, H-sac), 2,59 (m, 6H, CH₃).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

195,54, 165,07, 156,54, 154,11, 141,26, 139,48, 134,67, 133,56, 133,48, 130,45, 126,94, 123,76, 120,25, 27,42.

4.2.3. Kristal Yapıları

DMSO çözeltilerinden kristallendirilen ve molekül yapıları Şekil 4.12 ve Şekil 4.14'te görülen kompleksler *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] kapalı formülüne sahiptir. Komplekslerin kristalografik verileri Çizelge 4.12'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te listelenmiştir.

cis-[Pd(3-acpy)₂Cl₂] kompleksindeki iki kloro ligandı ile iki sac ligandının yer değiştirmesi sonucunda Pd merkezi etrafındaki ligantların düzenlenmesi *cis* formundan *trans* formuna dönüşmektedir. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] molekülü, birbirine göre *trans* pozisyonlarda yer alan iki 3-acpy molekülü ve iki sac anyonu ile bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir ve Pd(II) iyonu inversiyon merkezinde yer alır. Asetil grupları py halkalarıyla düzlemsel olmayıp 10,81°'lik açı ile eğilmiştir.

Çizelge 4.12. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] komplekslerinin kristalografik verileri

	<i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]	<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]
Kimyasal formül	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₈ PdS ₂	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₈ PdS ₂
Formül kütlesi	713,02	801,72
Kristal sistemi	Monoklinik	Tetragonal
Uzay grubu	<i>C2/c</i>	<i>I 4₁/a</i>
<i>a</i> (Å)	14,5851(7)	16,1340(4)
<i>b</i> (Å)	15,9432(9)	16,1340(4)
<i>c</i> (Å)	13,9679(6)	22,8077(8)
α (°)	90	90
β (°)	115,397(3)	90
γ (°)	90	90
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³)	2934,1(3)	5937,0(3)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	4	8
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,614	1,794
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1440	3136
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,831	4,923
Kristal boyutları (mm)	0,21 x 0,12 x 0,08	0,17 x 0,12 x 0,08
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296(2)	296(2)
<i>T</i> _{min.} ; <i>T</i> _{mak.}	0,7896; 0,9579	0,5809; 0,7510
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-18/18, -20/20, -15/17	-20/18, -20/20, -25/28
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	2,01-26,50	1,55-26,50
Toplanan yansıma sayısı	9997	16608
Parametre sayısı	197	196
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0558	0,0319
<i>wR</i> ₂	0,1302	0,0748
<i>S</i>	1,072	1,066
$\Delta\rho$ _{min.} ; $\Delta\rho$ _{mak.} (e/Å ³)	-0,634; 0,580	-0,840; 0,606

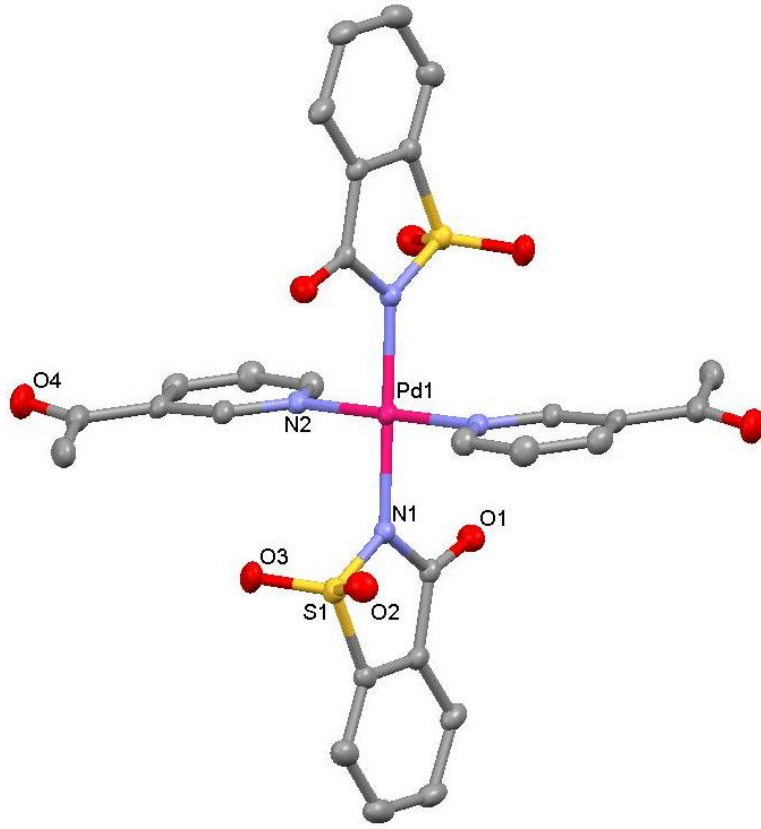
Her iki 3-acpy ligandı karbonil O atomu üzerinden değil de, piridin N atomu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmayı tercih etmiştir. Sac ligantları da palladyum(II) iyonuna negatif yüklü azot üzerinden bağlanmaktadır. Bu kompleks 3-acpy ligandının yapısal olarak karakterize edilen ilk palladyum(II) kompleksidir. Komşu moleküllerin sac'ları arasında 3,655(5) Å uzaklık ile $\pi(\text{sac})\cdots\pi(\text{sac})$ etkileşimleri meydana gelmektedir. Benzer şekilde komşu moleküllerin 3-acpy ligantları arasında da 3,712(10) ve 3,898(11) Å uzaklık ile $\text{CH}\cdots\pi(3\text{-acpy})$ etkileşimleri vardır. Bu etkileşimler ile bir arada bulunan moleküllerin kristal yapıdaki istiflenmeleri Şekil 4.13'de görülmektedir.

Çizelge 4.13. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

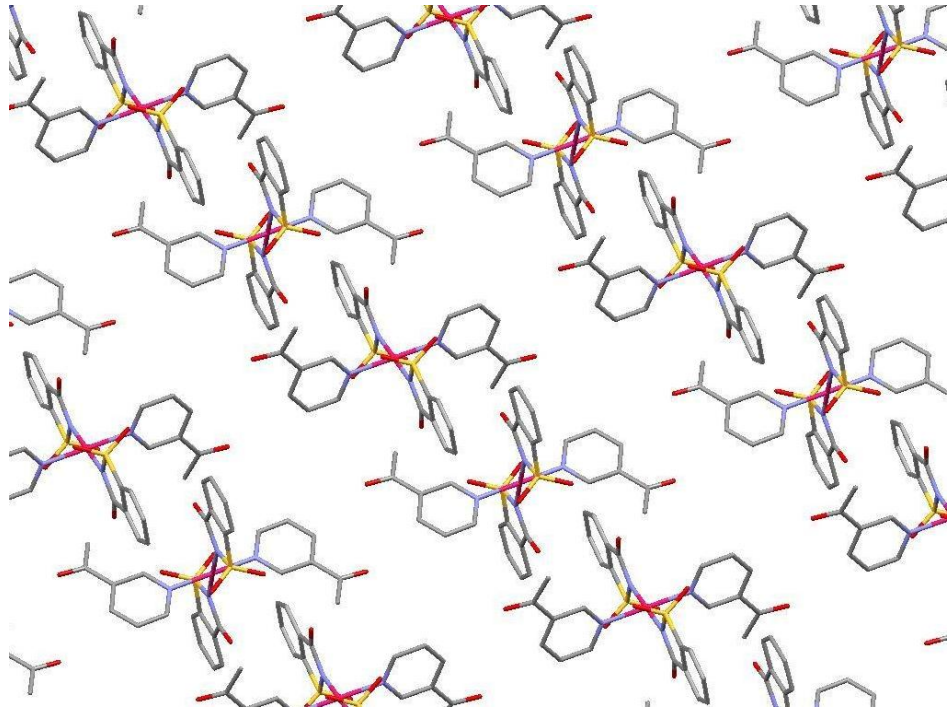
Pd1–N1	2,018(4)	N1–Pd1–N2	90,76(18)	
Pd1–N2	2,020(5)	N1–Pd1–N2 ⁱ	89,24(18)	
Hidrojen bağları*				
D–H \cdots A	D–H (Å)	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D–H \cdots A (°)
C5–H5 \cdots Cg1 ⁱⁱ	0,93	3,3376	3,898(11)	121
C6–H6 \cdots Cg1 ⁱⁱ	0,93	2,9625	3,712(10)	139

Simetri kodları: (i) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

* Cg1 py halkasının merkezidir (N2/C8-C12).



Şekil 4.12. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinin molekül yapısı

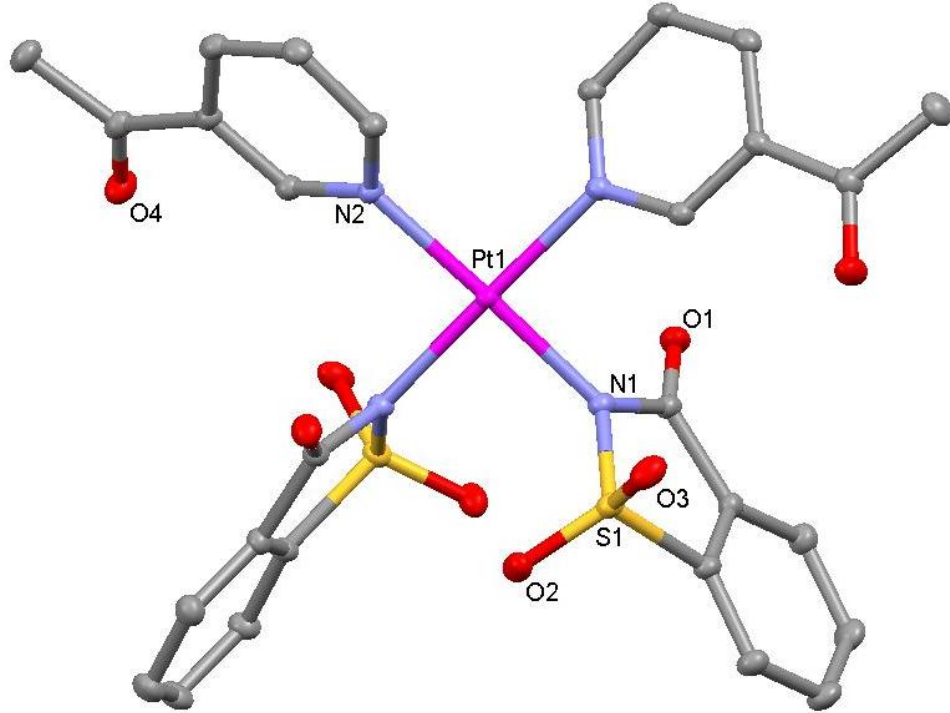


Şekil 4.13. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinin *b* eksenine boyunca istiflenmesi

Çizelge 4.14. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Pt1–N1	2,025(4)	N1–Pt1–N2 ⁱ	178,21(16)
Pt1–N2	2,046(4)	N1–Pt1–N2 ⁱ	89,45(16)
N1–Pt1–N1 ⁱ	89,3(2)	N2–Pt1–N2 ⁱ	91,9(2)

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



Şekil 4.14. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinin molekül yapısı

cis-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksi tetragonal kristal sisteminde kristallenmiştir ve kompleksin geometrisi 3-acpy ve sac ligantlarının platin(II) iyonu etrafında birbirine göre *cis* konumlarda düzenlendiği bozulmuş kare düzlemdir. Bu kompleks, *cis*-[Pt(3-acpy)₂Cl₂] (Tian ve ark. 2009) kompleksinden sonra, iki 3-acpy ligandının platin(II) iyonuna *cis* pozisyonda koordine olduğu ikinci komplekstir. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] kompleksinden farklı olarak asetil grupları piridin halkaları ile aynı düzlemedir. Piridin ve sac halkaları arasındaki dihedral açı 65,33 ve 81,83°'dir. Pt–N(3-acpy) bağ uzunlukları *cis*-[Pt(3-acpy)₂Cl₂] (Tian ve ark. 2009), *trans*-[Pt(3-acpy)₂Cl₂] (Rakic ve

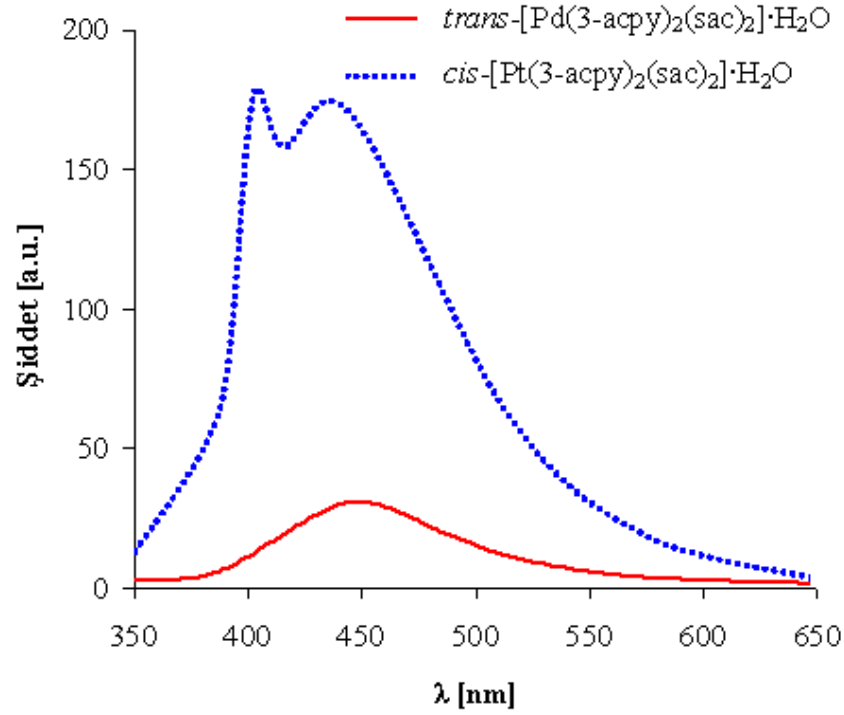
ark. 2009) ve *trans*-[Pt(3-acpy)₂I₂] (Tessier ve Rochon 2006) komplekslerine oranla daha uzundur. Pt–N(sac) bağ uzunlukları ise daha önce rapor edilen platin(II)-sac kompleksleri ile uyumludur (Henderson ve ark. 1999, Cavicchioli ve ark. 2007). Kompleksin yapısında bir mol su molekülü olmasına karşın, daha önce tartışılan *cis*-[Pt(py)₂(sac)₂].1/2(DMSO) kompleksine benzer şekilde (bkz. Bölüm 4.1.3), yüksek derecede disorder gösterdiği için bu su molekülü kristal yapı çözümü sırasında “Squeeze” yöntemi uygulanarak kaldırılmıştır. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] molekülleri birbirine bu su molekülünü içine alan olası hidrojen bağı etkileşimlerinin yanı sıra C–H···O etkileşimleri (C···O = 3,081-3,464 Å) ile bağlıdır. Kompleksin kristal yapısındaki su molekülü tam olarak belirlenemediği için, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile molekülün kristal yapıdaki istiflenmesini tartışmak mümkün değildir.

4.2.4. Floresans Özellikleri

3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin 1x10⁻³ M DMSO çözeltilerinden alınan oda sıcaklığındaki emisyon spektrumları Şekil 4.15’de görülmektedir. Ayrıca serbest haldeki ligantlar ve her bir kompleksin uyarılma dalga boyları ve emisyon dalga boyları Çizelge 4.15’te listelenmiştir.

Çizelge 4.15. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri

	Uyarılma (λ/nm)	Emisyon (λ/nm)
Na(sac)	302	445
3-acpy	300	332 (omuz) 355
<i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂].H ₂ O	350	450
<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂].H ₂ O	358	403 436



Şekil 4.15. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan fluoresans spektrumları

Kompleksler UV-Görünür bölgede soğurma yaptıkları dalga boylarında uyarıldıklarında emisyon yapmamaktadır. Ancak 350 nm civarında uyarılmaları sonucunda palladyum(II) kompleksi 450 nm’de oldukça zayıf emisyon yaparken, platin(II) kompleksi ise 403 ve 436 nm’de iki güçlü emisyon bandı vermektedir. Diğer yandan 3-acpy ve Na(sac)’ın sırasıyla 300 ve 302 nm’de uyarılmaları sonucunda sırasıyla 355 (332 nm’de omuz ile birlikte) ve 445 nm’de emisyon verirler. Komplekslerin emisyon bantlarının Na(sac)’tan daha düşük dalga boyunda olması, sac’ın komplekslerdeki emisyonunda rol almadığını gösterir. 3-Acpy ligandı ile karşılaştırıldığında komplekslerdeki emisyonun kırmızıya yani daha uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Komplekslerdeki emisyonun py halkasından kaynaklandığı ve emisyon maksimumlarındaki kaymalara bağlı olarak metalden-liganda-yük transfer geçişinin (MLCT) gerçekleştiği düşünülmektedir (Paw ve ark. 1998, Evans ve ark. 2006).

4.2.5. Termik Özellikleri

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin termik analiz verileri Çizelge 4.16’da verimiştir. TG ve DTA eğrileri ise Şekil 4.16’da görülmektedir.

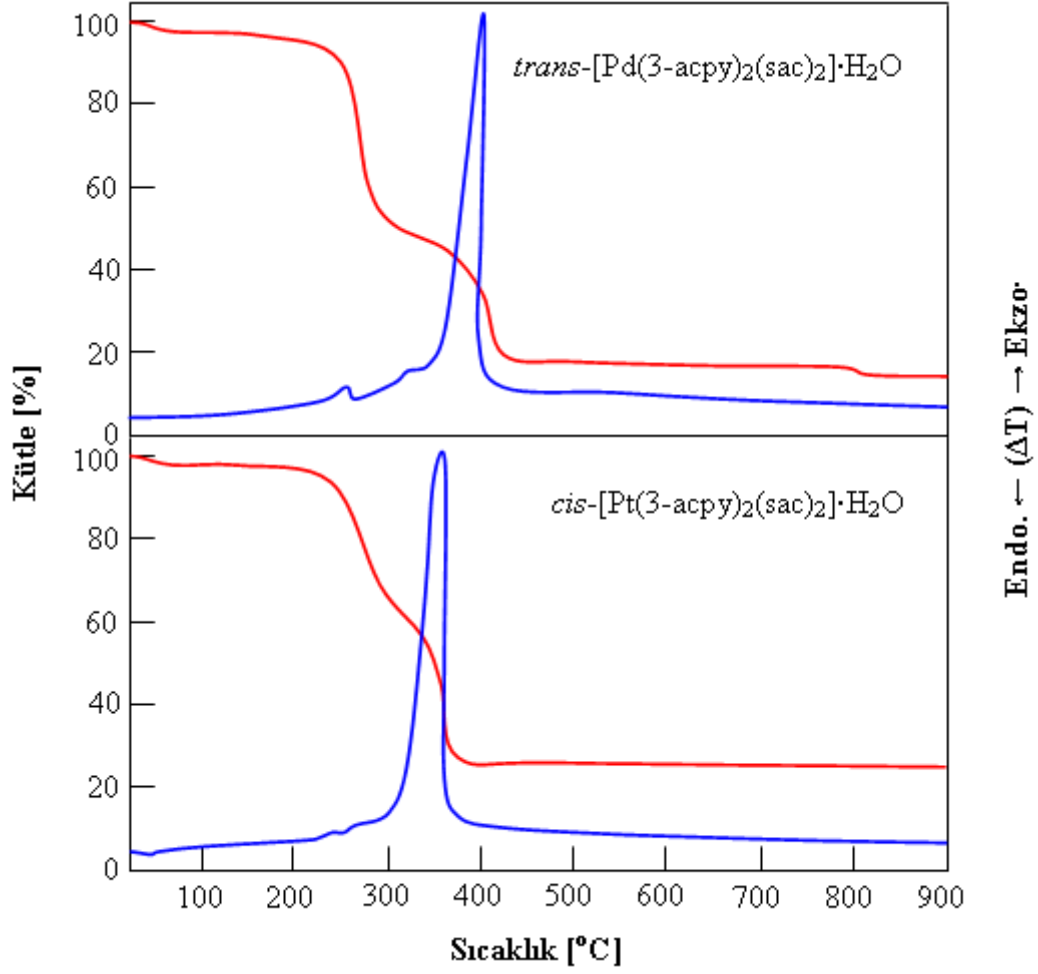
Çizelge 4.16. *trans*-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
<i>trans</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O	30-80	52 (+)	2,4 (2,5)	<i>cis</i> -[Pd(3-acpy) ₂ (sac) ₂]
	156-312	261(+), 272(+)	48,2	
	312-418	405 (-)	32,8	PdO
	783-823	793 (+)	3,5 (2,2)	Pd
<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂] \cdot H ₂ O	25-72	49 (+)	2,2 (2,2)	<i>cis</i> -[Pt(3-acpy) ₂ (sac) ₂]
	191-325	295 (+)	30,1 (29,6)	[Pt(sac) ₂]
	325-413	388 (-)	42,3 (44,4)	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

trans-[Pd(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinde ilk olarak 35 ve 98 °C arasında % 2,4’lük kütle kaybıyla bir mol kristal suyu uzaklaşır (hesap. % 2,5). Dehidrasyon basamağının ardından 205-418 °C arasında % 81,0 (hesap. % 83,0) kütle kaybı ile kompleksin bozunması gerçekleşmektedir. Palladyum(II) kompleksinde 3-acpy ligandı ile sac’ın bozunma basamaklarının karıştığı görülmektedir ve son ürün PdO olup 780 °C civarında metalik palladyuma dönüşmektedir. *cis*-[Pt(3-acpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin dehidrasyon basamağı ise 35 ve 70 °C arasında gerçekleşir (bulunan % 2,2, hesap. % 2,2) ve susuz kompleks 215 °C’ye kadar kararlıdır. Toplam % 72,4 (hesap. % 74,0)’lük kütle kaybı ile kompleksten önce 3-acpy ligandı, ardından sac uzaklaşmaktadır. Bozunma 413 °C’de tamamlanır ve son ürün metalik platindir.



Şekil 4.16. 3-Asetilpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

4.3. 2-(Hidroksimetil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.3.1. Sentez

2-(Hidroksimetil)piridin varlığındaki Pd(II) ve Pt(II)-sac komplekslerinin sentezinde ilk olarak kloro ($[M(\text{hmpy})_2\text{Cl}_2]$, $M = \text{Pd}^{\text{II}}$ veya Pt^{II}) kompleksleri sentezlendi. Daha sonra bu kloro komplekslerine direkt olarak Na(sac) ilave edildi ve klorürler ile sac'ın yer değiştirmesi sağlandı. Bütün karakterizasyon çalışmaları toz komplekslerden yapıldı ve bu komplekslerin $\text{trans}-[\text{Pd}(\text{hmpy})_2(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{hmpy})_2(\text{sac})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

yapısında olduğu belirlendi. Komplekslerin sudaki çözünürlüğü oldukça azdır ve sadece DMSO ve DMF de iyi çözünürler.

4.3.2. Spektroskopik Karakterizasyon

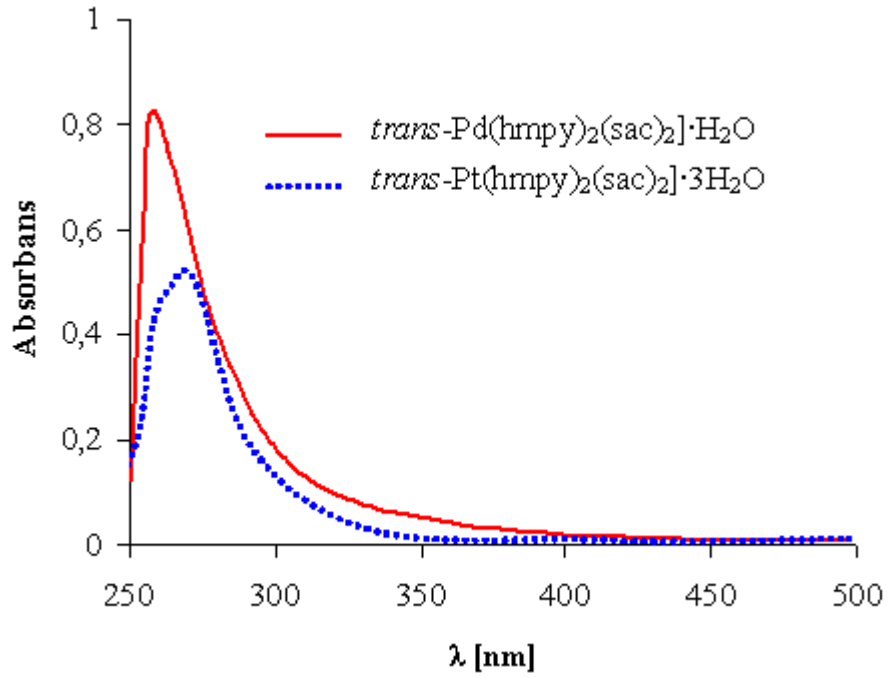
4.3.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Komplekslerin 4×10^{-5} M DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.17’de görülmektedir. Ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ile hesaplanan ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) değerleri ise Çizelge 4.17’de listelenmiştir.

Çizelge 4.17. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Na(sac)	275	1589
hmpy	263	3718
	270(om)	2143
<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	258	20675
<i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O	260(om)	11225
	270	13125

Na(sac) 275 nm’de karakteristik soğurma bandı verirken, hmpy ligandı 263 nm’de ve bunun yanısıra 270 nm’de omuz şeklinde olmak üzere iki soğurma bandı verir. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O kompleksleri ise sırasıyla 258 ve 260 nm’de maksimum soğurma yapmaktadırlar. *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O kompleksinde ayrıca 270 nm’de omuz şeklinde ilave bir soğurma bandı gözlenmiştir. Ligantların soğurmaları $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boylarının ligantlarla yaklaşık aynı değere sahip olması nedeniyle komplekslerdeki geçişlerin ligant kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

4.3.2.2. IR Spektroskopisi

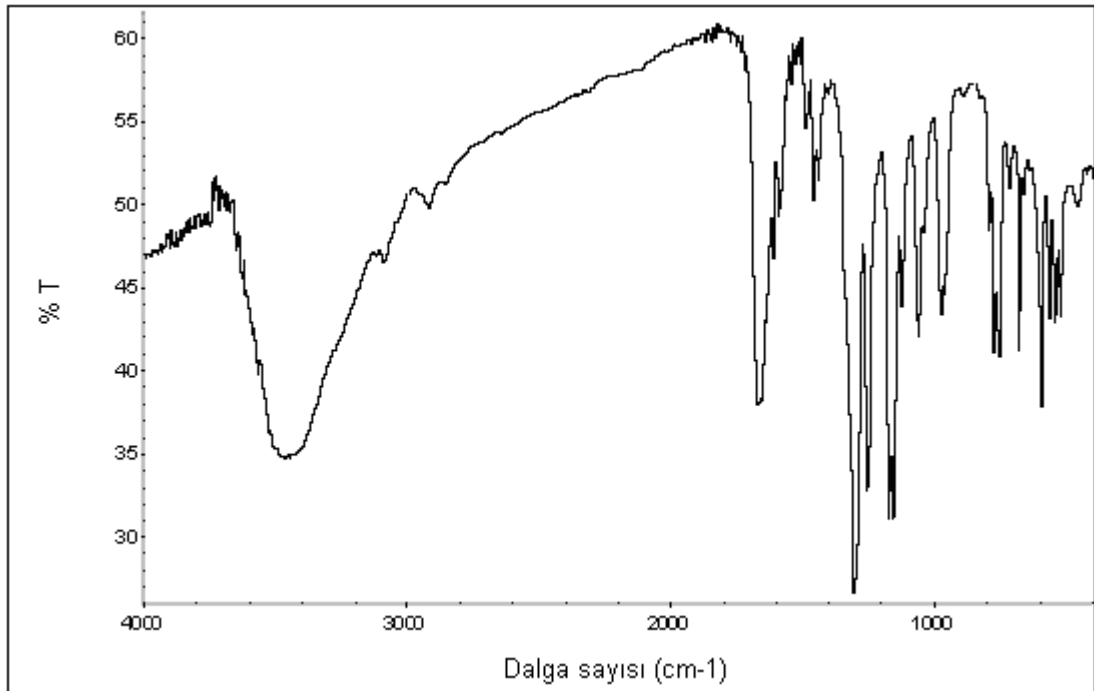
trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 3H₂O komplekslerine ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19’da görülmektedir ve komplekslerin bazı karakteristik IR bantları Çizelge 4.18’de listelenmiştir.

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 3H₂O komplekslerinin her ikisinde de sırasıyla 3449 ve 3424 cm⁻¹’de kristal sularından ve hmpy ligandının hidroksil grubundan kaynaklanan şiddetli ν (OH) gerilme titreşimleri mevcuttur. 1670 cm⁻¹ civarında sac’ın karbonil gruplarına ait güçlü ve karakteristik soğurma bantlarının yanı sıra 1304-1249 ve 1172-1155 cm⁻¹ aralığında SO₂ gruplarının sırasıyla asimetric ν_{as} ve simetric ν_s gerilme titreşim bantları ortaya çıkmaktadır. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] \cdot H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 3H₂O komplekslerinde sac’ın simetric ν_s (CNS) gerilme titreşimleri sırasıyla 1344 ve 1338 cm⁻¹’de, asimetric ν_{as} (CNS) titreşimleri ise 974 ve 978 cm⁻¹’de görülmektedir. 1595-1438 cm⁻¹ arasındaki bantlar ise ligantların aromatik halkalarına ait C=N ve C=C titreşimleridir.

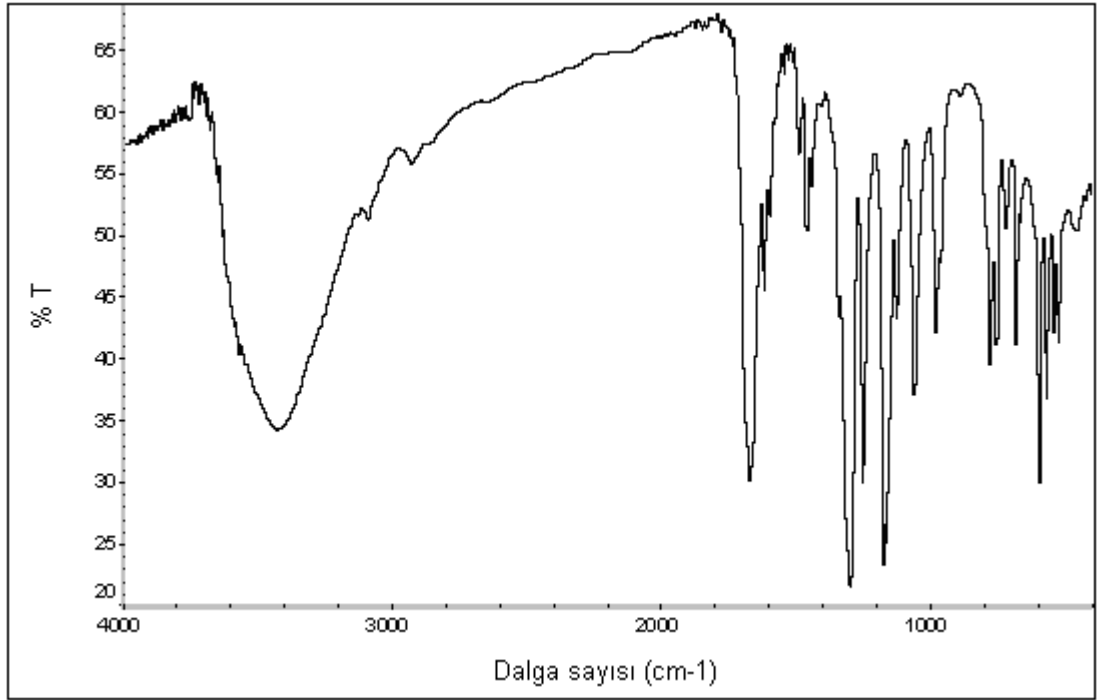
Çizelge 4.18. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları

	<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	<i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O
v(OH)	3449şy	3424şy
v(CH)	3117-2848z	3117-2848z
v(CO)	1669çş	1668çş
v(CN)	1589z	1595z
v(CC)	1458z, 1438z	1460z, 1439z
v _s (CNS)	1344om	1338oş
v _{as} (SO ₂)	1304çş, 1252çş	1297çş, 1249çş
v _s (SO ₂)	1171çş, 1155çş	1172çş, 1159çş
v _{as} (CNS)	974oş	978oş

Dalga sayısı (v): cm⁻¹; y: yayvan, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, z: zayıf, om: omuz, oş: orta şiddetli



Şekil 4.18. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.19. *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O kompleksinin IR spektrumu

4.3.2.3. NMR Spektroskopisi

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri Çizelge 4.19’da listelenmiştir.

¹H NMR’ında hmpy ligandının –OH protonları 6,07-5,92 ppm, metilen protonları ise 5,83-5,63 ppm arasına düşerken, py halkasına ait protonlar 9,20-7,35 ppm arasında ortaya çıkmıştır. Sac protonları ise 7,78-7,57 ppm arasında multipler olarak sinyal vermektedir. Komplekslerin ¹³C NMR spektrumları hmpy ligandının altı ve sac’ın yedi olmak üzere toplam onüç farklı karbon sayısı ile uyum içindedir. *trans*-Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O komplekslerindeki karbonil karbonu sırasıyla 165,56 ve 165,26 ppm’de, metilen karbonu ise 64,77 ve 63,06 ppm’de rezonansa gelmektedir. Spektrumdaki diğer sinyaller aromatik halka karbonlarına aittir.

Çizelge 4.19. *trans*-Pd(hmpy)₂(sac)₂·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,20-9,04 (d, 2H, H⁶-py), 7,97-7,94 (t, 2H, H⁴-py), 7,86-7,82 (d,d, 2H, H³-py), 7,76-7,58 (m, 8H, H-sac), 7,46 -7,40 (m, 2H, H⁵-py), 6,07-5,98 (d, 2H, -OH), 5,83-5,77 (d, 4H, -CH₂).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,56, 165,05, 152,40, 141,87, 140,24, 134,07, 130,35, 124,37, 123,97, 123,13, 122,51, 120,38, 64,77.

trans-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,20-9,04 (d, 2H, H⁶-py), 7,94-7,91 (t, 2H, H⁴-py), 7,89-7,84 (d,d, 2H, H³-py), 7,78-7,57 (m, 8H, H-sac), 7,42 -7,35 (m, 2H, H⁵-py), 6,01-5,92 (d, 2H, -OH), 5,74-5,63 (d, 4H, -CH₂).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

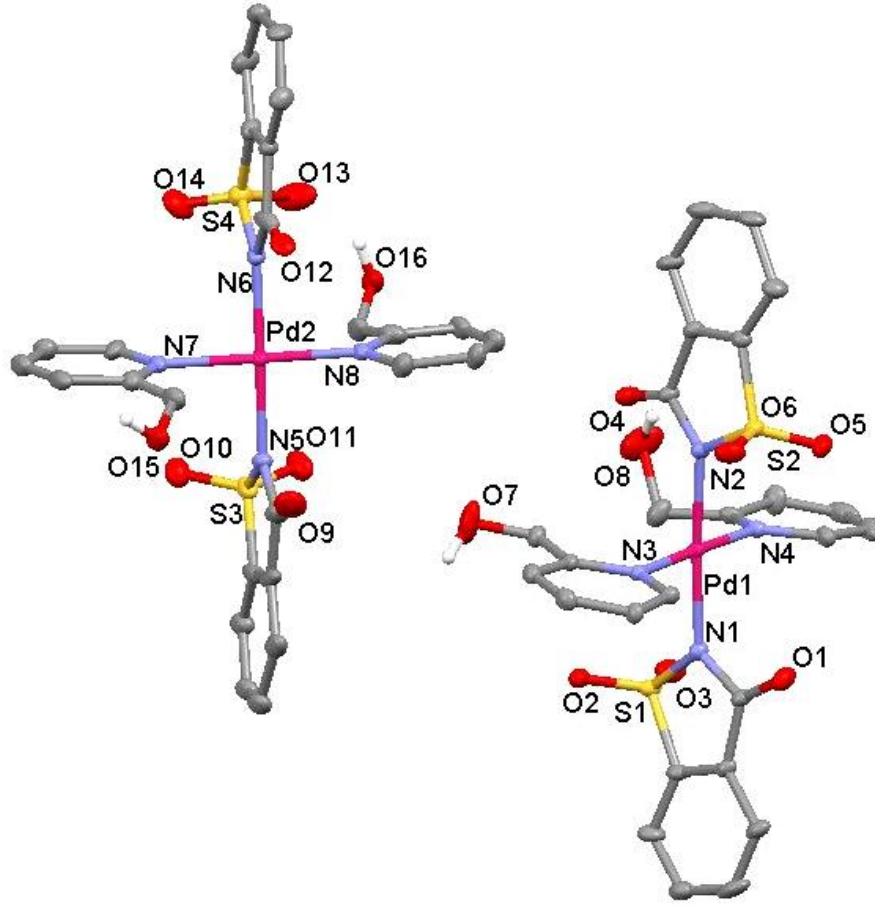
165,26, 164,55, 153,35, 140,86, 139,57, 133,96, 129,42, 123,22, 122,94, 122,11, 121,98, 119,96, 63,06

4.3.3. Kristal Yapıları

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O toz kompleksleri DMSO çözeltilerinden kristallendirildi ve X-ışınları ile yapıları aydınlatılan komplekslerin molekül yapıları Şekil 4.20 ve Şekil 4.22'de görülmektedir. Çizelge 4.20'de komplekslere ait kristalografik veriler ve Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de ise seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları listelemiştir.

Çizelge 4.20. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 2(DMSO) komplekslerinin kristalografik verileri

	<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]	<i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂] \cdot 2(DMSO)
Kimyasal formül	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₈ PdS ₂	C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₁₀ PtS ₄
Formül kütlesi	689,00	933,94
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11,1475(3)	8,1404(5)
<i>b</i> (Å)	16,4808(4)	10,0798(6)
<i>c</i> (Å)	17,6719(4)	11,7077(6)
α (°)	62,765(2)	71,084(4)
β (°)	76,366(3)	80,703(5)
γ (°)	82,186(2)	75,754(5)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³)	2803,91(12)	877,32(9)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	4	1
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,632	1,768
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1392	464
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,867	4,297
Kristal boyutları (mm)	0,46 x 0,33 x 0,15	0,52 x 0,38 x 0,11
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296(2)	296(2)
<i>T_{min.}</i> ; <i>T_{mak.}</i>	0,5675; 0,8890	0,2190; 0,6141
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-13/13, -20/20, -22/22	-10/10, -12/12, -14/14
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,88-26,50	1,85-26,50
Toplanan yansıma sayısı	11612	3583
Parametre sayısı	688	250
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,1113	0,0198
<i>wR</i> ₂	0,3350	0,0489
<i>S</i>	1,180	1,079
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-4,058; 0,191	-0,727; 0,086



Şekil 4.20. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] kompleksinin molekül yapısı

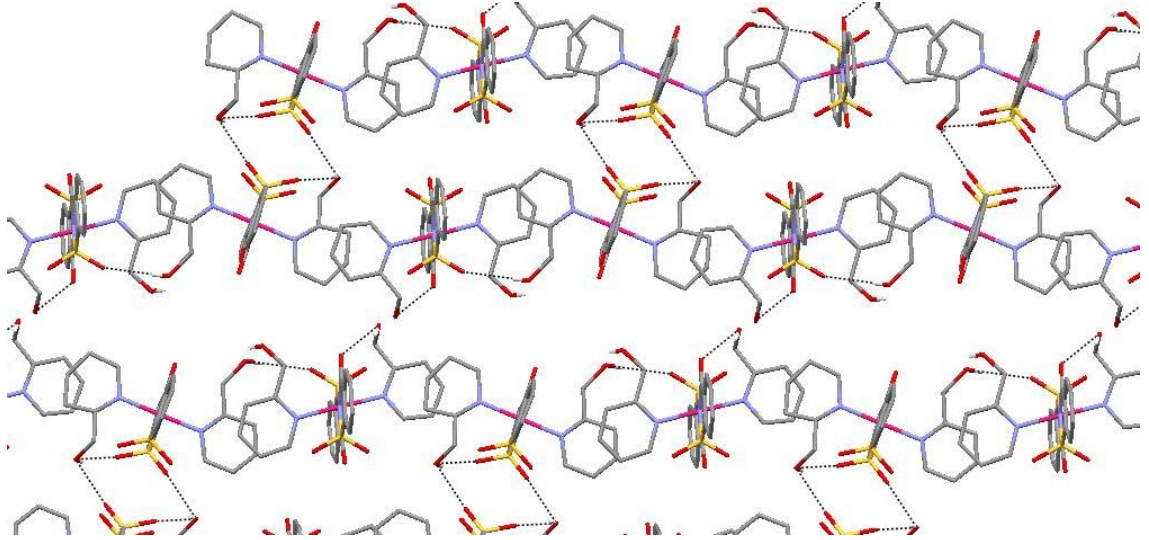
Hmpy ve sac ligantları palladyum(II) iyonu etrafında *trans* geometride koordine olarak kare düzlem geometride *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] kompleksini oluştururlar. Kompleks triklinik ($P\bar{1}$) kristal sisteminde kristallenmiştir ve asimetric birimde iki *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] molekülü yer alır. Ligantlar palladyum(II) iyonuna sterik etkiyi azaltacak şekilde neredeyse dik konumda koordine olmaktadır. Her bir moleküldeki sac fenil halkaları düzlemsel olmayıp, moleküllerden birinde iki fenil halka düzlemi birbirine paraleldir, diğerinde ise düzlemler arasında 2,81°'lik bir açı vardır. Hmpy ligantlarının halka düzlemleri arasında ise 6,92 ve 5,68°'lik açılar vardır. N-Pd-N bağ açılarınının 90° den biraz farklı olması, geometrinin ideal kare düzlem geometriden az da olsa sapmasına neden olmaktadır (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Pd1–N1	2,030(9)	Pd2–N5	2,054(8)	
Pd1–N2	2,034(8)	Pd2–N6	2,020(8)	
Pd1–N3	2,031(8)	Pd2–N7	2,012(9)	
Pd1–N4	2,051(8)	Pd2–N8	2,007(10)	
N1–Pd1–N2	175,1(3)	N5–Pd2–N6	177,9(4)	
N1–Pd1–N3	89,7(3)	N5–Pd2–N7	90,5(4)	
N1–Pd1–N4	89,3(3)	N5–Pd2–N8	90,3(4)	
N2–Pd1–N3	89,2(3)	N6–Pd2–N7	89,1(4)	
N2–Pd1–N4	91,7(3)	N6–Pd2–N8	90,1(4)	
N3–Pd1–N4	178,6(3)	N7–Pd2–N8	178,9(4)	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O15–H15A···O2 ⁱ	0,82	2,37	3,011 (14)	135
O16–H16A···O13	0,82	2,05	2,749 (19)	143
O8–H8···O4	0,82	2,08	2,77 (2)	142

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

Pd–N(hmpy) bağ uzunlukları 2,007(10) - 2,051(8) Å arasında değerler almaktadır ve yapılan araştırmaya göre bu kompleks hmpy ligandı içeren ilk palladyum(II) kompleksidir. Pd–N(sac) bağ uzunlukları ise 2,020(8) - 2,054(8) Å'dur. Komşu moleküller sac'ın karbonil ve sülfonil grupları ve hmpy ligandının hidroksil grupları arasında meydana gelen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile bir arada bulunurlar (Çizelge 4.21) ve kompleksin *a* eksenini boyunca istiflenmesi Şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4.21. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] kompleksinin *a* eksenı boyunca istiflenmesi

trans-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·2(DMSO) kompleksinde, *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂] kompleksine benzer şekilde, ligantlar platin(II) iyonu etrafında *trans* düzenlenerek kare düzlem geometriyi meydana getirmişlerdir. N-Pt-N bağ açıları ideal kare düzlem geometriye oldukça yakındır (Çizelge 4.22).

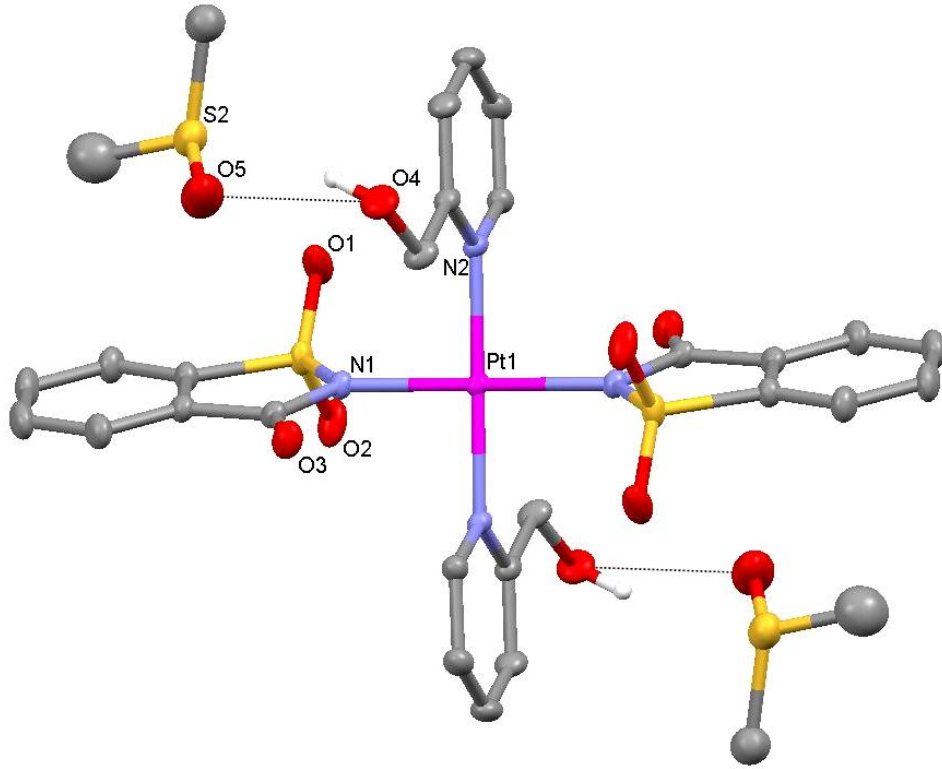
Çizelge 4.22. *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·2(DMSO) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Pt1–N1 ⁱ	2,036(2)	N1–Pt1–N2	89,86(10)	
Pt1–N2 ⁱ	2,029(2)	N1–Pt1–N2	90,14(10)	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
O4–H4A···O5	0,82	1,98	2,705(6)	146,3

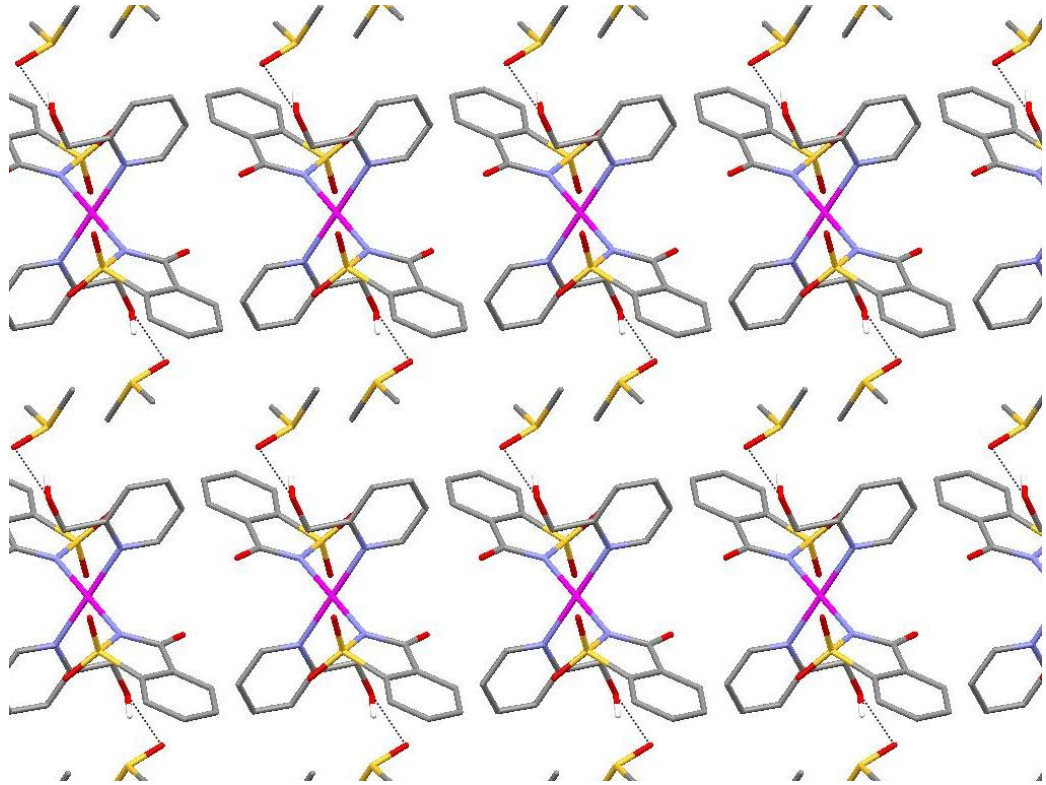
Simetri kodları: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

DMSO çözeltilisinden kristallendirilen kompleksin yapısına 2 mol DMSO molekülünün dahil olduğu görülmektedir (Şekil 4.22). Sac fenil ve hmpy halka düzlemleri, PtN₄ koordinasyon düzlemiyle sırasıyla 71,66 ve 80,60°'lik açı yaparak, sterik etkiyi azaltacak şekilde koordine olmuşlardır. 2,029(2) Å değerindeki Pt–N(hmpy) bağ uzunluğu, *trans*-[PtCl₂NH₃(hmpy)] [1,928(4) Å (Martinez ve ark. 2007)] kompleksindeki benzer bağdan biraz büyüktür. Pt–N(sac) bağ uzunluğu ise 2,036(2) Å

olup, bu değer $\{K[Pt(sac)_3(H_2O)] \cdot H_2O\}_2$ (Cavicchioli ve ark. 2007) ve *cis*- $[PtCl(sac)(PPh_3)_2] \cdot 4CHCl_3$ (Henderson ve ark. 1999) komplekslerindeki 1,983(5)-2,064(6) Å arasında değişen Pt–N(sac) bağ uzunlukları aralığındadır. Hmpy ligandının hidroksil grupları ile DMSO molekülleri arasında H-bağları meydana gelmektedir. Ayrıca komşu moleküllerin sac fenil halkaları (aralarında uzaklık 3,631 Å) arasında meydana gelen $\pi(sac) \cdots \pi(sac)$ etkileşimleri ile bir arada bulunan moleküllerin kristal yapıdaki istiflenmeleri Şekil 4.23’de görülmektedir. Kristal yapıda Pt-Pt etkileşimi bulunmamaktadır.



Şekil 4.22. *trans*- $[Pt(hmpy)_2(sac)_2] \cdot 2(DMSO)$ kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.23. *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·2(DMSO) kompleksinin *b* eksenini boyunca istiflenmesi

4.3.4. Floresans Özellikleri

Komplekslerin floresans özellikleri 1×10^{-3} M DMSO çözeltileri hazırlanarak incelenmiştir. Na(sac) 302 nm'de uyarılması sonucunda 445 nm'de oldukça şiddetli emisyon yapmaktadır. Hmpy ise 376 nm'de uyarıldığında 444 nm'de düşük şiddetli emisyon yapar. Kompleksler UV-görünür bölgede soğurma yaptıkları dalga boylarında uyarıldıklarında emisyon yapmazken, 380 nm civarında uyarılmaları sonucunda 430 nm civarında ligant kaynaklı çok düşük şiddetli emisyon yapmaktadırlar. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O kompleksleri çok düşük floresans özellik gösterdiği için, emisyon spektrumlarına yer verilmemiştir.

4.3.5. Termik Özellikleri

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O komplekslerinin termik analiz verileri Çizelge 4.23’de, TG ve DTA eğrileri ise Şekil 4.24’de görülmektedir.

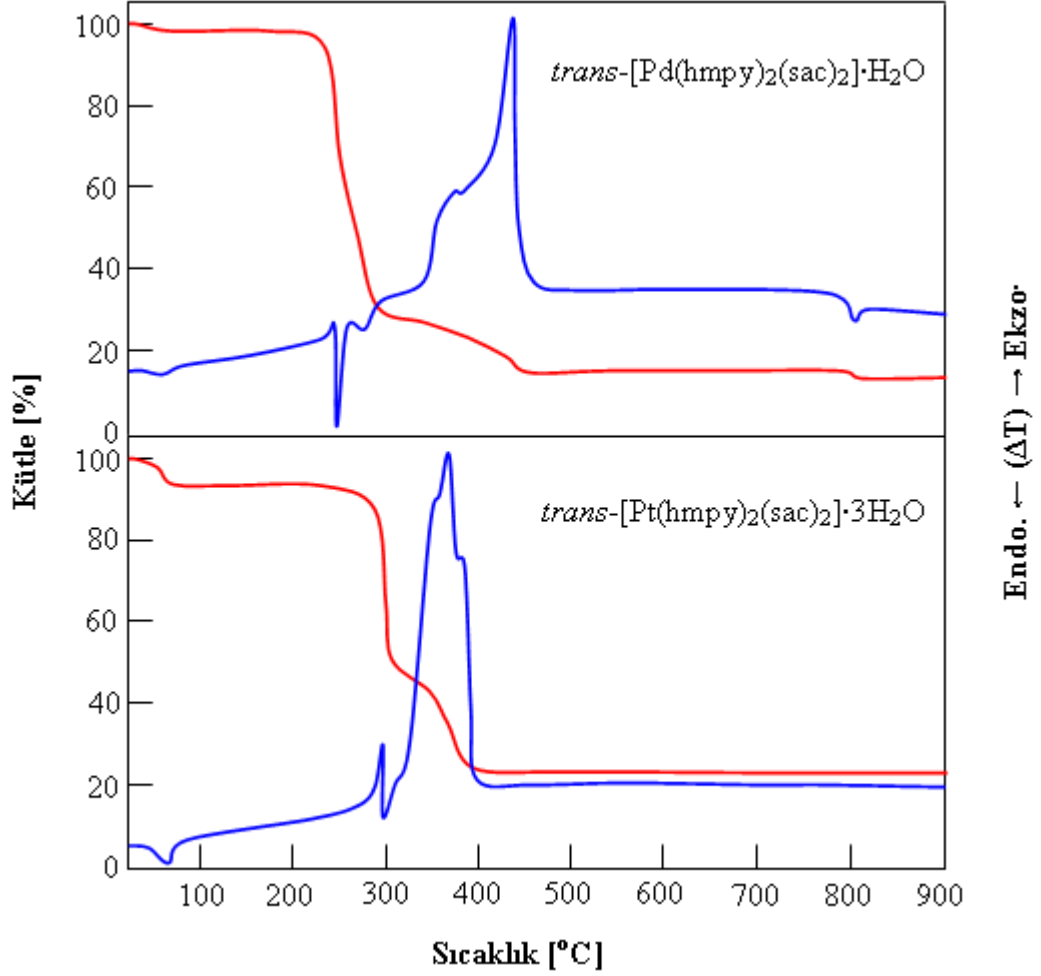
Çizelge 4.23. *trans*-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O ve *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]·H ₂ O	30-80	63 (+)	2,5 (2,6)	<i>trans</i> -[Pd(hmpy) ₂ (sac) ₂]
	211-261	248 (+),	38,2	
	261-451	279(+), 373(-), 438(-)	43,0	PdO
	782-809	800 (+)	2,3 (1,7)	Pd
<i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]·3H ₂ O	30-80	67 (+)	6,3 (6,5)	<i>trans</i> -[Pt(hmpy) ₂ (sac) ₂]
	236-322	296 (+)	46,2	
	322-400	366 (-), 381 (-)	22,9	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

trans-[Pd(hmpy)₂(sac)₂]·H₂O kompleksi 30-80 °C aralığında % 2,5 (hesap. % 2,6) ’lik kütle kaybı ile kristal suyunu kaybettikten sonra, 210 °C’ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklık değerinde bozunmaya başlayan dehidrate kompleks, birbiriyle çakışan iki basamakta bozunmaktadır. 211-451 °C arasında önce nötral olan hmpy, ardından sac ligandının ayrılmasıyla bozunma tamamlanır. Kompleksin bozunmasında toplam % 84,4’lük kütle kaybı, hesaplanan % 85,0’lik kütle kaybı ile uyum içindedir. Bozunma sonrasında kalan son ürün PdO olup, 800 °C’ta metalik palladyuma dönüşmektedir. *trans*-[Pt(hmpy)₂(sac)₂]·3H₂O kompleksi ise 30-80 °C arasında % 6,3 (hesap. % 6,5)’lik kütle kaybı ile dehidrate olur ve susuz kompleks 236 °C’a kadar kararlıdır. 236-400 °C arasında önce nötral olan hmpy ligandı ayrılır ve onun bozunması bitmeden sac şiddetli ekzotermik tepkime ile bozunmaya başlar. Toplamda % 75,4 (hesap. % 76,5)’lük kütle kaybı ile bozunma tamamlanır ve kalan son ürün metalik platindir.



Şekil 4.24. 2-(Hidroksimetil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

4.4. 2-(2-Hidroksietil)piridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.4.1. Sentez

2-(2-Hidroksietil)piridin (hepy) varlığındaki Pd(II) ve Pt(II)-sac komplekslerinin sentezinde önce $[M(hepy)_2Cl_2]$, ($M = Pd^{II}$ veya Pt^{II}) kompleksleri sentezlendi ve bu kloro komplekslerine direkt Na(sac) ilave edilmesiyle klorürler yerine sac'ın bağlanması sağlandı. Toz olarak elde edilen komplekslerin karakterizasyonu sonucunda $[M(hepy)_2(sac)_2]$ kapalı formülüne sahip olduğu belirlendi. Bölüm 4.3.3'te tartışılan ve yapıları X-ışını ile aydınlatılan $trans-[Pd(hmpy)_2(sac)_2] \cdot H_2O$ ve $trans-$

[Pt(hmpy)₂(sac)₂] \cdot 3H₂O komplekslerine benzer şekilde, [M(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin de *trans* izomeriye sahip olduğu önerilmiştir. Sudaki çözünürlüğü az olan kompleksler sadece DMSO ve DMF’de iyi çözünmektedirler.

4.4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

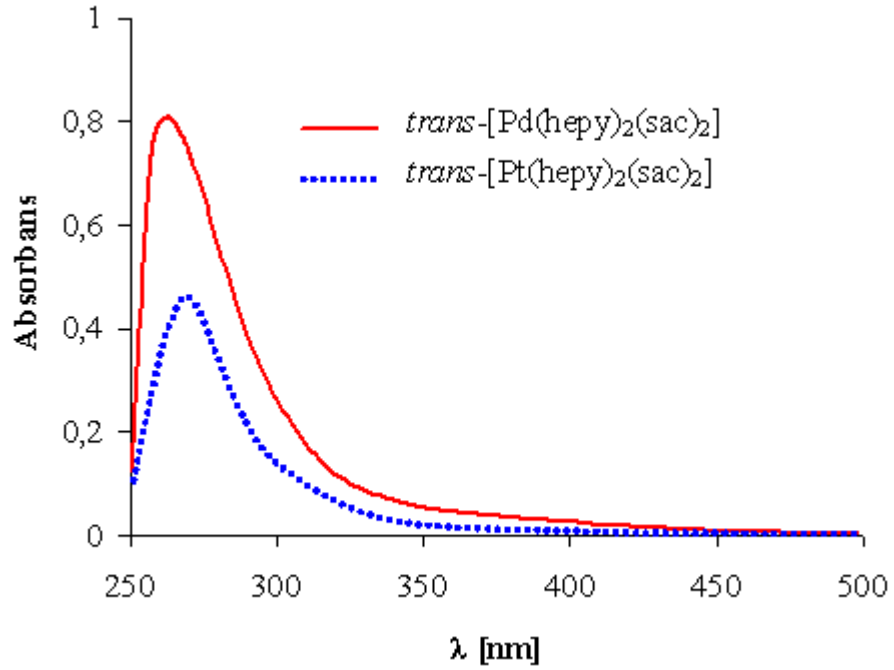
4.4.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Komplekslerin 4x10⁻⁵ M DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.25’te görülmektedir. Ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ile hesaplanan ϵ (dm³mol⁻¹cm⁻¹) değerleri ise Çizelge 4.24’te listelenmiştir.

Çizelge 4.24. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Na(sac)	275	1589
hepy	264	3564
	269(om)	2671
<i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂]	263	20225
<i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂]	269	11550

Hepy ligandı 264 ve 269 (omuz) nm’de iki soğurma bandı, Na(sac) ise 275 nm’de bir soğurma bandı verir ve bunlar π - π^* geçişleridir. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksleri ise sırasıyla 263 ve 269 nm’de soğurma yaparlar. Komplekslerdeki geçişlerin dalda boylarının hepy ile aynı, Na(sac)’tan ise daha düşük dalga boyunda olması sebebiyle komplekslerdeki soğurmanın hepy ligandının π - π^* geçişlerinden kaynaklandığı ve sac’ın etkisinin olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.25. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

4.4.2.2. IR Spektroskopisi

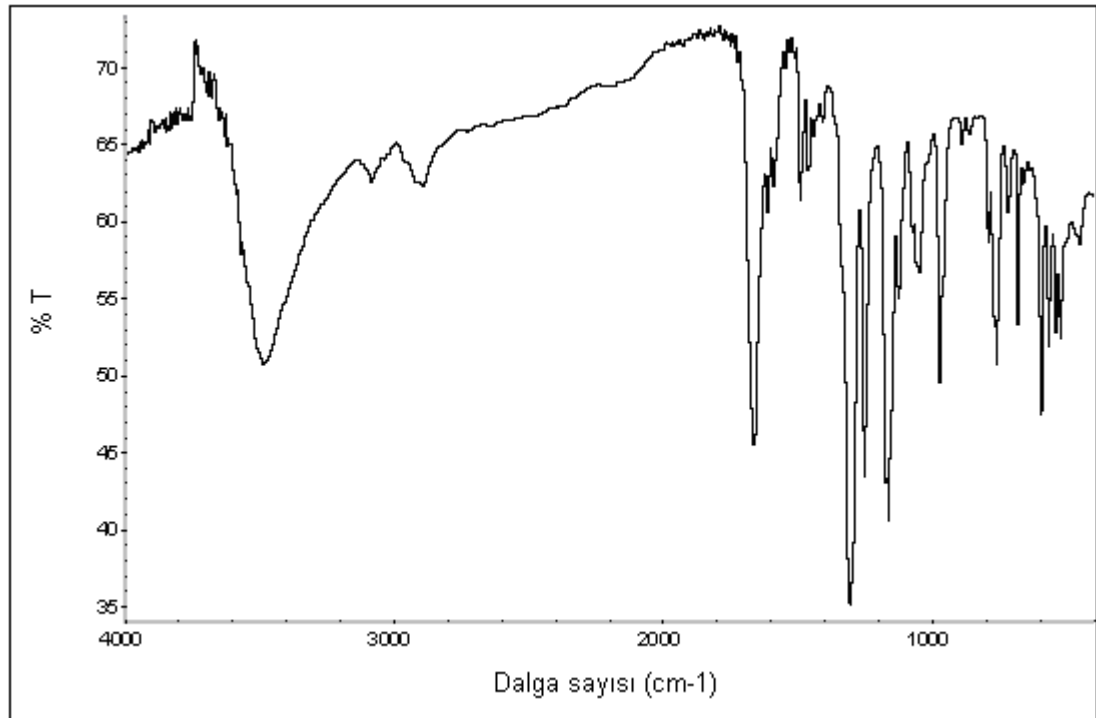
trans-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.26 ve 4.27’de görülmektedir ve komplekslerin bazı karakteristik IR bantları Çizelge 4.25’de listelenmiştir.

Komplekslerde hmpy ligandının $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimleri 3485 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. 1662 ve 1670 cm^{-1} ’deki şiddetli titreşim bantları sırasıyla *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerindeki sac karbonil gerilme titreşimlerine aittir. SO₂ gruplarının asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) gerilme titreşim bantları sırasıyla $1308\text{-}1252$ ve $1173\text{-}1161\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinde sac’ın simetrik $\nu_{\text{s}}(\text{CNS})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1344 ve 1338 cm^{-1} ’de, asimetrik $\nu_{\text{as}}(\text{CNS})$ titreşimleri ise 971 ve 975 cm^{-1} ’de görülmektedir (Şekil 4.26, 4.27).

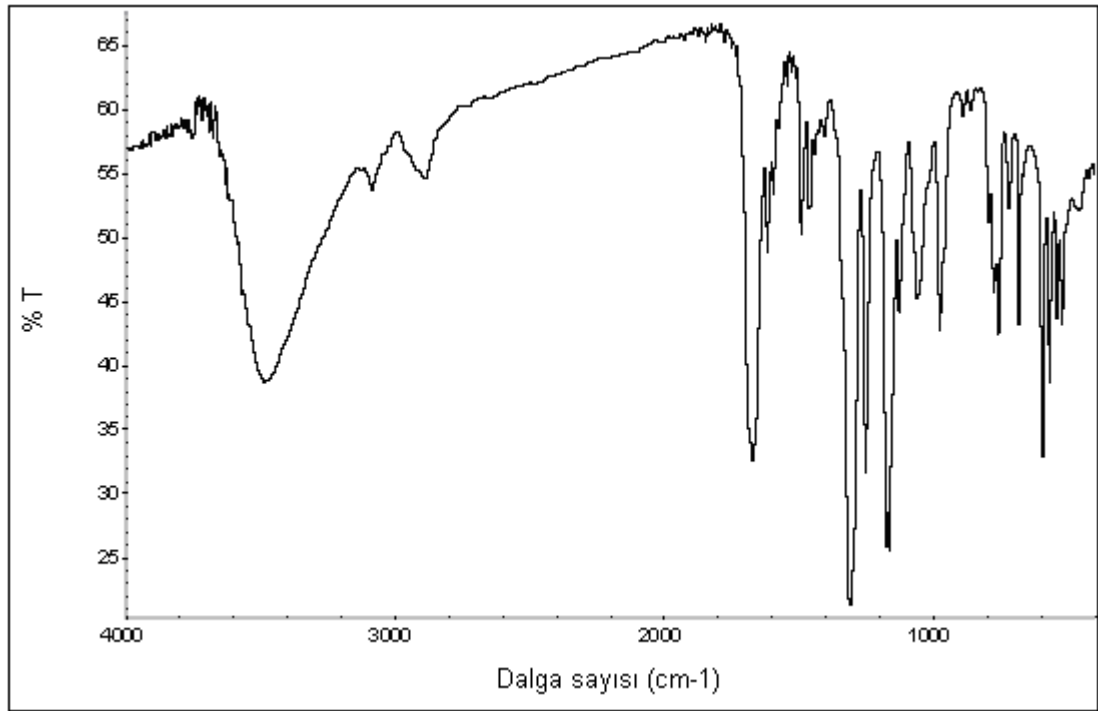
Çizelge 4.25. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları

	<i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂]	<i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂]
v(OH)	3485ş	3485ş
v(CH)	3083-2894z	3086-2890z
v(CO)	1662çş	1670çş
v(CN)	1590z	1594z
v(CC)	1460z, 1439z	1460z, 1439z
v _s (CNS)	1344om	1338oş
v _{as} (SO ₂)	1305çş, 1252çş	1308çş, 1252çş
v _s (SO ₂)	1161çş	1173çş, 1161çş
v _{as} (CNS)	971oş	975oş

Dalga sayısı (v): cm⁻¹; y: yayvan, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, z: zayıf, om: omuz, oş: orta şiddetli



Şekil 4.26. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.27. *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksinin IR spektrumu

4.4.2.3. NMR Spektroskopisi

trans-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri Çizelge 4.26’da listelenmiştir.

Komplekslerin ¹H NMR’ında hepy ligandının –OH protonları 4,95-4,70 ppm arasında gözlenirken, metilen protonları ise farklı iki yerde ortaya çıkmıştır. Hidroksil grubunun bağlı olduğu metilen protonları daha düşük alanda (4,35-4,05 ppm) sinyal verirken, hidroksil grubuna uzak olan metilen protonları daha yüksek alana (4,05-3,70 ppm) kaymıştır. Piridin halkasına ait protonlar 9,20-7,29 ppm arasında ortaya çıkarken, sac protonları 7,79-7,65 ppm arasında sinyal vermektedir. Komplekslerin ¹³C NMR spektrumları hepy ligandının yedi ve sac’ın yedi olmak üzere toplam ondört farklı karbon sayısı ile uyum içindedir. Sac’ın karbonil karbonu komplekslerin her ikisinde de aynı yerde, 165,12 ppm’de, ortaya çıkmıştır. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinde hidroksil grubuna yakın olan metilen karbonu sırasıyla 59,61 ve 59,32 ppm’de, uzak olan metilen karbonu ise 42,80 ve 42,56 ppm’de rezonansa gelmektedir. Spektrumdaki diğer sinyaller aromatik halka karbonlarına aittir.

Çizelge 4.26. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

trans-[Pd(hepy)₂(sac)₂]

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,20-9,04 (d,d, 2H, H⁶-py), 7,90-7,78 (d,d, 2H, H⁴-py), 7,78 -7,63 (m, 8H, H-sac), 7,63 -7,49 (d, 2H, H³-py), 7,42 -7,31 (m, 2H, H⁵-py), 4,95-4,75 (d, 2H, -OH), 4,28-4,14 (d,d, 4H, -CH₂), 3,94-3,76 (m, 4H, -CH₂).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,12, 163,76, 153,55, 141,68, 139,86, 133,97, 130,14, 125,52, 124,09, 123,74, 122,77, 120,89, 59,61, 42,80.

trans-[Pt(hepy)₂(sac)₂]

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,20-9,04 (d, 2H, H⁶-py), 8,01-7,79 (m, 2H, H⁴-py), 7,79-7,65 (m, 8H, H-sac), 7,65-7,51 (t, 2H, H³-py), 7,39 -7,29 (m, 2H, H⁵-py), 4,95-4,70 (d, 2H, -OH), 4,35-4,05 (d, 4H, -CH₂), 4,05-3,70 (d, 4H, -CH₂).

¹³C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

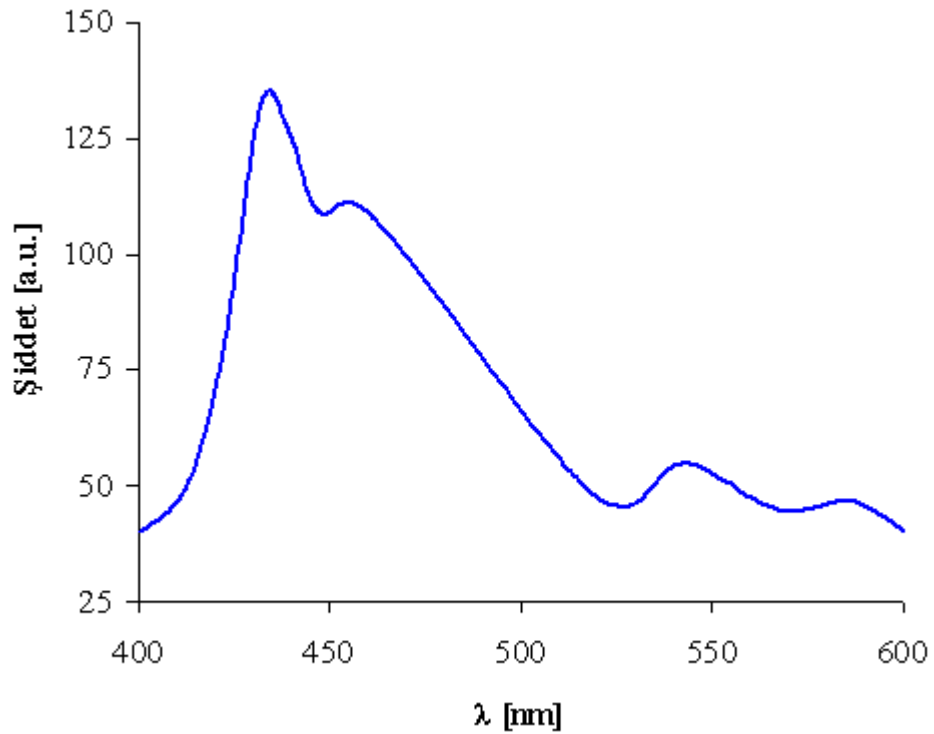
165,12, 164,30, 154,25, 141,08, 139,53, 134,11, 129,92, 125,50, 124,12, 123,67, 122,84, 121,19, 59,32, 42,56.

4.4.3. Floresans Özellikleri

Serbest ligantların ve komplekslerin floresans özellikleri 1×10^{-3} M DMSO çözeltileri hazırlanarak incelenmiş ve uyarılma ve emisyon dalga boyu değerleri Çizelge 4.27'de listelenmiştir. *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksinin emisyon spektrumu ise Şekil 4.28'de görülmektedir.

Çizelge 4.27. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri

Bileşik	Uyarılma (λ /nm)	Emisyon (λ /nm)
Na(sac)	302	445
hepy	376	444
<i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂]	376	426, 470
<i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂]	384	436, 457, 544, 587



Şekil 4.28. *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksinin emisyon spektrumu

Serbest Na(sac) ve hepy ligantları sırasıyla 302 ve 376 nm’de uyarıldığında 445 ve 444 nm’de emisyon yaparlar. Kompleksler UV-görünür bölgede soğurma yaptıkları dalga boylarında uyarıldığında emisyon yapmazken, *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] kompleksi 326 nm’de uyarıldığında 426 ve 470 nm’de çok düşük şiddetli iki emisyon bandı, *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksi ise 384 nm’de uyarılması sonucunda 436, 457, 544 ve 587 nm’de oldukça şiddetli dört emisyon bandı verir (Şekil 4.28). Palladyum(II) kompleksinin emisyonu çok düşük şiddetli olduğu için, emisyon spektrumu gösterilmemiştir. Ligantlarla karşılaştırıldığında metal komplekslerinde ligantların

emiyon dalga boyuna yakın ve daha uzun dalga boylu birden fazla geçiş olması, komplekslerdeki bu geçişlerin $\pi-\pi^*$ ve metalden liganda yük aktarımı (MLCT) olduğu düşünölmektedir.

4.4.4. Termik Özellikleri

trans-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin termik analiz verileri Çizelge 4.28’de, TG ve DTA eğrileri ise Şekil 4.29’da görölmektedir.

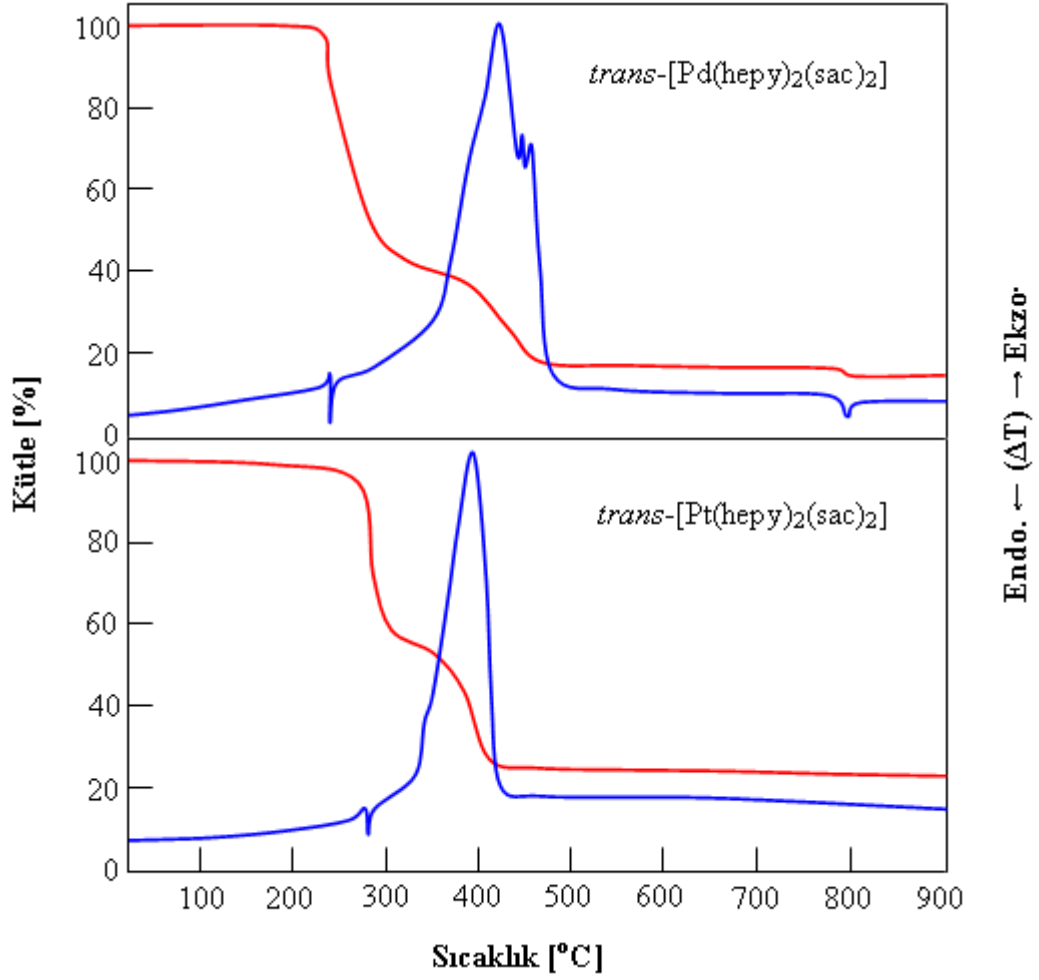
Çizelge 4.28. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] ve *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
<i>trans</i> -[Pd(hepy) ₂ (sac) ₂]	222-328	239 (+),	57,8	
	328-475	422(-), 445(-), 456(-)	24,6	PdO
	782-809	795 (+)	2,1 (2,2)	Pd
<i>trans</i> -[Pt(hepy) ₂ (sac) ₂]	239-321	281 (+)	43,4	
	321-428	393 (-)	30,8	Pt

^a (+)Endotermik ve (-) ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Termik analiz eğrilerinden komplekslerin yapısında kristal su molekülünün olmadığı açıkça görölmektedir (Şekil 4.29). *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] kompleksi 222 °C’ye kadar kararlı olup 222-475 °C arasında iki basamakta bozunmaktadır. Hepy ve sac’ın bozunma basamakları birbirinin içine girmiştir: Önce nötral hepy ligandı, ve hepy’nin bozunması tamamlanmadan sac bozunmaya başlamıştır. Bozunma tamamlandıktan sonra PdO oluşmuştur ve 800 °C civarında metalik palladyuma dönüşmüştür. Toplam kütle kaybı ise %85,2 (hesap. %85,2)’dir. *trans*-[Pt(hepy)₂(sac)₂] kompleksi de yüksek sıcaklıklara kadar kararlı olup 239 °C’ta bozunmaya başlar. *trans*-[Pd(hepy)₂(sac)₂] kompleksine benzer şekilde önce hepy ve ardından sac olmak üzere iki basamakta bozunur ve bozunma basamakları birbirine karışmıştır. Kompleksin bozunmasındaki %74,2’lik kütle kaybı hesaplanan %75,8’lik kütle kaybı ile uyumludur ve kalan son ürün metalik platindir.



Şekil 4.29. 2-(2-Hidroksietil)piridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

4.5. 2,2'-Bipiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.5.1. Sentez

$[M(\text{bpy})(\text{sac})_2]$ ($M = \text{Pd}^{\text{II}}$ veya Pt^{II}) kompleksleri, $[M(\text{bpy})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sac ile ligant değiştirme tepkimesi sonucunda sentezlendi ve yüksek verimde (yaklaşık % 90), sarı renkli katı kompleksler elde edildi. Kompleksler sadece DMSO ve DMF çözeltilerinde çözünmektedir. Ayrıca sac'ın tamamlayıcı iyon olarak yer aldığı $[M(\text{bpy})_2](\text{sac})_2$ kompleksleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Bundan önce $[\text{Pt}(\text{bpy})_2]^{2+}$ kationunun nitrat (Hazell ve ark. 1986), triflorometansülfonat (Fedotova ve ark. 2003)

ve perklorat (Clare ve ark. 2005) gibi farklı tamamlayıcı iyonlarla katı kompleksleri rapor edilmiştir. Bu çalışmada $[M(bpy)_2]^{2+}$ kationu sulu çözeltilerde literatüre göre elde edilerek (Gameiro ve ark. 2001) Na(sac) ile reaksiyona sokulmuştur. Bu sulu çözeltilerden elde edilen kristallerin X-ışını tek kristal kırınım verileri bu komplekslerin $[M(bpy)(sac)_2]$ yapısında olduklarını göstermiştir. Bu sonuçlar $[M(bpy)_2]^{2+}$ kationunun ligant değişimine uğrayarak koordine bpy ligantlarının biri yerine iki sac ligandının bağlandığını açıkça ortaya koymaktadır.

Toz olarak elde edilen komplekslerin elementel analiz sonuçları (Çizelge 3.6) $[M(bpy)(sac)_2]$ yapısında olduklarını ortaya koymaktadır. Ancak DMSO çözeltilerinden kristallendirilen komplekslerin yapısına 1 mol DMSO molekülünün solvate olduğu ve komplekslerin $[M(bpy)(sac)_2] \cdot DMSO$ şeklinde kristallendiği anlaşılmıştır (Bölüm 4.5.3).

4.5.2. Spektroskopik Karakterizasyon

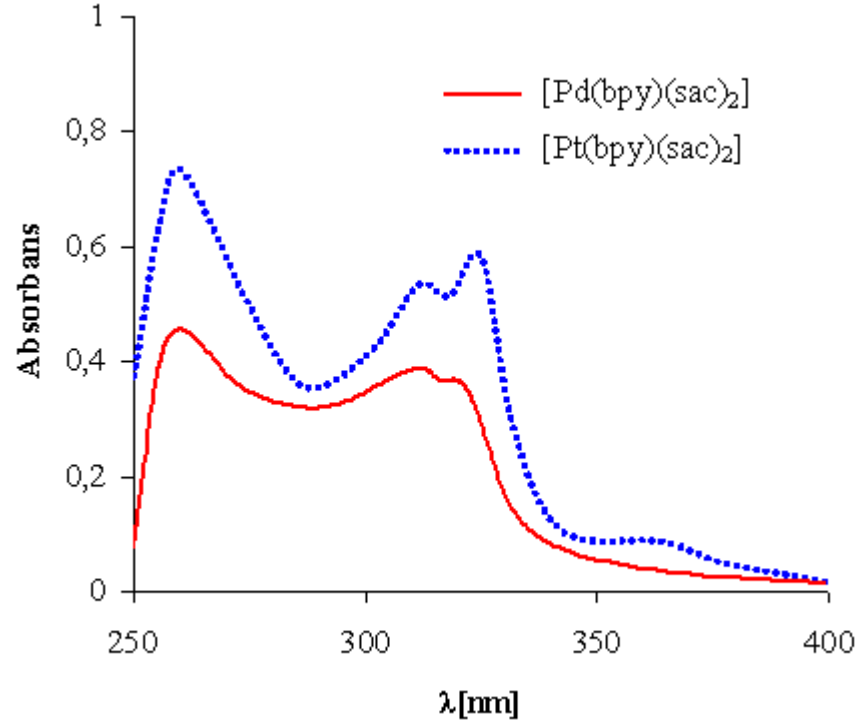
4.5.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

$[Pd(bpy)(sac)_2]$ ve $[Pt(bpy)(sac)_2]$ komplekslerine ait UV-görünür bölge spektrumları 4×10^{-5} M DMSO çözeltilerinden alındı ve Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma yaptıkları dalga boyları ve hesaplanan ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Sac ligandı 256 ve 272 nm'de, bpy ligandı ise 252 ve 283 nm'de $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik soğurma bantları göstermektedir. $[Pd(bpy)(sac)_2]$ kompleksinin soğurma spektrumunda 260, 313 ve 322 nm'de, $[Pt(bpy)(sac)_2]$ kompleksinde ise 258, 312, 324 ve 364 nm'de soğurma bantları görülmektedir. Komplekslerde 300 nm'nin altındaki soğurma bantlarının bpy'nin ligant içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden, 364-312 nm arasındaki daha düşük enerjili bantların ise metalden liganda yük transfer (MLTC) geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.29. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Na(sac)	272	1589
	256	1223
Bpy	283	15722
	252	7893
[Pd(bpy)(sac) ₂]	322	9050
	313	9650
	260	11350
[Pt(bpy)(sac) ₂]	364	2125
	324	14550
	312	13325
	258	19125



Şekil 4.30. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

Komplekslerde geçişlerin enerjisinin kırmızıya kayması, bpy'nin platin(II) komplekslerinin daha önce rapor edilen spektral verileri ile uyum içindedir (Collision ve ark. 1996, McInnes ve ark. 1999, Shavaleev ve ark. 2008). 312-324 nm arasındaki düşük enerjili bantlar, bpy (π^*) ile palladyum(II) (4d) veya platin(II) (5d) arasındaki metalden liganda yük aktarım (MLTC) geçişleridir (Gidney ve ark. 1973). Bunun yanı sıra, [Pd(bpy)(sac)₂] kompleksinden farklı olarak [Pt(bpy)(sac)₂] kompleksinde 364 nm'de görülen yayvan bant, yine bpy (π^*) ile platin(II) (5d) arasındaki yük transferinden kaynaklanır. Düşük enerjili bu yük transfer geçişi platin(II)'nin bpy ile yaptığı komplekslerde çok yaygın görülmemekle birlikte, bugüne kadar sadece [Pt(bpy)(Bu-dtc)]NO₃ kompleksinde 364 nm'de gözlemlendiği rapor edilmiştir (M-Torshizi ve ark. 2008).

4.5.2.2. IR Spektroskopisi

[Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de görülürken, seçilmiş IR bantları ise Çizelge 4.30'da verilmiştir.

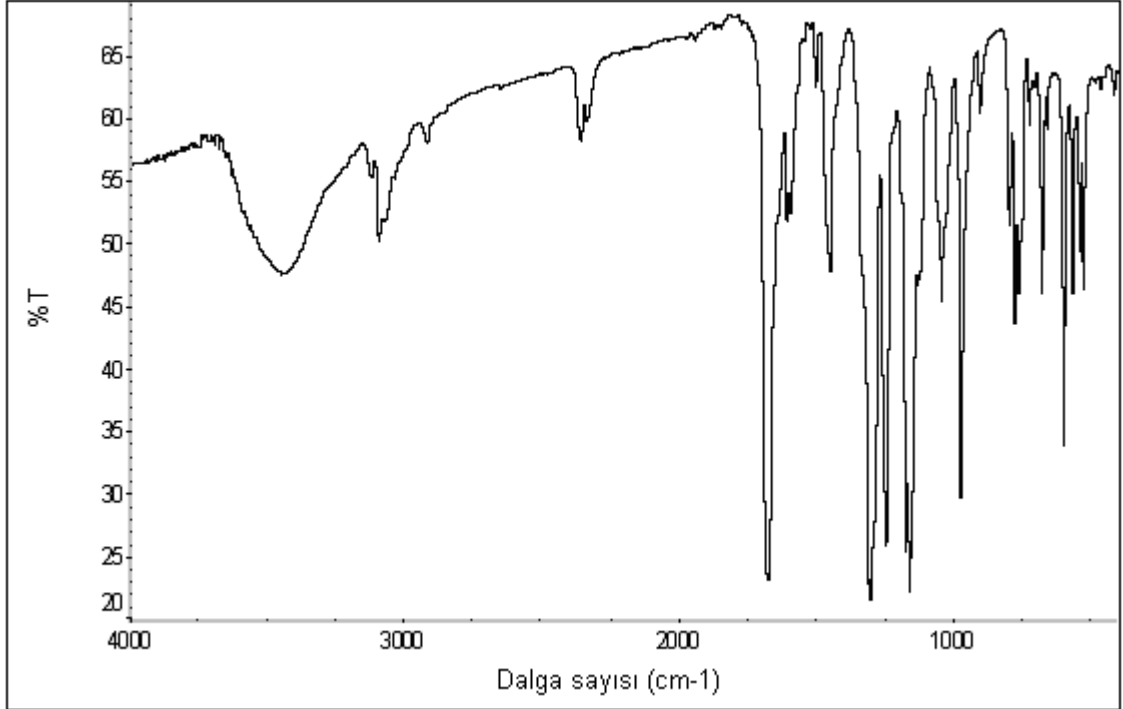
Çizelge 4.30. [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin seçilmiş IR bantları

	[Pd(bpy)(sac) ₂]	[Pt(bpy)(sac) ₂]
v(CH)	3113 z, 3090 z	3122 z, 3092 z
v(CO)	1684 çş	1688 çş
v _s (CNS)	1304 çş	1306 çş
v _{as} (SO ₂)	1245 çş	1247 çş
v _s (SO ₂)	1172 çş, 1157 çş	1174 çş, 1159 çş
v _{as} (CNS)	969 ş	974 ş

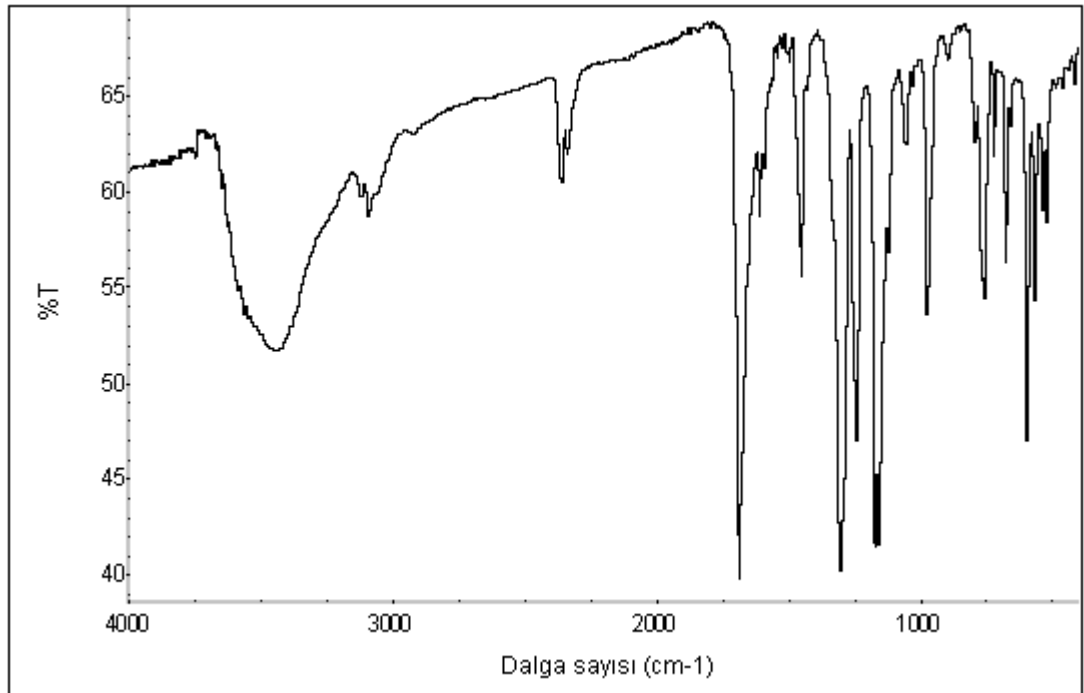
Dalga sayısı; cm⁻¹, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, z: zayıf, çz: çok zayıf,

[Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinde karbonil gruplarına ait titreşim bantları sırasıyla 1684 ve 1688 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. 1250 ve 1150 cm⁻¹ civarında görülen keskin bantlar sac'ın sırasıyla asimetric v_{as}(SO₂) ve simetric v_s(SO₂) gerilmelerine ait karakteristik bantlardır. Sac'ın simetric v_s(CNS) ve asimetric v_{as}(CNS)

gerilme bantları ise sırasıyla 1305 ve 970 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1610-1450 cm^{-1} arasında bpy ve sac ligantlarının aromatik halkalarına ait titreşim bantları mevcuttur.



Şekil 4.31. [Pd(bpy)(sac)₂] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.32. [Pt(bpy)(sac)₂] kompleksinin IR spektrumu

4.5.2.3. NMR Spektroskopisi

Bu çalışmada sentezlenen $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$ komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri Çizelge 4.31’de, atomları numaralandırılmış ligant şekli Şekil 4.33’te verilmektedir. Bpy ligandının (Spotswood ve Tanzer 1967, Sengul 1998) ve bpy içeren bazı metal komplekslerinin (M-Torshizi ve ark. 2008, Rotondo ve ark. 2009) ^1H NMR verileri literatürde rapor edilmiştir. Komplekslerin NMR spektrumları literatürde verilen bu çalışmalardan yararlanılara yorumlandı.

Çizelge 4.31. $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$ komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri

$[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ

8,70 (d, 2H, H^6 , $\text{H}^{6'}$), 8,44 (t, 2H, H^4 , $\text{H}^{4'}$), 8,23 (d, 2H, H^3 , $\text{H}^{3'}$), 7,92-7,72 (m, 2H, H^5 , $\text{H}^{5'}$ ve 8H, H-sac).

^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ

165,95, 156,51, 150,82, 142,66, 142,51, 133,53, 133,39, 131,11, 128,48, 124,82, 123,91, 120,37.

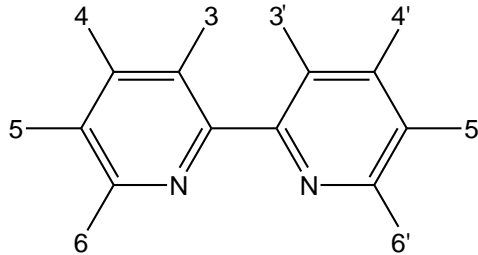
$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{sac})_2]$

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ

8,72 (d, 2H, H^6 , $\text{H}^{6'}$), 8,53-8,51 (t, 2H, H^4 , $\text{H}^{4'}$), 8,51-8,47 (m, 2H, H^3 , $\text{H}^{3'}$), 7,90-7,76 (m, 2H, H^5 , $\text{H}^{5'}$ ve 8H, H-sac).

^{13}C NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ

165,38, 157,07, 150,31, 142,20, 141,50, 133,64, 133,53, 131,04, 128,72, 124,94, 124,04, 120,40.



Şekil 4.33. Numaralandırılmış bpy molekülü

[Pd(bpy)(sac)₂] kompleksinde bpy ligandının H^{6,6'}, H^{4,4'}, H^{3,3'} ve H^{5,5'} protonları sırasıyla 8,70, 8,44, 8,23 ve 7,92–7,72 ppm'de sinyal verirken, H^{5,5'} protonlarına ait sinyaller, sac protonları ile çakışır. [Pt(bpy)(sac)₂] kompleksinde bpy'nin protonları, [Pd(bpy)(sac)₂] kompleksine göre biraz zayıf alana kaymıştır. Komplekslerin ¹³C NMR spektrumları, bpy'nin 5 ve sac'ın 7 olmak üzere toplam 12 farklı karbon sayısı ile uyum içindedir.

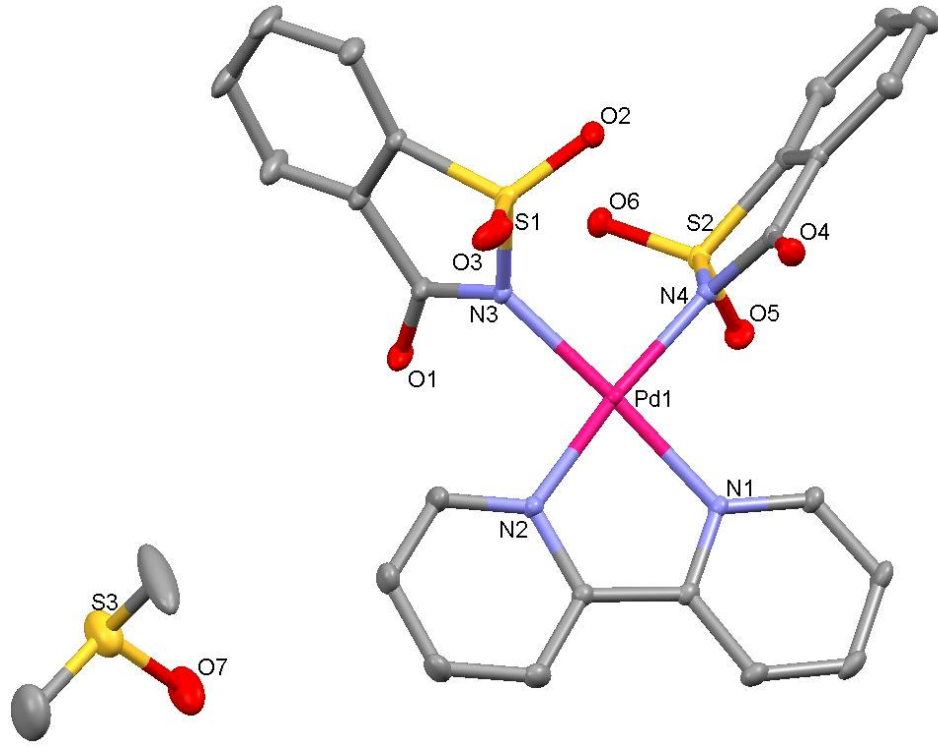
4.5.3. Kristal Yapıları

[Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin tek kristalleri, kompleksler DMSO çözeltisinden kristallendirilerek elde edildi. Yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatılan komplekslerin molekül yapısı Şekil 4.34 ve 4.35'de gösterilmiştir. Komplekslere ait kristalografik veriler Çizelge 4.32'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.33'de listelenmiştir.

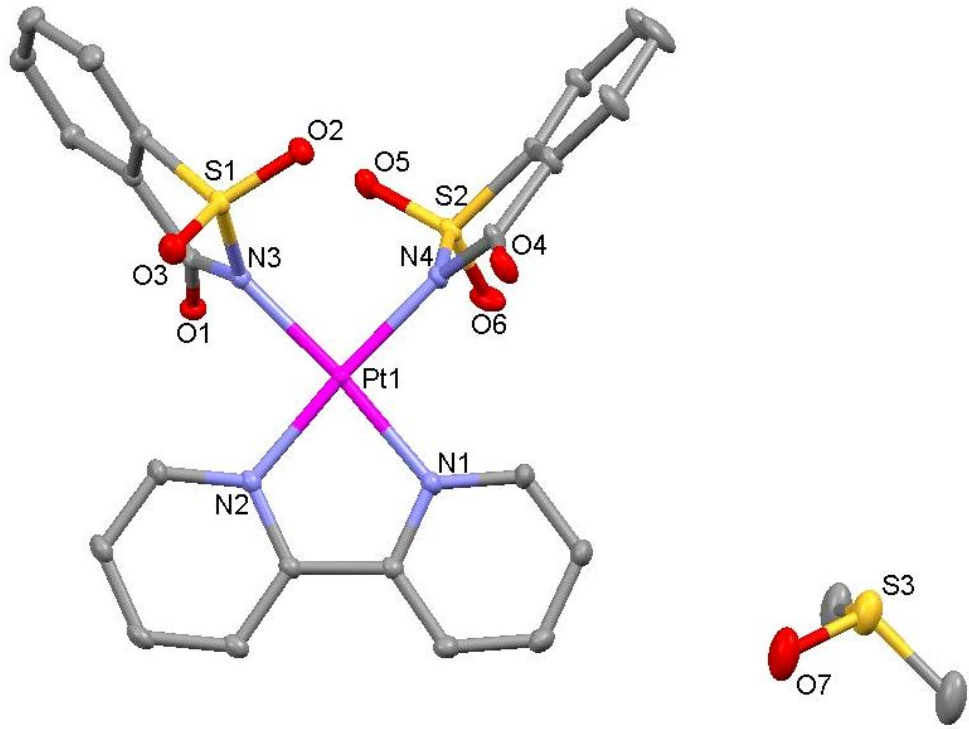
Kompleksler izomorf olup, triklinik (*P* $\bar{1}$) kristal sisteminde kristallenmişlerdir. Bu komplekslerin sentezi sonucunda elde edilen toz kütlelerinin yapılan elementel analizinden komplekslerin [M(bpy)(sac)₂] şeklinde olduğu belirlenmişti. Ancak Şekil 4.34 ve 4.35'teki molekül yapılarından açıkça görüldüğü gibi DMSO çözeltisinden kristallendirilen kompleksler, yapılarına 1 mol DMSO molekülü bağlamıştır ve komplekslerin kapalı formülü [M(bpy)(sac)₂]·DMSO şeklindedir.

Çizelge 4.32. 2,2'-Bipiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin kristalografik verileri

Bileşik	[Pd(bpy)(sac) ₂]·DMSO	[Pt(bpy)(sac) ₂]·DMSO
Kimyasal formül	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₇ S ₃ Pd	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₇ S ₃ Pt
Formül kütlesi	705,09	793,77
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10,0576(6)	10,0585(4)
<i>b</i> (Å)	10,3685(4)	10,3586(4)
<i>c</i> (Å)	14,0959(6)	14,0704(5)
α (°)	96,549(3)	96,434(3)
β (°)	92,417(4)	92,453(3)
γ (°)	103,909(4)	103,516(4)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) ³	1413,85(12)	1412,83(10)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	2	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,656	1,866
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	712	776
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,930	5,240
Kristal boyutları (mm)	0,22 x 0,15 x 0,19	0,46 x 0,25 x 0,12
X-ışını ve dalgaboyu	MoK α , 0,71073	MoK α , 0,71073
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	298(2)	298(2)
<i>T</i> _{min.} ; <i>T</i> _{mak.}	0,778; 0,867	0,2916; 0,6320
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-13/12, -13/13, -18/18	-12/11, -13/13, -17/17
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	3,34-28,46	1,46-26,50
Toplanan yansıma sayısı	11163	14214
Parametre sayısı	370	360
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ)	0,0416	0,0268
<i>wR</i> ₂	0,1028	0,0686
<i>S</i>	0,951	1,056
$\Delta\rho$ _{min.} ; $\Delta\rho$ _{mak.} (e/Å ³)	0,767; -0,868	0,662; -0,914



Şekil 4.34. [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO kompleksinin molekül yapısı



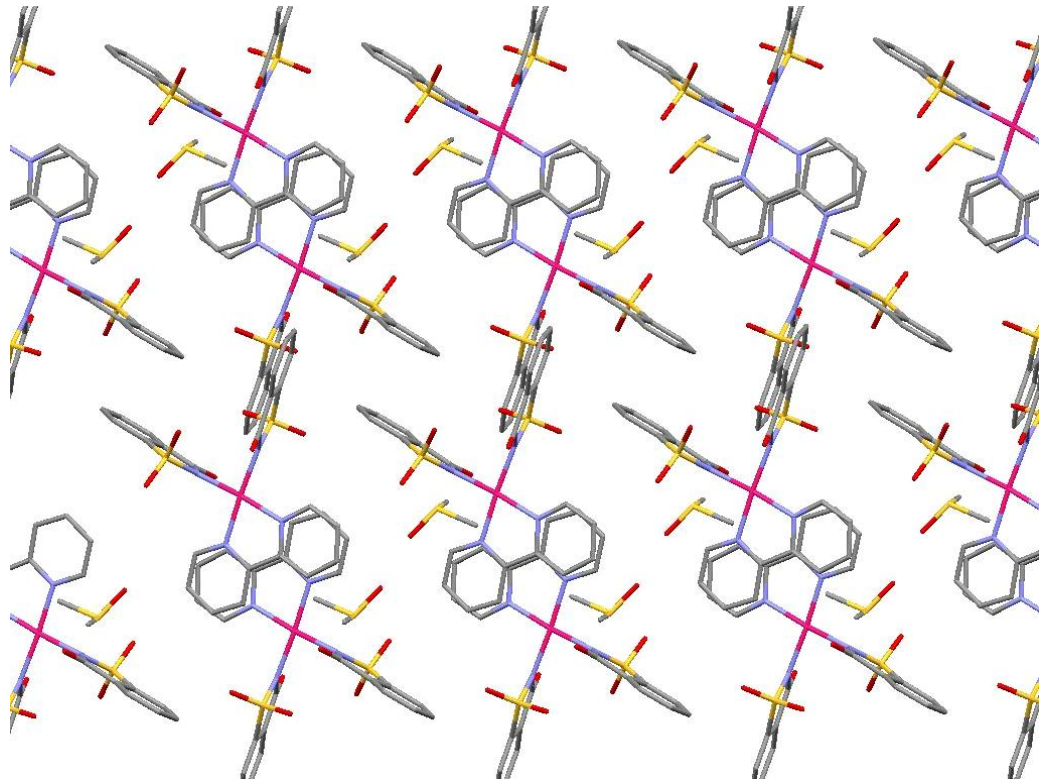
Şekil 4.35. [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.33. [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO ve [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

	[Pd(bpy)(sac) ₂] \cdot DMSO	[Pt(bpy)(sac) ₂] \cdot DMSO
M1–N1	2,012(3)	2,011(4)
M1–N2	2,011(3)	2,013(3)
M1–N3	2,013(3)	2,020(4)
M1–N4	2,017(3)	2,030(3)
N1–M1–N2	80,62(11)	80,43(14)
N1–M1–N3	174,50(11)	174,84(13)
N1–M1–N4	95,38(11)	95,53(14)
N2–M1–N3	94,36(11)	95,00(14)
N2–M1–N4	175,97(12)	175,95(14)
N3–M1–N4	89,62(11)	89,03(14)

[M(bpy)(sac)₂]'de palladyum(II) veya platin(II) iki dişli bpy ligandı tarafından koordine edilirken, kare düzlem geometri *N*-koordinasyonlu iki sac ligandı tarafından tamamlanır. Bpy ve sac'ın palladyum(II) veya platin(II) ile yaptığı M–N bağ açıları incelendiğinde koordinasyon geometrisinin kare düzlem geometriden biraz saptığı anlaşılmaktadır. Ayrıca palladyum(II) ve platin(II) iyonları koordinasyon düzleminin 0,019(3) Å kadar dışında yer almaktadır. Bpy ligandının iki piridin halkası arasındaki dihedral açısı [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için 3,18(15)° ve [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için 2,17(13)° olup, bpy ligandının hafifçe bükülmesine işaret eder. Diğer yandan sac ligantları M(II) iyonuna sterik etkiyi azaltacak şekilde yönlendirilmiştir. Sac ve bpy halkaları arasındaki dihedral açı [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için 77,76(12)° ve [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için ise 78,25(14)°'dir. Pd–N(bpy) ve Pt–N(bpy) bağ uzunlukları birbirine yakın olup, literatürde daha önce rapor edilmiş bpy içeren benzer palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri ile uyum içindedir (Hazell ve ark. 1986, Clare ve ark. 2005, Rotondo ve ark. 2009, Osborn ve Rogers 1974, Gong ve ark. 1997, Henderson ve ark. 1999, Falvello ve ark. 1997, Sakai ve ark. 2003, Shemsi ve ark. 2007, Gao ve ark. 2008). Pd–N(sac) bağ uzunlukları Pt–N(sac) bağ uzunluklarından biraz daha kısa olup, Pt–N(sac) bağ uzunlukları, sac ligandı içeren platin(II) kompleksleri ile karşılaştırıldığında birbiriyle uyum içindedir.

[Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO ve [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO komplekslerinin kristal örgüdeki istiflenmeleri Şekil 4.36 ve 4.37’de gösterilmektedir ve hidrojen bağı etkileşimleri ise Çizelge 4.34’te verilmiştir. Her iki kompleks, bpy halkaları üzerinden $\pi(\text{bpy})\cdots\pi(\text{bpy})$ etkileşimleri ile ‘baş-kuyruk (head to tail)’ şeklinde etkileşmektedirler ve bpy halkaları arasındaki uzaklık [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için 3,772 Å ve [Pt(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO için 3,765 Å olarak ölçülmüştür. İki boyutlu geometri, zayıf C-H \cdots O hidrojen bağları (3,14–3,42 Å) ve C-H \cdots $\pi(\text{bpy})$ etkileşimleri ile üç boyutlu supramoleküler geometriye dönüşür. Komplekslerde en yakın M-M uzaklığı 6,54 Å olup, kristal yapılarda metal-metal etkileşimi yoktur.



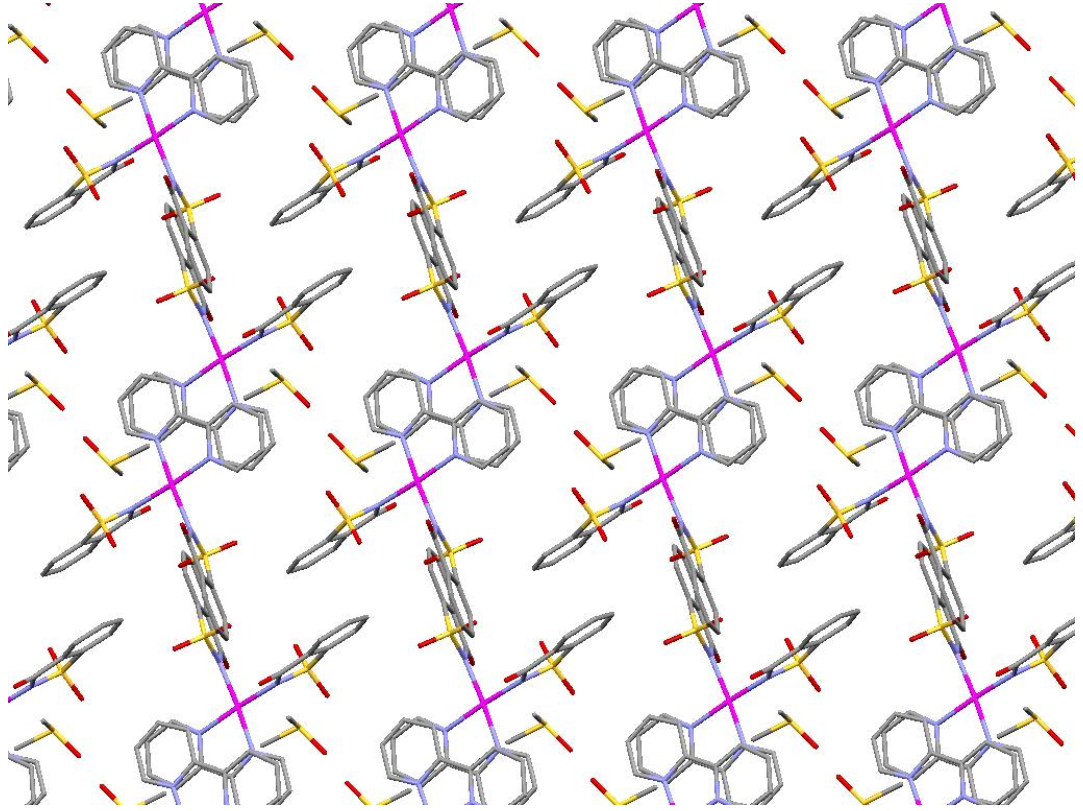
Şekil 4.36. [Pd(bpy)(sac)₂] \cdot DMSO kompleksinin *ac* düzlemindeki istiflenmesi

Çizelge 4.34. [Pd(bpy)(sac)₂]·DMSO ve [Pt(bpy)(sac)₂]·DMSO komplekslerinde hidrojen bağları

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
Pd(bpy)(sac)₂·DMSO				
C2-H2···O6 ⁱ	0,93	2,41	3,187(6)	141
C3-H3···O3 ⁱⁱ	0,93	2,51	3,335(5)	147
C7-H7···O4 ⁱⁱ	0,93	2,31	3,139(5)	148
C12-H12···O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,49	3,360(5)	155
C18-H18···O1 ^{iv}	0,93	2,49	3,195(5)	132
C20-H20···O2 ^v	0,93	2,56	3,402(6)	151
C21-H21···O3 ^{vi}	0,93	2,44	3,155(6)	134
C8-H8···Cg2 ^{vii}	0,93	3,38	3,688(4)	102
C25-H25A···Cg1 ^{viii}	0,96	3,16	3,811(9)	126
[Pd(bpy)(sac)₂·DMSO				
C2-H2···O6 ^{viii}	0,93	2,41	3,195(7)	142
C3-H3···O3 ^{ix}	0,93	2,50	3,324(6)	148
C9-H9···O7 ^x	0,93	2,53	3,251(9)	135
C12-H12···O2 ^{xi}	0,93	2,50	3,368(6)	155
C19-H19···O3 ^{vi}	0,93	2,42	3,149(7)	136
C20-H20···O2 ^{xii}	0,93	2,57	3,417(7)	151
C22-H22···O1 ^{xiii}	0,93	2,46	3,175(6)	134
C8-H8···Cg2 ^{ix}	0,93	3,38	3,674(6)	100
C25-H25C···Cg1 ^{xiv}	0,96	3,32	3,825(11)	115

Simetri kodları: (i) $-x + 2, -y, -z$; (ii) $-x + 1, -y, -z$; (iii) $-x + 1, -y, -z + 1$; (iv) $x, y - 1, z$; (v) $-x + 2, -y, -z + 1$; (vi) $x + 1, y, z$; (vii) $-x + 1, -y + 1, -z$; (viii) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (ix) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (x) $-x, -y + 2, -z + 1$; (xi) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (xii) $-x + 2, -y + 1, -z + 2$; (xiii) $x, y - 1, z$; (xiv) $x - 1, y, z$.

Cg1 ve Cg2 sırasıyla (N1/C1–C5) ve (N2/C6–C10) piridin halkalarının merkezidir.



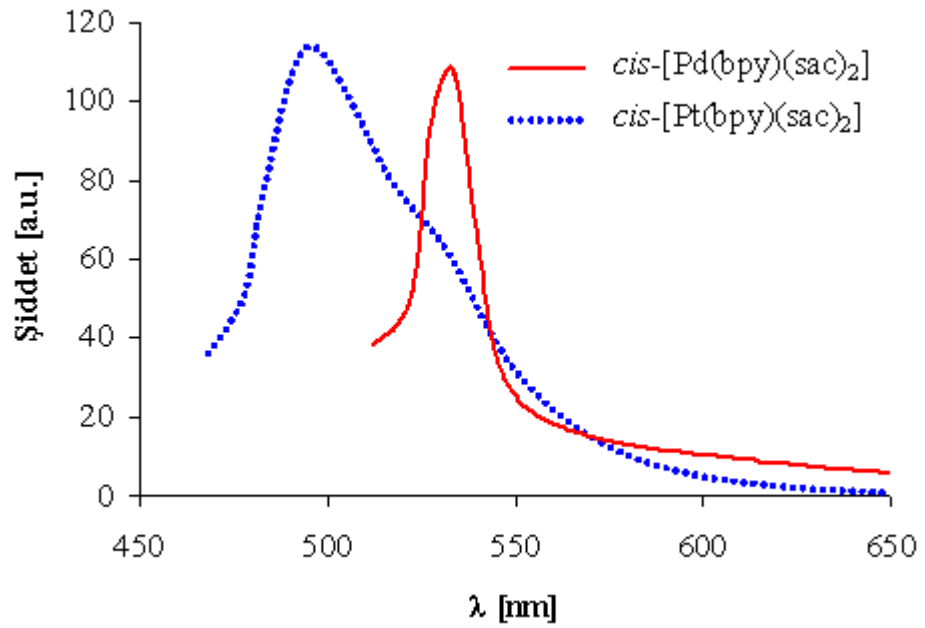
Şekil 4.37. [Pt(bpy)(sac)₂]·DMSO kompleksinin *ac* düzlemindeki istiflenmesi

4.5.4. Floresans Özellikleri

Bpy ve komplekslerinin floresans spektrumları oda sıcaklığında 1×10^{-3} M DMSO çözeltilerinden alınmıştır. Komplekslerin uyarılma ve emisyon dalga boyları Çizelge 4.35’de ve emisyon spektrumları Şekil 4.38’de görülmektedir.

Çizelge 4.35. [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin floresans spektrum verileri

	Uyarılma (λ /nm)	Emisyon (λ /nm)
Na(sac)	285	429
bpy	320	386
[Pd(bpy)(sac) ₂]	460	532
[Pt(bpy)(sac) ₂]	460	494



Şekil 4.38. [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin DMSO çözeltilerinden alınan emisyon spektrumları

Kompleksler UV-görünür bölgede soğurma yaptıkları dalga boylarında uyarıldıklarında emisyon yapmamaktadır. Ancak 460 nm’de uyarıldıklarında [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] kompleksleri sırasıyla 532 ve 494 nm’de emisyon bantları verirler. Komplekslerin emisyon şiddetleri birbirine oldukça yakındır (Şekil 4.38). Bpy ligandı ise, 320 nm’de uyarıldığında 386 nm’de emisyon bandı verir. Bpy ile karşılaştırıldığında komplekslerin emisyonunun kırmızıya kaydığı açıkça görülmektedir ve bu emisyonun metalden liganda yük aktarımı (MLCT) sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir. Komplekslerde M-M bağı olmadığı için metalden liganda yük aktarımının $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığı söylenemez. Bu geçişlerin daha çok $dz^2(\text{Pd veya Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ geçişi olduğu düşünülmektedir (Connick ve ark. 1996, Lai ve ark. 2000, Castellano ve ark. 2006).

4.5.5. Termik Özellikleri

Komplekslerin TG ve DTA eğrileri Şekil 4.39’de termoanalitik verileri ise Çizelge 4.36’da verilmektedir. Her iki kompleksin bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.36. [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
[Pd(bpy)(sac) ₂]	330-392	365 (+)	39,1	
	392-454	430 (-)	43,1	PdO
	786-816	800(+)	2,2 (2,5)	Pd
[Pt(bpy)(sac) ₂]	246-297	250 (+)	1,7	
	297-429	351 (+)	28,0	
	429-525	494 (-)	39,7	PtO
	835-891	850 (+)	2,5 (2,2)	Pt

^a (+) Endotermik ve (-) ekzotermik basamakları gösterir.

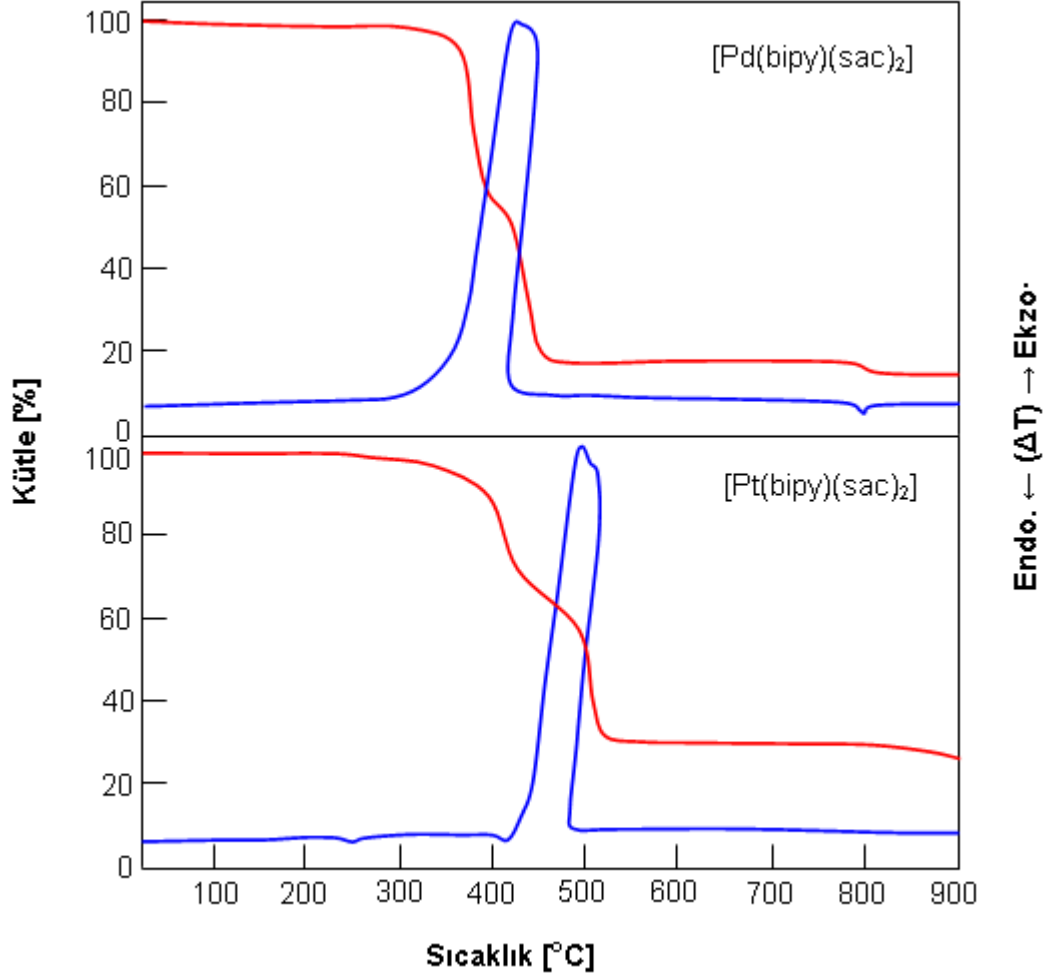
^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

[Pd(bpy)(sac)₂] kompleksi yüksek sıcaklıklara kadar oldukça kararlı olup 330 °C’de bozunmaya başlamaktadır. 330-392 °C arasında % 39,1’lik ilk kütle kaybı meydana gelmektedir ve bu basamağa DTA eğrisinde 365 °C’de omuz şeklindeki endotermik pik karşılık gelmektedir. Bu basamakta nötral bpy ligandı (% 24,9) bozunmakta ve bpy’nin bozunması tamamlanmadan sac (% 14,2) bozunmaya başlamaktadır. % 43,1’lik ikinci kütle kaybı 392–454 °C arasında, DTA eğrisinde gözlenen oldukça ekzotermik bir pik (DTA_{maks} = 430 °C) ile gerçekleşmektedir. Bu şiddetli ekzotermik pik, sac’ın havada bozunmasında karakteristiktir (Icbudak ve ark. 1998). 454 °C’de kalan son ürün PdO’tir.

[Pt(bpy)(sac)₂] kompleksi ise % 1,7’lik küçük bir kütle kaybı ile 250 °C’de bozunmaya başlamaktadır. İlk bozunma basamağı 297 ve 429 °C arasında gerçekleşmektedir ve bpy’nin uzaklaşmasıyla ilişkilidir. Hemen ardından 430–524 °C arasındaki şiddetli ekzotermik bozunma (DTA_{maks} = 494 °C) ile sac uzaklaşmaktadır. Son ürün PtO’tir.

[Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin bozunması sonucunda kalan metal oksitler, 786 ve 835 °C’de sırasıyla metalik palladyuma ve metalik platine dönüşmektedir. Kalan katı için hesaplanan değerlerle bulunan değerler uyum içindedir:

Pd için hesaplanan % 15,5, bulunan % 16,9 ve Pt için hesaplanan %27,3, bulunan %27,3'tür.



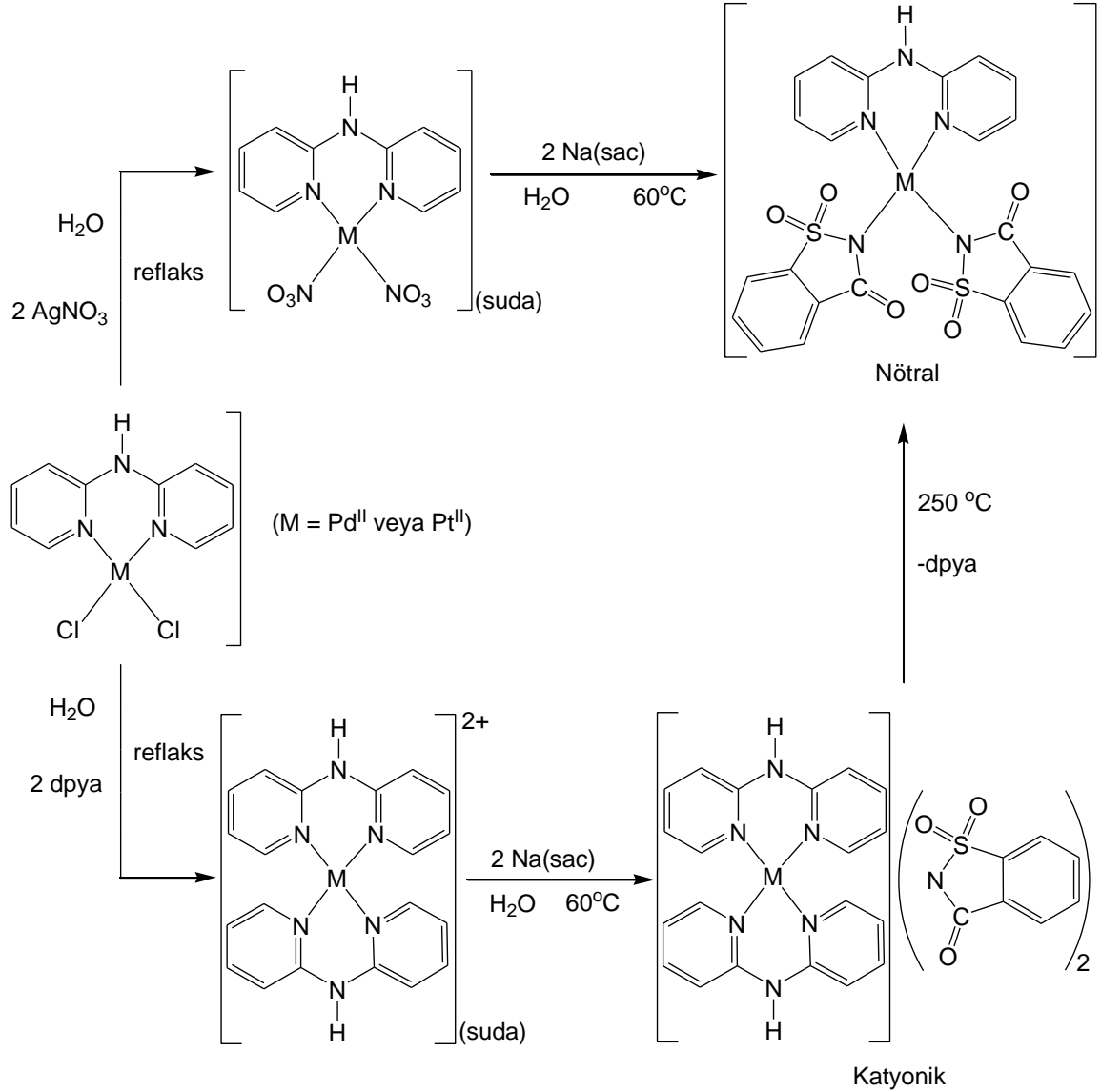
Şekil 4.39. [Pd(bpy)(sac)₂] ve [Pt(bpy)(sac)₂] komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

4.6. 2,2'-Dipiridilamin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.6.1. Sentez

2,2'-Dipiridilamin içeren palladyum(II) ve platin(II) sakkarinat komplekslerinin sentez şeması Şekil 4.40'da verilmiştir. Nötrül palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri iki basamakta sentezlenmiştir. Birinci basamakta [M(dpya)Cl₂] (M = Pt^{II} or Pd^{II}) komplekslerinden klorürlerin AgNO₃ ile uzaklaştırılarak [M(dpya)(NO₃)₂]

kompleksinin sulu çözeltisi elde edildi ve ikinci basamakta $[M(dpva)(NO_3)_2]$ kompleksi $Na(sac)$ ile etkileştirilerek sarı renkli katı $[Pd(dpva)(sac)_2] \cdot H_2O$ ve $[Pt(dpva)(sac)_2] \cdot H_2O$ kompleksleri elde edildi.



Şekil 4.40. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi

Katyonik palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentezinde ise ilk olarak $[M(dpva)Cl_2]$ kompleksi $dpva$ 'nın aşırısı ile reaksiyona sokuldu ve ardından $Na(sac)$ ilavesiyle sarı renkli katı $[Pd(dpva)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(dpva)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksleri oluştu. Bölüm 4.6.5'te tartışılacağı üzere katı $[Pd(dpva)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(dpva)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksleri $250^\circ C$ civarında ısıtıldığında susuz katı $[Pd(dpva)(sac)_2]$ ve $[Pt(dpva)(sac)_2]$ komplekslerine dönüşmektedir. Ayrıca bu susuz

katı $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2]$ komplekslerinin sudaki süspansiyonu hazırlanıp, bir süre karıştırıldıktan sonra süzülürken ele geçen katı oda sıcaklığında kurutulduğunda, komplekslerin kristal sularını tekrar geri kazanmadıkları anlaşılmıştır. Her dört kompleks yüksek verimlerde (yaklaşık % 80) elde edilmiştir. Nötral $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksleri yalnızca DMSO ve DMF’de çözünürken, katyonik $[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri suda kolayca çözünmektedirler.

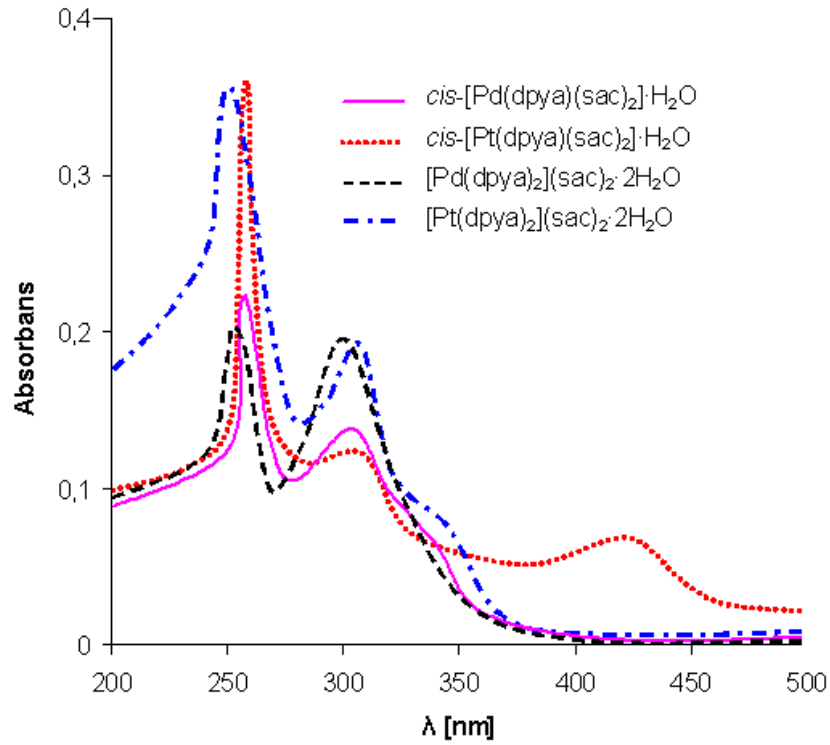
4.6.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.6.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Ligantların ve metal komplekslerinin soğurma spektrumları 1×10^{-5} DMSO / H_2O (1:1) çözeltisinden alınmıştır ve komplekslerin spektrumları Şekil 4.41’de, serbest ligantlar ve komplekslerin spektrum verileri ise Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37. 2,2’-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Na(sac)	273	2022
Dpya	270	27080
	317	16700
<i>cis</i> - $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	257	22286
	301	13576
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	245	74020
	306	13209
	423	6812
$[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	253	20391
	300	19504
$[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	249	35752
	306	19380



Şekil 4.41. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO/H₂O (1:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

Serbest dpya ligandı UV bölgede 270 ve 317 nm'de iki soğurma bandı, serbest sac ligandı ise 273 nm'de bir soğurma bandı vermektedir. Bu soğurma bantlarının $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerin spektrumlarında ise *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O için 257 ve 301 nm, *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O için 245, 306, 423 nm, [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O için 253, 300 nm, [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O için ise 249, 306 nm'de soğurma bantları gözlenmiştir. Komplekslerdeki soğurma bantlarının ligant esaslı geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

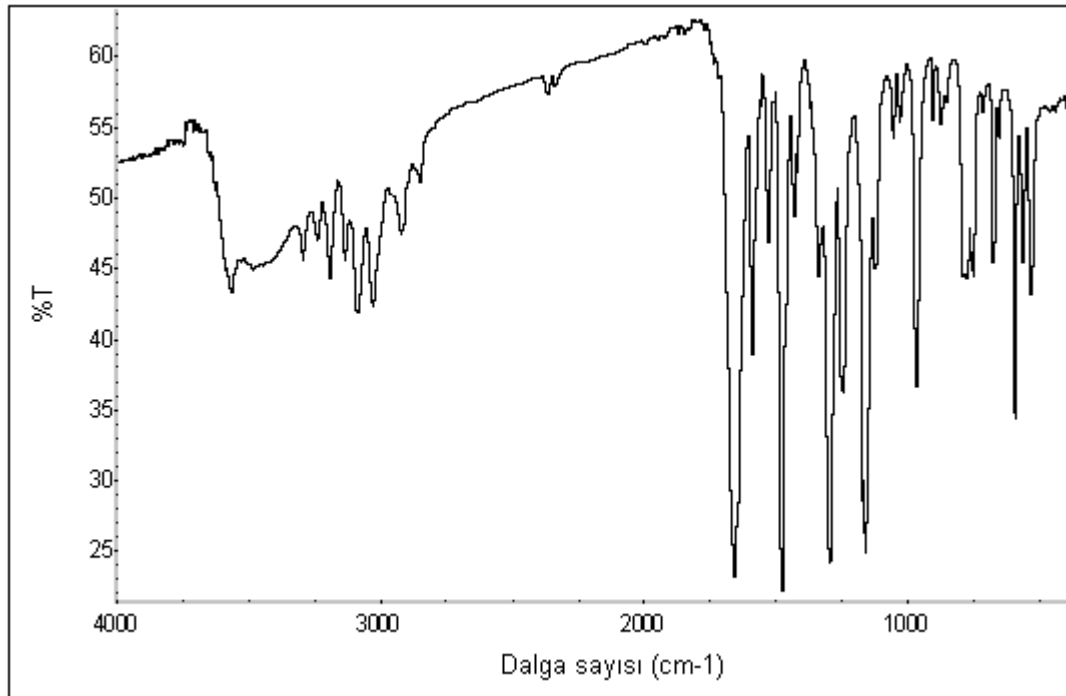
4.6.2.2. IR Spektroskopisi

cis-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O, *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O, [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O komplekslerine ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45'de görülmektedir ve seçilmiş IR bantları ise Çizelge 4.38'de listelenmiştir.

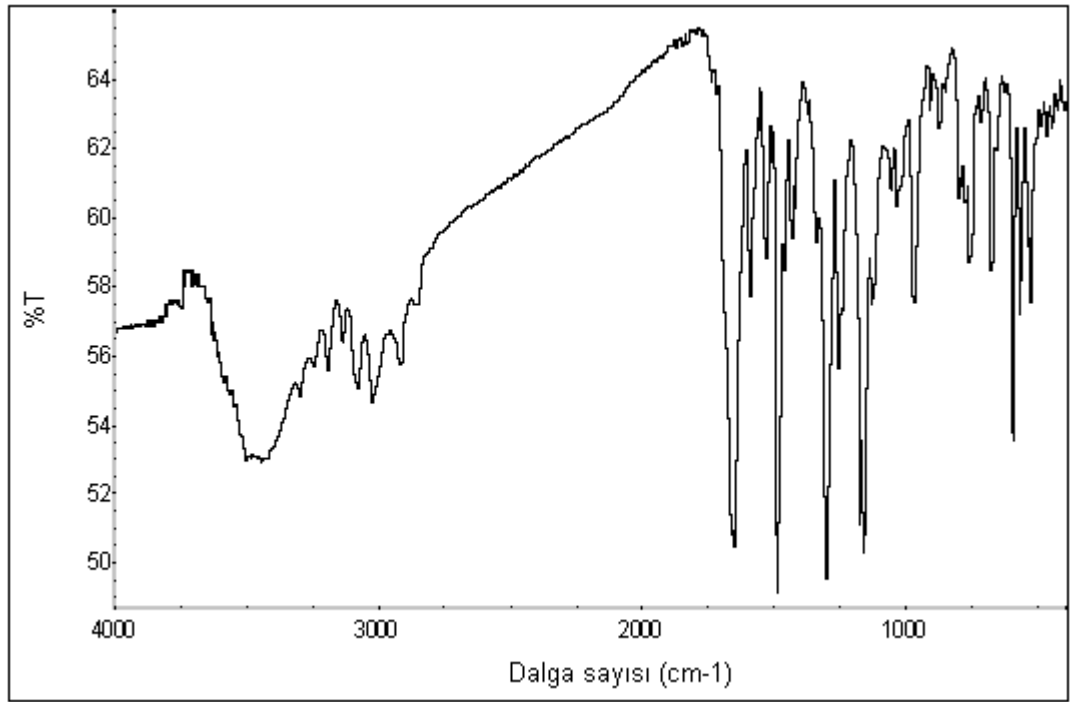
Çizelge 4.38. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları {*cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O (1), *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O (2), [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O (3) ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O (4)}

	1	2	3	4
v(OH)	3569o, 3484şy	3448şy	3385şy	3571şy, 3415şy
v(NH)	3296z	3195o	3293z	3305z
v(CH)	3087o-2848z	3097o-2920z	3071z, 2981z	3064z-2846z
v(CO)	1659çş	1652çş	1650çş, 1626çş	1655çş, 1641çş
v _s (CNS)	1338z	1339z	1338z	1326ş
v _{as} (SO ₂)	1294çş, 1248ş	1305çş, 1258çş	1270ş, 1251ş	1266çş, 1247çş
v _s (SO ₂)	1175çş, 1161çş	1177çş, 1160çş	1168çş, 1155çş	1152çş
v _{as} (CNS)	967ş	969ş	968o	954ş

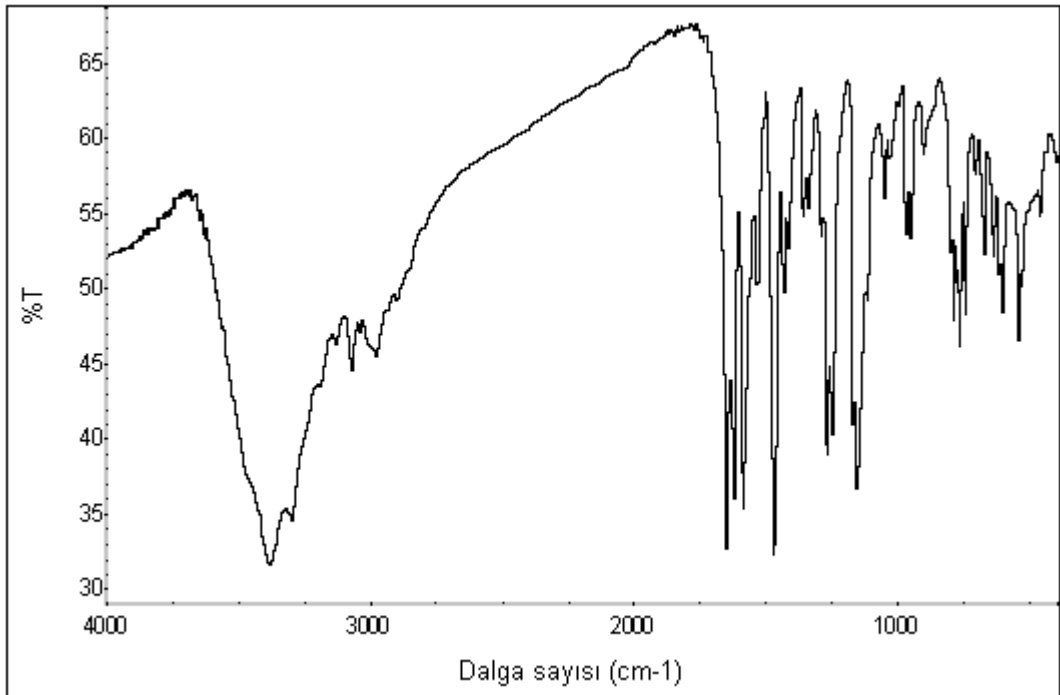
Dalga sayısı; cm⁻¹, y: yayvan, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli



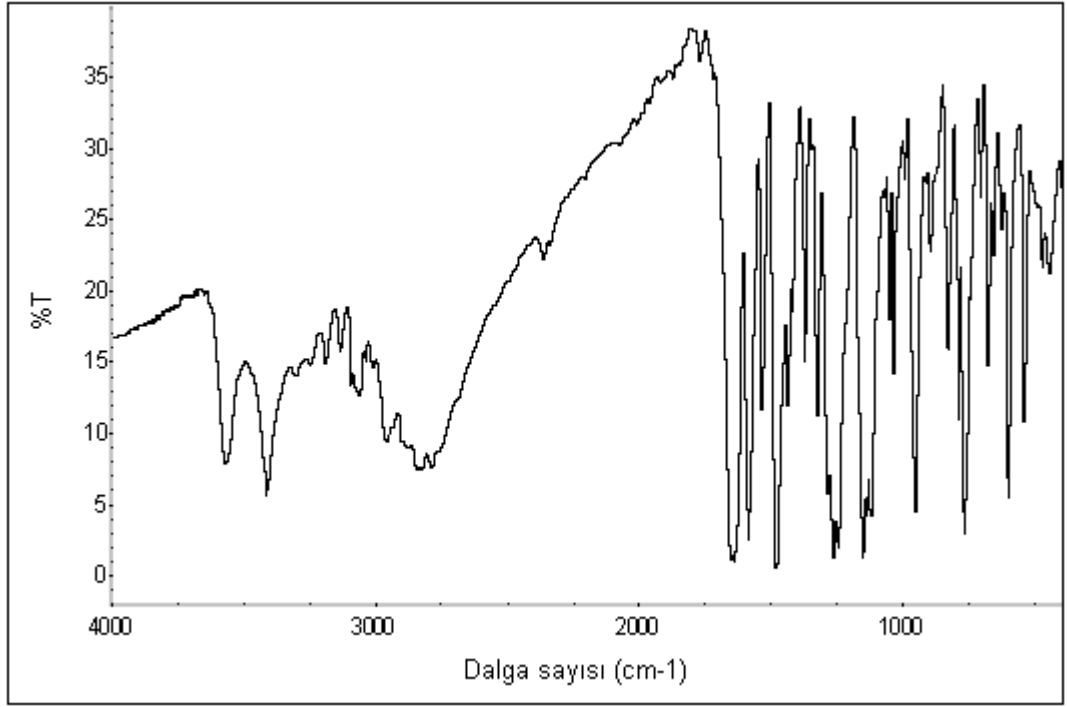
Şekil 4.42. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.43. *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂]·H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.44. [Pd(dpya)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.45. [Pt(dpya)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin IR spektrumu

Spektrumlarında 3400 cm⁻¹ civarındaki şiddetli ve yayvan bantlar, kristal su moleküllerinin $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Serbest ligandın NH gerilme titreşimleri 3258 cm⁻¹'de gözlenirken, kompleks oluşturması halinde 3250–3300 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir (Chattopadhyay ve Sinha 1997). Sac'ın karbonil gruplarının gerilmeleri 1625 ve 1660 cm⁻¹ arasında keskin bantlar olarak ortaya çıkmıştır. SO₂ grubunun asimetrik (ν_{as}) ve simetrik (ν_{s}) titreşimleri iki şiddetli gerilme bandı olarak sırasıyla 1305–1245 ve 1177–1150 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir ve her dört komplekste de ν_{as} ve ν_{s} sülfonil gerilmeleri ikiye yarılmıştır. Sac'ın ν_{s} ve ν_{as} CNS gerilmeleri ise sırasıyla yaklaşık 1330 ve 960 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır.

4.6.2.3. NMR Spektroskopisi

cis-[Pd(dpya)(sac)₂]·H₂O, *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂]·H₂O, [Pd(dpya)₂](sac)₂·2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂·2H₂O komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrum verileri Çizelge 4.39'da verilmektedir. Numaralandırılmış dpya molekülü Şekil 4.46'da görülmektedir.

Çizelge 4.39. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektral verileri

cis-[Pd(dpya)(sac)₂] $\cdot\text{H}_2\text{O}$

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

11,41 (s, 1H, NH), 8,22-8,20 (d, 2H, H⁶, H^{6'}), 8,01-7,97 (t, 2H, H⁵, H^{5'}), 7,78-7,69 (m, 8H, H-sac), 7,40-7,38 (d, 2H, H³, H^{3'}), 7,14-7,11 (t, 2H, H⁴, H^{4'}).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,60, 150,10, 149,56, 142,36, 142,03, 133,44, 133,27, 130,97, 123,68, 120,21, 119,83, 114,77.

cis-[Pt(dpya)(sac)₂] $\cdot\text{H}_2\text{O}$

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

11,46 (s, 1H, NH), 8,35-8,12 (d, 2H, H⁶, H^{6'}), 7,95-7,85 (t, 2H, H⁵, H^{5'}), 7,83-7,60 (m, 8H, H-sac), 7,35-7,14 (d, 2H, H³, H^{3'}), 7,14-6,90 (t, 2H, H⁴, H^{4'}).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,25, 150,32, 146,85, 142,20, 141,38, 133,18, 133,01, 131,66, 123,80, 120,41, 119,98, 116,07.

[Pd(dpya)₂](sac)₂ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

11,65 (s, 2H, NH), 8,20-8,17 (m, 4H, H⁶, H^{6'}), 8,09-8,03 (m, 4H, H⁵, H^{5'}), 7,77-7,53 (m, 8H, H-sac), 7,47-7,41 (d, 4H, H³, H^{3'}), 7,14-7,08 (m, 4H, H⁴, H^{4'}).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

165,57, 154,82, 150,06, 147,82, 142,30, 137,94, 132,04, 131,47, 122,96, 120,23, 119,60, 116,24.

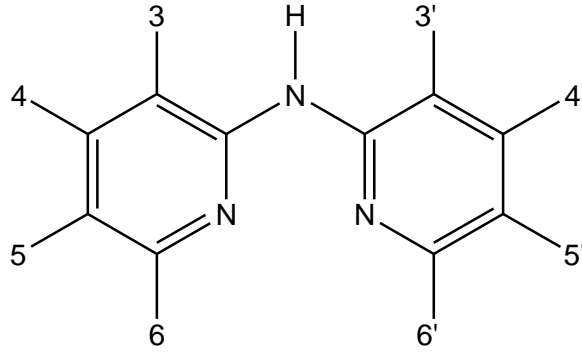
[Pt(dpya)₂](sac)₂ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

11,54 (s, 2H, NH), 8,13-8,08 (m, 4H, H⁶, H^{6'}), 7,87-7,84 (dd, 4H, H⁵, H^{5'}), 7,65-7,53 (m, 8H, H-sac), 7,51-7,47 (d, 4H, H³, H^{3'}), 7,16-7,11 (m, 4H, H⁴, H^{4'}).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

168,20, 152,30, 150,24, 145,69, 142,83, 135,23, 132,05, 131,49, 122,96, 121,04, 119,60, 115,65.



Şekil 4.46. Numaralandırılmış dpya molekülü

Komplekslerin ^1H NMR spektrumlarında NH protonu yaklaşık $\delta = 11,50$ ppm civarında singlet olarak ortaya çıkarken, CDCl_3 'dan alınan $[\text{PdCl}_2(\text{dpya})_2]$ kompleksinde ise bu değer $\delta = 9,50$ ppm'de gözlenmiştir (Burgos ve ark. 2003). Piridin protonları $\delta = 8,35$ - $6,90$ ppm arasında dört sinyal olarak, sac protonları ise $7,53$ ve $7,83$ ppm arasında multipler olarak ortaya çıkmaktadır. Serbest ligant ile karşılaştırıldığında komplekslerde dpya ligandının $3, 3'$ H atomlarının sinyallerinin kuvvetli alana, $5, 5'$ H atomlarının ise kompleksleşmeden dolayı zayıf alana kaydığı anlaşılmaktadır. *cis*- $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, *cis*- $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde koordine sac halkarındaki proton rezonanslarının, $[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerindeki koordine olmayan sac protonlarına göre daha zayıf alana kaydığı görülmektedir. ^{13}C NMR sinyalleri, metal komplekslerinin yapılarıyla ve C sayılarıyla uyumludur.

4.6.3. Kristal Yapıları

Nötral *cis*- $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve *cis*- $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin tek kristalleri, kompleksler DMSO çözeltisinden kristallendirilerek elde edilmiştir ve molekül yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır. Komplekslerin molekül yapıları sırasıyla Şekil 4.47 ve 4.48'de gösterilmektedir. Çizelge 4.40'da komplekslere ait kristalografik veriler verilmiştir. Çizelge 4.41'de ise seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listelenmiştir. Kompleksler izomorf olup, triklinik ($P\bar{1}$) kristal sisteminde kristallenmişlerdir.

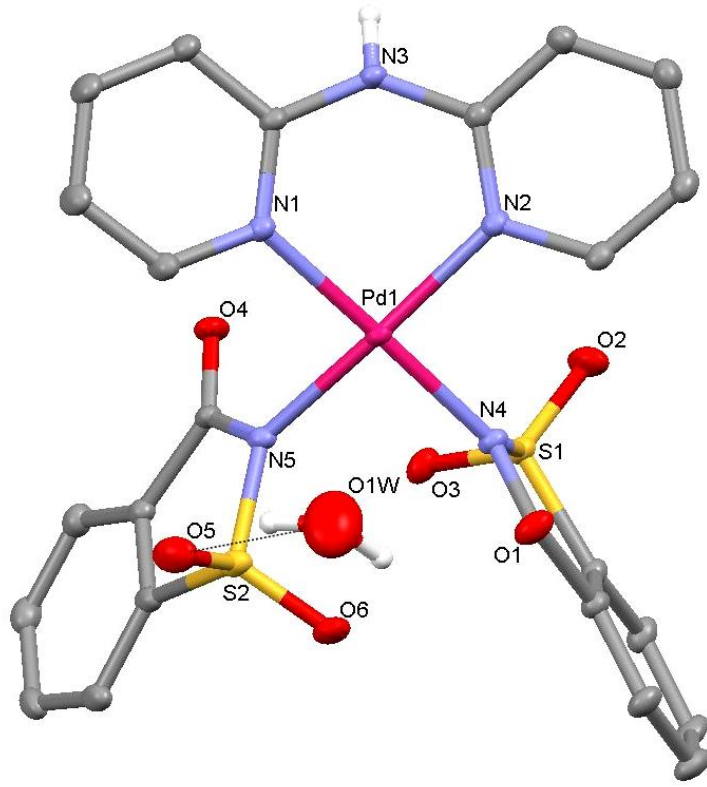
Çizelge 4.40. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] komplekslerinin kristalografik verileri

Bileşik	<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]
Kimyasal formül	C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₇ S ₂ Pd	C ₂₄ H ₁₇ N ₅ O ₆ S ₂ Pt
Formül kütlesi	659,96	730,64
Kristal sistemi	triklinik	triklinik
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9,8338(7)	9,6972(7)
<i>b</i> (Å)	9,7194(6)	9,9176(9)
<i>c</i> (Å)	13,3028(8)	13,2449(10)
α (°)	87,173(5)	85,926(6)
β (°)	85,591(5)	86,758(6)
γ (°)	81,862(6)	81,811(7)
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³)	1253,98(14)	1256,24(17)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	2	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,748	1,929
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	664	708
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,963	5,802
Kristal boyutları (mm)	0,580 x 0,353 x 0,140	0,12 x 0,08 x 0,04
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	295(2)	295(2)
<i>T</i> _{min.} ; <i>T</i> _{mak.}	0,7684; 0,9157	0,4259; 0,7238
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-12/12, -12/12, -16/16	-12/12, -12/12, -16/16
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	1,54-26,50	2,08-26,50
Toplanan yansıma sayısı	18366	12239
Parametre sayısı	358	343
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0425	0,0716
<i>wR</i> ₂	0,1059	0,1416
<i>S</i>	1,060	1,051
$\Delta\rho$ _{min.} ; $\Delta\rho$ _{mak.} (e/Å ³)	0,479; -0,758	2,056; -0,841

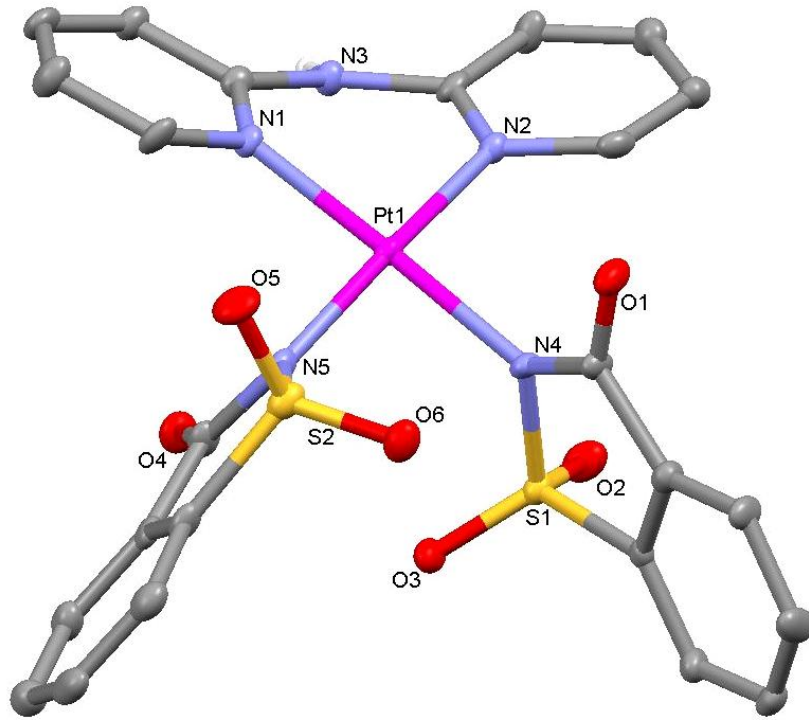
Çizelge 4.41. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

	<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O		<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]	
M1–N1	2,033(3)		2,022(11)	
M1–N2	2,017(3)		1,986(14)	
M1–N4	2,031(3)		2,027(10)	
M1–N5	2,031(3)		1,990(15)	
N1–M1–N2	89,93(13)		90,8(5)	
N1–M1–N4	177,98(13)		178,1(6)	
N1–M1–N5	90,57(13)		90,2(5)	
N2–M1–N4	91,38(13)		91,1(5)	
N2–M1–N5	172,84(13)		174,1(5)	
N4–M1–N5	87,93(13)		87,8(5)	
Hidrojen bağları				
D–H \cdots A	D–H (Å)	H \cdots A (Å)	D \cdots A (Å)	D–H \cdots A (°)
<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O				
O1W–H1W \cdots O5	0,86(13)	2,05(9)	2,834(10)	152(16)
O1W–H2W \cdots O1	0,85(15)	2,38(14)	3,090(13)	142(20)
N3–H3A \cdots O4 ⁱ	0,86	1,99	2,740(4)	146
<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂]				
N3–H3A \cdots O4 ⁱ	0,86	2,03	2,785(17)	146

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



Şekil 4.47. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂]·H₂O kompleksinin molekül yapısı

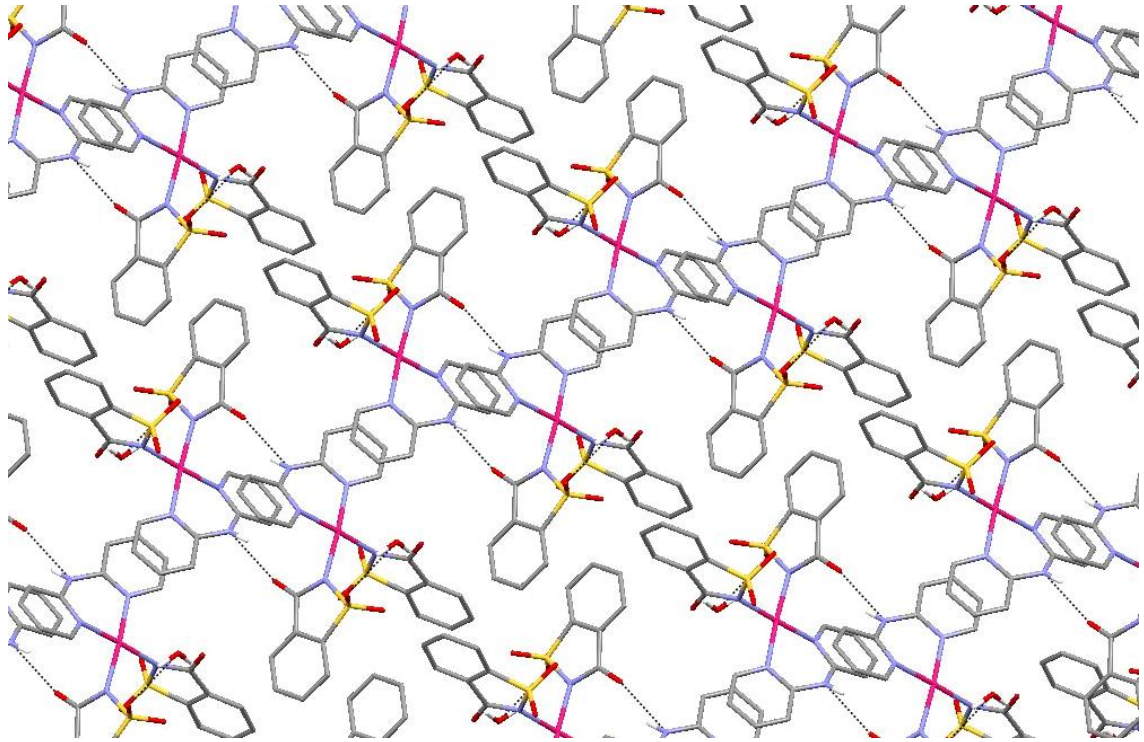


Şekil 4.48. *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] kompleksinin molekül yapısı

cis-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksleri nötral [M(dpya)(sac)₂] birimleri ve 1 mol kristal suyu içermektedir fakat *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin kristalleri çok küçük olduğu için (0,04 x 0,08 x 0,012 mm) yeterli düzeyde X-ışını yansımaları toplanamamıştır. Bu nedenle yapıda su molekülüne ait O atomuna karşılık gelen yüksek bir pik gözlenmesine rağmen bunu su şeklinde yapıya eklemek mümkün olmamıştır. Sonuç olarak *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinde bir mol kristal suyunun varlığı diğer yöntemlerle belirlenmesine rağmen kristal yapı çözümünde yukarıda karşılaşılan problem nedeniyle Şekil 4.48'de verilen molekül yapısında su molekülü gösterilememektedir. Dpya ligandı palladyum(II) veya platin(II) iyonuna iki piridil N atomu üzerinden altı üyeli bir şelat halkası oluşturacak şekilde koordine olmaktadır. Metal(II) iyonları etrafındaki kare düzlem geometri *cis* pozisyonundaki iki sac anyonu ile tamamlanır. Dpya ligandı kayık konformasyonunu tercih etmiştir ve iki piridin halkası arasındaki dihedral açı *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O için 25,32(15)° ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] için 24,77(13)°'dir. Koordinasyon geometrisi kare düzlemden biraz sapmış olup palladyum(II) ve platin(II) iyonları da koordinasyon düzleminin sırasıyla 0,076(3) ve 0,051(3) Å kadar dışında yer almaktadır. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] komplekslerinde iki sac ligandı sterik etkiyi azaltacak şekilde koordinasyon düzlemine sırasıyla 73,12(14) ve 86,70(12)°'lik dihedral açılarla yönelmektedir. Literatürde yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatılan palladyum(II)-sac kompleksi olmamakla birlikte, Pt-N(sac) bağ uzunlukları rapor edilen diğer platin(II)-sac kompleksleri ile uyum içindedir (Henderson ve ark. 1999, Cavicchioli ve ark. 2007). Bununla birlikte M-N(dpya) bağ uzunlukları, dpya ligandının palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri ile benzerdir (Rauterkus ve ark. 2003, Tu ve ark. 2004, Yodoshi ve Okabe 2008, Li ve Liu 2004, Wang ve ark. 2005, Antonioli ve ark. 2008).

cis-[Pt(dpya)(sac)₂] kompleksinde O atomunun belirlenememesi, kristal suyunu içeren hidrojen bağlarını tartışmayı zorlaştırmaktadır. Fakat, *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] ile *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksleri izomorf olduğu için, kristal yapıdaki istiflenmeleri ve moleküller arası etkileşimlerinin benzer olduğu tahmin edilmektedir. *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin istiflenmesi Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Komşu *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] molekülleri, dpya ligandının amin H atomunu ve sac'ın karbonil O

atomunu içeren N–H···O hidrojen bağları oluşturarak çift köprülü dimerik birimler meydana getirirler (Çizelge 4.41). Hidrojen bağlı dimerler $\pi(\text{dpya})\cdots\pi(\text{dpya})$ ve $\pi(\text{sac})\cdots\pi(\text{sac})$ etkileşimleriyle *bc* düzlemine paralel iki boyutlu yapıya dönüşürler. Dimerik birimlerde dpya-dpya ve sac-sac aromatik halkaları arasındaki uzaklık sırasıyla 3,593(9) Å ve 3,710(10) Å, düzlemleri arasındaki uzaklık ise sırasıyla 3,568(10) ve 3,690(10) Å değerindedir. İki boyutlu geometri zayıf C–H···O hidrojen bağları ile (C···O = 3,02-3,47 Å) üç boyuta taşınır.



Şekil 4.49. *cis*-[Pd(dpypa)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin *bc* düzlemi boyunca oluşturduğu iki boyutlu yapı

Katyonik [Pd(dpypa)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpypa)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O kompleksleri sulu çözeltilerinden kristallendirilmiştir. Komplekslerin molekül yapısı sırasıyla Şekil 4.50 ve 4.51’de gösterilmektedir. Komplekslere ait kristalografik veriler Çizelge 4.42’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları ise Çizelge 4.43’de listelenmiştir.

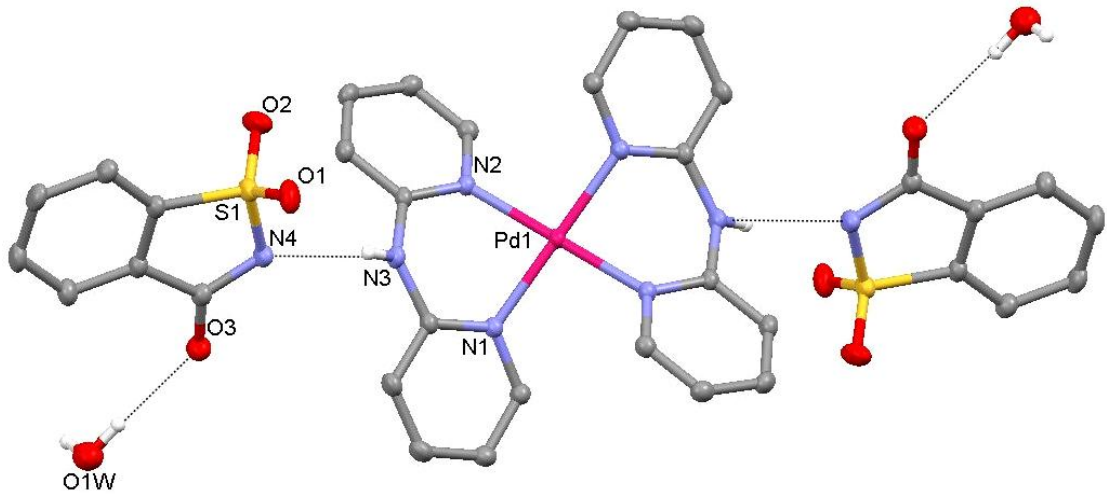
Çizelge 4.42. [Pd(dpya)₂](sac)₂·2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂·2H₂O komplekslerinin kristalografik verileri

Bileşik	[Pd(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O	[Pt(dpya) ₂](sac) ₂ ·2H ₂ O
Kimyasal formül	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₈ S ₂ Pd	C ₃₄ H ₃₀ N ₈ O ₈ S ₂ Pt
Formül kütlesi	849,18	937,87
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	11,0900(5)	11,0789(4)
<i>b</i> (Å)	12,8646(5)	12,8623(3)
<i>c</i> (Å)	16,1348(7)	16,1324(6)
α (°)	90	90
β (°)	131,338(2)	131,393(2)
γ (°)	90	90
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³)	1728,35(13)	1724,59(10)
Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>)	2	2
Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (g cm ⁻³)	1,632	1,806
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	864	928
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,723	4,255
Kristal boyutları (mm)	0,550 x 0,313 x 0,180	0,520 x 0,383 x 0,210
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	295(2)	295(2)
<i>T</i> _{min.} ; <i>T</i> _{mak.}	0,6511; 0,8733	0,1563; 0,4861
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-13/13, -16/16, -20/20	-13/13, -16/16, -20/20
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	2,31-26,50	2,31-26,50
Toplanan yansıma sayısı	18825	22372
Data / parametre	3578 / 247	3570 / 248
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ]	0,0349	0,0204
<i>wR</i> ₂	0,0751	0,0489
<i>S</i>	1,049	1,068
$\Delta\rho$ _{min.} ; $\Delta\rho$ _{mak.} (e/Å ³)	-0,782; 0,440	-0,379, 0,820

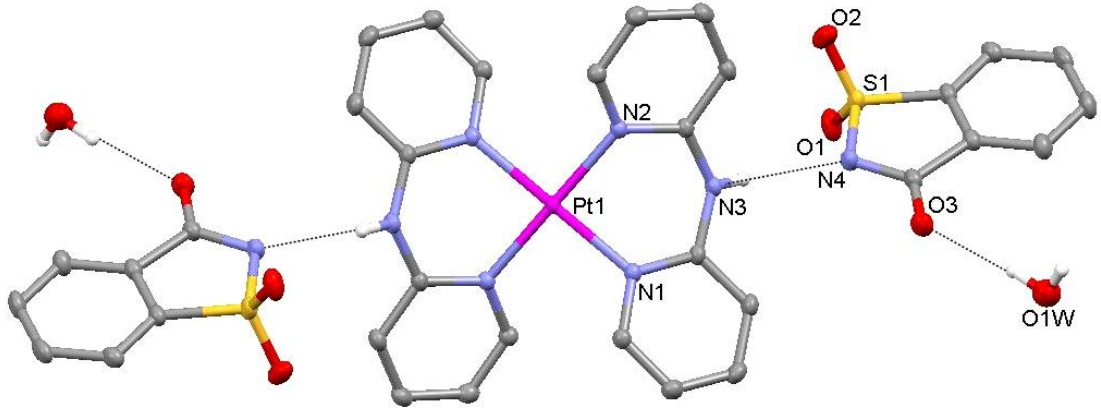
Çizelge 4.43. $[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

	$[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
M1–N1	2,026(2)		2,023(2)	
M1–N2	2,016(2)		2,016(2)	
N1–M1–N2	86,78(8)		87,30(9)	
N1–M1–N2 ⁱ	93,22(8)		92,70(9)	
Hidrojen Bağları				
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
$[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
N3–H3A···N4 ⁱⁱ	0,86	2,13	2,907(3)	150
O1W–H1W···O3 ⁱⁱⁱ	0,83(8)	2,06(8)	2,884(4)	168(5)
O1W–H2W···O2 ^{iv}	0,83(4)	2,23(5)	3,047(5)	167(6)
$[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
N3–H3A···N4 ⁱⁱ	0,86	2,14	2,908(3)	148
O1W–H1W···O3 ⁱⁱⁱ	0,83(8)	2,06(8)	2,885(4)	173(6)
O1W–H2W···O2 ^{iv}	0,84(5)	2,23(5)	3,064(5)	176(8)

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



Şekil 4.50. $[\text{Pd}(\text{dpypa})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin molekül yapısı

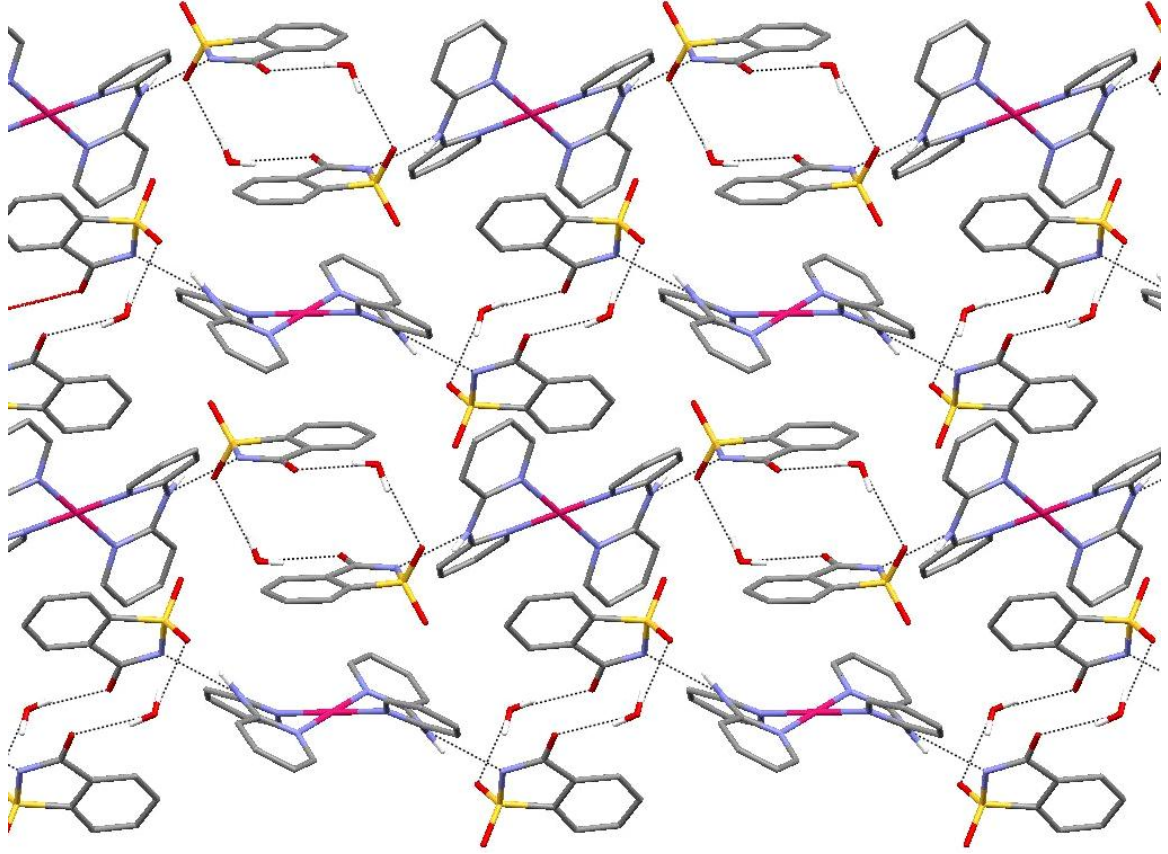


Şekil 4.51. $[Pt(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin molekül yapısı

Katyonik $[Pd(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksleri yapısal benzerlik göstermektedir ve her ikisi de monoklinik $P2_1/c$ kristal sisteminde kristallenmektedir. Kompleksler $[M(dpya)_2]^{2+}$ ($M = Pd^{II}$ veya Pt^{II}) kompleks katyonu, iki sac anyonu ve iki kristal suyu içerir. Palladyum(II) veya platin(II) iyonları kompleks katyonun merkezinde yer alır ve bozulmuş kare düzlem geometride iki dpya ligandı ile koordine olur. *cis*- $[Pd(dpya)(sac)_2] \cdot H_2O$ ve *cis*- $[Pt(dpya)(sac)_2] \cdot H_2O$ komplekslerine benzer şekilde dpya molekülleri kayık konformasyonu gösterirler ve bu komplekslerle karşılaştırıldığında, sac anyonları $[Pd(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ komplekslerinde metal iyonuna koordine olmayıp koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak kalmıştır. Pd–N(dpya) ve Pt–N(dpya) bağ uzunlukları dpya ligandı içeren, kare düzlem palladyum(II) ve platin(II) kompleksleri ile uyum içindedir (Rauterkus ve ark. 2003, Tu ve ark. 2004, Yodoshi ve Okabe 2008, Li ve Liu 2004, Wang ve ark. 2005, Antonioli ve ark. 2008).

Yapısal benzerlik gösteren $[Pd(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ komplekslerinin moleküler istiflenmeleri hemen hemen aynıdır. Bu nedenle burada sadece $[Pd(dpya)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin moleküler istiflenmesine yer verilmiştir ve bu komplekslerin istiflenmesi Şekil 4.52’de gösterilmektedir. Sac anyonları elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra, $[Pd(dpya)_2]^{2+}$ katyonu ile N–H \cdots N hidrojen bağı yaparak kompleks katyonun her iki yanında yer alır. Bununla birlikte sac ile iki su molekülü arasında meydana gelen çiftli hidrojen bağları ile yapı, *c* eksenini boyunca bir

boyutta devam eder. Ayrıca dpya ligandının piridin halkaları arasında veya sac'ın fenil halkaları arasında π - π etkileşimlerinin olmaması da oldukça ilginçtir.



Şekil 4.52. [Pd(dpva)₂](sac)₂·2H₂O kompleksinin kristal yapıdaki istiflenmesinin *a* ekseninden bakıldığında görünüşü

4.6.4. Floresans Özellikleri

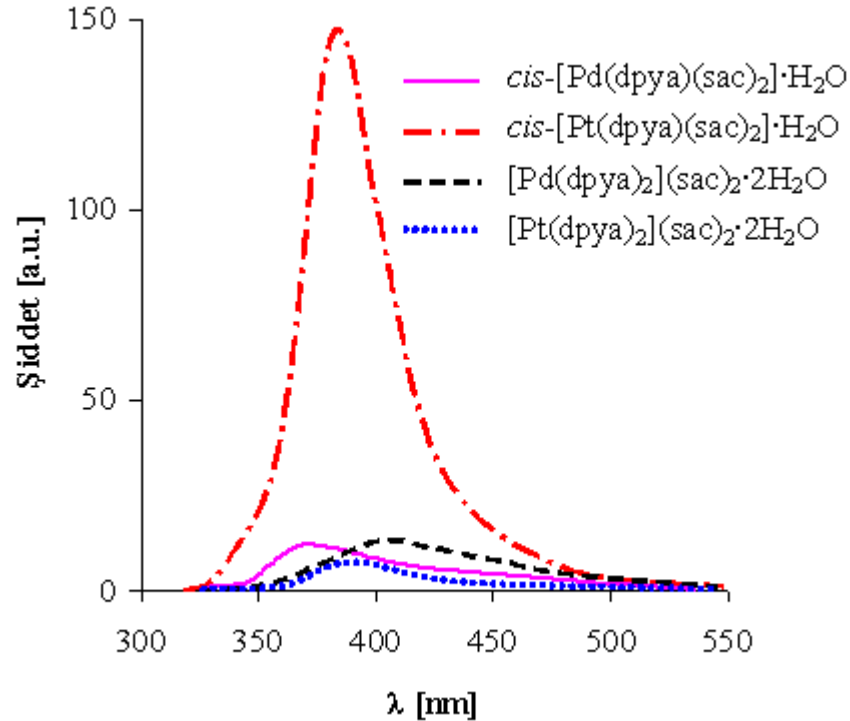
Dpva ve komplekslerinin floresans spektrumları oda sıcaklığında 1×10^{-3} M DMSO / su (1:1) çözeltisinden ölçülmüştür. Komplekslerin floresans spektrumları Şekil 4.53'de, görülmektedir ve uyarılma ve emisyon dalga boyları ise Çizelge 4.44'de listelenmiştir.

Ligantlar ve kompleksler yaklaşık 245-317 nm arasındaki soğurma dalga boylarında uyarıldıklarında zayıf floresans özellik gösterirler. Ancak dpva ligandı 336 nm'de uyarıldığında 353 nm'de oldukça güçlü emisyon bandı vermektedir. Bu da 323-330 nm arasında uyarılan komplekslerin spektrumlarında gözlenen emisyon bantlarının dpva

ligandından kaynaklandığını göstermektedir. Serbest dpya ligandıyla karşılaştırıldığında komplekslerin emisyon şiddetlerinin düşük olduğu, ancak *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin diğer üç palladyum(II) ve platin(II)-dpya kompleksine göre daha şiddetli emisyon verdiği gözlenmiştir. Emisyon şiddetindeki bu artış *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O kompleksinin orbitallerinin diğer komplekslerle karşılaştırıldığında düşük enerjili olmasından kaynaklanabilir (Evans ve ark. 2006).

Çizelge 4.44. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri

	Uyarılma (λ /nm)	Emisyon (λ /nm)
Na(sac)	285	429
dpya	336	353
<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	323	373
<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	330	383
[Pd(dpya) ₂](sac) ₂ \cdot 2H ₂ O	325	410
[Pt(dpya) ₂](sac) ₂ \cdot 2H ₂ O	324	386



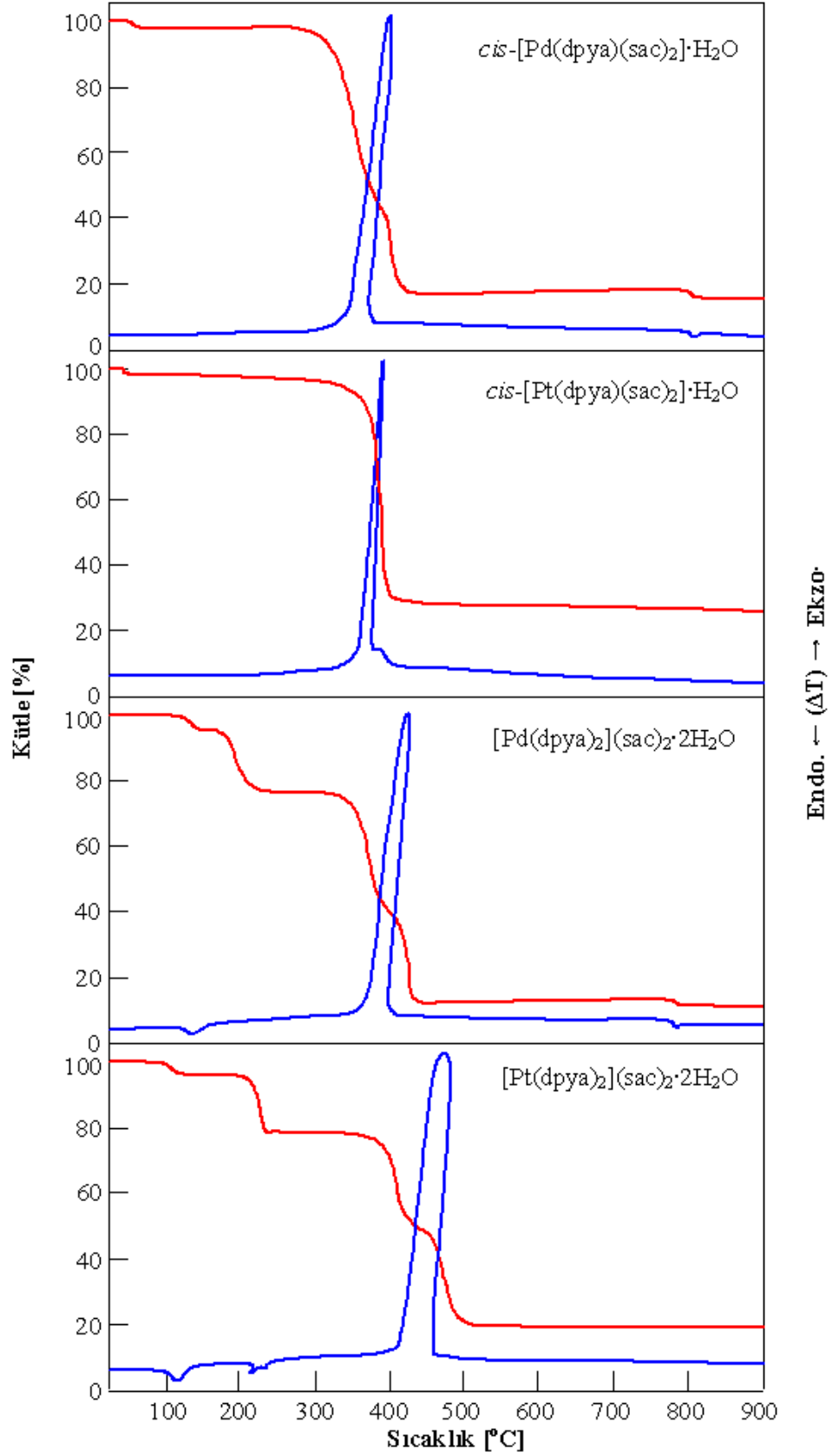
Şekil 4.53. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin DMSO/H₂O (1:1) çözeltilerinden alınan fluoresans spektrumları

Son zamanlarda yapılan çalışmalar dpya ligandı koordine olmuş mangan(II), çinko(II) ve kadmiyum(II) komplekslerinin emisyonlarının ligant içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığını, serbest dpya ligandı ile karşılaştırıldıklarında kompleksleşme sonucunda metal komplekslerinin emisyonlarının kaymadığını göstermiştir (Ho ve ark. 1998, Zhu ve ark. 2001, Bose ve ark. 2004, Bose ve ark. 2005, Park ve ark. 2010). Bununla birlikte bu çalışmada komplekslerin emisyon şiddetlerinin serbest liganttan oldukça düşük olup, emisyon enerjilerinin 50 ile 85 nm arasında değişen değerlerde kırmızıya kaydıkları görülmektedir (Şekil 4.53 ve Çizelge 4.44). Bu da açıkça bu komplekslerde metalden liganda yük transferinin (MLCT) olduğuna işaret etmektedir (Evans ve ark. 2006, Paw ve ark. 1998).

4.6.5. Termik Özellikleri

Komplekslerin TG ve DTA eğrileri Şekil 4.54'de gösterilmektedir ve termik analiz verileri Çizelge 4.45'de listelenmiştir.

Genel olarak, bütün kompleksler 35-160 °C arasında kristal sularını kaybederler. Ardından dpya ligandı endotermik bozunma sonucunda ayrılır ve bunu sac'ın oldukça ekzotermik bozunması takip eder. Katyonik $[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin dehidrasyon sıcaklıklarının, nötral *cis*- $[\text{Pd}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve *cis*- $[\text{Pt}(\text{dpya})(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinden daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Bunun sebebi $[\text{Pd}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{dpya})_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde supramoleküler etkileşimlerin yanı sıra güçlü iyon-dipol etkileşimlerinin varolmasıdır. Palladyum(II) komplekslerinde son ürün PdO olup, yaklaşık 780 °C'de metalik palladyuma dönüşmektedir. Platin(II) komplekslerinde ise direkt olarak metalik platin kalmaktadır.



Şekil 4.54. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.45. 2,2'-Dipiridilamin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
<i>cis</i> -[Pd(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	38-78	58 (+)	2,2 (2,7)	[Pd(dpya)(sac) ₂]
	284-410	404 (-)	78,7 (78,8)	PdO
	794-816	807 (+)	2,3 (2,3)	Pd
<i>cis</i> -[Pt(dpya)(sac) ₂] \cdot H ₂ O	34-95	54 (+)	2,6 (2,4)	[Pt(dpya)(sac) ₂]
	308-409	390 (-)	70,9 (71,5)	Pt
[Pd(dpya) ₂](sac) ₂ \cdot 2H ₂ O	100-158	135 (+)	4,4 (4,2)	[Pd(dpya) ₂](sac) ₂
	170-245	206 (+)	19,1 (20,1)	[Pd(dpya)(sac) ₂]
	332-434	427 (-)	63,4 (63,1)	PdO
	782-795	789 (+)	1,7 (1,9)	Pd
[Pt(dpya) ₂](sac) ₂ \cdot 2H ₂ O	100-130	118 (+)	4,0 (3,8)	[Pt(dpya) ₂](sac) ₂
	207-241	231 (+)	17,4 (18,3)	[Pt(dpya)(sac) ₂]
	350-488	470 (-)	58,8 (57,2)	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Termik analiz eğrileri incelendiğinde, katyonik [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O komplekslerinin 250 °C civarında nötral *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O komplekslerine dönüştüğü anlaşılmıştır. 250 °C'ta oluşan nötral komplekslerden *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O 285 °C, *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] \cdot H₂O ise 330°C'e kadar termal kararlılığa sahiptir ve TG eğrisinde düz bir plato olarak görülmektedir (Şekil 4.54). Bu görüşü desteklemek amacıyla [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O kompleksleri 250 °C'ta bir saat ısıtıldıktan sonra ele geçen katı, elementel analiz, IR ve NMR teknikleri ile karakterize edildi ve [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O komplekslerinin yüksek saflıkta susuz *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] komplekslerine dönüştüğü anlaşıldı. Bu sonuçlar, [Pd(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O ve [Pt(dpya)₂](sac)₂ \cdot 2H₂O komplekslerinin katı hal bozunmasını takip eden iç dönüşüm mekanizması sonucunda, iki dişli dpya ligantlarından birinin uzaklaşması sonucu onun yerine iki sac

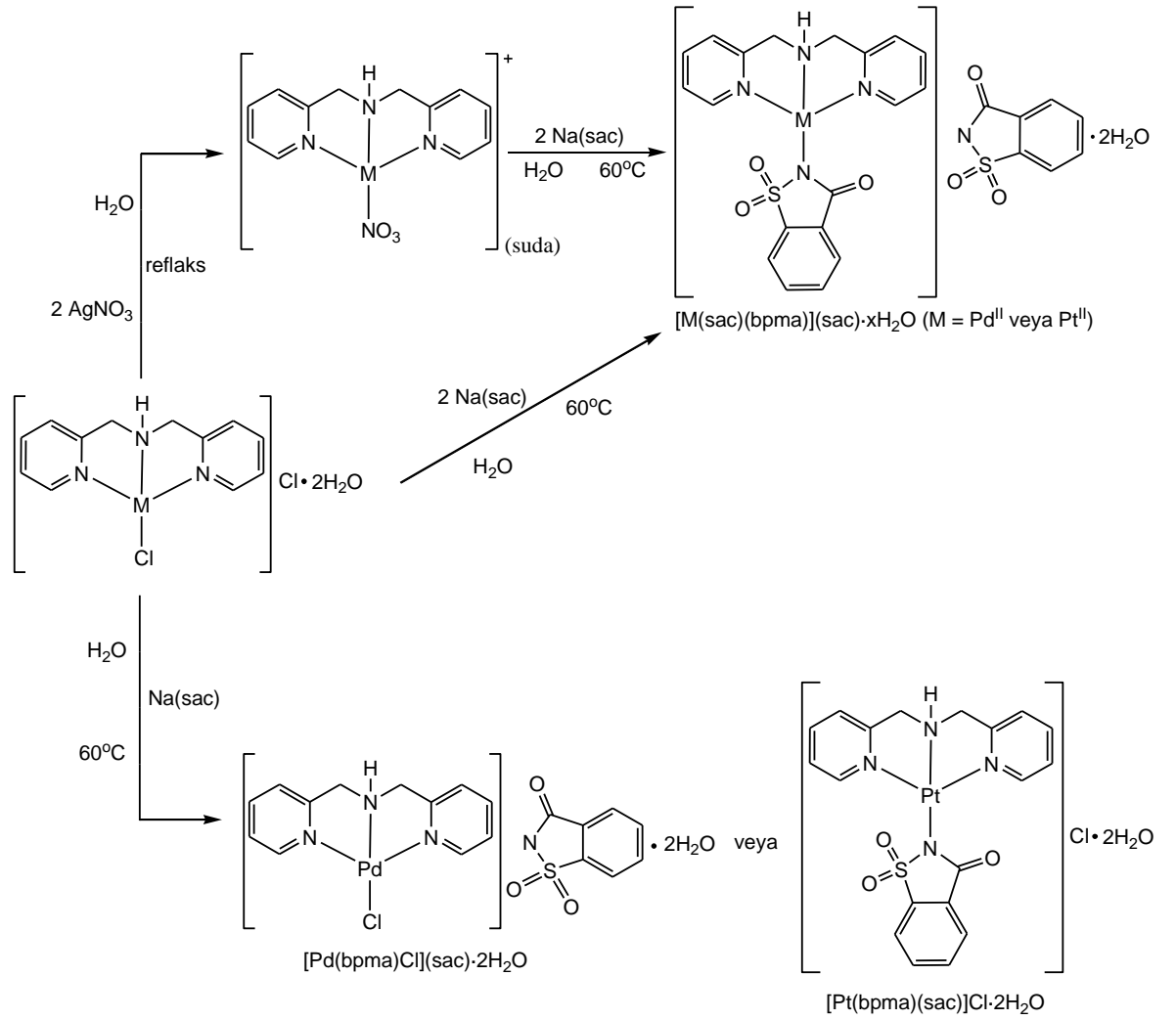
tamamlayıcı iyonunun palladyum(II) ve platin(II) ile koordine olduğu, susuz *cis*-[Pd(dpya)(sac)₂] ve *cis*-[Pt(dpya)(sac)₂] komplekslerinin elde edilebileceğini ortaya çıkardı (Şekil 4.40).

4.7. Bis(2-piridilmetil)amin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.7.1. Sentez

Şekil 4.55’de verilen sentez şemasından görüldüğü gibi sakkarinato-bpma-Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Birinci yöntem, [M(bpma)Cl]Cl·H₂O (M = Pd^{II} veya Pt^{II}) komplekslerinden önce klorür iyonlarının NO₃⁻ ile yer değiştirmesi sonucu oluşan [M(bpma)(NO₃)](NO₃)’nin sulu çözeltisine Na(sac) ilave edilmesine dayanır ve sonuçta sac’ın hem metal iyonuna koordine olduğu, hem de koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak yer aldığı [M(bpma)(sac)](sac)·2H₂O yapısındaki kompleksler elde edildi. İkinci yöntem ise [M(bpma)Cl]Cl·H₂O kompleksinin 1:1 oranında Na(sac) ile doğrudan tepkimesine dayanmaktadır ve sonuçta palladyum(II) kompleksinde sac’ın tamamlayıcı iyon olarak davrandığı [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve platin(II) kompleksinde ise sac’ın metale koordine olduğu [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O yapısındaki kompleksler ele geçti.

Her dört kompleks de sarı renkli olup, oda koşullarında kararlıdır ve su ve etanolde iyi çözünmektedirler. [M(bpma)(sac)](sac)·2H₂O kompleksleri su-etanol karışımından, kristallenmeye bırakıldı, ancak bu komplekslerin tek kristalleri elde edilemedi. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksleri ise sulu çözeltilerinden kristallenmeye bırakıldı ve bir hafta sonra tek kristalleri elde edildi.



Şekil 4.55. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi

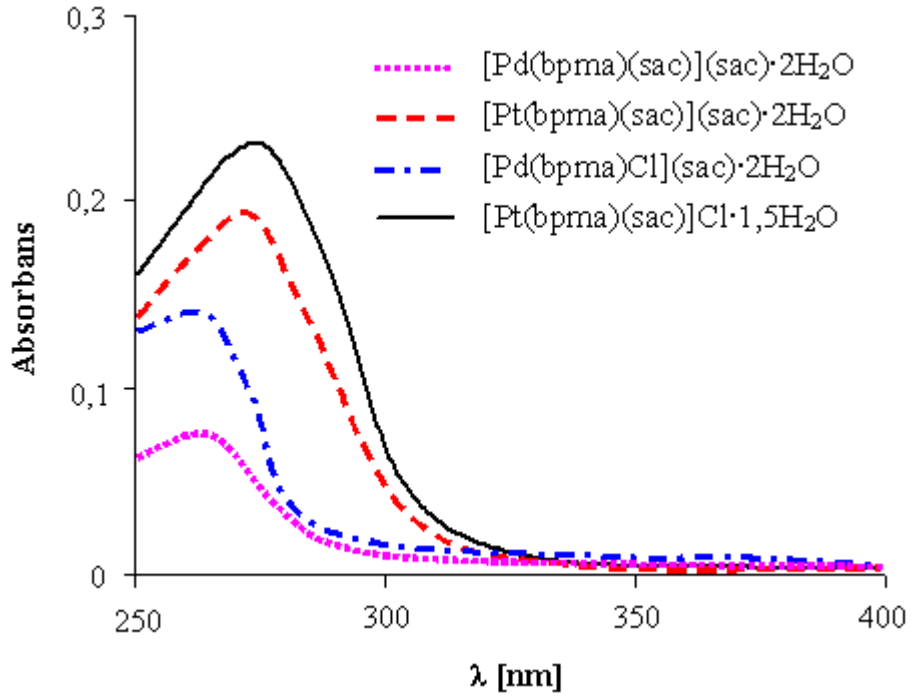
4.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.7.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Bpma ve Na(sac) ile $[Pd(bpma)(sac)](sac) \cdot 2H_2O$, $[Pt(bpma)(sac)](sac) \cdot 2H_2O$, $[Pd(bpma)Cl](sac) \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(bpma)(sac)]Cl \cdot 1,5H_2O$ komplekslerinin UV-görünür bölge spektumları 1×10^{-5} M su/etanol (1:1) çözeltisinden alınmıştır ve komplekslerin spektumları Şekil 4.56'da görülmektedir. Komplekslerin maksimum soğurma verdikleri dalga boyları ve hesaplanan ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) değerleri ise Çizelge 4.46'da verilmiştir.

Çizelge 4.46. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Na(sac)	269	2056
Bpma	260	11908
[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	264	7585
[Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	270	19217
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O	263	14119
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O	273	23056



Şekil 4.56. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin su/etanol (1:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

Serbest bpma ve sac ligantları UV bölgede sırasıyla 260 ve 269 nm'de soğurma yapmaktadır. Bu soğurma bantlarının ligant içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Komplekslerin spektrumlarında ise 264 - 273 nm arasında sac ve bpma ligantlarından kaynaklanan soğurma bantları gözlenmiştir. Serbest ligantlar ile komplekslerin soğurmalarının aynı yerde olması metal komplekslerindeki geçişlerin ligant bazlı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

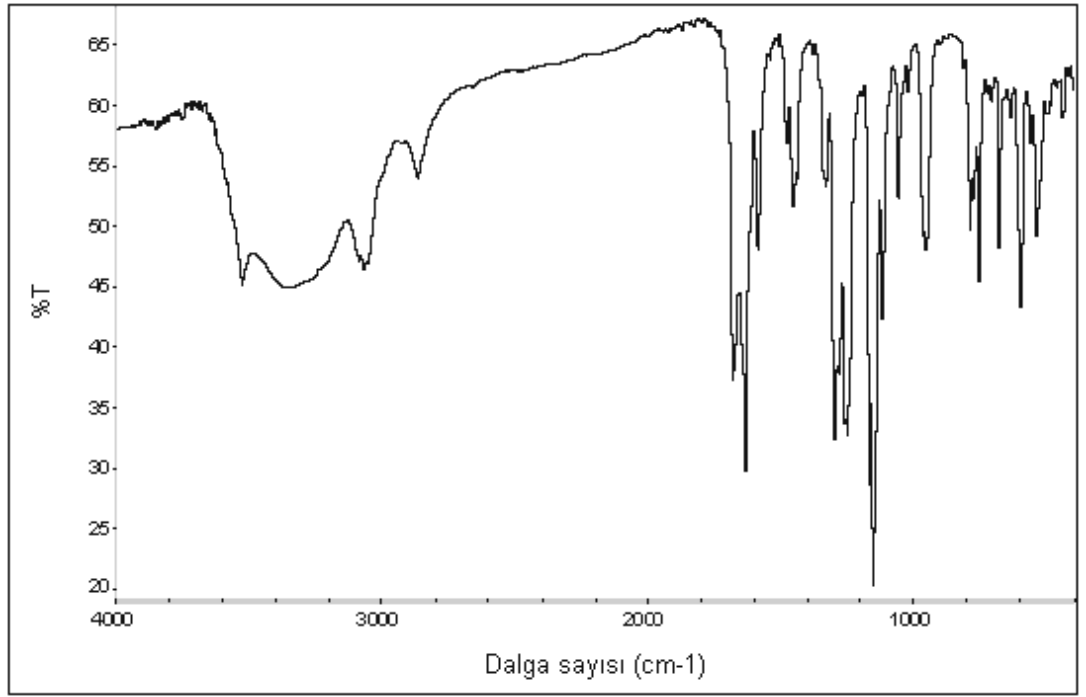
4.7.2.2. IR Spektroskopisi

[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O, [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O, [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.57, 4.58, 4.59 ve 4.60'da gösterilmektedir ve seçilmiş IR bantları ise Çizelge 4.47'de verilmektedir.

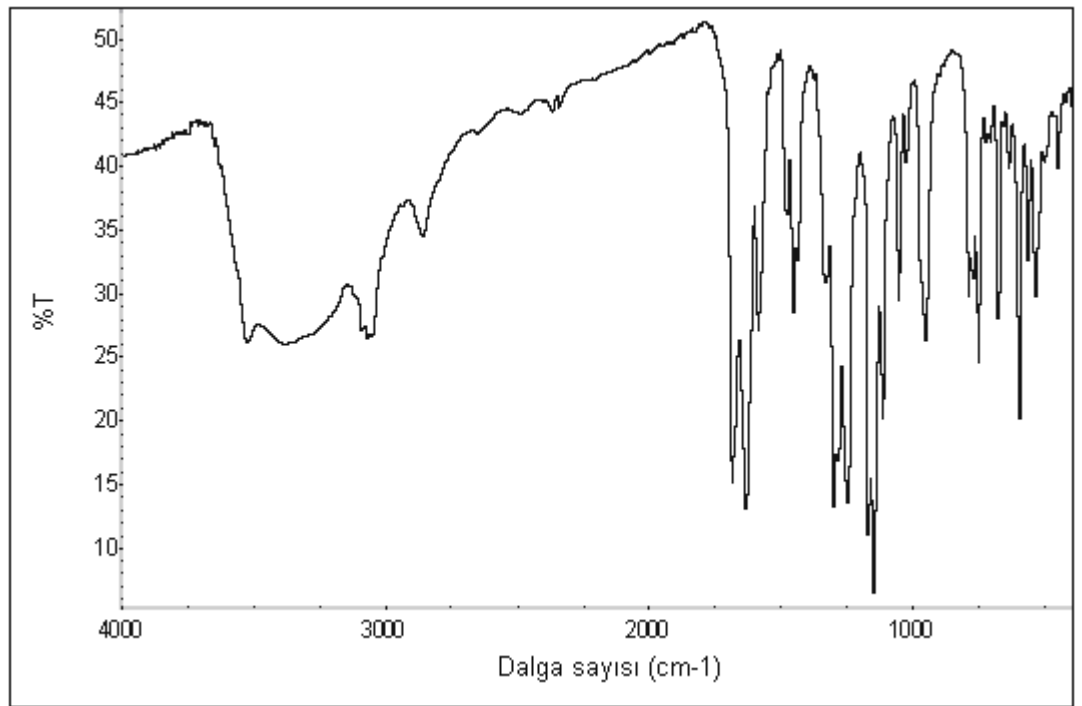
Çizelge 4.47. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları {[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O (**1**), [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O (**2**), [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O (**3**) ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O (**4**)}

	1	2	3	4
v(OH)	3527ş, 3335şy	3529ş, 3381şy	3396şy	3373şy
v(NH)	3093oş,	3089oş	3136ş	3130ş
v(CH)	3069oş 2865z	3069ş, 2862z	3097o, 2966z, 2874z	2974z, 2934z, 2874z
v(CO)	1681ş, 1635çş	1687çş, 1636çş	1640çş,	1641çş
v(CN)	1587o	1587ş	1609o, 1584o	1613o, 1584o
v _s (CNS)	1330z	1329z	1330z	1330z
v _{as} (SO ₂)	1299çş, 1248çş	1304çş, 1248çş	1254çş	1254çş
v _s (SO ₂)	1167çş, 1149çş	1168çş, 1150çş	1136çş	1138çş
v _{as} (CNS)	952o	953o	955ş	955ş

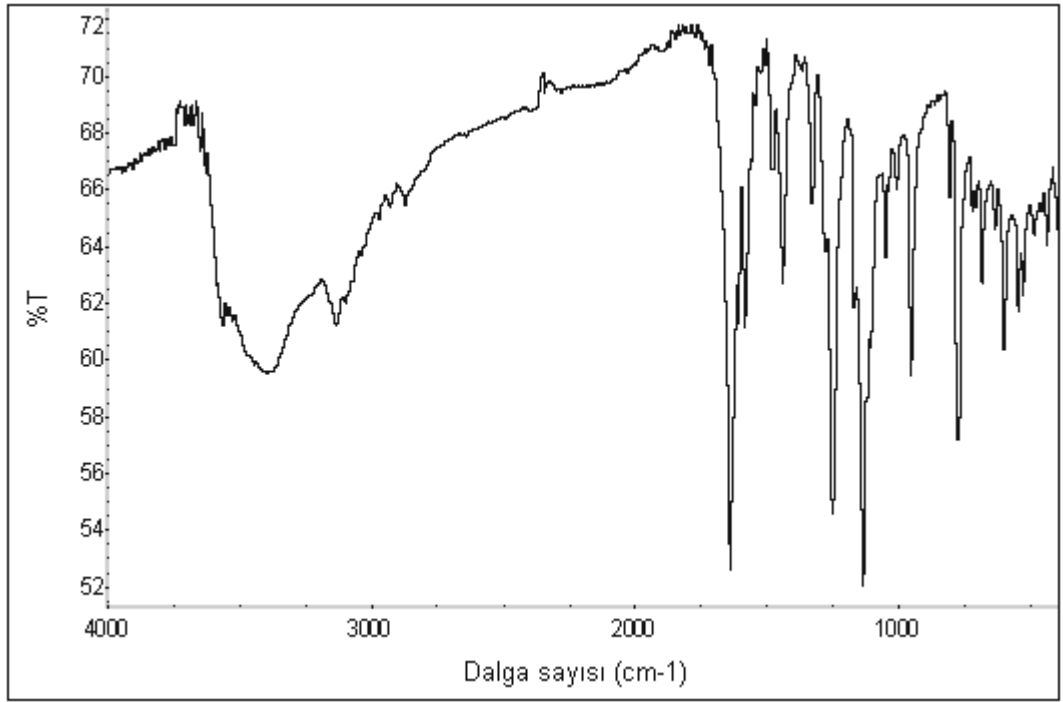
Dalga sayısı; cm⁻¹, y: yayvan, o: orta, z: zayıf, çz: çok zayıf, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli



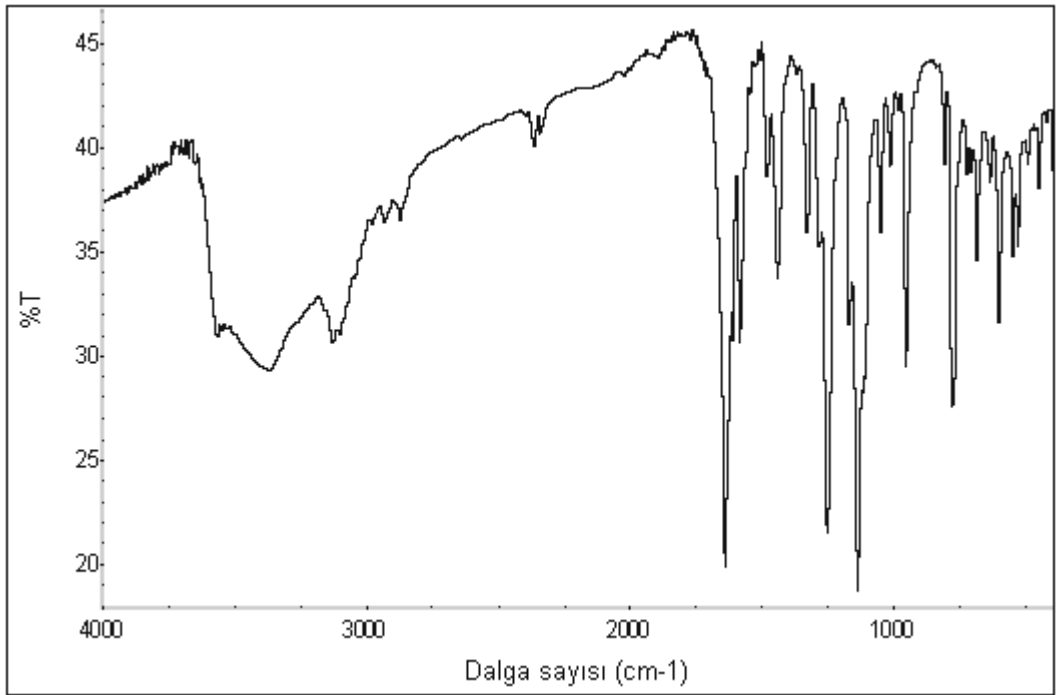
Şekil 4.57. [Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.58. [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.59. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



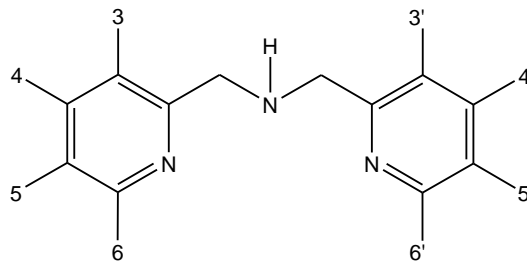
Şekil 4.60. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksinin IR spektrumu

[M(bpma)(sac)](sac)·2H₂O komplekslerinin IR spektrumunda 3530 cm⁻¹-3330 cm⁻¹ aralığındaki bantlar kristal suyuna ait ν(OH) gerilme titreşimlerinden kaynaklanır 3093 ve 3089 cm⁻¹'de ν(NH) gerilme bantları mevcut olup, literatürde bpma ligandının bakır(II) kompleksleri ([Cu(dpa)(NO₃)₂] ve [Cu₂(dpa)₂(H₂O)₂(μ-tp)](tp)·6H₂O)) için rapor edilen ν(NH) gerilme bantları (3080-3065 cm⁻¹ aralığında) ile uyum içindedir (Choi ve ark. 2007). 3022 - 2862 cm⁻¹ arasında aromatik ve alifatik ν(CH) gerilmeleri mevcuttur. 1685 ve 1635 cm⁻¹ civarındaki iki şiddetli gerilme bandı, komplekslerdeki sac'ların karbonil gruplarından kaynaklanır. Ayrıca sac'ın 1300 ve 1250 cm⁻¹ civarında asimetrik ν_{as}(SO₂) ile yaklaşık 1170 ve 1150 cm⁻¹'de simetrik ν_s(SO₂) gerilme bantları görülmektedir. Bunun yanı sıra sac'ın karakteristik simetrik ve asimetrik ν(CNS) gerilme titreşimleri sırasıyla 1330 ve 953 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır.

[Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, sırasıyla 3396 ve 3373 cm⁻¹'de şiddetli ve yayvan ν(OH) gerilme titreşimleri görülmektedir. Amin grubunun ν(NH) gerilme titreşimleri 3130cm⁻¹ civarında ortaya çıkar. 3100-2860 cm⁻¹ aralığında gözlenen zayıf bantlar aromatik ve alifatik ν(CH) gerilmelerinden kaynaklanır. Sac'ın ν(CO) titreşimleri 1640 cm⁻¹ civarında, asimetrik ve simetrik ν(SO₂) titreşimleri ise sırasıyla 1254 ve 1136 cm⁻¹ civarında ortaya çıkmaktadır. Ayrıca her iki komplekste 1330 ve 955 cm⁻¹'de sırasıyla ν_s(CNS) ve ν_{as}(CNS) titreşimleri görülmektedir.

4.7.2.3. NMR Spektroskopisi

Bis(2-piridilmetil)amin içeren palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrum verileri Çizelge 4.48'de ve atomları numaralandırılmış bpma ligandı ise Şekil 4.61'de verilmektedir.



Şekil 4.61. Numaralandırılmış bpma molekülü

Çizelge 4.48. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektral verileri

[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

8,70 (s, 1H, NH), 8,28-8,14 (td, 2H, H^{4,4'}), 8,14-8,00 (b, 2H, H^{6,6'}), 7,95-7,82 (m, 2H, H^{5,5'}), 7,82-7,69 (d, 2H, H^{3,3'}), 7,69-7,48 (m, 8H, H-sac), 5,45-4,80 (s, 2H, -CH₂), 4,80-4,25 (s, 2H, -CH₂).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

169,43, 168,48, 167,65, 151,36, 150,22, 146,62, 142,51, 142,24, 136,06, 135,09, 132,88, 132,31, 126,40, 126,09, 124,12, 123,91, 123,74, 121,82, 120,34, 59,67.

[Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

8,90 (s, 1H, NH), 8,56-8,38 (d, 2H, H^{6,6'}), 8,35-8,15 (td, 2H, H^{4,4'}), 7,97-7,85 (m, 2H, H^{5,5'}), 7,85-7,72 (d, 2H, H^{3,3'}), 7,72-7,43 (m, 8H, H-sac), 5,18-4,98 (m, 2H, -CH₂), 4,86-4,58 (m, 2H, -CH₂).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

167,72, 166,93, 166,74, 150,42, 150,12, 142,13, 140,87, 140,30, 136,03, 135,01, 131,58, 131,03, 125,30, 125,12, 124,01, 122,88, 122,51, 120,51, 119,13, 58,66.

[Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

9,05 (s, 1H, NH), 8,66-8,51 (d, 2H, H^{6,6'}), 8,26-8,08 (td, 2H, H^{4,4'}), 7,81-7,70 (d, 2H, H^{3,3'}), 7,69-7,51 (m, 6H, H^{5,5'}, H-sac), 5,33-4,68 (s, 2H, -CH₂), 4,68-4,12 (s, 2H, -CH₂).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

168,30, 166,61, 150,41, 145,73, 141,62, 135,26, 132,01, 131,43, 125,33, 123,14, 122,94, 119,56, 58,72.

[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

8,93-8,78 (d, 2H, H^{6,6'}), 8,69 (s, 1H, NH), 8,33-8,16 (t,d, 2H, H^{4,4'}), 7,86-7,72 (d, 2H, H^{3,3'}), 7,72-7,51 (m, 6H, H^{5,5'}, H-sac), 5,03-4,86 (q, 2H, -CH₂), 4,75-4,53 (dd, 2H, -CH₂).

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ

167,85, 166,95, 148,81, 145,23, 140,88, 134,72, 131,56, 131,00, 125,14, 122,87, 122,48, 120,00, 58,82.

Bis(2-piridilmetil)amin içeren palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin ^1H NMR spektrumlarındaki sinyallerin yorumlanmasında Şekil 4.61'deki numaralandırma dikkate alınmıştır. Komplekslerin spektrumları birbirine oldukça benzer olup NH protonları $\delta = 9,05-8,69$ ppm arasında singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Piridin protonları $\delta = 8,93-7,51$ ppm arasında dört sinyal olarak gözlenirken sac protonları $7,72-7,43$ ppm arasında multiplet olarak ortaya çıkmıştır. $[\text{Pd}(\text{bpma})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{bpma})(\text{sac})]\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde $\text{H}^{3,3'}$ protonlarına ait sinyaller, sac protonları ile çakışmaktadır. Bpma ligandındaki $-\text{CH}_2$ protonlarının rezonansları yaklaşık $\delta = 5,00$ ve $4,50$ ppm'de iki farklı sinyal verirken, bpma içeren karışık ligantlı platin(II) kompleksinde bu protonlar singlet olarak rapor edilmiştir (Pitteri ve ark. 2001).

Komplekslerin ^{13}C NMR spektrumlarında C sayıları, komplekslerin yapılarından beklenildiği gibi $[\text{M}(\text{bpma})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için yirmi, $[\text{Pd}(\text{bpma})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{bpma})(\text{sac})]\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri için ise onüç farklı karbon olarak gözlenmiştir.

4.7.3. Kristal Yapıları

$[\text{Pd}(\text{bpma})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{bpma})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri su/etanol çözeltilisinden kristallendirilmeye çalışılmış, ancak tek kristalleri elde edilememiştir. $[\text{Pd}(\text{bpma})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{bpma})(\text{sac})]\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri ise sulu çözeltilerinden kristallendirilmiş ve molekül yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatılmıştır. Komplekslerin molekül yapısı sırasıyla Şekil 4.62 ve 4.65'de gösterilmektedir. Çizelge 4.49'da komplekslere ait kristalografik veriler verilmiştir. Çizelge 4.50'de ise seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listelenmiştir. Komplekslerin her ikisi de monoklinik kristal sisteminde kristallenmiş olup, $[\text{Pd}(\text{bpma})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksi $P2_1/c$, $[\text{Pt}(\text{bpma})(\text{sac})]\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksi ise $C2/c$ uzay grubuna sahiptir.

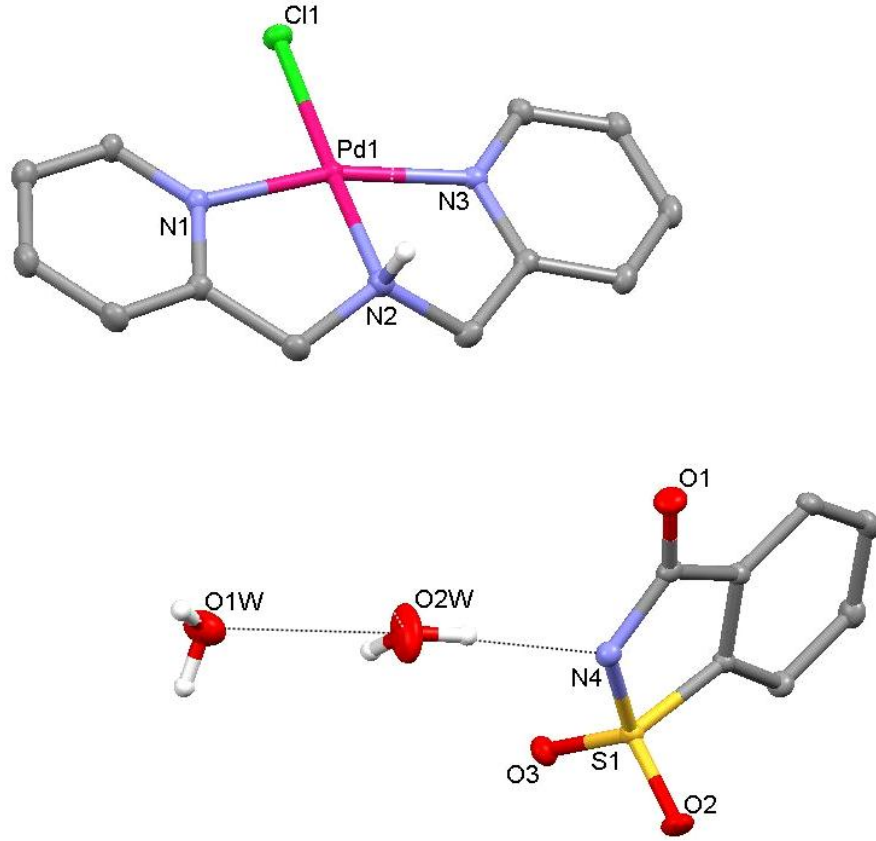
Çizelge 4.49. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O komplekslerinin kristalografik verileri

Bileşik	[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O	[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O
Kimyasal formül	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ O ₅ SPd	C ₁₉ H ₂₀ ClN ₄ O _{4,5} SPt
Formül kütlesi	559,31	638,99
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
a (Å)	7,7947(4)	22,8136(12)
b (Å)	23,4307(16)(4)	7,4613(3)
c (Å)	14,1668(8)	26,8694(11)
α (°)	90,0	90,0
β (°)	123,322(3)	116,580(3)
γ (°)	90,0	90,0
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2162,0(2)	4090,3(3)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4	4
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,719	2,075
Elektron sayısı F(000)	1128	2472
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	1,118	7,132
Kristal boyutları (mm)	0,230x0,177x0,150	0,530x0,277x0,080
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	296	296
T _{min.} ; T _{mak.}	0,7697; 0,8575	0,1688; 0,5368
h, k, l aralığı (°)	-9/9, -29/26, -17/17	-25/27, -9/9, -32/32
θ _{min.} ; θ _{mak.} aralığı (°)	1,72-27,33	1,69-26,16
Toplanan yansıma sayısı	13122	17137
Parametre sayısı	4453 / 292	3853 / 286
R ₁ [<i>I</i> >2σ]	0,0352	0,0305
wR ₂	0,0416	0,0487
S	1,013	1,393
Δρ _{min.} ; Δρ _{mak.} (e/Å ³)	-1,451; 0,862	-1,776; 1,487

Çizelge 4.50. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

	[Pd(dpa)Cl](sac)·2H ₂ O	[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O		
M1–N1	2,014(3)	2,026(6)		
M1–N2	2,007(4)	1,995(7)		
M1–N3	2,012(4)	2,010(6)		
M1–N4	–	2,038(6)		
M1–Cl1	2,2963(10)	–		
N1–M1–N2	82,80(15)	82,6(2)		
N1–M1–N3	165,70(13)	165,7(3)		
N1–M1–N4	–	97,0(2)		
N2–M1–N3	83,84(15)	83,6(2)		
N2–M1–N4	–	178,9(2)		
N3–M1–N4	–	96,7(2)		
N1–M1–Cl1	96,73(10)	–		
N2–M1–Cl1	175,42(11)	–		
N3–M1–Cl1	96,99(9)	–		
Hidrojen Bağları				
D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O				
O1W–H1W···O2W ⁱ	0,84(7)	1,96(5)	2,753(8)	157(11)
O1W–H11W···O3 ⁱⁱ	0,83(9)	2,31(9)	3,128(5)	168(8)
O2W–H2W···O1W ⁱⁱⁱ	0,83(15)	2,25(10)	2,856(10)	130(11)
O2W–H21W···N4 ⁱⁱ	0,83(11)	2,07(11)	2,885(6)	170(12)
N2–H2A···Cl1 ^{iv}	0,91	2,45	3,274 (4)	151
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O				
N2–H2A···Cl1	0,91	2,29	3,132 (7)	155
OW1–H1W···OW2 ^v	0,84(14)	2,44(10)	3,206(16)	152(20)
OW1–H2W···Cl1 ^{vi}	0,83(16)	2,60(8)	3,380(14)	155(18)
OW2–H3W···Cl1	0,83(14)	2,54(10)	3,363(12)	170(15)

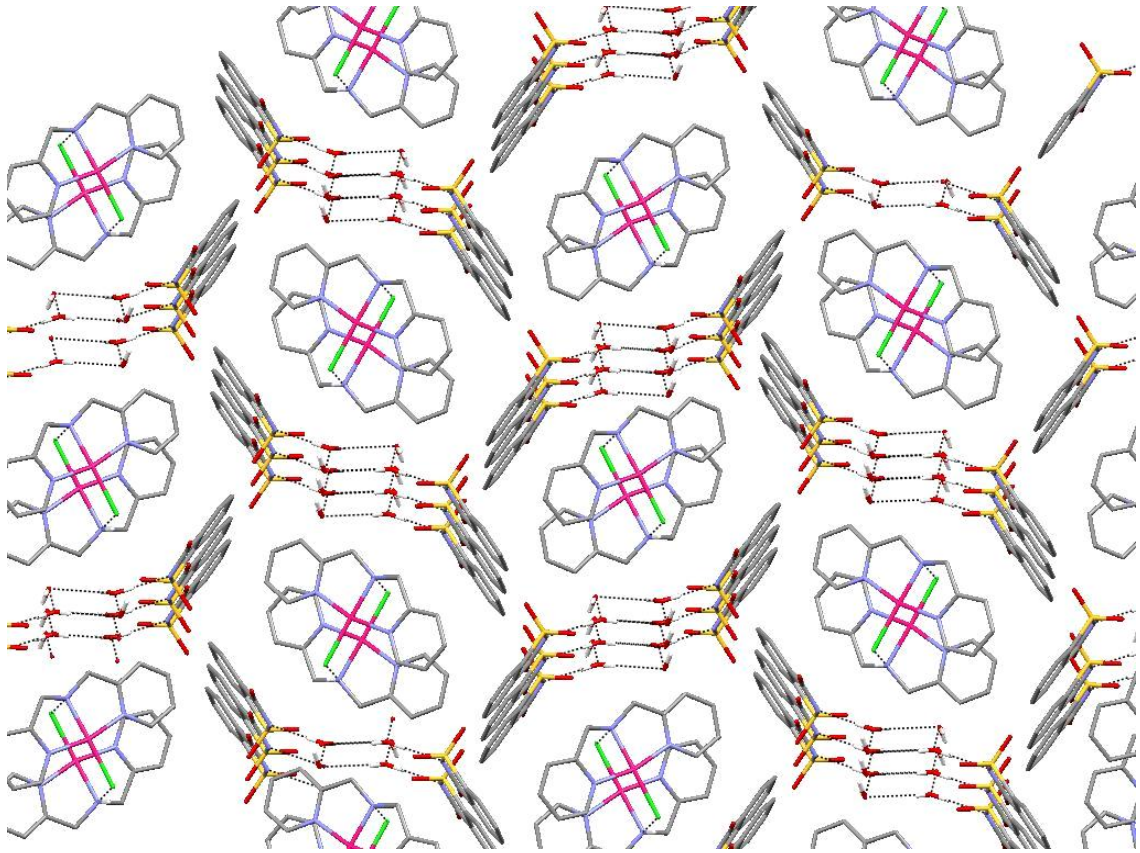
Simetri kodları: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $x+1/2, y-1/2, z$; (vi) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$.



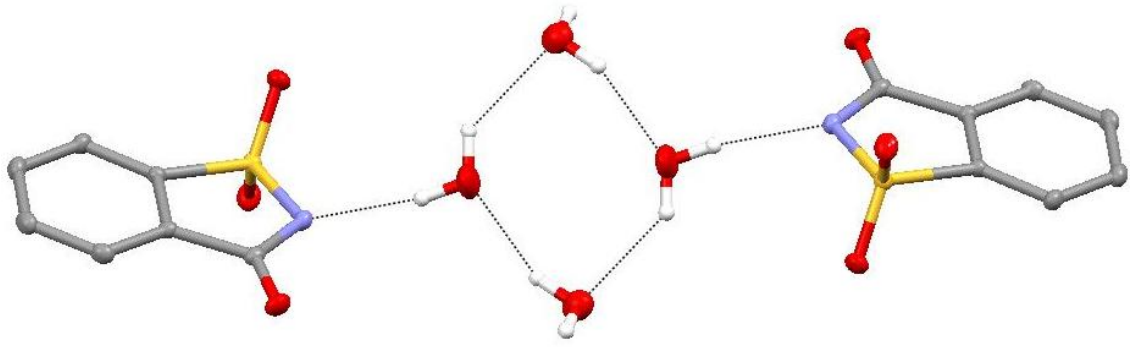
Şekil 4.62. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin molekül yapısı

[Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksi [Pd(bpma)Cl]⁺ kasyonu, bir sac anyonu ve iki kristal su molekülünden meydana gelmiştir. Palladyum(II) iyonu üç dişli bpma ligandı ve bir kloro ligandı tarafından koordine edilerek bozulmuş kare düzlem geometriye sahiptir. Koordinasyon geometrisindeki bozulma, bağ açıları daralmaya neden olduğu için, büyük ölçüde bpma ligandından kaynaklanmaktadır. [Pd(bpma)Cl]⁺ kationunun yapısı [Pd(bpma)Cl]Cl·H₂O kompleksindeki ile aynıdır (Bugarcic ve ark. 2002). Pd–N(bpma) bağ uzunlukları 2,007(4)-2,014(3) Å arasında değerler alırken, Pd–Cl bağ uzunluğu 2,2963(10) Å'dur. Bu bağ uzunlukları bpma içeren palladyum(II) komplekslerindeki benzer bağlarla uyum içindedir (Bugarcic ve ark. 2002, Drew ve ark. 1972, Zhang ve ark. 1996, Hazell ve ark. 1998, Nagy ve ark. 2003, Kirin ve ark. 2007). İki piridin halkası 4,20°'lik açı ile neredeyse aynı düzlemdir.

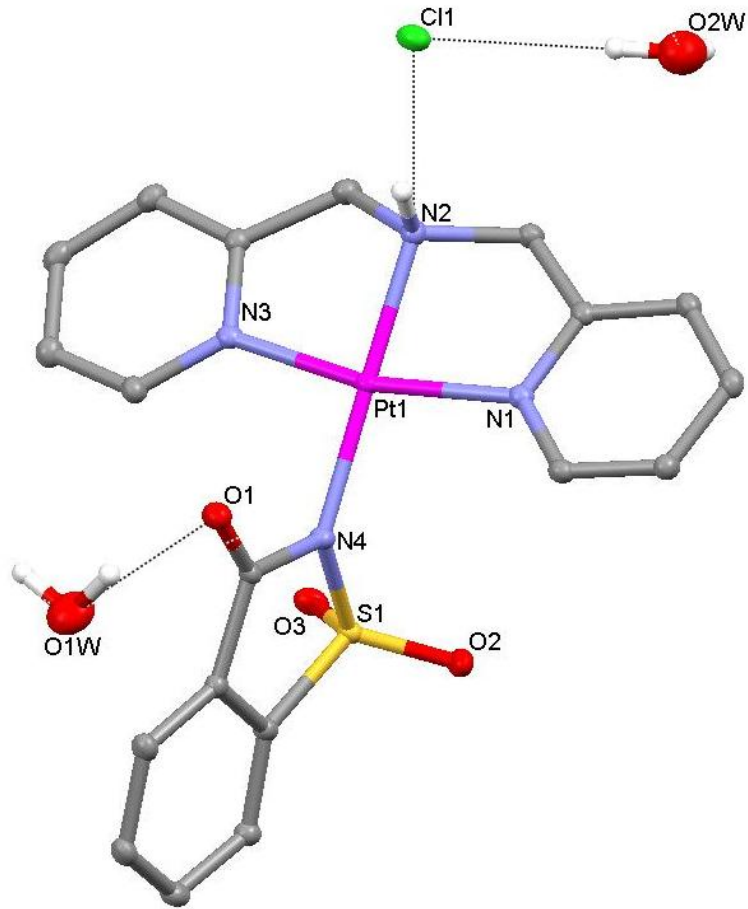
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksi Çizelge 4.50’de listelenen ilginç hidrojen bağlarına sahiptir. [Pd(bpma)Cl]⁺ kationları N–H···Cl hidrojen bağları ile baş-kuyruk (head to tail) şeklinde yönlenecek dimerik birimler oluştururlar. Diğer taraftan bu dimerik birimler aralarında 3,475 Å uzaklık olan Pd–Pd etkileşimleri ile desteklenmiştir. Bunun yanı sıra O1W ve O2W kristal su molekülleri O1W–H1W···O2W ve O2W–H2W···O1W hidrojen bağları ile etkileşerek iki boyutlu tetramerik bir (H₂O)₄ su kümesini meydana getirirler (Şekil 4.64). Buna benzer tetramerik su kümesi [Cd₃(pbtz)₃(DMF)₄(H₂O)₂](DMF)₄(H₂O)₄, [pbtz = 5,5’-(1,4-fenilen)bis(1H-tetrazol)] kompleksinde rapor edilmiştir (Tao ve ark. 2004). Ayrıca kristal su molekülleri ve komşu sac iyonları birbirleriyle hidrojen bağları yaparak kristalografik bc düzleminde oldukça ilginç bir bal peteği yapısı meydana getirirler (Şekil 4.63). [Pd(bpma)Cl]⁺ kationik birimleri petek örgülerin tam ortasında yer alır ve koordine olmayan sac anyonları ile karbonil ve sülfonil O atomları üzerinden zayıf C–H···O hidrojen bağları oluştururlar.



Şekil 4.63. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin oluşturduğu üç boyutlu bal peteği yapısının *a* ekseninden bakıldığında görünüşü



Şekil 4.64. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksindeki tetramerik su kümeleri

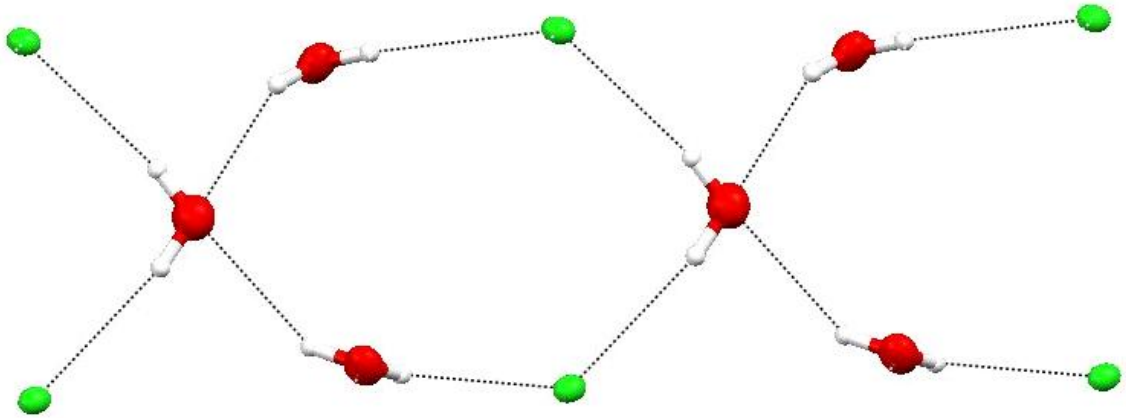


Şekil 4.65. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksinin molekül yapısı

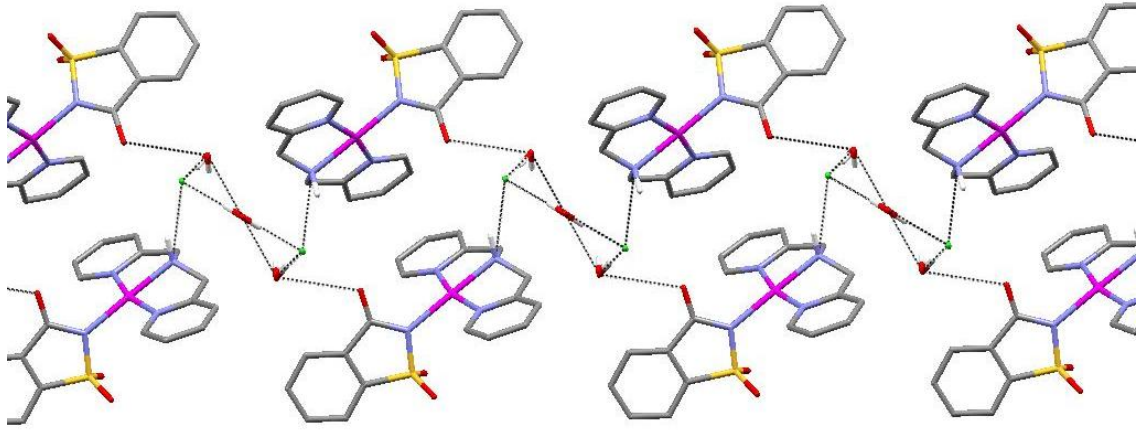
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksi [Pt(bpma)(sac)]⁺ kasyonu, bir klorür tamamlayıcı iyonu ve kristal su moleküllerinden meydana gelir (Şekil 4.65). Platin(II) iyonuna üç dişli bpma ligandı ve bir sac anyonu PtN4 şeklinde bozulmuş kare düzlem geometride koordine olmuştur. [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksinden farklı olarak sac anyonu

metal iyonuna koordine olmuş, klorür anyonu ise koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak yer almıştır. Sac ligandı ile koordinasyon düzlemi arasındaki dihedral açı $79,67^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Yani sac, platin(II) iyonuna sterik etkiyi en aza indirecek şekilde koordine olmayı tercih etmiştir. İki piridin halkası [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde olduğu gibi neredeyse aynı düzlemde yer almaktadır. Pt–N(bpma) bağ uzunlukları bpma ligandı içeren platin(II) kompleksleri (Pitteri ve ark. 2001, Pitteri ve ark. 2002) ile uyumluken 2,038(6) Å değerindeki Pt–N(sac) bağ uzunluğu, rapor edilen platin(II)-sac komplekslerinin bağ uzunlukları aralığındadır [1,983(5)–2,064(6) Å] (Henderson ve ark. 1999, Cavicchioli ve ark. 2007).

[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksinde iki kristal su molekülü (O1W ve O2W) mevcuttur ve bunlar hidrojen bağları ile etkileşerek trimerik su kümeleri meydana getirirler. Bu su kümeleri komşu klorür anyonları ile hidrojen bağları yaparak düzensiz hegzagonal halkalar oluştururlar ve bu şekilde anyon-su kümeleri oluşur (Şekil 4.66). Diğer taraftan su molekülleri ve klorür anyonları ile [Pt(bpma)(sac)]⁺ katyonları arasında meydana gelen güçlü N–H···Cl ve OW–H···Cl hidrojen bağları, *b* ekseninde boyunca uzanan tek boyutlu zincir yapısını meydana getirirler (Şekil 4.67). Bu hidrojen bağlı zincirler Cg···Cg (Cg = halkanın ağırlık merkezi) uzaklığının 3,795 Å olduğu zayıf $\pi(\text{bpma}) \cdots \pi(\text{bpma})$ etkileşimleri ile üç boyuta taşınırlar.



Şekil 4.66. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksindeki anyon-su kümeleri



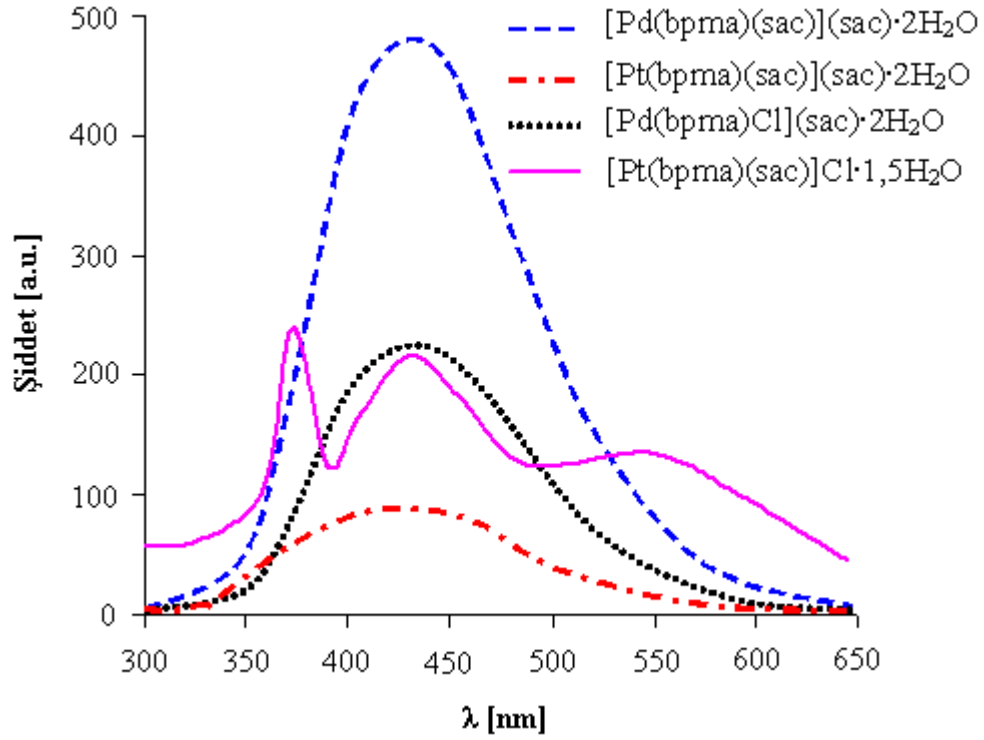
Şekil 4.67. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksinin *b* eksenini boyunca oluşturduğu tek boyutlu zincir yapı

4.7.4. Floresans Özellikleri

Serbest haldeki ligantların ve komplekslerin floresans özellikleri 1×10^{-3} M su/etanol (1:1) çözeltileri hazırlanarak incelenmiştir ve uyarılma ve emisyon dalga boyları Çizelge 4.51’de listelenmiştir. Serbest ligantlar ve oluşturdukları metal kompleksleri soğurma dalga boylarında uyarıldıklarında zayıf floresans özellik gösterirler. Ancak Na(sac) ve bpma sırasıyla 285 ve 357 nm’de uyarıldıklarında 430 nm civarında emisyon yapmaktadır. Diğer taraftan [Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O, [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O ve [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O kompleksleri yaklaşık 300 nm’de uyarıldıklarında 432 nm’de tek bir emisyon bandı verirler (Şekil 4.68). Bu komplekslerin emisyon spektrumlarının ligantlarla olan benzerliği, komplekslerin floresansının ligant bazlı $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığını gösterir. [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O kompleksi ise 335 nm’de uyarıldığında 374, 432 ve 553 nm’de üç emisyon bandı verir. En yüksek enerjili iki emisyon bandı $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanırken, 553 nm’deki geçişin metalden liganda yük aktarımından (MLCT) kaynaklandığı düşünülmektedir (Paw ve ark. 1998, Evans ve ark. 2006).

Çizelge 4.51. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin fluoresans spektrum verileri

	Uyarılma (λ /nm)	Emisyon (λ /nm)
Na(sac)	285	429
bpma	357	436
[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	295	432
[Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	311	432
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O	295	432
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O	335	374, 432, 553



Şekil 4.68. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin su/etanol (1:1) çözeltilerinden alınan fluoresans spektrumları

4.7.5. Termik Özellikleri

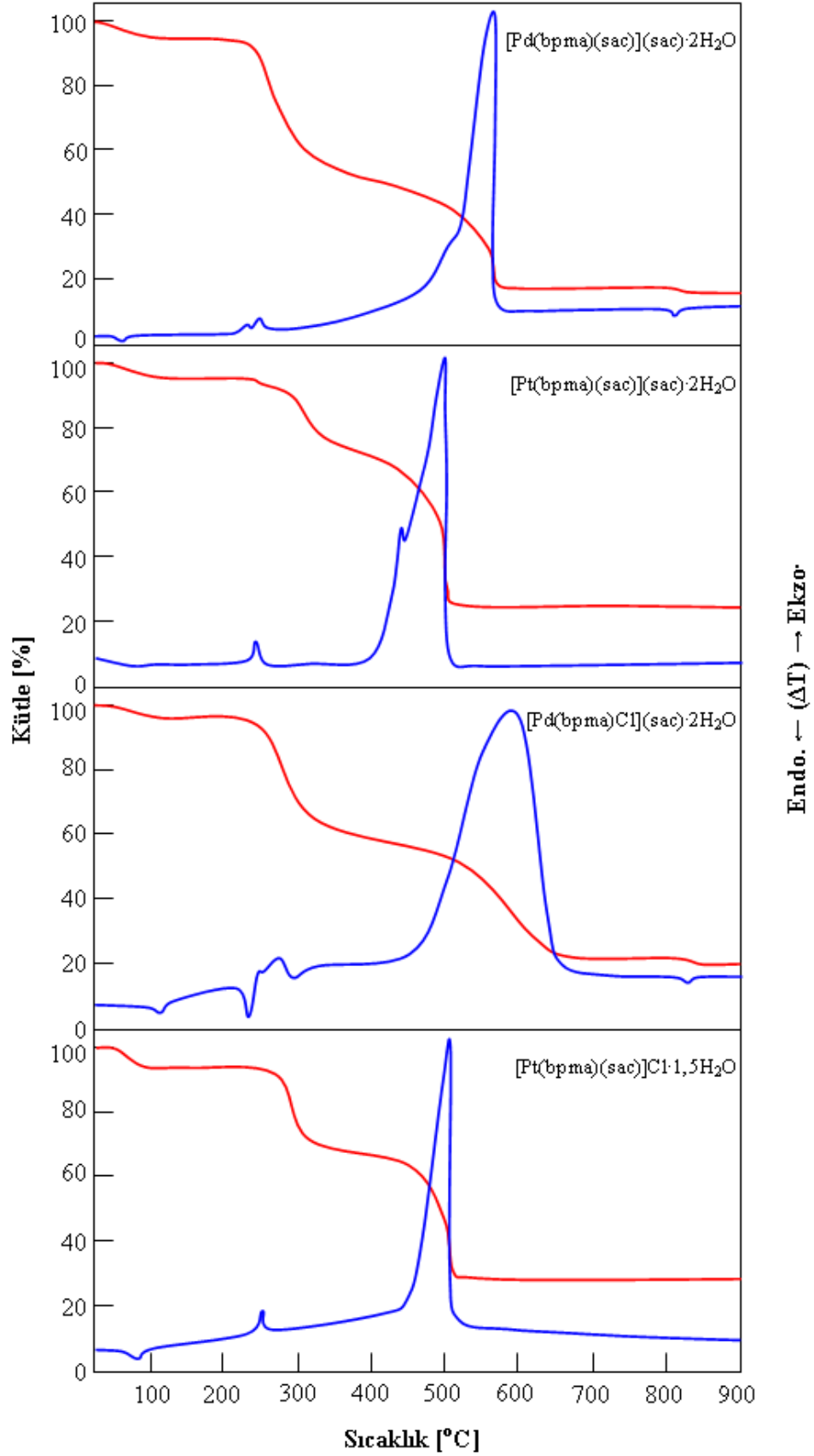
Komplekslerin TG ve DTA eğrileri Şekil 4.69’da gösterilmektedir ve termik analiz verileri Çizelge 4.52’de listelenmiştir.

Çizelge 4.52. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri

	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
[Pd(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	26-111	68 (+)	5,3 (5,1)	[Pd(bpma)(sac)](sac)
	200-380	236 (-), 253 (-)	42,5	
	380-573	567 (-)	34,6	PdO
	810-878	817 (+)	1,6 (2,2)	Pd
[Pt(bpma)(sac)](sac)·2H ₂ O	35-113	75 (+)	4,5 (4,5)	[Pt(bpma)(sac)](sac)
	221-385	247 (-)	23,2 (25,1)	[Pt(sac) ₂]
	385-505	501 (-)	46,8 (45,9)	Pt
[Pd(bpma)Cl](sac)·2H ₂ O	37-127	87 (+)	4,7 (6,4)	[Pd(bpma)Cl](sac)
	222-380	277 (-)	36,5 (35,6)	[PdCl(sac)]
	380-647	590 (-)	33,9 (32,6)	PdO
	815-849	834 (+)	3,4 (2,9)	Pd
[Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H ₂ O	45-94	79 (+)	5,6 (4,2)	[Pt(bpma)(sac)]Cl
	233-372	252 (-)	26,0	
	372-514	504 (-)	39,1	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



Şekil 4.69. Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri

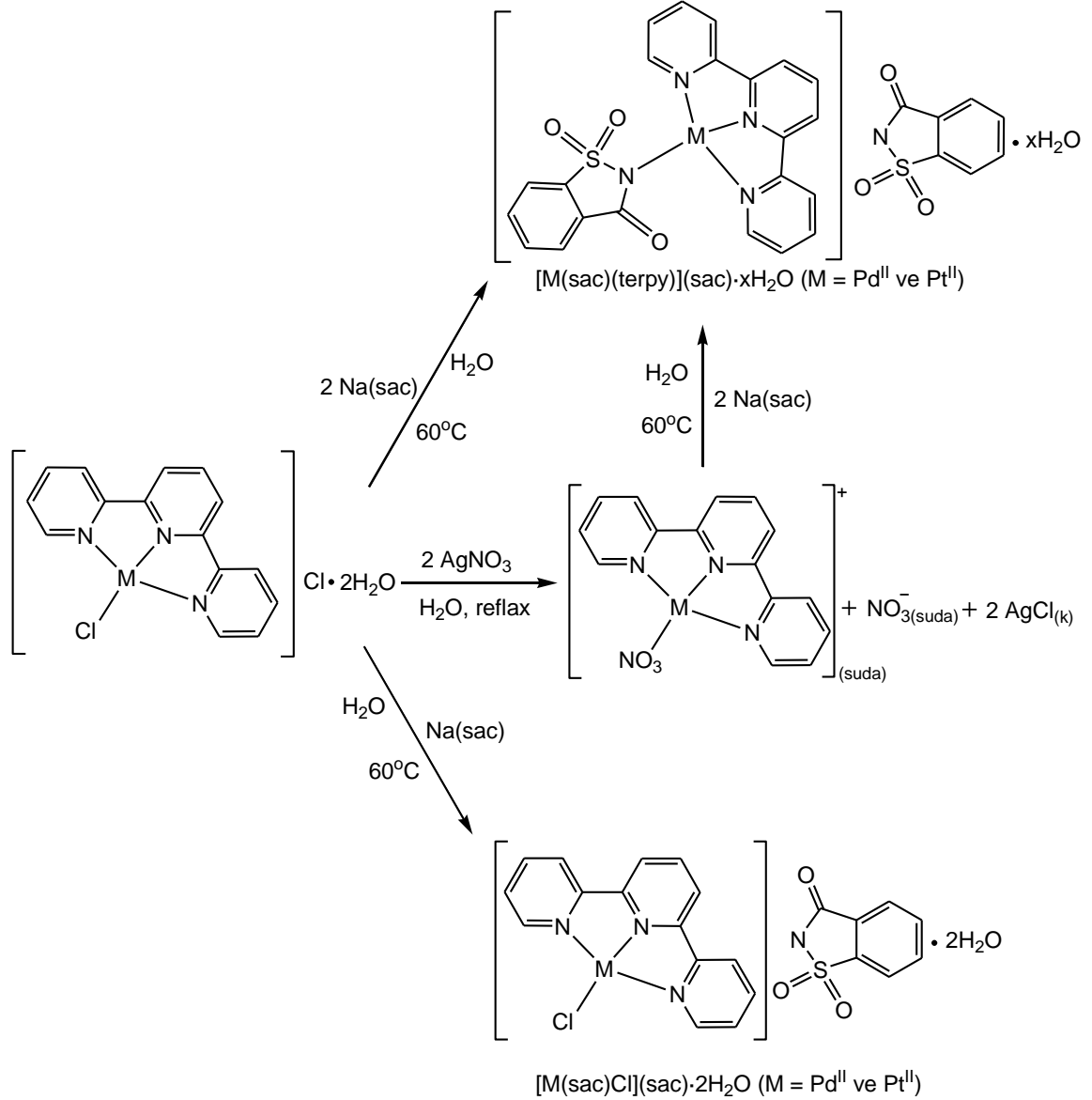
Genel olarak palladyum(II) kompleksleri dört basamakta bozunurken, platin(II) kompleksleri üç basamakta bozunmaktadır. Bütün kompleksler ilk basamakta 30-115 °C arasında kristal sularını kaybederler. Susuz kompleksler yaklaşık 230 °C'ye kadar kararlıdır ve bu sıcaklık civarında bpma ligandı ekzotermik olarak ayrılır. Bunu sac'ın oldukça şiddetli ekzotermik tepkimeyle ayrılması takip eder. [Pd(bpma)(sac)](sac)·2H₂O ve [Pt(bpma)(sac)]Cl·1,5H₂O komplekslerinde bpma ve sac'ın bozunma basamakları karıştığı için ligantların kütle kayıplarını deneysel olarak belirlemek mümkün değildir. Ancak her iki kompleks için de deneysel olarak belirlenen toplam kütle kaybı (sırasıyla 84,0 ve 70,7) hesaplanan değerlerle (sırasıyla 84,9 ve 69,5) uyumludur. [Pt(bpma)(sac)](sac)·2H₂O ve [Pd(bpma)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinde ise bozunma basamakları birbirinden bağımsız olup her bir bozunma basamağına karşılık gelen kütle kayıpları Çizelge 4.52'de verilmiştir ve komplekslerin bozunmasındaki toplam kütle kaybı sırasıyla 74,5 (hesap. 75,5) ve 78,5 (hesap. 77,5) olarak belirlenmiştir. Platin(II) komplekslerinde kalan son ürün metalik platin iken, palladyum(II) komplekslerinde kalan son ürün PdO'tir ve yaklaşık 800 °C'de metalik palladyuma dönüşür.

4.8. 2,2':6',2''-Terpiridin İçeren Palladyum(II) ve Platin(II) Sakkarinat Kompleksleri

4.8.1. Sentez

Komplekslerin sentezine ait şema Şekil 4.70'de görülmektedir. Terpy içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat kompleksleri kompleksleri farklı iki yol ile sentezlenmiştir ve Bölüm 4.7'de tartışılan sakkarinato-bpma-Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin sentezi ile benzerlik gösterirler. [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O komplekslerinin sentezinde ilk olarak [M(terpy)Cl]Cl·2H₂O (M = Pd^{II} veya Pt^{II}) komplekslerindeki kloro anyonları AgNO₃ ile tepkimeye sokularak uzaklaştırıldı ve berrak sulu çözeltideki [M(terpy)(NO₃)]⁺ katyonu elde edildi. Bu katyonun izole edilmesiyle elde edilen [M(terpy)(NO₃)] [H(ONO₂)₂] kompleksi daha önce rapor edilmiştir (Sengul 2005). [M(terpy)(NO₃)]⁺ katyonunun sulu çözeltisinin 1:2 oranındaki sac iyonu ile tepkimesi

sonucunda sarı renkli $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri oluşmaktadır.



Şekil 4.70. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi

Diğer yandan, $[\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nin sulu çözeltisine direkt olarak 1:1 oranındaki sac'ın ilave edilmesiyle ise turuncu renkli $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri elde edildi. Bu aşamada direkt olarak ilave edilen sac'ın mol oranını arttırmak kompleks oluşumunu etkileyecektir. Örneğin; $[\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bir molüne direkt olarak iki mol sac ilave edilirse,

kloro ligandıyla sac yer değiştirerek $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri ele geçer. Başka bir deyişle aşırı sac ilavesi palladyum(II) veya platin(II)'ye bağlı kloro ligandının uzaklaşmasına neden olmaktadır.

Her dört kompleks de oldukça yüksek verimlerde (%90 civarında) sentezlenmiştir ve tek kristalleri etanol-su karışımından kristallendirilmeleri sonucunda elde edilmiştir. $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksleri düşük sıcaklıklarda higroskopiktir. 22 °C'teki X-ışını difraksiyon analizleri, X-ışınlarının altında kristal su moleküllerinin bir kısmının kaybedilmesi sonucu kristal yapıların çökmesi nedeniyle başarısızlığa uğramıştır. Bu nedenle X-ışını tek kristal difraksiyon çalışmaları 150 K'de yapılmıştır (bkz. Bölüm 4.8.3) ve higroskopik olan $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin düşük sıcaklıklarda yapısına daha fazla su molekülü (sırasıyla 4 ve 5 mol su) bağladığı anlaşılmıştır. Bütün kompleksler su, asetonitril, metanol ve etanolde çözünmektedir.

4.8.2. Spektroskopik Karakterizasyon

4.8.2.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Terpy ve sac ligantları ile dört kompleksin soğurma spektrumları 1×10^{-5} M MeOH/EtOH (4:1) çözeltisinden alındı. Serbest ligantlar ve komplekslerin maksimum soğurma verdikleri dalga boyları ve hesaplanan ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) değerleri Çizelge 4.53'de verilmiştir. Komplekslerin soğurma spektrumları ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.71'de gösterilmektedir.

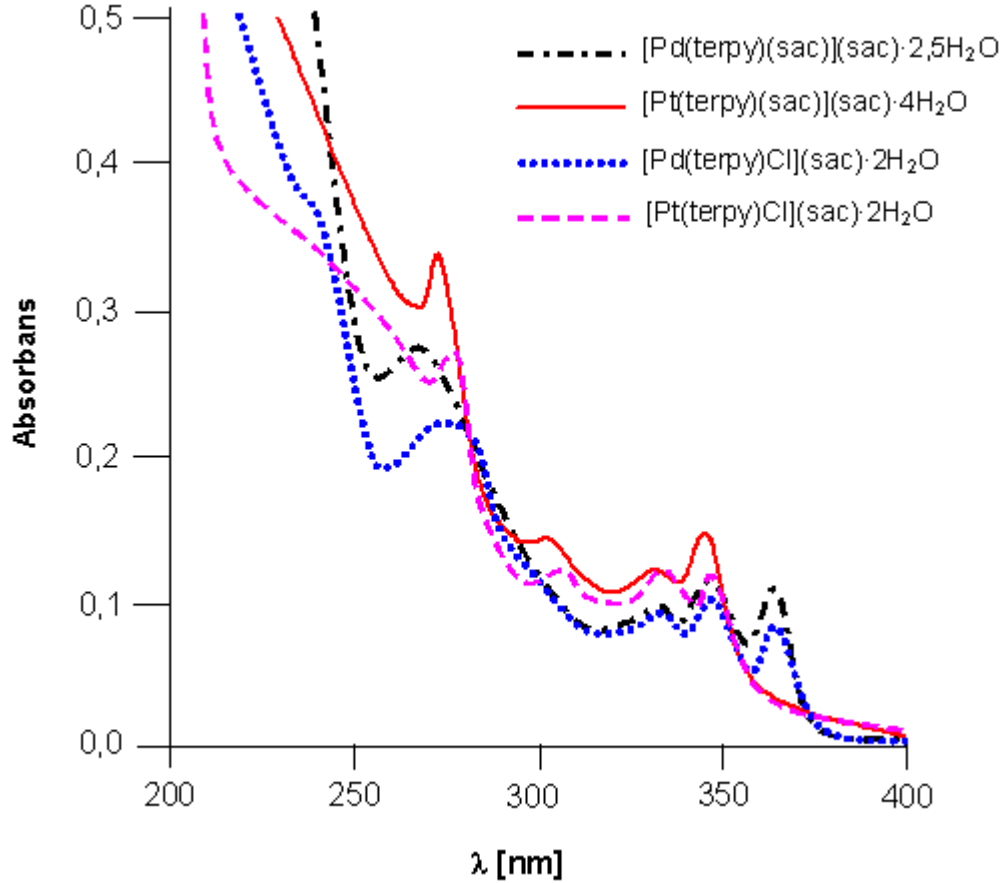
Çözeltide terpy ligandı 280 ve 231 nm'de, sac ise 266 ve 221 nm'de iki karakteristik soğurma bandı göstermektedir. $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin soğurma spektrumunda 364, 346, 332, 268 nm, $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 347, 333, 303, 276 nm, $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 364, 346, 332, 275 nm ve $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise 347, 334, 304, 276 nm'de soğurma bantları görülmektedir.

Çizelge 4.53. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd (II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin UV-görünür bölge spektroskopik verileri

Bileşik	λ (nm)	ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Na(sac)	266	2300
	221	15900
Terpy	280	25400
	231	33000
[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O	364	10600
	346	11600
	332	96000
	268	27200
[Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O	347	14200
	333	12400
	303	14300
	276	34000
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	364	8000
	346	9800
	332	8800
	275	21500
[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	347	11600
	334	12200
	304	11900
	276	27200

Serbest haldeki ligantların soğurma bantlarının, kompleks oluşturmaları durumunda kırmızıya kayması, literatürde daha önce rapor edilen [Pt(terpy)Cl]⁺ kompleks iyonunun Cl⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻ ve PF₆⁻ tuzlarının spektral verileriyle uyumludur (Jennette ve ark. 1976, Bailey ve ark. 1995). [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ile [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O veya [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ile [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O'nun spektrumları karşılaştırıldığında, sac'ın palladyum(II) veya platin(II) iyonuna koordine olmasının spektrumlarında bir farklılığa sebep olmadığı görülmektedir (Şekil 4.71). Komplekslerde 300 nm'nin altındaki soğurma bantlarının terpy ve sac'ın ligant içi π - π^* geçişlerinden,

364-332 nm arasındaki daha düşük enerjili bantların ise metalden liganda yük aktarım (MLTC) geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bailey ve ark. 1995, Yip ve ark. 1992, Zhang ve ark. 1993).



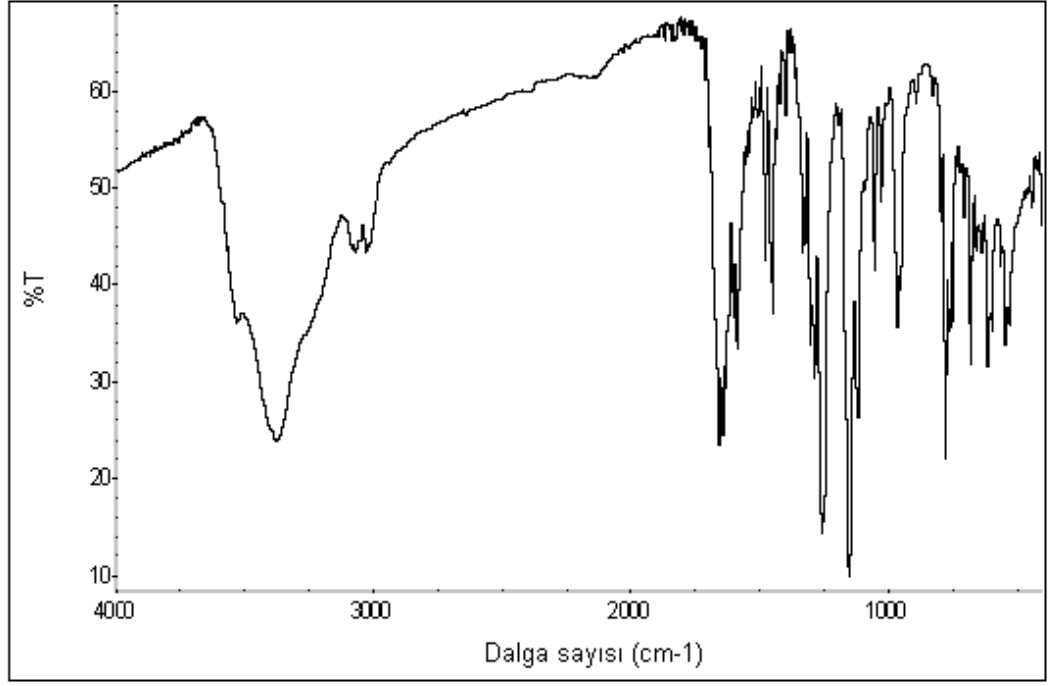
Şekil 4.71. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin MeOH/EtOH (4:1) çözeltilerinden alınan UV-görünür bölge spektrumları

4.8.2.2. IR Spektroskopisi

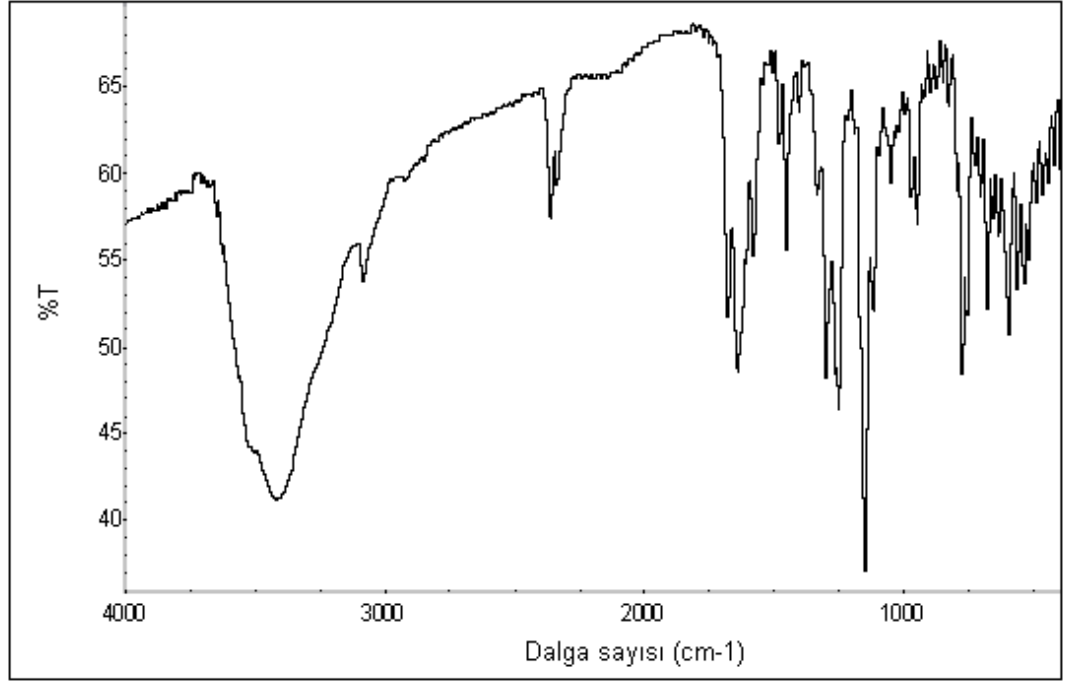
[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O, [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O, [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.72, 4.73, 4.74 ve 4.75'de gösterilmekte ve seçilmiş IR bantları ise Çizelge 4.54'de verilmektedir.

3380 ve 3520 cm⁻¹ arasındaki şiddetli soğurma bantları, komplekslerin yapısındaki kristal sularının ν(OH) gerilmelerine aittir ve bu IR bantlarının geniş olması su

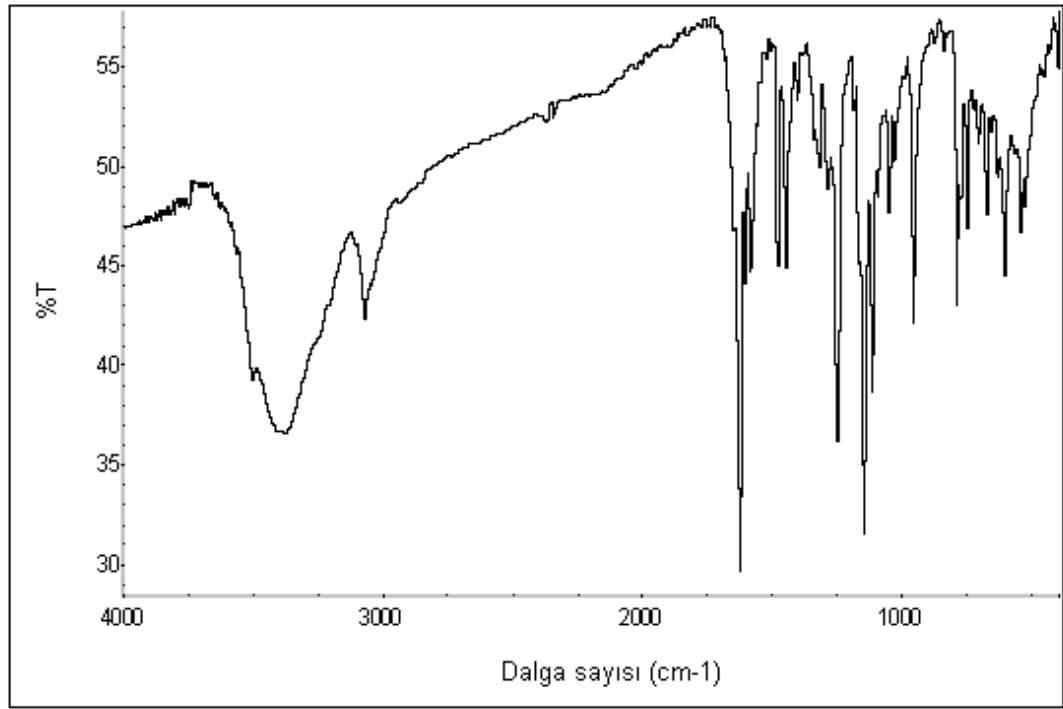
moleküllerinin hidrojen bağı yaptığına işarettir. 3085 ve 2920 cm^{-1} arasında $\nu(\text{CH})$ gerilmeleri görülmektedir.



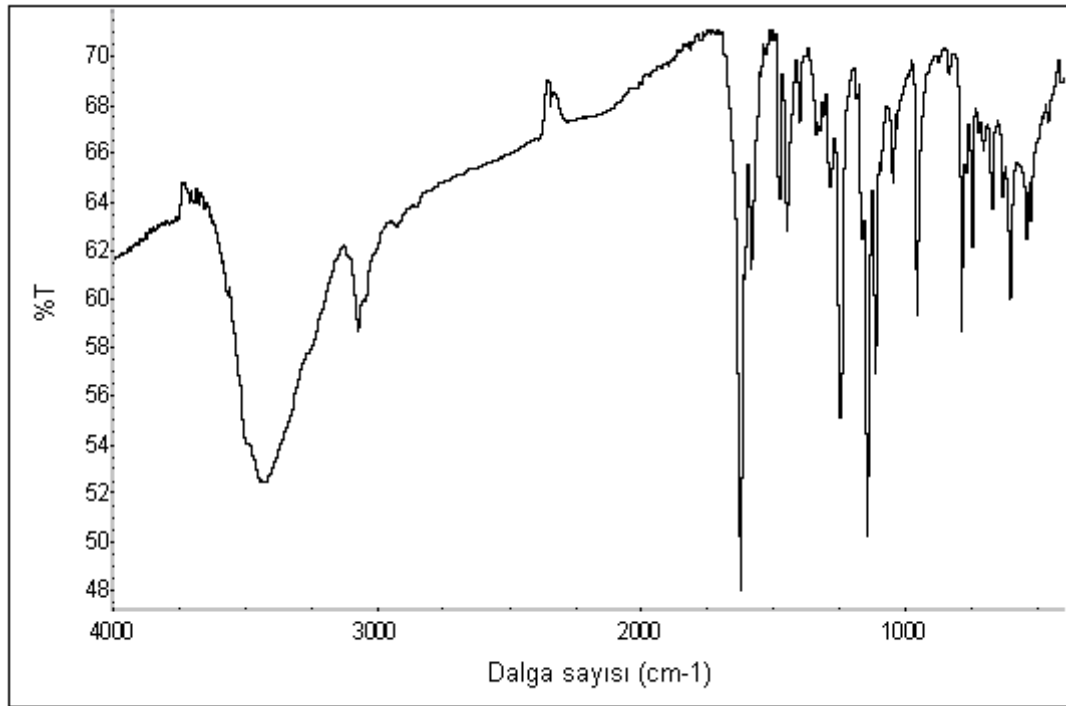
Şekil 4.72. $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.73. $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.74. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.75. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 4.54. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin seçilmiş IR bantları {[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O (1), [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O (2), [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O (3) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O (4)}

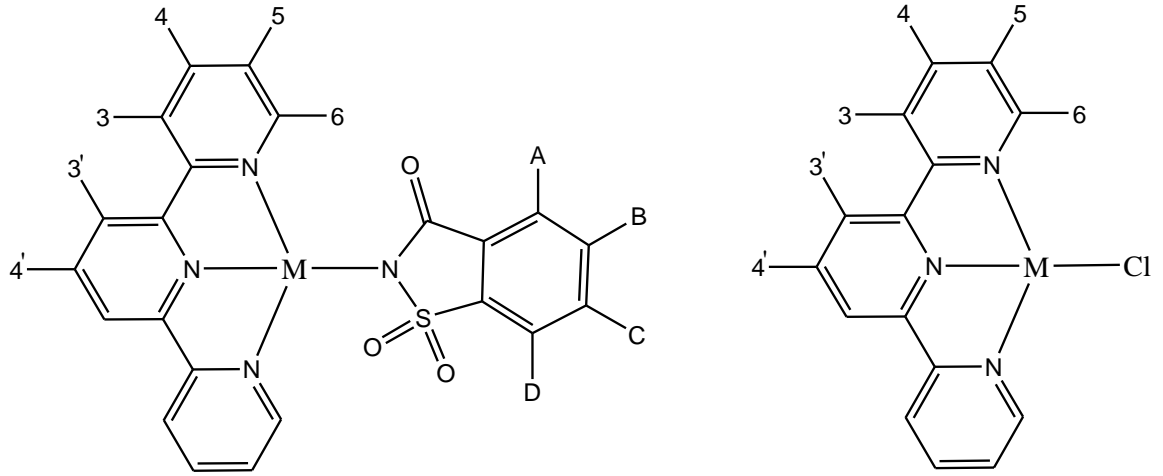
	1	2	3	4
v(OH)	3379şy	3522şy, 3422şy	3510şy, 3380şy	3434şy
v(CH)	3077z, 3028z	3085z, 2921z	3071o	3073o
v(CO)	1659çş, 1638çş	1682çş, 1641çş	1628çş	1628çş
v(CC)	1479o	1480z	1478ş	1478ş
v _s (CNS)	1332o	1331om	1319z	1340z
v _{as} (SO ₂)	1254çş	1253çş	1252çş	1248çş
v _s (SO ₂)	1148çş	1150çş	1146çş	1145çş
v _{as} (CNS)	964ş	949o	956ş	957ş

Dalga sayısı; cm⁻¹; y: yayvan, ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, z: zayıf, o: orta, om:omuz,

Komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O için 1659 ve 1638 cm⁻¹'de, [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O için ise 1682 ve 1641 cm⁻¹'de gözlenen iki farklı karbonil gerilme bandı, koordine ve koordine olmayan sac'ın karbonil gruplarına ait titreşimlerdir. Diğer taraftan [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinin karbonil gruplarının gerilme titreşimleri 1628 cm⁻¹'de keskin ve tek bir bant olarak ortaya çıkmaktadır. 1250 ve 1150 cm⁻¹'deki gerilme bantları sırasıyla sac'ın karakteristik v_{as}(SO₂) ve v_s(SO₂) gruplarına aittir. 1330 ve 955 cm⁻¹'deki gerilme bantları ise sırasıyla simetrik ve asimetrik CNS titreşimlerine aittir. 520 cm⁻¹ civarındaki zayıf bantların *trans* N-M-N bağına ait asimetrik gerilmelerden, 445-465 cm⁻¹ arasındaki zayıf bantların ise M-N bağına ait gerilmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Mureinik ve Bidani 1977, Annibale ve ark. 1995).

4.8.2.3. NMR Spektroskopisi

$[M(\text{terpy})(\text{sac})]^+$ ve $[M(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ iyonlarının protonlarının numaralandırılması Şekil 4.76'da, 2,2':6',2''-Terpiridin içeren palladyum(II) ve platin(II) komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum verileri Çizelge 4.55'de listelenmiştir.



Şekil 4.76. $[M(\text{terpy})(\text{sac})]^+$ ve $[M(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ iyonlarının protonlarının numaralandırılması

Sentezlenen komplekslerin yapısı, spektrumlarda bulunan proton sayılarıyla uyumludur. $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde 15 proton bulunurken, sac'ın hem koordinasyona katıldığı, hemde koordine olmadığı $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde ise 19 proton bulunmaktadır.

Çizelge 4.55. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektral verileri

[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O
^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 8,69-8,62 (m, 5H, H ⁶ , H ^{3'} , H ^{4'}), 8,50-8,44 (dt, 2H, H ⁴), 8,36-8,32 (dd, 2H, H ³), 8,13-7,86 (m, 4H, koordine sac), 7,82 (dt, 2H, H ⁵), 7,64-7,54 (m, 4H, koordine olmayan sac).
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 168,24, 166,09, 158,24, 155,41, 153,33, 145,71, 143,98, 143,37, 142,23, 135,28, 134,26, 134,13, 132,02, 131,44, 131,30, 129,47, 125,96, 124,99, 124,45, 122,94, 121,11, 119,57.
[Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O
^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 8,71-8,67 (m, 5H, H ⁶ , H ^{3'} , H ^{4'}), 8,57-8,49 (m, 4H, H ³ , H ⁴), 8,18-7,86 (m, 6H, H ⁵ , koordine sac), 7,64-7,54 (m, 4H, koordine olmayan sac).
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 168,28, 165,41, 158,50, 155,47, 153,46, 145,74, 143,75, 143,42, 143,11, 141,29, 135,30, 134,38, 134,26, 131,99, 131,41, 129,80, 126,40, 124,91, 124,60, 122,94, 121,17, 119,54.
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O
^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 8,52 (m, 5H, H ⁶ , H ^{3'} , H ^{4'}), 8,39-8,34 (m, 4H, H ³ , H ⁴), 7,73 (m, 2H, H ⁵), 7,63-7,54 (m, 4H, H-sac).
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 168,24, 158,28, 154,93, 152,30, 145,77, 143,33, 143,06, 135,33, 131,98, 131,40, 129,38, 125,87, 124,99, 122,93, 119,53.
[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O
^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 8,44 (m, 5H, H ⁶ , H ^{3'} , H ^{4'}), 8,37-8,33 (m, 4H, H ³ , H ⁴), 7,73 (m, 2H, H ⁵), 7,64-7,54 (m, 4H, H-sac).
^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆): δ 168,32, 158,60, 154,71, 151,52, 145,84, 143,21, 142,62, 135,40, 132,06, 131,48, 129,70, 126,40, 125,02, 123,01, 119,62.

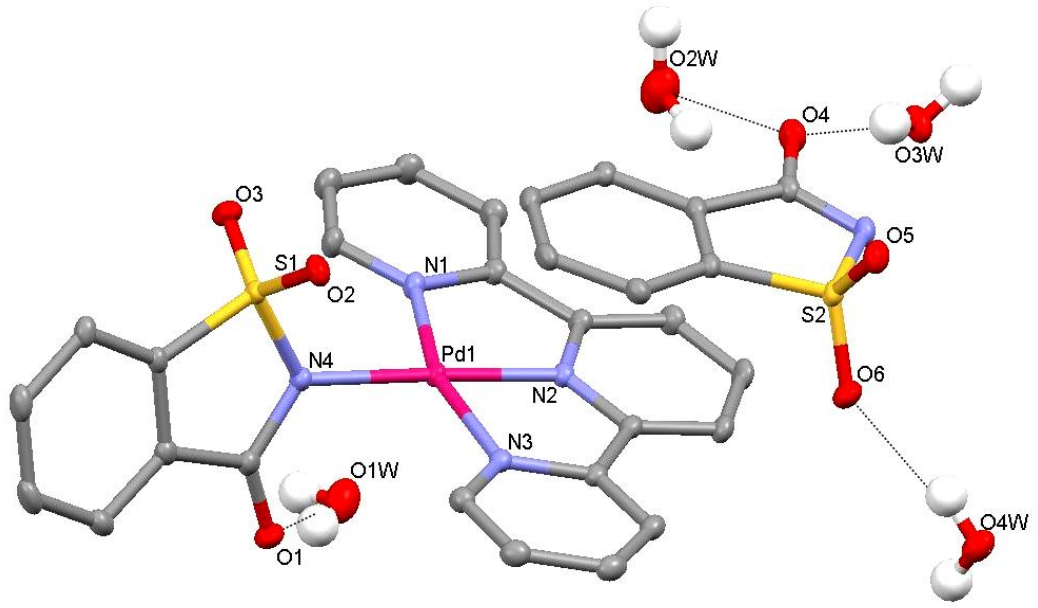
Spektrumlarında, palladyum(II) veya platin(II) iyonuna bağı klorürler yerine sac'ın koordine olmasıyla bütün protonların rezonanslarının zayıf alana kayması oldukça dikkat çekicidir. Ancak bunların içinde özellikle H⁶ protonu zayıf alana daha çok kaymaktadır (Maria ve ark. 1987). Örneğin; [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde H⁶'nın kimyasal kayma değeri 8,44 ppm iken, bu değer [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinde 8,71 ppm'dir. H⁶ protonunun rezonansının zayıf alana bu kadar fazla kayması oldukça şaşırtıcıdır. Çünkü, X-ışını analiz sonuçlarından anlaşıldığı gibi, katı fazda sac ligandının terpy düzlemine neredeyse dik bir konumda koordine olmasından dolayı, H⁶ protonunun rezonansının bu kadar fazla değişmemesi beklenmektedir (Cummings 2009). Palladyum(II) komplekslerinde protonların zayıf alana kayması daha az göze çarpmaktadır ve bu sonucun platin(II) komplekslerinin elektron çekme gücünden kaynaklandığı düşünülmektedir (Maria ve ark. 1987). Bunun yanısıra, koordine sac'ın protonlarının koordine olmayan sac ile karşılaştırıldığında zayıf alana kayması, sac'ın koordine olduğunu doğrulamaktadır. Komplekslerin ¹³C spektrumları, [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O veya [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O için beklenen 22 C atomu ve [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O veya [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O için beklenen 15 C atomu sayısı ile uyumludur.

4.8.3. Kristal Yapıları

[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O komplekslerinin her ikisinin de tek kristalleri su/etanol çözeltisinden elde edilmiştir ve molekül yapıları sırasıyla Şekil 4.77 ve 4.78'de verilmiştir. Kristalografik verileri Çizelge 4.56'da , seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 4.57'de listelenmiştir.

Çizelge 4.56. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinin kristalografik verileri

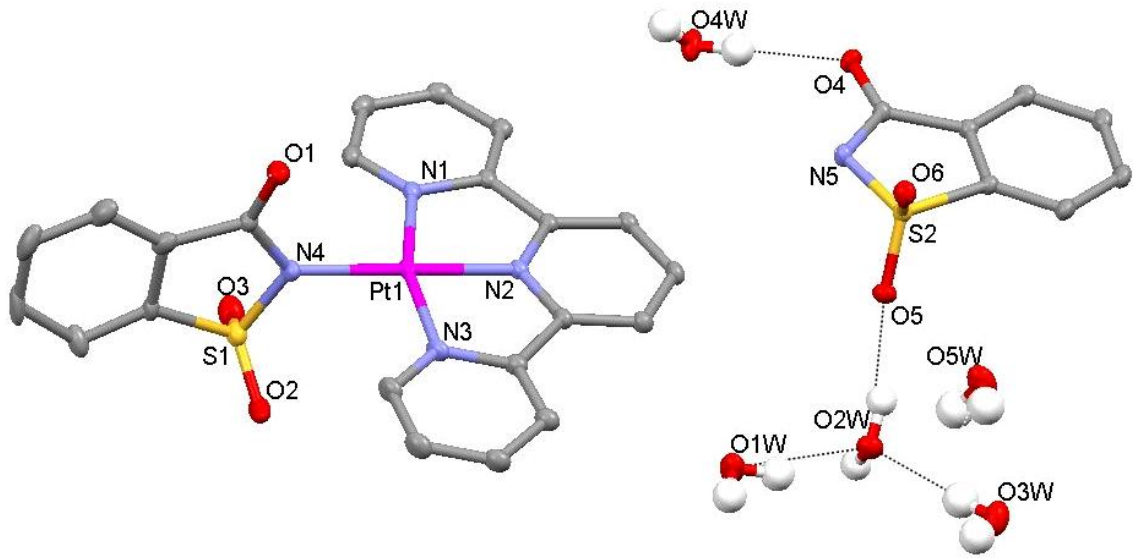
Bileşik	[Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O	[Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O
Kimyasal formül	C ₂₉ H ₂₇ N ₅ O ₁₀ S ₂ Pd	C ₂₉ H ₂₉ N ₅ O ₁₁ S ₂ Pt
Formül kütlesi	776,08	882,79
Kristal sistemi	Triklinik	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	7,6443(3)	7,5986(9)
b (Å)	12,8608(5)	13,086(2)
c (Å)	16,2696(7)	17,3667(16)
α (°)	102,934(3)	71,149(10)
β (°)	96,073(3)	79,829(9)
γ (°)	100,492(4)	77,650(11)
Birim hücre hacmi V (Å ³)	1514,82(11)	1585,6(4)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2	2
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,701	1,849
Elektron sayısı F(000)	788	872
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	0,818	4,625
Kristal boyutları (mm)	0,50 x 0,26 x 0,13	0,59 x 0,39 x 0,16
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	150(2)	150(2)
T _{min.} ; T _{mak.}	0,6645; 0,9197	0,5150; 0,5235
h, k, l aralığı (°)	-9/9, -16/16, -20/20	-9/9, -16/16, -21/21
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,66-26,50	1,67-26,50
Toplanan yansıma sayısı	15321	27803
Parametre sayısı	448	485
R ₁ [I>2 σ]	0,0256	0,0301
wR ₂	0,0669	0,0654
S	1,069	1,208
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-0,512; 0,453	-2,118; 2,169



Şekil 4.77. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.57. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

	[Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O	[Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O
M1–N1	2,0212(19)	2,025(6)
M1–N2	1,9346(16)	1,932(5)
M1–N3	2,0283(18)	2,012(6)
M1–N4	2,0497(17)	2,034(5)
N1–M1–N2	80,95(7)	81,3(2)
N1–M1–N3	161,53(7)	162,3(2)
N1–M1–N4	100,76(7)	99,7(2)
N2–M1–N3	80,64(7)	81,1(2)
N2–M1–N4	177,87(7)	179,0(2)
N3–M1–N4	97,68(7)	97,9(2)



Şekil 4.78. [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O kompleksinin molekül yapısı

Her iki kompleks, triklinik ($P\bar{1}$) kristal sisteminde kristallenmektedir. [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O komplekslerinin higroskopik olmaları nedeniyle kristal su oranları değişiklik göstermektedir ve düşük sıcaklıklarda bu kompleksler daha fazla kristal suyu içermektedir. Elementel analiz ve termik analiz sonuçları bu iki kompleksin yapısının oda sıcaklığında [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O şeklinde olduğunu doğrulamakla birlikte tek kristal X-ışını kırınım tekniğiyle 150 K de yapılan ölçümler palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sırasıyla dört ve beş mol su içerdiğini göstermektedir. Böylece komplekslerin düşük sıcaklıklarda daha fazla kristal suyu bağladığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Her iki kompleks, [M(terpy)(sac)]⁺ katyonu (M = Pd^{II} veya Pt^{II}), sac anyonu ve dört veya beş mol kristal suyundan meydana gelmektedir. Katyonda palladyum(II) veya platin(II) iyonları üç dişli bir terpy ligandı ve bir sac anyonu ile MN₄ şeklinde koordine olur. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinde palladyum atomu PdN₄ düzleminin tam ortasında yer alırken, [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O kompleksinde platin atomu PtN₄ düzleminde 0,079(5) Å kadar sapmaktadır. Koordine terpy ligandının N-M-N açılarının daralmasından dolayı palladyum(II) ve platin(II) iyonları etrafındaki geometri, kare düzlem geometriden oldukça sapar. Örneğin; N1–Pd1–N2 açısı

80,95(7)° ve N1–Pt1–N2 açısı 81,3(2)°'dir ve bu bağ açılarının palladyum(II) ve platin(II)-terpy kompleksleri alanında en son yayımlanan iki yeni derlemede rapor edilen kompleksler ile uyum içinde olduğu görüldü (Cummings 2009, Eryazici ve ark. 2008).

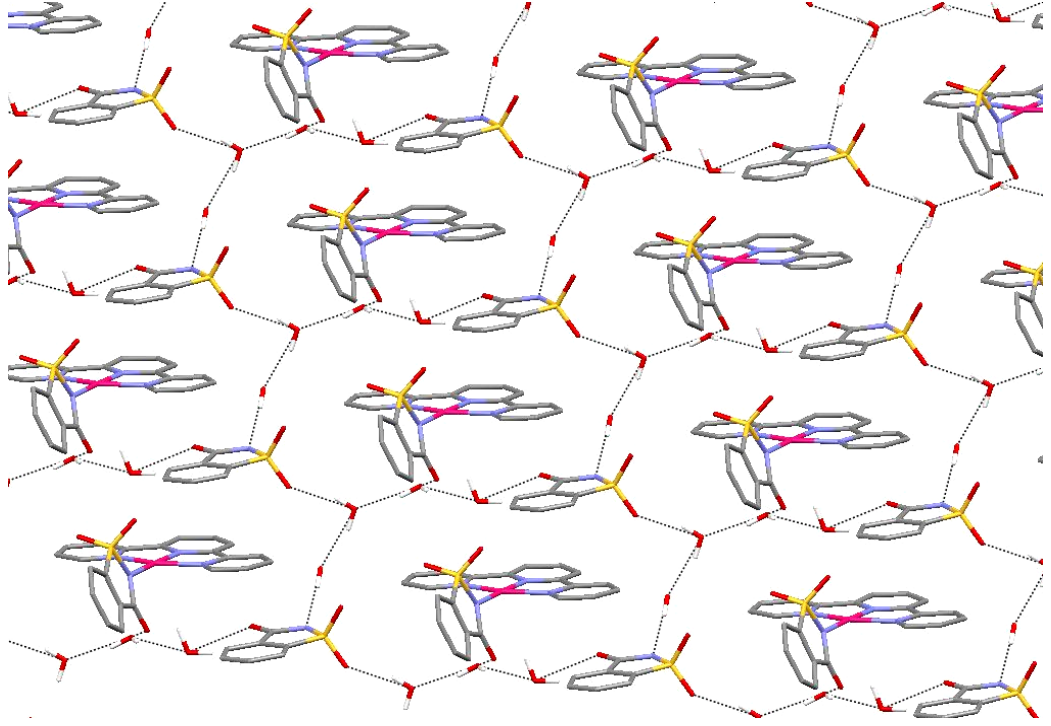
[Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O kompleksleri biri N-koordine, diğeri koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olmak üzere iki farklı sac iyonu içermektedir. [M(terpy)(sac)]⁺ katyonunda sac ligandı metal iyonuna sterik etkiyi azaltacak şekilde koordine olmuştur. Koordine sac ile terpy düzlemleri arasındaki dihedral açı [Pd(terpy)(sac)]⁺ için 68,71° ve [Pt(terpy)(sac)]⁺ için ise 85,50°'dir. Pd–Nsac ve Pt–Nsac bağ uzunlukları benzer olup, sırasıyla 2,021(2) ve 2,034(5) Å'tur. Bu güne kadar tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile yapısı aydınlatılan palladyum-sac kompleksi olmamakla birlikte, bu alanda platin-sac kompleksleri sadece bir kaç tanedir. Literatürde *cis*-[PtCl(sac)(PPh₃)₂]·4CHCl₃ kompleksinde bu uzunluk 2,064(6) Å olarak bulunurken (Henderson ve ark. 1994), {K[Pt(sac)₃(H₂O)]·H₂O}₂ kompleksindeki birden fazla Pt–N(sac) bağlarının uzunlukları 1,983(5) ile 2,019(4) Å arasında değişmektedir (Cavicchioli ve ark. 2007).

[Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinin kristal yapıları oldukça ilginç molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları içermektedir (Çizelge 4.58). Kristal su molekülleri ve koordine olmayan sac anyonları [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinde kristalografik *ab* düzleminde, [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O'de ise *ac* düzleminde sırasıyla Şekil 4.79 ve 4.80'de görülen bal peteği yapısı oluştururlar. Her iki kompleksteki [M(terpy)(sac)]⁺ katyonları, π(terpy)··π(sac) etkileşimleri ve kristal suları ile koordine sac'ın karbonil O atomunu içine alan hidrojen bağı etkileşimleri ile petek örgülerin ortasında yer alırlar. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinde en yakın M–M uzaklığı sırasıyla 7,64 ve 7,60 Å olup, bu kristal yapılarda metal-metal etkileşimi bulunmadığını gösterir. İki boyutlu yapı hidrojen bağları ile üç boyuta taşınmaktadır.

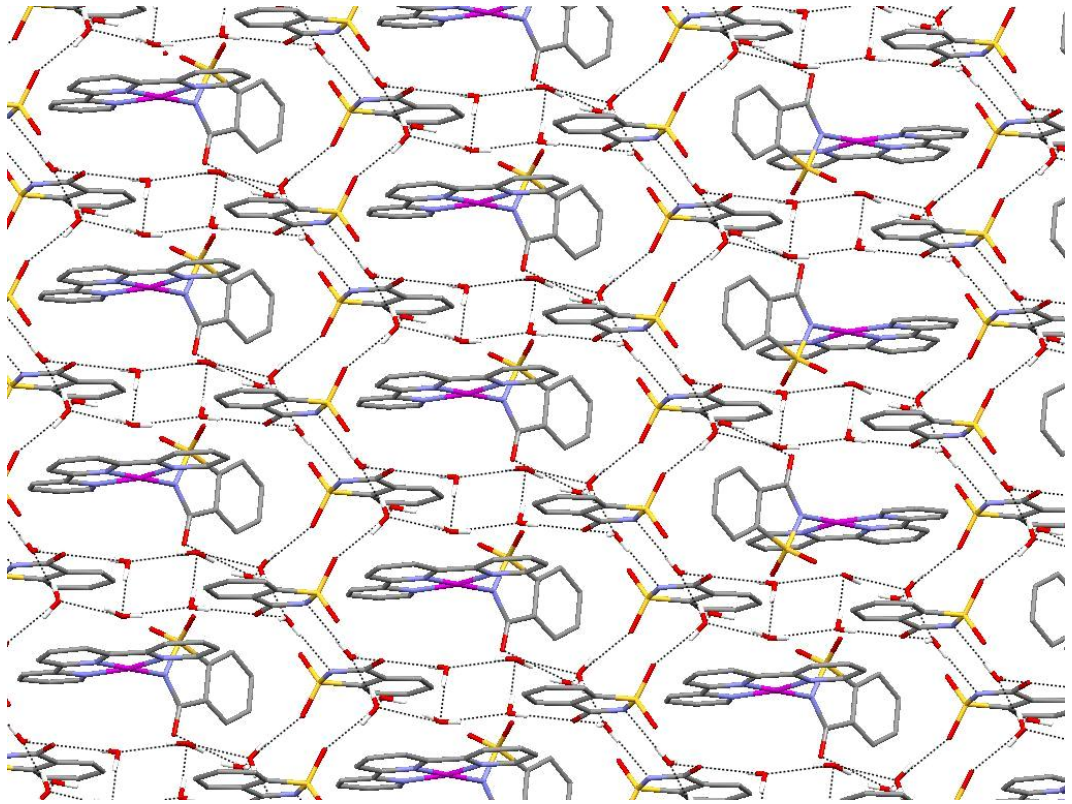
Çizelge 4.58. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinin hidrojen bağları

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
[Pd(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O ^a				
O1W—H1W···O1	0,832(18)	2,08(2)	2,865(3)	158(4)
O2W—H2W···O4	0,941(18)	1,97(3)	2,791(3)	145(3)
O3W—H31W···O4	0,813(17)	1,998(18)	2,788(2)	164(3)
O4W—H4W···O6	0,834(17)	2,00(2)	2,808(2)	163(3)
O1W—H11W···O4W ⁱ	0,826(18)	1,955(19)	2,771(3)	169(4)
O2W—H21W···O1W ⁱⁱ	0,95(4)	2,31(4)	2,751(3)	108(3)
O3W—H3W···N5 ⁱⁱⁱ	0,815(17)	2,120(17)	2,931(2)	174(3)
O4W—H41W···O3W ^{iv}	0,828(17)	1,98(2)	2,785(3)	163(3)
[Pt(terpy)(sac)](sac)·5H ₂ O ^b				
O1W—H1W···O2W	0,84(10)	1,97(9)	2,757(8)	156(9)
O2W—H21W···O5	0,82(8)	2,02(4)	2,799(7)	158(8)
O3W—H3W···O2W	0,83(6)	1,98(7)	2,806(8)	170(11)
O4W—H4W···O4	0,83(2)	1,95(3)	2,762(7)	164(8)
O1W—H11W···O5W ^v	0,83(6)	1,96(5)	2,705(8)	148(9)
O2W—H2W···O4W ^{vi}	0,82(7)	1,87(7)	2,684(7)	168(8)
O3W—H31W···O1 ^{vii}	0,83(5)	2,23(5)	3,023(8)	160(11)
O4W—H41W···N5 ^{viii}	0,82(9)	2,09(9)	2,904(7)	170(8)
O5W—H5W···O4 ^{ix}	0,82(7)	1,96(5)	2,741(7)	157(12)
O5W—H51W···O1W ^x	0,83(5)	2,02(9)	2,846(10)	172(10)

Simetri kodları: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$; (viii) $-x, -y+1, -z+1$; (ix) $x+1, y, z$; (x) $-x+2, -y+1, -z+1$.

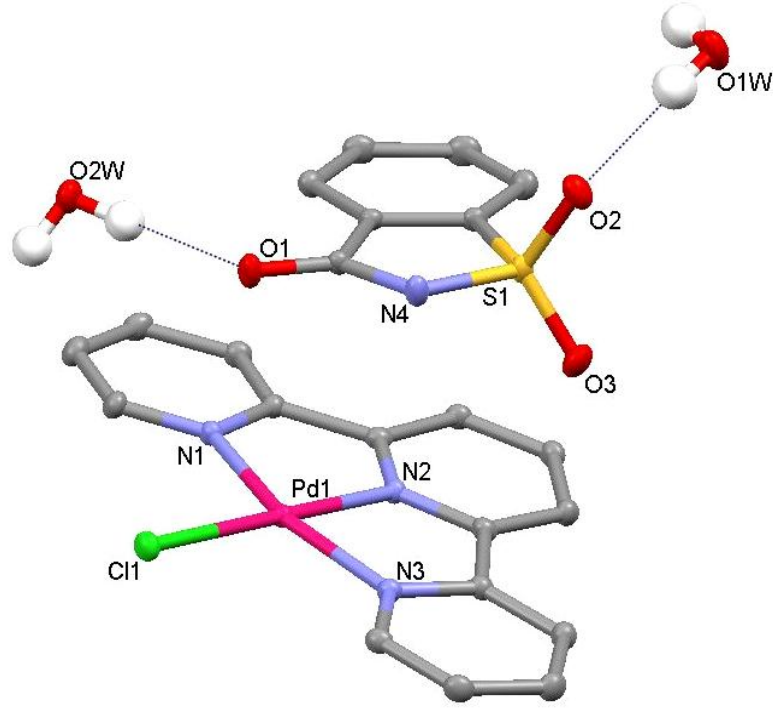


Şekil. 4.79. $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'de kompleksinin c eksenini boyunca bal peteği görünüşü



Şekil. 4.80. $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'de kompleksinin ac düzlemindeki bal peteği örgüsü

[Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinin her ikisinin de tek kristalleri etanol/su çözeltilerinden elde edilmiştir. Her iki komplekse ait kristalografik verileri Çizelge 4.59’da, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ve hidrojen bağları ise Çizelge 4.60’da listelemiştir. Her iki kompleks, triklinik ($P\bar{1}$) kristal sisteminde kristallenmektedir.



Şekil 4.81. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin molekül yapısı

[Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde palladyum(II) iyonu kare düzlem geometri oluşturmak üzere bir kloro ligandı ve üç dişli terpy ligandı tarafından koordine edilir (Şekil 4.81) ve palladyum(II) iyonu oluşan kare düzlem PdN₃Cl koordinasyon düzleminin 0,024(6) Å kadar dışında yer alır. [Pd(terpy)(sac)](sac)·4H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·5H₂O komplekslerinde olduğu gibi, üç dişli terpy ligandının koordinasyonundan dolayı kompleks ideal kare düzlem geometriden biraz sapmıştır. Pd–N(terpy) bağ uzunlukları palladyum(II)-terpy kompleksleriyle ilgili yayınlanan en son derlemedeki örneklerle uyum içindedir (Eryazici ve ark. 2008). 2,295(1) Å olan Pd–Cl bağ uzunluğu literatürde rapor edilen benzer paladyum(II)-terpy bileşiklerindeki Pd–Cl bağ uzunluklarına oldukça yakındır: [Pd(terpy)Cl]Cl·2H₂O kompleksi için 2,313(7) Å (Intille ve ark. 1973), [Pd(L)Cl]Cl·3H₂O·DMF [L= 4'-(4-piridil)-terpy] için 2,293(1) Å (Beves ve ark. 2007), [Pd(L)Cl][PF₆] [L = 4'-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-terpy] için

2,2932(6) Å (Beves ve ark. 2008) ve [PdCl(L)]BF₄ [L = 4'-(3-fenilpropoksi)-terpy] için ise 2,2948(10) Å (Liu ve ark. 2001) değerindedir.

Çizelge 4.59. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinin kristalografik verileri

Bileşik	[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O
Kimyasal formül	C ₂₂ H ₁₉ N ₄ O ₅ SClPd	C ₂₂ H ₁₉ N ₄ O ₅ SClPt
Formül kütlesi	593,33	682,01
Kristal sistemi	Triclinik	Triclinik
Uzay grubu	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	7,5643(6)	7,6471(4)
b (Å)	11,2804(8)	11,2543(6)
c (Å)	14,0239(10)	14,1917(8)
α (°)	73,048(5)	73,423(4)
β (°)	82,093(6)	81,205(5)
γ (°)	76,820(6)	77,606(4)
Birim hücre hacmi V (Å ³)	1111,24(14)	1137,84(11)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2	2
Hesaplanan yoğunluk D _x (g cm ⁻³)	1,774	1,991
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	596	1476
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	1,094	6,418
Kristal boyutları (mm)	0,540 x 0,357 x 0,100	0,58 x 0,36 x 0,13
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	150(2)	295(2)
T _{min.} ; T _{mak.}	0,6012; 0,8308	0,1850; 0,5011
h, k, l aralığı (°)	-9/8, -13/14, -17/17	-9/9, -14/14, -17/17
$\theta_{min.}$; $\theta_{mak.}$ aralığı (°)	1,52-26,50	1,50-26,50
Toplanan yansıma sayısı	7219	19278
Parametre sayısı	4511 / 320	4720 / 319
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ]	0,0359	0,0173
<i>wR</i> ₂	0,0976	0,0390
S	1,053	1,059
$\Delta\rho_{min.}$; $\Delta\rho_{mak.}$ (e/Å ³)	-1,402; 1,078	-0,792; 0,626

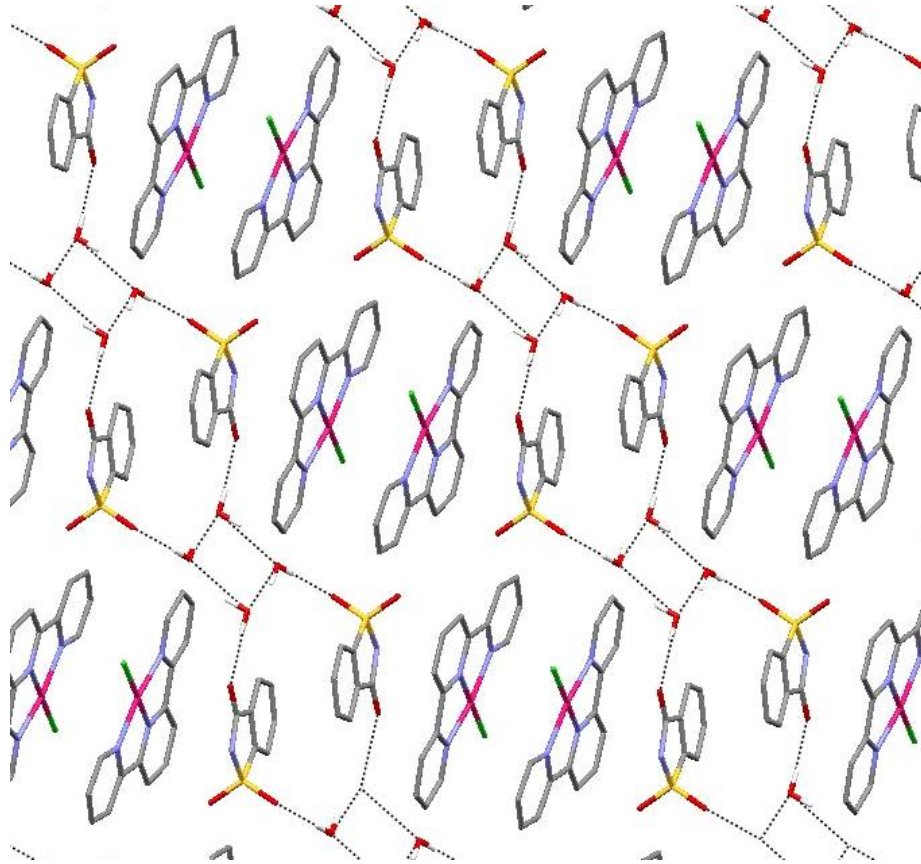
Çizelge 4.60. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

	[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O		
M1–N1	2,029(2)	2,022(2)		
M1–N2	1,933(2)	1,928(2)		
M1–N3	2,024(3)	2,015(2)		
M1–Cl1	2,295(1)	2,3013(7)		
N1–M1–N2	81,08(10)	81,07(9)		
N1–M1–N3	161,83(10)	162,07(9)		
N1–M1–C1	98,81(7)	98,65(7)		
N2–M1–N3	80,75(10)	80,99(9)		
N2–M1–C1	179,35(7)	179,71(7)		
N3–M1–C1	99,35(7)	99,29(7)		
Hidrojen bağları				
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O				
O1W–H11W···O2	0,81(5)	2,01(5)	2,817(3)	171(6)
O2W–H2W···O1	0,82(4)	1,92(2)	2,737(3)	168(5)
O1W–H1W···O2W ⁱ	0,82(5)	1,98(5)	2,762(4)	160(5)
O2W–H21W···O1W ⁱⁱ	0,820(19)	1,98(5)	2,771(4)	161(4)
[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O				
O1W–H1W···O2W	0,82(5)	1,99(2)	2,772(4)	159(5)
O1W–H11W···O3	0,83(4)	1,92(2)	2,748(3)	174(5)
O2W–H2W···O1W ⁱⁱⁱ	0,82(5)	2,01(3)	2,760(5)	152(6)
O2W–H21W···O2 ^{iv}	0,84(5)	1,99(5)	2,808(4)	167(6)

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

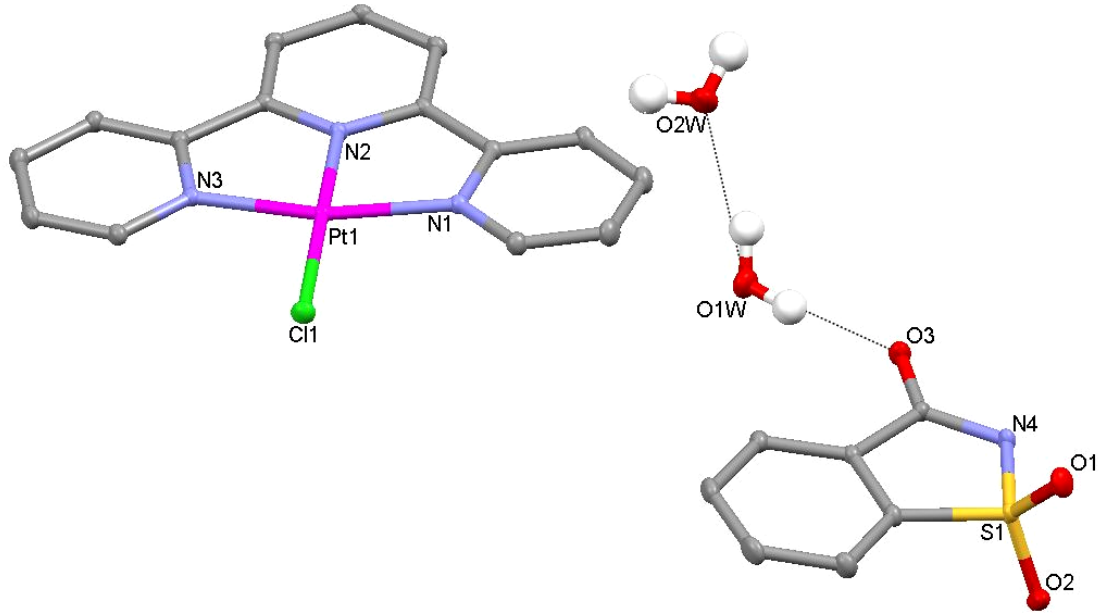
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O molekülleri, komşu moleküllerin terpy fenil halkalarıyla zayıf $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri (halkalar arası uzaklık 3,730(2) Å) ve aralarında 3,4905(3) Å uzaklık

bulunan palladyum(II) iyonları arasındaki Pd-Pd etkileşimleri sonucunda baş-kuyruk (head-to-tail) şeklinde $\{[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}]^+\}_2$ dimerik birimleri oluştururlar (Şekil 4.82). Buna benzer Pd-Pd etkileşimleri $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Intille ve ark. 1973), $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ (Beves ve ark. 2007), $[\text{PdCl}(\text{L})]\text{BF}_4$ (Liu ve ark. 2001), $[\text{Pd}(\text{het})(\text{terpy})]\text{NO}_3$ (het = 2-hidroksietanetiyoat) (Jennette ve ark. 1976) ve $[\text{Pd}(\text{terpy})(2,6\text{-Cl}_2\text{-pcyd})][\text{PF}_6]$ [2,6-Cl₂-pcyd = (2, 6-diklorefenil)siyanamid] (Zhang ve ark. 1993) gibi Pd-terpy komplekslerinde yaygın olarak gözlenmektedir. $\{[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}]^+\}_2$ dimerlerinin her iki yanında tamamlayıcı iyon olarak yer alan sac, terpy halkalarıyla van der Waals bağları ile etkileşmektedir. Terpy ve sac halkalarını içine alan düzlemler arasındaki uzaklık 3,950(2) Å olup aromatik π etkileşimlerinin üst sınırı olan 3,8 Å değerinden biraz büyüktür (Freyburg ve ark. 1979, Bailey ve ark. 1993). Bu birimler su molekülleri ve sac iyonlarını içeren ve Çizelge 4.60'da belirtilen O-H \cdots O hidrojen bağları ile iki boyutlu supramoleküler yapıya dönüşmektedir (Şekil 4.82).



Şekil 4.82. $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin *bc* düzleminde istiflenmesi

[Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin yapısı Şekil 4.83'de görülmektedir ve seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ile hidrojen bağları Çizelge 4.60'da listelenmiştir. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksi, [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksi ile yapısal benzerlik göstermektedir. Platin(II) iyonuna terpy ligandı ve bir kloro ligandı bozulmuş kare düzlem geometri oluşturacak şekilde koordine olmuştur. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin yapısı, [Pt(terpy)Cl]⁺ kationununun Cl⁻ (Sengul 2004), CF₃SO₃⁻ (Yip ve ark. 1993), ClO₄⁻ (Bailey ve ark. 1995) ve [Pt(DMSO)Cl₃]⁻ (Cini ve ark. 2001) gibi tamamlayıcı iyonlarla oluşturduğu moleküllere benzerdir.



Şekil 4.83. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin molekül yapısı

[Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin kristal örgüdeki istiflenmesi [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksine benzer olduğu için şekline burada yer verilmemiştir. Birbirine yakın [Pt(terpy)Cl]⁺ iyonları, $\pi \cdots \pi$ ve Pt–Pt etkileşimleri sonucunda terpy halkaları üzerinden kısmen örtüşürler ve terpy halkaları arasındaki uzaklık 3,757(2) Å, Pt–Pt arası uzaklık ise 3,5137(3) Å'dur. Bulunan Pt–Pt arası uzaklık, daha önce rapor edilen ve 3,39(5) Å olan Cl⁻ (Sengul 2004), 3,329(1) Å olan CF₃SO₃⁻ (Yip ve ark. 1993), 3,269(1) Å olan ClO₄⁻ (Bailey ve ark. 1995), 3,338(1) Å olan [Pt(DMSO)Cl₃]⁻ (Cini ve ark. 2001) moleküllerinde gözlenenenden oldukça

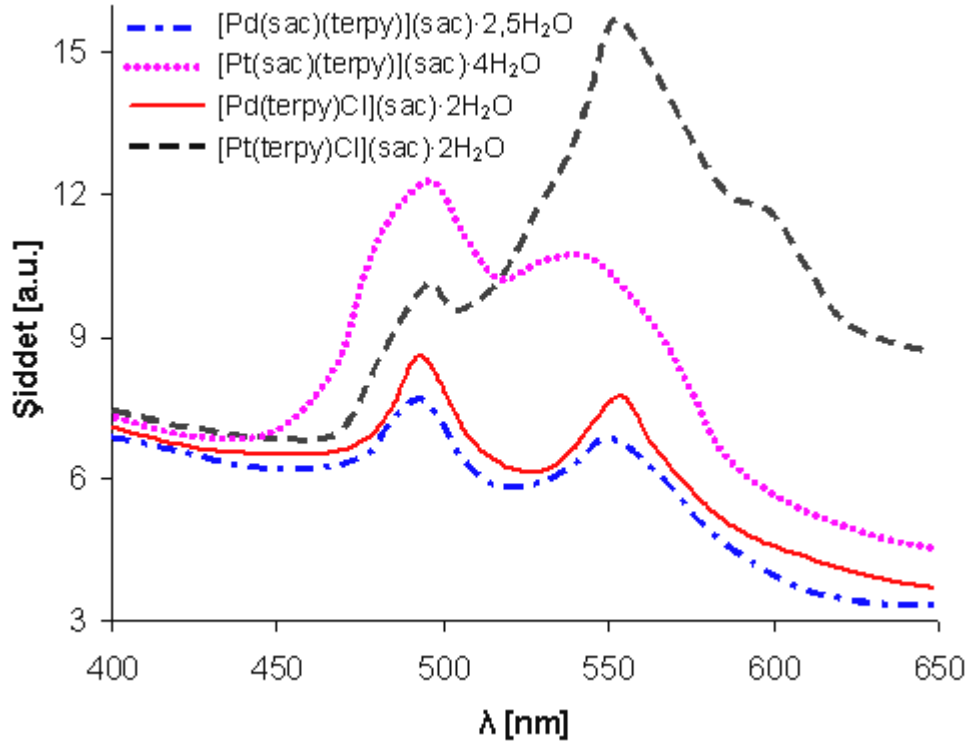
büyüktür. Bunun yanı sıra dimerik birimler arası Cl–Pt···Pt–Cl torsiyon açısı 180° olup, bu değer CF₃SO₃⁻ (Yip ve ark. 1993) ve ClO₄⁻ (Bailey ve ark. 1995) molekülleriyle aynıdır. Pt–Pt arası uzaklık 3,5 Å'dan küçük olduğunda d_{z²}-orbitalleri arasında tam bir örtüşme meydana gelmektedir (Goshe ve ark. 2003) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde platin(II) iyonunun d_{z²}-orbitalleri arasındaki uzaklık değeri bu sınırdadır. Ayrıca Pt···Pt arası uzaklığın 3,5 Å'dan büyük ve π(terpy)–π(terpy) arası uzaklığın 3,8 Å'dan küçük olduğu platin(II)–terpy komplekslerinde π-etkileşimleri baskındır (Maria ve ark. 1987) ve bu nedenle {[Pt(terpy)Cl]⁺}₂ birimleri arasındaki etkileşimler π-π etkileşimleri olarak düşünülmektedir. Ayrıca sac anyonları, su molekülleri ile c eksenini boyunca hidrojen bağı zinciri oluşturmaktadır ve bu zincirler dimerik {[Pt(terpy)Cl]⁺}₂ birimleri ile bir araya gelerek bc düzlemine paralel iki boyutlu bir tabaka meydana getirirler.

4.8.4. Floresans Özellikleri

Terpy ligandı ve komplekslerinin floresans spektrumları katı fazdan alınmıştır ve spektrumlar Şekil 4.84'de gösterilmiştir. Spektrum verileri ise Çizelge 4.61'de listelenmiştir.

Çizelge 4.61. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin floresans spektrum verileri

Bileşik	Uyarılma (λ/nm)	Emisyon (λ/nm)
Terpy	350	456, 532(omuz)
[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H ₂ O	350	490, 548
[Pt(terpy)(sac)](sac)·4H ₂ O	350	498, 532
[Pd(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	350	477, 552
[Pt(terpy)Cl](sac)·2H ₂ O	350	504, 553



Şekil 4.84. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin katı fazdan alınan floresans spektrumları

Terpy ve dört kompleksin katı halden emisyon spektrumları oda sıcaklığında ve 350 nm'de uyarılmaları sonucunda ölçüldü. Terpy'nin emisyon spektrumunda 456 nm'de bir bant ve 532 nm'de omuz şeklinde başka bir bant olmak üzere iki emisyon bandı gözlemlendi. Kompleksler 350 nm'de uyarıldıklarında [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O kompleksinin 490 ve 548 nm'de, [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinin 498 ve 532 nm'de, [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin 497 ve 552 nm'de ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin 504 ve 553 nm'de olmak üzere iki emisyon bandı verdikleri görülmektedir. Bunlar terpy ile karşılaştırıldıklarında, kompleks oluşumu sonucunda bütün emisyon maksimumlarının daha uzun dalga boyuna kaydığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca palladyum(II) komplekslerinin emisyon maksimumlarının şiddetinin platin(II) komplekslerinininkinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Platin(II)-terpy komplekslerinin luminesans özellikleri ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir kısmını düşük sıcaklıklarda çözelti fazından alınan ölçümler oluşturmaktadır

(Bailey ve ark. 1995, Yip ve ark. 1993, Wong ve Yam 2007, Buchner ve ark. 1997, Field ve ark. 2005, Buchner ve ark. 2007). Palladyum(II)-terpy komplekslerinin luminesans özellikleri ile ilgili ise bugüne kadar bir çalışma rapor edilmemiştir. $[Pt(L)(terpy)]^{n+}$ katyonu içeren katı komplekslerin oda sıcaklığında güçlü emisyon verdiği rapor edilmiştir (Yip ve ark. 1993). Diğer yandan $[PtCl(terpy)]^+$ kompleks iyonu çözelti fazında oda sıcaklığında emisyon yapmazken, $Pt \cdots Pt$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinden dolayı katı fazda luminesans özellik göstermektedir (Bailey ve ark. 1995).

Daha önce rapor edilen çalışmalar ışığında 490 ve 504 nm arasında gözlenen yüksek enerjili emisyon bantlarının koordine terpy ligandının $\pi-\pi^*$ geçişinden (Bailey ve ark. 1995, Buchner ve ark. 1997), 532 ve 553 nm aralığındaki düşük enerjili geçişlerin ise metalden liganda yük aktarım (MLCT) geçişlerinden $[Pd(4d)$ veya $Pt(5d) \rightarrow terpy(\pi^*)]$ kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Yip ve ark. 1993).

4.8.5. Termik Özellikleri

$[Pd(terpy)(sac)](sac) \cdot 2,5H_2O$, $[Pt(terpy)(sac)](sac) \cdot 4H_2O$, $[Pd(terpy)Cl](sac) \cdot 2H_2O$ ve $[Pt(terpy)Cl](sac) \cdot 2H_2O$ komplekslerinin TG ve DTA eğrileri Şekil 4.85'de gösterilmektedir ve termik analiz verileri Çizelge 4.62'de listelenmiştir.

$[Pd(terpy)(sac)](sac) \cdot 2,5H_2O$ ve $[Pt(terpy)(sac)](sac) \cdot 4H_2O$ komplekslerinde ilk kütle kaybı basamakları komplekslerin dehidrasyonu ile ilgilidir ve sırasıyla 45-103 °C ve 25-93 °C aralıklarında kristal sularını kaybederler. Palladyum(II) ve platin(II) komplekslerindeki %6,0 ve %7,6'lık kütle kayıpları sırasıyla 2,5 ve 4 mol kristal suya karşılık gelmektedir. Komplekslerin, özellikle $[Pt(terpy)(sac)](sac) \cdot 4H_2O$ kompleksinin, oda sıcaklığından başlayarak su kaybetmesi TGA eğrilerinden açıkça görülmektedir (Şekil 4.85). Komplekslerin neredeyse oda sıcaklığında kristal sularını kaybetmesi, oda sıcaklığında yapılan X-ışını ölçümleri sırasında kristal sularının uzaklaşmasıyla kristal yapının çökmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümler 150 K'de yapılmıştır. Bu sonuç, 150 K'de yapılan X-ışını kristal ölçümlerinde palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin neden sırasıyla dört ve beş mol kristal suyu içerdiğini açıklamaktadır. Anhidrit kompleksler erime noktalarına kadar kararlıdır ve bu durum TG eğrilerinde

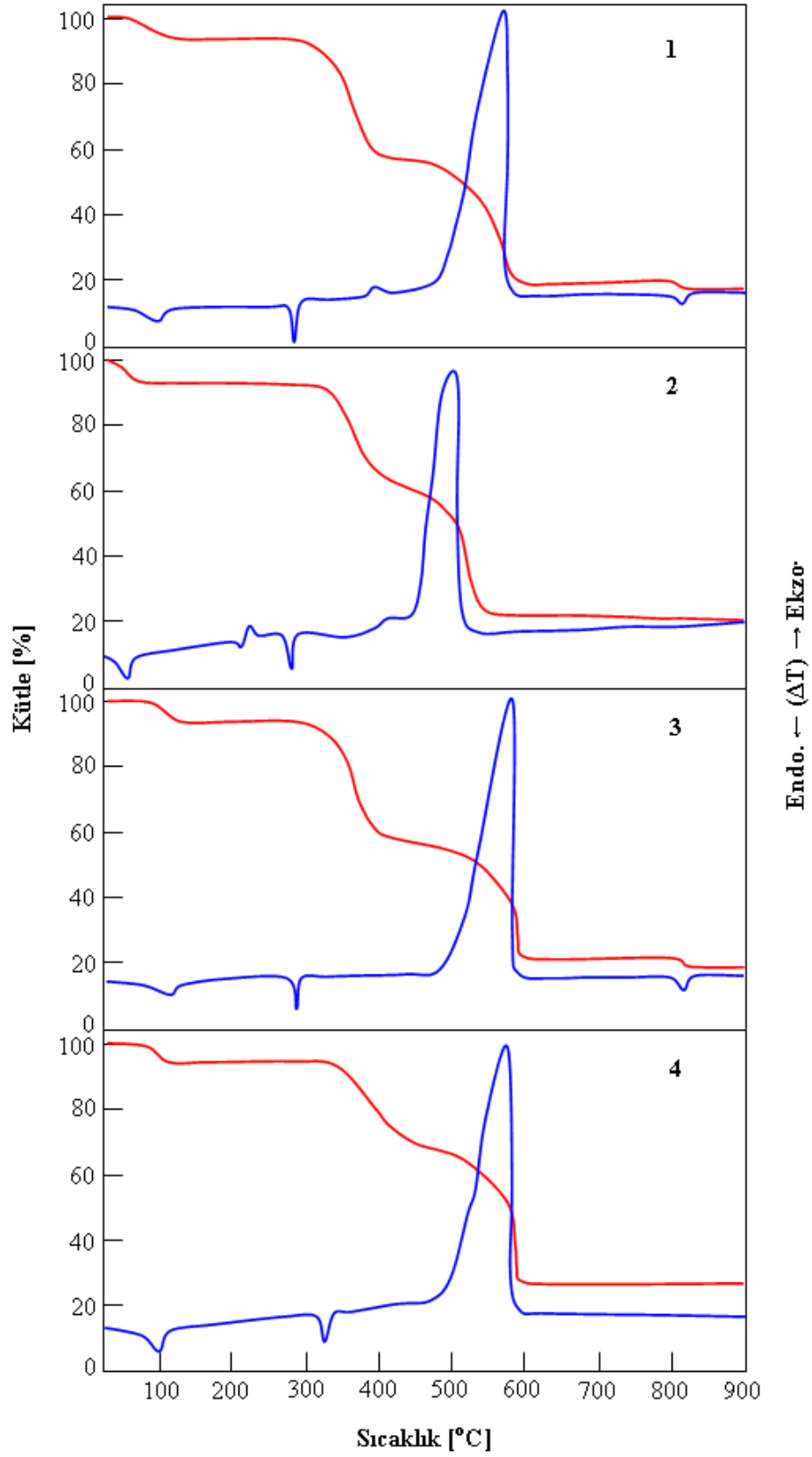
düz bir plato olarak gözlenir. Komplekslerin her ikisi de yaklaşık 280 °C’de erirler ve erime noktaları DTA eğrilerinden keskin birer pik olarak gözlendi. [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksinin DTA eğrisinde 222 °C’de küçük bir ekzotermik pik gözlenmektedir ve bu sıcaklık değerinde faz geçişi olduğu düşünülmektedir. Benzer bir faz geçişinin [Pt(terpy)Cl]Cl·2H₂O kompleksinde 100°C’nin üzerinde gerçekleştiği rapor edilmiştir (Gillard ve ark. 2001).

Çizelge 4.62. 2,2’:6’,2’’-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin termik analiz verileri {[Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O (1), [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O (2), [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O (3) ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O (4)}

	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA _{mak} (°C) ^a	Kütle Kaybı (%) ^b	Kalan madde
1	45-103	91 (+)	6,0 (6,0)	[Pd(terpy)(sac)](sac)
	277-421	280(+)	36,2	
	421-577	565 (-)	38,9	PdO
	797-827	807 (+)	2,4 (2,1)	Pd
2	25-70	54 (+)	7,6 (8,3)	[Pt(terpy)(sac)](sac)
	306-398	278 (+)	27,7	
	398-521	513 (-)	43,2	Pt
3	69-117	113 (+)	5,7 (6,0)	[Pd(terpy)Cl](sac)
	280-466	281 (+)	39,0 (39,3)	[Pd(sac)Cl]
	470-592	582 (-)	34,7 (36,9)	PdO
	796-825	813 (+)	2,5 (2,7)	Pd
4	45-105	96 (+)	5,2 (5,3)	[Pt(terpy)Cl](sac)
	327-455	326 (+)	25,8	
	455-588	577 (-)	40,9	Pt

^a (+) ve (-) Endotermik ve ekzotermik basamakları gösterir.

^b Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.



Şekil 4.85. 2,2':6',2''-Terpiridin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin TG ve DTA eğrileri { $[\text{Pd}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{sac})](\text{sac}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) ve $[\text{Pt}(\text{terpy})\text{Cl}](\text{sac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**)}

Kompleksler eridikten sonra yapıdan önce nötral terpy ligandı ayrılmaya başlar. Terpy'nin tamamen uzaklaşması bitmeden sac'nin bozunması başlamaktadır. DTA eğrisinde gözlenen 270 °C civarındaki endotermik ve palladyum(II) kompleksinde 565 °C, platin(II) kompleksinde ise 514 °C'de gözlenen ekzotermik pikler sırasıyla terpy ve sac'ın bozunmasına aittir. Palladyum(II) kompleksinin bozunması PdO oluşumuyla son bulmaktadır ve 800 °C civarında metalik palladyuma dönüşmektedir. Platin(II) kompleksinde ise PtO oluşmaksızın son ürün olarak metalik platin oluşmaktadır. [Pd(terpy)(sac)](sac)·2,5H₂O ve [Pt(terpy)(sac)](sac)·4H₂O kompleksleri için toplam kütle kaybı sırasıyla % 84,0 (hesap. 85,8) ve % 78,5 (hesap. 77,4)'dir.

[Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O ve [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksleri sırasıyla 69-117 °C ve 45-105 °C aralıklarında kristal sularını kaybederler ve % 5,7 ve % 5,2'lik kütle kayıpları 2 mol kristal suyuna karşılık gelmektedir. Susuz kompleksler erime noktalarına kadar kararlıdır ve sırasıyla 281 ve 326 °C de erirler. [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde 280-466 °C arasında % 39'luk (hesap. 39,3) kütle kaybı ile terpy ligandı uzaklaşmaktadır. Bunu 470 ve 592 °C arasında sac ve klorür iyonlarının uzaklaşması takip eder. Son ürün PdO'tir ve 800 °C civarında metalik palladyuma dönüşmektedir. Toplam kütle kaybı % 81,9 (% 82,1)'dir. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinde, [Pd(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin aksine, terpy ligandının ayrılma basamağı sac ve klorürün ayrılma basamağı ile çakışmaktadır. 326 °C'deki endotermik DTA piki terpy ligandının, 577 °C'deki ekzotermik ve şiddetli pik ise sac ve klorürün bozunmasına karşılık gelmektedir. [Pt(terpy)Cl](sac)·2H₂O kompleksinin termik bozunması 588 °C'de metalik platin kalmasıyla sona erer. Toplam kütle kaybı % 71,9 (% 71,4)'dir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Bu çalışmada piridin ve piridin türevi ligantlar içeren yirmi iki yeni karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sakkarinat (sac) kompleksi sentezlendi ve komplekslerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Görünür bölge spektroskopi teknikleri ve X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.
2. Komplekslerde palladyum(II) ve platin(II) iyonu etrafında ligantların düzenlenmesi beklenildiği gibi kare düzlem geometridir.
3. Komplekslerde sac, palladyum(II) ve platin(II) iyonlarına en yaygın koordinasyon şekli olan negatif yüklü azot atomu üzerinden koordine olmaktadır. Ancak bazı komplekslerde sac, palladyum(II) veya platin(II) iyonuna koordine olmayıp koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak kalmayı tercih etmektedir.
4. Palladyum(II) ve platin(II) iyonlarına ikincil ligant olarak üç dişli ligantlar bağlandığında katyonik kompleksler oluşurken, tek dişli veya çift dişli ligantlar kullanıldığında genel olarak nötral kompleksler meydana gelmektedir.
5. Komplekslerin hepsi yüksek verimde elde edilmiştir ve havaya karşı kararlıdır. Nötral kompleksler genellikle sadece DMSO ve DMF’de çözünürken, katyonik kompleksler başta su olmak üzere genellikle metanol ve etanolde çözünmektedirler.
6. Aromatik halkaya sahip ligantların koordine olduğu palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin floresans çalışmaları, komplekslerin genel olarak ligant içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı oda sıcaklığında zayıf floresans özelliğe sahip olduğunu gösterdi. Zaman zaman bazı komplekslerde yük transfer geçişlerine de rastlanmıştır.
7. Komplekslerin hava atmosferindeki termik bozunma eğrileri incelendiğinde nötral ligantlar ve sac ligandının ard arda bozunma sergilediği ve bazı komplekslerde basamakların ayrılamayacak kadar birbirlerine yakın olduğu belirlendi. Ayrıca palladyum(II) komplekslerinde son bozunma ürünü önce PdO olup, yüksek sıcaklıklarda metalik palladyuma dönüşmektedir. Platin(II) komplekslerinde ise son ürün metalik platindir.
8. Tez çalışmasında tartışılan karışık ligatlı palladyum(II)-sac kompleksleri, bu güne kadar yapısı X-ışınları ile aydınlatılmış ilk palladyum(II)-sac kompleksleridir.

9. Tezde sunulan çalışmalar SCI tarafından taranan aşağıdaki uluslararası dergilerde yayımlanmıştır
- ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Sengul, A., Buyukgungor O. 2010.** Platinum(II) and Palladium(II) Saccharinato Complexes with 2,2':6',2''-Terpyridine: Synthesis, Characterization, Crystal Structures, Photoluminescence and Thermal Studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 438-448.
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Kazak, C. 2010.** Bis(saccharinato)palladium(II) and Platinum(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine: Syntheses, Structures, Spectroscopic, Fluorescent and Thermal Properties. *Polyhedron*, 29: 1285-1290.
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor O. 2010.** Neutral and cationic palladium(II) and platinum(II) complexes of 2,2'-dipyridylamine with saccharinate: Syntheses, structural, spectroscopic, fluorescent and thermal studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 2416-2424.
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Arı, F., Buyukgungor O. Ulukaya, E. 2011.** Synthesis, characterization, structures and cytotoxic activity of palladium(II) and platinum(II) complexes containing bis(2-pyridylmethyl)amine and saccharinate. *Polyhedron*, 30: 114-122.
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2011.** Palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes containing pyridine and 3-acetylpyridine: Synthesis, crystal structures, fluorescence and thermal properties. *Polyhedron*, 30: 1968-1974.
10. Tezde sunulan çalışmaların bir kısmı aşağıdaki ulusal kongrelerde sözel veya poster bildiri olarak sunulmuştur.
- ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T., Sengul, A.** Terpiridin içeren platin(II) ve paladyum(II) sakkarinato komplekslerinin sentezi ve özellikleri. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Doğu Akdeniz Üniversitesi, 6-10 Ekim 2008, Magusa / KKTC, ANP034. (Poster Bildiri)
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T.** Terpiridin-Pt(II) ve Pd(II) sakkarin komplekslerinin sentezi, kristal yapıları, termik ve fluoresans özellikleri. *II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Fırat Üniversitesi, 16-19 Mayıs 2009, Elazığ, S 7. (Sözel Bildiri)
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T.** 2,2'-Dipiridilamin içeren Pt(II) ve Pd(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi, kristal yapıları, termik ve fluoresans özellikleri. *24. Ulusal Kimya Kongresi*, Karaelmas Üniversitesi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak,

İP035. (Poster Bildiri)

- ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T.** Bis(2-piridilmetil)amin içeren Pd(II) ve Pt(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi. *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Onsekiz Mart Üniversitesi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale. (Poster Bildiri)
 - ▶ **Icel, C., Guney, E., Yilmaz, V.T.** Piridin varlığındaki palladyum(II) ve platin(II) sakkarinat komplekslerinin sentezi, kristal yapıları, termik ve floresans özellikleri. *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Onsekiz Mart Üniversitesi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale. (Poster Bildiri)
 - ▶ **Guney, E., Yilmaz, V.T.** Bis(sakkarinato)(2,2'-bipiridin)palladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentezi, kristal yapıları ve özellikleri. *III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Onsekiz Mart Üniversitesi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale. (Poster Bildiri)
11. Bu çalışmada sentezlenen komplekslerden özellikle suda çözünenlerinin anti-kanser özellikleri (sitotoksik etkileri) UÜ Tıp Fakültesi Biyokimya ABD'de incelenmiştir. Her ne kadar bu çalışmaların ayrıntıları tez dışında tutulmuş ise de biyokimyasal çalışmaların sonuçlarının burada belirtilmesi sentezlenen komplekslerin uygulama alanlarının gösterilmesi açısından uygun görülmüştür.
- ▶ Bpma içeren komplekslerin sitotoksik etkileri, A549 (akciğer kanser hücresi), C6 (glioma beyin kanser hücresi) ve CHO (normal hücre) hücre türlerine karşı test edilmiş ve özellikle [Pd(bpma)Cl](sac)-2H₂O kompleksinin cisplatine yakın bir sitotoksik aktivite gösterdiği saptanmıştır.
 - ▶ Terpy içeren komplekslerin sitotoksik etkileri, PC3 (prostat kanser hücresi), A549 (küçük hücreli olmayan akciğer kanser hücresi), H460 (küçük hücreli olmayan akciğer kanser hücresi), MCF7 (meme kanser hücresi), ADRRES (yumurtalık karsinomu), SF268 (beyin karsinomu) ve HCT116 (kolon kanser hücresi) olmak üzere toplam yedi farklı kanser hücre türlerine karşı piyasada ticari olarak bulunan cisplatin, okzaliplatin ve karboplatinle karşılaştırmalı olarak test edilmiş, özellikle palladyum(II) komplekslerinin her üç ticari platin(II) komplekslerinden daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Bu komplekslerin özellikle ADRRES (yumurtalık karsinomu) hücresine karşı sitotoksik aktiviteleri oldukça yüksek bulunmuştur. Bu çalışmaların sonuçları aşağıdaki dergilerde yayına kabul edilmiştir.

Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Ikitimur, E.I., Guney, E., Yilmaz, V.T., 2011. Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, (DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.07.055; Yayına kabul edildi ve basımda).

Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Guney, E., Sakellaridis, N., Yilmaz, V.T., 2011. Cell death-inducing effect of novel palladium(II) and platinum(II) complexes on non-small cell lung cancer cells in vitro. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, (DOI: 10.1007/s00432-011-1021-1; Yayına kabul edildi ve basımda).

- 12.** Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak şunlar önerilebilir:
- ▶ Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen komplekslerin tek kristalleri elde edilerek yapıları X-ışınları ile aydınlatılabilir.
 - ▶ Özellikle yüksek sitotoksik etki gösteren kompleksler için ileri test ve klinik araştırmalar yapılabilir.
 - ▶ Palladyum(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri araştırılabilir.
 - ▶ Literatürde karışık ligantlı palladyum(II) ve platin(II)-sac bileşiklerine çok az rastlanmaktadır. Palladyum(II) ve platin(II) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilecek yumuşak baz sınıfına giren pek çok değişik ligant seçilerek çalışmalara devam edilebilir.

KAYNAKLAR

Ager, D.J., Pantaleone, D.P., Henderson, S.A., Katritzky A.R., Prakash, I., Walters, D.E. 1998. Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners. *Angewandte Chemie International Edition*, 37: 1802-1817.

Akaza, H., Togashi, M., Nishio, Y., Miki, T., Kotake, T., Matsumura, Y., Yoshida, O., Aso, Y. 1992. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 31(3): 187-192.

Allan, S.G., Smyth, J.F. 1986. Small intestinal mucosal toxicity of cis-platinum comparison of toxicity with platinum analogues and dexamethasone. *British Journal of Cancer*, 53: 355-360.

Amundsen, A.R., Stern, E.W. 1986. Bis(thiocyanato)palladium(II) complexes. *United States Patent*, 4578491.

Anderson, J., Deskins, B. 1995. *The Nutrition Bible*, William Morrow and Company, New York, Pp: 476.

Annibale, G., Brandolisio, M., Pitteri, B. 1995. New routes for the synthesis of chloro(diethylenetriamine)platinum(II)chloride and chloro(2,2':6',2"-terpyridine)platinum(II) chloride dihydrate. *Polyhedron*, 14: 451-453.

Antonioli, B., Bray, D.J., Clegg, J.K., Gloe, K., Gloe, K., Jager, A., Jolliffe, K.A., Kataeva, O., Lindoy, L.F., Steel, P.J., Sumbly, C.J., Wenzel, M. 2008. Interaction of copper(II) and palladium(II) with linked 2,2'-dipyridylamine derivatives: Synthetic and structural studies. *Polyhedron*, 27(13): 2889-2898.

Aris, S.M., Farrell, N.P. 2009. Towards antitumor active trans-platinum compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (10): 1293-1302.

Bailey, J.A., Catalano, V.J., Gray, H.B. 1993. A monodentate 1,3-diphenyl-2-triazeno terpyridineplatinum(II) complex. *Acta Crystallographica Section C*, 49: 1598-1602.

Bailey, J.A., Hill, M.G., Marsh, R.E., Miskowski, V.M., Schaefer, W.P., Gray, H.B. 1995. Electronic spectroscopy of chloro(terpyridine)platinum(II). *Inorganic Chemistry*, 34: 4591-4599.

Baran, E.J., Yilmaz V.T. 2006. Metal complexes of saccharin. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 1981-1999.

Bell, R.P., Higginson, W.C.E. 1949. The catalyzed dehydration of acetaldehyde hydrate, and the effect of structure on the velocity of protolytic reactions. *Proceedings of the Royal Society A: Biological Sciences*, 197: 141-159.

Beves, J.E., Constable, E.C., Housecroft, C.E., Neuburger, M., Schaffner, S. 2007. A palladium(II) complex of 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine: Lattice control through an interplay of stacking and hydrogen bonding effects. *Inorganic Chemistry Communications*, 10: 1185-1188.

Beves, J.E., Constable, E.C., Housecroft, C.E., Neuburger, M., Schaffner, S. 2008. A pyrazolyl-terminated 2,2':6',2''-terpyridine ligand: Iron(II), ruthenium(II) and palladium(II) complexes of 4'-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-2,2':6',2''-terpyridine. *Polyhedron*, 27: 2395-2401.

Bose, D., Rahaman, Sk.H., Mostafa, G., Walsh, R.D.B., Zaworotko, M.J., Ghosh, B.K. 2004. Synthesis, structure and properties of $[\text{Zn}(\text{DPA})(\text{N}_3)_2]$ and $[\text{Zn}(\text{DPA})(\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2]$ (DPA=2,2'-dipyridylamin): Composition tailored architectures. *Polyhedron*, 23: 545-552.

Bose, D., Mostafa, G., Fun, H.-K., Ghosh, B.K. 2005. The Mn(II)-2,2'-dipyridylamine-pseudohalide system: Synthesis, crystal structure and luminescence behaviour of $[\text{Mn}(\text{DPA})_2(\text{X})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Mn}(\text{DPA})_2(\text{X})(\text{OH}_2)]\text{ClO}_4$ (DPA = 2,2'-dipyridylamine; X = N_3^- , NCO^-). *Polyhedron*, 24: 747-758.

Buchner, R., Field, J.S., Haines, R.J., Cunningham, C.T., McMillin, D.R. 1997. Luminescence properties of salts of the $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ and $[\text{Pt}(\text{trpy})(\text{MeCN})]^{2+}$ chromophores: Crystal Structure of $[\text{Pt}(\text{trpy})(\text{MeCN})](\text{SbF}_6)_2$. *Inorganic Chemistry*, 36: 3952-3956.

Buchner, R., Field, J.S., Haines, R.J., Ledwaba, L.P., McGuire, R.Jr., McMillin, D.R., Munro, O.Q. 2007. Synthesis, crystal structure and solid state photoluminescence of $[\text{Pt}(\text{trpy})(\text{CCPh})]\text{SbF}_6$ (trpy=2,2':6',2''-terpyridine). *Inorganica Chimica Acta*, 360: 1633-1638.

Bugarcic, Z.D., Liehr, G., Van Eldik, R. 2002. Kinetics and mechanism of the reaction of chelated Pd(II) complexes with thiols in acidic aqueous solution. Synthesis and crystal structure of $[\text{Pd}(\text{bpma})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bpma = bis(2-pyridylmethyl)amine). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 951-956.

Burgos, M., Crespo, O., Gimeno, M.C., Jones, P.G., Laguna, A. 2003. Gold, silver and palladium complexes with the 2,2-dipyridylamine ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2170-2174.

Caires, A.C.F. 2007. Recent advances involving palladium(II) complexes for the cancer therapy. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 7(5): 484-491(8).

Calvert, A.H., Harland, S.J., Newell, D.R., Siddik, Z.H., Jones, A.C., McElwain, T.J., Raju, S., Wiltshaw, E., Smith, I.E., Baker, J.M., Peckham, M.J., Harrap, K.R. 1982. Early clinical studies with cis-diammine-1,1-cyclobutane dicarboxylate platinum II. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 9(3): 140-147.

Castellano, F.N., Pomestchenko, I.E., Shikhova, E., Hua, F., Muro, M.L., Rajapakse, N. 2006. Photophysics in bipyridyl and terpyridyl platinum(II) acetylides. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 1819-1828.

Cavicchioli, M., Massabni, A.C., Castellano, E.E., Sabe, L.P.B., Costa-Neto, C.M. 2007. Synthesis and X-ray structure of the dinuclear platinum(II) complex with saccharin $\{K[Pt(sac)_3(H_2O)] \cdot H_2O\}_2$: Studies on its antiproliferative activity in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, 360: 3055-3060.

Chaloner, P.A. 1986. Palladium and platinum. *Coordination Chemistry Reviews*, 72: 1-195.

Chattopadhyay, P., Sinha, C. 1997. Synthesis and spectroscopic studies of 2,2'-dipyridylamine complexes of La(III), Ce(III), Pr(III), Th(IV), UO₂(VI) and a peroxo derivative of UO₂(VI). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27: 997-1007.

Choi, K-Y., Kim, B-R., Ko, J. 2007. Synthesis, properties, and crystal structures of copper(II) di-(2-picoly)amine complexes containing inorganic salts. *Journal of Chemical Crystallography*, 37: 847-852.

Cini, R., Donati, A., Giannettoni, R. 2001. Synthesis and structural characterization of chloro(2,2';6',2''-terpyridine)platinum(II) trichloro(dimethylsulfoxide)platinate(II). Density functional analysis of model molecules. *Inorganica Chimica Acta*, 315: 73-80.

Clare, B.R., McInnes, C.S., Blackman, A.G. 2005. Bis(2,2'-bipyridine κ^2N,N')platinum(II) bis(perchlorate). *Acta Crystallographica Section E*, E61: m2042-m2043.

Clark, H.C., Manzer, L.E. 1973. Reactions of (π -1,5-cyclooctadiene) organoplatinum(II) compounds and the synthesis of perfluoroalkylplatinum complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 59: 411-428.

Cohen, S.M., Garland, E.M., Cano, M., St. John, M.K., Khanchab, K., Wehner, J.M., Arnold, L. 1995. Effects of sodium ascorbate, sodium saccharin and ammonium chloride on the male rat urinary bladder. *Carcinogenesis*, 16: 2743-2750.

Colamarino, P., Orioli, P.L. 1975. Crystal and molecular structures of cis- and trans-dichlorobispyridine-platinum(II). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1656-1659.

Collision, D., Mabbs, F.E., McInnes, E.J.L., Taylor, K.J., Welch, A.J., Yellowless, L.J. 1996. Electrochemical and spectroelectrochemical studies on platinum complexes containing 2,2-bipyridine. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 329-334.

Connick, W.B., Henling, L.M., Marsh, R.E., Gray, H.B. 1996. Emission spectroscopic properties of the red form of dichloro(2,2'-bipyridine)platinum(II). Role of intermolecular stacking interactions. *Inorganic Chemistry*, 35: 6261-6265.

Cummings, S.D. 2009. Platinum complexes of terpyridine: Synthesis, structure and reactivity. *Coordination Chemistry Reviews*, 253: 449-478.

Drew, D., Doyle, J.R. 1972. Palladium compounds. *Inorganic Synthesis*, 13: 52-55.

Drew, M.G.B., Riedl, M.J., Rodgers, J. 1972. Crystal and molecular structure of chloro{methyl-di-[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]amine}palladium(II) chloride. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2: 234-237.

Durig, J.R., Mitchell, B.R., Sink, D.W., Willis Jr, J.N., Wilson, A.S. 1967. Far infrared spectra of palladium compounds—II pyridine and 2,2'-bipyridyl complexes of palladium (II) and platinum (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23(4): 1121-1135.

Eryazici, I., Moorefield, C.N., Newkome, G.R. 2008. Square-planar Pd(II), Pt(II) and Au(III) terpyridine complexes: Their syntheses, physical properties, supramolecular constructs, and biomedical activities. *Chemical Reviews*, 108: 1834-95.

Evans, R.C., Douglas, P., Winscom, C.J. 2006. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 2093-2126.

Falvello, L.R., Gadre, R., Miqueleiz, E.M., Milagros T., Urriolabeitia, E.P. 1997. Evidence of C---H activation of acetone by a platinum(II) complex. Synthesis and structural characterization of [Pt(CH₂COCH₃)Cl(bipy)] (bipy = 2,2'-bipyridyl). *Inorganica Chimica Acta*, 264: 297-303.

Fedotova, T.N., Minacheva, L.Kh., Kuznetsova, G.N. 2003. Formation of new platinum blues by the reaction of platinum(III) acetamidate chloride [Pt₂(μ-NHCOCH₃)₄Cl₂] with 2,2'-bipyridyl: The crystal structure of [Pt(Bipy)₂(CF₃SO₃)₂]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 48: 351-358.

Field, J.S., Haines, R.J., McMillin, D.R., Munro, O.Q., Summerton, G.C. 2005. Synthesis and luminescence properties of [Pt{4'-(Np1)-trpy}(CCPh)]SbF₆ and [Pt{4'-(Np1)-trpy}{CC(CH₂)₂CH₃}]SbF₆ [4'-(Np1)-trpy = 4'-(1-naphthyl)-2,2':6',2''-terpyridine]. *Inorganica Chimica Acta*, 358: 4567-4570.

Freyburg, D.P., Robins, J.L., Raymon, K.N., Smart, J.C. 1979. Crystal and molecular structures of decamethylmanganocene and decamethylferrocene. Static Jahn-Teller distortion in a metallocene. *Journal of the American Chemical Society*, 101: 892-897.

Gao, E.J., Yin, H.X., Zhu, M.C., Sun, Y.G., Gu, X.F., Wu, Q., Ren, L.X. 2008. Study on the interaction of a palladium complex with DNA. *Journal of Structural Chemistry*, 49: 1048-1054.

Gameiro, A.M.F., Gillard, R.D., Rees, N.H., Schulte, J., Sengul, A. 2001. The formation and properties in solution of the 1:1 adducts of bis(2,2'-bipyridine)platinum(II) and related ions with hydroxide. *Croatica Chemica Acta*, 74: 641-665.

Garoufis, A., Hadjikakou, S.K., Hadjiiliadis, N. 2009. Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 253: 1384-1397.

Garoufis, A., Hadjikakou, S.K., Hadjiiliadis, N. 2005. ⁴⁶Pd The use of palladium complexes in medicine: Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: The use of metals in medicine, Ed.: Gielen, M., Tiekink, E.R.T., John Wiley & Sons, Ltd.in, pp: 399-419.

Gidney, P.M., Gillard, R.D., Heaton, B.T. 1973. Solvent effects on the electronic spectra of some 2,2'-bipyridyl palladium(II) and platinum(II) complexes. *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, 132-134.

Gillard, R.D., Sengul, A., Oldroyd, A. 2001. Dimorphism in a 2,2',2''-terpyridyl compound. *Transition Metal Chemistry*, 26: 339-344.

Gong, Y.-Q., Cheng, Y.-F., Gu, J.-M., Hu, X.-R. 1997. Synthesis and characterization of n-benzoyl-dl-alpha-valinato complexes of palladium(II), platinum(II). Crystal structure of a complex with deprotonated nitrogen coordinating to the palladium(II). *Polyhedron*, 16: 3743-3746.

Goshe, A.J., Steele, I.M., Bosnich, B. 2003. Supramolecular recognition. Terpyridyl palladium and platinum molecular clefts and their association with planar platinum complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 125: 444-451.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2010. A three-dimensional silver(I) coordination polymer involving a new bridging mode of saccharinate. *Inorganic Chemistry Communications*, 13: 563-567.

Hazell, A., Simonsen, O., Wernberg, O. 1986. Complexes of 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,10-phenanthroline (phen) with platinum(II). Structures of [Pt^{II}(bpy)_{1.3}(phen)_{0.7}](NO₃)₂·0.3H₂O and [Pt^{II}(bpy)₂](NO₃)₂·H₂O. *Acta Crystallographica Section C*, 42: 1707-1711.

Hazell, A., McKenzie, C.J., Nielsen, L.P. 1998. Mono-, di- and poly-nuclear transition-metal complexes of a bis(tridentate) ligand: towards p-phenylenediamine-bridged co-ordination polymers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 11: 1751-1756.

Henderson, W., Nicholson, B.K., McCaffrey, L.J. 1999. Platinum(II) and palladium(II) saccharinate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 285: 145-148.

Henderson, W., Oliver, A.G., Rickard, C.E.F., Baker, L.J. 1999. Platina- and palladalactam complexes derived from 2-benzoylacetanilide; Syntheses and X-ray structure of [Pd{NPhC(O)CHC(O)Ph}(bipy)]·CH₂Cl₂. *Inorganica Chimica Acta*, 292: 260-265.

Henderson, W., Nicholson, B.K., Chung, D.C. 2002. Bis[μ-bis(diphenylphosphino)methane-κ²P:P']-bis[(saccharinato-κN)palladium(I)] dichloromethane solvate. *Acta Crystallographica Section E*, 58: 432–433.

Higby, D.J., Wallace, H.J., Albert, D.J., Holland, J.F. 1974. Diaminodichloroplatinum: A phase I study showing responses in testicular and other tumors. *Cancer*, 33(5): 1219-1225.

Ho, K.-Y., Yu, W.-Y., Cheung, K.-K., Che, C.-M. 1998. A blue photoluminescent [Zn(L)(CN)₂] (L = 2,2'-dipyridylamine) material with a supramolecular one-dimensional chain structure. *Chemical Communications*, 2101-2102.

Icbudak, H., Yilmaz, V.T., Olmez, H. 1998. Thermal studies on solid complexes of saccharin with divalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis*, 53: 843-854.

Intille, G.M., Pfluger, C.E., Baker, W.A. 1973. Crystal and molecular structure of chloro(2,2',2''-terpyridine)palladium(II)chloride dihydrate, C₁₅H₁₅Cl₂N₃O₂Pd. *Journal of Molecular Structure*, 3: 47-54.

Jennette, K.W., Gill, J.T., Sadownick, J.A., Lippard, S.J. 1976. Metallointercalation reagents. Synthesis, characterization, and structural properties of thiolato(2,2',2''-terpyridine)platinum(II) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 98: 6159-6168.

Kauffman, G.B., Thompson, R.J. 1963. cis- and trans-Dichloro(dipyridine)-platinum(II). *Inorganic Syntheses*, 7: 249–253.

Kirin, S.I., Wheyhermuller, T., Merz, K., Metzler-Nolte, N. 2007. The X-ray single crystal structures of an acid-functionalized bis(2-picolyl)amine (bpa) ligand with palladium(II) and zinc(II) display different intermolecular interactions around the common (H₂O)₂(anion)₂ motif. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633: 2706-2710.

Kostova, I. 2006. Platinum complexes as anticancer agents. *Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery*, 1: 1-22.

Kubiak, M., Kuduk-Jaworska, J. 1986. Structure of cis-dichlorobis(4-vinylpyridine)platinum(II). *Acta Crystallographica Section C*, 42: 1703-1705.

Kumara, R.N.S.C., Raj, I.V.P., Sudalai, A. 2007. Sulfonamide- and hydrazine- based palladium catalysts: Stable and efficient catalysts for C–C coupling reactions in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 269: 218-224.

Kukushkin, Y.N., Sedova, G.N., Pyzhova, L.Y., Vlasova, R.A., Garnovskii, A.D. 1979. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 24: 1257-1261.

Lai, S.-W., Cheung, T.-C., Chan, M.C.W., Cheung, K.-K., Peng, S.-M., Che, C.-M. 2000. Luminescent mononuclear and binuclear cyclometalated palladium(II) complexes of 6-phenyl-2,2'-bipyridines: Spectroscopic and structural comparisons with platinum(II) analogues. *Inorganic Chemistry*, 39: 255-262.

Lee, H.M., Liao, C.-Y. 2008. A new monoclinic polymorph of transdichlorodipyridinepalladium(II). *Acta Crystallographica Section E*, E64: m1447-m1454.

Li, D., Liu, D. 2004. Crystal structure of cis-dichloro(2,2'-dipyridylamine)-platinum(II). *Crystal Research and Crystal Technology*, 39: 359-362.

Liao, C.-Y., Lee, H.M. 2006. trans-Dichlorodipyridinepalladium(II). *Acta Crystallographica Section E*, E62: m680-m681.

Liu, X., McInnes, E.J.L., Kilner, C.A., Pett, M.T., Halcrow, M.A. 2001. Metal complexes of 4'-(3-phenylpropoxy)-2,2':6',2''-terpyridine and 4'-(3-propoxy)-2,2':6',2''-terpyridine. *Polyhedron*, 20:2889-2900.

Maria, E., Ratilla, A., Brothers, H.M., Kostic, N.M. 1987. A transition-metal chromophore as a new, sensitive spectroscopic tag for proteins. Selective covalent labeling of histidine residues in cytochromes c with chloro(2,2':6'2''-terpyridine)platinum(II) chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 109: 4592-4599.

Martinez, A., Lorenzo, J.L., Prieto, M.J., Bardia, M.F., Solans, X., Aviles, F.X., Moreno, V. 2007. Influence of the position of substituents in the cytotoxic activity of *trans* platinum complexes with hydroxymethyl pyridines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15: 969-979.

McCormick, B.J., Jaynes, J.E.N., Kaplan, R.I., Clark, H.C., Ruddick, J.D. 1972. Dichloro(ethylenediamine)palladium(II) and (2,2'-bipyridine)dichloropalladium (II). *Inorganic Synthesis*, 13: 216-218.

McDermott, J.X., White, J.F., Whitesides, G.M. 1976. Thermal decomposition of bis(phosphine)platinum(II) metallocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 98: 6521-6528.

McInnes, E.J.L., Farley, R.D., Rowlands, C.C., Welch, A.J., Rovatti, L., Yellowlees, L.J. 1999. On the electronic structure of $[\text{Pt}(4,4\text{-X}_2\text{-bipy})\text{Cl}_2]^{0/-/2-}$: an electrochemical and spectroscopic (UV/Vis, EPR, ENDOR) study. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 4203-4208.

Morgan, G.T., Burstall, F.H. 1934. Researches on residual affinity and co-ordination. Part XXXIV. 2:2'-dipyridyl platinum salts. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 965-971.

Morgan, G.T., Burstall, F.H. 1934. Researches on residual affinity and co-ordination. Part XXXV. 2:2':2''-tripyridylplatinum salts. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1498-1500.

M-Torshizi, H., I-Moghaddam, M., Divsalar, A., Saboury, A.A. 2008. 2,2'-Bipyridinebutyldithiocarbamatoplatinum(II) and palladium(II) complexes: Synthesis, characterization, cytotoxicity, and rich DNA-binding studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16: 9616-9625.

Mureinik, R.J., Bidani, M. 1977. Terpyridyl complexes of platinum(II). *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 13: 625-629.

Myers, R.L. 2007. The 100 most important chemical compounds: A reference guide. Greenwood Press, Westport, Connecticut, London, 355 pp.

Nagy, Z., Fabian, I., Benyei, A., Sovago I. 2003. Thermodynamic, kinetic and structural studies on the mixed ligand complexes of palladium(II) with tridentate and monodentate ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 94: 291-299.

Newkome, G.R. 1986. Certain polycyclo-palladium-bipyridine complexes having anti-tumor activity. *United States Patent*, 4598073.

Osborn, R.S., Rogers, D. 1974. Crystal structure of the red form of 2,2'-bipyridyldichloroplatinum(II). *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1002-1004.

Park, B.K., Eom, G.H., Kim, S.H., Kwak, H., Yoo, S.M., Lee, Y.J., Kim, C., Kim, S.-J., Kim, Y. 2010. Construction of Cd(II) compounds with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Anion effect, catalytic activities and luminescence. *Polyhedron*, 29: 773-786.

Paw, W., Cummings, S.D., Mansour, M.A., Connick, W.B., Geiger, D.K., Eisenberg, R. 1998. Luminescent platinum complexes: Tuning and using the excited state. *Coordination Chemistry Reviews*, 171: 125-150.

Pearson, R.G. 1967. Hard and soft acids and bases. *Chemistry in Britain*, 3: 103-107.

Petrovic, D., Stojimirovic, B., Petrovic, B., Bugarcic, Z.M., Bulgarcic, Z.D. 2007. Studies of interactions between platinum(II) complexes and some biologically relevant molecules. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15: 4203-4211.

Pitteri, B., Marangoni, G., Cattalini, L., Visentin, F., Bertolasi, V., Gilli, P. 2001. The role of the non-participating groups in substitution reactions at cationic Pt(II) complexes containing tridentate chelating nitrogen donors. Crystal structure of {Pt[bis(2-pyridylmethyl)amine](py)}(CF₃SO₃)₂. *Polyhedron*, 20: 869-880.

Pitteri, B., Annibale, G., Marangoni, G., Bertolasi, V., Ferretti, V. 2002. Base hydrolysis kinetics and equilibria of [bis(2-pyridylmethyl)amine]chloroplatinum(II) and crystal and molecular structures of [Pt(bpma)Cl]Cl·H₂O and [Pt(bpma)(OH₂)](ClO₄)₂·2H₂O. *Polyhedron*, 21: 2283-2291.

Rakic, G.M., Grguric-Sipka, S., KaluCerovic, G.N., Gomez-Ruiz, S., Bjelogrljic, S.K., Radulovic, S.S., Tesic, Z.L. 2009. Novel trans-dichloridoplatinum(II) complexes with 3- and 4-acetylpyridine: Synthesis, characterization, DFT calculations and cytotoxicity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(5) :1921-1925.

Rauterkus, M.J., Fakih, S., Mock, C., Puscasu, I., Krebs, B. 2003. Cisplatin analogues with 2,2'-dipyridylamine ligands and their reactions with DNA model nucleobases. *Inorganica Chimica Acta*, 350: 355-365.

Robert, C.G., Nabors, L.O. 1991. Alternative sweeteners. 2nd ed. Marcel Dekker, New York, pp: 560.

Reedijk, J. 2009. Platinum anticancer coordination compounds: Study of DNA binding inspires new drug design. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(10): 1303-1312.

Rosenberg, B., VanCamp, L., Krigas, T. 1965. Inhibition of cell division in escherichia coli by electrolysis product from a platinum electrode. *Nature*, 205: 698-699.

Rosenberg, B., VanCamp, L., Trosko, J.E., Mansour, V.H. 1969. Platinum compounds: A new class of potent antitumour agents. *Nature*, 222: 385-386.

Rosenberg, B., Gill, D.S. 1986. Palladium anti-cancer complexes. *United States Patent*, 4584316.

Rotondo, A., Brunoa, G., Cusumano, M., Rotondo, E. 2009. NMR characterization, dynamics and crystal structure of [2,2'-dipyridyl(bis-pyridine) palladium(II)]²⁺ and related cations. *Inorganica Chimica Acta*, 362: 4767-4773.

Roundhill, D.M. 1970. Reaction of imides with some zerovalent platinum and palladium complexes. *Inorganic Chemistry*, 9: 254-258.

Sakai, K., Akiyama, N., Mizota, M. 2003. Bis(2-aminopyridine)(2,2'-bipyridine)platinum(II) dinitrate dihydrate. *Acta Crystallographica Section E*, E59: m459-m461.

Sakai, K., Yokoyama, Y., Masaoka, S. 2007. cis-Dichlorobis(4-methylpyridine-kN)platinum(II). *Acta Crystallographica Section E*, E63: m97-m99.

Schmahl, D. 1983. Studies of the possible carcinogenic effect on rats of cyclamate, saccharin, cyclohexylamine, a product of their metabolism and the ortho-toluene sulfonamide admixture. *Ekspierimentalnaya Onkologiya*, 5: 21-23.

Schmahl, D., Habs, M. 1984. Investigations on the carcinogenicity of the artificial sweeteners sodium cyclamate and sodium saccharin in rats in a 2-generation experiment. *Arzneimittel-Forschung/Drug Research*, 34: 604-606.

Sengul, A. 1998. Studies of complex compounds of N-heterocycles with platinum(II). (Ph.D. Thesis), Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Wales, Cardiff.

Sengul, A. 2004. Crystal and molecular structure of the yellow form of chloro(2,2':6',2''-terpyridine)platinum(II)chloride dihydrate, [Pt(terpy)Cl]Cl·2H₂O]. *Turkish Journal of Chemistry*, 28: 667-672.

Sengul, A. 2005. The Crystal and molecular structure of new hydrogen dinitrate of nitrate(2,2',2''-terpyridyl)platinum(II) ion, [Pt(terpy)ONO₂][H(ONO₂)₂]. *Turkish Journal of Chemistry*, 29: 571-578.

Shavaleev, N.M., Davies, E.S., Adams, H., Best, J., Weinstein, J.A. 2008. Platinum(II) diimine complexes with catecholate ligands bearing imide electron-acceptor groups: Synthesis, crystal structures, (spectro)electrochemical and EPR studies, and electronic structure. *Inorganic Chemistry*, 47: 1532-1547.

Shemsi, A.M., El Ali, B., Ziq, K.A., Morsy, M., Kene, T.D., Decurtins, S., Fettouhi, M. 2007. Mixed-ligand platinum and palladium complexes based on dinitrogen chelating ligands and a pyridine bearing the nitronylnitroxide radical. *Inorganic Chemistry Communications*, 10: 1355-1359.

Spotswood, T.McL., Tanzer, C.I. 1967. N.M.R. spectra and stereochemistry of the bipyridyls. III. 2,2'-bipyridyl and dimethyl derivatives, 3,3'-bipyridyl, and 4,4'-bipyridyl. *Australian Journal of Chemistry*, 20: 1227-1242.

Squire, R.A. 1985. Histopathological evaluation of rat urinary bladders from the IRDC two-generation bioassay of sodium saccharin. *Food and Chemical Toxicology*, 23: 491-497.

Tao, J., Ma, Z.J., Huang, R.B., Zheng, L.S. 2004. Synthesis and characterization of a tetrazolate-bridged coordination framework encapsulating D_{2h}-symmetric cyclic (H₂O)₄ cluster arrays. *Inorganic Chemistry*, 43(20): 6133-6135.

Tessier, C., Rochon, F.D. 2006. *trans*-Bis(3-acetylpyridine- κ N)diodoplatinum(II). *Acta Crystallographica Section C*, C62: m620-m622.

Tian, T., Mutikainen, I., van Wezel, G.P., Aliaga-Alcalde, N., Reedijk, J. 2009. Chemical, structural and biological studies of *cis*-[Pt(3-Acpy)₂Cl₂]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103: 1221-1227.

Tu, C., Wu, X., Liu, Q., Wang, X., Xu, Q., Guo, Z. 2004. Crystal structure, DNA-binding ability and cytotoxic activity of platinum(II) 2,2'-dipyridylamine complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 357: 95-102.

Van Zutphen, S., Reedijk, J. 2005. Targeting platinum anti-tumour drugs: Overview of strategies employed to reduce systemic toxicity. *Coordination Chemistry Reviews*, 249: 2845–2853.

Viossat, B., Dung, N.-H., Robert, F. 1993. Structure du *trans*-dichlorobis(pyridine)palladium(II). *Acta Crystallographica Section C*, C49: 84-85.

Wang, Y., Mizubayashi, Y., Odoko, M., Okabe, N. 2005. (Di-2-pyridylamine- κ^2 N,N')(naphthalene-2,3-diolato- κ^2 O,O')palladium(II) monohydrate and (di-2-pyridylamine- κ^2 N,N')(3-oxidonaphthalene-2-carboxylato- κ^2 O,O') palladium(II). *Acta Crystallographica Section C*, C61: m67-m70.

Weihrauch, M.R., Diehl, V., Bohlen, H. 2001. Artificial sweeteners - Are they potentially carcinogenic?. *Med Klin (Munich)*, 96: 670-675.

Wong, K.M.-C., Yam, V.W.-W. 2007. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes-from fundamental studies to sensory functions. *Coordination Chemistry Reviews*, 251: 2477-2488.

Yesilel, O.Z., Gunay, G., Buyukgungor, O. 2011. Novel silver(I)-saccharinate complexes exhibiting Ag $\cdots\pi$ and C-H \cdots Ag close interactions with a new coordination mode of saccharinate. *Polyhedron*, 30: 364-371.

Yip, H.-K., Che, C.-M., Zhou, Z.-Y., Mak, T.C.W. 1992. BuSnCl₃ mediated *z*-selective 2-butenylation and *erythro*-selective 1-methyl-2-propenylation of aldehydes by 1-(tributylstannyl)-2-butene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications Articles*, 1369-1371.

Yip, H.-K., Cheng, L.-K., Cheung, K.-K., Che, C.-M. 1993. Luminescent platinum(II) complexes. Electronic spectroscopy of platinum(II) complexes of 2,2':6,2'-terpyridine (terpy) and *p*-substituted phenylterpyridines and crystal structure of [Pt(terpy)Cl][CF₃SO₃]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2933-2938.

Yodoshi, M., Okabe, N. 2008. Structures and interaction with DNA of ternary palladium(II) complexes: [Pd(Gly)(X)] (Gly=glycine; X=2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bi-pyridylamine). *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 56: 908-914.

Zhang, W., Bensimon, C., Crutchley, R.J. 1993. (Terpyridine)palladium(II) complexes of phenylcyanamide ligands. *Inorganic Chemistry*, 32: 5808-5812.

Zhang, Z.H., Bu, X.H., Zhu, Z.A., Chen, Y.T. 1996. Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of the complex of palladium(II) with tris(2-pyridylmethyl)amine. *Polyhedron*, 15(16): 2787-2792.

Zhu, H., Strobele, M., Yu, Z., Wang, Z., Meyer, H-J., You, X. 2001. A blue luminescent di-2-pyridylamine cadmium complex with an unexpected arrangement of thiocyanate ligands: a supramolecular layered structure based on hydrogen bonds and π - π stacking interactions. *Inorganic Chemistry Communications*, 4: 577-581.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emel GÜNEY
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 12.12.1980
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Kız Lisesi, Bursa, 1998
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, Bursa, 2003
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Bursa, 2004-2006
Doktora : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Bursa, 2006-

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Bursa, 2009-

İletişim (e-posta) : eguney@uludag.edu.tr

Yayımları :

Turkel, N., Guney, E., Ozer, U. 2006. On the complex forming tendencies of phenolic hydroxyls with scandium(III). *Reviews in Inorganic Chemistry*, 26: 493-506.

Yilmaz, V.T., Senel, E., Guney, E., Kazak, C. 2008. Two fluorescent silver(I) saccharinato complexes of 2-methylpyrazine and pyrazine-2-carboxamide with Ag···Ag interactions. *Inorganic Chemistry Communications*, 11: 1330-1333.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Sengul, A., Buyukgungor, O. 2010. Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,2':6',2''-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 438-448.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Kazak, C. 2010. Bis(saccharinato)palladium(II) and platinum(II) complexes with 2,2'-Bipyridine: Syntheses, structures, spectroscopic, fluorescent and thermal properties. *Polyhedron*, 29: 1285-1290.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor O. 2010. Neutral and cationic palladium(II) and platinum(II) complexes of 2,2'-dipyridylamine with saccharinate: Syntheses, structural, spectroscopic, fluorescent and thermal studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363: 2416-2424.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor O. 2010. A three-dimensional silver(I) coordination polymer involving a new bridging mode of saccharinate. *Inorganic Chemistry Communications*, 13: 563-567.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor O. 2010. Dimeric and polymeric silver(I) saccharinato complexes of two bis(pyridine) ligands: Synthesis, structural, spectroscopic, fluorescent and thermal properties, *Polyhedron*, 29: 1437-1442.

Yilmaz, V.T., Ertem, A., Guney, E., Buyukgungor O. 2010. Palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures and thermal properties. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 636: 610-615.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Ari, F., Buyukgungor O., Ulukaya, E. 2011. Synthesis, characterization, structures and cytotoxic activity of palladium(II) and platinum(II) complexes containing bis(2-pyridylmethyl)amine and saccharinate. *Polyhedron*, 30: 114-122.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Sengul, A., Buyukgungor, O. 2011. Synthesis, spectroscopic, structural, fluorescent and thermal properties of bis(saccharinato)copper(II) complexes with two bis(pyridylamine) ligands. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 637: 246-250.

Yilmaz, V.T., Yilmaz, F., Guney, E., Buyukgungor, O. 2011. Syntheses, crystal structures, fluorescent and thermal properties of nickel(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with (2-aminomethyl)-, (2-aminoethyl)- and (2-hydroxyethyl)pyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64: 159-169.

Guney, E., Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2011. Palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes containing pyridine and 3-acetylpyridine: Synthesis, crystal structures, fluorescence and thermal properties. *Polyhedron*, 30: 1968-1974.

Guney, E., Kaya, Y., Yilmaz, V.T., Gumus, S. 2011. Synthesis, experimental and theoretical characterization of palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-(2-pyridyl)benzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79: 1171-1178.

Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Ikitimur, E.I., Guney, E., Yilmaz, V.T., 2011. Anti-cancer activity of a novel palladium(II) complex on human breast cancer cells in vitro and in vivo. *European Journal of Medicinal Chemistry*, (DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.07.055; Yayına kabul edildi ve basımda).

Ulukaya, E., Ari, F., Dimas, K., Guney, E., Sakellaridis, N., Yilmaz, V.T., 2011. Cell death-inducing effect of novel palladium(II) and platinum(II) complexes on non-small cell lung cancer cells in vitro. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, (DOI: 10.1007/s00432-011-1021-1; Yayına kabul edildi ve basımda).